

Titel

AFVALWATERZUIVERING BIJ KOLENVERGASSING;
EEN INVENTARISATIE EN EVALUATIE VAN DE
MOGELIJKHEDEN

Ref.nr. : 91-105
Dossiernr. : 112322-22002
Datum : maart 1991
NP

Auteur(s):

Ir. J.W. Assink (IMET-TNO)
Ing. L. Feenstra (IMET-TNO)
Ir. F.H.M.M. Langen (Comprimo)
Drs.ir. J.P.P. Tholen (Esmil Water Systems)

Trefwoord(en):

- kolenvergassing
- afvalwater
- afvalwaterbehandeling

Bestemd voor:

NOVEM
Postbus 17
6130 AA Sittard

SAMENVATTING

Dit rapport beschrijft de reinigingsmogelijkheden voor de belangrijkste afvalwaterstromen die ontstaan bij een kolenvergassingsinstallatie met een STEG-eenheid.

Op basis van een literatuurstudie zijn de verschillende waterbehandelingsalternatieven geïnventariseerd en vervolgens onderworpen aan een technisch-economisch evaluatie. Daarbij is een uitgangspunt geweest dat de processen/technieken moeten kunnen voldoen aan relatief strenge lozingseisen indien het afvalwater wordt geloosd op oppervlaktewater dat bestemd is voor drinkwaterbereiding (onder meer een lozingseis ten aanzien van de chlorideconcentratie).

Bij kolenvergassing (KV/STEG) ontstaan diverse afvalwaterstromen, in het bijzonder:

- het KV-procesafvalwater, primair als gevolg van de behandeling c.q. wassing van gevormde gassen (het synthesegas);
- percolatiewater van de opslag van kolen en eventuele restprodukten (slakken);
- bij de bereiding van gedemineraliseerd water (regeneraat van de ionenwisselaars);
- spuiwater uit het stoom/watercircuit (stoom- en afgasketels);
- Afvalwaterstromen van huishoudelijke aard (douches, toiletten, kantine en dergelijke).

In deze studie is geen aandacht gegeven aan de laatstgenoemde afvalwaterstroom en het eventuele percolatiewater van de slakkenopslag.

Nadat de afvalwaterstroom van het KV-proces door een stripsectie is geleid ter verwijdering van voornamelijk H_2S en NH_3 , is deze nog in meerdere of mindere mate verontreinigd met:

- chloriden, fluoriden, sulfaten;
- cyaniden (CN^-), thiocyanaten (CNS^-);
- spoorelementen (zware metalen, metalloïden);
- aromatische en alifatische koolwaterstoffen.

De verontreinigingen kunnen aanwezig zijn in opgeloste vorm of als colloïdale en gesuspendeerde deeltjes. De aard en de omvang van de waterverontreinigingen is mede afhankelijk van het gebruikte type kool in de vergasser en de aard van het vergassingsproces. Er zijn in deze studie 2 hoofdtypen van kolenvergassingsprocessen beschouwd, en wel KV-processen met:

- a) droge-kolenvoeding;
- b) kolenslurry-voeding.

Verder speelt de in de KV-procesafvalwaterstroom gebruikelijke stoom-stripeenheid voor HCN- en H₂S-verwijdering een belangrijke rol inzake de te verwachten concentraties van deze en andere vluchtige componenten.

Stoffen afkomstig uit de vergaste kolen, die niet (geheel) in de slakken worden gebonden, zullen grotendeels in het afvalwater terechtkomen. Dit resulteert in principe in een reststroom van maximaal circa 20 t/dag vaste stof bij een KV/STEG-faciliteit van 600 MWe. Het grootste deel hiervan bestaat uit goed in water oplosbare zouten (chloriden, sulfaten, fluoriden). Daarnaast zijn belangrijke hoeveelheden vliegslakken (zwevende stof) en relatief geringe hoeveelheden zware metalen, cyaniden (inclusief thiocyanaten), sulfiden en dergelijke te verwachten. In het geval van een KV-proces met een kolenslurryvoeding is bovendien een belangrijke hoeveelheid formiaat (mierzuur) in het afvalwater te verwachten.

De ontwikkelde afvalwaterbehandelingsrouten en de belangrijkste alternatieven zijn onderscheiden naar de volgende situaties:

- Lozing op een binnenwater (mét chloride-eis in de lozingsvergunning) versus lozing op zee of een zeearm (geen chloride-eis);
- Het type KV-proces (droge-kolenvoeding versus kolenslurryvoeding).

Daarbij is gelet op mogelijkheden om eindstroom- of deelstroomzuivering uit te voeren, zodanig dat:

- Intern hergebruik van water mogelijk is;
- Afvalstromen ontstaan die, hetzij intern gecirculeerd kunnen worden (met name een vliegashoudende stroom), hetzij een kleine volumestroom betreffen die sterk verontreinigd is ('WCA-slib'), hetzij een minimale milieubelasting inhouden (met name een zoutconcentraat, ontdaan van metalen, CN, etc.).

De studie, en meer in het bijzonder de economische evaluatie, toont aan dat de meest aantrekkelijke uitvoeringsvorm van een waterzuivering mede bepaald wordt door de hoeveelheden en de kwaliteit van de afzonderlijke reststromen (stortkosten, noodzaak/wenselijkheid tot voorreiniging) en de precieze samenstelling van het water. Dit duidt op een relatie met de gebruikte kolen c.q. het koleninkoopbeleid.

Indien een **lozingeis voor chloride** is gesteld, kan het chloride het meest economisch worden verwijderd door een combinatie van omgekeerde osmose met een 3- of 4-trapsindamper. Het is dan tevens erg aantrekkelijk de demiwaterbereiding te laten plaatsvinden met omgekeerde osmose in plaats van ionenwisselaars, omdat hiermee de totale zoutlast in de waterzuiveringsinstallatie met circa een kwart of meer kan afnemen. Ook blijkt het erg aantrekkelijk te zijn om te streven naar een zoutconcentraat dat tegen geringe kosten (of kostenloos) kan worden gestort of afgezet, bijvoorbeeld als wegstrooizout. Een voorbehandeling van het water om zware metalen, cyanide en dergelijke vergaand te verwijderen is dan zeker noodzakelijk.

Alternatieve zoutverwijderings- of concentreringsmethoden (bijvoorbeeld bipolaire membranen, vriesconcentreren) behoren nog niet tot de state-of-the-art technologie en blijken (nog) iets duurder te zijn dan de combinatie omgekeerde-osmose/indampen.

Indien **géén lozingeis voor chloride** is gesteld, is het vooral van het type KV-proces afhankelijk welk type waterreiniging het meest aantrekkelijk is.

In geval van een KV-proces met een droge-kolenvoeding is er niet veel verschil tussen een zuivering op basis van een laag belast biologisch systeem of op basis van omgekeerde-osmose/indampen; mogelijk is het laatstgenoemde proces zelfs goedkoper, omdat bij een biologische systeem waarschijnlijk methanol als substraat (koolstofbron) gesuppleerd moet worden en het surplus aan zuiveringsslib vermoedelijk als chemisch afval en dus tegen hoge kosten moet worden afgevoerd. In geval van een KV-proces met een kolenslurryvoeding zal een biologisch systeem duidelijk in de laagste jaarlijkse kosten resulteren.

Wel dient te worden opgemerkt dat het cyanide vooraf in een stoomstripper zo goed mogelijk moet worden verwijderd (tot < 10 mg/l) om vergiftiging van het biologisch actieve slib te voorkomen. Tevens moet worden opgemerkt dat aan een biologisch systeem nog diverse onzekerheden kleven, waaronder de vraag of een biologisch systeem relatief brak water goed aankan (bijvoorbeeld afvalwater met circa 3000 mg/l chloride) en of de lozingseisen ten aanzien van totaal-cyanide, nitraat en CZV-waarde te allen tijde zullen worden gehaald. Er dient zo nodig rekening te worden gehouden met additionele maatregelen om restemissies te bestrijden (bijvoorbeeld chemische oxidatie of ionenwisseling voor cyaniden). Kritisch is daarbij de nitraatverwijdering; zonder een voldoende verwijdering hiervan lijkt een biologisch waterbehandelingssysteem een minder geschikt alternatief voor toepassing.

Ten aanzien van de verwijdering van metalen valt te verwachten dat Hg, As, Cd en Se de meeste inspanningen zullen vragen om, hetzij de lozingseisen te bereiken, hetzij een relatief 'schoon' zoutconcentraat te produceren. Dit mede vanwege de vele verschijnings- en bindingsvormen waarin deze verontreinigingen kunnen voorkomen en waarover weinig of niets bekend is.

Het wordt wenselijk geacht (bepaalde onderdelen van) de gesuggereerde afvalwaterbehandelingen in pilotinstallaties c.q. onder praktijkomstandigheden uit te testen, mede omdat er nog onzekerheden zijn over de bereikbaarheid van de gestelde lozingseisen en de bedrijfszekerheid van de installatie.

	Pagina
91-105/R.22/JPO	6
INHOUDSOPGAVE	
SAMENVATTING	2
1. INTRODUCTIE	9
2. INKADERING EN UITGANGSPUNTEN	12
3. AFVALWATERSTROMEN VAN KV/STEG-INSTALLATIES	15
3.1 Algemeen	15
3.2 Stofwolkvergassing van droge kolen	15
3.2.1 Korte procesomschrijving	15
3.2.2 Afvalwaterstromen	16
3.3 Stofwolkvergassing van kolen/waterslurry	19
3.3.1 Korte procesomschrijving	19
3.3.2 Afvalwaterstromen	20
4. LOZINGSEISEN	23
4.1 Lozing op oppervlaktewater	23
4.2 Lozing op zee	24
5. AFVALWATERBEHANDELINGSTECHNIEKEN PER TYPE VERONTREINIGING	26
5.1 Algemeen	26
5.2 Zevende stof	26
5.3 Zouten (chloride en fluoride)	30
5.4 Zuurstofbindende stoffen, CVZ (formiaat)	36
5.5 Stikstofverbindingen (ammoniak)	37
5.6 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's)	39
5.7 Cyaniden en thiocyanaten	40
5.7.1 Verwijderingstechnieken voor cyanide	41
5.7.2 Verwijderingstechnieken voor thiocyanaten	47
5.8 Zware metalen en metalloïden	49
5.9 Beoordeling en selectie van afvalwaterbehandelingstechnieken	56

	Pagina
91-105/R.22/JPO	7
6. BEHANDELING VAN HOOFDAFVALWATERSTROMEN; TECHNISCHE EVALUATIE EN BASISSCHEMA'S VOOR AFVALWATERBEHANDELING	67
6.1. Algemeen	67
6.2. Drainwater kolenopslag	67
6.3. Spuiwater stoom/watercircuit	68
6.4. Regeneraat demiwaterinstallatie	69
6.5. KV-procesafvalwater	71
6.5.1 Inleiding	71
6.5.2 Behandelingsprocessen in geval van lozingseis voor chloride	73
6.5.3 Behandelingsprocessen zonder lozingseis voor chloride	79
6.6. Integratie tot een afvalwaterbehandelingssysteem	83
7. TECHNISCHE BESCHRIJVING BASISONTWERPEN EN ECONOMISCHE EVALUATIE	89
7.1. Inleiding	89
7.2. Technische beschrijving	89
7.2.1 Beschrijving van het proces met chloride verwijdering	89
7.2.2 Beschrijving van het proces zonder chloride verwijdering	92
7.3. Economische evaluatie	93
7.3.1 Inleiding	93
7.3.2 Investerings en afschrijving	93
7.3.3 Operationele kosten	94
7.3.4 Discussie	95
7.4. Onzekerheden	99
8. CONCLUSIES	101
9. AANBEVELINGEN	105
10. REFERENTIES	107
11. LIJST VAN GEBRUIKTE AFKORTINGEN EN BELANGRIJKE BEGRIPPEN	116
12. VERANTWOORDING	119

- Bijlage 1 Specificatie van steenkoolsoorten voor Nederlandse centrales
- Bijlage 2 Blokschema waterstromen bij stofwolkvergassing van droge kolen
- Bijlage 3 Blokschema waterstromen bij stofwolkvergassing van kolen/waterslurry
- Bijlage 4 Lozingsvergunningen ten behoeve van ROI afvalwater; streefwaarden voor de metaalconcentraties
- Bijlage 5 Kwaliteitseisen oppervlaktewater bestemd voor de produktie van drinkwater (vastgesteld door Rijkswaterstaat)
- Bijlage 6 Vereiste reductiepercentages afvalwaterstromen indien geloosd op de Maas
- Bijlage 7 Verwijdering van kwik, cadmium, arseen en seleen uit afvalwater
- Bijlage 8 Processchema's ten behoeve van de economische evaluatie
- Bijlage 9 Equipment lists voor de situaties 1 tot en met 4 bij schema I en II in bijlage 8
- Bijlage 10 Plotplannen ten aanzien van de situaties 1 tot en met 4 bij schema I en II in bijlage 8

1. INTRODUCTIE

Bij kolenvergassing ten behoeve van elektriciteitsopwekking ontstaan afvalwaterstromen als gevolg van transport en opslag van kolen en restprodukten, bij de bereiding en gebruik van hulpstoffen (bijvoorbeeld ketelvoedingswater) en bij de behandeling c.q. wassing van gevormde gassen (het synthesegas).

Afhankelijk van het kolenvergassingsproces en het type kool dat wordt toegepast kunnen deze afvalwaterstromen in meer of mindere mate verontreinigd zijn met:

- zouten (chloriden, fluoriden);
- cyaniden (CN^-) en thiocyanaten (CNS^-);
- diverse anorganische microverontreinigingen (zware metalen, metalloïden);
- aromatische en alifatische koolwaterstoffen.

De verontreinigingen kunnen aanwezig zijn in opgeloste vorm of als colloïdale en gesuspendeerde deeltjes.

In het algemeen is het noodzakelijk de ontstane afvalwaterstromen te reinigen, hetzij om het afvalwater te kunnen lozen, hetzij om het afvalwater weer als proceswater te kunnen hergebruiken.

Voor deze reiniging kan gebruik worden gemaakt van fysische, chemische en/of microbiologische methoden. In de literatuur is hierover veel informatie te vinden. Tot nu toe is echter nog weinig of geen aandacht gegeven aan de vraag op welke wijze chloride grotendeels uit afvalwater kan worden verwijderd. Dit is van belang indien men overweegt een kolenvergassingseenheid langs een binnenwater, zoals de Maas, te bouwen, omdat de lozingseisen in de komende jaren naar verwachting aanzienlijk zullen worden aangescherpt.

Het doel van de studie is om de verschillende mogelijkheden van afvalwaterzuivering bij kolenvergassingsprocessen te inventariseren en in technisch-economisch opzicht te evalueren.

Op basis van deze evaluatie wordt aangegeven welke afvalwaterbehandelingsmethoden of -technieken zich het beste zullen lenen voor toepassing in de praktijk en welk onderzoek nog eventueel gewenst is. De in deze studie gebruikte informatie is grotendeels afkomstig uit openbare literatuurbronnen.

De uitgangspunten en de inkadering van de studie worden nader beschreven in hoofdstuk 2.

In hoofdstuk 3 worden de hoofdafvalwaterstromen die bij een kolenvergassingsinstallatie kunnen ontstaan, zowel kwalitatief als kwantitatief in beschouwing genomen.

Met het oog op de selectie en evaluatie van mogelijke toe te passen afvalwaterzuiveringsprocessen heeft een gesprek met RIZA (Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterzuivering) plaatsgevonden om na te gaan welke lozingseisen aan afvalwater van toekomstige kolenvergassingsinstallaties gesteld zouden kunnen worden. Deze zijn weergegeven in hoofdstuk 4.

De hoofdstukken 5 en 6 gaan in op de mogelijkheden de verschillende afvalwaterstromen en de daarin voorkomende verontreinigingen te behandelen. Onder meer op basis van een criteria-analyse worden uiteindelijk 4 processchema's gepresenteerd waarmee in principe het afvalwater van een kolenvergassingsinstallaties in de te onderscheiden situaties kan worden behandeld. De verschillende processchema's worden tevens technisch geëvalueerd.

Een economische evaluatie van 4 waterbehandelingsprocessen vindt vervolgens plaats in hoofdstuk 7.

De hoofdstukken 8 en 9 behandelen tenslotte de conclusies en de aanbevelingen.

De studie is uitgevoerd in opdracht van NOVEM, de Nederlandse Ontwikkelingsmaatschappij voor Energie en Milieu, in het kader van het Nationaal Onderzoekprogramma Kolen, dat gefinancierd wordt door het Ministerie van Economische Zaken. De uitvoering van de studie is verzorgd door drie organisaties, te weten:

- de Hoofdgroep Milieu en Energie TNO (afdeling Milieutechnologie);
- Comprimo BV;
- Esmil Water Systems BV.

Comprimo heeft hoofdzakelijk de verschillende afvalwaterstromen bij kolenvergassingseenheden, alsmede de (toekomstige) lozingseisen in kaart gebracht en beschreven. De bijdrage van Esmil Water Systems heeft voornamelijk de technische en economische evaluatie betroffen. TNO heeft in belangrijke mate de informatie verzameld ten aanzien van de verschillende waterbehandelingsmethoden en de mogelijkheden onderzocht deze te integreren tot één systeem. De projectleiding beruste eveneens bij TNO.

2. INKADERING EN UITGANGSPUNTEN

Voor deze studie zijn onderstaande uitgangspunten gehanteerd voor wat betreft de vergassingseenheid:

- a. Het kolenvergassingsproces is onderdeel van een 'grass-root'¹⁾ KV/STEG-installatie. Dit is een KolenVergassingsinstallatie geïntegreerd met een Stoom- En Gasturbine-installatie, met alle daarbij behorende hulpsystemen (onder andere opslag van kolen, produkten en benodigde chemicalien).
- b. Het netto elektrisch vermogen van de KV/STEG-installatie bedraagt 600 MWe.
- c. Als brandstof voor de kolenvergasser is een gemiddelde van in Nederland gangbare kolenkwaliteiten gekozen. In bijlage 1 is een specificatie opgenomen van de steenkoolsoorten die in de Nederlandse elektriciteitscentrales worden gebruikt.
- d. De studie richt zich op de twee meest belovende hoofdtypen vergassingsprocessen, te weten stofwolkvergassing met:
 - droge-kolen-toevoer aan de vergasser (cf. Shell en Krupp Koppers);
 - kolen/waterslurry-toevoer aan de vergasser (cf. Dow en Texaco).Gezien de specieke opbouw van het British Gas Lurgi vergassingsproces, is deze niet meegenomen in de studie. Er ontstaat namelijk bij dit proces geen procesafvalwater, omdat de afvalwaterbehandeling een integraal deel uitmaakt van de kolenvergassingsinstallatie.
- e. Besloten is de gegevens met betrekking tot de kwaliteit en kwantiteit van het afvalwater primair te baseren op gegevens uit openbare bronnen. In het onderzoek is gestreeft naar een terugkoppeling van deze gegevens naar de afzonderlijke licentiehouders; dit is echter slechts zeer ten dele gelukt.

¹⁾ Hieronder wordt een volledig nieuw te bouwen installatie verstaan.

Ten aanzien van het lozen en behandelen van afvalwater worden de volgende uitgangspunten gekozen:

f. Er worden 2 scenario's onderscheiden ten aanzien van de lozingseisen, namelijk:

- Lozing op een binnenwater c.q. zoet oppervlaktewater; hier zal in het algemeen geen lozing van hoge concentraties chloriden zijn toegestaan (bijvoorbeeld een KV/STEG-installatie aan de Maas).
- Lozing op zee of een zeearm; hier zal in het algemeen wel een lozing van chloriden zijn toegestaan.

In overleg met de opdrachtgever is ervoor gekozen in de studie het accent te leggen op de situatie, waarbij stringente lozingseisen worden gesteld aan de chlorideconcentraties in het afvalwater.

g. Aangenomen wordt dat afvalwater van 'huishoudelijke' aard (kantine, douches, toiletten en dergelijke) zal worden geloosd op een gemeentelijk rioolsysteem, zodat hieraan verder geen aandacht wordt geschonken. De overige waterstromen zijn afzonderlijk in kaart gebracht, voor zover het hoofdstromen met een duidelijk te onderscheiden karakter betreft. Gezien de veronderstelde inertie van slakken uit een vergassingsinstallatie en de vermoedelijk overkapte opslag hiervan, is in de beschrijvingen tevens het eventuele drainwater van de slakopslag buiten beschouwing gelaten; er worden hier geen emissies van betekenis verwacht.

h. Tevens wordt aangenomen dat het spuiwater uit het quenchbad voor de bodemslakken een interne waterstroom vormt, die bijvoorbeeld na verwijdering van gesuspendeerde deeltjes geschikt is voor toepassing in de gaswassectie van de vergassingseenheid.

i. De afvalwaterstroom afkomstig uit de gaswassectie van de vergassingseenheid is qua samenstelling beschreven zowel voor als na het strippen van waterstofsulfide (H_2S) en ammoniak (NH_3) uit deze stroom in stoomstrippers met een gebruikelijk rendement. Voor wat betreft de behandeling van deze waterstroom is uitgegaan van de samenstelling ná de stripsectie.

j. De inventarisatie van technieken voor behandeling van afvalwater is eveneens uitgevoerd op basis van openbare literatuur. Hiertoe zijn onder meer literatuurrecherches uitgevoerd in computerliteratuurbestanden naar informatie over afvalwaterbehandeling bij kolenvergassing, alsmede de verwijdering van specifieke componenten uit afvalwaterwater in het algemeen.

Daarbij is niet alleen gelet op inmiddels operationele of 'bewezen' technieken, maar ook op technieken die momenteel nog in een ontwikkelingsstadium verkeren.

3. AFVALWATERSTROMEN VAN KV/STEG-INSTALLATIES

3.1 Algemeen

De belangrijkste afvalwaterstroom van een KV/STEG-installatie is het procesafvalwater dat ontstaat bij koeling, 'quenching' en wassing van het ruwe synthesegas (ook wel met KV-afvalwater aangeduid).

Ieder vergassingsproces heeft zijn eigen karakteristieke kenmerken met betrekking tot zowel de geproduceerde hoeveelheid als de kwaliteit van het afvalwater.

In deze studie zijn alleen KV/STEG-installaties onder de loep genomen die gebaseerd zijn op een tweetal veelbelovende stofwolkvergassingsprocessen, te weten:

1. vergassing van droge kolen;
2. vergassing van een kolen/waterslurry.

Deze worden separaat beschreven in de paragrafen 3.2 en 3.3. De gegevens zijn gebaseerd op de referenties [1] tot en met [12].

Naast de procesafvalwaterstroom komen er nog een aantal andere afvalwaterstromen vrij, te weten:

1. regeneratiewater van de demineralisatie-installatie;
2. spuiwater van het stoom/watercircuit (stoom- en afgasketels);
3. percolatie- of drainwater van de kolenopslag.

3.2 Stofwolkvergassing van droge kolen

3.2.1 Korte procesomschrijving

Een vereenvoudigd blokschema van dit proces is opgenomen in bijlage 2. Dit schema geeft tevens de configuratie aan voor de belangrijkste waterstromen.

Bij dit type proces wordt in de vergasser fijn gemalen droge kool bij een hoge temperatuur (1400 - 1700 °C) en een druk van 2000 à 4000 kPa in een vlam verbrand en vergast.

De minerale bestanddelen uit kolen smelten tot een slakmassa. De vloeibare slak wordt in een slakkenbadsysteem geblust in water en daarna gecontroleerd opgeslagen. Het vrijkomende slakkendrainwater (aanhangend water van de slak) kan in principe volledig over de slakopslag worden gerecirculeerd.

Het hete synthesegas uit de vergasser wordt gekoeld, en voor een groot deel ontdaan van vliegassedeeltjes in een droge ontstoppingstrap. Het vrijkomende vliegassedeeltjes wordt zoveel mogelijk gerecirculeerd naar de vergasser. Vliegassedeeltjes dat niet gerecirculeerd kan worden, wordt droog opgeslagen in vliegassilo's.

Vervolgens worden in een natte ontstoppingstrap de restvliegassedeeltjes te zamen met goed oplosbare gasvormige verbindingen (vooral halogenen zoals chloor en fluor) afgescheiden.

De overige ongewenste gasvormige verbindingen, zoals NH_3 , HCN , H_2S en COS worden in de gasbehandeling verwijderd. Het gas is dan op specificatie gebracht voor stookgas, geschikt voor verbranding in de gasturbine van de STEG installatie.

Het condensaat dat vrijkomt bij de gasbehandeling te zamen met de overmaat water van het slakkenbadsysteem kan worden ingezet als waswater in de natte ontstoppingstrap.

In deze trap ontstaat dan ook de belangrijkste afvalwaterstroom van de KV-installatie.

3.2.2 Afvalwaterstromen

De volgende afvalwaterstromen komen vrij:

1. procesafvalwater uit de wassectie voor het synthesegas;
2. regeneratiewater van de demineralisatie-installatie;
3. spuiwater van het stoom/watercircuit (stoom- en afgasketels);
4. percolatie- of drainwater van de kolenopslag.

In tabel 1 is een overzicht gegeven van de te verwachten kwaliteit en kwantiteit van de diverse afvalwaterstromen.

Het percolatie- of drainwater van de kolenopslag wordt opgevangen en hergebruikt voor bevochtiging van de opslag tegen verwaaiing van stofdeeltjes. Een kleine spuistroom kan ontstaan als gevolg van een tijdelijk, groot neerslagsurplus. Deze spui lijkt te zamen met het procesafvalwater te kunnen worden behandeld.

De gegevens met betrekking tot de spuistroom van de kolenopslag zijn ontleend aan het rapport 'Praktijkonderzoek naar afstromend en percolerend water bij kolenopslag' [2].

Met betrekking tot de afvalwaterstroom van de kolenvergassing kan worden gesteld dat deze zeer lage concentraties ($\mu\text{g/l}$ -range) organische stoffen (fenolen en dergelijke) zal bevatten, terwijl tot nu toe bekende informatie erop wijst dat spoorelementen in concentraties aanwezig zullen zijn die van dezelfde orde van grootte zijn als die in het afvalwater van de rookgasontzwaveling bij een conventioneel poederkoolgestookte centrale. In tabel 1 is de te verwachten samenstelling van de procesafvalwaterstroom vóór eventuele stoomstripfaciliteiten weergegeven.

Een mogelijke samenstelling ná een stoomstripsysteem zou er wat betreft N, S en CN als volgt kunnen uitzien:

S totaal < 20 mg/l

N totaal < 50 mg/l

CN totaal < 50 mg/l

waarbij de overige componenten in dezelfde range blijven als gespecificeerd in tabel 1.

De gespecificeerde debietrange is berekend op basis van de variatie in het Cl^- -gehalte van de kool, waarbij als uitgangspunt een Cl^- -gehalte van maximaal 10.000 mg/l in het afvalwater is gekozen. Dit gehalte is gebaseerd op de toelaatbare bovengrenzen voor veel toegepaste c.q. gebruikelijke materialen bij KV-installaties.

Tabel 1 Overzicht afvalwaterstromen bij stofwolkvergassing van droge kolen

PARAMETERS		AFVALWATER KOLENVERGASSING	REGENERATIE- WATER DEMIN. INSTALLATIE	SPIJWATER STOOM/WATER CIRCUIT	DRAIN/PERCOLATIE- WATER KOLENOPSAG
Debiet	ton/dag	70 - 950	150	200	15
Temperatuur	°C	40	20	30	~10
pH		7 - 9	~7	~9	7 - 8
TDS	ppm	500 - 20000	18000	< 10	N.B.
SS	ppm	100 - 500	3x10 ⁶	< 10	N.B.
Geleidendheid micro S/m		N.B.		< 500 (Na kation- wisselaar)	N.B.
S totaal (als S)	ppm	20 - 1000	-	-	N.B.
N totaal (als N)	ppm	100 - 3000	200	< 10	N.B.
CN totaal	ppm	1 - 50	-	-	< 0.005
CNS ⁻	ppm	10 - 100	-	-	N.B.
Cl ⁻	ppm	500 - 10000	9000	-	5 - 1000
F ⁻	ppm	10 - 50	-	-	0.3 - 0.7
HCO ₃ ⁻	ppm	N.B.	300	-	N.B.
SO ₄ ²⁻	ppm	10 - 200	2000	-	1750 - 7000
SiO ₂	ppm	N.B.	500	-	N.B.
Ca	ppm	N.B.	3000	-	N.B.
Mg	ppm	N.B.	300	-	N.B.
Na ⁺	ppm	50 - 4000	3000	-	N.B.
NH ₄ ⁺	ppm	100 - 3000	200	-	N.B.
NO ₃ ⁻ -N	ppm	N.B.	5 - 1000	-	0.3 - 20
PAK totaal	ppm	-	-	-	< 0.06
Fenolen	ppm	< 0.01	-	-	N.B.
Naftaleen	ppm	< 0.01	-	-	N.B.
As	ppm	0.05 - 0.5	-	-	< 0.01
B	ppm	0.01 - 20	-	-	N.B.
Be	ppm	0.01 - 0.05	-	-	N.B.
Cd	ppm	0.01 - 0.05	-	-	< 0.005
Cr	ppm	0.01 - 0.1	-	-	< 0.04
Cu	ppm	0.01 - 0.1	-	< 0.5	< 0.03
Fe	ppm	0 - 50	< 1	< 1	< 0.5
Hg	ppm	0.01 - 0.5	-	-	< 0.001
Mo	ppm	N.B.	-	-	< 0.002
Ni	ppm	0.01 - 4	-	-	< 0.2
Pb	ppm	0.01 - 1	-	-	< 0.03
Sb	ppm	0.01 - 0.5	-	-	N.B.
Se	ppm	0.01 - 0.5	-	-	< 0.1
V	ppm	0.01 - 0.3	-	-	N.B.
Zn	ppm	0.01 - 2	-	-	< 0.1

- = Afwezig

N.B. = Niet bekend

3.3 Stofwolkvergassing van kolen/waterslurry

3.3.1 Korte procesomschrijving

Een vereenvoudigd blokschema van dit proces is opgenomen in bijlage 3. Dit schema geeft tevens de configuratie aan voor de belangrijkste waterstromen.

Bij dit type proces wordt de gemalen kool met water als slurry naar de vergasser verpompt, waarin bij een temperatuur van ongeveer 1400 °C en onder verhoogde druk (3000 à 3500 kPa) wordt vergast.

De minerale bestanddelen uit kolen smelten tot een slakmassa. De vloeibare slak wordt in een slakkenbadsysteem geblust in water en daarna gecontroleerd opgeslagen. Het vrijkomende slakkendrainwater (aanhangend water van de slak) kan in principe volledig over de slakopslag worden gerecirculeerd.

De overmaat aan c.q. spui van relatief schoon water uit het slakkenbadsysteem kan worden hergebruikt bij de preparatie van de kolen/waterslurry.

Het hete synthesegas uit de vergasser wordt gekoeld en naar een natte ontstoffsingssectie gevoerd, alwaar de vliegasideeltjes en de goed oplosbare gasvormige verbindingen, waaronder HCl en HF, ook het gevormde mierzuur worden afgescheiden. De overige ongewenste gasvormige verbindingen zoals NH₃, HCN, H₂S en COS worden in de gasbehandeling verwijderd. Het gas is dan op specificatie gebracht voor stookgas, geschikt voor verbranding in de gasturbine van de STEG installatie.

Het condensaat dat vrijkomt bij de gasbehandeling wordt ingezet als waswater in de natte ontstoffsingssectie.

Een deel van het vrijkomende water uit de ontstoffsingssectie wordt gerecirculeerd naar de vergassingseenheid, terwijl een ander deel van het water uit de ontstoffsingssectie wordt gesedimenteerd en als voeding wordt gebruikt in het slakkenbadsysteem.

Om accumulatie van bepaalde componenten (met name chloriden) in het gerecirculeerde water te voorkomen wordt uit de natte ontstoffsingssectie een spuistroom afgevoerd, die tevens de belangrijkste afvalwaterstroom van de installatie is.

3.3.2 Afvalwaterstromen

De volgende afvalwaterstromen komen vrij:

1. procesafvalwater uit de wassectie voor het synthesegas;
2. regeneratiewater van de demineralisatie installatie;
3. spuiwater van het stoom/water circuit (stoom- en afgasketels);
4. percolatie c.q. drainwater van de kolenopslag.

In tabel 2 is een overzicht gegeven van de te verwachten kwaliteit en kwantiteit van de diverse afvalwaterstromen.

Het percolatie- of drainwater van de kolenopslag wordt opgevangen en hergebruikt voor bevochtiging van de opslag tegen verwaaiing van kolenstof. Een kleine spuistroom kan ontstaan als gevolg van een tijdelijk, groot neerslagsurplus [2]. Deze spui lijkt te zamen met het procesafvalwater te kunnen worden behandeld.

Met betrekking tot de afvalwaterstroom van de kolenvergassing kan worden gesteld dat deze zeer lage concentraties ($\mu\text{g/l}$ -range) van de organische stoffen als fenolen en dergelijke zal bevatten, echter relatief hoge concentraties aan formiaat, dat waarschijnlijk gevormd wordt als gevolg van de hogere partiaaldrukken van CO_2 en H_2O in het ruwe synthesegas (globaal factor 10 vergeleken met een stofwolkvergassingsproces met droge kolen).

De gespecificeerde CZV-waarde wordt dan ook voornamelijk bepaald door het aanwezige formiaat. Opgemerkt wordt dat de gegeven CZV-waarde indicatief is voor het afvalwater na een stoomstripsysteem.

Tot nu toe bekende informatie wijst erop dat spoorelementen in concentraties aanwezig zullen zijn die van dezelfde orde van grootte zijn als die in het afvalwater van de rookgasontzwaveling bij een conventioneel poederkoolgestookte centrale.

In tabel 2 is de te verwachten samenstelling van de KV-procesafvalwaterstroom vóór eventuele stoomstripfaciliteiten weergegeven. Een mogelijke samenstelling na een stoomstripsysteem zou er wat betreft N, S en CN als volgt kunnen uitzien:

91-105/R.22/JPO

21

S totaal < 20 mg/l

N totaal < 50 mg/l

CN totaal < 50 mg/l

waarbij de overige componenten in dezelfde range blijven zoals gespecificeerd in tabel 2.

De gespecificeerde debietvariatie is berekend op basis van de variatie in het Cl^- -gehalte van de kool, waarbij als uitgangspunt een Cl^- -gehalte van maximaal 3500 mg/l in het afvalwater is gekozen. Dit gehalte is gebaseerd op de aanmaak van een geschikte voeding c.q. slurry voor de vergassers.

91-105/R.22/JPO

22

Tabel 2 Overzicht afvalwaterstromen bij stofwolkvergassing van een kolen/waterslurry

PARAMETERS		AFVALWATER KOLENVERGASSING	REGENERATIE- WATER DEMIN. INSTALLATIE	SPUIWATER STOOM/WATER CIRCUIT	DRAIN/PERCOLATIE- WATER KOLENOPSLAG
Debiet	ton/dag	200 - 2700	150	200	15
Temperatuur	°C	40	20	30	~ 10
pH		6 - 9	~ 7	~ 9	7 - 8
TDS	ppm	1000 - 7000	18000	< 10	N.B.
SS	ppm	100 - 500	-	< 10	N.B.
COD *	ppm	400 - 1000	-	-	N.B.
Geleidendheid micro S/m		N.B.	3x10 ⁶	< 500	N.B.
(Na kation wisse- laar)					
S totaal (als S)	ppm	20 - 1000	-	-	N.B.
N totaal (als N)	ppm	300 - 3000	200	< 10	N.B.
CN totaal	ppm	1 - 50	-	-	< 0.005
CNS ⁻	ppm	10 - 100	-	-	N.B.
Cl ⁻	ppm	200 - 3500	9000	-	5 - 1000
F ⁻	ppm	10 - 50	-	-	0.3 - 0.7
HCO ₃ ⁻	ppm	N.B.	300	-	N.B.
SO ₄ ²⁻	ppm	10 - 50	2000	-	1750 - 7000
SiO ₂	ppm	N.B.	500	-	N.B.
Ca	ppm	20 - 300	3000	-	N.B.
Mg	ppm	5 - 20	300	-	N.B.
Na ⁺	ppm	10 - 200	3000	-	N.B.
NH ₄ ⁺	ppm	300 - 3000	200	-	N.B.
NO ₃ ⁻ -N	ppm	N.B.	5-1000	-	0.3 - 20
PAK totaal	ppm	-	-	-	< 0.06
Fenolen	ppm	< 0.01	-	-	N.B.
Naftaleen	ppm	< 0.01	-	-	N.B.
COOH ⁻	ppm	500 - 3000	-	-	-
As	ppm	0.05 - 0.5	-	-	< 0.01
B	ppm	0.01 - 20	-	-	N.B.
Be	ppm	0.01 - 0.05	-	-	N.B.
Cd	ppm	0.01 - 0.05	-	-	< 0.005
Cr	ppm	0.01 - 0.1	-	-	< 0.04
Cu	ppm	0.01 - 0.1	-	< 0.5	< 0.03
Fe	ppm	0 - 50	< 1	< 1	< 0.5
Hg	ppm	0.01 - 0.5	-	-	< 0.001
Mo	ppm	N.B.	-	-	< 0.002
Ni	ppm	0.01 - 4	-	-	< 0.2
Pb	ppm	0.01 - 1	-	-	< 0.03
Sb	ppm	0.01 - 0.5	-	-	N.B.
Se	ppm	0.01 - 0.5	-	-	< 0.1
V	ppm	0.01 - 0.3	-	-	N.B.
Zn	ppm	0.01 - 2	-	-	< 0.1

- = Afwezig

N.B. = Niet Bekend

* na strip faciliteiten

4. LOZINGSEISEN

4.1 Lozing op oppervlaktewater

Met het oog op de evaluatie van mogelijk toe te passen afvalwaterzuiveringsprocessen heeft er een gesprek plaatsgevonden met het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterzuivering (RIZA) inzake het te verwachten beleid ten aanzien van lozingseisen van afvalwaterstromen op het oppervlaktewater in het algemeen en van een KV/STEG-installatie in het bijzonder [17].

De streefwaarden voor de metaalconcentraties opgenomen in de huidige lozingsvergunningen ten behoeve van afvalwaterlozing van rookgasontzwavelingsinstallaties (ROI) zijn weergegeven in bijlage 4.

De kwaliteitseisen door de Rijkswaterstaat vastgesteld voor oppervlaktewater bestemd voor de produktie van drinkwater (zoals de Maas) zijn weergegeven in bijlage 5.

Op basis van het gesprek, de bovengenoemde documenten en andere algemene en beleidsonderbouwende rapporten [13 tot en met 16] kan worden gesteld dat aan de lozing van afvalwater uit een KV/STEG-installatie op de Maas (of een ander kwetsbaar oppervlaktewater) binnen afzienbare tijd zeer strenge eisen zullen worden opgelegd. Vermoedelijk zullen de volgende voorwaarden worden gesteld:

1. voldoen aan de kwaliteitseisen zoals weergegeven in bijlage 5, met een aanscherping van de Cl^- eis tot 100 mg/l.
2. het toepassen van de best uitvoerbare technieken/best bestaande technieken (but/bbt) voor de reductie van totaal stikstof (totaal-N), (zware) metalen/spoorelementen, zuurstofbindende stoffen (onder andere cyanides) en organische microverontreinigingen, waarbij een minimale reductie van 90% dient te worden nagestreefd.
3. het toepassen van filtratietechnieken om het zwevende stofgehalte (SS) te reduceren tot minder dan 5 mg/l. Deze voorwaarde is aangescherpt, omdat milieubezwaarlijke stoffen zoals Cd en Hg zich in het zwevende stof kunnen ophopen.

Het effluent van de in beschouwing te nemen afvalwaterzuiveringsprocessen dient op basis van de bovengestelde voorwaarden te voldoen aan de onderstaande eisen (zie tabel 3).

De vereiste reductiepercentages van de te verwijderen stoffen van de deel afvalwaterstromen van zowel droge- als slurryvoeding KV-processen, indien deze stromen geloosd worden op de Maas, zijn weergegeven in bijlage 6.

Hieruit blijkt dat voor beide KV-processen een grote reductie (>90%) in zowel zout- als metaalvracht vereist is. Daarnaast zal voor het slurryvoeding KV-proces een CZV-reductie van meer dan 99% noodzakelijk zijn, dat voornamelijk neerkomt op het verwijderen of omzetten van mierzuur.

Tabel 3 Indicatieve lozingseisen bij lozing op oppervlaktewater bestemd voor de produktie van drinkwater

pH	6 - 9	As	20 µg/l
SS	5 mg/l	Cd	1 µg/l
BZV (BOD)	5 mg/l	Cr	15 µg/l
CZV (COD)	10 mg/l	Cu	20 µg/l
Cl	100 mg/l	Fe	300 µg/l
F	1,5 mg/l	Hg	1 µg/l
SO ₄	150 mg/l	Ni	15 µg/l
N-totaal	10 mg/l	Pb	30 µg/l
CN totaal	50 µg/l	Se	10 µg/l
PAK	0,2 µg/l	Zn	50 µg/l

4.2 Lozing op zee

In het geval een vergassingsinstallatie aan zee of bij een zeearm wordt gepositioneerd, zullen er in het algemeen minder strenge eisen worden gesteld aan de lozing van zouten en macroverontreinigingen (met name BZV- en CZV-waarde). De lozingen van microverontreinigingen, zoals zware metalen en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), zullen daarentegen naar verwachting evenzeer aan zeer strenge eisen moeten voldoen. Bij lozing op zee geldt slechts als additionele eis dat ten gevolge van de lozing de verhouding F/Cl van het zeewater ($6,8 \cdot 10^{-5}$) niet al te veel mag worden beïnvloed.

De toekomstige lozingseisen voor wat betreft lozing op zee zijn in het

kader van deze studie niet intensief bestudeerd/geïnvesterd; bovendien is op dit moment nog niet duidelijk hoe zich bepaalde eisen zullen ontwikkelen, bijvoorbeeld ten aanzien van totaal stikstof. De tabel met indicatieve lozingseisen voor zee (tabel 2) is grotendeels gebaseerd op informatie uit paragraaf 4.1 en enkele inschattingen van de auteurs; de tabel dient daarom slechts als referentiekader te worden gezien voor verdere selectie van waterbehandelingstechnieken in de navolgende hoofdstukken.

Tabel 4 Indicatieve lozingseisen voor lozing op zee

pH	6 - 9	As	20 µg/l
SS	5 mg/l	Cd	1 µg/l
BZV (BOD)	50 mg/l	Cr	15 µg/l
CZV (COD)	100 mg/l	Cu	20 µg/l
Cl	- mg/l	Fe	300 µg/l
F	circa 10 mg/l ²⁾	Hg	1 µg/l
SO ₄	2000 mg/l	Ni	15 µg/l
N-totaal	10? mg/l	Pb	30 µg/l
CN-totaal	50 µg/l	Se	10 µg/l
PAK	0,2 µg/l	Zn	50 µg/l

2) De verhouding F/Cl is begrensd tot de natuurlijke verhouding in zee: ongeveer 1 op 14.600 massadelen.

5. AFVALWATERBEHANDELINGSTECHNIEKEN PER TYPE VERONTREINIGING

5.1 Algemeen

In dit hoofdstuk worden de meest in aanmerking komende technieken beschreven voor de verwijdering van de diverse in het KV-afvalwater aanwezige verbindingen. Voor alle afzonderlijke verbindingen, voor zover deze van belang zijn, is aangegeven welke technieken in principe zijn toe te passen.

Hierbij is uitgegaan van de maximaal optredende verontreinigingsconcentraties in het afvalwater (zie tabel 1 en 2) en de in hoofdstuk 4 vermelde lozingseisen (c.q. gewenste eindconcentratie).

De navolgende beschrijvingen zijn gebaseerd op een literatuurstudie, waarbij gericht is gezocht naar gegevens over reeds toegepaste zuiveringssystemen voor KV-afvalwater en meer specifieke verwijderingstechnieken (onder andere voor thiocynaat, cyanide, seleen en arseen). Voor de literatuurrecherche is gebruik gemaakt van de computerbestanden 'Aqualine' en 'Chemical Abstracts'. Verder is gebruik gemaakt van algemene literatuur op het gebied van afvalwaterzuivering.

Om redenen van beknoptheid en leesbaarheid worden in de navolgende paragrafen slechts de belangrijkste karakteristieken van de verschillende technieken aangeduid.

Opgemerkt zij dat bij diverse reinigingstechnieken reinigingsgraden zijn vermeld die lager zijn dan voor het KV-afvalwater vereist is. In het algemeen is echter een hogere reinigingsgraad haalbaar, mits een aangepaste dimensionering, configuratie, procesvoering en/of meertrapsbehandeling wordt uitgevoerd.

5.2 Zwevende stof

Van de vier afvalwaterstromen bevat alleen het afvalwater van de kolenvergassing aanzienlijke hoeveelheden zwevende stof (suspended solids). Bij beide stofwolkvergassingsprocessen is de concentratie aan zwevende stof gelijk, namelijk 100 tot 500 mg/l. De zwevende stof betreft voornamelijk vliegasjeeltjes. Over de dichtheid en de deeltjesgrootte van de

zwevende stof is weinig bekend. De effluenteis voor zwevende stof bedraagt 5 mg/l.

Voor de verwijdering van zwevende stof zijn in principe meerdere technieken, sepeeraat of gecombineerd met andere inzetbaar, zoals [18 tot en met 26]:

- Coagulatie/flocculatie
- Sedimentatie
- Filtratie
- Flotatie

Tevens kunnen magnetische separatie en centrifugeren worden genoemd [26].

Coagulatie/Flocculatie

Onder coagulatie wordt verstaan: het destabiliseren van colloïdale en zeer kleine gesuspenderde deeltjes door het opheffen van de bestaande elektrostatische krachten tussen deze deeltjes. Dit wordt bereikt door het toevoegen van coagulanten (organische of anorganische zouten, zoals ijzerchloride en aluminiumsulfaat) of eventueel electrocoagulatie. De kleine deeltjes vormen grotere vlokken/deeltjes die gemakkelijker zijn af te scheiden. Het coagulatieproces wordt hoofdzakelijk beïnvloed door drie factoren: de coagulantdosering, de pH en de concentratie en de aard van de colloïden.

Onder flocculatie wordt verstaan het onder invloed van roeren agglomereren van gecoaguleerde colloïden en gesuspenderde deeltjes tot grotere vlokken.

Polymere flocculanten kunnen worden gebruikt om de vlokken te verbeteren, c.q. te verstevigen, verkleinen en beter ontwaterbaar te maken. Een coagulatie/flocculatieproces wordt altijd gevolgd door slib- of vlokafscheiding (i.e. sedimentatie, flotatie of filtratie), bijvoorbeeld met behulp van een indikker of een lamellenafscheider. Het slib kan vervolgens worden ontwaterd met een mechanische ontwateringsmethode (filterpers, zeefbandpers, decanteercentrifuge) en eventueel worden gedroogd.

Naast het gesuspendeerd materiaal kan in een coagulatie/flocculatie-proces ook een deel van de opgeloste verontreinigingen zoals zware metalen en cyanides worden verwijderd. Afscheiding van opgeloste metaalionen en al dan niet gecomplexeerde cyaniden is mogelijk via (co)precipitatie in of adsorptie aan de gevormde vlokken.

Sedimentatie

Door middel van sedimentatie in het gravitatieveld van de aarde kan gesuspendeerde stof uit water worden afgescheiden. De bezinksnelheid is groter en het rendement van het bezinkproces hoger naarmate de deeltjes grotere afmetingen hebben en de dichtheid van de deeltjes meer van die van het afvalwater verschilt. In geval van colloïdale of kleine deeltjes kan vooraf gecoaguleerd/geflocculeerd worden (zie hierboven). Bezink-tanks zijn in vele uitvoeringsvormen beschikbaar, zoals schotel- en plaatbezinkers, lamellenseparatoren, cirkelvormige tank, etc.

Bezinking kan in principe worden toegepast op elke concentratie aan verontreiniging. In de praktijk worden echter voor lage concentraties (<100 mg/l) meestal geen sedimentatietanks toegepast. Veelal bedraagt de verwijdering 50-80% van het gesuspendeerde materiaal. Door een goede voorbehandeling via coagulatie/flocculatie zijn veel hogere verwijderingsrendementen haalbaar (>99%). De hydraulische verblijftijd ligt in de orde van grootte van enkele tientallen minuten; bij lamellen-separatoren is deze veelal enkele minuten. Indien de bezinking veel langere verblijftijden zou benodigen, bijvoorbeeld door de geringe bezinksnelheden, zijn andere technieken zoals flotatie of centrifugatie vaak aantrekkelijker.

Filtratie

Door middel van filtratie kunnen de gesuspendeerde vaste deeltjes worden afgescheiden. In aanmerking komende systemen zijn zandfilters, micro-zeven en ultra-/microfiltratie (UF/MF).

Zandfilters berusten op het principe van de dieptefiltratie. Afzetting van het gesuspendeerde materiaal vindt plaats op en in een zandlaag (dikte 50 tot 100 cm). Voor afvalwater wordt meestal gebruik gemaakt van zogenaamde snelle zandfiltratie. De standtijd van zandfilters bedraagt in de praktijk vaak 0,5 tot 5 dagen. Ook kan worden gebruik gemaakt van continue zandfilters, die zich continu regenereren. Zandfiltratie is vooral aantrekkelijk voor niet-colloïdaal materiaal en concentraties tot circa 100 mg/l zwevende stof. Haalbare eindconcentraties liggen in de ordegrootte van 1 à 10 mg/l.

Een microzeef is meestal een met metaal of kunststof bespannen trommel. De afmetingen van de openingen zijn kleiner dan 40 micrometer. Toepassing vindt plaats bij polishing van afvalwater. De toelaatbare beginconcentratie is circa 10 tot 100 mg/l zwevende stof. De haalbare eindconcentratie is een factor 3 tot 5 lager, afhankelijk van de deeltjes-grootteverdeling. Vooral de deeltjes (en vlokken) groter dan de maas-openingen zullen praktisch volledig worden afgevangen.

Ultrafiltratie (UF) en microfiltratie (MF) zijn processen waarbij de scheiding plaatsvindt over een geschikt membraan. Het mechanisme berust feitelijk op een zeefwerking. UF is geschikt voor de afscheiding van deeltjes groter dan circa 0,005 μm . MF wordt toegepast voor het afscheiden van deeltjes groter dan circa 0,1 μm . Naast afscheiding van deeltjes is ook afscheiding van opgeloste metaalionen mogelijk na precipitatie als hydroxyde of sulfide.

Om verstopping van de poriën te voorkomen wordt de poriediameter van de membranen bij voorkeur een ordegrootte kleiner gekozen dan de diameter van de af te scheiden deeltjes. Het belangrijkste nadeel van membraanscheidingstechnieken is de geleidelijk optredende membraanvervuiling, die wordt veroorzaakt door verstopping van de poriën, adsorptie van verbindingen aan het membraan en door neerslagvorming of scaling. De toelaatbare beginconcentraties zijn sterk afhankelijk van de toepassing, maar mogen variëren van enkele mg/l tot enkele tientallen g/l. Eindconcentraties liggen in de ordegrootte van 0,1 tot 1 mg/l (retenties van 99% en hoger).

Flotatie

Voor de verwijdering van de gesuspendeerde deeltjes is naast filtratie in principe ook flotatie toepasbaar.

Flotatie is gebaseerd op de hechting van deeltjes aan opstijgende luchtbellen die zich vervolgens aan het wateroppervlak in een schuimlaag concentreren. Door de schuimlaag vervolgens van de bulk van de vloeistof te scheiden bereikt men de feitelijke verwijdering van de verontreiniging.

Gebruikelijke toepassingen van flotatie betreffen de verwijdering van uitgevlokt materiaal (zie coagulatie/flocculatie) en moeilijk bezinkbare deeltjes (bijvoorbeeld kleine kooldeeltjes). Voor een snelle en effectieve verwijdering worden soms hulpstoffen gebruikt; een pH-bijstelling is niet ongebruikelijk. In principe kan flotatie ook worden gebruikt voor verwijdering van opgeloste stoffen, colloïden en emulsies, doch hiervoor zijn speciale hulpstoffen nodig. Relatief grove en zware deeltjes laten zich niet goed floteren. Hiervoor komt sedimentatie in aanmerking.

Er zijn diverse uitvoeringsvormen van flotatie/schuimscheidingsapparatuur; de meeste zijn gebaseerd op Dissolved Air Flotation (DAF), electroflotatie of Induced Air Flotation (IAF).

Flotatie is in principe inzetbaar binnen een zeer groot concentratiegebied. Het verwijderingspercentage ligt meestal tussen circa 70% en 99%; afhankelijk van de flotatietijd en de aard van de te verwijderen deeltjes.

5.3 Zouten (chloride en fluoride)

Het regeneratiewater van de demi-installatie en het afvalwater van de kolenvergassing bevat hoge concentraties zouten. Het regeneraat van de demi-installatie bevat circa 9000 mg/l chloride. Het afvalwater van de kolenvergassing bevat 500 tot 10000 mg/l Cl (droge kolenproces) of 200 tot 3500 mg/l Cl (slurryproces). De concentratie is afhankelijk van het type kolen dat wordt gebruikt. Het chloridegehalte van de diverse

koolsoorten varieert namelijk sterk (volgens bijlage 1 van 0,015 tot 0,2%). Naast chloride bevat het afvalwater van de kolenvergassing 10 tot 50 mg/l fluoride.

De effluenteisen voor chloride en fluoride bedragen bij lozing op binnenwateren respectievelijk 100 en 1,5 mg/l.

Ontzoutingstechnieken betreffen [27 tot en met 34, 44, 65]:

- Omgekeerde osmose (R.O.)
- Electrodialyse (ED)
- Bipolaire membranen
- Indampen
- Vriesconcentreren
- Ionenwisselaars

Omgekeerde osmose

Omgekeerde osmose is een filtratieproces waarbij de scheiding plaatsvindt over een semi-permeabele wand, het membraan. Dit membraan heeft als eigenschap dat het water goed doorlaat, maar de in het water opgeloste componenten niet of zeer slecht. Door middel van omgekeerde osmose wordt het afvalwater gescheiden in een relatief kleine stroom waarin de componenten in hoge concentratie aanwezig zijn, het concentraat, en een relatief grote, relatief schone stroom, het permeaat.

De twee belangrijkste toepassingsgebieden van omgekeerde osmose zijn de bereiding van drinkwater uit brak water en zeewater en de produktie van aan hoge kwaliteitseisen voldoende proceswater. Naast de opgeloste stoffen (waaronder chloride en fluoride) worden ook deeltjes c.q. zwevende stof verwijderd. Deze hebben echter vaak een negatief effect op het proces. In veel gevallen worden daarom in een voorbehandeling de gesuspenderde en colloïdale deeltjes via coagulatie en bezinking of filtratie verwijderd.

De concentratie in de te zuiveren afvalwaterstroom varieert in de praktijk van circa 0,1 tot circa 30 g/l zouten (TDS). De maximaal te be-

reiken eindconcentratie in het concentraat bedraagt in het algemeen 50 tot 100 g/l (ofwel 5 à 10% TDS). Voor een verdere behandeling van het concentraat kan worden gedacht aan vriesconcentrering, indamping of het gebruik van bipolaire membranen. De concentratie zout in het permeaat is een factor 20 of meer lager dan in het influent (retentie: 95% of hoger).

Electrodialyse

Electrodialyse (ED) is een membraanproces waarbij ionen worden getransporteerd door een anion- en/of kationselectieve membraan, onder invloed van een elektrisch veld. Electrodialyse wordt in het algemeen toegepast bij een totale concentratie opgeloste stof in het te zuiveren afvalwater van circa 1 tot 5 g/l. De gezuiverde stroom bevat in het algemeen nog 100 tot 500 mg/l opgeloste stof.

De aanwezigheid van kleine deeltjes, colloïden en organische verbindingen kunnen het proces negatief beïnvloeden. Ter vermindering van de vervuiling van de membranen is dan ook meestal een voorbehandeling nodig (bijvoorbeeld bezinking, flocculatie, filtratie).

De belangrijkste toepassingen van ED zijn de bereiding van zout uit zeewater en de bereiding van drinkwater uit brak water.

Het energieverbruik voor het ED-proces is in principe evenredig met de te verwijderen hoeveelheid zout en wordt daarnaast bepaald door het stroomrendement en de elektrische weerstand van het systeem. Bij lage ionconcentraties in de gezuiverde waterstroom (<100 mg/l) is het energieverbruik relatief hoog.

Bipolaire membranen

Bij electrodialyse wordt gebruik gemaakt van anion- en kationselectieve membranen. Een recente ontwikkeling is een ED-systeem bestaande uit een drie compartimentencel, door toepassing van een bipolair membraan naast de anion- en kationselectieve membranen. Met behulp van dit bipolaire membraan kan water worden gesplitst in een hydroxyl- en waterstofion. Deze ionen vormen aldus zuren en basen met de tegenionen van de zouten.

Met dit watersplitsingsproces is het dus in principe mogelijk om zuren en basen terug te winnen uit een zoutoplossing. Voor het regenereren van gebruikte beitsoplossingen voor roestvrijstaal is sinds 1988 een commerciële installatie gebaseerd op dit systeem operationeel.

Een andere mogelijke toepassing is bijvoorbeeld terugwinning van regeneraat van ionenwisselaars.

Nieuwe toepassingen zijn in ontwikkeling. Knelpunten met betrekking tot het toepassen van deze techniek zijn vooralsnog de hoge investeringskosten (waaronder de membranen, alsmede de periodieke vervanging ervan) en energiekosten.

Indampen

Indampen is van oudsher een bekende concentreringstechniek en wordt als zodanig algemeen toegepast. Ook wordt indampen wel toegepast als ontzoutingstechniek.

Bij indampen wordt het water verwarmd tot kooktemperatuur. De ontstane damp wordt afgevoerd en na afkoeling tot condensaat omgezet. Het indampresidu, ook wel concentraat genoemd, is in het algemeen nog vloeibaar; sommige uitvoeringsvormen leveren echter een geconcentreerde brijn. De haalbare eindconcentratie van zouten in het condensaat is kleiner dan circa 1 mg/l. Vluchtige stoffen zoals ammoniak en de meeste organische verbindingen, komen voor een belangrijk deel in het condensaat terecht, afhankelijk van hun vluchtigheid bij de opgelegde procescondities en de indampingsgraad.

Stoffen die het verdampingsproces kunnen bemoeilijken, zoals gesuspendeerde stoffen, niet condenseerbare gassen, calciumzouten (scaling) worden bij voorkeur vooraf uit het water verwijderd.

Er zijn verschillende verdampertypen, zoals omloopverdamper, rondpompverdamper en filmverdamper [31]. Recentelijk is ook een fluidbedverdamp(er) op de markt verschenen, waarmee een praktische droog indampresidu kan worden verkregen [44].

Als afvalwaterbehandelingstechniek wordt verdamping niet algemeen toegepast.

Een nadeel van deze techniek is het hoge energieverbruik ($>2000 \text{ MJ/m}^3$ waterverdamping) en de hoge investeringskosten. Door meertrapsverdamping en/of toepassing van damprecompressie kan het energieverbruik belangrijk worden teruggebracht. Bij meertrapsverdamping wordt op een stapsgewijs toenemend temperatuurniveau in meerdere trappen ingedampt. In ieder van de trappen wordt de uitgedreven waterdamp als warmtebron gebruikt in de voorafgaande trap. Zonodig wordt de druk in deze trap verlaagd om de indamping te bevorderen.

Door compressie van de vrijkomende waterdamp (mechanisch of thermisch) kan deze opnieuw als warmtebron voor verdere verdamping worden gebruikt. Indampen kan vooral interessant zijn bij processen waar veel (kostenloze) restwarmte vrijkomt, zoals energiecentrales.

Vriesconcentreren

Het vriesconcentreringsproces bestaat uit twee processtappen, namelijk de vorming van de ijskristallen en de afscheiding onder gelijktijdige wassing van de ijskristallen. De koeling van het kan direct of indirect worden uitgevoerd. De kristallisatie wordt meestal stapsgewijs in een aantal secties uitgevoerd. Voor de scheiding van de ijskristallen worden bij voorkeur waskolommen ingezet. Vriesconcentreren is feitelijk een ontwateringstechniek, vergelijkbaar met bijvoorbeeld verdampen. Afhankelijk van de samenstelling van het afvalwater zijn concentraties van 10 tot 30 gew% opgeloste stof nog goed verwerkbaar.

De toelaatbare beginconcentratie aan verontreinigen is tot circa 10 gew%. Bij lage concentraties opgeloste stof ($<1\%$ TDS) kan gemakkelijk aankorsting aan het warmtewisselend oppervlak optreden. Bij lage concentraties wordt dan ook veelal eerst een voorconcentrerings met een andere techniek gerealiseerd.

De haalbare eindconcentratie in het behandelde water ligt op mg/l-niveau. De concentratie opgeloste stof in het concentraat is vaak qua orde van grootte 30% TDS.

Er zijn meerdere typen apparaten en systemen voor vriesconcentreren. Over toepassing van vriesconcentreren bij het behandelen van afvalwater-

stromen zijn geen praktijkgegevens bekend. Het proces is wel operationeel op een schaal van 25 ton per uur in de voedingsmiddelenindustrie (concentrering van waterige oplossingen, zoals vruchtesappen).

Ionenwisselaars

In principe kan ook een ionenwisselaar als ontzoutingstechniek worden gebruikt. Voor de verwijdering van Cl^- (en F^-) zou gebruik gemaakt moeten worden van een sterk basische ionenwisselaar in de hydroxydevorm ($\text{ROH} + \text{NaCl} \rightarrow \text{RCl} + \text{NaOH}$), al dan niet in combinatie met een sterk zure ionenwisselaar in de waterstofvorm. De maximale concentratie van ionen in de te behandelen oplossing ligt tussen de 10 en 20 g/l. De hoge concentratie zout in KV-afvalwater en de opnamecapaciteit van de ionenwisselaar bepalen de standtijd en daarmee grotendeels de technische en economische haalbaarheid van ionenwisseling.

Over het algemeen wordt ionenwisseling toegepast op oplossingen met ionenconcentraties van minder dan enkele honderden mg/l.

Fluorideverwijdering [41, 42]

Voor lozing op zee dient de massaverhouding F/Cl in het effluent van waterzuivering niet groter te zijn dan 1 op circa 10.000.

Dit impliceert dat KV-afvalwater in geval van lozing op zee wellicht zal moeten worden behandeld om het F-gehalte te reduceren tot circa 1 à 2 mg/l.

De standaardtechniek voor de verwijdering van relatief hoge concentraties fluoride uit afvalwater is calciumprecipitatie. Door toevoeging van bijvoorbeeld $\text{Ca}(\text{OH})_2$ of CaCl_2 ontstaat het slecht oplosbare CaF_2 . De haalbare eindconcentratie bedraagt 10 à 30 mg/l. Twee technieken waarmee in principe een eindfluorideconcentratie kan worden bereikt van 1 à 2 mg/l zijn alumprecipitatie en adsorptie aan aluminiumverbindingen. In hoeverre deze technieken worden verstoord door hoge concentraties van andere zouten is niet duidelijk.

5.4 Zuurstofbindende stoffen, CZV (formiaat)

Van de belangrijkste afvalwaterstromen bevat alleen het KV-procesafvalwater van het slurryvoeding-stofwolkproces relatief hoge concentraties aan zuurstofbindende stoffen (CZV-waarde: 400 à 1000 mg/l). De CZV-waarde wordt voornamelijk bepaald door formiaten (mierzuur) in dit water.

Voor zuurstofbindende stoffen geldt in het algemeen dat deze niet op het oppervlaktewater mogen worden geloosd. Met betrekking tot CZV kan worden gesteld dat ingeval van lozing op oppervlaktewater een eis van 10 mg/l zal gelden. Indien dit volledig door mierzuur bepaald wordt, dient het gehalte mierzuur minder dan 28,8 mg/l te zijn.

De meest voor de hand liggende techniek voor de verwijdering van formiaten is biologische oxydatie. Andere mogelijk toe te passen technieken zijn kooladsorptie, selectieve extractie (solvent extractie), omgekeerde osmose of chemische oxydatie. Het verwijderingspercentage bij omgekeerde osmose hangt af van het toegepaste membraan (retentie); zie paragraaf 5.3. Voor wat betreft chemische oxydatie met ozon kan worden opgemerkt dat de reactie snel en effectief verloopt [83], vergelijkbaar met vrij cyanide en thiocynaat; zie paragraaf 5.7.

Biologische oxydatie

In een EPRI-rapport [42] wordt een onderzoek beschreven naar de behandeling van KV-afvalwater. Uit de onderzoeksresultaten blijkt dat formiaat effectief kan worden verwijderd in een actief-slibinstallatie, bij een slibverblijftijd van circa 20 dagen (hydraulische verblijftijd 0,5 à 1 dag).

De beginconcentratie bedroeg circa 1400 mg/l en de eindconcentratie 6 mg/l (99% verwijdering). Bij een kortere verblijftijd was het verwijderingsrendement beduidend lager (circa 60% bij een verblijftijd van 2 tot 7 dagen). De behandeling van het afvalwater in een biorotor-systeem leidde tot beduidend lagere verwijderingsrendementen voor CZV en formiaat.

Er is op vrij grote schaal onderzoek uitgevoerd naar de biologische behandeling van KV-afvalwater [43, 55 tot en met 60]. In deze experimentele onderzoeken, zijn verschillende systemen beproefd, zoals actief-

slibsysteem, biorotor, fixed bed, fluid bed, al dan niet met gebruikmaking van actieve kool. Uit de resultaten van deze onderzoeken blijkt dat de behaalde CZV-verwijdering nogal varieert (globaal van 50 tot >90%). In een aantal onderzoeken werd het te behandelen afvalwater vooraf verdund (verdunningsvoud maximaal 10), om vergiftiging van de micro-organismen te voorkomen. Het risico op vergiftiging is vooral groot bij CN-houdend afvalwater, relatief hoge metaalconcentraties en een eenzijdige voeding. Vooralsnog ziet het er naar uit dat door toepassing van een biologische oxydatie de lozingseis van 10 mg/l CZV niet of slechts na additionele maatregelen (bijvoorbeeld kooladsorptie) zal worden gehaald.

Adsorptie

Adsorptie -in het bijzonder actieve kooladsorptie- wordt in de praktijk toegepast voor de verwijdering van een breed scala van organische (micro-)verontreinigingen en veelal ingezet als nazuivering (polishing). Adsorptie lijkt derhalve vooral geschikt als polishing stap na bijvoorbeeld een biologische behandeling. In hoeverre kooladsorptie een effectieve methode is voor de verwijdering van formiaten c.q. CZV en welke beladingsgraad mogelijk is, is moeilijk te zeggen.

5.5 Stikstofverbindingen (ammoniak)

Het KV-afvalwater van het droge kolen vergassingsproces bevat vóór het stoomstripsysteem 100 à 3000 mg/l ammoniak en het KV-afvalwater van het slurryproces 300 à 3000 mg/l. Na het stoomstripsysteem bedraagt de concentratie aan ammoniak <50 mg/l. Daarnaast bevat het regeneratiewater van de demi-installatie 200 mg/l ammoniak en 5 à 1000 mg/l nitraat. De effluenteis voor totaal stikstof is 10 mg/l N.

Een gangbare methode voor de verwijdering van ammoniak en nitraat (uit het KV-procesafvalwater en het regeneratiewater van de demi-installatie) is biologische nitrificatie/denitrificatie. Twee fysische methoden voor de verwijdering van nitraat zijn omgekeerde osmose en electrodialyse. Tevens kan ammoniak worden verwijderd met verdergaande striptechnieken, adsorptie (bijvoorbeeld aan zeoliet) en transmembraanchemisorptie.

Biologische nitrificatie/denitrificatie

In het geval de stikstof als ammonium aanwezig is, moet deze eerst worden geoxydeerd tot nitraat (nitrificatie). De nitrificerende bacteriën (Nitrosomas, Nitrobacter) komen slechts langzaam tot ontwikkeling. Nitrificatie kan plaatsvinden in een laag belaste actief-slibinstallatie.

Bij biologische denitrificatie wordt, in een zuurstofarm milieu, nitraat gereduceerd tot stikstofgas. Er is onderscheid te maken tussen heterotrofe en autotrofe denitrificatie. Bij heterotrofe denitrificatie is een organische koolstofbron (C-bron) nodig, bijvoorbeeld formiaat of methanol. Bij autotrofe denitrificatie is een anorganische C-bron nodig voor de opbouw van biomassa. De reductie van nitraat tot stikstofgas wordt tot stand gebracht door oxydatie van waterstofgas of elementaire zwavel. Bij heterotrofe denitrificatie ontwikkelt zich een gemengde bacteriepopulatie, terwijl bij autotrofe denitrificatie slechts één type bacterie ontwikkelt. Biologische denitrificatie verloopt in principe langzaam. Hierdoor is het van belang een hoge concentratie biologisch actief materiaal in het systeem te hebben.

Er zijn verschillende uitvoeringsvormen van heterotrofe en autotrofe denitrificatie ontwikkeld [61]. In communaal rioolwater zijn eindconcentraties kleiner dan 5 mg/l nitraat haalbaar.

Er is op vrij grote schaal onderzoek uitgevoerd naar de biologische behandeling van KV-afvalwater [42, 43, 55 tot en met 60, 63]. In deze experimentele onderzoeken, zijn verschillende systemen beproefd, zoals een actief-slib systeem, biorotor, fixed bed, fluid-bed, al dan niet onder toevoeging van actieve kool. Uit de resultaten van de diverse onderzoeken blijkt dat in principe een volledige biologische nitrificatie mogelijk is, maar dat voor het realiseren van een effectieve verwijdering van ammoniak rekening moet worden gehouden met een aantal specifieke eisen, zoals een lange slibverblijftijd en de aanwezigheid van een C-bron.

Als nabehandeling, voor een verdere verlaging van de ammoniakconcentratie, tot concentraties lager dan 1 mg/l, is toepassing van een ammoniakselectieve ionenwisselaar (zeoliet) te overwegen [42]. Ook kan

men in principe ammoniak vooraf (deels) verwijderen door transmembraan-chemosorptie. Hierbij wordt de vloeistof bij $\text{pH} > 10$ langs een membraan met gasgevulde poriën geleid, met aan de andere zijde een zuuroplossing als chemosorptiemiddel.

Deze techniek verkeert nog in de ontwikkelingsfase.

In de voornoemde referenties is niet of nauwelijk aandacht besteed aan denitrificatie.

Omgekeerde osmose en electrodialyse

De beschikbare membranen voor omgekeerde osmose zijn niet selectief voor nitraat. Dit betekent dat ook andere ionen en opgeloste stoffen worden verwijderd. De retentie van de membranen zal circa 95% bedragen. Ammoniak zal niet goed met behulp van omgekeerde osmose kunnen worden afgescheiden, tenzij het wordt gebonden in de vorm van een ammoniumzout; dit betekent dat de vloeistof moet worden aangezuurd tot $\text{pH} = \text{circa } 6$ of lager.

Bij toepassing van electrodialyse worden zouten uit het water verwijderd door het aanleggen van een elektrisch veld in combinatie met ionselectieve membranen. Bij dit proces worden ook nitraat en ammonium verwijderd. Met electrodialyse is een vergelijkbare eindconcentratie haalbaar als met omgekeerde osmose (zie paragraaf 5.3).

5.6 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's)

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen zijn met name aanwezig in het percolatiewater van de kolenopslag (totaal PAK concentratie $< 0,06 \text{ mg/l}$). Het percolatiewater kan worden hergebruikt als sproeiwater van de kolenopslag, en hoeft dus niet te worden behandeld. In het KV-afvalwater kunnen ook sporen van PAK's aanwezig zijn (naftaleenconcentratie $< 0,01 \text{ mg/l}$).

Eenvoudige technieken voor de verwijdering van PAK zijn: flocculatie/filtratie, biologische oxydatie (inclusief slibadsorptie), chemische oxydatie en koolfiltratie [35, 45, 52, 53, 54].

Ingeval de PAK's geadsorbeerd zijn aan deeltjes, kan verwijdering plaatsvinden door filtratie, zonodig voorafgegaan door coagulatie/flocculatie (zie ook paragraaf 5.2). Zo wordt bijvoorbeeld bij Hoogovens koolteerdeeltjes bevattend afvalwater van een cokesfabriek in een filtratie-installatie voor 99% ontdaan van PAK's. De installatie bestaat in essentie uit een trommelfilter. Als filterhulpmiddel wordt gebruik gemaakt van houtmeel. De PAK's worden in het houtmeel afgevangen en gebonden. Regelmatig wordt het PAK-houdende houtmeel van het filter geschraapt en via de cokesovens verwerkt [45].

Uit een onderzoek naar de behandeling van teerhoudend grondwater [20] blijkt dat de in het grondwater aanwezige PAK's voor een belangrijk deel geadsorbeerd is aan zwevend materiaal. Door toepassing van flocculatie gevolgd door zandfiltratie wordt gemiddeld 87% van de PAK's verwijderd (van 185 tot 13 $\mu\text{g/l}$). Een verdere verlaging van de totaal PAK-concentratie werd gerealiseerd in een koolfiltratietrap (als polishing). Door toepassing van koolfiltratie werd een eindconcentratie aan totaal PAK gerealiseerd van kleiner dan 1 $\mu\text{g/l}$.

De lagere PAK's (2-en 3-ringen) zijn biologisch redelijk goed afbreekbaar. Hogere PAK's (meer dan 4-ringen) zijn beduidend minder goed afbreekbaar. Uit onderzoek naar grondwater blijkt dat voor lagere PAK's (tot en met 4 ringen) vergaande afbraak optreedt in een actief-slibinstallatie [54].

Fluorantheen en benzopyreen zijn in principe volledig te verwijderen door chemische oxydatie met O_3/UV [35].

5.7 Cyaniden en thiocyanaten

Cyanide (CN^-) en thiocynaat (CNS^-) komen alleen voor in de afvalwaterstroom van de kolenvergassing. Bij beide vergassingsprocessen (droge kolen en slurryvoeding) is de totaal CN-concentratie na het stoomstripsysteem ten hoogste 50 mg/l en de CNS-concentratie 10 à 100 mg/l. Vóór het stoomstripsysteem bedraagt de concentratie aan totaal CN 1 à 50 mg/l. In een stoomstripsysteem zal een deel van de cyanide vervluchtigen. Het cyanide in het afvalwater kan voorkomen als vrij

cyanide (HCN en CN^-), maar zal vermoedelijk voor een belangrijk deel gebonden zijn in opgeloste of geadsorbeerde metaal/ CN -complexen (bijvoorbeeld $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -complexen).

De effluenteis met betrekking tot totaal cyanide is $0,05 \text{ mg/l}$. In het navolgende wordt ervan uitgegaan dat thiocyanaten deel uitmaken van het totaal-cyanidegehalte³⁾, zodat deze eveneens vergaand dienen te worden verwijderd.

5.7.1 Verwijderingstechnieken voor cyanide [20, 25, 35 tot en met 41, 83]

Chemische oxydatie

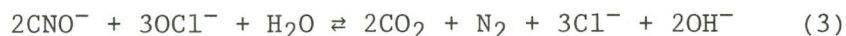
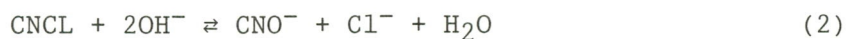
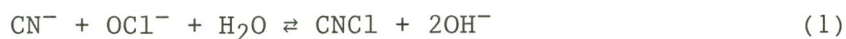
Chemische oxydatie van cyaniden wordt voornamelijk toegepast in de galvanische industrie. Als oxydatiemiddel kan gebruik worden gemaakt van chloorbleekloog, chloordioxyde, waterstofperoxyde, Carozuur (H_2SO_5), permanganaat en ozon.

De haalbare eindconcentratie aan vrij cyanide is $<0,1 \text{ mg/l}$. In de praktijk ligt de beginconcentratie vaak in de orde grootte van 100 mg/l of hoger.

De kosten van chemische oxydatie zijn sterk afhankelijk van het verbruik van het oxydatiemiddel.

3) Er zijn meerdere analysetechnieken om totaal cyanide in water te bepalen [20]. In NEN-methode 6489 wordt het thiocyanaat niet meegenomen in de bepaling. Bij de EPA-methode 335.3 daarentegen wel. Er is in deze studie gekozen voor een worst-case benadering, door te veronderstellen dat de thiocyanaten deel uitmaken van de concentratie totaal cyanide.

De oxydatie met bijvoorbeeld chloorbleekloog verloopt als volgt:



De vorming van cyanaat (CNO^-) is een eerste stap in de cyanide-ontgiftiging en verloopt relatief snel, mits $\text{pH} > 10$. Het cyanaat is aanmerkelijk minder giftig dan CN^- , maar wordt wel tot totaal-CN gerekend in de meeste lozingsvergunningen. Een ontleding van CNO^- in CO_2 en N_2 (reactievergelijking 3) is mogelijk door een grote overmaat oxidatiemiddel, verhoogde temperatuur, verlaagde pH (bij voorkeur circa 6) en een voldoende lange reactietijd te hanteren. Door oxydatie met bleekloog worden alleen het vrije cyanide en de complexen met zink, koper en cadmium verwijderd. De $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -complexen worden niet of slechts zeer langzaam door oxydatie afgebroken.

Nadelen van de oxydatie met chloorverbindingen zijn de hoge chloride-dosering en de mogelijke vorming van toxische chloorkoolwaterstoffen.

Ozon wordt gezien als een aantrekkelijk alternatief voor de oxydatie van cyanide [83]. Om de oxydatiesnelheid te verhogen kan gebruik worden gemaakt van ultraviolet licht (oxyfotolyse). $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -complexen worden ook door ozon moeizaam afgebroken. De combinatie ozon/UV heeft als voordeel dat ook $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -complexen kunnen worden verwijderd, zij het relatief langzaam. Bij een beginconcentratie van 50 à 100 mg/l cyanide (niet-complexgebonden) is bij een temperatuur van circa 20 °C, pH 9 à 10 en een reactietijd van circa 15 minuten een eindconcentratie van circa 1 mg/l CN^- haalbaar. Voor lagere concentraties zijn veel langere reactietijden benodigd, aangezien de reactiesnelheid bij concentraties <10 mg/l meer dan evenredig afneemt met de concentratie CN^- .

Ook waterstofperoxyde en Carozuur (H_2SO_5) kunnen als oxydatiemiddel worden gebruikt. Met waterstofperoxyde moet rekening worden gehouden met een lagere oxydatiesnelheid dan ozon. Evenals met ozon kan ook bij de

oxydatie met peroxyde gebruik worden gemaakt van katalysatoren (UV, ijzersulfaat, kopersulfaat). Bij lage cyanideconcentraties moet echter ook dan met zeer lange reactietijden worden gerekend.

De oxydatie met Carozuur heeft ten opzichte van peroxyde als voordeel dat ook bij kamertemperatuur de reactie redelijk snel verloopt, bij een 100%-ige overmaat Carozuur is 30 minuten gewoonlijk voldoende. Op basis van kostentechnische gronden wordt toepassing van Carozuur alleen aanbevolen bij lage beginconcentraties cyanide in het algemeen bij minder dan 50 mg/l CN [36]).

In een onderzoek naar de behandeling van cyanide bevattend grondwater in een installatie bestaande uit flocculatiestap en een oxydatiestap (met chloorbleekloog) [20], zijn wisselende rendementen van circa 30% ten aanzien van vrij cyanide en totaal cyanide waargenomen bij influentconcentraties van 1,2 mg/l CN-totaal en 1 mg/l vrij cyanide. Bij lagere cyanide concentraties varieerden de rendementen tussen 0 en 90%.

In een EPRI-rapport [42] en een KEMA-publicatie [83] wordt melding gemaakt van resultaten van experimenten met ozon, voor de verwijdering van cyaniden uit kolenvergassingsafvalwater. De resultaten uit de eerstgenoemde bron zijn nogal tegenvallend. De reductie bedroeg circa 40% (eindconcentratie 1-10 mg/l), hoewel wordt gesteld dat de verwijdering kan worden verbeterd door optimalisatie van de chemische oxydatie. In de tweede bron [83] wordt melding gemaakt van een snelle en aflopende reactie met cyaniden. Alleen voor $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -complexen is een relatief langdurige behandeling nodig, zodat een separate polishing hierop wellicht meer voor de hand ligt.

Polysulfide behandeling

Bij deze methode wordt het vrije cyanide met polysulfide omgezet tot het minder schadelijke thiocynaat: $\text{CN}^- + \text{S}_x\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SCN}^- + \text{S}_{x-1}\text{S}^{2-}$.

Deze behandelingsmethode bevindt zich nog in een ontwikkelingsfase. Praktijkgegevens zijn dan ook niet voorhanden. Een van de belangrijke nadelen van deze methode is dat in principe alleen vrij cyanide wordt omgezet en dat in principe een nabehandeling op thiocyanaten dient plaats te vinden.

INCO SO₂/air process

Dit door Inco Ltd. ontwikkelde proces voor cyanideverwijdering uit afvalwater van een goudmijn is gebaseerd op selectieve oxydatie van het vrije cyanide en de cyanidecomplexen tot cyanaat door gebruikmaking van een SO₂/lucht mengsel als oxydatiemiddel en koper als katalysator. In dit proces worden ook Fe(CN)₆-complexen uit het afvalwater verwijderd door precipitatie.

Met het proces zijn op pilotschaal succesvolle experimenten uitgevoerd. Haalbare eindconcentraties zijn <1 mg/l CN⁻.

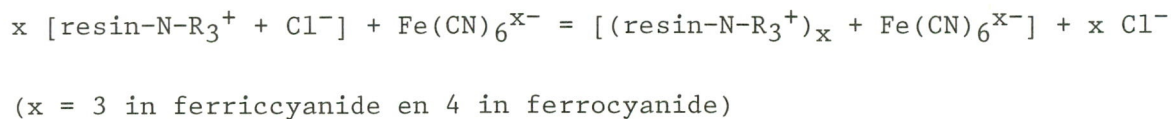
Electrolytische cyanide-oxydatie

Cyanide en ook cyanidecomplexen kunnen electrochemisch worden omgezet in N₂ en CO₂ (anodische oxydatie). Electrochemische oxydatie is echter alleen aantrekkelijk bij relatief hoge cyanideconcentraties. Bij concentraties boven 1000 mg/l CN⁻ is het stroomrendement voor de directe anodische oxydatie van het cyanide praktisch 100%. Bij lagere concentraties neemt het stroomrendement snel af. Voor sterk zouthoudende waterstromen is electrolytische CN⁻-oxydatie geen praktisch haalbare optie.

Ionenwisseling

Er zijn enkele voorbeelden van praktijkinstallaties van ionenwisselaars, waarmee cyanidecomplexen uit afvalwater worden verwijderd. Probleemloos gaat dit echter niet. Met name het regenereren van de hars geeft de nodige problemen. Op laboratorium- en pilotschaal is inmiddels bewezen dat onder andere bij gebruik van bepaalde zwak basische anionwisselaars deze problemen zich niet voordoen. Vastgesteld is dat eindconcentraties van lager dan 1 mg/l aan totaal cyanide haalbaar zijn.

Bij toepassing van ionenwisseling kan het vrije cyanide vooraf met ijzer worden gecomplexeerd. De cyanides worden als volgt verwijderd:



De hars kan worden geregenereerd met een geconcentreerde NaCl-oplossing.

Onder andere Palmer et al [37] geven een overzicht van toe te passen anion- en chelatorwisselaars.

In de praktijk worden ionenwisselaars met name toegepast als polishing-techniek voor de verwijdering van cyanidecomplexen uit afvalwater dat reeds is behandeld in een oxydatieproces. Nadeel van ionenwisseling is dat een CN-houdende regeneratiestroom ontstaat, die vervolgens adequaat dient te worden behandeld of afgevoerd. Verder dienen vooraf zwevende deeltjes en organische bestanddelen zoveel mogelijk worden verwijderd.

Flotatie/Schuimscheiding

Ook bij flotatie moet het vrije cyanide vooraf met ijzer of een ander metaal worden gecomplexeerd. Deze complexen worden vervolgens met flotatiehulpstoffen omgezet in te floteren verbindingen. Als gevolg van de flotatie ontstaat een schuimlaag op het afvalwater waarin de cyaniden geconcentreerd zijn; deze schuimlaag wordt continu of periodiek verwijderd. Een nadeel van flotatie is derhalve het ontstaan van een geconcentreerde afvalstroom.

In de praktijk wordt flotatie als techniek voor de verwijdering van cyanides nog niet toegepast. Wel wordt onderzoek uitgevoerd naar de toepassingsmogelijkheden.

Natte-luchtoxydatie

Natte-luchtoxydatie is een proces waarbij organische en anorganische verbindingen met zuurstof worden geoxydeerd bij een temperatuur tussen 150 en 340 graden Celsius en onder hoge druk. Natte-luchtoxydatie is ontwikkeld voor de behandeling van slibben/slurry's en afvalwater met hoge concentraties verontreinigingen en kan worden gezien als een alter-

natief voor verbranding, biologische afbraak of chemische oxydatie.

Toepassing van natte-luchtoxydatie vindt in de praktijk vooral plaats als (voor-)behandelingstechniek voor slibben (conditionering van riool-slib) en zeer sterk verontreinigd water (>20.000 mg/l CZV).

In principe is deze techniek ook geschikt voor de afbraak van cyanides. Toepassing van natte lucht-oxydatie als techniek voor cyanideverwijdering vindt in de praktijk echter niet of nauwelijks plaats [37].

IJzersulfaatbehandeling

Bij deze methode wordt het vrije cyanide omgezet tot minder toxische, stabiele complexverbindingen.



Deze complexen kunnen met Fe-zouten onoplosbare verbindingen vormen, in het bijzonder Berlijns blauw ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$). De precipitatie verloopt het best in coprecipitatie met ijzer(III)oxyhydroxyde, hoewel naar verwachting een deel van de complexen in colloïdale oplossing zal blijven. In een flocculatie- en/of een filtereenheid kunnen de $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -complexen grotendeels worden verwijderd.

Aan deze behandelingsmethode kleven diverse nadelen. Zo is het proces moeilijk te beheersen zodanig dat het vrije cyanide daadwerkelijk wordt geprecipiteerd, kan het CN^- weer vrijkomen onder invloed van UV straling (zonlicht), en ontstaat in principe een WCA-slib.

Ook voor deze behandelingsmethode geldt dat geen bruikbare gegevens van praktijkinstallaties voorhanden zijn.

Coagulatie/flocculatie

In een coagulatie/flocculatie-eenheid kunnen in principe ook cyanides worden verwijderd, zie 5.2. Door dosering van FeSO_4 kan het vrije cyanide reageren met ijzerionen tot $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (zie hierboven). De opgeloste $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -complexen kunnen worden verwijderd door binding aan de gevormde ijzer(oxy)hydroxydevlokken. Opgemerkt moet worden dat deze

methoden een goede beheersing van procescondities vereist om een redelijke reinigingsgraad te kunnen bereiken.

Biologische oxydatie [1, 37, 42, 43, 44]

Het voordeel van biodegradatie ten opzichte van andere technieken is dat in principe geen chemische hulpstoffen zijn benodigd en dat volledige degradatie van cyanide tot CO_2 en ammonia mogelijk is. Er is vrij veel experimenteel onderzoek uitgevoerd naar de biologische behandeling van afvalwater van kolenvergassingsinstallaties. Uit de diverse onderzoeken blijkt dat alleen vrij cyanide goed afbreekbaar is, gecomplexeerde cyanides breken niet of nauwelijks af. Ook blijkt uit de onderzoeken dat in de meeste systemen alleen totaal cyanideconcentraties van circa 10 mg/l of lager zijn te behandelen. Veel hogere concentraties leveren problemen op ten aanzien van de toxiciteit; zonodig kan de invoer van het biologische systeem worden verdund met reeds gezuiverd water. Palmer et al geven een overzicht gegeven van de resultaten van 13 studies [37]. De onderzochte biologische systemen zijn een actief-slibinstallatie, een upflow-bioreactor, een biorotor en een fluid bed.

Uit dit overzicht blijkt dat er tussen de resultaten van de 13 studies grote verschillen optreden. Eén van de oorzaken hiervan is dat in het ene onderzoek totaal cyanideconcentraties worden geanalyseerd en in het andere onderzoek alleen het vrije cyanide. De verwijderingspercentages varieerden van 30 tot 90%.

In [42] wordt melding gemaakt van resultaten van experimenteel onderzoek, waarin diverse behandelingsmethoden zijn beproefd voor de reiniging van KV-afvalwater. Uit het onderzoek naar de biologische behandeling van het afvalwater in een actief slibinstallatie blijkt dat er geen cyanideverwijdering plaatsvindt. De onderzoekers adviseren dan ook om voor de cyanideverwijdering gebruik te maken van chemische oxydatie.

5.7.2 Verwijderingstechnieken voor thiocyanaten

De meeste in de literatuur beschreven methoden [39, 43, 45 tot en met 51, 83] voor de verwijdering van thiocyanaten uit afvalwaterstromen in

het algemeen en uit KV-afvalwater in het bijzonder, betreffen biologische methoden. Thiocynaat is goed biologisch afbreekbaar. Uit een aantal experimentele onderzoeken, waarin aandacht is besteed aan de biologische behandeling van KV-afvalwater, blijkt dat afvalwater met concentraties aan thiocynaat tot maximaal 200 mg/l goed zijn te behandelen (verwijderingsrendement 90% en hoger).

Hoogovens heeft voor de zuivering van afvalwater van een cokesfabriek een **slib op drager installatie** in bedrijf [45]. Het te zuiveren afvalwater bevat onder andere fenol en thiocynaat. In deze installatie wordt thiocynaat voor meer dan 97% verwijderd.

Biologische behandeling van thiocynaat is niet altijd succesvol. In [42] wordt gemeld dat in twee beproefde biologische behandelingsmethoden (actief-slibinstallatie en biorotor) geen verwijdering van thiocynaat plaatsvindt. Ook vindt geen reductie plaats van de cyanideconcentratie. Het onderzoek is uitgevoerd met KV-procesafvalwater.

Over niet-biologische methoden is weinig gepubliceerd.

Enkele mogelijke **niet-biologische technieken** voor de verwijdering van thiocynaat zijn natte oxydatie, solvent extraction, chemische oxydatie en membraanscheiding. Tevens is **ionenwisseling** denkbaar, doch hierover is geen informatie gevonden. **Adsorptie** en **precipitatie** zijn vanwege de redelijk goede oplosbaarheid van SCN-verbindingen niet of minder geschikt voor toepassing. **Natte oxydatie** als behandelingstechniek voor afvalwater met lage concentraties SCN⁻ en andere oxydeerbare verontreinigingen moet in verband met de relatief hoge kosten als minder realistisch worden beschouwd.

De toepassing van **solvent extractie** als techniek voor verwijdering van thiocynaat verkeert nog in de onderzoeksfase [49]. Uit dit onderzoek blijkt dat extractie een effectieve methode kan zijn; verwijderingsrendementen van 90% en eindconcentraties van lager dan 10 mg/l SCN zijn haalbaar.

In principe kan ook **omgekeerde osmose** worden toegepast (zie 5.3) als een techniek voor de verwijdering van thiocyanaten (alsmede CN⁻). Bij

toepassing van omgekeerde osmose komen de thiocyanaten in het concentraat terecht. Het percentage van de thiocyanaten dat in het concentraat wordt geconcentreerd (retentie) is afhankelijk van het membraantype en de procescondities. Bij toepassing van omgekeerde osmose zullen ook andere componenten (organische en anorganische) worden verwijderd. Er zijn membraantypen (composietmembranen) die hoge retenties hebben voor zowel zout (Cl^-), organische verbindingen en voor anorganische verbindingen (zware metalen, SCN^-) [50].

Uit een onderzoek naar de behandeling van verontreinigd grondwater [20], blijkt dat het in het grondwater aanwezige thiocynaat (concentratie $350 \mu\text{g/l}$) niet of nauwelijks wordt verwijderd door flocculatie en/of oxydatie met chloorbleekloog. Krachtiger oxydatoren, bijvoorbeeld O_3 , zijn wel geschikt om SCN^- in afvalwater van kolenvergassing snel en volledig af te breken [83].

5.8 Zware metalen en metalloïden

Van de vier hoofdafvalwaterstromen bevatten alleen het KV-procesafvalwater en het drainwater van de kolenopslag belangrijke hoeveelheden (zware) metalen en metalloïden, met name As, Se, Hg, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr en Fe. De tot nu toe bekende informatie wijst erop dat de in het KV-afvalwater aanwezige concentraties metalen in dezelfde orde van grootte liggen als die in het afvalwater van de rookgasontzwaveling bij een conventioneel poederkoolgestookte centrale.

De vereiste reductiepercentages variëren van circa 90 tot >99%. Rekening houdend met de concentratieeisen voor lozing zal de verwijdering van Hg, Cd, As en Se vermoedelijk de meeste problemen opleveren. In bijlage 7 wordt separaat ingegaan op de verwijdering van deze metalen en metalloïden.

Verwijderingstechnieken voor zware metalen betreffen in principe:

- Precipitatie, eventueel gevolgd door filtratie;
- Korrelreactor, eventueel gevolgd door filtratie;
- Omgekeerde osmose;
- Ionenwisseling;

- Kooladsorptie;
- Indampen;
- Magnetische separatie;
- Extractie.

Precipitatie

Precipitatie is een techniek waarbij aan een metaalhoudende waterige oplossing chemicaliën worden toegevoegd, die met de metalen een chemische reactie aangaan en daarbij een slecht- of niet oplosbare metaalverbinding vormt, met andere woorden de metalen slaan neer. Het metaalneerslag kan vervolgens door bezinking en/of filtratie van de waterfase worden gescheiden. Voor de verdere ontwatering van het slib kan bijvoorbeeld een filterpers worden gebruikt.

Precipitatie van metalen vindt meestal plaats in de vorm van hydroxyden of sulfiden. Als reagentia worden in hoofdzaak gebruik gemaakt van natronloog en/of kalkmelk respectievelijk natriumsulfide en/of organische sulfiden. Om de neerslag uit de waterfase te bevorderen kan gebruik worden gemaakt van flocculatiemiddelen. Na precipitatie met sulfide wordt vaak een ijzerzout toegevoegd om de overmaat sulfide weg te nemen. Een belangrijke parameter is de pH-waarde, waarbij de precipitatie wordt uitgevoerd en daaraan gekoppeld het chemicaliënverbruik. Elk metaal heeft een bepaalde optimale pH-waarde waarbij de metaalconcentratie in de waterfase minimaal is. Voor de meeste metalen ligt deze tussen pH = 7 en 11.

Precipitatie kan zowel in een batch- als in een continu proces worden uitgevoerd. De installatie bestaat globaal uit een mengtank voorzien van een pH regeling en een dosering voor chemicaliën.

Precipitatie met sulfide of een base (hydroxyde) is als zuiveringsmethode vooral geschikt voor positief geladen metaalionen; anionverbindingen (bijvoorbeeld AsO_3^{3-}) en metaalcomplexen worden niet of slechts matig verwijderd. Door coprecipitatie en adsorptie aan het neerslag kunnen deze en andere verbindingen echter voor een deel worden meeverwijderd.

Precipitatie bestrijkt een groot concentratiegebied; de bereikbare eindconcentraties zijn stofs specifiek en vooral afhankelijk van de aangelegde procescondities. Voor eindconcentraties veel lager dan 1 mg/l worden zeer hoge eisen gesteld aan de vlokafscheiding.

Complexvormers, bijvoorbeeld cyanide, kunnen de neerslagreactie van de opgeloste metaalionen verstoren. Bij voorkeur worden deze dan ook zo mogelijk separaat verwijderd.

Op grond van het oplosbaarheidsprodukt bereikt sulfideprecipitatie beduidend lagere metaalgehalten dan hydroxydeprecipitatie. Bijkomend voordeel is dat het slib van een sulfideprecipitatie zich beter laat afscheiden en ontwateren dan een hydroxydeslib. Onder meer Palmer et al [37] geven een overzicht van de oplosbaarheid van een twaalfstal metaalhydroxydes en -sulfides.

Ook wordt in [37] een overzicht gegeven van haalbare eindconcentraties bij toepassing van een aantal verschillende precipitatiemethoden. De bereikbare eindconcentraties liggen bij toepassing van S-precipitatie/filtratie tussen circa 10 $\mu\text{g/l}$ (Hg^{2+} en Cd) en circa 50 $\mu\text{g/l}$ (Ni, Cr^{3+} , Pb, Cu, As, Se). Hieruit blijkt dat bij toepassing van precipitatie/filtratie voor met name Cd, Hg en Se en in mindere mate voor As geldt, dat de gewenste eindconcentraties niet worden gehaald (eindconcentraties zijn respectievelijk een factor 10, 10, 5 en 2.5 te hoog). In bijlage 7 wordt nader ingegaan op de verwijdering van Hg, Cd, As en Se.

Korrelreactor

De korrelreactor bestaat uit een wervelbed van zanddeeltjes, waarop zware metalen door kristallisatie uit een waterige oplossing worden verwijderd. Door toevoeging van bijvoorbeeld een carbonaathoudende vloeistof wordt een oververzadiging bereikt van het af te scheiden metaalcarbonaat. Door de aangroei van de zandkorrels worden deze zwaarder, zakken uit en kunnen onder uit de reactor worden afgetapt. Het uitkristalliseren van zware metalen kan in principe ook in de vorm van andere metaalzouten zoals sulfiden plaatsvinden. Gebruikelijk is echter om de metalen als kristallijn metaalcarbonaat of metaalhydroxycarbonaat af te scheiden.

In de praktijk wordt de korrelreactor toegepast voor de centrale ontharding van drinkwater. Een recente ontwikkeling is de verwijdering van fosfaat uit huishoudelijk afvalwater. Met de korrelreactor kunnen niet alle metaalionen worden verwijderd. Bijvoorbeeld chroom kan niet als een kristallijn zout worden verwijderd. De aanwezigheid van ijzer of bepaalde organische stoffen (complexvormers) kan het kristallisatieproces verstoren. De toepassing van de korrelreactor voor de verwijdering van de zware metalen in het KV-afvalwater lijkt gezien de samenstelling van het water en de lage concentraties minder geschikt. De korrelreactor is beter geschikt voor hogere concentraties (10 mg/l tot 100 g/l). De eindconcentratie is afhankelijk van de beginconcentratie, maar zal in de praktijk niet veel lager dan circa 1 mg/l bedragen.

Zandfiltratie en Ultra-/microfiltratie

Voor de afscheiding van opgeloste metalen moeten deze eerst worden geprecipiteerd (zie precipitatie). Bij gebruik van UF/MF zijn lagere eindconcentraties haalbaar dan bij gebruik van zandfilters. Toepassing van UF en MF voor de verwijdering van zware metalen uit afvalwater na precipitatie vindt onder andere plaats in de galvanische industrie, voor het zuiveren van Cr-houdend, Cu-houdend en een combinatie van Cu-, Sn- en Ni-houdend afvalwater [81]. In [37] wordt een overzicht gegeven van haalbare eindconcentraties van diverse metalen (zie ook onder precipitatie).

Membraanfiltratie

Voor de verwijdering van opgeloste metaalionen kan omgekeerde osmose worden toegepast. Bij toepassing van omgekeerde osmose zullen ook andere stoffen, zoals zouten en organische verbindingen worden verwijderd (zie 5.3). Eindconcentraties < 1 mg/l zijn goed haalbaar. In [37] wordt een overzicht gegeven van membraanretenties voor metaalionen.

Behalve omgekeerde osmose is in principe ook electrodialyse toepasbaar als membraanfiltratietechniek. Voor de verwijdering van de relatief lage concentraties zware metalen is electrodialyse uit economisch oogpunt minder aantrekkelijk.

Ionenwisseling

Bij ionenwisseling worden ionen aan een adsorbens gebonden, meestal is dit een microporeuze of macroporeuze hars. Als de ionenwisselaar beladen is, worden de ionen met een regeneratiemiddel, meestal een zuur of een base, van de ionenwisselaar verwijderd. Er is onderscheid te maken tussen kation- en anionwisselaars. De kationwisselaars kunnen de meeste zware metalen binden; de anionwisselaars zijn in staat om negatieve ionen, waaronder metaalcomplexen vast te leggen. Er wordt onderscheid gemaakt tussen sterk- en zwakzure kationwisselaars, en sterk- en zwak-basische anionwisselaars.

Daarnaast bestaan er zogenaamde selectieve ionenwisselaars, meestal zijn dit chelaatvormende harsen. Belangrijk bij de keuze van het type ionenwisselaar zijn de zuurgraad van de oplossing waaruit het metaal moet worden verwijderd, de lading van het metaalion (en de eventueel aanwezige complexen van het metaal) en de aanwezigheid van calcium of andere ionen die kunnen concurreren in de ionenwisseling. De meest toegepaste ionenwisselaars zijn namelijk beperkt selectief. Naast metaalionen zullen ook andere ionen worden afgevangen (onder andere Ca-ionen). Ionenwisseling is vooral geschikt voor water met lage metaalconcentraties: globaal <500 mg/l. Bij hogere concentraties is de standtijd beperkt, wat leidt tot hoge regeneratiekosten (c.q. hoog chemicaliënverbruik).

De eindconcentratie in de gezuiverde stroom kan erg laag zijn (<<1 mg/l).

Ionenwisselaars worden meestal uitgevoerd als vast-bedreactoren. Belangrijkste toepassing in de praktijk is de ontharding en demineralisatie van leidingwater ten behoeve van het gebruik als proceswater. Voor andere waterstromen geldt in het algemeen als eis dat het water geen organische stoffen bevat of dat deze vooraf worden verwijderd (bijvoorbeeld met een scavenger).

In de literatuur zijn enkele toepassingsmogelijkheden voor de verwijdering van metalen beschreven, onder andere in de galvanische industrie [81]. In [37] wordt onder andere melding gemaakt van een proces voor de verwijdering van kwik uit afvalwater. In de laatste procestap wordt

gebruik gemaakt van ionenwisseling op basis van een selectieve kation-wisselaar.

In de praktijk worden ionenwisselaars niet of nauwelijks toegepast als techniek voor de verwijdering van (hogere concentraties aan) metalen uit afvalwater. Wel vindt toepassing plaats als polishingtechniek bij andere technieken [37].

Kooladsorptie

Adsorptie wordt met name toegepast voor de verwijdering van organische verbindingen uit afvalwater. Toepassing voor de verwijdering van anorganische verbindingen is beperkt wegens de geringe adsorptiecapaciteit van de toegepaste adsorbentia ten aanzien van deze verbindingen. Desondanks blijkt het mogelijk enkele anorganische verbindingen, zoals sommige metaalverbindingen waaronder organometaalverbindingen en cyanideverbindingen door adsorptie te verwijderen.

Als adsorbentia wordt veelal actieve kool gebruikt. De mate waarin adsorptie van metalen plaatsvindt, wordt bepaald door een aantal parameters; de belangrijkste hiervan is de pH. De toepassing van actieve koolfiltratie als techniek voor de behandeling van metaalhoudend afvalwater is tot op praktijkschaal gedemonstreerd.

In de praktijk wordt echter niet of nauwelijk gebruik gemaakt van actieve koolinstallaties voor de verwijdering van metalen en/of cyanide bevattend afvalwater [37]. Wel wordt in de literatuur melding gemaakt van enkele onderzoeken, waarin de toepasbaarheid van actieve kool voor metaalverwijdering experimenteel is onderzocht. De resultaten met betrekking tot de verwijdering van arseen, cadmium, chroom en kwik zijn matig [37].

Indampen

Verwijdering van zware metalen uit een afvalwaterstroom kan in principe ook door middel van indampen plaatsvinden. Toepassing van indampen vindt onder andere plaats in de galvanische industrie, voor het concentreren van de uitsleep van nikkel- en chroombaden [81].

Indamping is bij voorkeur geschikt voor lage debieten en hoge concentraties.

Bij toepassing van indamping, bijvoorbeeld als ontzoutingstechniek (zie 5.3), komen de metalen in het concentraat terecht. De gezuiverde stroom, het condensaat, zal nauwelijks nog metalen bevatten. Uitzondering hierop is kwik. Vanwege zijn vluchtigheid kan een deel van het kwik vervluchtigen (in het bijzonder metallisch kwik) en in het condensaat terecht komen.

Magnetische Scheiding (inclusief Hoge Gradiënt Magnetische Separatie, HGMS)

Met behulp van een sterk magnetisch veld kunnen magnetische of magnetiseerbare deeltjes worden verwijderd uit een afvalwaterstroom. Niet-magnetische deeltjes kunnen slechts worden verwijderd door ze in een voorbehandelingsstap met polyelectrolyten te binden aan een ent van bijvoorbeeld magnetietdeeltjes. Alleen ferromagnetische (onder andere metallisch Fe, Co en Ni), ferrimagnetische (zink- en koperferriet en magnetiet) en paramagnetische deeltjes (onder andere Ti, V, Cr, Mn) ondervinden een aantrekkingskracht in een magneetveld.

Diamagnetische deeltjes (Zn, Sn, Pb, Hg, Cd, As en hun verbindingen) worden niet verwijderd.

Voor de meeste in het KV-afvalwater aanwezige zware metalen geldt, dat de magnetiseerbaarheid dermate gering is, dat toevoeging van een magnetisch 'entmateriaal' noodzakelijk zal zijn om de verontreinigingen te kunnen verwijderen. Het verwijderingsrendement van zware metalen is sterk afhankelijk van de wijze waarop deze in het afvalwater voorkomen (opgelost of in deeltjesvorm) en de mate waarin ze door het magnetisch entmateriaal worden afgevangen. Dit is per metaalsoort verschillend. Gezien de gewenste eindconcentraties aan zware metalen in het gezuiverde afvalwater ($\mu\text{g/l}$ -niveau) lijkt toepassing van magnetische separatie vooralsnog niet reëel.

In de literatuur zijn enkele voorbeelden beschreven van praktijkinstallaties voor de behandeling van afvalwater, onder andere in de staalindustrie en in elektriciteitscentrales. De belangrijkste te ver-

wijderen verontreinigingen zijn daarbij ijzeroxyden en mangaanoxyde. Veel toepassingen van magnetische separatie verkeren nog in een ontwikkelingsstadium [64].

Extractie

In principe kunnen met solvent extractie toxische verbindingen uit afvalwater worden verwijderd. Extractie is, met het oog op de terugwinning uit de solvent en de in het water voorkomende nevenverontreinigingen, met name interessant in geval van hoge concentraties metalen. In de mijnindustrie wordt solvent extractie van metaalzouten uit waterige afvalstromen toegepast, onder andere voor de terugwinning van Cu, Ni, en Co. Toepassing van extractie als behandeling van afvalwater vindt niet of nauwelijks plaats [37].

5.9 Beoordeling en selectie van afvalwaterbehandelingstechnieken

In de voorgaande paragrafen is voor de afzonderlijke verontreinigingen aangegeven welke technieken in principe zijn toe te passen voor de verwijdering van de betreffende verontreiniging. In deze paragraaf worden de verschillende technieken kwalitatief beoordeeld, teneinde de verschillende opties op de meest relevante beoordelingsaspecten onderling te kunnen vergelijken. De beoordeling vindt plaats aan de hand van de volgende criteria:

- a. Het kunnen voldoen aan de lozingseisen, zoals aangegeven in hoofdstuk 4. Dit geldt in het bijzonder voor de stofcomponent(en) die de betrokken techniek/methode wordt geacht te verwijderen.
- b. Een voldoende flexibiliteit, teneinde optredende variaties in samenstelling en debiet van het afvalwater afdoende te kunnen opvangen. Ook is hier de technische betrouwbaarheid c.q. storingsgevoeligheid onder geschaard. Een hoge betrouwbaarheid is van groot belang bij electriciteitscentrales.
- c. Secundaire emissies naar de lucht, bodem en het water, alsmede de vrijkomende afvalstoffen.

- d. Kosten, in vergelijking met technieken (of combinaties van technieken) die eenzelfde verwijderingskarakteristiek hebben.
- e. Inpasbaarheid; hieronder wordt in het bijzonder de inpasbaarheid in het KV-proces zelf verstaan, alsmede de aansluiting met op dit moment aanwezige ervaring bij kolengestookte centrales inzake waterzuivering.
- f. Stand der techniek; het al dan niet op praktijkschaal voldoende bewezen zijn van de betrokken techniek/methode.
- g. Veiligheid, voor zowel de omgeving als de betrokken medewerkers.

De resultaten van deze beoordeling worden gepresenteerd in de vorm van een matrix, zie tabel 5. De beoordeling van een techniek met betrekking tot de verschillende criteria komt tot uitdrukking door het toekennen van een van de volgende vijf scores:

'-'	(negatieve score)	relatief ongunstige beoordeling
'-/0'	(negatief-neutraal),	↓
'0'	(neutrale score),	
'0/+'	(neutraal-positief),	
'+'	(positieve score)	relatief gunstige beoordeling

In een aantal gevallen is het moeilijk om op basis van de beschikbare informatie over een techniek tot een afgewogen oordeel met betrekking tot een bepaald criterium te komen. Met behulp van een ? achter de score is aangegeven bij welke beoordelingen zich dit voordeed.

Uit de resultaten van de criteria-analyse volgt dat voor de afzonderlijke verbindingen in het KV-afvalwater de technieken (of combinaties van technieken) zoals genoemd in tabel 5.8 als meest aantrekkelijk uit de bus komen (hoogste score).

Bij het vaststellen van deze lijst is aan de verschillende beoordelingscriteria een evenzware gewichtsfactor toegekend. Slechts in het geval dat meerdere technieken ongeveer evengoed scoren, is een nadere selectie

uitgevoerd waarbij de criteria met betrekking tot haalbare eindconcentraties, secundaire emissies, kosten en flexibiliteit (i.e. de criteria a tot en met d) een wat zwaarder gewicht toegekend hebben gekregen dan de overige.

Voor de goede orde moet worden opgemerkt dat het hier om een eerste kwalitatieve beoordeling van de afzonderlijke technieken gaat. Er is niet rekening gehouden met de mogelijkheid dat met één en dezelfde techniek meerdere verbindingen kunnen worden verwijderd. Dit komt aan de orde bij het koppelen van de diverse technieken tot mogelijke waterbehandelingsprocessen voor het KV-afvalwater (zie hoofdstuk 6).

Tabel 5 Criteria-analyse van de verschillende
waterbehandelingstechnieken/processen

Tabel 5.1 Zwevende stof

Techniek Criteria	Coagulatie/flocculatie gevolgd door:			
	Sedimentatie	Sedimentatie + zandfilter	Sedimentatie + microfiltratie	Flotatie
Lozingseisen	-	0	+	0
Kosten	+	+	0	0/+
Flexibiliteit/ betrouwbaarheid	-/0	+	0/+	0
Sec. emissies	0	0	0/+	0
Inpasbaarheid	+	+	+	0/+
Stand der techniek	+	+	0	+
Veiligheid	+	+	+	+

- + = relatief gunstige beoordeling
 0 = neutrale beoordeling
 - = relatief ongunstige beoordeling

Tabel 5.2 Chloride/fluoride

Techniek Criteria	Cl ⁻ /F ⁻						F ⁻	
	Omgekeerde Osmose	Ionen- wisseling	Indampen	Vriescon- centreren	Electro- dialyse	Bipolaire membranen	CaF ₂ - precipitatie + filtratie	alumpre- cipitatie + filtratie
Lozingseisen	+	+	+	+	+	+	-	0
Kosten	0	-/0	-/0 1)	-/0	-/0	-	0	-
Flexibiliteit/ betrouwbaarheid	0/+	+	+	0	0	-/0	-/0	0/+
Sec. emissies	0	-	0	0	+ 2)	+ 2)	-	-
Inpasbaarheid	0	0	+	-	0	0	0	0
Stand der techniek	+	+	+	-/0	0	-	+	0
Veiligheid	+	0/+	+	0	+	0	+	+

1) Eventueel gebruik afvalwarmte STEG-installatie

2) Hergebruik zuur/base

+ = relatief gunstige beoordeling
 0 = neutrale beoordeling
 - = relatief ongunstige beoordeling

Tabel 5.3 Cyanide (deels Fe complex) en thiocynaat

Techniek Criteria	Chemische oxydatie 4)		Omzetting tot CNS- (polysul- fide) 5)	FeSO ₄ -preci- pitatie 5)		Biolo- gische oxydatie	Elek- tro- chemisch	Omge- keerde osmose	Ionen- wisseling
	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /UV		+ micro- filtratie	+ fil- tratie				
Lozingseisen	0 6)	0 6)	-/0?	0	0	0 6)	-	0	0
Kosten	0	0	+	0	0	0	0	0	-/0
Flexibiliteit/ betrouwbaarheid	0	0	-	0?	-	0	-	+	-
Sec. emissies	+	+	0	-	-	0	0/+	-	-
Inpasbaarheid	0	0	-/0?	0	0	-	-	0	0
Stand der techniek	+	+	-	-	0	0	-	0	0
Veiligheid	-	-	0	0	0	-/0	-/0	0	+

4) Alternatieve oxidatiemiddelen: bleekloog en Carozuur (H₂SO₅)

5) Techniek alleen geschikt voor CN-verwijdering

6) Geldt niet voor gecomplexeerde cyanides; hiervoor een '-' lezen

+ = relatief gunstige beoordeling

0 = neutrale beoordeling

- = relatief ongunstige beoordeling

Tabel 5.4 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's)

Techniek Criteria	Coagultie/ flocculatie + filtratie	Kool- adsorptie	Biolo- gische oxydatie	Chemische oxydatie
Lozingseisen	0	+	0	0
Kosten	+	0	0	0
Flexibiliteit/ betrouwbaarheid	+	0	0	0
Sec. emissies	0	0	0	+
Inpasbaarheid	+	0	-	0
Stand der techniek	+	+	+	0
Veiligheid	+	+	+	-

+ = relatief gunstige beoordeling
 0 = neutrale beoordeling
 - = relatief ongunstige beoordeling

Tabel 5.5 Formiaat (CZV)

Techniek Criteria	Biolo- gische oxydatie	Kool- adsorptie + regeneratie	Omgekeerde osmose
Lozingseisen	0	0?	+
Kosten	0	0	0
Flexibiliteit/ betrouwbaarheid	0	0	0/+
Sec. emissies	0	0	0
Inpasbaarheid	-	0	0
Stand der techniek	+	+	+
Veiligheid	+	+	+

+ = relatief gunstige beoordeling
 0 = neutrale beoordeling
 - = relatief ongunstige beoordeling

Tabel 5.6 Totaal stikstof ($\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$)

Techniek Criteria	Biologische nitrificatie/ denitrificatie	Ionen- wisseling	Omgekeerde osmose ⁷⁾	Electro- dialyse ⁷⁾
Lozingseisen	0	+	+	+
Kosten	0	0	0	-/0
Flexibiliteit/ betrouwbaarheid	-/0	+	0/+	0
Sec. emissies	0	-	0	0
Inpasbaarheid	-	+	0	0
Stand der techniek	+	0	+	0
Veiligheid	+	+	+	+

⁷⁾ Geldt alleen voor verwijdering van nitraat

- + = relatief gunstige beoordeling
- 0 = neutrale beoordeling
- = relatief ongunstige beoordeling

Tabel 5.7 Metalen, metalloïden, ijzer

Techniek Criteria	Precipitatie/ flocculatie (sulfide)		Copreci- pitatie (pH=9) + zand- filtratie	Omge- keerde osmose	Magnetische separatie/ hoge gradient magnetische separatie + (ferriet add.)	Korrel- reactor	Ionen- wisse- ling	Kool- adsorptie	In- dampen	Electro- dialyse
	+ zand- filtratie	+ ultra- filtratie/ microfil- tratie								
Lozingseisen	0 8)	+ 8)	0	+	-	-	0	-	+	+
Kosten	0	0	+	+	+	0	0	0	-/0 ⁹⁾	-
Flexibiliteit/ betrouwbaarheid	0	0/+	0	0	0	0	-/0	-/0	+	0
Sec. emissies	0/+	0	0	0	0	0	-	0	0	0
Inpasbaarheid	+	0/+	+	0	-	-	+	0	+	0
Stand der techniek	+	0	+	0	-	0	+	0	+	0
Veiligheid	+	0/+	+	+	+	+	+	+	+	+

8) Voor Cd, Hg, Se en As geldt dat de gewenste eindconcentraties niet worden gehaald

9) Eventueel gebruik afvalwarmte STEG-installatie

+ = relatief gunstige beoordeling
 0 = neutrale beoordeling
 - = relatief ongunstige beoordeling

Tabel 5.8 Samenvattend overzicht meest kansrijke technieken

Verwijdering van:	Technieken
Suspended solids	Coagulatie/flocculatie + zandfiltratie of Membraanfiltratie
Cl^-/F^-	Indampen Omgekeerde osmose
CN^- (vrij cyanide) en CNS^-	Chemische oxydatie Biologische oxydatie Omgekeerde osmose
Complex CN	Omgekeerde osmose Precipitatie + filtratie en/of ionenwisseling
PAK	Coagulatie/flocculatie + filtratie Kooladsorptie
Formiaat	Biologische oxydatie Omgekeerde osmose
$\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$	Biologische nitrificatie/denitrificatie (+ ionenwisseling als polishing) Omgekeerde osmose
Zware metalen	Precipitatie/flocculatie + zandfiltratie of membraanfiltratie Omgekeerde osmose Indampen

6. BEHANDELING VAN HOOFDAFVALWATERSTROMEN; TECHNISCHE EVALUATIE EN BASISSCHEMA'S VOOR AFVALWATERBEHANDELING

6.1 Algemeen

De belangrijkste afvalwaterstroom van een KV/STEG-installatie is het procesafvalwater dat ontstaat bij het koelen en wassen van het synthese-gas. Dit afvalwater wordt daarom ook wel specifiek aangeduid met KV-afvalwater. Een geïntegreerd afvalwaterbehandelingsstelsel zal met name afgestemd moeten zijn op de reiniging van deze afvalwaterstroom. Naast het KV-afvalwater komt nog een aantal andere afvalwaterstromen vrij, te weten:

- drainwater kolenopslag;
- spuiwater stoom/watercircuit;
- regeneraat demiwaterinstallatie.

In de volgende paragrafen zal voor deze 4 hoofdstromen worden aangegeven met behulp van welke reinigingstechnieken/processchema's deze kunnen worden gezuiverd. In hoofdstuk 5 heeft een eerste selectie van afzonderlijke technieken plaatsgevonden. De in dit hoofdstuk te presenteren waterbehandelingsprocessen zijn gebaseerd op de technieken die in paragraaf 5.9 als aantrekkelijk c.q. het meest kansrijk zijn beoordeeld. Voor zover van toepassing zal worden aangegeven of de verschillende waterstromen al dan niet na zuivering kunnen worden hergebruikt.

In paragraaf 6.6 worden de reinigingsmethoden van de verschillende waterstromen tenslotte geïntegreerd tot basis processchema's voor afvalwaterbehandelingssystemen ten behoeve van de totale afvalwaterstroom uit een kolenvergassingscomplex (met uitzondering van het afvalwater van huishoudelijke aard).

6.2 Drainwater kolenopslag

Het op de kolen vallend hemelwater zal voor een deel in de kolenberg dringen en voor een deel afstromen. In de kolen aanwezige metalen en PAK's kunnen uitspoelen en in het drainwater terecht komen. Het drainwater dient derhalve gecontroleerd te worden opgevangen.

De hoeveelheid drainwater bedraagt gemiddeld 15 m³ per dag. De belangrijkste verontreinigingen zijn sulfaat (1750 tot 7000 mg/l), chloride (5 tot 1000 mg/l), zware metalen (µg/l-niveau) en PAK's (<0,06 mg/l).

De hoeveelheid percolatie- en afloopwater van een kolenopslag bedraagt te zamen circa 2000 m³ per jaar per hectare. Na verwijdering van de onoplosbare bestanddelen (700 à 2300 mg/l SS) heeft het water alleen een verhoogd sulfaatgehalte (1,5 à 2 g/l) en chloridegehalte (tot circa 400 mg/l). De overige verontreinigingen zijn zeer gering (tienden van µg/l) [2].

Het drainwater kan worden (her)gebruikt als sproeiwater op de kolenopslag ter voorkoming van stof. De aanleg van een buffer met een capaciteit van minimaal circa 1000 m³ is in dat geval gewenst. In de buffer kan dan tevens een deel van de onoplosbare bestanddelen bezinken. De buffer kan in principe ook onder de kolenopslag zelf worden gecreëerd door een voldoende hoge omwalling en eventueel een zand- en grindbed aan te leggen. Indien een volledig hergebruik van het drainwater in zeer natte perioden (perioden met relatief grote neerslagoverschotten) niet mogelijk is, kan het surplus van deze afvalwaterstroom in principe te zamen met het KV-afvalwater worden behandeld; naar verwachting zal het dan af te voeren debiet ten hoogste circa 200 m³ per dag bedragen.

6.3 Spuiwater stoom/watercircuit

De spuiwaterhoeveelheid bedraagt 200 m³ per dag. De verontreinigingen in het spuiwater zijn zeer gering (zie hoofdstuk 3). De lozing van deze afvalwaterstroom op het oppervlaktewater lijkt, gezien de lozingseisen, zonder vergaande zuivering mogelijk te zijn. Alleen ten aanzien van de concentraties Cu en Fe dient in principe een beperkte zuivering te worden uitgevoerd. Om aan de lozingseisen met betrekking tot Cu en Fe te voldoen zou het afvalwater kunnen worden behandeld in een beluchtingsunit gevolgd door een zandfilter. Dit kan in principe in een separate afvalwaterbehandelingsinstallatie geschieden.

Gezien de kwaliteit van het spuiwater verdient het aanbeveling de mogelijkheden voor hergebruik na te gaan, alvorens tot lozing te besluiten. Een belangrijke mogelijkheid lijkt hergebruik als voedingwater voor de demiwaterinstallatie.

6.4 Regeneraat demiwaterinstallatie

Uitgangspunt van de studie is dat voor de bereiding van ketelvoedingwater ionenwisselaars worden toegepast. Deze worden regelmatig gerege-ner-eerd, waarbij grote hoeveelheden zuur en loog worden gebruikt. Er moet rekening worden gehouden met een hoeveelheid regeneraat van 150 m³ per dag. Naast zouten (chlorideconcentratie: 9000 mg/l; sulfaatconcentratie: 2000 mg/l) kan het regeneraat nitraat (5 à 1000 mg/l) en ammonium bevatten (200 mg/l).

Met betrekking tot de behandeling van deze afvalwaterstroom kan worden aangenomen dat bij lozing op binnenwateren zowel de zouten (Cl⁻ en SO₄²⁻) als totaal-N moeten worden verwijderd en bij lozing op zee alleen totaal-N, voor zover hiervan concentraties boven circa 10 mg/l N zijn te verwachten.

Voor de verwijdering van zouten en van totaal-N kan in principe gebruik worden gemaakt van dezelfde technieken, namelijk van omgekeerde osmose en/of indampen. Deze technieken zijn in hoofdstuk 5 als meest aantrekkelijke ontzoutingstechnieken aangeduid.

Voor alléén nitraatverwijdering (c.q. totaal-N) komen vooral omgekeerde osmose en biologische nitrificatie/denitrificatie in aanmerking.

Bij toepassing van omgekeerde osmose zijn de zout- en nitraatconcentraties in het permeaat een factor 20 tot 50 lager dan in het influent (retentie respectievelijk 95 en 98%). Wel moet worden opgemerkt dat NH₃ minder goed zal worden verwijderd dan nitraat en zouten, tenzij het water wordt aangezuurd tot ongeveer pH = 5 of lager.

Het concentraat dat bij hoge druk omgekeerde osmose ontstaat, bevat circa 10% TDS. De volumereductie is dan ongeveer 85%.

Met omgekeerde osmose is in principe een voldoende laag TDS-gehalte en nitraatgehalte haalbaar. Om echter aan de lozingseisen te kunnen voldoen zal het waarschijnlijk noodzakelijk zijn om gebruik te maken van een twee-trapsinstallatie. Eventueel kan een 1-traps installatie in combinatie met een ionenwisseling als polishingstap worden overwogen, maar door de hybride uitvoeringsvorm is dit alternatief waarschijnlijk minder aantrekkelijk. De concentraatstroom die bij omgekeerde osmose ontstaat (circa 20 m³/dag) kan desgewenst door middel van indampen verder worden geconcentreerd.

Bij het indampen dient er rekening mee te worden gehouden dat een groot deel van het ammoniak in het condensaat terecht kan komen, tenzij de vloeistof licht aangezuurd is. Bij volledige indamping ontstaat een TDS-reststroom van maximaal 2700 kg per dag.

In het geval er alleen sprake is van een totaal-N lozingseis, komt naast omgekeerde osmose tevens biologische nitrificatie/denitrificatie in aanmerking als een mogelijke behandelingstechniek. Wel moet worden vermeld dat het zoutgehalte waarschijnlijk te hoog is voor een onverdunde behandeling van het regeneraat in een biologisch systeem. Boven zoutconcentraties van circa 3 g/l is het namelijk dubieus of een biologische zuivering nog goed zal functioneren. Een biologische behandeling van het regeneraat is dus alleen mogelijk als vooraf het zoutgehalte wordt verlaagd. Het zoutgehalte kan worden verlaagd door het regeneraat niet separaat te behandelen, maar in combinatie met het minder zout bevattende procesafvalwater (bijvoorbeeld water van huishoudelijke aard). Een andere mogelijkheid is om voor de demiwaterbereiding in plaats ionenwisselaars te kiezen voor een installatie op basis van omgekeerde osmose. Het bij toepassing van omgekeerde osmose vrijkomende concentraat heeft een veel lagere zoutconcentratie dan het regeneraat van een ionenwisselaar (zoutconcentratie <1 g/l). Bovendien is de zoutvracht slechts 40 à 50% van de zoutvracht in geval van demiwaterbereiding met ionenwisseling.

6.5 KV-procesafvalwater

6.5.1 Inleiding

In hoofdstuk 3 is al aangegeven dat het bij de twee beschouwde stofwolkprocessen vrijkomende KV-afvalwater zowel qua samenstelling als hoeveelheid verschilt. In tabel 6 wordt een overzicht gegeven van de hoeveelheid en samenstelling van het KV-afvalwater van beide stofwolkprocessen. Voor wat betreft de samenstellingen moet worden opgemerkt dat in tabel 6 alleen de belangrijkste verontreinigingen opgenomen. In deze tabel zijn ook de effluenteisen opgenomen in geval van lozing op binnenwateren (met chloride-eis).

Tabel 6 Debietsen van en hoofdcomponenten in KV-afvalwater

	stofwolkvergassingsproces		Effluent-eisen ** (mg/l)
	droge kolenvoeding	slurryvoeding	
Flow (m ³ /dag)	70-950	200-2700	
Verontreiniging (mg/l):			
TDS	500-20000	1000-7000	
SS	100-500	100-500	5
Cl ⁻	500-10000	200-3500	100
F ⁻	10-50	10-50	1.5
S totaal	20-1000 (< 20)*	20-1000 (< 20)*	
N totaal (NH ₄ ⁺)	100-3000 (< 50)*	300-3000 (< 50)*	10
CN totaal	1-50 (< 50)*	1-50 (< 50)*	0,05
CNS ⁻	10-100	10-100	
COOH ⁻	-	500-3000	?
CZV	-	400-1000	10
zware metalen			
- As	0,05-0,5	0,05-0,5	0,02
- Se	0,01-0,5	0,01-0,5	0,01
- Hg	0,01-0,5	0,01-0,5	0,001
- Cd	0,01-0,05	0,01-0,05	0,001
- Cu	0,01-0,1	0,01-0,1	0,02
- Pb	0,01-1	0,01-1	0,03
- Zn	0,01-2	0,01-2	0,050
- Ni	0,01-4	0,01-4	0,015
- Cr	0,01-0,1	0,01-0,1	0,015
- Fe	0-50	0-50	0,3

* = na stoomstripsysteem

** = lozingseisen voor binnenwateren

De bij het droge kolenproces vrijkomende KV-afvalwaterhoeveelheid is circa een factor 3 lager dan de hoeveelheid die bij het kolen/slurryproces vrijkomt. De belangrijkste reden hiervoor is dat bij het kolen/slurryproces het chloridegehalte van het KV-afvalwater maximaal 3.500 mg/l mag bedragen en bij het droge kolenproces maximaal 10.000 mg/l. De debietvariatie is een gevolg van de variatie in het chloride-gehalte van de diverse koolsoorten die kunnen worden gebruikt. Een ander belangrijk verschil tussen beide KV-afvalwaterstromen is de CZV-waarde. Het KV-procesafvalwater bevat in geval van een kolen/slurryvoeding een relatief hoge concentratie formiaat (HCOOH), in tegenstelling tot een proces met droge kolenvoeding. Het aanwezige formiaat bepaalt in hoofdzaak de opgegeven CZV-waarde van het afvalwater.

De te verwachten concentraties aan zware metalen in beide KV-afvalwaterstromen zullen eveneens afhankelijk zijn van het waterdebiet en de concentraties in de kolen. De ranges voor de vermelde metalen zijn voor beide KV-processen identiek gekozen, omdat ten opzichte van de andere stoffen zeer grote spreidingen kunnen voorkomen (tot meer dan 2 orde-grootten).

De verontreinigingen in het KV-afvalwater kunnen worden gegroepeerd als in tabel 7; hierin zijn tevens de lozingseisen (met chloride-eis) vermeld in de vorm van de maximaal vereiste verwijderingspercentages.

Tabel 7 Gestelde eisen aan de lozing van KV-procesafvalwater
(vereiste verwijderingsrendementen)

Stofgroep	Lozingseis	Toepassing but/bbt* (c.q. >90% verwijdering)
. suspended solids	99%	
. zouten	98%	
. totaal-N	>99%	ja
. CN en CNS	>99%	ja
. formiaat (CZV)	>99%	
. zware metalen		ja
- Fe, Hg en Ni	>99%	
- Pb, Cd, Se, Zn	98%	
- Cr	85%	(>90%)
- Cu	80%	(>90%)

* Best Uitvoerbare Technieken en Best Bestaande Technieken

Een waterbehandelingsproces voor het KV-afvalwater zal moeten bestaan uit een aantal technieken die op een zodanige wijze zijn gekoppeld, dat alle verontreinigingen tot het gewenste eindniveau worden verwijderd, terwijl andere aspecten zoals flexibiliteit, secundaire emissies, kosten en dergelijke zo gunstig mogelijk dienen te zijn (zie ook de criteria-analyse in 5.9).

Bij het opstellen van de behandelingsrouten is uitgegaan van de twee hoofdsituaties inzake de lozingseisen:

- 1) met een stringente lozingseis voor chloride, en
- 2) geen eis met betrekking tot chloridelozing (lozing op zee).

Daarnaast is onderscheid gemaakt tussen het KV-afvalwater van een proces met droge kolenvoeding en een proces met een kolen/slurryvoeding.

6.5.2 Behandelingsprocessen in geval van lozingseis voor chloride

In het geval het chloride uit het afvalwater dient te worden verwijderd, komen als meest aantrekkelijke ontzoutingstechnieken omgekeerde osmose en indampen in aanmerking. Alternatieve technieken zoals electrodialyse en vriesconcentrering zijn mogelijk interessant als deelproces, maar

moeten momenteel nog als te duur en/of te weinig ontwikkeld worden beschouwd om het conventionele alternatief (bijvoorbeeld indampen) geheel te vervangen c.q. onnodig te maken.

Indien wordt gekozen voor indampen is het uit kosten oogpunt vermoedelijk aantrekkelijk om het KV-afvalwater vooraf in een omgekeerde osmose-unit te concentreren (zie paragraaf 7.2).

Onder inzet van (hoge druk) omgekeerde osmose kan de afvalwaterstroom worden geconcentreerd tot een TDS-gehalte van maximaal circa 10%. De te bereiken volumereductie bedraagt dan circa 85%. Het concentraat (hoeveelheid maximaal circa 200 m³/d) kan in een indampproces verder worden geconcentreerd. Een optie is hierbij om voorafgaand aan het indampen het zoutconcentraat verder te concentreren met behulp van vriesconcentreren of het concentraat te behandelen met behulp van bipolaire membranen in plaats van indampen.

De zoutconcentratie in het permeaat van een omgekeerde osmose installatie is een factor 20 tot 50 lager dan in het influent (retentie respectievelijk 95 en 98%). Dit komt overeen met een zoutconcentratie van circa 70 mg/l bij toepassing op het KV-afvalwater van het slurryproces en 200 mg/l voor het droge-kolenproces. Voor het laatste proces is derhalve een 2-traps omgekeerde osmose unit gewenst om de lozingseis voor chloride te halen. Naast zouten worden ook andere van belang zijnde verbindingen zoals cyanide, cyanaat, formiaat, zware metalen en totaal-N verwijderd. Deze stoffen komen dus eveneens in het concentraat terecht. De concentraties van deze verbindingen in het permeaat zullen, met uitzondering van NH₃, vermoedelijk gemiddeld een factor 20 tot 50 lager zijn dan in het KV-afvalwater. Met betrekking tot NH₃ moet worden opgemerkt dat NH₃ niet goed zal worden verwijderd, tenzij het water wordt aangezuurd (pH <6). Een zeer lage pH-waarde (pH <3) kan echter consequenties hebben in verband met het mogelijk vrijkomen van blauwzuur.

Afhankelijk van de bestemming van het permeaat (circa 800 m³/d bij het droge-kolenproces en 2500 m³/d bij het slurryproces) kan een verdere verlaging van de verontreinigingen gewenst zijn. Het permeaat kan mogelijk voor een deel worden hergebruikt als voeding voor de vergasser of het stoom/watercircuit. In geval van lozing zal in verband met de

lozingseisen een verdere verlaging van de concentraties van bepaalde verontreinigingen vereist zijn. Het permeaat kan bijvoorbeeld in een tweede omgekeerde osmose installatie (2-traps installatie) worden behandeld. Indien een verdere verlaging van de NH_3 -concentratie is vereist, kan toepassing van een selectieve ionenwisselaar als polishingstap worden overwogen. Ook zou een ionenwisselaar als polishingtechniek kunnen worden toegepast voor de verwijdering van vrij cyanide. Overigens kan worden verwacht dat dit niet nodig zal zijn indien de pH-waarde van het water hoger dan 9,5 wordt ingesteld (dit is echter niet gunstig voor de ammoniakafscheiding), het cyanide is of wordt gecomplexeerd met ijzerzouten of vooraf wordt verwijderd (precipitatie, bijvoorbeeld te zamen met de afscheiding van zwevende deeltjes).

De aanwezigheid van deeltjes in het te behandelen water verstoren het proces van omgekeerde osmose. Bij toepassing van omgekeerde osmose moeten de zwevende deeltjes (suspended solids) dan ook in een voorbehandeling worden verwijderd. Voor de verwijdering van zwevende stof zijn coagulatie/flocculatie gevolgd door zand- of microfiltratie de meest aangewezen technieken. Het ontsane slib kan worden afgescheiden en ingedikt in een slibindikker. Na een slibindikker zal de slibstroom een droge stofgehalte hebben van circa 5%. De hoeveelheid nat slib bedraagt dan op basis van de tabellen 1 en 2 maximaal $10 \text{ m}^3/\text{d}$ bij het vergassen van droge kolen en maximaal $27 \text{ m}^3/\text{d}$ bij het vergassen van een kolen/waterslurry. Mogelijke afvoerrouen voor deze afvalstroom zijn:

- recyclen over de vergasser;
- sproeiwater bij kolenopslag;
- ontwateren + slib recyclen over vergasser;
- ontwateren + slibafvoer naar derden.

In hoeverre het slib uit de voorbehandeling kan worden teruggevoerd naar de vergasser, zonder een ongewenste ophoping van bepaalde stoffen in het vergassingssysteem te veroorzaken, is onbekend.

De slibstroom kan desgewenst verder ontwaterd worden met een filterpers of een zeefbandpers. Het hierbij ontstane filtraat kan worden teruggevoerd naar de waterbehandeling.

In geval van indampen ontstaat een reststoffenstroom met een hoeveelheid TDS van maximaal 19 ton/dag droge stof. Zonder voorafgaande verwijdering van cyanide en zware metalen kan deze reststroom in ieder geval op basis van de maximaal te verwachten concentratie aan cyanide onder de WCA vallen. Bij het slurryvoedingproces zijn ook de maximaal te verwachten concentraties aan arseen, seleen en kwik hoger dan de WCA-grens. Het zoutconcentraat uit het droge-kolenproces kan naar verwachting de WCA-waarden voor As, Se en Hg slechts overschrijden indien door het type kool een veel geringere hoeveelheid zouten vrijkomt, terwijl de concentraties As, Se en Hg in de kool relatief hoog zijn. In tabel 8 is de samenstelling van deze reststoffenstroom vermeld. Ter vergelijking is voor de zware metalen en cyanide tevens de WCA-grens vermeld.

Tabel 8 Samenstelling van de reststoffenstroom uit de indamper, op basis van 19 ton droge stof per dag en volledige opconcentrering van metalen en cyanide (géén afscheiding in een voorbehandelingsstap)

Component	stofwolkproces		WCA-grens (mg/kg)
	droge kolen	slurry	
TDS	19 ton/d	19 ton/d	
zware metalen (mg/kg ds)			
As	2,5-25	7-71	50
Se	0,5-25	1,4-71	50
Hg	0,5-25	1,4-71	50
Cd	0,5-2,5	1,4-7,1	50
Cu	0,5-5	1,4-14	5000
Pb	0,5-50	1,4-140	5000
Zn	0,5-100	1,4-290	50000
Ni	0,5-200	1,4-570	5000
Cr	0,5-5	1,4-14	50
Fe	0-2500	0-7100	-
cyanide 1)	550-7500	1500-21000	50

1) inclusief thio-cyanaat

Om een reststoffenprodukt te verkrijgen dat in ieder geval niet als chemisch afval wordt gekwalificeerd, moet dus minimaal een verwijdering van cyanide plaatsvinden. Een stap verder gaat het om in de voorbehandeling alle metalen en cyanide vergaand te verwijderen teneinde een reststoffenprodukt te verkrijgen dat in principe geschikt is voor laagwaardige toepassingen (bijvoorbeeld strooizouten). Uitgangspunt hierbij is om een reststoffenstroom te creëren met een zo klein mogelijke negatieve waarde of mogelijk zelfs een kleine positieve marktwaarde.

In het navolgende wordt een voorbehandeling beschreven die gericht is op dit laatste uitgangspunt, dat wil zeggen er wordt gestreeft naar een verwijdering van zwevend stof, alsmede een hoge mate van verwijdering van metalen en totaal-cyanide.

Voor een vergaande verwijdering van zware metalen zijn sulfideprecipitatie gevolgd door zandfiltratie of membraanfiltratie de meest aangewezen technieken. Daarnaast kunnen anionverbindingen, zoals arsenaat (AsO_4^{3-}), selenaat (SeO_4^{2-}), en metaalcomplexen worden verwijderd door coprecipitatie met Fe of door adsorptie aan het neerslag. De te bereiken eindconcentraties zijn in sterke mate afhankelijk van de kwaliteit van de vlokafscheiding. Eindconcentraties van <1 mg/l zijn alleen haalbaar als zeer hoge eisen aan de vlokafscheiding worden gesteld. Bij toepassing van sulfideprecipitatie/zandfiltratie zal voor met name Cd, Hg, Se en As gelden dat niet altijd kan worden voldaan aan een vergaande verwijdering van deze stoffen (en dus de gestelde lozingseisen).

In bijlage 7 worden suggesties gedaan om deze verontreinigingen afdoende uit het afvalwater te verwijderen, maar omdat niet duidelijk is in welke vorm de metalen precies in het water aanwezig zijn, is een eenduidige uitspraak over de meest geschikte behandelingsroute nog niet mogelijk. Wel zal in het algemeen aan de lozingseisen worden voldaan, indien het water na de voorbehandeling (precipitatie/filtratie) wordt behandeld met omgekeerde osmose en/of indamping ter verwijdering van opgeloste stoffen. Weliswaar is te verwachten dat de resulterende reststoffen (zouten) gecontamineerd zal zijn met Hg, As en Se, maar de concentraties zullen dankzij de precipitatie veel kleiner zijn dan die vermeld in tabel 8, zodat deze reststoffen op dit punt ver verwijderd blijven van de concentratiegrens uit de WCA.

Voor de verwijdering van cyanide en thiocynaat is chemische oxydatie in principe de meest aantrekkelijke techniek. Als oxydatiemiddel kan gebruik worden gemaakt van bijvoorbeeld ozon of Caro zuur. De effectiviteit van de oxydatie is sterk afhankelijk van de wijze waarop het cyanide aanwezig is. Oxydatie is het meest effectief voor het vrije cyanide. Complexgebonden cyanide wordt minder goed verwijderd. Dit geldt met name voor $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -complexen; deze worden zeer langzaam afgebroken. De complexgebonden cyanides zullen echter voor een groot deel worden verwijderd door coprecipitatie en coagulatie/flocculatie. Na een behandeling bestaande uit coagulatie/flocculatie, gevolgd door cyanide-oxydatie onder praktische haalbare procescondities, zal het cyanidegehalte van het afvalwater naar verwachting maximaal één of enkele mg/l bedragen. Deze concentratie is echter beduidend hoger dan de lozingsgrens van cyanide, die 0,05 mg/l bedraagt. Het resterende cyanide zal in een omgekeerde osmose unit worden verwijderd. Gestreeft moet worden naar een effectieve verwijdering van cyanide in de voorbehandeling, bij voorkeur tot een eindconcentratie beduidend onder 1 mg/l. Bij een concentratie in de voeding van de omgekeerde osmose installatie van 0,1 mg/l cyanide bedraagt het cyanidegehalte in de reststoffenstroom na indampen immers circa 5 mg/kg ds. Bij een concentratie van 1 mg/l in de voeding zou dit gehalte 50 mg/kg ds (WCA-grens) of meer kunnen bedragen. Het is momenteel niet geheel duidelijk of via voornoemde behandelingsmethode (coprecipitatie en oxydatie) een eindgehalte kleiner dan 1 mg/l totaal-CN te bereiken is.

Zo nodig kan een aanvullende polishing plaatsvinden met bijvoorbeeld ionenwisseling of een additionele oxydatie op een concentraatstroom; zie processchema 1 op pagina 85.

Er van uitgaande dat in een voorbehandeling zowel zwevend stof als zware metalen en cyanide vergaand worden verwijderd, ontstaat aldaar een slib dat in principe onder de WCA valt. De concentraties aan zware metalen en cyanide in dit slib zullen namelijk een factor 10 of meer hoger zijn dan de in tabel 8 vermelde concentraties aan zware metalen en cyanide in de reststoffenstroom. Het slib (totaal 500-1350 kg ds per dag) kan, na indikking en eventuele ontwatering, naar de vergasser worden teruggeleid

of als WCA-slib worden afgevoerd. Het filtraat kan worden teruggevoerd naar het begin van de waterzuivering.

Bij het indampen ontstaat naast een reststoffenstroom ook een hoeveelheid condensaat (maximum hoeveelheid bij droge kolen- en slurryproces circa 200 m³/d). Dit condensaat kan verontreinigd zijn met relatief vluchtige stoffen, zoals NH₃, cyanide en/of Hg. Over de precieze samenstelling van dit condensaat bestaat nog de nodige onduidelijkheid, maar is mede afhankelijk van de voorbehandeling en de aangelegde procescondities. Voorafgaand aan een eventuele lozing lijkt het raadzaam na te gaan welke toepassingsmogelijkheden er zijn voor het condensaat. Afhankelijk van de toepassing zal moeten worden beoordeeld of het condensaat wel of niet verder moet worden behandeld.

Bij lozing op het oppervlaktewater zal mogelijk een polishing ter verwijdering van met name NH₃ en cyanide moeten plaatsvinden.

6.5.3 Behandelingsprocessen zonder lozingseis voor chloride

De behandelingsroute in geval er geen zouten behoeven te worden verwijderd is in principe opgebouwd uit drie onderdelen, te weten:

- een coagulatie/flocculatie plus slibafscheidingseenheid voor de verwijdering van zwevend stof,
- sulfideprecipitatie (plus slibafscheiding) voor de verwijdering van zware metalen,
- een biologische zuivering voor de verwijdering van cyanide, cyanaat, totaal-N en CZV.

Optioneel kan ook worden gedacht aan een chemische oxydatie voor de verwijdering van cyanide, hetzij aanvullend op hetzij (grotendeels) ter vervanging van de biologische zuivering.

Voor wat betreft de verwijdering van zwevend stof en zware metalen is de behandeling identiek aan die van het behandelingsproces met chloride-eis. Dit geldt ook ten aanzien van de gecomplexeerde cyanides (zie paragraaf 6.5.2).

Met betrekking tot het vrije cyanide en thiocynaat geldt dat deze primair in een biologische zuivering moeten worden verwijderd. Het is niet

uitgesloten dat de concentratie aan cyanide te hoog is voor een betrouwbare, directe biologische oxydatie.

Er zal namelijk naar verwachting vergiftiging optreden bij cyanideconcentraties van 10 mg/l of hoger. Bij dergelijke hoge cyanideconcentraties is het noodzakelijk dat de concentratie vooraf wordt verlaagd door middel van bijvoorbeeld chemische oxydatie.

Bij een verwijderingspercentage van 90% voor cyanide bedraagt de cyanideconcentratie na de biologische zuivering, afhankelijk van de beginconcentratie, circa 0,1 tot maximaal 1 mg/l. Gezien de lage lozingseis van cyanide (0,05 mg/l), is het niet onwaarschijnlijk dat na de biologische zuivering in een polishingstap een verdere verwijdering van cyanide moet plaatsvinden. Als polishingtechniek kan gebruik worden gemaakt van bijvoorbeeld ionenwisseling of chemische oxydatie.

In de biologische zuivering moet ook zuurstofbindende stoffen c.q. het formiaat uit het KV-afvalwater van het slurryvergassingproces worden verwijderd. Het formiaat bepaald namelijk voor een belangrijk deel het CZV-gehalte van het water. Formiaat kan in een biologische zuivering goed worden verwijderd. Een lozingseis voor formiaat is niet gegeven, maar de lozingseis voor het CZV-gehalte is 10 mg/l. Met een CZV-gehalte in het influent van maximaal 1000 mg/l is een verwijderingsrendement van 99% noodzakelijk om aan de gestelde eis te voldoen. Een verwijderingspercentage van 90 tot 95% lijkt echter meer voor de hand te liggen. Het ziet er dus uit dat ook met betrekking tot het CZV-gehalte een polishing van het effluent noodzakelijk kan zijn (bijvoorbeeld met kooladsorptie).

Het KV-afvalwater van het droge kolenproces bevat niet of nauwelijks organische koolstof. De biologische zuivering van deze afvalwaterstroom dient dan ook te worden voorzien van een externe koolstofbron (bijvoorbeeld methanol of eventueel afvalwater van huishoudelijke aard). Immers de micro-organismen hebben als belangrijkste voedingsstof koolstof nodig. Daarnaast zijn nutriënten zoals stikstof en fosfor nodig, evenals een aantal micro-nutriënten zoals kalium, koper en calcium. In het afvalwater is ruim voldoende stikstof aanwezig. Toevoegen van fosfor en mogelijk enkele micro-nutriënten lijkt echter noodzakelijk.

Naast de verwijdering van cyanide, thio-cyanaat en CZV is de biologische zuivering ook bedoeld voor de verwijdering van totaal-N. Het KV-afvalwater bevat <50 mg/l totaal-N, waarschijnlijk voor het grootste deel in de vorm van ammonium of ammoniak. Voor de verwijdering van ammonium moet in de biologische zuivering zowel nitrificatie als denitrificatie optreden. Nitrificatie (ofwel stikstofoxydatie) kan plaatsvinden in een laag belast actief slibstelsysteem. Biologische denitrificatie kan in principe ook plaatsvinden in een laagbelast actief slibstelsysteem, mits er op een of meer plaatsen in het systeem sprake is van een zuurstofarm milieu (anoxisch). Een optie is om de nitraatverwijdering in een apart systeem te laten plaatsvinden. Er zijn diverse praktische uitvoeringsvormen van biologische nitraatverwijdering, zoals een fluid bed reactor, een vast bed reactor en een gepakt bed reactor.

Als polishingtechniek voor verwijdering van eventueel resterend nitraat na biologische zuivering kan worden gedacht aan anionwisseling met een nitraatselectieve hars.

Het slib van de biologische zuivering dat na indikking moet worden afgevoerd zal vermoedelijk een slechte milieuhygiënische kwaliteit hebben, en mogelijk zelfs onder de WCA vallen. Bij het slurryvergassingsproces zal deze hoeveelheid naar schatting in de orde grootte van circa 1 m³ per dag bedragen.

Voor een biologische zuivering, bijvoorbeeld van het type actief-slibinstallatie, waarin verbindingen zoals cyanide, cyanaat, formiaat (CZV) en totaal-N effectief moet worden verwijderd, gelden een aantal onzekerheden, te weten:

- toxiciteit van cyanide
- maximaal toelaatbare zoutconcentratie
- minimaal vereiste slibleeftijd
- haalbare eindconcentraties
- kwaliteit van het surplusslib.

Al genoemd is dat cyanideconcentraties van 10 mg/l of hoger waarschijnlijk toxisch zijn voor de micro-organismen. Er bestaat geen zekerheid

over de feitelijke cyanideconcentratie van het KV-afvalwater na het stoomstripsysteem, omdat deze concentratie mede afhankelijk is van de intensiteit van het stoomstrippen. In hoofdstuk 3 is uitgegaan van <50 mg/l. Het zal duidelijk zijn dat ernaar gestreefd moet worden te strippen tot beneden 10 mg/l CN, indien wordt gekozen voor een biologische zuivering.

Het KV-afvalwater van het proces met droge kolenvoeding bevat maximaal 10000 mg/l chloride en het proces met kolen/slurryvoeding maximaal 3500 mg/l chloride. Boven zoutconcentraties van circa 3 g/l is het twijfelachtig of een biologische zuivering nog goed kan functioneren. Vooral bij het droge-kolenvoedingsproces moet er dus rekening mee worden gehouden dat het zoutgehalte vooraf moet worden verlaagd.

Aangezien er ook nitraat uit het regeneraat van de demiwaterbereiding moet worden verwijderd (zie paragraaf 6.4), ligt het voor de hand de behandeling van het KV-afvalwater te combineren met de behandeling van het regeneraat (biologische nitraatverwijdering). Het regeneraat bevat echter ook een hoge zoutconcentratie (chloride 9000 mg/l).

In plaats van ionenwisselaars kan voor de demiwaterbereiding gekozen worden voor omgekeerde osmose. In dat geval vermindert de zoutlast in deze stroom. De behandeling van het minder zout bevattende concentraat (<1 g/l) van de omgekeerde osmose kan goed worden gecombineerd met de behandeling van het KV-afvalwater ten behoeve van een nitraatverwijdering.

Voor een effectieve verwijdering van cyanide, cyanaat en stikstof in een biologische zuivering geldt als voorwaarde dat de gemiddelde slibverblijftijd voldoende lang moet zijn (ordegrootte van 20 dagen). De hydraulische verblijftijd dient tenminste 0,5 à 1 dag te bedragen.

Voor het KV-afvalwater zal te zijner tijd experimenteel moeten worden vastgesteld welke procescondities (onder andere slibleeftijd) vereist zijn. Er bestaat ook onzekerheid ten aanzien van de haalbare eindconcentraties en de kwaliteit van het surplusslib. Ook hierover wordt pas duidelijkheid verkregen nadat experimenteel onderzoek is uitgevoerd. Met betrekking tot het gehalte aan CZV, totaal-cyanide en nitraat, wordt er

vooral nog van uitgegaan dat een verdere verlaging met behulp van een polishingtechniek noodzakelijk is.

6.6 Integratie tot een afvalwaterbehandelingssysteem

In deze paragraaf zullen de behandelingstechnieken voor de afzonderlijke deelstromen worden geïntegreerd tot één afvalwaterbehandelingssysteem. Van de vier bij kolenvergassing vrijkomende afvalwaterstromen komen twee deelstromen in aanmerking voor een gecombineerde behandeling, namelijk het regeneraat van de demi en het KV-afvalwater. Voor de andere twee deelstromen, te weten de spuistroom van het stoom/watercircuit en het drainwater van de kolenopslag, geldt dat deze in principe niet behoeven te worden geloosd, maar in aanmerking komen voor hergebruik. Voorafgaand aan het hergebruik kan eventueel sprake zijn van een beperkte behandeling.

Onderstaand worden 4 processchema's van mogelijke afvalwaterbehandelingssystemen gepresenteerd; deze representeren de mogelijke praktijk-situaties met betrekking tot het type kolenvergassingssysteem (droge-kolenvoeding versus slurry-voeding) en de mogelijke lozingseisen (met chloride-eis versus geen chloride-eis). De schema's hebben in concreto betrekking op het volgende:

Schema 1 - Lozing op oppervlaktewater (met chloride-eis);

- Behandeling op basis van omgekeerde osmose (R.O.) en indamping;
- Voor KV-proces met zowel droge-kolen- als slurryvoeding.

Schema 2 - Lozing op oppervlaktewater (met chloride-eis);

- Behandeling op basis van indamping;
- Voor KV-proces met zowel droge-kolen- als slurryvoeding.

Schema 3 - Lozing op zee (geen chloride-eis);

- Behandeling met een biologische zuiveringsinstallatie;
- Voor KV-proces met droge-kolenvoeding.

Schema 4 - Lozing op zee (geen chloride-eis);

- Behandeling met een biologische zuiveringsinstallatie;
- Voor KV-proces met kolen/waterslurryvoeding.

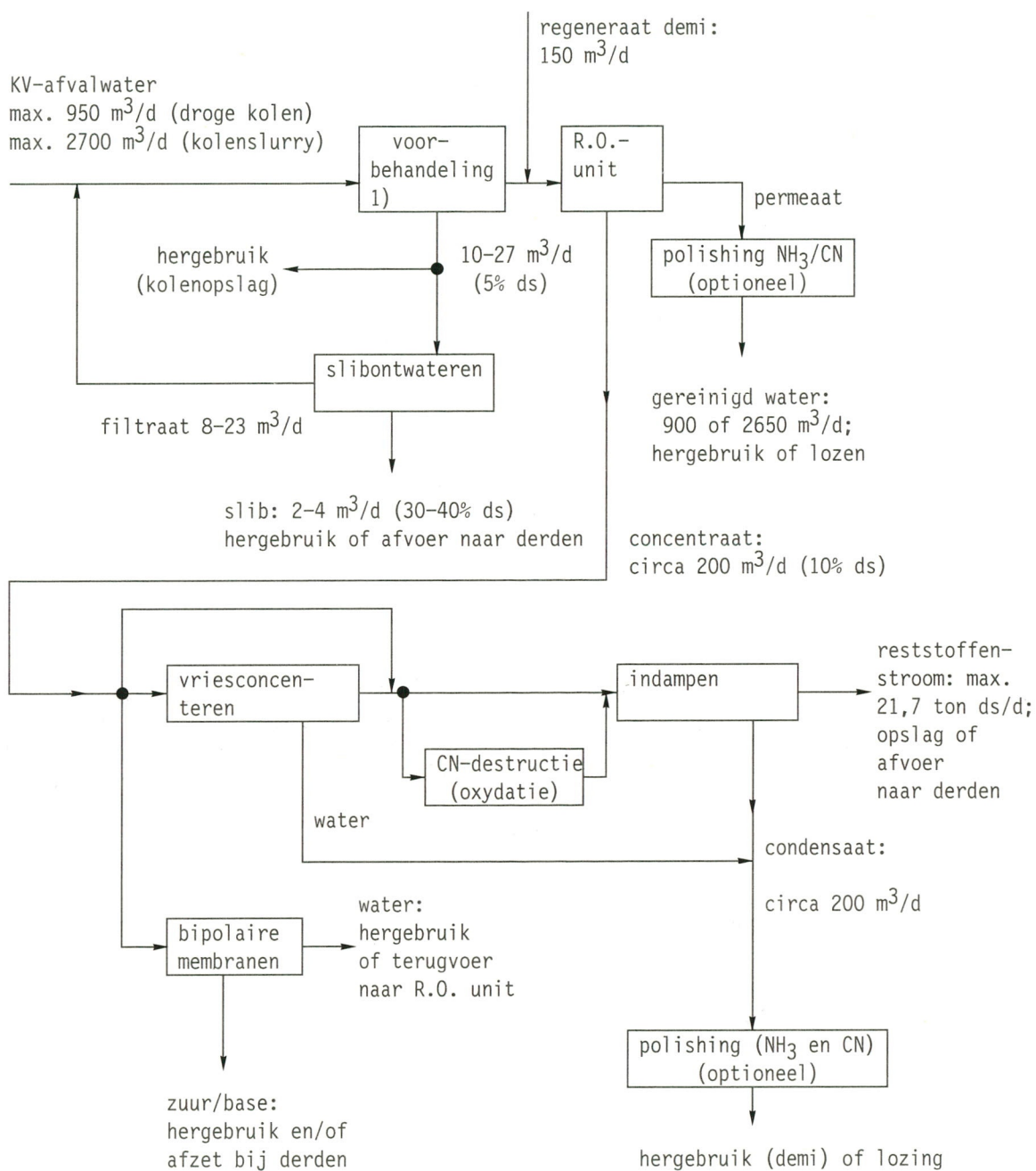
De schema's 1 en 2 vormen uitvoeringsvarianten inzake de situatie mét chloride-eis, te weten wel of geen voorconcentrering van zout met omgekeerde osmose; ook worden enkele mogelijke alternatieven in de schema's aangegeven. Voor wat betreft de voorbehandeling van het water geven alle 4 schema's enkele uitvoeringsalternatieven aan.

Met betrekking tot de demiwaterbereiding is al eerder opgemerkt dat uitgegaan is van een bereiding met ionenwisselaars. Gezien de extra zoutlast van het te behandelen afvalwater verdient echter een demiwaterbereiding op basis van omgekeerde osmose de voorkeur boven ionenwisselaars. Voor beide afvalwaterbehandelingsroutes (met en zonder chloride-eis) heeft een lagere zoutlast voordelen. Bij een route met indampen leidt een lagere zoutvracht tot lagere investeringskosten. En bij een afvalwaterbehandelingsproces zonder chloride-eis is, kan het minder zout bevattende concentraat van de omgekeerde osmose unit van de demi-installatie samen met het KV-afvalwater worden behandeld in een biologische zuivering. Het regeneraat van ionenwisselaars leent zich minder goed om gecombineerd met het KV-afvalwater te worden behandeld in een biologische zuivering.

De vier schema's geven waar relevant informatie over de omvang van de te onderscheiden stromen. Hierbij is in het algemeen uitgegaan van de grootste waarden die op basis van de informatie in de tabellen 1 en 2 verwacht kunnen worden.

Overigens dient hier uitdrukkelijk te worden vermeld dat de hier (en overige hoofdstukken) gepresenteerde informatie geen basis vormen voor vergelijking inzake de praktische haalbaarheid van de KV-processen zelf. Daarvoor zullen de lozingseisen en de verwachten samenstelling van de waterstromen beter gedefinieerd dienen te zijn.

Processchema 1: met Cl- eis, op basis van omgekeerde osmose en indampen

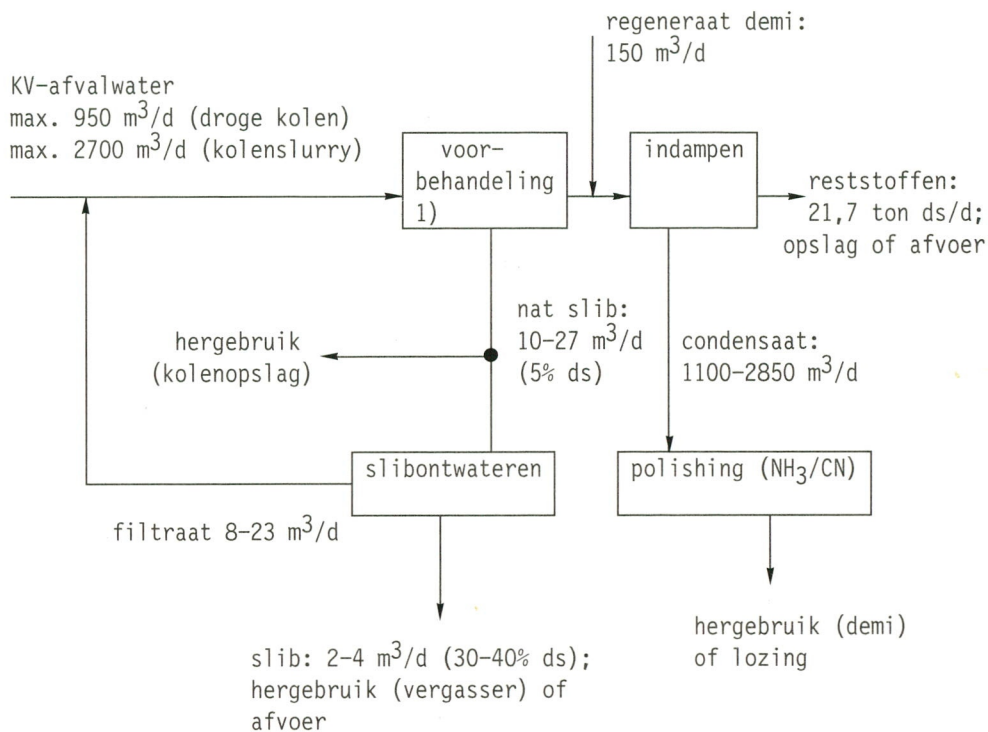


● Keuzepunt flow (alternatieven)

1) Alternatieven voorbehandeling:

- Coagulatie/flocculatie + bezinking + filtratie (verwijdering zwevende deeltjes)
- idem + precipitatie beluchting; cyanide-oxydatie + eindfiltratie, zonodig gevolgd door ionenwisseling.
(vergaande verwijdering van zware metalen, CN, CNS)

Processchema 2: met Cl- eis, op basis van indampen

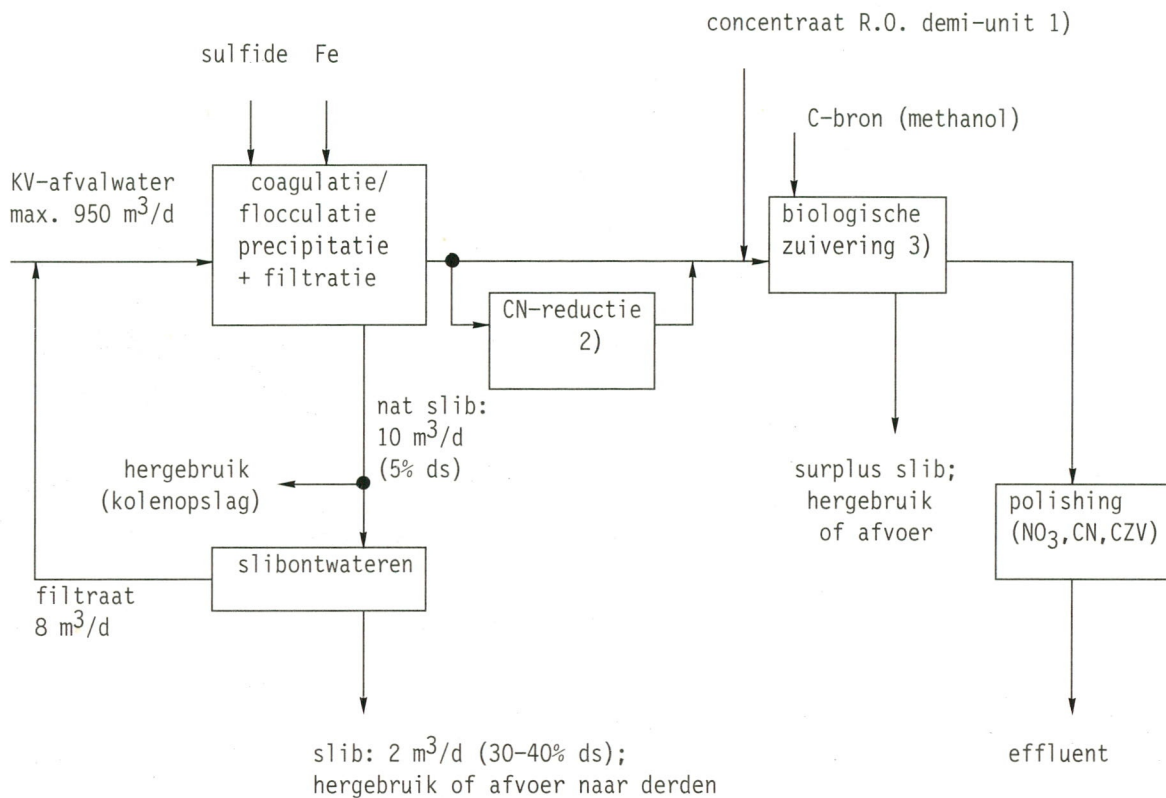


● Keuzepunt flow (alternatieven)

1) Alternatieven voorbehandeling:

- a) Coagulatie/flocculatie + bezinking + filtratie (verwijdering zwevende deeltjes)
- b) idem + precipitatie + beluchting; cyanide-oxydatie + eindfiltratie, zo nodig gevolgd door ionenwisseling.
(vergaande verwijdering van zware metalen, CN, CNS)

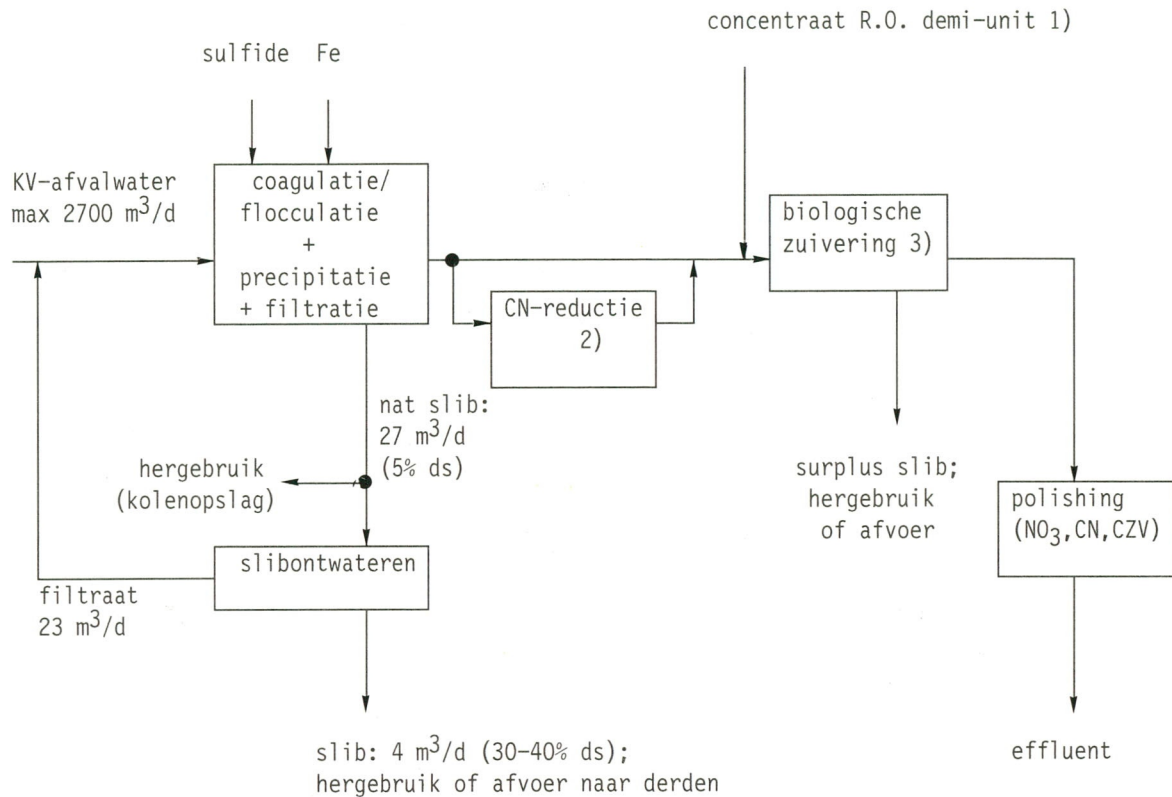
Processchema 3: zonder Cl- eis; KV-proces met droge kolenvoeding



● Keuzepunt flow (alternatieven)

- 1) Gezien de zoutlast verdient een R.O.-unit als demi-installatie de voorkeur boven een I.W. unit
- 2) Optioneel a) cyanide-verwijdering (oxydatie)
b) verdunning van te behandelen afvalwater (met zoutarmwater)
- 3) Inclusief nitrificatie en denitrificatie

Proceschema 4: zonder Cl- eis; KV-proces met kolen/slurryvoeding



● Keuzepunt flow (alternatieven)

- 1) Gezien de zoutlast verdient een omgekeerde osmose unit als demi-installatie de voorkeur boven een ionenwisselaar-unit
- 2) Optioneel a) cyanide-verwijdering (oxydatie)
b) verdunning van te behandelen afvalwater (met zoutarmwater)
- 3) Inclusief nitrificatie en denitrificatie

7. TECHNISCHE BESCHRIJVING BASISONTWERPEN EN ECONOMISCHE EVALUATIE

7.1 Inleiding

Om een evaluatie mogelijk te maken zijn in dit hoofdstuk een aantal basisontwerpen voor een afvalwaterbehandelingsinstallatie en enkele varianten hierop uitgewerkt. De basis hiervoor wordt gevormd door de schema's 1 tot en met 4 in paragraaf 6.6. In afwijking tot de schema's in 6.6 is hier gekozen voor een indeling naar de 4 hoofdsituaties die zich in de praktijk kunnen voordoen:

Situatie 1: - Lozing op een binnenwater (chloride-eis)
- KV-proces met droge-kolenvoeding

Situatie 2: - Lozing op een binnenwater (chloride-eis)
- KV-proces met kolen/waterslurryvoeding

Situatie 3: - Lozing op zee (geen chloride-eis)
- KV-proces met droge-kolenvoeding

Situatie 4: - Lozing op zee (geen chloride-eis)
- KV-proces met kolen/waterslurryvoeding

Nogmaals wordt erop gewezen dat de evaluatie er niet op gericht is de te onderscheiden KV-processen onderling te vergelijken. Het betreft hier louter een vergelijking van mogelijke waterbehandelingsrouten ten behoeve van KV-processen, onder aanname van een bepaalde samenstelling van het afvalwater en bepaalde lozingseisen.

De economische evaluatie in 7.3 is gebaseerd op enerzijds de maximaal aangeboden waterdebieten (in verband met de te installeren capaciteit) en anderzijds de verwachte gemiddelde samenstellingen van het water (in verband met de kosten voor hulpstoffen en reststoffenafvoer).

7.2 Technische beschrijving

7.2.1 Beschrijving van het proces met chlorideverwijdering

Deze beschrijving is van toepassing voor de beide KV-processen, zowel die met 960 m³/d afvalwater (situatie 1) als die met 2700 m³/d (situatie 2).

Voor deze situaties is processchema I in bijlage 8 van toepassing.

Het afvalwater van de kolenvergassing, wordt in de reactoren T-102 A/B op pH = 9 gebracht door middel van natronloogdosering. Hierbij zullen de zware metalen hydroxides vormen. In dit processchema is gekozen voor natronloog, omdat kalkmelkdosering problemen zal veroorzaken in de omgekeerde osmose installatie, vanwege de optredende CaSO_4 - en CaCO_3 -verzadiging c.q. membraanverstoppingen.

In het tweede compartiment zullen tevens sulfide-precipitaten worden gevormd na dosering van natriumsulfide of organische sulfide (TMT 15). De toevoeging van sulfide is nodig om een vergaande zuivering op zware metalen te realiseren. In dit ontwerp is gekozen voor de verwijdering van de bulk van de zwevende stoffen, alvorens via flocculatie het restant van de zwevende stoffen te verwijderen. De reactor-klaarder kan hiermee gemakkelijker op de gewenste belasting en slibrecirculatie worden ingesteld.

In de indikker S-101 zullen de hydroxydes, sulfiden en overige onopgeloste stoffen, eventueel na flocculantdosering, bezinken.

In de hierna geschakelde reactor-klaarder zullen de resterende onopgeloste stoffen door coagulatie-flocculatie worden verwijderd. Het afvalwater is dan ontdaan van zwevende stoffen, en het merendeel van de zware metalen. Het ontstane slib kan worden teruggevoerd naar de kolen-opslag. Het zandfilter R-101 werkt als 'polishing filter' voor de verdere behandeling, maar zorgt ook voor de verwijdering van eventuele zwevende stoffen tot onder de lozingseis; ook de zware metalen worden hier naar verwachting afdoende verwijderd (voor zover zij niet als complexe verbinding in oplossing blijven).

Voor het zandfilter is hier gerekend met een zogenaamd Dynasandfilter, dit is een continu werkend filter met een constante spoelstroom.

De beluchtingstank R-109 en de cyanidereactor R-103 dienen ter verwijdering van nog opgeloste cyanides (deels ook $\text{Fe}(\text{CN})_6$) door oxidatie tot CO_2 en N_2 .

Na deze behandeling volgt via de reactorklaarder R-107 nog een nareiniging voor eventueel aanwezige ijzercyanides.

Het hiervan afkomstige slib is naar verwachting chemisch afval en wordt

als zodanig na indikking in de indikker S-104 afgevoerd.

De verdere zuiveringsstappen dienen primair ter verwijdering van opgeloste zouten.

Het regeneraat van de demi-installatie wordt te zamen met het behandelde afvalwater in reactor R-105 geneutraliseerd (pH = 6 à 7). Vervolgens vindt in de omgekeerde osmose installatie (R.O.-unit, N-101) vóórconcentrerings van de zouten plaats.

Het is ook mogelijk het water direct in te dampen, echter uit economische overwegingen (zie ook paragraaf 7.3) is het beter een vóórconcentratie met omgekeerde osmose uit te voeren tot circa 6% opgeloste stoffen (TDS).

Na deze voorconcentratie wordt het water in een 3- of 4-effect indamper behandeld. Uiteraard kan ook een energetisch zuiniger, doch duurdere indamper worden gebruikt. Gewoonlijk is met de voor een centrale geldende stoomprijzen een 4-effecten indamper een gunstige keuze.

Het hierbij vrijkomende condensaat is evenals het permeaat van de omgekeerde osmose unit geschikt voor hergebruik als voedingswater voor de demi-installatie.

De indampresten van de indamper worden in een centrifuge verder ontwaterd en als slib afgevoerd. Afhankelijkheid van de zuiverheid is hier sprake van gewoon slib of chemisch afval.

Voor een nadere detaillering van de onderdelen wordt verwezen naar de onderdelenlijst in bijlage 9. In bijlage 10 zijn de plotplanten weergegeven.

Op het basisschema zijn diverse alternatieven denkbaar. Deze worden hieronder als 'opties' kort aangegeven.

Opties

- Geen vóórconcentratie van zouten in een R.O.-unit, doch rechtstreeks indampen. Als gevolg hiervan is een aanzienlijk grotere indamper nodig.
- In plaats van het indampen van het R.O.-concentraat kan dit door middel van bipolaire membranen omgezet worden in zoutzuur en natronloog. Dit zuur en loog zijn echter niet zuiver. Hergebruik zal bij voorkeur

op eigen locatie plaatsvinden. Voor het loog zal dit niet zo'n probleem zijn, het zuur zal echter moeten worden gereinigd en groten-deels worden afgezet naar derden.

Voordeel van dit proces is het vermijden van een zout-afval.

- Ook kan als alternatief vriesconcentratie worden gebruikt voor het indampen. Daarmee kan de indamper nog aanzienlijk worden verkleind, omdat met vriesconcentratie tot 20% vaste stof kan worden gecon-centreerd. Dit is overigens niet verder in detail onderzocht.

- Voor de klaarder T-105, zandfilter R-101 en eventueel indikker S-101 kan een micro- of ultrafiltratie-installatie worden gebruikt.

- Indien de indamprest -tegen de verwachting in- toch moet worden gezien als chemisch afval of een vergelijkbaar moeilijk af te zetten reststof (bijvoorbeeld door onvoldoende verwijdering van cyaniden), heeft de extra cyanideverwijderingsstap weinig zin en kan de omgekeerde osmose (dat wil zeggen reactor R-105) direct achter zandfilter R-101 worden geplaatst.

Eventueel kan dan ook de sulfideprecipitatie worden weggelaten.

- Om de zoutlast in het afvalwater te verminderen, is het beter om voor de produktie van demi-water omgekeerde osmose te gebruiken als hoofd-stap in plaats van ionenwisselaars.

Daarmee wordt de stap omgekeerde-osmose/indamping eenvoudiger en naar verwachting goedkoper en ontstaat er minder afval.

7.2.2 Beschrijving van het proces zonder chloride-verwijdering

Ook hier is voor situatie 3 (950 m³/d) en situatie 4 (2700 m³/d) dezelfde beschrijving van toepassing.

In deze situaties is processchema II in bijlage 8 van toepassing.

Indien er geen chloride-eis wordt gesteld, kan de zoutverwijdering spe-cifiek op het verwijderen van stikstof worden gericht.

Hiervoor komt een actief-slibinstallatie in aanmerking. Indien geen for-miaat in het water aanwezig is, moet een extra C-bron worden gesuppleerd

(i.e. methanol-dosering in situatie 3). Van belang is een lange slibleeftijd, zoals bijvoorbeeld wordt bereikt in een carrousel.

Er is niet veel ervaring met de biologische zuivering van deze types afvalwater. Het vergelijkbaar proces is echter de biologische zuivering van afvalwater uit de cokesbereiding. Ophoping van cyanides is hierbij een zeer kritische factor, hetgeen met lange slibleeftijden kan worden bestreden.

Het zoutgehalte van het water mag hier ook niet te hoog zijn, hetgeen wederom pleit voor omgekeerde osmose bij de produktie van demi-water; dit in verband met de globaal 25% lagere zoutlast.

Aangezien in een biologische zuivering ook cyanides worden afgebroken, is hier geen extra cyanide-verwijdering voorzien. De biologische zuivering is direct achter het zandfilter R-101 geschakeld. Tevens is in het schema geen polishingstap voorzien voor cyaniden of nitraat. Verwacht wordt dat door een ruime overdimensionering deze stoffen meest-tijds voldoende in de biologisch trap worden verwijderd.

Het slib uit de indikker wordt uit de nabezinker via een slibindikker afgevoerd en zal wellicht als WCA-slib worden aangemerkt.

Een nadere specificatie van de te gebruiken apparatuur is gegeven in bijlage 9, terwijl bijlage 10 de plotplannen weergeeft.

7.3 Economische evaluatie

7.3.1 Inleiding

Voor de economische evaluatie zijn de vier situaties zoals omschreven in 7.1 en 7.2 uitgewerkt op basis van investering en afschrijving, onderhoud, elektrisch en chemisch verbruik en overige operationele kosten.

De nauwkeurigheid van de schattingen is $\pm 30\%$. De kosten zijn op basis van het prijsniveau in voorjaar 1991.

7.3.2 Investering en afschrijving

Voor het schatten van de investeringskosten is gebruik gemaakt van ervaringscijfers voor de kosten van apparatuur en de ontwerp- en

bouwkosten, inclusief bedrijfsgebouw. De schattingen zijn gegeven in tabel 9.

De afschrijving is berekend op annuïteitenbasis over gemiddeld 15 jaar tegen 8% rente.

De indamper in situatie 2 is gelijk aan die van situatie 1, omdat de totale in te dampen zoutstroom in principe gelijk is.

7.3.3 Operationele kosten

Onder operationele kosten worden verstaan de kosten voor onderhoud, chemicaliën en elektriciteit en operatorkosten.

De operatortijd voor deze installatie's worden ingeschat op circa 3 uur per shift, dat wil zeggen totaal circa 2 manjaren/jaar.

Voor de elektriciteitskosten wordt gerekend met het interne verreken-tarief voor centrales, te weten 4 ct/KWh.

Afvoerkosten voor afval (chemisch afval) wordt gesteld op f 1000,-/m³. Dit geldt zowel voor het zware metalen- en cyanidehoudende slib als voor het biologisch surplusslib. Eventueel vochtig, niet-vervuild zout kan worden afgevoerd voor f 100,-/m³, zijnde voornamelijk de transportkosten.

Voor de afvoerkosten van het zout is gerekend met afvalwater uit de kolenvergassing met gemiddeld 5000 mg/l zouten voor situatie 1 en 1800 mg/l voor situatie 2.

Bij situatie 1 en 2 moet ook worden gerekend met membraanvervangings. De levensduur van de membranen is hierbij gesteld op 5 jaar. Voor de indamper worden de stoomkosten gesteld op f 20,-/ton.

De hoge chemicaliënkosten bij situatie 3 hebben vooral te maken met de kosten voor de methanol in de biologische zuivering. Bij situatie 4 is dit niet nodig in verband met de aanwezigheid van mierzuur in het afvalwater.

Chemicaliënkosten zijn gebaseerd op de volgende prijzen (basis : 100%):

NaOH	f	0,60/kg
Ca(OH) ₂	f	0,20/kg
Methanol	f	2,50/kg
H ₂ SO ₅	f	1,70/kg
Polyelectroliet	f	10,--/kg
Na ₂ S of TMT15	f	10,--/kg

De operationele kosten zijn voor de 4 situaties gespecificeerd in tabel 9.

7.3.4 Discussie

Uit het overzicht van tabel 9 blijkt dat de kosten voor een 960 m³/d installatie met en zonder chlorideverwijdering (situatie 1 en 3) niet veel verschillen. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt door de eis op totaal-stikstof. Dosering van methanol is nodig voor biologische behandeling, terwijl ook de afvoer van het slib kostbaar is. Het processchema voor situatie 1 is dan wellicht een betere oplossing, ook als er geen chloride-eis is.

Is er een goede C-bron aanwezig, zoals bij situatie 4 dan blijkt biologische behandeling wel aantrekkelijk.

Besparingen door middel van andere technieken zullen vooral gezocht moeten worden in technieken c.q. alternatieve processchema's die de slibafvoer verminderen en, bij situatie 1 en 2, de stoomkosten kunnen verminderen. De belangrijkste alternatieven zijn hieronder beschreven en voor situatie 1 doorerekend en weergegeven in tabel 10.

Uit hoofdstuk 5 en paragraaf 7.2 blijkt dat mogelijke alternatieven voor indampen bipolaire membranen en het invriesprocédé zijn.

Kosten voor invriezen zijn moeilijk in te schatten, omdat het procédé nog niet of nauwelijks op grote schaal is gebruikt. Studies geven aan dat de investering ongeveer op hetzelfde niveau ligt als een indamper [82]. Na invriezen echter is nog steeds een kleine indamper nodig, waardoor de totale investering voor situatie 1 toch al gauw circa 1 miljoen

hoger uitvalt. De besparing zit in de energiekosten die 10 à 20 KWh per m³ bedragen, dat wil zeggen dat voor situatie 1 op jaarbasis een besparing van circa f 350.000,- op de energiekosten mogelijk is.

De slibafvoerkosten blijven daarentegen gelijk.

Voor bipolaire membranen zijn de investeringskosten eveneens vergelijkbaar met die voor een indamper. Daarentegen zijn de operationele kosten veel hoger, te weten circa f 320.000,- extra voor elektriciteit en circa f 500.000,- extra voor membraanvervanging (situatie 1).

De besparing zit vooral in het vermijden van slibafvoer, terwijl er ook nog een besparing is op de inkoop van chemicaliën voor pH verhoging, door hiervoor het geproduceerde natronloog te gebruiken. Een probleem is vermoedelijk de afzet van de 5% HCl oplossing. In de berekening is vooralsnog uitgegaan van een kostenloze afvoer.

Indien de indamprest toch tot een chemisch afval moet worden gerekend en/of resulteert in zeer hoge afvoerkosten, kan de extra cyanideverwijderingsstap worden weggelaten hetgeen een behoorlijke besparing geeft op de investeringen. De totale kosten zijn daarentegen het hoogst van alle uitgewerkte alternatieven in tabel 10.

Microfiltratie of ultrafiltratie in plaats van klaarder, indikker en zandfilter zijn goede opties. De besparing zit hierbij vooral in de investering. De operationele kosten gaan iets omhoog vanwege de hogere energiekosten en membraanvervangingen.

Bij de R.O. als demi-installatie is alleen gekeken naar de invloed op de afvalwaterinstallatie, niet naar de demi-installatie zelf.

91-105/R.22/JPO

97

Tabel 9 Overzicht kosten voor situatie 1 tot en met 4

	Situatie 1	Situatie 2	Situatie 3	Situatie 4
ALLE BEDRAGEN IN f 1000	met Cl-eis; 960 m ³ /d	met Cl-eis; 2700 m ³ /d	zonder Cl-eis; 960 m ³ /d	zonder Cl-eis; 2700 m ³ /d
<u>INVESTERINGEN</u>				
Vaste stof/zware metalen afscheid.	4500	8000	5000	10000
Cyanide verwijd.	2300	4800	-	-
R.O.	1200	2600	-	-
Indamping	4000	4000	-	-
Biologie	-	-	2200	2000
INVESTERING TOTAAL	12000	19400	7200	12000
<u>JAARLIJKSE KOSTEN</u> 8760 bedrijfsuren				
Afschrijving	1400	2270	840	1400
Onderhoud	360	580	220	360
Membraanverv.	50	150	-	-
Elektriciteit	50	140	20	40
Stoom	440	440	-	-
Chemicalien	200	600	750	250
Slibafvoer *)	20	20	1170	1750
Reststoffen **)	240	240	-	-
Operator	200	200	200	200
Totale jaarkosten	2960	4640	3200	4000

*) Chemisch afval á f 1000,-/m³**) Zout á f 100,-/m³

Tabel 10 De invloed van alternatieve technologieën op de kostprijs voor de behandeling van 960 m³/dag met Cl⁻-eis

ALLE BEDRAGEN IN f 1000	Basis	zonder R.O.	Bipolaire membranen	Met vries- concentr.	Zoutafvoer als chem. afval	MF/UF in plaats van klaarderstap	R.O. als demi
<u>INVESTERINGEN</u>							
Vaste stof/zware metalen afscheid.	4500	4500	4500	4500	4500	2500	4500
Cyanide verwijd.	2300	2300	2300	2300	-	1300	2300
R.O.	1200	-	1200	1200	1200	1200	1200
Indamper	4000	9400	-	2000	4000	4000	3200
Vriesconcentr.	-	-	-	5000	-	-	-
Bipol.membr.	-	-	4200	-	-	-	-
INVESTERING TOTAAL	12000	16200	12200	14200	9700	9000	11200
<u>JAARLIJKSE KOSTEN</u>							
Afschrijving	1400	1890	1430	1660	1140	1050	1310
Onderhoud	360	490	370	430	290	270	340
Membraanerv.	50	-	550	50	50	150	50
Elektriciteit	50	20	360	120	50	110	50
Stoom	440	1760	-	110	440	440	340
Chemicaliën	200	200	50	200	150	150	200
Slibafvoer	20	20	20	20	20	20	20
Reststoffen	240	240	80 *	240	2580	240	180
Operator	200	200	200	200	200	200	200
Totale jaarkosten	2960	4820	3060	3030	4920	2630	2690
Kosten per m ³	f 8,45	f13,80	f 8,70	f 8,65	f14,10	f 7,50	f 7,70

* Kostenloze afvoer van geproduceerd zuur

7.4 Onzekerheden

De onzekerheden ten aanzien van het procesontwerp kunnen worden verdeeld in een aantal categoriën. Deze zijn:

Influentwaarden

Een deel van het procesontwerp is gebaseerd op aannamen van de samenstelling van het te behandelen afvalwater.

Met name de omvang van de onderdelen omgekeerde osmose en indamper hangt sterk af van de hoeveelheid zouten in het afvalwater. Dit geldt ook voor de biologische behandeling, waarbij het chloride- en nitraatgehalte een belangrijke rol speelt.

Werking van het proces

Vooraf de cyanideverwijdering en de verwijdering van sommige zware metalen zoals cadmium, arseen en selenium zijn onzeker, zowel met betrekking tot de noodzaak tot verwijdering als ook de wijze waarop. Dit zal zeker nog nader moeten worden onderzocht en getest.

Ook de nieuwe processen zoals bipolaire membranen en vriesconcentratie moeten worden getest, omdat hiermee weinig ervaring bestaat op grote schaal en vooral in deze specifieke toepassing.

De biologische behandeling is zeer kritisch en vergt ook nog de nodige aandacht. Mogelijk zijn polishingstappen nodig ten aanzien van de concentraties CZV, nitraat en totaal-CN.

In relatie tot de onzekerheid omtrent de verwijdering van de stoffen in de genoemde processen, kan worden gesteld dat de betrouwbaarheid van de installatie c.q. de bedrijfszekerheid op diverse punten nader onderzocht en getoetst zal moeten worden.

Afzetmogelijkheden van het slib

De economie van het proces en daaruit voortvloeiend de keuze, is sterk afhankelijk van de afzetmogelijkheden van het slib. Wellicht zal er steeds voor betaald moeten worden, maar de uiteindelijke kosten die een sterke invloed op de proceskeuze hebben zijn absoluut niet zeker.

Indien slib of reststoffen zoals loog, zuur en zout, hergebruikt kunnen worden, ontstaat een geheel ander kostenplaatje.

Het is de moeite waard om hier verder onderzoek naar te verrichten, vanwege de verwachting dat de milieu-eisen verder aangescherpt zullen worden en de potentiële kostenbesparingen bij stijgende slibafvoerkosten.

Milieu- en veiligheidseisen

Het is denkbaar dat er nog specifieke eisen worden gesteld aan veiligheid, stank en geluid. Vooralsnog worden hiermee geen wezenlijke problemen verwacht; zo niet, dan zal verder onderzoek nodig zijn.

8. CONCLUSIES

- * Bij kolenvergassing (KV) ontstaan diverse afvalwaterstromen. De belangrijkste waaraan in deze studie aandacht is gegeven, betreffen:
- het KV-procesafvalwater, als gevolg van de behandeling c.q. wassing van gevormde gassen (het synthesegas);
 - bij de bereiding van gedemineraliseerd water (regeneraat van de ionenwisselaar);
 - spuiwater uit het stoom/watercircuit (stoom- en afgasketels);
 - percolatiewater van de opslag van kolen.
- * De afvalwaterstroom uit de gaswassectie van het KV-proces is in meer of mindere mate verontreinigd met:
- chloriden, fluoriden, sulfaten;
 - cyaniden (CN), thiocyanaten (CNS⁻);
 - diverse elementen (zware metalen, metalloïden, sulfiden en dergelijke);
 - aromatische en alifatische koolwaterstoffen.

De verontreinigingen kunnen aanwezig zijn in opgeloste vorm of als colloïdale en gesuspendeerde deeltjes. De aard en de omvang van de waterverontreinigingen is mede afhankelijk van het gebruikte type kool in de vergasser en de aard van het vergassingsproces. Verder speelt de in deze afvalwaterstroom gebruikelijke stoomstrijpeenheid voor HCN⁻ en H₂S-verwijdering een belangrijke rol inzake de te verwachten concentraties van deze en andere vluchtige componenten.

Er zijn 2 hoofdtypen kolenvergassingsprocessen beschouwd, en wel KV-processen met a) droge-kolenvoeding en b) kolenslurry-voeding. Het laatstgenoemde proces onderscheidt zich in hoofdzaak door een principieel grotere KV-procesafvalwaterstroom (tot bijna driemaal zo groot) en de aanwezigheid van formiaat in het water (orde van grootte circa 1 g/l ofwel circa 3 t/d bij een KV/STEG-faciliteit van 600 MWe).

Het grootste deel van de uit het KV-proces vrijkomende reststoffen bestaat uit goed in water oplosbare zouten (chloriden, sulfaten, fluoriden; maximaal 19 t/d voor een 600 MWe-installatie). Daarnaast zijn belangrijke hoeveelheden vliegslakken (zwevende stof; orde van grootte circa 0,5 g/l ofwel circa 1 t/d), cyaniden (inclusief thiocyanaten), sulfiden en relatief geringe hoeveelheden zware metalen en dergelijke (mg/l-range) te verwachten.

- * Van de overige afvalwaterstromen is vooral het regeneratiewater uit de demiwaterinstallatie van belang; dit vanwege de hoge zoutlast (circa 20 g/l).

Het spuiwater uit het stoom/watercircuit is licht verontreinigd met ijzer, koper en zwevende stof.

Het percolatiewater van de kolenopslag is met diverse stoffen verontreinigd, maar kan in principe over de kolenopslag worden gerecirculeerd om stofproblemen naar de lucht te voorkomen; hierdoor is de waterstroom uit deze bron praktisch nihil.

- * Lozingseisen die in de nabije toekomst zullen worden gesteld aan afvalwater benaderen de eisen voor drinkwater, indien lozing op oppervlaktewater plaatsvindt bestemd voor drinkwaterproductie. Indien lozing op zee of een zeearm plaatsvindt zullen naar verwachting minder stringente eisen worden gesteld aan de lozing van chloriden en andere zouten.

- * Er zijn veel biologische en fysisch-chemische waterbehandelingsmethoden die in principe kunnen worden toegepast om (deelstromen) afvalwater te ontdoen van de verontreinigende stoffen. Daarentegen is nog slechts weinig ervaring opgedaan met waterzuivering bij moderne kolenvergassingsprocessen en in het bijzonder ten aanzien van de situatie waarbij chloriden uit het afvalwater dienen te worden verwijderd.

- * De ontwikkelde afvalwaterbehandelingsrouten en hun alternatieven zijn onderscheiden naar de volgende situaties:
 - Lozing op een binnenwater (mét chloride-eis in de lozingsvergunning) versus lozing op zee of een zeearm (geen chloride-eis);
 - Het type KV-proces (droge-kolenvoeding versus kolenslurryvoeding).
- * De meest aantrekkelijke uitvoeringsvorm van een waterzuivering wordt onder meer bepaald door de hoeveelheden en de kwaliteit van de afzonderlijke reststromen (stortkosten, noodzaak/wenselijkheid tot voorreiniging) en de precieze samenstelling van het water c.q. de aard van de gebruikte kolen.
- * Indien een **lozingeis voor chloride** is gesteld, kan het chloride naar verwachting het best worden verwijderd door een combinatie van omgekeerde osmose met een 3- of 4-trapsindamper. Het is dan tevens erg aantrekkelijk de demiwaterbereiding te laten plaatsvinden met omgekeerde osmose in plaats van ionenwisselaars, omdat hiermee de totale zoutlast in de waterzuiveringsinstallatie met globaal 25% kan afnemen. Ook blijkt het economisch en milieuhygiënisch aantrekkelijk te zijn om te streven naar een zoutconcentraat dat tegen geringe kosten (of kostenloos) kan worden gestort of afgezet, bijvoorbeeld als wegestrooizout. Een voorbehandeling van het water om zware metalen, cyanide en dergelijke vergaand te verwijderen is dan zeker noodzakelijk. Alternatieve zoutverwijderings- of concentreringsmethoden (bijvoorbeeld bipolaire membranen, vriesconcentreren) behoren nog niet tot de state-of-the-art technologie, maar blijken (momenteel) niet of nauwelijks duurder te zijn dan de combinatie omgekeerde-osmose/indampen.
- * Indien **géén lozingeis voor chloride** is gesteld, is het vooral van het type KV-proces afhankelijk welk type waterreiniging het meest aantrekkelijk is. In geval van een KV-proces met een droge-kolenvoeding is er niet veel verschil in kosten tussen een zuivering op basis van een laag belast biologisch systeem of op basis van omgekeerde-osmose/indampen mogelijk is het laatstgenoemde proces zelfs goedkoper, omdat bij een biologisch systeem waarschijnlijk methanol als substraat (koolstofbron) gesuppleerd moet worden en het surplus aan zuiverings-

slib vermoedelijk als chemisch afval en dus tegen hoge kosten moet worden afgevoerd. In geval van een KV-proces met een kolenslurryvoeding zal een biologisch systeem duidelijk in de laagste jaarlijkse kosten resulteren.

Wel dient te worden opgemerkt dat het cyanide vooraf in een stoomstripper zo goed mogelijk moet worden verwijderd (tot <10 mg/l) om vergiftiging van het slib te voorkomen. Tevens moet worden aangetekend dat aan een biologisch systeem nog diverse onzekerheden kleven, waaronder de vraag of een biologisch systeem relatief brak water goed aan kan (bijvoorbeeld met 3000 mg/l chloride) en of de lozingseisen ten aanzien van totaal-cyanide, nitraat en CZV-waarde te allen tijde zullen worden gehaald. Er dient rekening te worden gehouden met eventuele additionele maatregelen om restemissies te bestrijden (bijvoorbeeld chemische oxidatie of ionenwisseling voor cyaniden). Kritisch is daarbij de stikstofverwijdering; zonder een voldoende verwijdering hiervan in het biologisch systeem lijkt een waterbehandelingssysteem op basis van een biologische behandeling een minder geschikt alternatief voor toepassing.

- * Ten aanzien van de verwijdering van metalen valt te verwachten dat Hg, As, Cd en Se de meeste inspanningen zullen vragen om, hetzij de lozingseisen te bereiken, hetzij een relatief 'schoon' zoutconcentraat te produceren. Dit mede vanwege de vele verschijnings- en bindingsvormen waarin deze stoffen kunnen voorkomen en waarover weinig of niets bekend is.
- * De kosten voor een afvalwaterbehandelingsinstallatie bij een KV/STEG-eenheid voor 600 MWe bedragen volgens de eerste schattingen tussen circa $f\ 3,0 \cdot 10^6$ en circa $f\ 7,0 \cdot 10^6$ per jaar, afhankelijk van de lozingssituatie en de uitvoeringsvorm. Daarbij wordt uitdrukkelijk opgemerkt dat het een eerste, vrij ruwe kostenschatting betreft die nog sterk kan worden beïnvloed door aspecten als de hoeveelheid slib die ontstaat, de kosten voor reststoffenafvoer (in relatie met de kwaliteit van het slib en/of eventuele afzetmogelijkheden), eventuele additionele maatregelen inzake stank of veiligheid, eventuele polishing-stappen voor specifieke verontreinigingen, etc.

9. AANBEVELINGEN

Geconstateerd is dat in principe meerdere technieken in aanmerking komen voor toepassing op afvalwater uit een kolenvergassingscomplex. De ervaringen tot nu toe opgedaan met (conventionele) waterbehandelings-technieken bij KV-afvalwater laten nogal sterk uiteenlopende resultaten zien, terwijl nog praktisch geheel geen ervaring is opgedaan met het verwijderen van zouten. Gezien de vereiste hoge betrouwbaarheid van een afvalwaterbehandeling bij electriciteitscentrales, is het derhalve aanbevelingswaardig om in de nabije toekomst, onder meer bij de demo-installatie te Buggenum, informatie te verzamelen en ervaring op te doen met betrekking tot specifieke waterbehandelingstechnieken. In het bijzonder kan daarbij worden gedacht aan onderzoek naar:

- De werking en betrouwbaarheid van een installatie op basis van omgekeerde osmose en indampen; aandacht dient daarbij ook uit te gaan naar de lotgevallen van verontreinigingen (in het bijzonder ammonium en kwik);
- De optimale uitvoeringsvorm en werking van een voorbehandeling van het afvalwater (inclusief de stoomstripinstallatie), in relatie tot de mogelijkheid een relatief 'schone' zoutstroom te creëren; aandachtspunten zijn daarbij onder andere het gebruik van een klaarder plus (continu) zandfilter versus de optie van een membraanscheidingsproces én de manier waarop cyanide (en thiocynaat) afgebroken kan worden.
- De mogelijkheid één of meerdere nuttige toepassingen voor de vrijkomende zoutstroom te vinden;
- De inzetbaarheid van omgekeerde osmose bij de bereiding van demineraliseerd water.
- De mate waarin eventueel een ophoping van bepaalde stoffen in belangrijke massastromen (bijvoorbeeld het syngas, het waswater voor het syngas en de slakken) ontstaat als gevolg van interne recyclestromen en de gevolgen hiervan; in het bijzonder de recycling van vliegassen en -slakken en de (sulfide-)precipitaten van zware metalen en metalloïden.

In geval een vergassingsinstallatie op een locatie bij zee wordt gesitueerd, kan een biologische behandeling in principe een aantrekkelijke optie vormen. Gezien de vele onzekerheden die momenteel nog aan een biologische behandeling kleven (zie onder andere onder Conclusies), lijkt het gewenst een geschikt geacht behandelingssysteem verder te dimensioneren en hiermee praktijkervaring op te doen, ter onderbouwing van deze keus.

Ter ondersteuning van de verdere ontwikkeling van afvalwaterbehandelingsmethoden verdient het aanbeveling een meer fundamenteel gericht onderzoek te verrichten naar de feitelijke bindingsvormen waarin de metalen/metalloïden (en eventueel andere verontreinigingen) in het water voorkomen. Dit is vooral van belang voor het optimaliseren van de verwijdering van stoffen als kwik, arseen, seleen en cadmium.

Daarnaast is het aanbevelingswaardig enkele veelbelovende afvalwaterbehandelingsmethoden op relatief kleine schaal te onderzoeken op technische en economische haalbaarheid. In het bijzonder kan daarbij worden gedacht aan vriesconcentreren en het gebruik van bipolaire membranen.

10. REFERENTIES

- [1] D.C. Baker et al;
Environmental characterization of the Shell coal gasification
process II (Aqueous effluents);
paper presented at 6th Pittsburgh Coal Conference,
Sept 25-29, 1989.
- [2] Praktijkonderzoek naar afstromend en percolerend water bij
kolen opslag; PEO-rapport, december 1986.
- [3] Proceedings 5th Annual EPRI Contractors' Conference on Coal
Gasification; July 1986.
- [4] P.C. Williamson;
Environmental experience and potential using TVA's coal
gasification facility;
in 2nd Conference on Environmental Technology,
Amsterdam, June 22-26, 1987.
- [5] Proceedings 6th Annual EPRI Contractors' Conference on
Coal Gasification; AP-5343-5R, Oct 1987.
- [6] EPRI Journal; Vol 12, nr. 3, April/May 1987.
- [7] Hydrocarbon Processing; Vol 59, p 66-70, Oct 1980.
- [8] Hydrocarbon Processing; Vol 60, p 149-156, Jan 1981.
- [9] N.G. Ketting;
Consequenties van het gebruik van steenkool
voor het milieu.
Energiespectrum; Vol 13, nr. 9 p 228-236, (1989).
- [10] M.J. van der Burgt;
Milieuvriendelijke electriciteitsproductie
met behulp van kolenvergassing.
I2-Procestechnologie; nr. 9, p 41-45, 1987.

- [11] Papers van de studiemiddag 'Kolenvergassing voor elektriciteitsopwekking' (Nederlandse Procestechnologen); 26 april 1990.
- [12] R. Mey;
Tracking trace elements at a coal-fired power plant equipped with a wet fleu-gas desulphurisation facility;
KEMA Scientific and Technical Reports, Oct 1989.
- [13] Milieu Effect Rapportage ten behoeve van Demo KV/STEG te Buggenum; Demkolec BV/NV EPZ, 1989.
- [14] F.A.N. van Baardwijk;
Afvalwater bij elektriciteitscentrales: Beleid en praktijk;
RIZA-rapport nr. 88.042, 1988.
- [15] Waterkwaliteitsbeheer 1990;
CBS Milieustatistieken,
Deel C: Metingen toestand oppervlaktewateren.
- [16] 3e Nota Waterhuishouding; Kamerstuk 21250, nr. 1+2.
- [17] Bespreking met DBW/RIZA dd 22-03-1990;
MT-TNO notitie/besprekingsverslag, ref.nr. 90-04531.
- [18] C.A. Muela;
Treatment of coal gasification plant wastewater;
Coal Processing Technology; Vol 4, p 166-171; 1978.
- [19] S.L. Winton et al.;
Process wastewater treatabilitystudy for Westinghouse fluidized-bedcoal gasification;
Coal Processing Technology; Vol 6, nr. 5, p 125-138; 1983.
- [20] P. de Jong;
Onderzoek Grondwaterreiniging TOP Leeuwarden;
Witteveen- + Bos; DBW/RIZA Rapport, ISSN-nr: 0922-7171; 1990.

- [21] Monografie Sedimentatie; Informatiesysteem Technieken RIVM, 1990.
- [22] Monografie Flotatie/Schuimscheiding;
Informatiesysteem Technieken RIVM, 1990.
- [23] Monografie Ultrafiltratie/Microfiltratie;
Informatiesysteem Technieken RIVM, 1990.
- [24] Monografie Centrifugale Deeltjesafscheiding;
Informatiesysteem Technieken RIVM, 1990.
- [25] Water treatment handbook;
5th edition; John Wiley & Sons, 1979.
- [26] D.B. Purchas;
Industrial Filtration of liquid; 2nd edition,
Leonard Hill Books, Londen, 1971.
- [27] Desalination Manual, CH2M Hill International Corp;
Gainsville, Florida (USA), 1980.
- [28] P.S. Cartwright;
Ultrapure water system design considerations,
C3 International Inc., St. Paul, Minnesota (USA), 1987.
- [29] Monografie Omgekeerde osmose;
Informatiesysteem Technieken RIVM, 1990.
- [30] Monografie Electrodialyse; Informatiesysteem Technieken RIVM, 1990.
- [31] Monografie Verdampen; Informatiesysteem Technieken RIVM, 1990.
- [32] K.N. Mani;
Met electrodialyse zouten verwijderen uit afvalwater I en II;
PT Procestechniek, Vol 44, nr. 11, p 68-73, (1989) en
Vol 45, nr. 1, p 74-77, (1990).

- [33] Monografie Vaste Ionenwisselaars;
Informatiesysteem Technieken RIVM, 1990.
- [34] Monografie Vriesconcentreren;
Informatiesysteem Technieken RIVM, 1990.
- [35] Monografie Chemische Oxidatie;
Informatiesysteem Technieken RIVM, 1990.
- [36] L. Hartinger;
Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Band 1;
Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1976.
- [37] S.A.K. Palmer et al.;
Metal/Cyanide Containing Wastes, Treatment Technologies;
Alliance Technologies Corporation Bedford, Massachusetts, 1987.
- [38] T.M. Trofe, G.C. Page;
Cyanide removal in coal gasification wastewater using polysulfide;
Proceedings Ind. Waste Conference, Vol 40, p 13-22, 1985
- [39] R.R. Mannar;
Treatability studies for Koppers-Totzek coal gasification
waste water;
in Proceedings Ind. Waste Conference, Vol 40, p 23-32, 1985.
- [40] J.H. Greenfield, R.D. Neufeld.;
A compartmentalized one sludge bioreactor for simultaneous
removal of phenol, thiocyanate, and ammonia;
in Biotechnology for degradation of toxic chemicals in hazardous
wastes, R.J. Scholze (ed.);
Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A. (1988).
- [41] E.G. Paulson;
Reducing fluoride in industrial wastewater;
Chemical Engineering, Vol 84, nr. 10 (October 17, 1977).

- [42] Treatability of Kiln gas and Texaco Coal Gasification waste waters;
EPRI Report AP-5893, July 1988.
- [43] R.G. Luthy et al.;
Biological Treatment of a Coal Gasification Process Wastewater;
Water Research. Vol 14; p 1269-1282 (1980).
- [44] N.N.;
Fluidized bed separates solids in waste-site leachates;
Chemical Engineering; Vol 97, nr. 11, p 23 (1990).
- [45] Houtmeelfilter vangt teerdeeltjes uit afvalwater;
Milieumarkt, p 44-47, maart 1990.
- [46] O. Horak;
Katalytische Nassoxidation von biologisch schwer abbaubaren
Abwasserinhaltsstoffen unter milden Reaktionsbedingungen;
Chem.-Ing.-Tech., Vol 62, nr. 7, p 555-557 (1990).
- [47] S.J. Galegher et al.;
Pilot-scale treatment and cooling tower reuse of gasification
wastewater;
in West. Synfuels Symposium Proceedings, p 66-76, 1985.
- [48] J.R. Gallagher et al.;
Process performance of pilot-scale activated sludge treatment of
pretreated coal gasification wastewater;
in Proceedings Ind. Waste Conference, Vol 40, p 1-11, 1985.
- [49] N.K. Thonchk et al.;
Extraction of Thiocyanate ions from coal gasification effluents:
Part I & II;
Chem. Eng. Res. Des., Vol 66, p 503-517 (November 1988).

- [50] D. Bhattacharyya et al.;
Coal Gasification Process Wastewater Reusability:
Separation of Organics by Membranes;
Environmental Progress, Vol 2, nr. 1 (1983).
- [51] Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, band 23,
Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- [52] W. Sloof et al.;
Werkdocument PAK; Rapportnr. 758474007, RIVM, 1988.
- [53] S. Keuning en D.B. Janssen;
Microbiologische afbraak van zwarte en prioritaire stoffen voor het
milieubeleid;
Directoraat-Generaal Milieubeheer, VROM 80007/1-88.
- [54] Verwijderen van aromaten en PAK uit verontreinigd grondwater in een
aerob biologische zuivering, fase 2;
Adviesbureau BKH/RIZA rapport, ISSN-nr. 0992-7173, 1990.
- [55] J.R. Ebbens et al.;
The BGL Gasifier, Recent Environmental Results;
in Proceedings 8th Annual EPRI Conference on Coal Gasification,
October 1988, California.
- [56] Proceedings of the 8th Annual Gasification and gas Stream
Cleanup Systems Contractors Review Meeting, Volume 1, May 1988.
- [57] M.J. Humenick et al.;
Treatment of UCG Condensate by stripping, solvent extraction,
activated carbon, and sludge;
Department of Civil Engineering, The University of Wyoming;
IN SITU, 10(1), p 93-108 (1986).

- [58] T.P. Claire et al.;
Biological Treatability of underground coal gasification
wastewater;
in Proceedings Ind. Waste Conference, Vol 38, p 519-527, 1984.
- [59] J.Jr. Janeczek et al.;
Treatability of a coal gasification wastewater using the powdered
activated carbon/activated sludge process;
in Proceedings Ind. Waste Conference, Vol 37, p 497-505, 1983.
- [60] C.W. Bryant et al.;
Biological treatability of in situ coal gasification wastewater;
Journal of Environmental Engineering,
Vol 114, nr. 2, p 400-414 (1988).
- [61] J. Hiddink et al.;
Verwijdering van nitraat uit drink- en proceswater;
VMT-Voedingsmiddelentechnologie, Vol 23, nr. 18,
p 29-33 (1990).
- [62] A.C.J. Koot;
Behandeling van afvalwater; Uitgeverij Waltman, Delft, 1980.
- [63] P. Kleinert;
Aufbereitung von abwasser aus einer Kohledruckvergasungsanlage
bis zum Kühlwasser;
Technische Mitteilungen, Vol 80, nr. 6, p 380-383 (1987).
- [64] Monografie Hoge Gradiënt Magnetische Scheiding (HGMS);
Informatiesysteem Technieken RIVM, 1990.
- [65] Unit operations for Treatment of Hazardous Industrial Wastes;
D.J. De Renzo (Ed.);
Noyes Data Corp., Park Ridge (NJ), USA; 1978.

- [66] A.B. van Luin;
Milieugevolgen bij een toenemend kolengebruik in Nederland,
toegespitst op de afvalwateraspecten bij kolenvergassing;
intern RIZA-rapport, januari 1982.
- [67] A.K. Metha, J.O. Burckle;
Investigation of new techniques for control of smelter arsenic
bearing wastes,
Vol I; EPA-600/2-81-049a, NTIS; 1981.
- [68] R.J. Schlicher, M.M. Ghosh;
Removal of arsenic from water by physical-chemical processes;
Am. Inst. of Chem. Engngs, Vol 81, nr. 243, p 152-164 (1985).
- [69] C.P. Huang, P.L.K. Fu;
Treatment of arsenic-containing water by the activated
carbon process;
Journal WPCF, Vol 56, nr. 3, p 233-242 (1984).
- [70] W.G.J.M. van Tongeren, F. van Voorneburg;
Zuivering van arseen bevattend grondwater uit de nabijheid van
het Lukas Ziekenhuis te Apeldoorn,
TNO-rapport 84-05453, 1984.
- [71] N. Belzile, R.R. de Vitre, A. Tessier;
Chemistry of As(V)/As(III) and iron oxyhydroxides in natural
Lacustrine sediments; in Heavy metals in the environment;
J.P. Vernet (ed), Conference Proceedings, Geneva, September 1989.
- [72] D. Clifford;
Processes for removal of inorganic contaminants from water;
Water-Engineering and Management, Reference Handbook, 1982.
- [73] G.A. Cutter;
Selenium in reducing waters;
Science, Vol. 217, p 829-831 (27 August 1982).

- [74] M.M. Gosh, C.D. Cox, J.R. Yuan-Pan;
Adsorption of selenium on activated alumina;
in Heavy metals in the environment; J.P. Vernet (ed.),
Conference Proceedings, Geneva, September 1989.
- [75] S. Sridhar;
Verfahren zur Entfernung von elementarem Quecksilber aus Wasser;
Chem-Ing-Tech., Vol 62, nr. 4, p 334-335 (1990).
- [76] Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik;
Band VII: Industrieabwässer mit anorganischen Inhaltstoffen;
3. Auflage; Wilhelm Ernst & Sohn Verlag, Berlin, 1985.
- [77] Handbook of Chemistry and Physics;
64th Edition; R.C. Weast (ed.); CRC-Press, Boca Raton, 1984.
- [78] F.A. Cotton, G. Wilkinson;
Advanced Inorganic Chemistry; 3rd Ed.; Wiley Intersciences, 1972.
- [79] F.A.M. de Haan;
Gedrag van een aantal metalen in de bodem;
College-dictaat LU-Wageningen, 1983.
- [80] H.C.H. Hahne, W. Kroontje;
Significance of pH and chloride concentration on behaviour of
heavy metal pollutants: Hg, Cd, Zn and Pb;
J. Envir. Qual., Vol 2, nr. 2, p 444 (1973).
- [81] W.G.J.M. van Tongeren, F. van Voorneburg;
Technieken voor het verwijderen van zware metalen uit
galvanisch afvalwater;
concept-werkrapport MT-TNO, nr. 112322-22428, (december 1990).
- [82] J. Pranger;
Afvalwaterconcentratie;
PT-Procestechniek, Vol 41, nr. 4, p 41-43 (1986).
- [83] W.F. van der Broeke, A. Kettelarij, P. van Woesik
Application of ozone for the treatment of waste water
from coal gasification installations in Proceedings of 10th Ozon
World Congress, Monaco, maart 1991, Vol I, p 371-385

11. LIJST VAN GEBRUIKTE AFKORTINGEN EN BELANGRIJKE BEGRIPPEN

BOD	= Biological Oxygen Demand; zie BZV.
BZV	= Biologisch Zuurstof Verbruik; gewoonlijk uitgedrukt in mg zuurstof per liter water na een standtijd van 5 dagen.
C-bron	= Koolstofbron c.q. organische verbinding, benodigd voor het metabolisme van micro-organismen in een actief-slibinstallatie.
Cl	= Chloride.
CN	= Cyanide, gewoonlijk ter aanduiding van vrij cyanide (i.e. niet-complexgebonden).
CN-totaal	= Totaal cyanide (-gehalte). In dit rapport is verondersteld dat in de lozingsvergunning de thiocyanaten deel uitmaken van CN-totaal.
CNO	= Cyanaat.
CNS	= Thiocyanaat.
COD	= Chemical Oxygen Demand; zie CZV.
CZV	= Chemisch Zuurstof Verbruik; bepaald door oxydatie met chroomzuur en uitgedrukt als mg zuurstof per liter water.
ds	= Droge stof.
ED	= Electrodialyse.
F	= Fluoride.
KV	= Kolenvergassing.
MF	= Microfiltratie

Metalloïden	= Elementen met slechts ten dele metaalachtige eigenschappen (in het bijzonder halfgeleiders); hier vooral referend aan selenium en arseen.
N-totaal	= Totaal stikstof (-gehalte); in KV-afvalwater voornamelijk in de vorm van ammoniak, in beperkte mate ook als nitraat.
PAK	= Polycyclische aromatische koolwaterstof.
pH	= Zuurgraad; negatieve logwaarde van de H^+ -concentratie.
RIZA	= Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (Lelystad).
R.O.	= Reversed osmosis c.q. omgekeerde osmose.
SO ₄	= Sulfaat.
SS	= Suspended solids; onopgeloste bestanddelen of zwevende stof.
STEG	= Stoom- en gasturbine-installatie; bedoeld om met synthesegas elektriciteit (en warmte) op te wekken.
Syngas	= Synthesegas; hoofdprodukt van de kolenvergassing (mengsel van voornamelijk waterstofgas en koolmonoxyde).
TDS	= Total dissolved solids; opgeloste stof, in het algemeen zouten.
UF	= Ultrafiltratie.
WCA	= Wet Chemisch Afval; WCA-slib is slib dat onder de WCA valt en gecontroleerd moet worden afgevoerd.

Zware metalen = Algemene term voor diverse elementen met een hoge soortelijke massa ($> 7 \text{ g/cm}^3$), die tot de relatief giftige en sterk milieubelastende metalen worden gerekend; in het bijzonder cadmium (Cd), chroom (Cr), koper (Cu), kwik (Hg), lood (Pb), nikkel (Ni), tin (Sn), zink (Zn); vaak worden ook arseen (As) en seleen (Se) hieronder begrepen.

91-105/R.22/JPO

119

12. VERANTWOORDING

- Naam en adres van de opdrachtgever:

NOVEM

Postbus 17

6130 AA Sittard

- Namen en functies van de medewerkers:

Ir. J.W. Assink

- Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed:

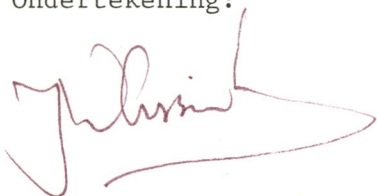
Comprimo B.V. - Amsterdam

Esmil Water Systems B.V. - Diemen

- Datum waarop, of tijdbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad:

januari 1990 - maart 1991

- Ondertekening:



Ir. J.W. Assink
onderzoekleider

Goedgekeurd door:



Ing H.J. van Veen
werkgroep leider

Bijlage 1 SPECIFICATIE VAN STEENKOOLSOORTEN VOOR NEDERLANDSE CENTRALES

Specificatie van steenkoolsoorten voor Nederlandse centrales.

		US I	US II	US III	US IV	China	Colom- bia	Aus I	Aus II	Aus III	Aus IV	Aus V	Aus VI
Stookwaarde	(MJ/kg)	27,63	27,21	28,9	28,47	26,80	26,29	25,96	27,0	26,4	26,29	26,8	26,7
Vocht	(%)	8,0	6,0	7,0	7,0	8,0	9,2	9,5	9,0	8,0	9,0	10,0	8,0
As	(%)	8,5	12,5	8,5	8,0	11,0	9,6	12,2	10,5	13,0	12,0	11,0	12,0
Zwavel	(%)	0,8	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,75	0,5	0,5	0,4	0,5	0,8
Chloride	(%)	0,20	0,1	N.A.	0,14	0,015	0,03	0,03	0,05	0,01	0,02	0,05	0,02
Vluchtige bestand- delen	(%)	33	28	32	33	27	33	30,5	24,5	25	30	22,5	29
Hardgrove		47	58	50	47	50	48	48	68	54	50	70	65
As smeltpunt	(Red/Oxyd)	Red	Red	Oxyd	Oxyd	Oxyd	Oxyd	Red	Red	Red	Red	Red	Oxyd
Deformatie	(°C)	1200	1290	1200	1450	1300	1240	1300	1300	1500	1300	1200	1600
Halve bol temp.	(°C)	1450	1400	1420	1466	1350	1350	1400	1400	1550	1450	1490	1650
Vloeitemp.	(°C)	1500	1400	1450	1482	1400	1400	1450	1500	1600	1550	1500	1650
As samenstelling	(%)												
SiO ₂		50,9	56,0	47,1	53,3	50,5	62,7	52,2	52,5	52,9	74,7	52,2	53,3
Al ₂ O ₃		30,8	25,8	30,7	28,7	18,3	19,0	28,4	25,0	38,1	16,0	25,9	37,8
Fe ₂ O ₃		7,9	7,1	9,8	5,5	19,5	7,9	7,9	13,5	3,3	4,0	11,2	4,2
MgO		0,7	1,0	0,9	0,7	2,0	1,8	0,6	1,1	0,6	0,8	1,4	0,6
Na ₂ O		0,5	0,3	0,6	0,4	0,4	1,1	0,1	0,1	0,5	0,4	0,4	0,4
K ₂ O		2,3	2,7	1,9	1,1	0,8	1,9	0,2	1,4	0,4	0,8	1,6	0,8
TiO ₂		1,8	1,3	1,8	2,3	1,3	0,8	2,1	1,1	1,9	0,7	1,4	1,7
P ₂ O ₅		0,2	0,8	0,5	0,8	0,0	4,2	1,5	1,7	0,9	0,3	1,6	0,7
CaO		2,2	2,2	1,4	2,4	3,2	2,0	5,4	2,8	1,1	1,1	2,5	0,9
Zwel index		4-5	7	6,5	7	1,5		1-2	1-2		1-2	1-2	
Elementaire analyse	*)												
Koolstof		84,3	86,4	83,7	87,7	83,04		83,0	86,2	84,5	83,1		
Waterstof		4,8	5,4	6,1	5,7	4,76		5,4	4,8	5,1	5,55		
Stikstof		1,6	1,7	1,7	2,0	0,87		2,0	2,1	1,8	1,8		
Zwavel		1,1	0,9	0,9	1,0	0,95		1,2	0,94	0,7	0,5		
Zuurstof		8,2	5,7	7,6	3,5	10,38		8,4	6,9	7,9	9,05		

*) droog en asvrij

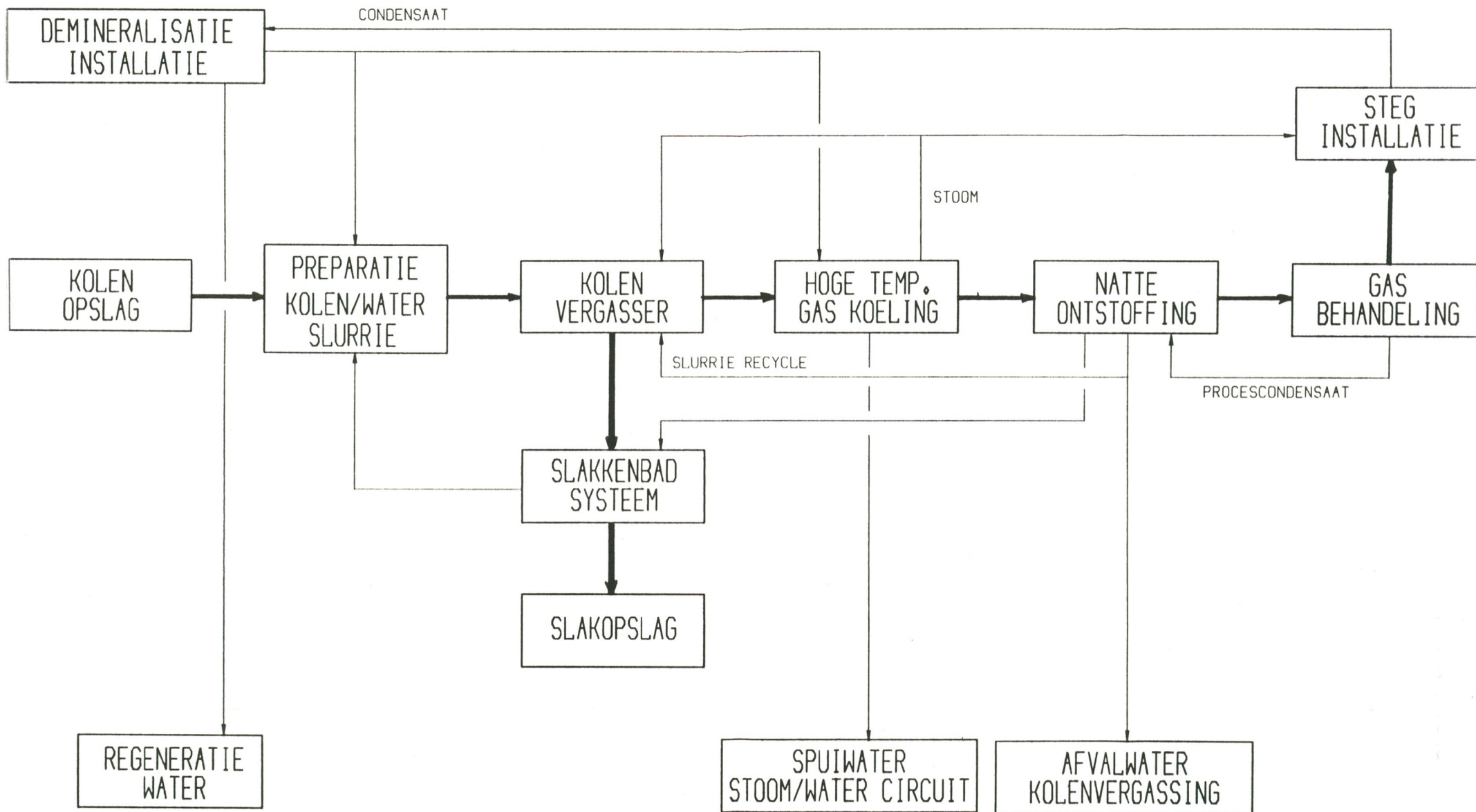
Specificatie van enige elementen (in mg/kg kool) in steenkoolsoorten voor
Nederlandse centrales

Element	Gemiddelde	Laag	Hoog
As	7	2	11
Ba	350	85	680
Be	4	2	6
B	45	36	51
Cd	0,15	0,1	0,2
Cl	-	150	2000
Co	7	5,4	8,5
Cr	20	15	25,0
Cu	20	12	34
F	250	200	340
Hg	0,25	0,16	0,40
Mo	3	1,9	3,2
N	-	7000	11000
Ni	15	11	25
Pb	15	10	23
S	-	400	10000
Sb	1,5	0,6	2,3
Se	3	1,2	4,3
Th	5	2,4	6,7
Tl	6	-	-
U	1,5	0,9	2,2
V	35	16	66
Zn	30	21	50

Bijlage 2 BLOKSCHEMA WATERSTROMEN STOFWOLKVERGASSING DROGE KOLEN



Bijlage 3 BLOKSCHEMA WATERSTROMEN STOFWOLKVERGASSING
KOLEN/WATER-SLURRY



—————→ KOLEN/GAS/SLAK TRANSPORT
 —————→ WATERSTROMEN

BLOKSCHEMA WATERSTROMEN
 STOFWOLKVERGASSING
 KOLEN/WATER SLURRIE
 NOVEM 60640

Bijlage 4 IN LOZINGSVERGUNNINGEN TEN BEHOEVE VAN HET ROI AFVALWATER
OPGENOMEN STREEFWAARDEN VOOR DE METAALCONCENTRATIES

In lozingsvergunningen t.b.v. het ROI-afvalwater opgenomen
streefwaarden voor de metaalconcentraties

	Etmaalwaarden in µg/l	
	Gemiddeld (n=10)	Maximaal
Arseen (As)	20	40
Cadmium (Cd)	1	2
Chroom (Cr)	15	30
Koper (Cu)	10	20
Kwik (Hg)	1	2
Nikkel (Ni)	15	30
Lood (Pb)	50	100
Zink (Zn)	50	100

Bron: ref. [14]

Bijlage 5 KWALITEITSEISEN OPPERVLAKTEWATER, BESTEMD VOOR DE PRODUKTIE
VAN DRINKWATER (VASTGESTELD DOOR RIJKSWATERSTAAT)

Kwaliteitseisen oppervlaktewater, bestemd voor de productie van drinkwater
(vastgesteld door Rijkswaterstaat)

Cl ⁻	:	200	mg/l
F ⁻	:	1,5	mg/l
NO ₃ ⁻ - N	:	10	mg N/l
SO ₄	:	150	mg/l
CN totaal	:	50	ppb
As	:	20	ppb
Cd	:	1,5	ppb
Cr (III+IV)	:	50	ppb
Cu	:	50	ppb
Fe	:	300	ppb
Hg	:	0,3	ppb
Ni	:	50	ppb
Pb	:	30	ppb
Se	:	10	ppb
Zn	:	200	ppb
PAK	:	0,2	ppb

Bijlage 6 VEREISTE REDUCTIE PERCENTAGES AFVALWATERSTROMEN
INDIEN GELOOSD OP DE MAAS

VEREISTE REDUCTIE PERCENTAGES DEEL AFVALWATERSTROMEN INDIEN GELOOSD OP DE MAAS

PARAMETERS	AFVALWATER KOLENVERGASSING		REGENERATIE- WATER DEMIN. INSTALLATIE	SPUIWATER STOOM/WATER CIRCUIT	DRAIN/PERCOLATIE- WATER KOLENOPSLAG
	Droog	Slurry			
SS	99	99	*	50	*
BZV (BOD)	*	*	*	-	*
CZV (COD)	*	>99	*	-	*
Cl	99	97	99	-	90
F	97	97	-	-	0
SO ₄	25	0	92.5	-	98
N-totaal	>99	>99	> 95	*	50
CN-totaal	>99	>99	-	-	0
PAK	-	-	-	-	>99
<u>Metalen</u>					
As	95	95	-	-	0
Cd	98	98	-	-	80
Cr	85	85	-	-	70
Cu	80	80	-	95	33
Fe	>99	>99	70	70	0
Hg	>99	>99	-	-	0
Ni	>99	>99	-	-	92.5
Pb	97	97	-	-	0
Se	98	98	-	-	90
Zn	98	98	-	-	50

- = Niet relevant

* = Reductie percentage niet aan te geven
wel reductie vereist.

Bijlage 7 VERWIJDERING VAN KWIK, CADMIUM, ARSEEN EN SELEEN
UIT AFVALWATER

Bijlage 7 VERWIJDERING VAN KWIK, CADMIUM, ARSEEN EN SELEEN UIT AFVALWATER

In hoofdstuk 5 is opgemerkt dat de verwijdering van Hg, Cd, As en Se uit afvalwater van kolenvergassingseenheden vermoedelijk de meeste problemen zal opleveren om de in hoofdstuk 4 genoemde concentratie-eisen voor lozing te bereiken. In deze bijlage wordt nader ingegaan op het gedrag van de verschillende metalen en metalloïden en de mogelijkheden deze tot de gewenste concentratieniveau's te verwijderen.

ARSEEN

Arseen kan in principe in vele bindingsvormen en waardigheden voorkomen. Tijdens het vergassingsproces zal het arseen vermoedelijk als driewaardige verbinding in de dampvorm overgaan. Belangrijke voorbeelden van relatief vluchtige arseenverbindingen zijn AsCl_3 , As_2S_3 en As_2O_3 [77, 78]. In de gaswassectie zal een belangrijk deel van de arseenverbindingen worden afgevangen en worden omgezet in arseniet (AsO_3^{3-}) en mogelijk ook thioarseniet (AsS_3^{3-}). Onder alkalische omstandigheden zijn deze verbindingen goed oplosbaar; onder neutrale en licht zure omstandigheden kunnen deze stoffen precipiteren met lood-, kwik-, nikkel- en koperionen. In hoeverre de aanwezige verontreinigingen in het water inderdaad de oplosbaarheidsconstanten overschrijden en tot precipitatievorming leiden is echter onbekend.

Door oxydatie worden arseniet en thioarseniet omgezet tot arsenaat (AsO_4^{3-}). Arsenaatverbindingen zijn in het algemeen veel minder goed oplosbaar dan de overeenkomende arsenietverbindingen. Het gedrag van arsenaat is redelijk goed te vergelijken met fosfaat. Naar verwachting zal het arsenaat zich na ontstaan in het afvalwater in belangrijke mate binden aan de inmiddels ook gevormde ijzer (III) oxyhydroxyden [71, 79]. Arsenaat laat zich zonodig goed uit water verwijderen door coprecipitatie met ijzer(III)-, of calciumverbindingen. De haalbare eindconcentraties zijn afhankelijk van de pH-waarde en de aanwezigheid van andere anionen, maar liggen in de ordegrootte van $1 \mu\text{Mol/l}$ ($75 \mu\text{g/l}$) [67, 71]. Van wezenlijk belang is daarbij een voldoende afvang van de gevormde

vlokken. Andere opties zijn filtratie door c.q. adsorptie aan een ijzerhoudend bed of geactiveerd alumina (bij pH = circa 5), electro-dialyse, omgekeerde osmose en indampen [68, 71, 72, 76]. Deze technieken kunnen alle als polishingstap een goede aanvulling vormen op de arse-naatprecipitatie.

In hoeverre anionwisseling een geschikte verwijderingstechniek is in aanwezigheid van hoge concentraties chloride en de andere anionen, is niet bekend [68, 72].

CADMIUM

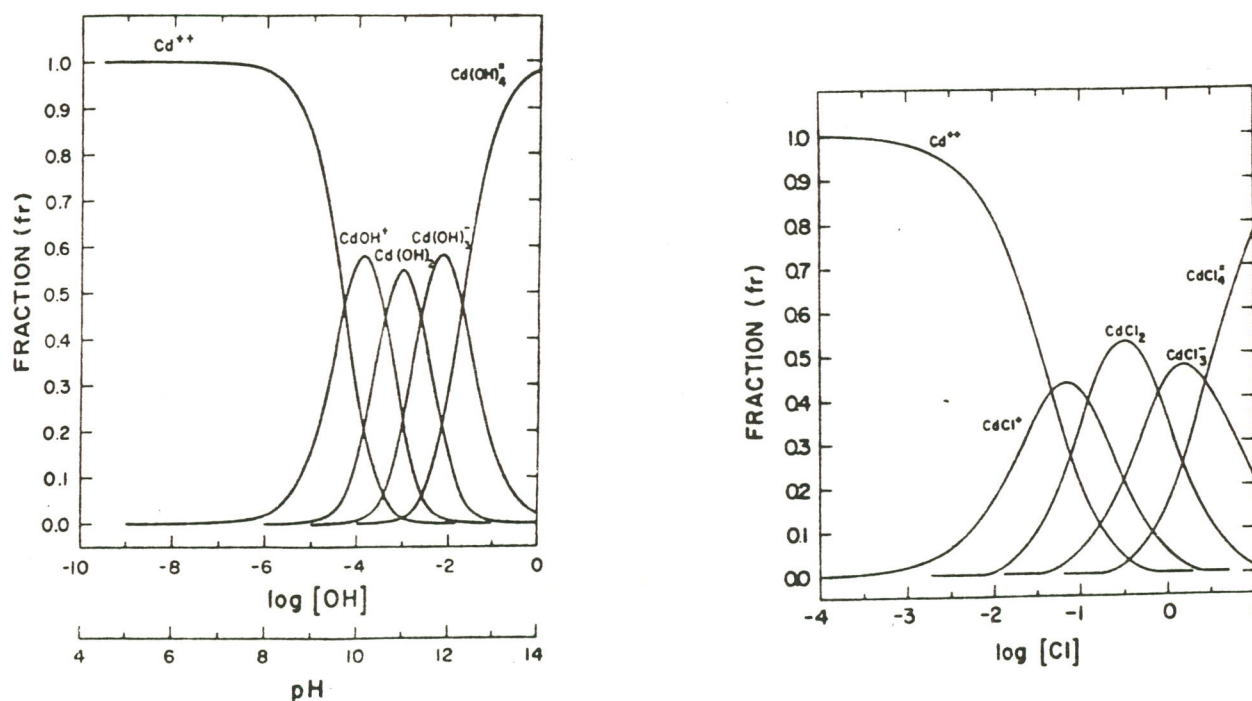
Cadmium komt in de praktijk alleen in de tweewaardige vorm voor. Het vervluchtigt in de vergasser vermoedelijk als CdS, CdCl₂ en/of CdO. Het in de wassectie afgevangen cadmiumchloride is in principe goed oplosbaar. Het cadmiumoxide is daarentegen nauwelijks en de sulfideverbinding in het geheel niet in water oplosbaar. Derhalve zal eventueel aanwezig cadmiumsulfide zich naar verwachting afzetten op wanden en gesuspenderde deeltjes. Indien de vloeistof wordt belucht, kan het sulfide langzaam worden omgezet in sulfaat, waardoor het cadmium als tweewaardig in oplossing zal gaan. Het CdO zal in waterig milieu gedeeltelijk worden omgezet in de hydroxidevorm (Cd(OH)₂), hetgeen zwak oplosbaar is (circa 2 mg/l Cd). Andere niet of slecht oplosbare Cd-verbindingen zijn cadmiumfosfaat, -carbonaat, -arsenaat en -ferri/ferro-cyanidecomplexen. Cadmiumionen laten zich vrij gemakkelijk complexeren met chloride en hydroxyde. In figuur 7.1 is aangegeven welke species ontstaan als functie van de chloride- en de hydroxydeconcentratie. Bij een chlorideconcentratie van 3600 mg/l is log [Cl] ongeveer -1. Volgens de grafiek komt het cadmium dan in ongeveer gelijke hoeveelheden CdCl₂ en CdCl⁺ voor; tevens zijn nog kleine hoeveelheden Cd²⁺ en CdCl₃⁻ aanwezig. Bij hogere chlorideconcentraties ontstaan steeds meer negatief geladen complexen, terwijl lagere chlorideconcentraties voornamelijk positieve cadmiumspecies opleveren.

In principe laat cadmium zich goed uit water verwijderen door precipitatie met sulfide. Haalbare eindconcentraties zijn theoretisch <<1 µg/l [77]. Uiteraard is een goede afscheiding van het gevormde precipitaat

91-105/R.22/JPO

bijlage 7-3

van belang voor het te bereiken eindgehalte cadmium. Indien het cadmium voor een belangrijk deel in een complexvorm voorkomt, kan het sulfideprecipitatieproces nadelig worden beïnvloed. Dit geldt met name voor chlorideconcentraties vanaf circa 1% en/of bij een pH-waarde hoger dan circa 9. Bij de behandeling van afvalwater uit vergassers kunnen de omstandigheden zeer dicht bij deze waarden liggen. Sulfideprecipitatie kan dan binnen de gangbare verblijftijden onvoldoende effect sorteren. Oplossingen hiervoor zijn het separaat afscheiden van negatief geladen chloridecomplexen (ionenwisselaars) en het hanteren van niet al te hoge pH-waarden ($\text{pH} = \text{circa } 8,5$). Verder kan worden gedacht aan een polishingstap in de vorm van ionenwisseling, indampen, omgekeerde osmose, coprecipitatie met CaCO_3 en dergelijke [76,].



Figuur 7.1 Verdeling van totaal Cd over Cd^{2+} en de verschillende hydroxyde- en chloridecomplexen, als functie van respectievelijk de pH en de chlorideconcentratie (naar [80])

KWIK

Kwik kent drie valentietoestanden (0, +1, +2) en kan in zowel organische als anorganische bindingsvormen voorkomen. In een kolenvergasser zal kwik hoofdzakelijk als metallisch kwik vervluchtigen. Het zal vervolgens als zodanig condenseren in de gaswassectie. De oplosbaarheid van metallisch kwik in water is zeer gering, waardoor het kwik zich zal afzetten. Waarop is niet duidelijk; vermoedelijk zal een groot deel geadsorbeerd zijn aan de vliegslakdeeltjes. De vorming van zeer fijne emulsiedruppeltjes is echter ook mogelijk. Al dan niet gehele omzetting van kwik tot Hg_2^{2+} en Hg^{2+} zal slechts onder oxiderende omstandigheden verlopen. Een oxidator zoals natriumhypochloriet kan deze omzetting vrij snel realiseren [76]. Eventuele kwikionen kunnen gemakkelijk met diverse tegenionen precipiteren; voorbeelden van zeer slecht oplosbare kwikverbindingen zijn Hg_2Cl_2 , HgS , Hg_2CO_3 , kwik(I/II)arseniet en Hg_2S . Gezien de hoge concentratie chloride in het afvalwater van vergassers zullen tweewaardige kwikionen ook goed gecomplexeerd kunnen worden tot HgCl_4^{2-} of HgCl_3^- . Dit speelt een rol indien kwik deels in geoxydeerde vorm voorhanden is (hetgeen in onbelucht water niet wordt verwacht), er onvoldoende tegenionen zijn (vooral sulfide) en de chlorideconcentratie hoger is dan 1000 mg/l [77, 79].

Verwijdering van kwik uit het water kan geschieden door een vergaande verwijdering van zwevende stof. Een 99%-ige verwijdering van zwevende stof zal naar verwachting een bijna gelijke verwijdering van kwik opleveren. De eindconcentratie zal dan reeds dicht bij of zelfs onder de lozingseis liggen. Ultrafiltratie vormt hierbij een goede hulp; eventueel kan een toevoeging van een organische vloeistof aan het water de verwijdering van geëmulgeerd kwik uit het water bevorderen [76]. Een verdere polishing op al dan niet ionogeen of gecomplexeerd kwik kan ook worden gerealiseerd door adsorptie aan (zwavel- of joodgedoteerde) actieve kool of een geschikte zeoliet, ionenwisseling (alleen voor ionogeen kwik, met speciale anionwisselaars) en cementatie/amalgaamvorming (binding aan bijvoorbeeld een kopermatrix bij verlaagde pH). Eventueel kan ook worden gedacht aan een voorzuivering door stoomstrippen of een oxydatie tot Hg^{2+} (met bijvoorbeeld bleekloog) in combinatie met een

sulfideprecipitatie. Aangezien stoomstrippen reeds onderdeel uitmaakt van de waterbehandeling bij KV-processen (strippen van NH_3 en H_2S), kan niet worden verwacht dat in de praktijk veel lagere kwikconcentraties in het water zijn te bereiken door eenvoudige aanpassing in de bedrijfsvoering van de stripper.

In geval van sulfideprecipitatie is bekend dat magnesiumconcentraties boven circa 300 mg/l de kwikafscheiding bevordert.

SELEEN

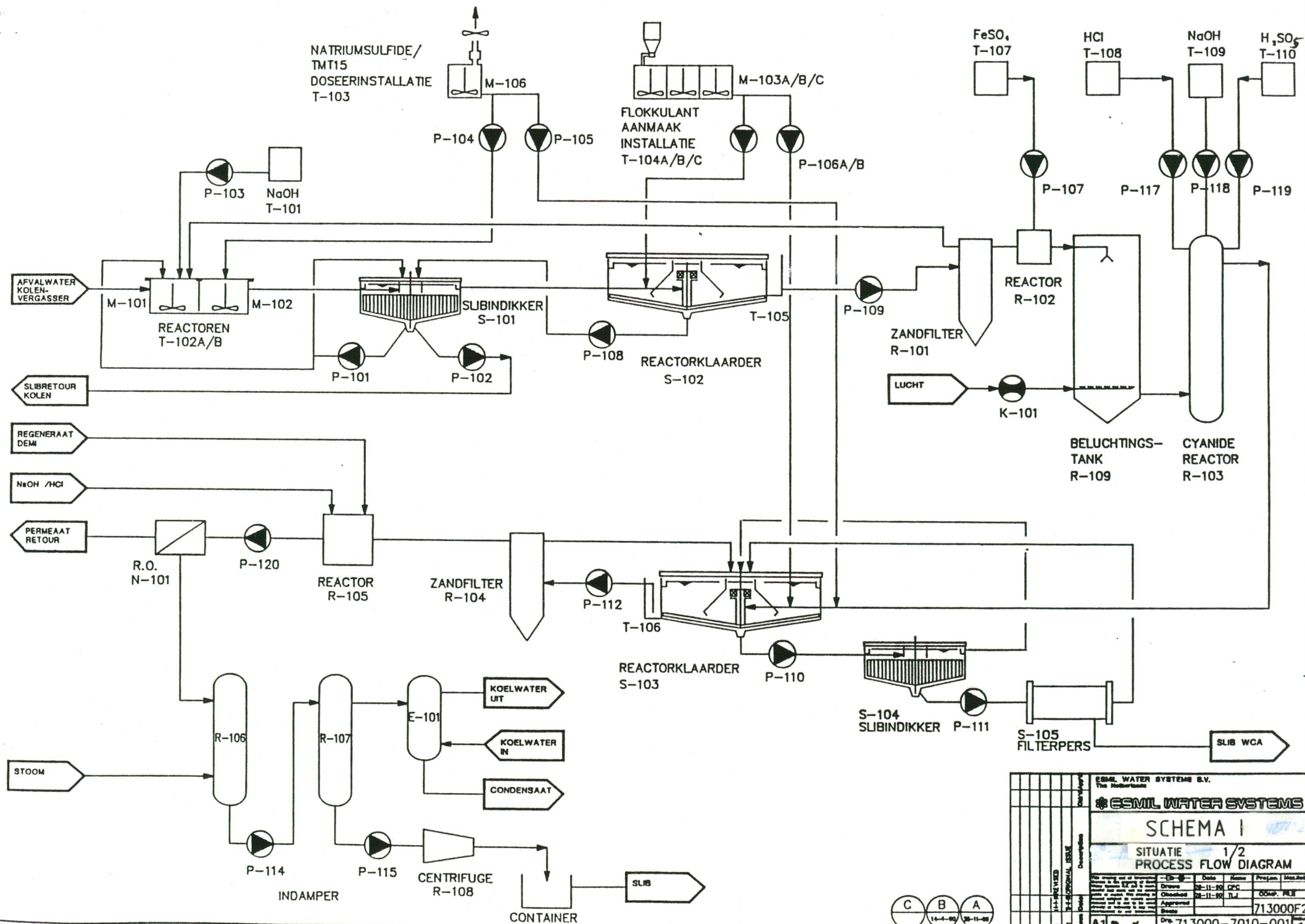
Over seleen is weinig bruikbare informatie gevonden, zodat hier slechts -en wel onder voorbehoud- enkele karakteristieken worden gepresenteerd. Het gedrag van seleen is enigszins vergelijkbaar met zwavel [78]. Het komt in vele bindingsvormen voor en kent verschillende waardigheden (vooral -2, +4, +6 zijn belangrijk). Mogelijk komt het seleen in de gasfase van de vergasser als elementair seleen voor; andere mogelijk vormen zijn seleenhydride (H_2Se), -carbide, -dichloride of -dioxyde. Vermoed wordt dat het seleen in het zuurstofarme afvalwater voor een deel wordt omgezet in seleniet (SeO_3^{2-}), maar hierover is geen zekerheid, evenmin als over de andere mogelijke species in het afvalwater (vorming van seleen?). Selenide (Se^{2-} of H_2Se) is in water slechts stabiel onder sterk reducerende omstandigheden [73].

Seleniet laat zich niet goed precipiteren (vergelijk arseniet), maar kan te zamen met andere seleenverbindingen vrij eenvoudig met bijvoorbeeld permanganaat worden geoxideerd tot selenaat (SeO_4^{2-}). Het selenaat laat zich evenals arsenaat goed coprecipiteren met ijzer-, calcium- of aluminiumzouten. De bereikbare eindconcentraties zijn niet bekend. Vermoed wordt dat een verdere polishing van het water kan worden gerealiseerd door dezelfde technieken als aangegeven onder arseen [72, 74].

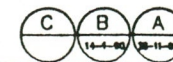
SLOTOPMERKING

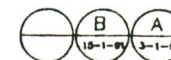
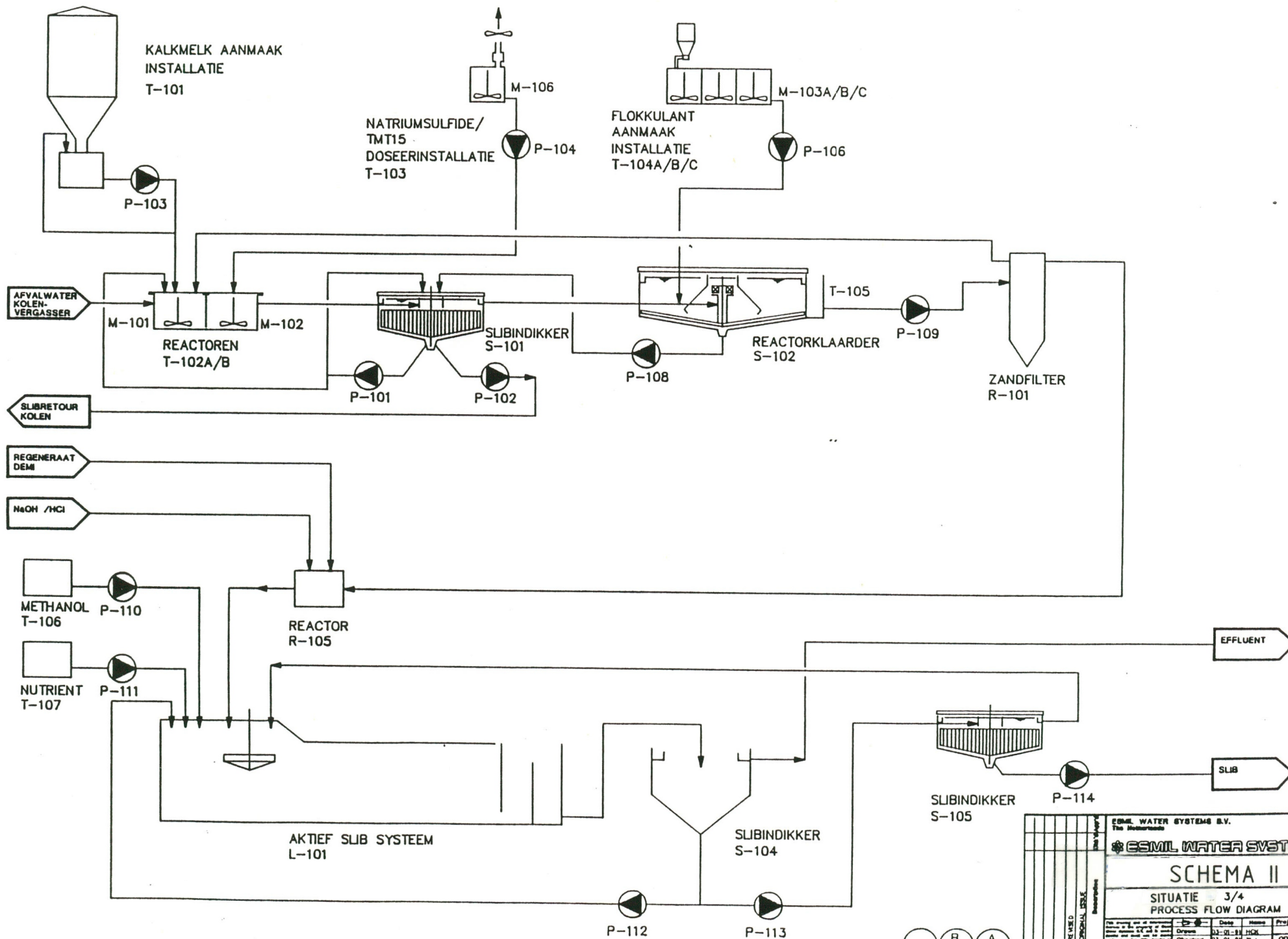
In de onderzochte literatuur is geen informatie gevonden over de meest waarschijnlijke bindingsvormen c.q. species van As, Cd, Hg en Se in het afvalwater bij kolenvergassing. Er zijn mede daardoor zeer weinig concrete aanwijzingen gevonden met betrekking van de haalbaarheid van de lozingseisen met de hier genoemde technieken. Er zijn weliswaar gegevens en ervaringen ten aanzien van de reiniging van diverse afvalwaterstromen tot zeer lage restconcentraties, doch rechtstreekse vertaling van deze resultaten naar afvalwater van een kolenvergassingsinstallatie is in het algemeen niet mogelijk.

Bijlage 8 PROCESSCHEMA'S TEN BEHOEVE VAN DE ECONOMISCHE EVALUATIE



ESMIL WATER SYSTEMS S.V.			
The Netherlands			
ESMIL WATER SYSTEMS			
SCHEMA 1			
SITUATIE 1/2			
PROCESS FLOW DIAGRAM			
Drawn	02-11-90	CPC	Project
Checked	02-11-90	TLJ	OSUP. FILE
Approved			713000F2
Drawn	02-11-90		713000-7010-001





ESMIL WATER SYSTEMS B.V.	
The Netherlands	
ESMIL WATER SYSTEMS	
SCHEMA II	
SITUATIE 3/4	
PROCESS FLOW DIAGRAM	
Drawn by	03-01-84 HCL
Checked by	03-01-84 TLL
Approved by	
Scale	731000X2
Drawn by	03-01-84 HCL
Checked by	03-01-84 TLL
Approved by	
Scale	731000X2

Bijlage 9 EQUIPMENT LISTS VOOR DE SITUATIES 1 TOT EN MET 4 SCHEMA I EN
II IN BIJLAGE 8

EQUIPMENT LIST		* HOLD						
situatie : 1								
TAG NR.:	DESCRIPTION EQUIPMENT	NR. OFF:	DIMENSIONS LxWxH or DxH	CAP. M3/HR	VOLUME M3	DESIGN PRESS. BAR	ESTIMATED POWER KW	REMARKS
T-101	NaoH-TANK	1		-	50	atm.		
T-102A/B	Neut -tank	2		-	2x10	atm.		
T-103	NaS-tank	1		-	1	atm.		
T-104ABC	P.E. installatie	1		-	1	atm.		
T-105	pomp put	1		-	1	atm.		
T-106	pomp put	1		-	1	atm.		
T-107	FeSO4-tank	1		-	1	atm.		
T-108	HCl-tank	1		-	*	atm.		
T-109	NaOH-tank	1		-	*	atm.		
T-110	H2SO4-tank	1		-	*	atm.		
E-101	condensor	1		*	*	*	1	
S-101	slibindikker	1	8x4.5	44	*	atm.	1	
S-102	reactorklaarder	1	8x3.5	36	*	atm.	1	
S-103	reactorklaarder	1	8x3.5	32	*	atm.	1	
S-104	slibindikker	1	2x3.5	*	*	atm.		
S-105	filterpers	1		*	*	*		
R-101	zandfilter	1	2x4.5	36	*	atm.		
R-102	reactor	1		36	10	atm.		
R-103	cyanide reactor	1		32	10	atm.		
R-104	zandfiter	1	2x4.5	32	*	atm.		
R-105	buffer reactor	1		32	30	atm.		
R-106	indamper	1		10	*	*		
R-107	indamper	1		10	*	*		
R-108	centrifuge	1		*	*	atm.	5	
R-109	beluchtingstank	1		36	20	atm.		
M-101	mixer	1		-	-	atm.	5	
M-102	mixer	1		-	-	atm.	5	
M-103ABC	mixer	3		-	-	atm.	1	
M-106	mixer	1		-	-	atm.	1	
N-101	R.O. unit	1		32	-	100		
K-101	kompressor	1		*	-	6	5	
P-101	centr. pomp	1		5	-	0.5	0.5	
P-102	centr. pomp	1		8	-	0.5	0.5	
P-103	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-104	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-105	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-106A/B	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-107	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-108	centr. pomp	1		2	-	0.5	0.5	
P-109	centr. pomp	1		34	-	0.8	2.5	
P-110	centr. pomp	1		2	-	0.5	0.5	
P-111	centr. pomp	1		2	-	1	0.5	
P-112	centr. pomp	1		32	-	0.8	2.5	
P-114	centr. pomp	1		10	-	1	1	
P-115	centr. pomp	1		10	-	1	1	
P-117	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-118	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-119	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-120	centr. pomp	1		32	-	70	100	

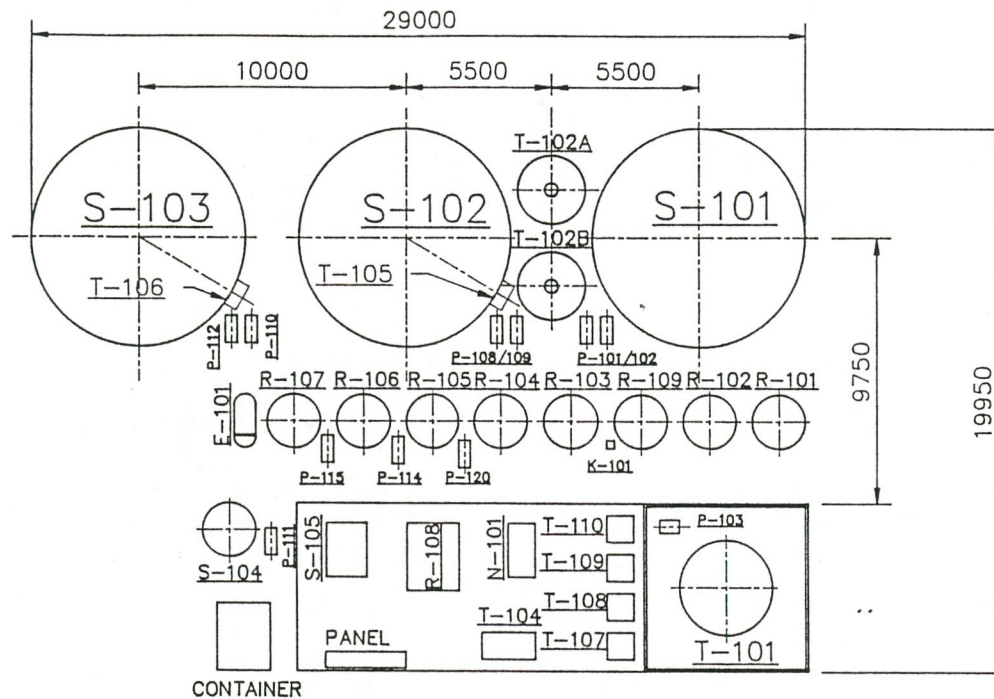
Spec. no. 71300-6003-001
Issue no.: 2
Proj. no.: 713000
Page: 1

EQUIPMENT LIST * HOLD								
situatie :2								
TAG NR.:	DESCRIPTION EQUIPMENT	NR. OFF	DIMENSIONS LxWxH or DxH	CAP. M3/HR	VOLUME M3	DESIGN PRESS. BAR	ESTIMATED POWER KW	REMARKS
T-101	NaOH-TANK	1		-	150	atm.		
T-102A/B	Neut -tank	2		-	2x30	atm.		
T-103	NaS-tank	1		-	3	atm.		
T-104ABC	P.E. installatie	1		-	3	atm.		
T-105	pompput	1		-	2	atm.		
T-106	pompput	1		-	2	atm.		
T-107	FeSO4-tank	1		-	2	atm.		
T-108	HCl-tank	1		-	*	atm.		
T-109	NaOH-tank	1		-	*	atm.		
T-110	H2SO4-tank	1		-	*	atm.		
E-101	condensor	1		-	*	*		
S-101	slibindikker	1	14x4.5	127	*	atm.	3	
S-102	reactorklaarder	1	14x3.5	103	*	atm.	3	
S-103	reactorklaarder	1	14x3.5	91	*	atm.	3	
S-104	slibindikker	1	3.5x4	1	*	atm.	1	
S-105	filterpers	1		1		atm.	3	
R-101A/B	zandfilter	2	2.5x4.5	48.5	*	atm.		
R-102	reactor	1		97	30	atm.		
R-103	cyanide reactor	1		91	30	atm.		
R-104A/B	zandfiter	2	2.5x4.5	48.5	*	atm.		
R-105	buffer reactor	1		90	100	atm.		
R-106	indamper	1		10	*	*		
R-107	indamper	1		10	*	*		
R-108	centrifuge	1		.3	*	atm.	5	
R-109	beluchtingstank	1		97	60	atm.		
M-101	mixer	1						
M-101	mixer	1		-	-	atm.	10	
M-103ABC	mixer	3		-	-	atm.	10	
M-106	mixer	1		-	-	atm.	1	
K-101	kompressor	1		*	-	6	7.5	
N-101	R.O. unit	1		96	-	*		
P-101	centr. pomp	1		12	-	0.5	1	
P-102	centr. pomp	1		24	-	0.5	1	
P-103	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-104	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-105	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-106A/B	doseer pomp	2		1	-	2	0.5	
P-107	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-108	centr. pomp	1		6	-	0.5	0.5	
P-109	centr. pomp	1		97	-	0.8	8	
P-110	centr. pomp	1		1	-	0.5	0.5	
P-111	centr. pomp	1		1	-	1	0.5	
P-112	centr. pomp	1		97	-	0.8	10	
P-114	centr. pomp	1		10	-	1	3	
P-115	centr. pomp	1		10	-	1	3	
P-117	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-118	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-119	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-120	centr. pomp	1		96	-	70	300	
Spec. no. 713000-6003-002			Issue no.: 3			Proj. no.: 713000		Page: 1

EQUIPMENT LIST * HOLD								
situatie :3								
TAG NR.:	DESCRIPTION EQUIPMENT	NR. OFF:	DIMENSIONS LxWxH or DxH	CAP. M3/HR	VOLUME M3	DESIGN PRESS. BAR	ESTIMATED POWER KW	REMARKS
T-101	Kalkmelk tank	1		-	100	atm.		
T-102A/B	Neut -tank	2		-	2x10	atm.		
T-103	NaS-tank	1		-	1	atm.		
T-104	P.E.installatie	1		-	1	atm.		
A/B/C								
T-105	pomp vat	1		-	1	atm.		
T-106	methanol tank	1		-	5			
T-107	nutrient tank	1		-	1			
S-101	slibindikker	1	8x4.5	44	*	atm.	1	
S-102	reactorklaarder	1	8x3.5	36	*	atm.	1	
L-101	carrousel	1	12x5x2.5				24	
S-104	nabezinker	1	12x2	*	*	atm.	1	
S-105	slibindikker	1	2x3	*	*	*	1	
R-101	zandfilter	1	2x4.5	36	*	atm.		
R-105	buffer reactor	1		32	30	atm.		
M-101	mixer	1		-	-	atm.	5	
M-102	mixer	1		-	-	atm.	5	
M-103	mixer	3		-	-	atm.	1	
A/B/C								
P-101	centr. pomp	1		5	-	0.5	0.5	
P-102	centr. pomp	1		8	-	0.5	0.5	
P-103	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-104	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-106	doseer pomp	1		*	-	*	0.5	
P-108	centr. pomp	1		2	-	0.5	0.5	
P-109	centr. pomp	1		34	-	0.8	2.5	
P-110	doseer pomp	1		*	-	0.5	0.5	
P-111	doseer pomp	1		*	-	1	0.5	
P-112	centr. pomp	1		0.5	-			
P-113	centr. pomp	1		0.5	-	*		
P-114	centr. pomp	1		0.2	-	*		
Spec. no.71300-6003-001			Issue no.: 2			Proj. no.: 713000		Page: 1

EQUIPMENT LIST * HOLD situatie : 4								
TAG NR.:	DESCRIPTION EQUIPMENT	NR. OFF:	DIMENSIONS LxWxH or DxH	CAP. M3/HR	VOLUME M3	DESIGN PRESS. BAR	ESTIMATED POWER KW	REMARKS
T-101	Kalkmelk tank	1		-	250	atm.		
T-102A/B	Neut -tank	2		-	2x30	atm.		
T-103	NaS-tank	1		-	3	atm.		
T-104	P.E.installatie	1		-	3	atm.		
A/B/C								
T-105	pomp vat	1		-	1	atm.		
T-106	methanol tank	1		-	5			
T-107	nutrient tank	1			1			
S-101	slibindikker	1	14x4.5	127	*	atm.	3	
S-102	reactorklaarder	1	14x3.5	103	*	atm.	3	
L-101	actiefslib tank	1	14x13x3				62(2x)	
S-104	nabezinker	1	19x2	*	*	atm.	3	
S-105	slibindikker	1	3x2	*	*	*	1	
R-101A/B	zandfilter	2	2x4.5	48.5	*	atm.		
R-105	buffer reactor	1		32	30	atm.		
M-101	mixer	1		-	-	atm.	10	
M-102	mixer	1		-	-	atm.	10	
M-103	mixer	3		-	-	atm.	1	
A/B/C								
P-101	centr. pomp	1		12	-	0.5	1	
P-102	centr. pomp	1		24	-	0.5	1	
P-103	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-104	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-106	doseer pomp	1		1	-	2	0.5	
P-108	centr. pomp	1		6	-	0.5	0.5	
P-109	centr. pomp	1		97	-	0.8	10	
P-110	doseer pomp	1		*	-	*		
P-111	doseer pomp	1		*	-	*		
P-112	centr. pomp	1		1	-	1	0.5	
P-113	centr. pomp	1		1	-	1	0.5	
P-114	centr. pomp	1		0.5	-	*		
Spec. no. 71300-6003-001			Issue no.: 2			Proj. no.: 713000		Page: 1

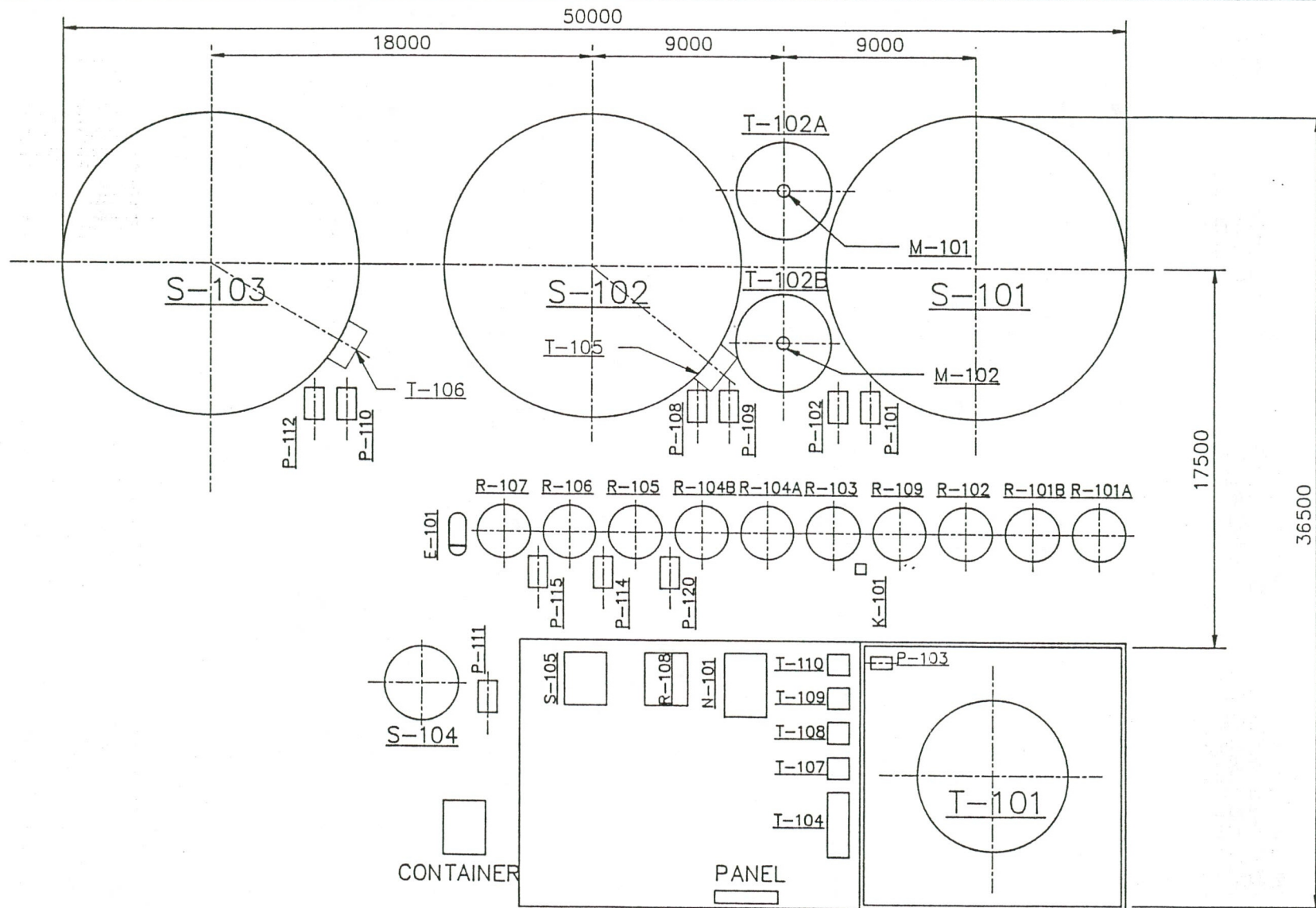
Bijlage 10 PLOTPLANNEN TEN AANZIEN VAN DE SITUATIES 1 TOT EN MET 4 BIJ
SCHEMA I EN II



SCALE :
1 : 200

COMP. FILE
713000A1

This drawing and all information thereon is the property of Esmil Water Systems B.V. and is confidential and must not be made public or copied. This drawing is loaned subject to return upon demand and is not to be used directly or indirectly in any way detrimental to our interests.				A3		ESMIL WATER SYSTEMS B.V. The Netherlands ESMIL WATER SYSTEMS	
Project						STUDIE AFVALWATER KOLENVERGASSING	
Description						situatie 1 PLOT PLAN	
0	13-02-91	ORIGINAL ISSUE			Drawn CPC	Chk'd	App'd
Issue	Date	Description	Chk'd	App'd	Sh. of	Org. no. 713000-7030-001	Issue 0



SCALE :
1 : 200

This drawing and all information thereon is the property of Esmil Water Systems B.V. and is confidential and must not be made public or copied. This drawing is loaned subject to return upon demand and is not to be used directly or indirectly in any way detrimental to our interests.

A3

ESMIL WATER SYSTEMS B.V.

The Netherlands

ESMIL WATER SYSTEMS

Project **STUDIE AFVALWATER
KOLENVERGASSING**

Description **situatie 2
PLOT PLAN**

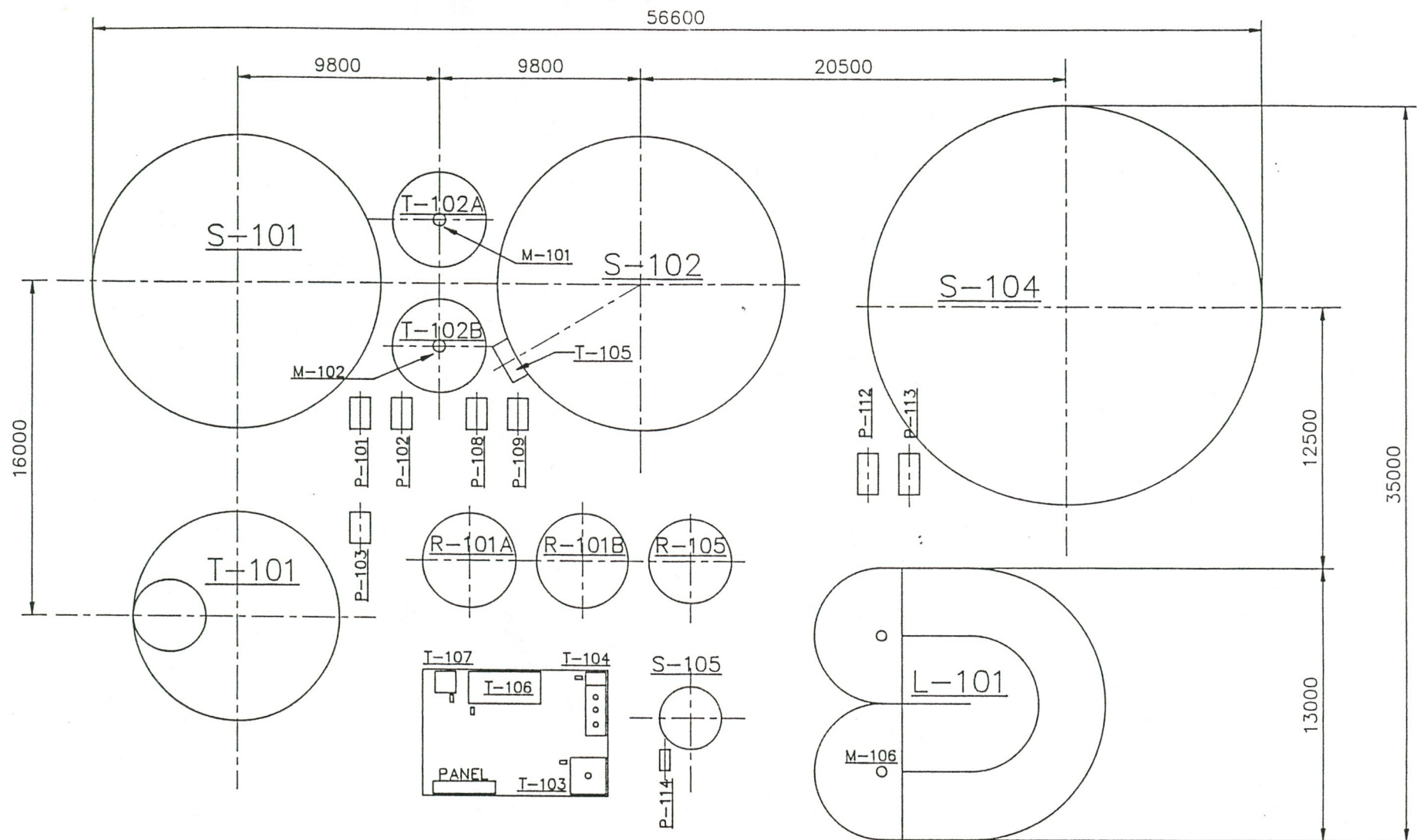
0 13-02-91 ORIGINAL ISSUE

Drawn CPC Chk'd App'd

Issue	Date	Description	Chk'd	App'd	Sh. of	Dwg. no.	Issue
						713000-7030-001	0

COMP. FILE

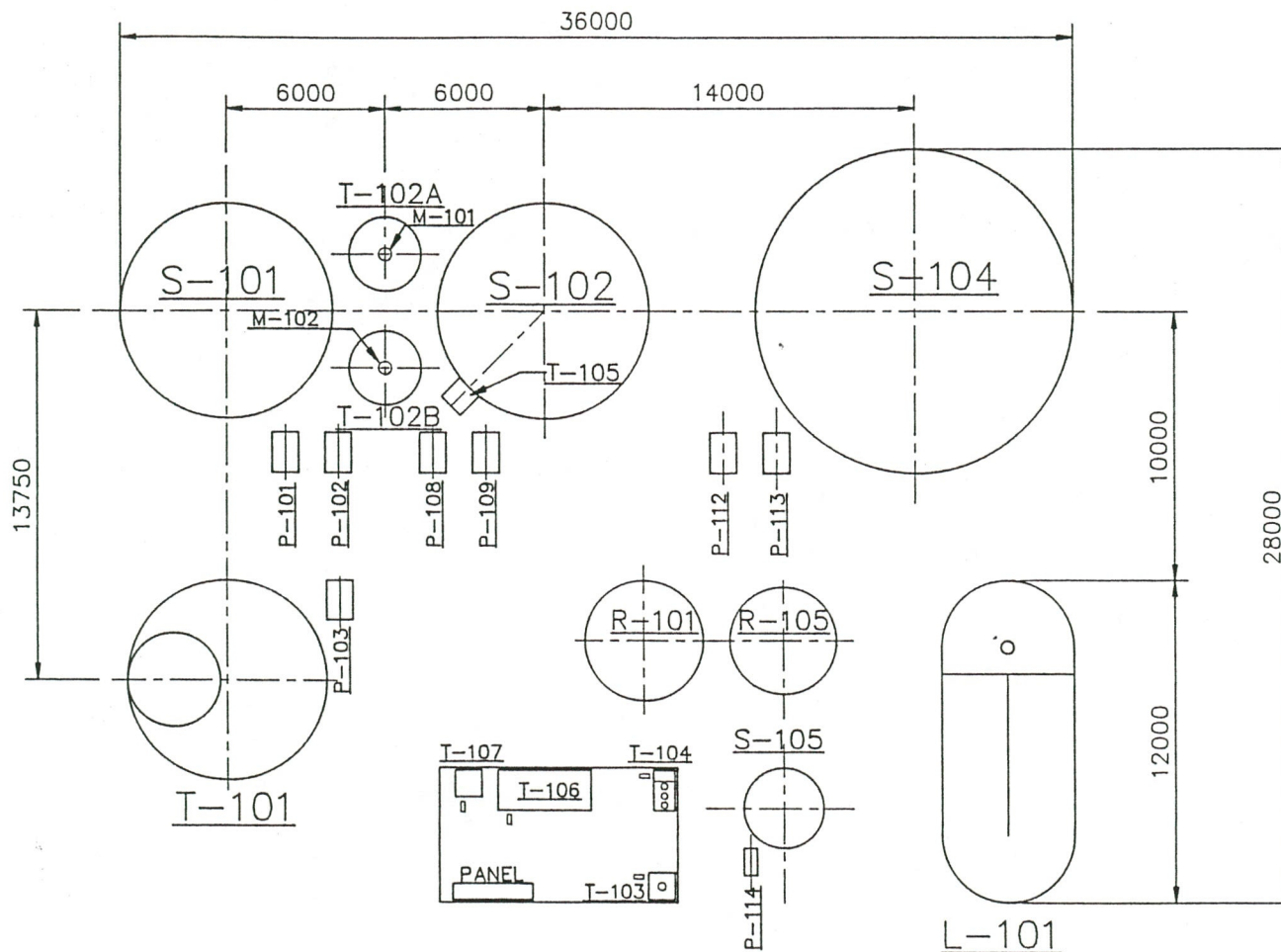
713000A2



SCALE:
1:200

COMP. FILE
713000A3

This drawing and all information thereon is the property of Esmil Water Systems B.V. and is confidential and must not be made public or copied. This drawing is loaned subject to return upon demand and is not to be used directly or indirectly in any way detrimental to our interests.				A3		ESMIL WATER SYSTEMS B.V. The Netherlands ESMIL WATER SYSTEMS	
						Project STUDIE AFVALWATER KOLENVERGASSING	
						Description situatie 3 PLOT PLAN	
0 14-2-91 ORIGINAL ISSUE				Drawn CPC		Chk'd	App'd
Issue	Date	Description	Chk'd	App'd	Sh. of	Dwg. no. 713000-7030-003	Issue
							0



SCALE:
1:200

COMP. FILE
713000A4

This drawing and all information thereon is the property of Esmil Water Systems B.V. and is confidential and must not be made public or copied. This drawing is loaned subject to return upon demand and is not to be used directly or indirectly in any way detrimental to our interests.				A3		ESMIL WATER SYSTEMS B.V. The Netherlands ESMIL WATER SYSTEMS	
						Project STUDIE AFVALWATER KOLENVERGASSING	
						Description situatie 4 PLOT PLAN	
0 14-2-91 ORIGINAL ISSUE				Drawn CPC		Chk'd	App'd
Issue	Date	Description	Chk'd	App'd	Sh.	of	Drq. no. 713000-7030-004 0