

TNO-rapport

**Verkenning van de mogelijkheden van
gecombineerde biologisch-fysisch-chemische
behandeling van afvalwater gericht op de
afbraak van xenobiotica (IMB 93018)**

Referentienummer 94-320
Dossiernummer 112322-25261
Datum september 1994
NP

Auteurs
Ing. M.P. Harkes
Ing. F. van Vorneburg

Met medewerking van
Dr. H.J. Doddema
Ing. J.M. Slaager

Bestemd voor
Senter
Postbus 30732
2500 GS Den Haag

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt
door middel van druk, fotokopie, microfilm
of op welke andere wijze dan ook, zonder
voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
'Algemene Voorwaarden voor Onderzoeks-
opdrachten aan TNO', dan wel de
betreffende terzake tussen partijen
gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het TNO-rapport
aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© TNO

Samenvatting

Door de afdeling Milieubiotechnologie van TNO Milieuwetenschappen en de afdeling Milieutechnologie van TNO Milieu- en Energietechnologie is op basis van een literatuurrecherche een studie uitgevoerd naar de mogelijkheden van gecombineerde fysisch-chemische-biologische behandeling van afvalwater gericht op afbraak van xenobiotica (project IMB93018). De studie is verricht in opdracht van Senter in het kader van het IOP Milieubiotechnologie programma. Doel van de studie is primair het vaststellen van de onderzoeksbehoefte ten aanzien van de afbraak van xenobiotische stoffen en als afgeleide hiervan het doen van aanbevelingen op dit gebied.

Op basis van een inventarisatie van xenobiotische stoffen en hun voorkomen in de industrie is een aantal stofgroepen geselecteerd die in de praktijk in industrieel afvalwater veelvuldig voorkomen te weten chlooraminen, polycyclische koolwaterstoffen, polychloorbifenylen, chloorbenzenen en chloorfenolen. Vervolgens is het lot van verbindingen die tot deze stofgroepen behoren in de (voornamelijk aëroob) biologische zuivering bestudeerd. Tevens is nagegaan welke fysische-chemische behandelings technieken in aanmerking komen om in combinatie met biologische zuivering te worden gebruikt ter bevordering van de afbraak van xenobiotische stoffen. Een aantal fysisch-chemische technieken gericht op (partiële) afbraak en concentrering is geselecteerd en voor de gekozen xenobiotische stoffen verder uitgewerkt. Tenslotte zijn enkele mogelijke combinaties van fysisch-chemische en biologische processen beschreven. Hierbij is onderscheid gemaakt in voorbehandeling, geïntegreerde behandeling en nabehandeling. Gebleken is dat de literatuur op dit punt weinig concrete informatie geeft.

De huidige biologische zuiveringsinstallaties zijn niet in staat om alle geïnventariseerde problematische xenobiotische stoffen af te breken. "Nieuwe" biologische zuiveringssystemen op basis van verhoging van de slibleeftijd en verbetering van de adaptatie, verlenging van de stofverblijftijd, koppeling met anaërobe zuivering en toepassen van schimmels zijn kansrijk. Dergelijke "nieuwe" systemen maken gebruik van additionele fysisch-chemische technieken.

Het toevoegen van fysisch-chemische technieken aan biologische systemen is aan een aantal voorwaarden gebonden. De samenstelling van de te behandelen afvalwaterstroom bepaalt in belangrijke mate de plaats van de fysisch-chemische techniek ten opzichte van de biologische. Kansrijk zijn chemische oxydatieve technieken (O_3/UV , H_2O_2/UV), natte lucht oxydatie, klassieke membraanscheidingstechnieken (hyper-, nano-, ultra- en microfiltratie) en adsorptietechnieken (actief kool).

Alle genoemde technieken of combinaties daarvan komen in aanmerking voor pre-competitief onderzoek en toepassing in de industrie op middellange of lange termijn. Gezien de grote variatie in afvalwaters verdient het aanbeveling om in het onderzoeksprogramma een beperkt aantal industriële sectoren als doelgroep te nemen om tot generieke onderzoeksresultaten te komen.

Gezien de problemen ten aanzien van xenobiotica (economisch, beleidsmatig) en de huidige stand van zaken (wetenschappelijk, technisch) is een onderzoekprogramma in het IOP-kader gerechtvaardigd. Het onderzoek moet een multidisciplinair karakter krijgen en zich richten op de bovengenoemde kansrijke verbeteringsopties. Aanbevolen wordt om het onderzoek te richten op industrieel afvalwater bijvoorbeeld afkomstig uit de papier- en de chemische industrie.

De onderzoeksbehoefte op het gebied van de verwijdering van xenobiotische stoffen zou binnen de genoemde sectoren kunnen worden gepeild.

Een intensieve samenwerking tussen universiteiten en onderzoeksinstellingen op in dit aandachtsveld wordt bepleit.

Inhoudsopgave

	Samenvatting	3
1	Inleiding	7
2	Emissie van xenobiotische stoffen in industrieel afvalwater	9
2.1	Inleiding	9
2.2	Gebruikte bronnen	9
2.3	Selectie van xenobiotische stoffen gekoppeld aan een bedrijfstak of bedrijfsactiviteit	10
2.4	Dekkingspercentage van de biologische afvalwaterzuiveringen ten opzichte van het aantal bedrijven binnen een bedrijfstak	12
2.5	Conclusies	13
3	Xenobiotische stoffen in de biologische zuivering	17
3.1	Inleiding	17
3.2	Situatie van de xenobiotische stoffen in waterzuiveringssystemen in de praktijk	19
3.3	Mogelijkheden voor biologische afbraak van xenobiotische stoffen	24
3.4	Conclusies	28
4	Fysisch-chemische zuiveringstechnieken	29
4.1	Inleiding	29
4.2	Strippen (verwijderen)	29
4.3	Chemische oxydatie (vernietigen)	30
4.3.1	Chemische oxydatietechnieken	31
4.3.2	Chemische oxydatie van geselecteerde, xenobiotische stoffen	32
4.3.3	Samenvatting chemische oxydatietechnieken voor vernietiging van xenobiotica	34
4.4	Natte lucht oxydatie	35
4.5	Adsorptie (= verwijderen/concentreren)	36
4.6	Membraanfiltratie (= concentreren)	38
4.7	Conclusies	40
5	Gecombineerde fysisch-chemische-biologische zuivering	41
5.1	Inleiding	41
5.2	Voorbehandeling	41
5.3	Geïntegreerde behandeling	42
5.4	Nabehandeling	46
5.5	Toepassing geselecteerde xenobiotica en combinatie technieken	48

6	Evaluatie en conclusie.....	49
7	Aanbevelingen IOP-studie.....	51
8	Referenties.....	55
9	Verantwoording.....	65

Bijlagen IA, IB, IC, ID en II

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

1 Inleiding

In opdracht van Senter is in het kader van het IOP Milieubiotechnologie programma een verkennende studie uitgevoerd naar de mogelijkheden van gecombineerde fysisch-chemische-biologische behandeling van afvalwater gericht op afbraak van xenobiotica (project IMB 93018). Uitgangspunt hierbij is dat de fysisch-chemische behandeling de microbiologische behandeling dient te ondersteunen, ergo de biologische zuivering staat centraal. De studie is uitsluitend uitgevoerd op basis van literatuurgegevens. Deze gegevens zijn verkregen via een computerrecherche in het literatuurbestand Aqualine.

Doel van de studie is het vaststellen van mogelijkheden tot gecombineerde behandeling van xenobiotische stoffen in afvalwater en op basis daarvan het formuleren van onderzoeksvragen en het doen van aanbevelingen voor een onderzoekprogramma op hoofdlijnen.

De resultaten van de studie zijn in dit rapport vastgelegd. Omdat een grote verscheidenheid aan stoffen tot de xenobiotische stoffen wordt gerekend, is door middel van inventarisatie en selectie het aantal xenobiotische stoffen beperkt tot een vijftal stofgroepen, te weten aromatische chlooraminen, chloorbenzenen, chloorfenolen, PAK's en PCB's. Tevens is aangegeven in welke bedrijfstakken of bedrijfsactiviteiten deze stoffen frequent in het afvalwater voorkomen (hoofdstuk 2). Vervolgens is het lot van de geselecteerde stoffen in een biologisch zuiveringssysteem nagegaan (hoofdstuk 3). In hoofdstuk 4 is een aantal chemische en fysische technieken geselecteerd die de geselecteerde xenobiotische stoffen kunnen afbreken (chemische oxydatie) of kunnen concentreren (membraantechnieken, kooladsorptie) en die in principe geschikt zijn om in combinatie met biologische zuiveringssystemen te worden toegepast. Een aantal procescombinaties is vervolgens beschreven, waarbij afhankelijk van de plaats van de fysisch-chemische behandeling onderscheid wordt gemaakt tussen voorbehandeling, geïntegreerde behandeling of nabehandeling (hoofdstuk 5). De resultaten zijn vervolgens geëvalueerd (hoofdstuk 6). Op grond van deze evaluatie en de daaruit voortkomende conclusies zijn in hoofdstuk 7 enkele aanbevelingen voor onderzoek opgenomen.

Het onderzoek is begeleid door een begeleidingscommissie onder voorzitterschap van mw. Ir. C. Frijters.

2 Emissie van xenobiotische stoffen in industrieel afvalwater

2.1 Inleiding

Omdat xenobiotische stoffen een grote diversiteit aan stoffen omvat, is door middel van een inventarisatie het aandachtsgebied enigszins afgebakend. Hiertoe is een databestand met gegevens over industriële emissies van xenobiotische stoffen naar afvalwater samengesteld. Het databestand is als hulpmiddel gebruikt om een industriële bedrijfstak en/of stoffen of stofgroepen te kunnen selecteren waarop de aandacht zich in deze studie verder richt. Het databestand is als volgt opgebouwd:

- SBI-code van de bedrijfstak,
- Omschrijving van de bedrijfstak,
- SBI-subcode van één van de activiteiten binnen de desbetreffende bedrijfstak,
- Omschrijving van de activiteit. Voor een aantal bedrijfstakken zijn geen specifieke activiteiten vermeld, zodat de lozing van de xenobiotische stoffen naar de gehele bedrijfstak is verwezen.
- Schatting van het aantal bedrijven binnen die activiteit of bedrijfstak met meer dan 5 werknemers,
- Xenobiotische stoffen die bij deze activiteit in het afvalwater zijn waargenomen; in het databestand zijn alleen prioritaire stoffen opgenomen,
- Stofgroep waarin de xenobiotische stoffen vallen,
- Een beoordeling van de biodegradeerbaarheid van de desbetreffende xenobiotische stoffen; de mate van biologische afbraak is aan de hand van een score (plussen en minnen) weergegeven. Dit betreft in hoofdzaak aërobe microbiologische afbraak gebaseerd op het werk van Keuning en Janssen (1987),
- Bronvermelding.

Het databestand is zodanig gestructureerd dat er verschillende doorsneden gemaakt kunnen worden. Dit maakt de selectie van bedrijfstakken, bedrijfsactiviteiten, stoffen en/of stofgroepen voor het vervolg van de studie mogelijk.

2.2 Gebruikte bronnen

Voor dit project is alleen gebruik gemaakt van informatiebronnen die een koppeling mogelijk maken tussen xenobiotische stoffen en een bedrijfsactiviteit of bedrijfstak die verantwoordelijk is voor de emissie van de xenobiotische stoffen. Informatie waarin deze koppeling ontbreekt, of niet gemaakt kan worden is derhalve buiten beschouwing gelaten. Een uitzondering voor deze koppeling is de land- en tuinbouwsector. Daar er geen goede informatie aanwezig is over de emissie van xenobiotische stoffen door de land- en tuinbouwsector is gebruik gemaakt van gebruikersinformatie (Anonymus, 1992). Deze informatie vermeldt welke stoffen door deze sectoren jaarlijks worden gebruikt. Daar de kans dat deze stoffen via het afvalwater in het oppervlakewater terecht komen groot is, zijn deze stoffen als emissie in het databestand opgenomen.

Het databestand is samengesteld uit informatie van de volgende bronnen:

- [1] Reductiedoelstellingen voor de doelgroep industrie (SBI 20 tot en met 39); Werkdocument, versie 3.0; VROM/Comprimo; december 1992.
- [2] Microbiologische afbraak van zware en prioritaire stoffen voor het milieubeleid; Biochemisch Laboratorium Rijksuniversiteit Groningen; S. Keuning, D.B. Janssen; 1987.
- [3] Anorganische en organische microverontreinigingen in industrieel afvalwater; RIZA afdeling Emissie-onderzoek; W. van Starckenburg en A.B. Luin; TV352/57; december 1985.
- [4] De belasting van het Nederlands oppervlaktewater met PAK, cadmium en zink. Een stravera-vervolgstudie; TNO Maatschappelijke Technologie; D.J. Bakker; rap.nr. 90/245; juni 1990.
- [5] Productie, gebruik en voorkomen in afvalwater van de stoffen van lijst I van de E.G.; RIZA Bureau Procestechnologie; H.B. Pols; TV1222/104; november 1986.
- [6] Industriële emissies in Nederland. Bedrijfsgroepen, individuele stoffen en verdeling over regio's. Vijfde inventarisatieronde 1990; Ministerie VROM, publikatiereeks Emissieregistratie; J.J.M. Berdowski, W.J. Jonker; publikatienummer 14; september 1993.
- [7] Landbouw en chemische gewasbescherming in cijfers; NEFYTO; juli 1992.
- [8] Afvalwaterzuiveringsslib van bedrijven en instellingen, 1990; W.H. Rulkens, W. van Starckenburg; H₂O, volume 26, pagina 74, 75, 77; maart 1993.
- [9] SPEED-werkplan PAK; RIZA, DGM, RIVM; A.L.B.M. van Campen, C.H.A. Quarles van Ufford, L.A.M. Luijten, M.J.C. Schwartz; RIVM-notanr. 736301007; juni 1991.

Met uitzondering van [2] en [7] bevatten deze bronnen een koppeling tussen de bedrijfstak of bedrijfsactiviteit en de naar het afvalwater geëmitteerde xenobiotische stoffen. Bron [2] is gebruikt om de aërobe biologische afbreekbaarheid van de xenobiotische stoffen te beoordelen.

2.3 Selectie van xenobiotische stoffen gekoppeld aan een bedrijfstak of bedrijfsactiviteit

Xenobiotische stoffen

Van het databestand is een dwarsdoorsnede gemaakt van alle geregistreerde xenobiotische stoffen die via het afvalwater van meer dan drie bedrijfsactiviteiten in

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

het milieu terechtkomen. Deze dwarsdoorsnede is in bijlage IA weergegeven. Deze bijlage bevat tevens een overzicht van stoffen die vrijwel altijd in het effluent van r.w.z.i's (Pols, 1986) worden aangetroffen (mits uiteraard in influent aanwezig). Tevens is van het databestand een dwarsdoorsnede gemaakt van alle xenobiotische stoffen die nauwelijks (-), slecht (- -) of niet (- - -) aëroob biologisch afbreekbaar zijn. Deze dwarsdoorsnede is in bijlage IB weergegeven. Door beide dwarsdoorsneden te combineren is een selectie van xenobiotische stoffen gemaakt die frequent in industrieel afvalwater zijn aangetroffen en die bovendien aëroob biologisch moeilijk of niet worden afgebroken. Bij deze combinatie zijn bewust de alifatische chloorkoolwaterstoffen achterwege gelaten. De reden hiervoor is dat de alifatische chloorkoolwaterstoffen dermate vluchtig zijn dat het behandelen van deze stoffen in een gecombineerde fysisch-chemische-biologische (aërobe) waterzuivering zal leiden tot het strippen van deze stoffen.

Uit de combinatie van de beide dwarsdoorsneden blijkt dat de volgende selectie van xenobiotische stofgroepen in aanmerking komt voor de onderhavige studie:

- Aromatische chlooraminen,
- PAK's (met name middel- en hoogmoleculaire PAK-stoffen),
- PCB's,
- Chloorbenzenen (alleen di-, tri-, tetra-, penta- en hexachloorbenzenen),
- Chloorfenolen (alleen tetra- en pentachloorfenol).

Deze xenobiotische stoffen komen regelmatig tot zeer frequent (vooral pentachloorfenol en chloorbenzenen) in industrieel afvalwater voor.

Tevens is een stoffenlijst samengesteld (bijlage IC) waarin alle unieke stoffen, die door de industrie via het afvalwater worden geloosd, zijn vermeld. Opvallend in deze stoffenlijst is het grote aantal chemische bestrijdingsmiddelen (circa 35%) en gechlooreerde koolwaterstoffen of aromaten (circa 31%). Deze stoffen worden in meerdere bedrijfstakken of bedrijfsactiviteiten gebruikt.

De land- en tuinbouw is voor het aantal bestrijdingsmiddelen, zoals te verwachten was, de grootste gebruiker. De bestrijdingsmiddelen komen, binnen de aanname dat de xenobiotische stoffen in meer dan drie bedrijfsactiviteiten moeten worden gebruikt, niet in aanmerking voor het vervolg van de studie. Bovendien zal hier veelal sprake zijn van diffuse lozingen.

Bedrijfstakken en bedrijfsactiviteiten

Met behulp van het databestand is bijlage ID samengesteld waarin de industriële emissies van xenobiotische stoffen naar afvalwater per bedrijfstak zijn vermeld. Per bedrijfstak zijn de in het databestand genoemde bedrijfsactiviteiten geselecteerd en is per activiteit vervolgens het totaal aantal xenobiotische stoffen, die door de bedrijfsactiviteit naar het afvalwater worden geëmitteerd, vermeld. Per xenobiotische stof is de stofnaam, de stofgroep en de (aërobe) biologische afbreekbaarheid, voor zover bekend, gegeven.

Aan de hand van de emissielijst van xenobiotische stoffen (bijlage ID) kan een selectie worden gemaakt van bedrijfstakken of -activiteiten die in het kader van deze studie van belang zijn.

De volgende bedrijfstakken of bedrijfsactiviteiten zijn uit het oogpunt van emissie van xenobiotische stoffen naar afvalwater van belang:

- Olie- en vettenindustrie,
- Houtconserveringsbedrijven,
- Papier- en papierwarenindustrie,
- Aardolie- en steenkoolproduktenindustrie,
- Kleur- en verfstoffenindustrie,
- Overige chemische grondstoffenindustrie,
- Overige chemische produktenindustrie,
- Genees- en verbandmiddelenindustrie,
- Rubber- en kunststofverwerkende industrie,
- Scheepsbouw- en -reparatiebedrijven.

Bij de selectie van deze bedrijfsactiviteiten is rekening gehouden met het feit dat zij meerdere, moeilijk biologisch degradeerbare xenobiotische stoffen naar het afvalwater lozen. Opvallend is dat met uitzondering van de genees- en verbandmiddelenindustrie de overige negen bedrijfstakken of bedrijfsactiviteiten ook allen de geselecteerde xenobiotische stoffen via het afvalwater lozen.

2.4 Dekkingspercentage van de biologische afvalwaterzuiveringen ten opzichte van het aantal bedrijven binnen een bedrijfstak

Eén van de bronnen (Rulkens en Van Starkenburg 1993) vermeldt het aantal biologische of fysisch-chemisch-biologische afvalwaterzuiveringen dat per bedrijfstak aanwezig is. In tabel 2.1 is het aantal van dit type afvalwaterzuiveringen weergegeven zoals die in de bedrijfstakken aanwezig zijn en hun dekkingspercentage¹⁾.

¹⁾ Met het dekkingspercentage wordt bedoeld het aantal bedrijven dat een dergelijke zuivering heeft gedeeld door het totaal aantal bedrijven binnen die bedrijfstak. Het dekkingspercentage zou beter gehanteerd kunnen worden als zijnde de capaciteit binnen een bedrijfstak om de vuillast (I.E.) te verwijderen ten opzichte van de totale vuillast in die bedrijfstak. De informatie om deze definitie te kunnen hanteren ontbreekt, zodat de bovenstaande definitie wordt gebruikt.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Tabel 2.1 *Het aantal biologische of fysisch-chemisch-biologische waterzuiveringen dat binnen een bedrijfstak aanwezig is*

SBI-code	Bedrijfstak	Aantal zuiveringen	Aantal bedrijven	Dekkingspercentage
20, 21	Voedings- en genotmiddelenindustrie	140	2767	5,0%
22	Textielindustrie	1	430	0,2%
24	Leder-, schoen- en andere lederwarenindustrie (geen kleding)	3	208	1,4%
26	Papier- en papierwarenindustrie	15	235	6,4%
28, 29, 30	Chemische industrie incl. aardolie- en steenkoolverwerkende industrie	30	458	6,6%
33, 34, 35	Metaalindustrie (incl. basismetaal)	2	4324	< 0,1%
23, 27, 31, 32, 36, 37, 38	Overige industrie	7	4986	0,1%

Uit tabel 2.1 blijkt dat het dekkingspercentage voor de aanwezigheid van een biologische waterzuivering voor alle bedrijfstakken laag is. De kans op de aanwezigheid van een biologische zuivering is voor de voedings- en genotmiddelenindustrie, de papier- en papierwarenindustrie en de chemische industrie het grootst.

2.5 Conclusies

De bedrijfsactiviteiten, die in het kader van de studie en een eventueel vervolg daarop interessant zijn, moeten nu reeds hun afvalwater biologisch zuiveren. De fysisch-chemische voor-, simultaan- of nabehandeling heeft daarbij dan tot doel de biologische zuivering te ondersteunen. Vandaar dat voor het vervolg van de studie een bedrijfstak of bedrijfsactiviteit moet worden geselecteerd waar verhoudingsgewijs reeds veel afvalwater biologisch wordt gereinigd. Door de gegevens van tabel 2.1 te combineren met de gegevens van § 2.3 komen de volgende bedrijfstakken of bedrijfsactiviteiten in aanmerking voor het vervolg van de studie:

- Olie- en vettenindustrie,
- Papier- en papierwarenindustrie,
- Aardolie- en steenkoolproduktenindustrie,
- Kleur- en verfstoffenindustrie,
- Overige chemische grondstoffenindustrie,
- Overige chemische produktenindustrie,
- Rubber- en kunststofverwerkende industrie.

De xenobiotische stofgroepen, die door meerdere bedrijfstakken of bedrijfsactiviteiten worden geloosd en die bovendien (aëroob) biologisch moeilijk of niet afbreekbaar zijn, zien er als volgt uit:

- Aromatische chlooraminen,
- PAK-stoffen,
- PCB's,
- Chloorbenzenen,
- Chloorfenolen.

Opvallend is dat meerdere van deze geselecteerde xenobiotische stoffen door de geselecteerde bedrijfstak of bedrijfsactiviteit via het afvalwater worden geloosd.

In onderstaand overzicht zijn de belangrijkste resultaten van de selectie opgenomen.

Samenvatting van de geselecteerde xenobiotische stoffen en bedrijfsactiviteiten

Stofgroep: Aromatische chlooraminen Geschatte emissie: niet bekend			
Stofnaam	Bedrijfsactiviteit	Biol. afbraak	Effluent r.w.z.i.
Benzidine	Papier- en papierwarenindustrie	—	
Benzidine	Kleurstof- en verfstoffenindustrie	—	
Benzidine	Overige chemische grondstoffenindustrie	—	

Stofgroep: Chloorbenzenen Geschatte emissie: 1000 kg/jaar			
Stofnaam	Bedrijfsactiviteit	Biol. afbraak	Effluent r.w.z.i.
1,2,4-Trichloorbenzeen	Kleurstof- en verfstoffenindustrie	+	
Monochloorbenzeen	Olie- en vettenindustrie	+	
Hexachloorbenzeen	Rubber- en kunststofverwerkende industrie	— — —	
Hexachloorbenzeen	Kleurstof- en verfstoffenindustrie	— — —	
Hexachloorbenzeen	Olie- en vettenindustrie	— — —	
Hexachloorbenzeen	Overige chemische grondstoffenindustrie	— — —	
Monochloorbenzeen	Rubber- en kunststofverwerkende industrie	+	
Monochloorbenzeen	Aardolie- en steenkoolprodukten industrie	+	
Monochloorbenzeen	Kleurstof- en verfstoffenindustrie	+	
Monochloorbenzeen	Olie- en vettenindustrie	+	
Trichloorbenzeen	Overige chemische grondstoffenindustrie	+	

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Stofgroep: Chloorfenolen Geschatte emissie: 1500 kg/jaar			
Stofnaam	Bedrijfsactiviteit	Biol. afbraak	Effluent r.w.z.i.
2,4,6-Trichloorfenol	Papier- en papierwarenindustrie	++	
2,4,6-Trichloorfenol	Rubber- en kunststofverwerkende industrie	++	
2,4,6-Trichloorfenol	Kleurstof- en verfstoffenindustrie	++	
2,4,6-Trichloorfenol	Olie- en vettenindustrie	++	
Chloorfenolen	Overige chemische grondstoffenindustrie	++	
Pentachloorfenol	Papier- en papierwarenindustrie	--	A
Pentachloorfenol	Rubber- en kunststofverwerkende industrie	--	A
Pentachloorfenol	Kleurstof- en verfstoffenindustrie	--	A
Pentachloorfenol	Olie- en vettenindustrie	--	A

Stofgroep: PAK's Geschatte emissie: 500 kg/jaar			
Stofnaam	Bedrijfsactiviteit	Biol. afbraak	Effluent r.w.z.i.
Antraceen	Aardolie- en steenkoolproduktindustrie	—	
Antraceen	Overige chemische produktenindustrie	—	
Benzo(a)antraceen	Aardolie- en steenkoolproduktindustrie	--	A
Benzo(a)antraceen	Overige chemische produktenindustrie	--	A
Benzo(a)pyreen	Aardolie- en steenkoolproduktindustrie	--	A
Benzo(a)pyreen	Overige chemische produktenindustrie	--	A
Benzo(b)fluoranteen	Aardolie- en steenkoolproduktindustrie	--	A
Benzo(b)fluoranteen	Overige chemische produktenindustrie	--	A
Benzo(g,h,i)peryleen	Aardolie- en steenkoolproduktindustrie	--	A
Benzo(g,h,i)peryleen	Overige chemische produktenindustrie	--	A
Benzo(k)fluoranteen	Aardolie- en steenkoolproduktindustrie	--	A
Benzo(k)fluoranteen	Overige chemische produktenindustrie	--	A
Chryseen	Aardolie- en steenkoolproduktindustrie	--	A
Chryseen	Overige chemische produktenindustrie	--	A
Fenantreen	Aardolie- en steenkoolproduktindustrie	--	A
Fenantreen	Overige chemische produktenindustrie	--	A
Indeno(1,2,3,c-d)dipyreen	Aardolie- en steenkoolproduktindustrie	---	A
Indeno(1,2,3,c-d)dipyreen	Overige chemische produktenindustrie	---	A
Naftaleen	Aardolie- en steenkoolproduktindustrie	+	
Naftaleen	Overige chemische produktenindustrie	+	

Stofgroep: PCB's Geschatte emissie: > 75 kg/jaar			
Stofnaam	Bedrijfsactiviteit	Biol. afbraak	Effluent r.w.z.i.
PCB 101	Papier- en papierwarenindustrie	---	
PCB 101	Rubber- en kunststofverwerkende industrie	---	
PCB 138	Papier- en papierwarenindustrie	---	
PCB 153	Papier- en papierwarenindustrie	---	
PCB 153	Kleurstof- en verfstoffenindustrie	---	
PCB 153	Olie- en vettenindustrie	---	
PCB 180	Papier- en papierwarenindustrie	---	
PCB 28	Papier- en papierwarenindustrie	---	
PCB 28	Rubber- en kunststofverwerkende industrie	---	
PCB 28	Kleurstof- en verfstoffenindustrie	---	
PCB 28	Olie- en vettenindustrie	---	
PCB 52	Papier- en papierwarenindustrie	---	
PCDD	Aardolieraffinaderijen	---	
PCDF	Aardolieraffinaderijen	---	

Opmerkingen:

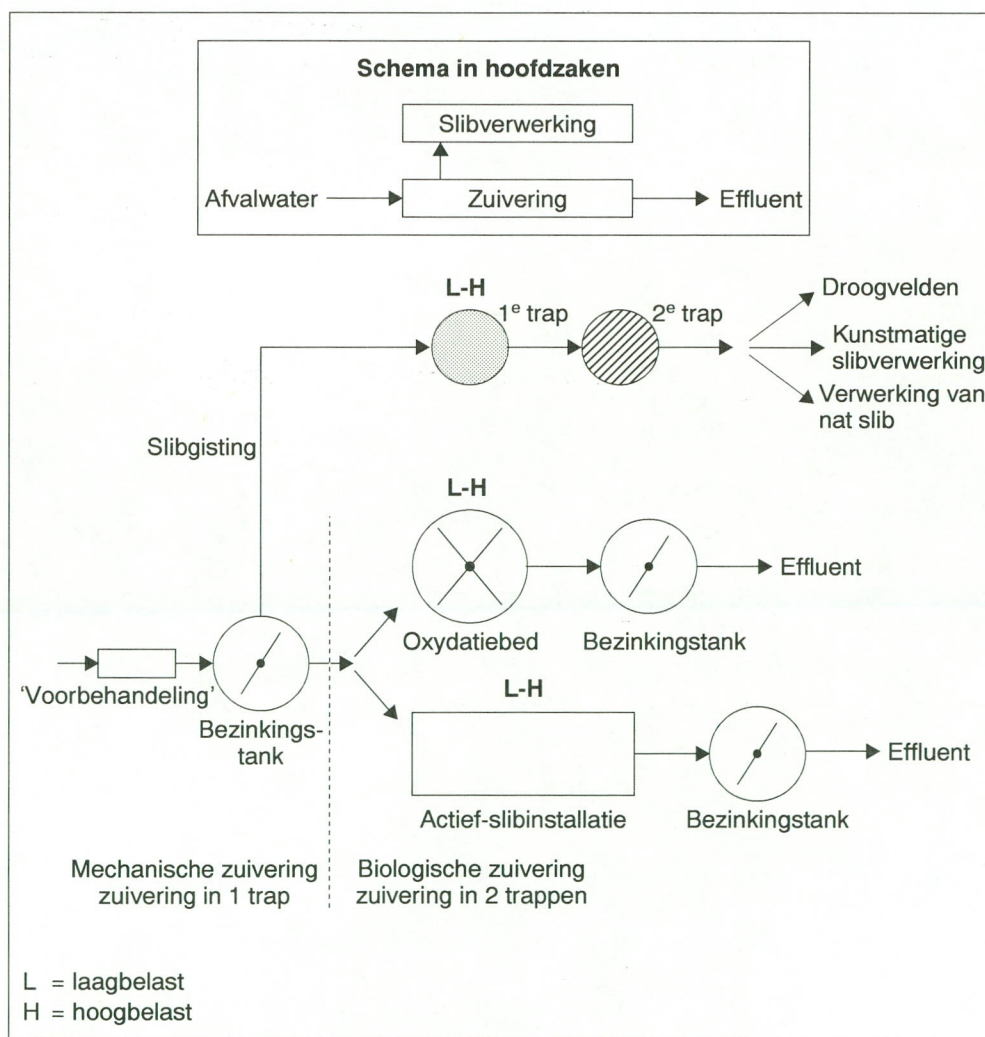
- Bepaalde specifieke componenten van de geselecteerde stofgroepen zijn wel biologisch afbreekbaar. Echter vanwege het feit dat de bulk van de stoffen in die stofgroep biologisch slecht afbreekbaar is, zijn deze stoffen wel meegenomen in de selectie (bijvoorbeeld naftaleen bij de PAK's).
- Voor de emissie van xenobiotische stoffen via afvalwater van geselecteerde bedrijfstakken zijn geen gegevens per bedrijfsactiviteit gevonden. Vandaar dat deze bedrijfstakken volledig bij de bedrijfsactiviteiten zijn genoemd.
- De geselecteerde stoffen zijn goed (+ +), redelijk (+), slecht (-), nauwelijks (- -) of helemaal niet (aëroob) microbiologisch afbreekbaar (- - -).
- Pols (1986) geeft een aantal tabellen waarin stoffen worden vermeld die altijd terug worden gevonden in het effluent van een r.w.z.i. (= A). De stoffen die in deze kolom niet zijn beoordeeld, kunnen echter ook in effluent van een r.w.z.i. worden aangetroffen. Hierover zijn echter geen gegevens in de geraadpleegde literatuur gevonden.

3 Xenobiotische stoffen in de biologische zuivering

3.1 Inleiding

Xenobiotische stoffen zijn vooral afkomstig uit de chemische industrie (zie Hoofdstuk 2). In gebieden waar industriële effluenten geloosd worden op waterzuiveringsinstallaties worden vele synthetische organische verbindingen aangetroffen in het ruwe influent. De vervuilingen die veel worden aangetroffen zijn polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), alifatische en aromatische koolwaterstoffen, benzenen, fenolen, gehalogeneerde verbindingen en polycyclische bifenylen (PCB's).

De conventionele behandeling van afvalwater is in figuur 3.1 weergegeven. Voor industrieel afvalwater kan een aantal extra stappen uitgevoerd worden zoals afscheiden van olie, pH correctie, zeven, flotatie en coagulatie.



Figuur 3.1 Algemeen schema van rioolwaterzuiveringsinrichting in twee trappen (Koot 1980)

Het lot van de xenobiotica in de waterzuiveringsinstallatie is afhankelijk van de stoffeigenschappen zoals kookpunt, oplosbaarheid in water, Henry-coëfficiënt en de partiticoëfficiënt octanol/water ($\log P_{ow}$). Het xenobioticum kan adsorberen aan het slib in zowel de voor- als nabezinktank, wanneer het xenobioticum vluchtig is kan het in het oxydatiebed of in de actief-slibinstallatie gestript worden naar de luchtfase. Het doel van de biologische zuivering is een schoon effluent te produceren; langzaam of niet afbreekbare xenobiotica kunnen in sommige gevallen de zuiveringsinstallatie onveranderd passeren.

In tabel 3.1 is een aantal stoffeigenschappen weergegeven die het gedrag van de xenobiotische stoffen bepalen in de waterzuiveringsinstallaties en in figuur 3.2 zijn schematisch de mogelijkheden van het verloop van de xenobiotische stoffen aangegeven.

Tabel 3.1 Relatie tussen chemische eigenschappen en gedrag van xenobiotica (Lindgaard-Jørgensen en Neergaard Jacobsen 1985)

	$\log P_{ow}$ ¹⁾	sol_{H_2O} ²⁾ (g/l)	H^3 (atm.m ³ /mol)	k.p. ⁴⁾ (°C)
Adsorptie	≥ 3	< 2		
Strippen			$\geq 10^{-3}$	≤ 15
Onveranderd ⁵⁾	≤ 4	$\geq 0,1$	$\leq 10^{-3}$	≥ 75

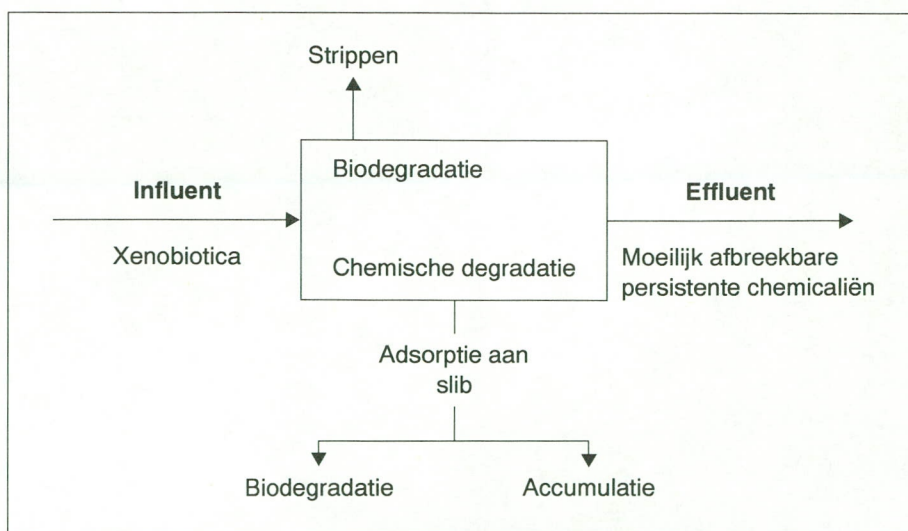
1) Partiticoëfficiënt octanol/water.

2) Wateroplosbaarheid.

3) Henry-coëfficiënt.

4) Kookpunt.

5) Tevens niet biodegradeerbaar.



Figuur 3.2 Gedrag van xenobiotica in een waterzuiveringsinstallatie (Lindgaard-Jørgensen en Neergaard Jacobsen 1985)

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

In figuur 3.2 zijn de vijf belangrijkste verwijderingsprocessen voor xenobiotica weer-gegeven;

1. adsorptie aan slib (verwijdering met spuislib),
2. strippen naar de atmosfeer,
3. chemische degradatie (hydrolyse, oxydatie, fotochemische degradatie),
4. biodegradatie,
5. afvoer via effluent.

ad 1:

Adsorptie van xenobiotica is een eindig proces. Wanneer het slib verzadigd raakt zal het xenobioticum het zuiveringsproces onveranderd doorlopen. De verzadiging zal niet optreden wanneer als gevolg van slibgroei continu nieuwe adsorptiecapaciteit ontstaat. Het verwijderingsrendement voor het xenobioticum dat vervolgens bereikt wordt, is toe te schrijven aan de verwijdering van het xenobioticum met het spuislib.

ad 2:

Strippen van xenobiotica naar de atmosfeer kan optreden wanneer het xenobioticum een Henry-coëfficiënt heeft hoger dan 10^{-3} atm.m³/mol en een kookpunt lager dan 15 °C. Dit is een mogelijkheid voor verwijdering van xenobiotica die gecombineerd kan worden met een chemische partiële vooroxydatie, waardoor de biologische afbreekbaarheid verhoogd kan worden. Vervolgens kan de lucht dan door een biofilter geleid worden. Dit onderwerp valt buiten de doelstelling van deze bureaustudie.

ad 3 en 4:

Chemische degradatie en biodegradatie zijn onderwerp van deze studie in die zin dat beide technieken ingezet kunnen worden om elkaars zwakke punten weg te nemen zonder daarbij afbreuk te doen aan de sterke kanten van beide technieken.

In dit hoofdstuk zal de biologie nader bekeken worden en in het volgende hoofdstuk zullen de fysisch-chemische technieken behandeld worden.

ad 5:

Afvoer via het effluent van de xenobiotica naar het oppervlaktewater moet worden voorkomen. Deze studie hoopt meer inzicht te geven in een vermindering van de lozing van xenobiotica via het effluent naar het oppervlaktewater.

Xenobiotica kunnen het zuiveringsproces in de installatie verstoren, door middel van remming van de bacteriële activiteit waardoor het zuiveringsrendement van de installatie sterk terug zal lopen. Ook kunnen de eigenschappen van het slib verstoord worden door het xenobioticum waardoor bijvoorbeeld de slibbezinking verslechtert en er geen helder effluent meer verkregen kan worden. Het ontstaan van licht slib door xenobiotica is in de literatuur overigens nog niet beschreven (Eikelboom 1994).

3.2 Situatie van de xenobiotische stoffen in waterzuiveringssystemen in de praktijk

In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van het 'lot' van de geselecteerde xenobiotica in de bestaande biologische waterzuivering. Een overzicht wordt gegeven aan de hand van literatuurgegevens die afkomstig zijn uit metingen bij bestaande afvalwaterzuiveringen.

Chloorbenzenen

Van de chloorbenzenen is hexachloorbenzeen de enige van de geselecteerde chloorbenzenen die biologisch niet afbreekbaar is.

Hexachloorbenzeen (HCB) is een gechloreerde koolwaterstof waarvan de commerciële productie al in 1930 beschreven is. HCB wordt makkelijk in het milieu verspreid en hoopt zich op in de voedselketen.

De oplosbaarheid in water bedraagt 3,2 µg/l (25 °C), de log P_{ow} is ongeveer 6, het kookpunt ligt rond de 325 °C en de Henry-coëfficiënt is $1,7 \cdot 10^{-3}$ atm.m³/mol. De toxiciteit van HCB is matig. Het kan reversibele of niet reversibele schade aan weefsel veroorzaken. De LD₅₀ voor ratten is 3500 mg/kg (Sax 1979). De lozing van HCB naar het oppervlaktewater is dus ongewenst. Het effect van HCB op de slibactiviteit is onbekend.

Over de degradatie van HCB is weinig meer bekend dan dat het zeer persistent is. In de luchtfase blijkt de afbraak door foto-oxydatie langzaam te zijn (Plimmer en Klingebiel 1976).

Degradatie van HCB in de bodem is door diverse onderzoeksgroepen bestudeerd. HCB bleek gedurende een aantal groeiseizoenen stabiel te zijn (Isensee et al. 1976). De halfwaarde tijd wordt geschat tussen de 1 en 5,5 jaar (Laake 1981). In water ligt de halfwaarde tijd lager; in rivieren werd een halfwaarde tijd tussen circa 1,5 en 50 dagen gevonden (Zoeteman et al. 1980).

De chemische karakteristieken geven aan dat HCB aan het slib in de waterzuivering-sinstallatie zal worden geadsorbeerd (zie tabel 3.1). Volgens onderzoek van Wilken (Wilken en Wirth 1985) dat uitgevoerd is bij waterzuiveringsinstallaties, adsorbeert HCB sterk aan actief-slib. Desorptie blijkt nauwelijks plaats te vinden in een afvalwaterzuiveringssysteem. De verwijdering van hexachloorbenzeen door middel van adsorptie aan het actieve slib is meer dan 99%; vervluchtiging treedt niet op en afbraak vindt nauwelijks plaats (Drescher-Kaden et al. 1989). Praktijkonderzoek van Van Luin (Van Luin en Van Starckenburg 1984) wijst op dezelfde uitkomsten.

Vanwege het sterk adsorberend vermogen zal toepassing van een fysisch-chemische behandeling gericht moeten zijn op voor- of geïntegreerde behandeling.

De overige geselecteerde chloorbenzenen, monochloorbenzeen en trichloorbenzeen, zijn biologisch afbreekbaar (zie hoofdstuk 2). Monochloorbenzeen is tot 100% biologisch afbreekbaar in actief-slib systemen; 1,2,4-trichloorbenzeen is voor meer dan 67% biologisch afbreekbaar (Richards en Shieh 1986).

Benzidine

Benzidine valt in de groep van aromatische chlooraminen. In tegenstelling tot de andere geselecteerde verbindingen is benzidine goed oplosbaar in water (400 mg/l, 25 °C). De log P_{ow} is ongeveer 1,8; het kookpunt is 400 °C. Deze waarden wijzen erop dat benzidine de waterzuiveringsinstallatie onveranderd zal passeren (zie tabel 3.1).

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

De toxiciteit van benzidine is hoog. Het kan dood of permanente schade veroorzaken. De LD₅₀ voor ratten is 309 mg/kg (Sax 1979). Lozing van benzidine is ongewenst vanwege de hoge toxiciteit en de remmende werking op de slibactiviteit (Richards en Shieh 1986). Over het lot van benzidine in de biologische waterzuivering is geen literatuur gevonden.

Aangezien benzidine vanwege zijn chemische eigenschappen niet zal adsorberen aan het slib in het waterzuiveringssysteem zijn er kansen voor fysisch-chemische technieken gecombineerd met biologische technieken, voor, geïntegreerd of na de biologische zuiveringsstap.

Chloorfenolen

Pentachloorfenol (PCP) behoort tot de groep chloorfenolen. Deze stoffen worden onder andere gebruikt als insecticiden, herbiciden en fungiciden. PCP is in tegenstelling tot de overige geselecteerde chloorfenolen niet of nauwelijks biologisch afbreekbaar in afvalwaterzuiveringsinstallaties (zie hoofdstuk 2). De toxiciteit van pentachloorfenol is hoog. Het kan dood of permanente schade veroorzaken. De LD₅₀ voor ratten is 50 mg/kg (Sax 1979) en dus is lozing naar het oppervlaktewater ongewenst.

De oplosbaarheid in water bedraagt 14 mg/l (25 °C). De log P_{ow} is ongeveer 5. Het kookpunt ligt rond de 310 °C en de Henry-coëfficiënt is $2,1 \cdot 10^{-6}$ atm.m³/mol. Deze waarden geven aan dat PCP aan het slib in de waterzuiveringsinstallatie zal worden geadsorbeerd (zie tabel 3.1).

In het effluent van waterzuiveringssystemen van pulpfabrieken wordt echter PCP gevonden. De lozing via het effluent bedraagt 74% en de adsorptie aan het actieve slib 15% (Leuenberger et al. 1985). In een artikel van Drescher-Kaden wordt deze bevindingen voor PCP bevestigd: de afbraak van PCP is minimaal, vervluchtiging vindt niet plaats, voor de adsorptie van PCP worden waarden kleiner dan 75% gevonden, terwijl 15% in het effluent terecht komt (Drescher-Kaden et al. 1989). Deze waarden zijn bij diverse zuiveringssystemen gevonden. In artikelen van Petrasek (Petrasek et al. 1983) en Van Luin (Van Luin en Van Starckenburg 1984) is een aantal waterzuiveringsinstallaties onderzocht op het gedrag van PCP. Petrasek vond 80% PCP terug in het effluent na aërobe zuivering, 5% in het secundaire slib en 26% in het primaire slib (recovery 112%). Van Luin heeft een inventarisatie uitgevoerd bij zes afvalwaterzuiveringsinstallaties waar verschillende industrieën op aangesloten zijn. Ook hij vond een lage adsorptie van PCP aan het slib en een hoge concentratie PCP in het effluent.

Op grond van de chemische karakteristieken zoals log P_{ow} en wateroplosbaarheid wordt adsorptie aan het actieve slib verwacht. Praktijkmetingen wijzen er echter op dat slechts ongeveer een kwart aan het slib adsorbeert en dat de rest onveranderd met het effluent wordt afgevoerd. De conclusie is dan ook gerechtvaardigd dat pentachloorfenol in aanmerking komt voor zowel voor-, geïntegreerde- of nabehandeling met een fysisch-chemische techniek.

De biologische afbraak van 2,4,6-trichloorfenol (TCP) is goed (zie hoofdstuk 2). Toch wordt door Van Luin (Van Luin en Van Starckenburg 1984) gerapporteerd over een lage verwijdering ($\pm 30\%$) van TCP in een afvalwaterzuiveringsinstallatie. De

chemische karakteristieken wijzen erop dat TCP onveranderd de biologische zuiveringsinstallatie zal passeren. Ook voor deze verbinding geldt dat een gecombineerde behandelingsmethode kansrijk is.

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) vormen een grote groep organisch stoffen die zijn opgebouwd uit twee of meer aromatische ringen. Met PAK's worden meestal die groep van verbindingen bedoeld die uitsluitend opgebouwd zijn uit koolstof en waterstof (C_nH_n). De geselecteerde PAK-verbindingen zijn in tabel 3.2 vermeld.

De toxiciteit van naftaleen en anthraceen is matig. Ze zijn allergeen en kunnen irritaties veroorzaken. De toxiciteit van benzo(a)anthraceen, benzo(b/k)fluoranteen, benzo(g,h,i)peryleen, fenantreen en indeno(1,2,3,c-d)dipyreen is experimenteel vastgesteld. De toxiciteit van benzo(a)pyreen en chryseen is hoog (Sax 1979). Lozing naar oppervlaktewater van hogere PAK's is daarom ongewenst.

In tabel 3.2 zijn de chemische karakteristieken van de geselecteerde PAK's weergegeven.

Tabel 3.2 Chemische karakteristieken van diverse PAK's (Smith et al. 1993)

PAK's	$\log P_{ow}^{1)}$	$sol_{H_2O}^{2)}$ ($\mu g/l$)	$H^3)$ ($atm.m^3/mol$)	b.p. ⁴⁾ ($^{\circ}C$)
naftaleen	3,37	3000	$4,8 \cdot 10^{-4}$	218
anthraceen	4,45	1290	$8,6 \cdot 10^{-5}$	347
benzo(a)anthraceen	5,61	10	$1,2 \cdot 10^{-6}$	400
benzo(a)pyreen	5,98	3,8	$4,9 \cdot 10^{-7}$	475
benzo(b)fluoranteen	6,57	14	$1,2 \cdot 10^{-7}$	-
benzo(g,h,i)peryleen	7,23	0,3	$5,3 \cdot 10^{-8}$	-
benzo(k)fluoranteen	6,84	4,3	$3,9 \cdot 10^{-5}$	480
chryseen	5,61	6	$1,1 \cdot 10^{-6}$	448
fenantreen	4,46	816	$3,9 \cdot 10^{-5}$	340
indeno(1,2,3,c-d)dipyreen	7,66	0,5	$6,9 \cdot 10^{-8}$	536

1) Partiticoëfficiënt octanol/water.

2) Wateroplosbaarheid (25 $^{\circ}C$).

3) Henry-coëfficiënt.

4) Kookpunt.

- Niet gevonden.

Uit tabel 3.2 is vast te stellen dat de PAK's volgens de gegevens in tabel 3.1 aan het slib zullen adsorberen. De $\log P_{ow}$ ligt bij alle genoemde PAK's boven de 3 en de oplosbaarheid in water ligt bij alle PAK's onder de 3 mg/l.

Het gedrag dat de geselecteerde PAK's in waterzuiveringsinstallaties vertoont, is voornamelijk adsorptie aan het actieve slib (Drescher-Kaden et al. 1989). Benzo(a)-

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

pyreen, benzo(b en k)fluoranteen en benzo(g,h,i)peryleen adsorberen voor meer dan 90% aan het slib; biologische afbraak is minimaal en eliminatie door vervluchtiging is niet waargenomen. De totale verwijdering van PAK's in afvalwaterzuiveringsinstallaties ligt tussen de 85% en 95% (Van Luin en Van Starckenburg 1984), voornamelijk door adsorptie aan het primaire slib. Alleen naftaleen blijkt biologisch goed afbreekbaar te zijn in actief-slib installaties (Richards en Shieh 1986). Wanneer een massabalans wordt opgesteld, blijkt ongeveer 80% van de geselecteerde PAK's (-naftaleen) te adsorberen aan het primaire slib, ongeveer 20% aan het secundair slib en is ongeveer 2% in het effluent aanwezig. De verwijdering van antracene kan ook plaatsvinden door vervluchtiging (25% - 50%; Petrasek et al. 1983).

Hitte behandeling van rioolslib ter bevordering van de ontwatering, heeft geen effect op de PAK's. De PAK's lossen niet op, verdampen niet en worden ook niet afgebroken maar blijven sterk gebonden aan het slib (Lester 1985). De conclusie kan daarom getrokken worden dat de toepassing van een fysisch-chemische techniek alleen kansrijk is als deze wordt uitgevoerd in het influent of tijdens de biologische behandeling.

Polychloorbifenylen

Polychloorbifenylen (PCB's) vormen een groep van gechloreerde aromatische verbindingen die wijd verspreid zijn in de natuur vanwege hun stabiliteit en inerte gedrag. De toxiciteit is over het algemeen matig, maar op termijn kan er irreversibele schade ontstaan doordat PCB's in het (menselijk) lichaam accumuleren vooral in vetweefsel en organen. Hoe hoger het chloorgehalte des te toxischer de verbinding; geoxydeerde vormen van PCB's zijn over het algemeen meer toxisch (Sax 1979). Vanwege de toxiciteit is lozing op het oppervlaktewater van PCB's ongewenst.

In tabel 3.3 is een aantal chemische kenmerken van de PCB's weergegeven.

*Tabel 3.3 Enkele chemische kenmerken van PCB's
(Erickson 1986, Rapaport Eisenreich 1984)*

PCB		log P _{ow} ¹⁾	sol _{H₂O} ²⁾ (mg/l)	b.p. ³⁾ (°C)
101	2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl	7,07	0,03	-
138	2,2',3,4,4,5'-hexachloorbifenyyl	7,44	-	-
153	2,2',4,4,5,5'-hexachloorbifenyyl	7,75	< 10 ⁻³	-
180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl	-	-	260
28	2,4,4'-trichloorbifenyyl	5,69	0,09	-
52	2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl	6,09	0,05	-
PCDD	polychloor dibenzo-p-dioxin	> 4 < 12	< 10 ⁻³	-
PCDF	polychloor dibenzofuran	> 5 < 13	< 10 ⁻³	-

¹⁾ Partiticoëfficiënt octanol/water.

²⁾ Wateroplosbaarheid (25 °C).

³⁾ Kookpunt.

- Niet gevonden.

De waarden in tabel 3.3 geven duidelijk aan dat de PCB's, de PCDD's en de PCDF's aan het slib zullen adsorberen (zie tabel 2.1). Net als bij de PAK's ligt de $\log P_{ow}$ boven de 4 en zijn ze nagenoeg onoplosbaar.

Adsorptie aan slib blijkt inderdaad meer dan 95% te zijn (Drescher-Kaden et al. 1989); biologische afbraak blijkt nauwelijks plaats te vinden. PCB's worden incidenteel in het influent van waterzuiveringsinstallaties gevonden. Een uitzondering is PCB 52; deze verbinding wordt vaak in zuiveringsinstallaties gevonden. Alle PCB's worden echter in het slib van waterzuiveringsinstallaties aangetroffen (Van Luin en Starkenburg 1984). De adsorptie vindt ongeveer gelijk verdeeld plaats over het primaire slib en het secundaire slib (Petrasek et al. 1983).

Microbiële degradatie van PCB's hangt af van de hoeveelheid chloor en de plaats van het chlooratoom in het molecuul (Erickson 1986). Monochloorbifenyyl heeft een halfwaardetijd van 3,2 dagen in tegenstelling tot pentachloorbifenyyl, waarvan de halfwaardetijd circa 10 jaar is (Moolenaar 1983). Vanwege het sterk adsorberend vermogen van PCB's aan slib lijkt de toepassing van gecombineerde methoden alleen kansrijk wanneer de fysisch-chemische behandeling in het influent plaatsvindt of tijdens de biologische behandeling.

3.3 Mogelijkheden voor biologische afbraak van xenobiotische stoffen

In deze paragraaf worden de mogelijkheden aangegeven voor de biologische verwijdering van de geselecteerde xenobiotische stoffen waarover de afgelopen jaren is gepubliceerd. De meeste technieken zijn uitgevoerd op laboratoriumschaal of op semi-technische schaal. Een aantal resultaten is ook verkregen in andere systemen dan waterzuiveringen, zoals in bodem of op agarplaten.

Naar anaërobe afbraak van gechloreerde verbindingen is de laatste jaren veel onderzoek gedaan en de resultaten die hieruit voortkomen zijn veelbelovend (Vargas en Ahlert 1987, Long et al. 1993, Suidan et al. 1991 en Holliger et al. 1988). Gegevens over de anaërobe afbraak van de geselecteerde verbindingen zijn, waar gevonden, in de volgende paragrafen weergegeven.

Hexachloorbenzeen

Van hexachloorbenzeen zijn geen literatuurreferenties gevonden over de aërobe biologische afbraak. Over de anaërobe afbraak is één literatuurreferentie gevonden. De afbraak van HCB vond plaats waarbij 1,3,5-trichloorbenzeen als eindproduct werd verkregen (Tiedje et al. 1987).

Benzidine

Veel is er over de afbraak van benzidine niet gepubliceerd. Een artikel van Tabak (Tabak en Barth 1978) maakt melding van de afbraak in een aërobe zuivering (6 liter schaal). Gedurende zeven weken zijn diverse concentraties benzidine toegevoegd aan het influent (huishoudelijk afvalwater). Het resultaat van de biodegradatie-

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

experimenten was dat benzidine tot een concentratie van 1 mg/l volledig biologisch geoxydeerd werd. Bij hogere concentraties (5, 10, 20 en 30 mg/l) trad geen volledige oxydatie op en hoopten zich intermediären op. Als intermediären werden 4,4'-dihydroxybifenyl, 4-hydroxy-4'-aminobifenyl, fenol en catechol teruggevonden, waarvan de laatste twee goed biologisch afbreekbaar zijn. Bij deze experimenten moet worden aangetekend dat de micro-organismen de kans hebben gekregen te adapteren. Na twee weken werd volledige verwijdering waargenomen. Met andere woorden biologische afbraak kan optreden in een waterzuiveringssysteem indien de microbiële flora de kans krijgt te adapteren. Doordat in de praktijk diverse verbindingen aangeboden worden aan een zuiveringssysteem is het de vraag of het slib kan adapteren zodat benzidine kan worden afgebroken. Over de invloed van benzidine op de slibkwaliteit is niets bekend.

Pentachloorfenol

Uit diverse artikelen die de afgelopen 15 jaar zijn verschenen blijkt dat er veel tegenspraak bestaat over de biologische afbraak van PCP. Etzel (Etzel en Kirsch 1974) vond 97% biologische afbraak in een simulatie-experiment. In eenzelfde simulatietest vond Kincannon (Kincannon et al. 1967) echter geen biologische afbraak. Onderzoek van Melcer (Melcer en Bedford 1988) heeft aangetoond dat PCP onder bepaalde omstandigheden (slibleeftijd, stofverblijftijd) biologisch afbreekbaar is. In zijn onderzoek werd PCP in methanol toegevoegd tot concentraties van 60 mg/l. Concentraties van 12 mg/l werden afgebroken tot lager dan 10 µg/l bij een slibverblijftijd van minimaal 10 dagen. Ook is in dit onderzoek geëxperimenteerd met een piekbelasting van PCP; bij piekbelasting verdwijnt PCP met het effluent. De piekbelasting had echter geen nadelige invloed op het biologische systeem. Wanneer de hoge concentratie werd verlaagd kwam de biologische verwijdering weer terug naar 99%.

De afbraak van PCP is sterk afhankelijk van de adaptatie van het slib. Geadapted slib is in staat om PCP tot 95% te verwijderen. Als voorwaarde geldt wel dat de slibleeftijd minimaal acht dagen bedraagt (Nyholm, 1992). Over de vorming van intermediären wordt in dit artikel niets gemeld.

Onder anaërobe omstandigheden is het ook mogelijk om tot afbraak van PCP te komen. De afbraak is dan echter niet volledig (Woods et al. 1989). De intermediären die gevormd worden zijn 3,4,5-trichloorfenol en 2,3,4,5-tetrachloorfenol. Afbraak van 3,4,5-trichloorfenol vond verder niet plaats. Wanneer een cocktail van gechloreerde fenolen aan een anaërobe zuiveringssysteem werd toegevoegd bleek dat vooral de lagere gechloreerde fenolen niet werden gedechloreerd. Na enkele weken adapteren kwam de afbraak op gang. De afbraak van monochloorfenolen is niet waargenomen maar deze zijn in aërobe zuiveringssystemen goed af te breken. De conclusie is dan ook dat een anaëroob zuiveringssysteem gekoppeld moet worden aan een aëroob systeem.

Biodegradatie van PCP door de bacterie *Flavobacterium* kan verbeterd worden door immobilisatie in polyurethaanschuim. Het reduceert de toxiciteit van PCP in het medium. Ook kan een verbetering van de PCP-afbraak verkregen worden door toevoeging van glutamaat of glucose (Zhong-Cheng et al. 1994). In het laboratorium zijn dit veelbelovende resultaten maar ze zijn niet toepasbaar in de praktijk. Het toevoegen van extra stoffen heeft in een waterzuiveringsinstallatie weinig zin aangezien er altijd

competitie is met andere micro-organismen die de toegevoegde stoffen sneller zullen verbruiken. Tevens is de overlevingskans van *Flavobacterium* in een dergelijk systeem gering.

Het toevoegen van schorsschilfers aan een cultuur met PCP-afbrekende micro-organismen verhoogde de concentratie waarbij nog afbraak optreedt van 10 µM PCP tot 200 µM PCP. De schorsschilfers adsorberen het PCP reversibel, detoxificeren het medium en zorgen voor een verhoogde afbraakcapaciteit van de micro-organismen (Apajalahti en Salkinoja-Salonen 1984).

Over de afbraak van PCP door schimmels zijn recent vier artikelen verschenen (Seigle-Murandi et al. 1991, 1992, Steiman et al. 1994, Benoit-Guyod et al. 1994). In deze artikelen wordt een compleet overzicht gegeven van de PCP afbraak van ongeveer 1000 schimmels. Bij de schimmels *Phycomyces blakesleeana*, *Neurospora sitophila* en *Aspergillus parasiticus* is een PCP afbraak van meer dan 95% gevonden. Verder zijn er 117 schimmels beschreven die een afbraak van meer dan 75% bezitten. In de laboratoriumexperimenten werd aan de schimmels 100 mg/l Na-PCP toegevoegd. Tussenprodukten werden in lage concentratie gevonden maar ophoping van deze intermediairen werd niet waargenomen. In onderzoek van Lamar (Lamar et al. 1990) wordt een PCP verwijdering in grond van 98% gevonden na enting met de schimmel *Phanerochaete chrysosporium*. Dit onderzoek is uitgevoerd met schimmels gegroeid op agar in petrischalen. De toepassing van schimmels in de afvalwaterzuivering is niet bekend en staat nog ver weg van directe toepassing.

Uit genoemde referenties blijkt dat micro-organismen pentachloorfenol goed kunnen afbreken onder laboratoriumomstandigheden. In de praktijk blijken de omstandigheden echter zodanig te zijn dat er in het effluent van PCP-lozende industrieën pentachloorfenol wordt aangetroffen.

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen

De biologische afbraak van hogere PAK's is in een actief-slibstelsel niet of nauwelijks aanwezig. Voor de afbraak van deze PAK's is een complex enzymstelsel nodig. Tevens is de slechte oplosbaarheid nadelig voor de biobeschikbaarheid. Wanneer PAK in vaste vorm aanwezig is zal het vrijwel niet afgebroken worden. Wanneer de PAK's in oliedruppeltjes aanwezig zijn, kan biologische afbraak op het grensvlak olie/water plaatsvinden (adviesbureau BKH 1990).

Over de afbraak van hogere PAK's onder laboratoriumomstandigheden wordt de laatste jaren veel geschreven. De oxydatie van benzo(a)pyreen is bij schimmels, bacteriën, algen en hogere organismen waargenomen. In een artikel van MacGillivray worden diverse gisten beschreven die fenantreen kunnen afbreken (MacGillivray en Shiaris 1993). De filamenteuze schimmel *Cunninghamella elegans* is in staat benzo(a)pyreen en benzo(a)antraceen te oxyderen. De hierbij gevormde metabolieten kunnen cytotoxisch, mutageen en carcinogeen zijn (Gibson 1982). De toepassing van schimmels in afvalwaterzuivering is nu echter nog niet aan de orde.

In een recent onderzoek werd met PAK's verontreinigd grondwater aan een actief-slibinstallatie toegevoegd. Het werkvolume van de beluchtingstank bedroeg 170 liter,

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

de sibleeftijd bedroeg 16 dagen en het influent bestond voor 80% uit rioolwater en voor 20% uit vervuild grondwater.

Het resultaat was dat PAK's met 2 - 4 ringen voor 90 tot 100% biologisch werden afgebroken, 0 tot 3% werd geadsorbeerd aan het slib en 0 tot 7% vervluchtigde. PAK's met 5 - 6 ringen werden voor 40 tot 65% biologisch afgebroken, 20 tot 30% adsorbeerde aan het slib, 0% vervluchtigde en 15 tot 30% werd in het effluent teruggevonden (Smith et al. 1993).

De gevonden biologische afbraak van hogere PAK's in recent onderzoek (Smith et al. 1993) geeft aan dat er nog veel onderzoek en optimalisatie naar de biologische afbraak moet worden besteed.

Polychloorbifenylen

Over de afbraak van hoger gechlloreerde bifenylen is niet veel geschreven. De mogelijkheid van verschillende bacteriestammen om PCB's met drie chlooratomen af te breken is wel beschreven (Bedard en Haberl 1990, Sigiura 1990). Met een *Pseudomonas* stam werden ook hoger gechlloreerde bifenylen afgebroken (Unterman et al. 1988).

Afbraak van een tetrachloorbifenylen is uitgevoerd met niet geadapteerd methanogeen sediment onder anaërobe condities. Als eindprodukten werden na 37 weken incuberen dichloorbifenylen gevormd (Dort en Bedard 1991).

De afbraak van PCB's met schimmels is recent beschreven (Zeddel et al. 1993). *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor* en *Phanerochaete chrysosporium* werden getest in een solid state systeem. In tabel 3.4 zijn de resultaten weergegeven.

Tabel 3.4 Afbraak van PCB's door drie schimmels (Zeddel et al. 1993)

	<i>T. versicolor</i>	<i>P. ostreatus</i>	<i>P. chrysosporium</i>
monochloorbifenylen	> 97%	> 99%	40% - 90%
dichloorbifenylen	> 96%	> 98%	< 80%
trichloorbifenylen	> 80%	85% - > 95%	< 30%
tetrachloorbifenylen	20% - > 90%	20% - > 90%	geen
pentachloorbifenylen	< 40%	> 60%	geen
hexachloorbifenylen	< 50%	> 35%	geen
heptachloorbifenylen	geen	geen	geen

De afbraak vond plaats gedurende 5 weken incubatie. PCB 28 werd voor meer dan 90% afgebroken; PCB 52 voor ongeveer 85%. PCB 101 werd door een schimmelstam voor ongeveer 70% afgebroken en PCB 138 voor maximaal 50%. PCB 153 en PCB 180 werden niet afgebroken door één van de acht verschillende schimmelstammen.

Uit de literatuur zijn voorbeelden te selecteren van succesvolle PCB-afbraak. Daarbij blijken de incubatietijden te lopen van ongeveer 5 tot 37 weken. Deze (verblijf)tijden

zijn veel te lang voor normale waterzuiveringssystemen. Aangezien er geen goede biologische behandelingen voor handen zijn om PCB's af te breken, zou een combinatie met een fysisch-chemische techniek kansrijk kunnen zijn.

3.4 Conclusies

Het lot van de geselecteerde xenobiotica is voornamelijk adsorptie aan het slib en andere oppervlakken of het passeren van de waterzuiveringsinstallatie zonder daarbij enige verandering te hebben ondergaan.

Verstoren van het biologische zuiveringsproces door xenobiotica in de praktijk van de afvalwaterzuivering zijn niet beschreven. Het ontstaan van licht slib in sommige waterzuiveringsinstallaties is waarschijnlijk niet te wijten aan belasting door xenobiotica.

Hexachloorbenzeen, de geselecteerde polycyclische aromatische koolwaterstoffen en de geselecteerde polychloorbifenylen adsorberen voor meer dan 90% aan het slib. Voor zover aan te nemen is zal benzidine in de waterzuiveringsinstallatie gedeeltelijk afgebroken worden en gedeeltelijk onveranderd de zuiveringsinstallatie passeren. Pentachloorfenol en 2,4,6-trichloorfenol zullen ongeveer voor een kwart aan het slib hechten en voor drie kwart de waterzuiveringsinstallatie onveranderd passeren.

De methoden die de laatste jaren ontwikkeld zijn, om deze milieuvreemde stoffen biologisch af te breken, zijn een goede stap in de richting van een vermindering van de belasting van het ontvangende oppervlaktewater. De technieken die beschreven zijn bevinden zich in de laboratoriumfase en staan nog ver weg van toepassing in de waterzuiveringsinstallaties. De praktijksituatie is in de meeste gevallen zeer specifiek met cocktails van verbindingen. Adaptatie van de micro-organismen aan de omstandigheden kunnen in de laboratoriumfase eerder optreden dan in de praktijksituatie.

Pentachloorfenol, 2,4,6-trichloorfenol en benzidine zijn drie verbindingen die vooral in aanmerking komen om nader bestudeerd te worden in een gecombineerd zuiveringsproces. Toepassing van fysisch-chemische technieken tijdens de biologische behandeling kunnen voor alle geselecteerde verbindingen interessant zijn.

4 Fysisch-chemische zuiveringstechnieken

4.1 Inleiding

Voor de behandeling van in afvalwater voorkomende xenobiotische stoffen wordt in dit hoofdstuk een aantal technieken besproken. Deze technieken hebben betrekking op het verwijderen, vernietigen of concentreren van de verontreiniging. Technieken die vrij veel worden toegepast zijn strippen (= verwijderen), chemische oxydatie (= vernietigen), adsorptie aan actieve kool en membraanscheiding (= concentreren).

De technieken vormen de bouwstenen van een geïntegreerd fysisch-chemische-biologisch zuiveringsproces waar in het volgende hoofdstuk nader op wordt ingegaan.

Op grond van literatuurgegevens wordt aangegeven welke resultaten met de onderhavige technieken ten aanzien van de geselecteerde xenobiotische stoffen naar verwachting kunnen worden bereikt.

4.2 Strippen (verwijderen)

Bij het strippen van afvalwater worden water en stripgas (meestal lucht of stoom) intensief met elkaar in contact gebracht om de vluchtige componenten uit het afvalwater naar het stripgas te transporteren (desorptie). De verontreiniging moet vervolgens uit het stripgas worden verwijderd bijvoorbeeld door adsorptie aan actieve kool of door middel van verbranding.

Belangrijke factoren bij het strippen zijn:

- de verhouding tussen de dampspanning van de verontreiniging in de gasfase tot de concentratie in de vloeistoffase bij evenwicht uitgedrukt in de Henry-coëfficiënt ($p = H \cdot x$). De Henry-coëfficiënt is hoger naarmate de vluchtigheid van de te verwijderen verontreiniging hoger is,
- de snelheid waarmee het evenwicht tussen de fasen wordt bereikt, is onder andere afhankelijk van het specifieke contactoppervlak tussen water- en gasfase.
- de verhouding tussen het gas- en vloeistofdebiet.

Mogelijke uitvoeringsvormen zijn de gepakte kolom, de schotelkolom en diverse beluchtingssystemen (bellenbeluchting, oppervlaktebeluchting, versproeien van water in lucht).

De Henry-coëfficiënt (of constante) van een verbinding geeft een goede indicatie of de verbinding al dan niet stripbaar is. Daarom is voor een aantal van de geselecteerde xenobiotische stoffen de waarde van de Henry-coëfficiënt (dimensie $\text{atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$) in tabel 4.1 vermeld. Volgens Stover (1985) zijn vluchtige organische verbindingen met een Henry-coëfficiënt van 10^{-2} tot $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ goed met lucht te strippen. Dit betekent dat van de geselecteerde xenobiotische verbindingen anthraceen, enkele PCB's en enkele chloorbenzenen door middel van strippen kunnen worden verwijderd. Chloorfenolen en de meeste PAK's zijn duidelijk minder stripbaar.

Tabel 4.1 Henry-coëfficiënten van enkele xenobiotische stoffen

Component	Henry-coëfficiënt ($\times 10^{-3}$ atm.m ³ /mol)
PAK's	
anthraceen (3-ring)	0,024; 1,4; 0,086
fenantreen (3-ring)	0,13; 0,0393
benzo(a)anthraceen (4-ring)	0,00012; 0,00116
chryseen (4-ring)	0,0015; 0,00105
fluorantheen (4-ring)	0,01; 0,0065
pyreen (4-ring)	0,0013; 0,0051
naftaleen (2-ring)	0,36; 0,483
acenaftteen (3-ring)	0,19; 0,241
fluoreen (3-ring)	0,210,0117
PCB's	0,21
Arochlor 1254	8,37; 2,3
Arochlor 1260	6,1
Arochlor 1248	3,0
Arochlor 1242	0,49
Chloorbenzenen	
chloorbenzeen	3,93; 4,0
1,4-dichloorbenzeen	2,72; 2,1
1,3-dichloorbenzeen	2,7
1,2-dichloorbenzeen	1,7
Chloorfenolen	
2,4-dichloorfenol	0,042
pentachloorfenol	0,0021
2-chloorfenol	0,021

Soms wordt in de literatuur de Henry-coëfficiënt als een dimensieloos getal uitgedrukt (concentratie in gas- en vloeistoffase gelijk bijvoorbeeld beide in mg/m³). Voor o-dichloorbenzeen, p-dichloorbenzeen en chloorbenzeen bedraagt de Henry-coëfficiënt dan volgens opgave respectievelijk 0,047, 0,078, en 0,13. Volgens Dvorak (1993) is luchtstrippen bij $H < 0,002$ niet praktisch; ergo de genoemde chloorbenzenen kunnen in principe wel worden gestript.

4.3 Chemische oxydatie (vernietigen)

Xenobiotische stoffen kunnen (partieel) worden vernietigd met behulp van chemicaliën, ultraviolette straling, fotokatalysatoren en ladingoverdracht. In deze paragraaf worden sterk verkort een vijftal technieken beschreven die op die basis xenobiotische stoffen vernietigen, namelijk:

- Fotolyse (ultraviolette straling),
- Ozonisatie (al dan niet met ultraviolette straling),

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

- Waterstofperoxydebehandeling (al dan niet met ultraviolette straling),
- Fotokatalytische oxydatie,
- Elektrochemische oxydatie.

Na een korte beschrijving per techniek (principe) wordt ingegaan op de afbraak van de geselecteerde xenobiotische stoffen. Meer uitvoerige informatie en de literatuurlijst zijn in bijlage II vermeld.

4.3.1 Chemische oxydatietechnieken

Fotolyse

Organische moleculen absorberen ultraviolette straling (fotonen) en geraken daardoor in een geactiveerde toestand. Zodra de energie-inhoud van een foton meer dan de laagste dissociatie-energie is van een intramoleculaire verbinding, zal deze intramoleculaire verbinding worden verbroken. Met name koolstof-halogeenvverbindingen kunnen door ultraviolette straling ≥ 200 nm worden verbroken. Volledige oxydatie is door fotolyse niet mogelijk. De uitvoering van fotolyse is eenvoudig; een doorstroomde fotoreactor is voldoende. De eisen die aan het afvalwater moeten worden gesteld worden alleen bepaald ten aanzien van de helderheid (zwevende deeltjes).

Ozonisatie

Ozon, dat via doorleiden van een ozonhoudend gas in water wordt gedoseerd, is sterk reactief met velerlei stoffen. De oxydatie van de geselecteerde xenobiotische stoffen kan via twee reactiemechanismen verlopen, namelijk via het directe reactiemechanisme en via het radicaalmechanisme. Bij het directe mechanisme adsorbeert het ozon aan de xenobiotische stoffen en veroorzaakt daardoor een oxydatie. Bij het radicaalmechanisme wordt ozon omgezet in hydroxylradicalen die veel reactiever zijn dan ozon. De radicalen reageren vervolgens met de xenobiotische stoffen. Door ozonisatie kunnen xenobiotische stoffen volledig worden geoxydeerd. De ozonisatie wordt in de praktijk uitgevoerd in een geroerde tankreactor waarbij aan de influentzijde een ejecteur is geplaatst voor ozongasdosering. De procescondities zijn voor temperatuur beperkt tot < 45 °C. De overige procescondities worden volledig bepaald door de te oxyderen verbindingen, zodat de vereiste pH, de samenstelling van het afvalwater, de ionsterkte en dergelijke dan ook sterk kunnen verschillen. Voor ozonisatie via het radicaalmechanisme is toepassing van ultraviolette straling (254 nm) of een verhoogde pH (pH $> 9,5$) nodig.

Waterstofperoxyde

Waterstofperoxyde wordt als waterige oplossing in een geroerde tankreactor gedoseerd. Het reactiemechanisme voor waterstofperoxyde lijkt sterk op die van ozon. Waterstofperoxyde is via het directe reactiemechanisme minder reactief dan

ozon. Het radicaalmechanisme kan worden verkregen met het Fentons reagens (Fe^{2+}) of door middel van ultraviolette straling. Door waterstofperoxyde gecombineerd met het Fentons reagens of ultraviolette straling kunnen xenobiotische stoffen volledig worden geoxydeerd. Voor de procescondities geldt hetzelfde als voor ozon.

Fotokatalytische oxydatie (FKO)

Door afvalwater langs geïmmobiliseerd titaandioxyde te leiden dat door ultraviolette lampen (320 - 400 nm) wordt aangestraald, kunnen xenobiotische stoffen worden geoxydeerd. Deze stoffen adsorberen aan het titaandioxyde-oppervlak en worden daar door ladingoverdracht geoxydeerd. Tevens worden in de filmlaag rondom het titaandioxyde radicalen gegenereerd die de xenobiotische stoffen kunnen oxyderen. Xenobiotische stoffen kunnen wellicht volledig worden geoxydeerd door fotokatalytische oxydatie. Dit proces vindt plaats in een doorstroomde fotoreactor. De procescondities worden bepaald door de te oxyderen verbindingen.

Elektrochemische oxydatie

Zodra afvalwater langs een kathode wordt geleid, vindt er kathodische reductie plaats van polaire of ionogene organochloorverbindingen. Na dechlorering vindt er geen vervolgoxydatie plaats. De reactor is samengesteld uit een doorstroomde ruimte met één elektrodewand of meerdere elektroden. De procescondities, zoals de aangebrachte spanning over kathode en anode, is afhankelijk van de reactie met de te oxyderen verbindingen.

4.3.2 Chemische oxydatie van geselecteerde, xenobiotische stoffen

In bijlage II is de chemische oxydatie van de geselecteerde xenobiotische stoffen per techniek veel uitgebreider beschreven. In bijlage II zijn ook de gevormde oxydatieproducten genoemd. In deze paragraaf is een samenvatting van bijlage II gemaakt.

Aromatische chlooraminen

Over de chemische oxydatie van de aromatische chlooraminen is geen informatie in de literatuur gevonden.

Poly-Aromatische Koolwaterstoffen (PAK-stoffen)

PAK-stoffen worden door ultraviolette straling geactiveerd waardoor oxydatie met zuurstof mogelijk is. De oxydatiesnelheid is echter gering en de halfwaardetijd daardoor groot (8 - 11 uur) (Anonymus 1993). PAK-stoffen kunnen door ozon

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

worden geoxydeerd tot hydroxy-PAK-stoffen. De snelheid van de oxydatie wordt bepaald door de positionering van de aromatische ringen ten opzichte van elkaar. Blijkbaar heeft de polariteit van de PAK-stoffen grote invloed op de oxydatiesnelheid (Neff 1979). Waterstofperoxyde ondersteund door ultraviolette straling maakt oxydatie van benzo(a)pyreen mogelijk (Miller 1988).

Over andere chemische oxydatietechnieken voor PAK-vernietiging is weinig relevante informatie in de literatuur gevonden.

Polycyclische Chloor-Bifenylen (PCB's)

PCB's worden door ozon geoxydeerd. In een basisch milieu ($\text{pH} > 9$) verloopt de oxydatie veel sneller. Dit wordt veroorzaakt doordat in dat milieu de ozonisatie verloopt via het radicaalmechanisme. In 100 minuten kan 99% 2,3,4,5,6-pentachloorbifenylen ($75 \mu\text{g/l}$) worden verwijderd (Kalmaz 1986). Oxydatie van waterstofperoxyde met het Fentons reagens leidt tot een snelle oxydatie van 2-chloorbifenylen. Het optimum van de pH voor deze reactie is $\text{pH} 2,3 - 4,3$. Dit optimum lijkt rechtstreeks te worden bepaald door het toepassen van het Fe^{2+} -ion dat bij hogere pH-waarden ijzerhydroxyde vormt. De oxydatie met waterstofperoxyde/ Fe^{2+} verloopt sneller als er minder gechloreerde plaatsen in het PCB-molecuul aanwezig zijn (Turro 1965). Fotokatalytische oxydatie van 2,3-dichloorbifenylen ($150 \mu\text{g/l}$) verloopt relatief snel; in vier uur is nog slechts 1% van de PCB teruggevonden. Tevens blijkt dat verdrievoudiging van de lichtintensiteit de oxydatiesnelheid doet verdubbelen evenals een temperatuurstijging van 10°C .

Chloorfenolen

De ozonisatie van chloorfenolen verloopt in een neutraal milieu sneller dan in een basisch milieu. De TOC-vermindering gaat daarentegen in een basisch milieu sneller dan in een neutraal milieu. Blijkbaar heeft in een neutraal milieu de eerste oxydiestap de hoogste snelheid en heeft in een basisch milieu de oxydatie van de producten een hogere snelheid (Miller 1988). Het verhogen van de pH met één eenheid doet de oxydatiesnelheid (ozon) van chloorfenolen met een factor 10 versnellen (Hoigne 1983). Het toepassen van waterstofperoxyde maakt de oxydatie van chloorfenolen mogelijk; combinatie met ultraviolette straling doet de oxydatie versnellen met een factor 2 - 3 (Sundstrom 1989). Ook het gebruik van het Fentons reagens versnelt de oxydatie aanzienlijk. Zodra de oplossing met Fentons reagens wordt aangestraald met ultraviolette straling ($> 300 \text{ nm}$) wordt de oxydatie nog veel meer versneld (Pignatello 1992). Chloorfenolen kunnen ook fotokatalytisch worden geoxydeerd. De oxydatiesnelheid lijkt onafhankelijk te zijn van de initiële pH, doordat de pH voor alle chloorfenolen snel daalt vanwege de vorming van zoutzuur. Fotokatalyse van mono-, di- en trichloorfenolen verloopt vrijwel met dezelfde snelheid; pentachloorfenol wordt echter met een factor 4 sneller geoxydeerd (Anonymus 1993).

Chloorbenzenen

De ozonisatie van chloorbenzenen lijkt voor mono-, di- en trichloor gesubstitueerde benzeenringen vrijwel met dezelfde oxydatiesnelheid te verlopen. In verhouding met andere, gesubstitueerde benzeenringen verloopt de ozonisatie van chloorbenzenen met een factor 10 - 1000 langzamer (Hoigne 1983). Waterstofperoxyde oxydeert chloorbenzenen. Zodra hierbij ultraviolette straling wordt toegepast versnelt de oxydatie sterk (Sundstrom 1989). Ook voor waterstofperoxyde geldt dat de oxydatie van chloorbenzenen veel langzamer verloopt dan die van andere, gesubstitueerde benzeenringen (Sundstrom 1989).

4.3.3 Samenvatting chemische oxydatietechnieken voor vernietiging van xenobiotica

In tabel 4.2 is een scorelijst gegeven waarin de haalbaarheid is gewaardeerd voor het verwijderen van de geselecteerde xenobiotica met een bepaalde chemische oxydatietechniek. De score is gebaseerd op technische toepasbaarheid, beschikbaarheid voor praktijk toepassingen en geschiktheid voor technische/economische eisen.

Tabel 4.2 Haalbaarheid voor het verwijderen van de geselecteerde xenobiotica

Xenobiotica	UV	O ₃	O ₃ /UV	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /Fe	FKO
Aromatische chlooraminen	?	?	?	?	?	?	?
PAK	—	+	++	—	++	—	—
PCB's	—	+	++	—	++	—	—
Chloorfenolen	—	+	++	—	++	—	—
Chloorbenzenen	—	+	++	—	+	—	—

? = waarschijnlijk wel, geen publikaties beschikbaar.

Samengevat kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- ozon en waterstofperoxyde, beide gecombineerd met ultraviolette straling, lijken goed geschikt voor de vernietiging van xenobiotica in industrieel afvalwater.
- fotokatalytische oxydatie is nog niet geschikt omdat er nog nauwelijks ervaring is voor grootschalige, industriële afvalwaterstromen en omdat industrieel afvalwater vaak stoffen bevat die het katalysatoroppervlak vervuilen.
- toepassing van het Fentons reagens in industrieel afvalwater is technisch niet haalbaar; het Fe²⁺ zal in een neutraal milieu als hydroxyde neerslaan of worden gecomplexeerd.
- ultraviolette straling alleen is ongeschikt voor oxydatie van xenobiotica; de oxydatiesnelheid is in de praktijk veel te langzaam.

4.4 Natte lucht oxydatie

Bij natte oxydatie worden organische (en oxydeerbare anorganische) verbindingen met zuurstof in de waterfase bij verhoogde temperatuur en druk geoxydeerd tot kooldioxyde, water, ammoniak en minerale zuren. De mate van oxydatie wordt bepaald door de procestemperatuur, de verblijftijd, de hoeveelheid toegevoegde zuurstof en de aard van de te oxyderen verbindingen. Bij het oxydatieproces (hydrolyse, pyrolyse, oxydatie) worden verschillende tussenprodukten gevormd die niet altijd volledig worden geoxydeerd. Bekende tussenprodukten zijn lagere vetzuren, alcoholen, aldehyden en ketonen. Deze produkten zijn meestal wel biologisch afbreekbaar.

Al naar gelang de temperatuur en druk wordt onderscheid gemaakt in subcritische (240 - 340 °C; 4 - 25 MPa) en supercritische oxydatie (> 374 °C; 22,1 MPa). Daarnaast is het mogelijk om een katalysator te gebruiken, waardoor bij lagere temperatuur en druk (< 200 °C, 0,5 - 2 MPa) kan worden gewerkt. Natte lucht oxydatie in combinatie met waterstofperoxyde is eveneens mogelijk.

Als katalysatoren worden tweewaardige koper- en driewaardige ijzerzouten gebruikt. In verband met de energiebalans (autotherm proces) is het van belang dat de te oxyderen verbinding(en) in hoge concentratie (bijvoorkeur 10 - 20 g/l) aanwezig is (zijn). Mogelijke uitvoeringsvormen zijn de bellenkolom (volledig gemengd), de ondergrondse, verticale pijpreactor (momenteel in ontwikkeling voor de natte verbranding van zuiveringsslib) en de horizontale cascaderactor (propstroom). Lage druk en subcritische oxydatiesystemen zijn operationeel, terwijl supercritische oxydatie zich nog in het ontwikkelingsstadium bevindt.

In tabel 4.3 zijn de afbraakpercentages van natte oxydatie experimenten met waterige oplossingen van enkele organische stoffen op laboratoriumschaal vermeld (Randall 1980).

Tabel 4.3 Afbraakpercentage bij natte lucht oxydatie van enkele xenobiotische stoffen (zuivere componenten)

Component	Conditie	Afbraakpercentage
PAK's		
acenafteen	275 °C	99,99
	320 °C	99,96
pyreen	275 °C	00,995 ¹⁾
	275 °C/ katalysator	99,997
PCB's		
Arochlor 1254	320 °C	63,0
	320 °C/ katalysator	2,0 ¹⁾
Chloorbenzenen		
1,2-dichloorbenzeen	275 °C	2,98
	275 °C/ katalysator	32,2
	320 °C/ katalysator	69,11
Chloorfenolen		
2-chloorfenol	275 °C	94,96
	275 °C/ katalysator	99,88
	320 °C	99,86
pentachloorfenol	275 °C	81,96
	275 °C/ katalysator	97,30
	320 °C	99,88

¹⁾ Mogelijke foutieve literatuuropgave.

Uit deze tabel blijkt PCB's en dichloorbenzeen slecht worden afgebroken. PCB's kunnen alleen onder supercritische condities van water worden geöxydeerd. PAK's en chloorfenolen blijken in een natte lucht oxydatie proces beter te worden afgebroken.

4.5 Adsorptie (= verwijderen/concentreren)

Bij adsorptie vindt hechting van opgeloste stoffen aan een vaste stof (adsorbens) plaats. Hoewel er in principe veel andere adsorptiemiddelen toepasbaar zijn (bijvoorbeeld harsen, zeolieten, biomassa) beperkt de techniekbeschrijving zich uitsluitend tot adsorptie aan actieve kool. Actieve kool heeft een groot inwendig oppervlak 500 - 1500 m²/g en wordt toegepast in poeder- (5 - 150 µm) en in korrelvorm (0,25 - 4 mm). Het adsorptiemechanisme berust in hoofdzaak op diffusie (film-, poriën-, oppervlakte- en microporiëndiffusie). Het adsorptieproces wordt bepaald door de adsorptiecapaciteit (mg/g kool) en de adsorptiesnelheid. Na verzadiging van de kool vindt regeneratie (meestal thermisch) plaats, waarbij een deel van de adsorptiecapaciteit (circa 10%) verloren gaat.

Naast de kwaliteit van de kool is de adsorptie afhankelijk van het molecuulgewicht, de oplosbaarheid in water, de polariteit en de molecuulstructuur van de te adsorberen verbindingen. Niet-polaire, hoog moleculaire verbindingen met een lage oplosbaar-

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

heid c.q. een sterk hydrofoob karakter (hoge octanol-water coëfficiënt; $\log K_{ow} >$) kunnen goed worden geadsorbeerd. Sterk vertakte verbindingen adsorberen beter dan verbindingen met een rechte keten. De affiniteit voor kool is groter naarmate de verbinding meer dubbele banden bevat; aromatische ringen adsorberen goed, terwijl chloor aan deze moleculen de neiging tot adsorptie versterken. Polaire, water oplosbare verbindingen zoals alcoholen, organische zuren en aldehyden worden daarentegen slecht aan kool geadsorbeerd. Organische colloïdale stoffen worden slecht geadsorbeerd, waardoor voorbehandeling noodzakelijk kan zijn.

De adsorptiecapaciteit voor een verbinding aan kool wordt meestal bepaald door meting van de Freundlich adsorptie-isotherm ($x = k \cdot c^{1/n}$). Een indruk van de adsorptiesnelheid wordt verkregen aan de hand van een zogenaamde doorbraakcurve (c/c_0 tegen het aantal bedvolumina behandeld water). Door verschillen in adsorptie-eigenschappen en verdringing als gevolg van competitie - actieve kool is niet selectief - is het kwantificeren en voorspellen van het adsorptieproces onder praktijk condities zeer complex.

Wat betreft de uitvoering zijn er duidelijk twee verschillende uitvoeringsvormen te onderscheiden, namelijk het gebruik van poedervormige kool in een slurry-reactor (PAC = powder activated carbon) en de toepassing van korrelkool in kolommen (GAC = granular activated carbon). De laatste toepassing kent een aantal modificaties: vastbed, fluidbed, expanded bed, moving bed en pseudo-fluidbed.

De in tabel 4.4 vermelde $\log K_{ow}$ -waarden kunnen een indicatie geven of de geselecteerde xenobiotische stoffen aan kool kunnen worden geadsorbeerd.

Tabel 4.4 $\log K_{ow}$ -waarde van enkele xenobiotische stoffen

Component	Oplosbaarheid mg/l	$\log K_{ow}$	Opmerking
PAK's			
naftaleen	30 (25 °C)	3,37	
indeno(1,2,3-cd)pyreen	$5,3 \cdot 10^{-4}$	7,66	
PCB's		> 6,8	
Chloorbenzenen			
chloorbenzeen	488	2,84	
1,2-dichloorbenzeen	145	3,38	
1,2,4 trichloorbenzeen	30	4,26	
hexachloorbenzeen		6,53	
Chloorfenolen			
2,4-dichloorfenol		2,71 - 3,08	
2,4,6-trichloorfenol		2,9 - 3,9	
pentachloorfenol	14	5,01 - 5,86	

Voor de PAK's zijn de waarden van de 2-ring en de 6-ring als uitersten vermeld. Naarmate het aantal ringen toeneemt neemt de oplosbaarheid in water af en de octanol/water coëfficiënt ($\log K_{ow}$) toe. Dit betekent een toename van de adsorptiecapaciteit, zoals blijkt uit tabel 4.5.

Tabel 4.5 Adsorptiecapaciteit van enkele stoffen ($c_o = 1 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 7$)

Component	Adsorptiecapaciteit in mg/g
acenafteen (3-ring)	190
fluoreen (3-ring)	330
fluorantheen (4-ring)	664
chloorbenzeen	91
pentachloorfenol	156

Guarino (1988) onderzocht de verwijdering van dichloorbenzeen en enkele PAK's (antracene, fluoreen, naftaleen en fenantreen) in petrochemisch afvalwater. De stoffen werden door actieve kool goed verwijderd. De efficiëntie van de verwijdering was bij het GAC-systeem (kolom met korrelkool) hoger dan bij het PAC-systeem (poederkool in een slurry-reactor).

Ook PCB's (Arochlor 1242 en 1254) laten zich met actieve kool goed verwijderen (rendement > 99%).

Hoewel de geraadpleegde literatuur vrijwel geen informatie over de adsorptie van chloorbenzenen en chloorfenolen aan actieve kool bevat, is het zeer waarschijnlijk dat dergelijke verbindingen op grond van hun chemische en fysische eigenschappen ook aan kool worden gebonden.

4.6 Membraanfiltratie (= concentreren)

Hoewel er in principe meerdere membraanscheidingsprocessen beschikbaar zijn (bijvoorbeeld pervaporatie, pertractie, elektrolyse en dergelijke) beperkt de studie zich op grond van de aard van de geselecteerde verbindingen tot de klassieke membraanfiltratie.

Bij membraanfiltratie vindt onder invloed van een aangelegd drukverschil scheiding plaats door middel van een semi-permeabele scheidingswand. Hierbij ontstaan twee stromen die in samenstelling verschillen; een geconcentreerde stroom (retentaat) en een gezuiverde stroom (permeaat). Begrippen die hierbij een rol spelen en die karakteristiek zijn voor het membraan zijn de retentie (d.i. de mate waarin een stof wordt tegengehouden), de doorlaatbaarheid of flux ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) en de recovery (de verhouding permeaat/invoer). De retentie is afhankelijk van de fysisch-chemische eigenschappen van de te verwijderen c.q. te concentreren stof en van het membraanmateriaal.

Al naar gelang de poriegrootte van het membraan worden van fijn naar grof de volgende filtratieprocessen onderscheiden: hyperfiltratie (omgekeerde osmose), nanofiltratie, ultrafiltratie en microfiltratie. Van hyperfiltratie naar microfiltratie neemt het scheidend vermogen af en verschilt het toepassingsgebied. Tabel 4.6 geeft hiervan een beknopt overzicht.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Tabel 4.6 Indeling membraanfiltratietechnieken

Techniek	Poriegrootte (µm)	Druk (bar)	Toepassing
HF	0,0001 - 0,001	10 - 70	laagmoleculair; ionen
NF	0,0006 - 0,002	5 - 20	laagmoleculair; 2-wdg ionen
UF	0,001 - 0,1	2 - 10	macromoleculen, colloïdale deeltjes
MF	0,05 - 3	0,5 - 5	micro-organismen, suspensies

HF = hyperfiltratie, NF = nanofiltratie, UF = ultrafiltratie, MF = microfiltratie

UF: voor het afscheiden van macromoleculaire stoffen ligt de scheidingsgrens voor ultrafiltratie in een gebied van 500 tot 500.000 (moleculair gewicht).

NF: het NF membraan heeft een lage retentie voor éénwaardige ionen, maar een hoge retentie voor tweewaardige ionen.

Membraanfiltratie kent verschillende uitvoeringsvormen te weten plaatvormig, spiraalgewonden, buisvormig, capillair en holle vezel. Met betrekking tot de modulaire opbouw wordt onderscheid gemaakt in doorloop- en circulatiesystemen. Als membranen worden cellulose acetaat membranen, keramische membranen (voornamelijk voor MF) en composietmembranen toegepast. Deze laatste membraansoort bestaat uit meerdere lagen bijvoorbeeld uit een eerste polymeerlaag (500 tot 2000 Angström), een tweede polysulfonlaag (50 µm dik) en een derde polyesterlaag (125 µm dik). Dergelijke membranen zijn bruikbaar in een pH gebied van 2 tot 12 en zijn bestand tegen een temperatuur van maximaal 50 °C.

Een belangrijk probleem bij membraanfiltratie is membraanvervuiling, waardoor de flux terugloopt en herhaald reinigen noodzakelijk is.

Ten aanzien van de mogelijkheden die membraanfiltratie als concentreringstechniek voor de geselecteerde xenobiotische stoffen biedt, is in de literatuur over grondwaterreiniging een beperkt aantal gegevens gevonden (Bult et al. 1989). De resultaten zijn veelal afkomstig van pilot experimenten en hebben meestal betrekking op de bereikte retentie. Goede resultaten werden verkregen met betrekking tot de verwijdering van PAK's met behulp van omgekeerde osmose en het gebruik van een polyamide membraan. Voor de verwijdering van de niet opgeloste PAK's komt ultrafiltratie in aanmerking; kleinere PAK's zoals naftaleen en antraceen passeren het ultrafiltratiemembraan.

Ook de verwijdering van aromatisch gechloreerde organische verbindingen en van PCB's verliep goed met omgekeerde osmose.

Over het algemeen gesproken kunnen de geselecteerde xenobiotische stoffen in belangrijke mate worden tegen gehouden met nano- of hyperfiltratie. Een mogelijke uitzondering is monochloorfenol waarvoor geen retentie werd vastgesteld.

Voor de verwijdering van organische microverontreinigingen bleken de cellulose-acetaat membranen niet geschikt te zijn. Polyethyleenimine en polyamide membranen zijn daarentegen wel geschikt.

Microfiltratie komt niet in aanmerking als membraantechniek voor de verwijdering van opgeloste xenobiotische stoffen. Deze techniek is wel interessant met betrekking tot het afscheiden c.q. tegenhouden van biomassa.

In tabel 4.7 zijn de retenties van enkele xenobiotische stoffen vermeld.

Tabel 4.7 Retenties van enkele xenobiotische stoffen (OO/NF)

Component	Retentie %	Referentie
monochloorbenzeen	78,8 - 92,9	Bult, 1989
dichloorbenzenen	91,6	
trichloorbenzenen	74,2	
momochloorfenol	0	
trichloorfenol	91,2	
fenantreen	> 99,7	
naftaleen	77,7	Anonymus, 1993
acenaftteen	91,7	
fluoreen	93,8	
fenantreen	96,6	
antraceen	96,5	
fluorantheen	98,6	
pyreen	98,9	
benzo(a)anthraceen	> 97,6	
chryseen	> 97,4	

OO/NF = omgekeerde osmose/nanofiltratie.

De PAK retenties werden verkregen met een membraan met een scheidingsgrens op moleculair gewicht van 200; dat wil zeggen dat van stoffen met een molecuulgewicht < 200 wordt verwacht dat zij niet door het membraan worden tegengehouden. Het membraan bleek inderdaad een lage retentie (15 - 20%) voor fenolen (fenol, methylfenol en dimethylfenol) te hebben.

4.7 Conclusies

Van de besproken technieken zijn chemische oxydatie (ozon/UV en waterstofperoxyde/UV), natte lucht oxydatie, adsorptie aan actieve kool en membraanfiltratie (hyperfiltratie, nanofiltratie) over het algemeen geschikt voor de behandeling van de geselecteerde xenobiotische stoffen. Deze technieken kunnen waarschijnlijk ook worden toegepast voor de behandeling van pentachloorfenol, 2,4,6-trichloorfenol en benzidine; verbindingen die op grond van hun 'lot' in de biologische zuivering voor gecombineerde behandeling in aanmerking komen (zie hoofdstuk 3).

De beschreven technieken zijn in principe weinig selectief en in verhouding tot microbiologische oxydatie duur. Concurrentie met gemakkelijk biologisch afbreekbare stoffen moet derhalve zoveel mogelijk worden vermeden. Derhalve kunnen de beschreven technieken het beste in deelstroomzuivering of na de biologische zuivering (tertiaire zuivering) worden toegepast. Natte lucht oxydatie is alleen voor deelstroomzuivering interessant, omdat uit het oogpunt van efficiëntie het concentratieniveau hoog moet zijn.

Concrete gegevens over de behandeling van xenobiotische stoffen met de hier beschreven technieken zijn schaars en hebben veelal betrekking op laboratoriumexperimenten. Met name over de behandeling van chlooraminen in afvalwater is in de geraadpleegde literatuur vrijwel niets gevonden.

5 Gecombineerde fysisch-chemische-biologische zuivering

5.1 Inleiding

In het vorige hoofdstuk is een aantal fysisch-chemische zuiveringstechnieken beschreven dat in principe in aanmerking komt voor de verwijdering van xenobiotische stoffen uit afvalwater. In dit hoofdstuk wordt nagegaan in hoeverre deze technieken met de biologische kunnen worden gecombineerd. Uitgangspunt hierbij is dat de fysisch-chemische technieken de biologische techniek wat betreft de afbraak van xenobiotische stoffen ondersteunen.

Hiertoe staan enkele mogelijkheden ter beschikking namelijk:

- het partieel afbreken van moeilijk of niet biodegradeerbare en/of toxische stoffen die vervolgens in de biologische zuivering verder kunnen worden afgebroken. De techniek die hiervoor in aanmerking komt is chemische oxydatie, en in principe natte lucht oxydatie.
- het verlengen van en/of het verhogen van de concentratie van de moeilijk afbreekbare en/of toxische stoffen in het biologische zuiveringssysteem. De fysisch-chemische technieken die hier in principe voor in aanmerking komen zijn adsorptie aan actieve kool en membraanfiltratie. In het laatste geval zijn de xenobiotische stoffen in de vloeistoffase aanwezig, terwijl bij kooladsorptie concentrering en verlenging van de verblijftijd optreden waarbij de xenobiotische stoffen zich op een vaste stof bevinden.
- het verlengen van de slibverblijftijd en/of het verhogen van de biomassaconcentratie in het biologische zuiveringssysteem. Een geschikte techniek voor deze toepassing is membraanscheiding met bijvoorbeeld micro- en/of ultrafiltratie. Mogelijk dat het verhogen van de slibleeftijd een betere adaptie en/of andere populatie micro-organismen tot gevolg heeft, die wel in staat is de xenobiotische stoffen af te breken. Het principe is op semi-pilot plant schaal reeds uitgevoerd in het TNO-MW en VU project, biomassaretentie (Eikelboom et al., 1994).

In de volgende paragrafen wordt voor de in de hoofdstuk 4 besproken technieken nagegaan in hoeverre procesintegratie van biologie en fysisch-chemische techniek ter bevordering van de afbraak van xenobiotische stoffen mogelijk is. De fysisch-chemische behandeling kan op drie plaatsen uitgevoerd worden, te weten vóór, tijdens (= geïntegreerd) of na de biologische zuivering.

5.2 Voorbehandeling

Voorbehandeling van een afvalwaterstroom is aan een aantal voorwaarden gebonden. De aanwezigheid van goed biologisch afbreekbare stoffen maakt het toepassen van chemische oxydatieve technieken en natte lucht oxydatie minder waarschijnlijk. Ook adsorptie en membraanscheiding zijn technieken die door aanwezigheid van andere stoffen in hun optimale werking geremd kunnen worden. Een techniek die voor voorbehandeling over het algemeen overblijft is het strippen van de waterfase.

De geselecteerde xenobiotica komen echter niet in aanmerking om door middel van strippen in de gasfase gebracht te worden. De techniek is geschikt voor het verwijderen van goed stripbare stoffen (kookpunt $\leq 15^\circ\text{C}$ en $H \geq 10^{-3}$) (bijvoorbeeld organochloorverbindingen, naftaleen en BTX), waarna de gestripte vloeistof eventueel in een biologisch zuiveringssysteem verder kan worden behandeld. Het gestripte gas kan worden verbrand of door een kool- of biofilter geleid worden, waar elektrochemische of biologische afbraak kan plaatsvinden. Aan dit aspect is in deze studie verder geen aandacht besteed. In de literatuur zijn over xenobiotische stoffen hiervan geen duidelijke voorbeelden gevonden.

Voorbehandeling van afvalwaterstromen zal alleen zinvol zijn als de stroom niet vervuild is met makkelijk biologisch afbreekbare verbindingen die de fysisch-chemische behandeling zullen storen of economisch onaantrekkelijk maken, of indien xenobiotische stoffen zich in een relatief kleine deelstroom bevinden. Het zuiveren van geconcentreerde deelstromen kan in sommige gevallen aantrekkelijk zijn. Vooral natte lucht oxydatie kan bij geconcentreerde stromen ($\text{CZV} > 10 \text{ g/l}$) een geschikte techniek zijn.

5.3 Geïntegreerde behandeling

Vanwege de a-specificiteit van de chemisch oxydatieve technieken komt deze techniek in de meeste gevallen niet in aanmerking voor geïntegreerde behandeling. Wel zijn bij toepassing van schimmels en in situ waterstofperoxyde produktie in diverse onderzoeken goede resultaten behaald (Lugt et al. 1992 en Harkes et al. 1994).

Het strippen van de waterfase komt niet in aanmerking vanwege het niet stripbare karakter van de geselecteerde xenobiotica en omdat strippen voornamelijk als voorbehandelingsstap moet worden gezien. Adsorptie en membraanscheiding zijn twee fysisch-chemische technieken die wel in aanmerking komen om toegepast te worden tijdens de biologische zuivering.

Adsorptie aan actieve kool in combinatie met biologische zuivering is reeds lang bekend (jaren '70) onder de naam PACT (powder activated carbon treatment). De poederkool wordt in de beluchttingsruimte van het actief-slib systeem toegevoegd. Dit systeem wordt op beperkte schaal in de praktijk toegepast voor de zuivering van industrieel afvalwater.

In de literatuur is veelvuldig over het systeem gepubliceerd (Schultz and Keinath 1984, Sublette et al. 1982, Jonge et al. 1991 en Speitel et al. 1989). Het PACT-systeem is speciaal ontworpen met het oog op de afbraak van xenobiotische stoffen. De biologisch moeilijk afbreekbare verbindingen hechten zich aan de actieve kool en komen vervolgens via diffusie weer vrij, waarna biodegradatie kan plaatsvinden. Doordat organische stoffen direct uit het water worden verwijderd verminderen de eventuele toxische effecten op het actieve slib.

De actieve kool wordt met het spuislib afgevoerd, om na regeneratie in een natte lucht oxydatie-unit naar de biologische zuivering te worden teruggevoerd. Door adsorptie van de xenobiotische stoffen aan de vaste drager wordt de verblijftijd van de xenobiotische stof in het biologische zuiveringssysteem als het ware verlengd tot de slibleeftijd. Het is uiteraard niet uitgesloten dat ook niet-toxische, biodegradeerbare organische stoffen zich aan de kool hechten. Daarnaast zal er ook adsorptie aan biomassa (biosorptie) van xenobiotische stoffen plaatsvinden en is er sprake van competitie tussen biodegradatie en kooladsorptie.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Als mogelijke voordelen van het PACT-systeem worden in de literatuur genoemd:

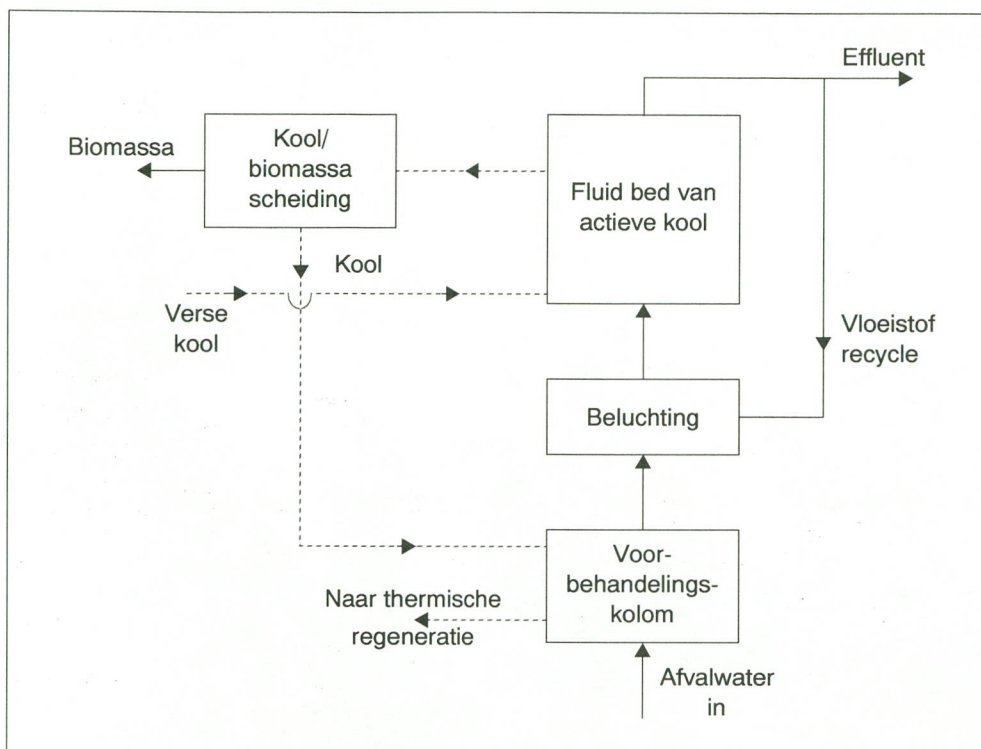
- verbetering van de effluentkwaliteit door een betere organische stofverwijdering (met name microverontreinigingen en kleurstoffen) door toename van de verblijftijd,
- verhoogde processtabiliteit bij wisselende influent concentraties, het opvangen van piekbelastingen ('bufferwerking' van de kool) en detoxificatie,
- verbeterde slibbezinking, slibindikking en ontwatering,
- onderdrukte schuimvorming en stripping in de beluchting (adsorptie van detergents, lagere concentratie in de vloeistof),
- verbeterde nitrificatie mogelijk als gevolg van adsorptie van remmende verbindingen en/of adsorptie van nitrificeerders aan de actieve kool.

Een nadeel is dat het gebruik van kool resulteert in een grotere slibproductie. Niet uitgesloten is dat moeilijk of niet-afbreekbare apolaire componenten aan het koolstofhoudende slib kunnen accumuleren, waardoor de biologische activiteit van het slib mogelijk negatief wordt beïnvloed. Over dit aspect is geen literatuur gevonden.

De procesmechanismen die zich binnen dit zuiveringsproces afspelen en die verantwoordelijk zijn voor de bovengenoemde voordelen zijn erg complex. Er is interactie tussen adsorptieve en microbiologische processen. Bioregeneratie van de actieve kool in het PACT-systeem blijkt te zijn aangetoond. Fundamentele kennis van de procesmechanismen is onvoldoende aanwezig.

Een directe combinatie van kooladsorptie en biologie is het gebruik van kool als dragermateriaal in een fluidbed bioreactor (Flora et al., 1994).

Directe koppeling van een fluidbed korrelkool reactor aan een actief-slibstelsel is beschreven door Andrews (Andrews en Trapasso, 1984), waarbij scheiding van biomassa en actieve kool na de fluidbed korrelkool reactor plaatsvindt. Biologische behandeling en adsorptie aan actieve kool zijn gecombineerd in een fluidbed reactor (zie figuur 5.1).



Figuur 5.1 Voorgesteld zuiveringsproces

In feite is hier sprake van een PACT-systeem in de vorm van een fluidbedreactor in plaats van een slurry-reactor. De praktische uitvoerbaarheid van dit systeem is niet onderzocht.

Van de geselecteerde verbindingen zou toepassing van actief kool in een waterzuiveringssysteem geschikt zijn voor benzidine, 2,4,6-trichloorfenol en pentachloorfenol aangezien deze voor het grootste deel met het effluent worden afgevoerd en door adsorptie langer in het systeem blijven en daardoor beter door micro-organismen afgebroken kunnen worden.

De toepassing van actief kool in anaërobe zuiveringssystemen is in diverse artikelen beschreven (Suidan et al. 1993 en Narayanan et al. 1993). De degradatie van verschillende VOCs is met dit systeem bestudeerd. Alle geteste verbindingen, waaronder onder andere chloorbenzeen, PCE, TCE en toluen werden voor meer dan 97% verwijderd. Een voordeel van het gebruik van actief kool in een anaëroob systeem is de betere bioregeneratie van de kool in het systeem.

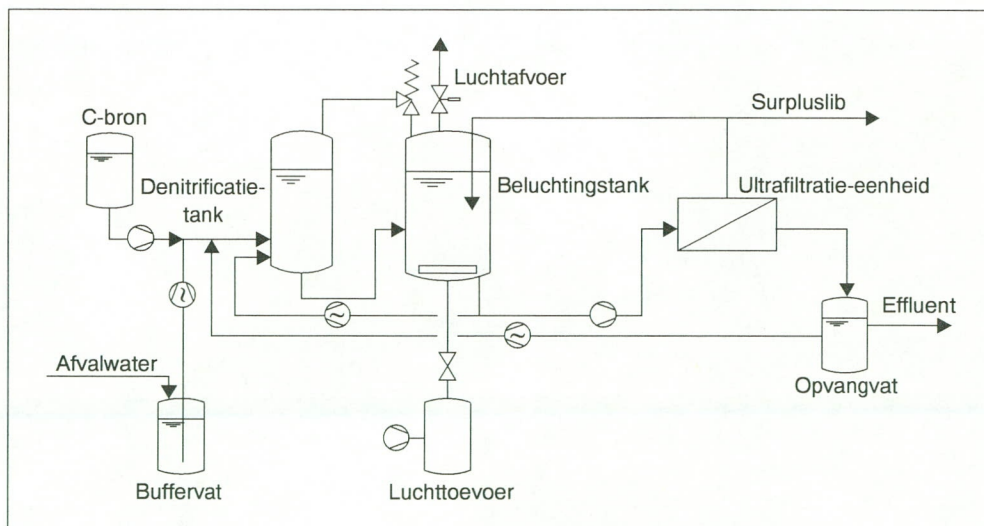
Membraanscheiding is onder andere een techniek die toegepast kan worden om de slibconcentratie in het waterzuiveringssysteem te verhogen. Door een hogere slibconcentratie is het mogelijk om moeilijk afbreekbare verbindingen toch biologisch te degraderen. Membraanscheiding heeft als fysisch scheidingsproces geen verandering van de stoffeigenschaften tot gevolg. Integratie met biologische zuivering ter bevordering van de afbraak van xenobiotische stoffen berust derhalve op verlenging van de verblijftijd van de af te breken stof, dan wel van de zuiverende biomassa in het gecombineerd fysisch-chemische-biologisch zuiveringsproces. Met betrekking tot de mem-

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

braanscheiding komt micro- en ultrafiltratie (cross-flow) in aanmerking voor de biomassascheiding. Onderzoek van TNO-MW en de VU heeft aangetoond dat door middel van membraanfiltratie een slibconcentratie tot 50 g/l gehaald kon worden in tegenstelling tot normale aërobe zuiveringen waar een slibconcentratie van 3-5 g/l aanwezig is (Eikelboom et al., 1994). Onderzoek naar de afbraak xenobiotische stoffen is in dit systeem nog niet onderzocht. De afbraak van benzeen, toluen en xyleen (BTX) was volledig.

De meeste in de literatuur beschreven procescombinaties hebben betrekking op slibretentie. Daarbij kan de concentratie aan biomassa in bioreactor hoog oplopen tot 20 à 30 g/l en hoger. Vooral in Japan worden bioreactoren met slibretentie ontwikkeld voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater (Yamamoto, 1993). Ook in Nederland en Frankrijk is de membraanbioreactor voor de zuivering stedelijk afvalwater onderzocht (Dolfing en Witholt, 1991; Chaize and Huyard, 1991). Een voordeel bij deze toepassing is de lage slibproductie als gevolg van de lage slibbelasting. Een belangrijk nadeel zijn de hoge kosten van de slibscheiding met membranen. Resultaten met betrekking tot de afbraak van xenobiotische stoffen zijn niet bekend.

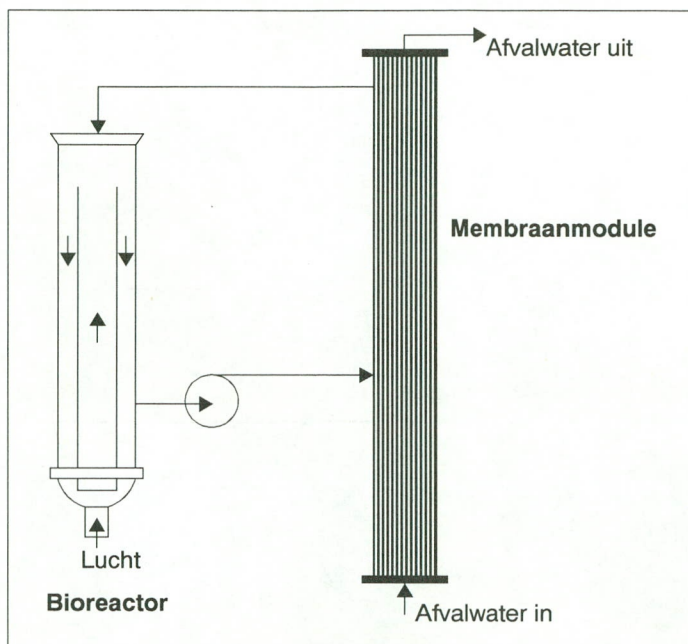
De combinatie biologische afwaterzuivering en slibscheiding met ultrafiltratie is in Nederland op pilotschaal onderzocht voor de behandeling van percolatiewater (Van Dijk, 1994). Het gehele systeem is gesloten en wordt onder druk uitgevoerd. Een schema van het biomembraanscheidingssysteem is te zien in figuur 5.2.



Figuur 5.2 Schematische weergave van het biomembraanzuiveringssysteem

In de hier beschreven gecombineerde biologie-membraan systemen is er duidelijk sprake van een direct contact tussen het afvalwater en de actieve biomassa ergo ook tussen de xenobiotische stof en de biomassa. Freitas Dos Santos (1993) beschrijft een systeem waarin de actieve biomassa en het te zuiveren afvalwater door een siliconen-rubbermembraan van elkaar zijn gescheiden. Het medium dat zich in een bioreactor bevindt, wordt continu over een membraanmodule gerecirculeerd, waardoor het te zuiveren afvalwater wordt gevoerd. Via diffusie door het siliconenrubbermembraan

vindt de biologische omzetting in de biofilm op de buitenkant van het membraan plaats (zie figuur 5.3).



Figuur 5.3 Schematische voorstelling van de membraanreactor

De geselecteerde xenobiotische stoffen komen allen in aanmerking om met behulp van membraanscheiding (lees: verhoging van de slibconcentratie) behandeld te worden.

5.4 Nabehandeling

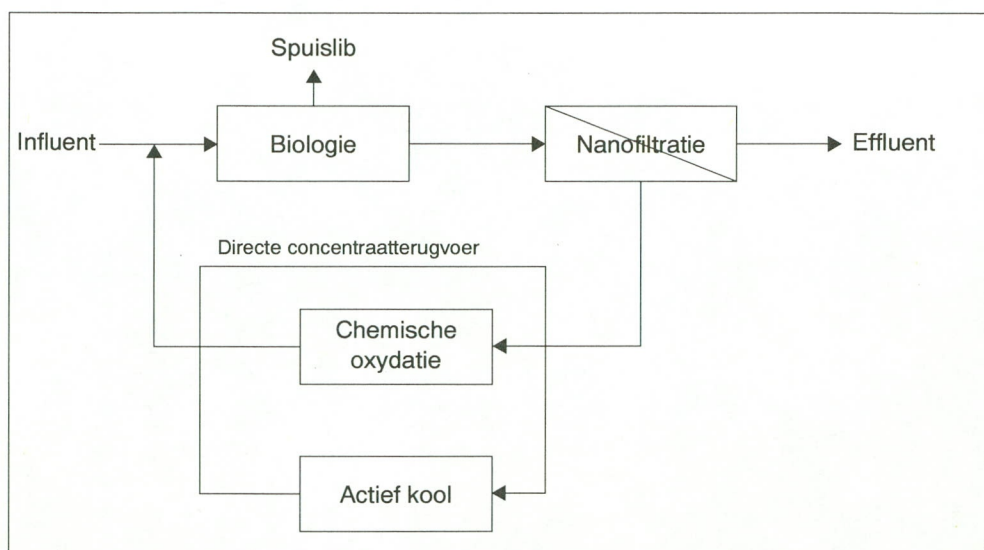
Nabehandeling van het effluent heeft als voordeel dat alle goed afbreekbare verbindingen uit de waterfase zijn verdwenen, waardoor een a-specifieke fysisch-chemisch techniek als chemisch oxydatie en kooladsorptie in aanmerking komen als behandelingsstap. Membraanscheiding is vooral een methode die in combinatie met andere fysisch-chemische technieken zijn waarde kan hebben. Strippen komt niet in aanmerking vanwege het niet stripbare karakter van de geselecteerde xenobiotica en omdat strippen in het algemeen als voorbehandelingstechniek zal worden toegepast. Adsorptie van de geselecteerde verbindingen is een techniek die bij voorkeur tijdens de biologische zuivering moet plaatsvinden aangezien daar simultaan biologische afbraakprocessen kunnen optreden. Als polyshing stap kunnen zowel membraanfiltratie als kooladsorptie worden ingezet. In dit geval is er meer sprake van verwijdering dan vernietiging.

Van de in paragraaf 4.3 beschreven chemische oxydatietechnieken lijkt het gebruik van ozon of waterstofperoxyde bij voorkeur in combinatie met UV straling als 'vernietigingstechniek' voor xenobiotische stoffen op dit moment de beste mogelijkheden te

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

bieden. De techniek moet worden ingezet voor partiële oxydatie ter verlaging van de toxiciteit en verbetering van de biologische afbreekbaarheid. Volledige mineralisatie van biologische moeilijk afbreekbare stoffen vereist een hoog chemicaliën en/of energieverbruik en dient derhalve te worden vermeden.

Bij partiële nabehandeling kan procesintegratie plaatsvinden in de waterlijn door het effluent van de biologische zuivering te recirculeren via een chemische oxydatie trap. In de literatuur (Rautenbach, 1993) is deze optie beschreven met dien verstande dat het secundaire effluent met behulp van nanofiltratie eerst wordt geconcentreerd, waarna het retentaat via een chemische oxydatiestap met ozon of waterstofperoxyde over de biologische zuivering wordt gerecicleerd (zie figuur 5.4).



Figuur 5.4 Biologie/Nanofiltratie/chem. oxydatie of actief kool met concentraatterugvoer

De membraanscheidingsstap wordt uitgevoerd om het effluent te concentreren. Dit is noodzakelijk om de chemische oxydatie optimaal te laten plaatsvinden en om een voldoende reductie te krijgen van het watervolume in verband met de recirculatie naar het biologische systeem. Na de membraanscheidingsstap is het mogelijk om de geconcentreerde waterstroom te behandelen met een chemische oxydatieve techniek, waar de xenobiotica partieel geoxydeerd worden. De behandelde waterstroom kan vervolgens teruggevoerd worden in het biologische systeem. Ook kan de behandelde stroom in een aparte biologische reactor verder behandeld worden wat als voordeel kan hebben dat adaptie plaats kan vinden aan de partieel geoxydeerde xenobiotica. Ook hier is concentrering gewenst. Allereerst in verband met de optimale werking van de chemisch oxydatieve technieken maar ook om een voldoende hoge concentratie aan partieel geoxydeerde verbindingen te krijgen om de biologie in de reactor in stand te houden (K_m -waarden).

Een combinatie biologische zuivering/nanofiltratie waarbij niet de biomassa wordt tegengehouden, maar de vloeistof met de moeilijk afbreekbare stof wordt gerecicleerd is beschreven door Rautenbach (1993). In het recirculerende retentaat kan desgewenst chemische oxydatie of kooladsorptie worden opgenomen. Het systeem is gepa-

tenteerd en wordt onder de naam BioMembrat-Plus op de markt gebracht. Het is ontwikkeld voor de zuivering van percolatiewater, maar is in principe ook toepasbaar voor andere industriële afvalwaterstromen. De biologisch niet of moeilijk biologisch afbreekbare stoffen worden door het nanofiltratiemembraan tegen gehouden en komen in het retentaat (= concentraat) terecht. Terugvoer naar de biologische zuivering heeft verlenging van de verblijftijd en verhoging van de concentratie tot gevolg. Op grond van de reactiekinetische overwegingen kan een verhoging van de afbraaksnelheid van de moeilijk afbreekbare verbindingen worden verwacht. Specifieke informatie met betrekking tot de verwijdering van xenobiotische stoffen wordt niet gegeven. De permeaatflux van de nanofiltratie is sterk afhankelijk van de concentreringsfactor en de aangelegde druk over het membraan.

Natte lucht oxydatie is geschikt voor het afbreken van xenobiotische stoffen. Koppeling met de biologie voor de behandeling van verdunde afvalwaterstromen komt echter niet in aanmerking, omdat een hoog concentratieniveau vereist is.

De natte lucht oxydatie techniek komt wel in aanmerking voor het oxyderen van het geproduceerde spuislib. Indien zich hieraan door biosorptie xenobiotische stoffen bevinden kunnen deze met de organische bestanddelen uit het slib worden afgebroken. Een zuiveringsconcept gebaseerd op biosorptie van xenobiotische stoffen (hoge biomassa productie) zou met behulp van natte oxydatie mogelijk zijn. Daarnaast is de techniek geschikt voor de regeneratie van beladen actieve kool (zie paragraaf 4.3), bijvoorbeeld uit het PACT-proces.

5.5 Toepassing geselecteerde xenobiotica en combinatie technieken

Van de geselecteerde xenobiotica komen alleen benzidine, 2,4,6-trichloorfenol en pentachloorfenol veelvuldig in het effluent van een afvalwaterzuiveringsinstallatie voor. Deze drie stoffen komen onder andere in aanmerking voor een nabehandeling van het effluent. Adsorptie en chemisch oxydatieve technieken liggen het meest voor de hand. In het laatste geval zal een concentratiestap met behulp van membranen gewenst kunnen zijn om de hoeveelheid water te reduceren.

Voorbehandeling of geïntegreerde behandeling zijn voor alle geselecteerde verbindingen kansrijk. Als voorbehandeling zijn chemisch oxydatieve technieken (bij lage BZV) en natte lucht oxydatie (bij hoge CZV) kansrijk. Bij geïntegreerde behandeling zijn membraantechnieken en adsorptie de belangrijkste behandelingsstappen.

6 Evaluatie en conclusie

Een belangrijk mechanisme voor de verwijdering van xenobiotische stoffen in de biologische zuivering blijkt adsorptie aan slib en biomassa te zijn (biosorptie), waardoor deze stoffen met het slib worden verwijderd. Het is de vraag of het afvoeren van vervuild slib acceptabel is; ergo of biosorptie als verwijderingstechniek voor xenobiotische stoffen in principe toelaatbaar is.

Daarnaast vindt er afhankelijk van de aard van de stof biologische afbraak plaats. Vervluchtiging is bij de geselecteerde xenobiotische stoffen niet of nauwelijks aan de orde. Een deel van de stoffen verdwijnt onveranderd met het effluent.

Voor de stoffen die door biosorptie en/of biodegradatie niet worden verwijderd en die de zuivering derhalve via de afvoer van het effluent verlaten, wordt aangenomen dat combinatie van biologische zuivering met fysisch-chemische zuivering zinvol kan zijn. Op grond van literatuurgegevens over het lot van de geselecteerde xenobiotische stoffen in de biologische afvalwaterzuivering is vastgesteld dat benzidine, pentachloorfenol en 2,4,6-trichloorfenol stoffen zijn die op deze gronden voor een gecombineerde zuivering in aanmerking komen.

Afbraak van PAK's en PCB's met schimmels is mogelijk. Zuivering met schimmels als biologisch waterzuiveringssysteem lijkt een interessante optie te zijn. Realisatie op praktijkschaal vraagt nog een (lang) ontwikkelingstraject.

Een aantal fysisch-chemische technieken komt voor combinatie met biologische zuivering in aanmerking om de afbraak van xenobiotische stoffen te bevorderen. Deze technieken zijn chemische oxydatie (met ozon/UV of waterstofperoxyde/UV) en natte lucht oxydatie als vernietigingstechnieken en adsorptie aan actieve kool en membraanfiltratie als concentrerings- en verwijderingstechnieken. Al deze technieken hebben gemeen dat ze weinig specifiek en duurder dan microbiologische zuiveringstechnieken zijn. Dit betekent dat deze technieken in principe **niet** moeten worden ingezet op stromen die naast xenobiotische stoffen 'concurrerende', gemakkelijk biologisch afbreekbare stoffen (BZV) bevatten. Op basis van deze constatering verdient deelstroomzuivering (vooraangaande aan de biologische zuivering), danwel effluentzuivering de voorkeur. In sommige gevallen kan het wel functioneel zijn om tijdens de biologische zuivering ook chemisch oxydatief te behandelen (lignine afbraak in afvalwater van de papierindustrie).

Naast deze algemeen geldende conclusie zijn er randvoorwaarden die per techniek verschillend zijn. Bij chemische oxydatie met O_3/UV en H_2O_2/UV is volledige oxydatie meestal te duur, zodat partiële oxydatie (bijvoorbeeld dehalogenering) in combinatie met microbiologische oxydatie moet worden nagestreefd. Natte lucht oxydatie is niet geschikt voor verdunde afvalwaterstromen zoals die doorgaans in de waterzuivering voorkomen; daarentegen wel voor slib en voor geconcentreerde, industriële afvalwaterstromen (deelstroomzuivering). Bij de concentreringstechnieken vindt concentratie aan een vast oppervlak (adsorptie aan poeder- of korrelkool) plaats, terwijl met membraanfiltratietechnieken (hyper- en nanofiltratie) concentrering van de xenobiotische stoffen in de vloeistoffase gebeurt. De aanwezigheid van vaste en colloidale deeltjes kan de prestaties van de technieken negatief beïnvloeden.

Een en ander betekent dat de combinatie van de in te zetten technieken voor ieder afvalwaterprobleem kritisch moet worden beschouwd. Een generieke oplossing voor de behandeling van afvalwater dat xenobiotische stoffen bevat is derhalve niet mogelijk.

Bevordering van de microbiologische afbraak door combinatie met fysisch-chemische technieken is mogelijk door gedeeltelijke afbraak van de xenobiotische stoffen (chemische oxydatie); door verlenging van de verblijftijd (via adsorptie aan actieve kool of met behulp van hyper- of nanofiltratie) en door verlenging van de sibleeftijd (slibretentie met micro- en ultrafiltratie). Hoewel in de literatuur een aantal procescombinaties wordt beschreven (soms als idee) is de informatie over de afbraak van xenobiotische stoffen in dergelijke gecombineerde zuiveringssystemen vooralsnog beperkt. Een proces dat op praktijkschaal wordt toegepast is het zogenaamde PACT-proces, waarbij poederkool aan het aëratiebassin wordt toegevoerd. Een belangrijke kostenfactor in dit systeem is het gebruik van actieve kool, die vooral bij grotere installaties vanaf 10.000 i.e. moet worden geregenereerd in een natte lucht oxydatie reactor.

Verlenging van de verblijftijd met behulp van membranen wordt thans op pilotschaal voor percolatiewater onderzocht. Verlenging van de sibleeftijd door retentie van biomassa met membranen (micro- en ultrafiltratie) is recentelijk ook onderzocht. De BTX-verbindingen worden volledig afgebroken; onderzoek aan xenobiotische verbindingen is niet uitgevoerd, maar is wel een interessante optie. Inmiddels is bekend dat slib scheiding met membranen voorlopig erg duur is voor toepassing op stedelijk afvalwater in r.w.z.i's; wellicht is dit voor de behandeling van industrieel afvalwater niet het geval. Compacte bioreactoren met actieve kool als drager of membraanreactor zijn voor de verwijdering van xenobiotische stoffen nog niet of onvoldoende onderzocht. Mogelijk kan dit type reactoren met succes na de conventionele biologische zuivering worden ingezet. Ook aan de integratie van chemische oxydatie met biologische oxydatie (bijvoorbeeld via effluentrecycling) is tot nu toe weinig aandacht besteed.

Uit de onderhavige studie is duidelijk geworden dat nog niet voldoende fundamentele kennis beschikbaar is over de invloed van de verlenging van de verblijftijd alsmede van de sibleeftijd en adaptatie op de microbiologische afbraak van xenobiotische stoffen (verbeteringsoptie).

In de studie is aangegeven welke opties er zijn voor combinaties van diverse fysisch-chemische technieken met biologische technieken. Gebleken is dat er voor de vijf geselecteerde stofgroepen mogelijkheden zijn om de effluentkwaliteit te verbeteren. Gezien de stand van zaken is fundamenteel/toepassingsgericht onderzoek gerechtvaardigd (zeker bij aanscherping van de waterkwaliteitseisen).

7 Aanbevelingen IOP-studie

In hoofdstuk 3 is vastgesteld dat diverse niet biodegradeerbare verbindingen onveranderd de huidige afvalwaterzuiveringsinstallaties verlaten; via de lucht (strippen), via het slib (biosorptie/adsorptie) en/of via het effluent. Gezien de aanscherping van de wet- en regelgeving op het gebied van de kwaliteit van het effluent van afvalwaterzuiveringsinstallaties zijn nieuwe en/of verbeterde technieken om de kwaliteit van het effluent te verhogen gewenst. Dit kan bewerkstelligd worden door fysisch-chemische technieken toe te voegen aan of te integreren in de biologische waterzuivering.

Fysisch-chemische technieken, met name chemisch-oxydatieve, zijn geschikt om micro-verontreinigingen te verwijderen. Vanwege de a-selectiviteit en de mede daardoor hoge kosten worden deze technieken slechts weinig toegepast in de afvalwaterzuivering. De combinatie van biologische met fysisch-chemische technieken is echter veelbelovend. Op laboratoriumschaal zijn reeds positieve resultaten geboekt, maar er blijven leemtes in de kennis die grootschalige toepassing nog belemmeren. Nieuwe biologische technieken, zoals het verhogen van de slibconcentratie en de slibleeftijd of het verlengen van de verblijftijd van de xenobiotica (bijvoorbeeld PACT) in het zuiveringssysteem zijn nog niet onderzocht op de verwijdering van xenobiotica en vormen dus een uitdagend onderzoeksterrein. Met name wordt gedacht aan slib-opdrager systemen en biomassaretentie met behulp van membraantechnologie en PACT-systemen. Een belangrijk onderzoeksterrein is daarom ook primair het effect van verlenging van de slibleeftijd of verblijftijd van het xenobioticum op de afbraak van deze stof.

Op het gebied van anaërobe zuivering zijn veelbelovende resultaten geboekt op het terrein van afbraak van xenobiotische stoffen. Zeker in combinatie met aërobe zuivering zijn goede resultaten te behalen.

De toepassing van gespecialiseerde micro-organismen zoals schimmels is kansrijk maar directe toepassing in de afvalwaterzuivering is nu nog niet aan de orde. Op laboratoriumschaal zijn goede resultaten behaald met de afbraak van xenobiotica. Vooralsnog is de competitie in biologische zuiveringsinstallaties te zwaar voor deze micro-organismen. Onderzoek zal onder andere erop gericht moeten zijn om schimmels in zuiveringsinstallaties te handhaven waardoor ze op snelle wijze xenobiotica uit het afvalwater kunnen verwijderen.

Elke fysisch-chemische techniek heeft zijn eigen specifieke kenmerken en daarom zijn eigen specifieke toepassingsmogelijkheden. Voor de geselecteerde xenobiotische stoffen (aromatische chlooraminen, chloorbenzenen, chloorfenolen, PAK's en PCB's) valt een aantal fysisch-chemische technieken af (zie hoofdstuk 4). De technieken die niet in aanmerking komen voor de geselecteerde xenobiotische verbindingen kunnen toch in aanmerking komen om nader bestudeerd te worden als de omstandigheden daar aanleiding toe geven. De vluchtigheid van de geselecteerde verbindingen is erg laag. Daarom is strippen als fysisch-chemische techniek niet in aanmerking gekomen in deze studie. Wanneer vluchtige stoffen in het afvalwater voorkomen is strippen als nog een geschikte techniek in combinatie met biofiltratie om nader onderzocht te worden. Vanwege de kenmerken van de geselecteerde verbindingen en de waterstromen waarin ze voorkomen valt in deze studie ook natte lucht oxydatie af. Toch kan natte lucht oxydatie bij deelstroom zuivering, wanneer de concentratie van de te reinigen verbinding voldoende hoog is, weer aantrekkelijk zijn. Van te voren kan geen

algemeen geldend systeem voorgeschreven worden, per situatie zal een grondige analyse van de te behandelen stroom moeten plaatsvinden.

De plaats van de fysisch-chemische techniek ten opzichte van de biologische techniek is sterk afhankelijk van de te behandelen afvalstroom. Vooral vanwege de aan- of afwezigheid van begeleidende verbindingen die de fysisch-chemische techniek kunnen hinderen in een optimale werking (zie hoofdstuk 4). In tabel 7.1 is de plaats aangegeven van de fysisch-chemische zuivering ten opzichte van de biologische.

Tabel 7.1 Plaats van de fysisch-chemische zuivering

Plaats	Welke
Voorbehandeling	chemisch oxydatief ¹⁾ natte lucht oxydatie ²⁾ strippen ³⁾
Geïntegreerde behandeling	membraantechnieken adsorptie (PACT)
Nabehandeling	chemisch oxydatief membraantechnieken adsorptie (GAC)

¹⁾ In deelstroom bij lage CZV-concentraties

²⁾ In deelstroom bij hoge CZV-concentraties

³⁾ Niet voor de geselecteerde verbindingen

Het toepassen van fysisch-chemische technieken kan als resultaat opleveren dat stoffen gevormd gaan worden die meer toxisch zijn dan de oorspronkelijke xenobiotica in het afvalwater. Voortdurende ecotoxicologische controle zal daarom noodzakelijk zijn om dit uit te sluiten en er voor te zorgen dat niet meer toxische stoffen geproduceerd worden dan dat er het systeem ingaan.

Gezien de problemen ten aanzien van xenobiotica (economisch, beleidsmatig), en de huidige stand van zaken (wetenschappelijk, technisch) is een onderzoekprogramma in een IOP-kader gerechtvaardigd. Het IOP-Milieubiotechnologie onderzoekprogramma moet gericht zijn op strategisch en toepassingsgericht onderzoek dat op middellange termijn (5 - 10 jaar) relevante resultaten zal opleveren voor het Nederlandse bedrijfsleven. Samenwerking tussen universiteiten en onderzoekinstellingen is mogelijk en noodzakelijk. Bij diverse universiteiten en onderzoekinstellingen is voldoende kennis aanwezig over de afzonderlijke technieken. Biologische kennis over afvalwaterbehandeling is aanwezig bij onder andere de universiteiten van Delft, Wageningen, Groningen en Amsterdam (VU en UVA), bij TNO-MW te Delft en bij het RIZA. Chemisch-oxydatieve onderzoekservaring is onder andere aanwezig bij de universiteit van Groningen en bij TNO-MW te Delft en TNO-ME te Apeldoorn en membraantechnologie is aanwezig bij de Universiteit Twente en TNO-ME te Apeldoorn. Bij diverse bedrijven en ingenieursbureaus (onder andere Paques, Heidemij, Bioclear) is de afgelopen jaren op de diverse afzonderlijke terreinen onderzoekservaring opgedaan. Een samenhangend, innovatief, multidisciplinair meerjaren onderzoekprogramma moet mogelijk zijn. Het onderzoek kan in de breedte tot samenwerking leiden tussen

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

bedrijven, universiteiten en onderzoekinstellingen. Het onderzoek zal mede door het vernieuwende karakter van hoog niveau zijn.

Een belangrijk neveneffect is ook de bevordering van het ontstaan van blijvende netwerken tussen instellingen en bedrijfsleven en het daarbij tot stand brengen van aansluiting bij internationale programma's en netwerken.

Aangezien het STOWA-beleidsprogramma (1995 - 2000) gericht is op strategisch onderzoek naar de behandeling van stedelijk afvalwater kan ons inziens het onderzoekprogramma zich richten op industrieel afvalwater. Gedacht kan worden aan de volgende sectoren: de papierindustrie, de textielindustrie (kleurstoffen) en de petrochemische industrie met een grote diversiteit aan slecht afbreekbare verbindingen in het afvalwater.

Gezien het noodzakelijk samenhangend karakter van een eventueel onderzoekprogramma is het wenselijk het onderzoek te richten op één sector. Aangezien de textielindustrie bij de Novem als aandachtsgebied (1993) is gekenmerkt ligt de keus voor de papierindustrie of de petrochemische sector voor de hand. De petrochemische sector is een interessante sector vanwege het economisch belang in Nederland maar heeft als nadeel dat de problemen divers zijn en moeilijk te achterhalen. De papierindustrie is in Nederland kleinschaliger en daarom zijn de problemen die zich voordoen bij de behandeling van het afvalwater beter in kaart te brengen. De resultaten van het onderzoek zullen wel multi-inzetbaar moeten zijn. De onderzoeksbehoefte op het gebied van de verwijdering van de xenobiotische stoffen zou binnen de genoemde sectoren kunnen worden gepeild.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

8 Referenties

Adviesbureau BKH,
Afbraak van PAK's in een actief-slibstelsel,
Ministerie V&W en VROM, 1990.

Andrews G.F., R. Trapasso,
A novel adsorbing bioreactor for wastewater treatment,
Environmental Progress (vol. 3, no. 1) February 1984, 57-63.

Anonymus,
Landbouw en chemische gewasbescherming in cijfers,
NEFYTO, juli 1992.

Anonymus,
Cursusboek van de Open Universiteit behorende bij de cursus 'Photochemistry',
1993.

Anonymus,
Membrane treatment of wood preserving Site Groundwater by SBP Technologies,
Inc. Applications Analysis Report,
EPA/540/AR-92/014, August 1993.

Apajalahti J.H.A. en M.S. Salkinoja-Salonen,
Absorption of pentachlorophenol (PCP) by bark chips and its role in microbial PCP
degradation,
Microbial Ecology, 10, 359-367, 1984.

Bedard D.L. en M.L. Haberl,
Influence of chlorine substitution pattern on the degradation of polychlorinated bi-
phenyls by eight bacterial strains,
Microbial Ecology, 20, 2, 87-102, 1990.

Benoit-Guyod J-L., F. Seigle-Murandi, R. Steiman, L. Sage and A. Toe,
Biodegradation of pentachloorfenol by micromycetes. III. Deuteromycetes,
Environmental toxicology and water quality, 9, 33-44, 1994.

Bult B.A., J.A. Woelders en J. Koning,
Toepassingsmogelijkheden van membraantechnologie bij grondwaterreiniging,
DBW/RIZA nota 88.062 januari 1989 (ISSN-nr.: 092).

Chaize, S. and A. Huyard,
Membrane bioreactor on domestic wastewater treatment,
Sludge production and modelling approach,
Wat. Sci. Technol., 23, 1591-1603, 1991.

Dolfing J., B. Witholt,
Perspectives for the utilization of membrane-assisted sludge retention in municipal wastewater treatment plants, a feasibility study,
RWZI 2000 91-03, RIZA/STORA publikatie.

Dort H.M. van en D.L. Bedard,
Reductive ortho-dechlorination and meta-dechlorination of a polychlorinated biphenyl congener by anaerobic microorganisms,
Applied environmental microbiology, 57, 5, 1576-1578, 1991.

Drescher-Kaden U. et al.,
Organische schadstoffe in klärschlämmen,
Wasser Abwasser, 12, 613-620, 1989.

Duguet, J.P.,
The potential use of ozone and peroxidase for removal of aromatic compounds from water by polymerization,
Ozone science & engineering, 8, nr 3, 247-260, 1986.

Duguet, J.P.,
Polymerization effects of ozone: applications to the removal of phenolic compounds from industrial waste water,
Water science & technology, 19, 919-930, 1987.

Dvorak, B.I., D.F. Lawler, G.E. Speitel Jr., D.L. Jones, D.A. Broadway,
Selecting among physical/chemical processes for removing synthetic organics from water,
Water Environ. Res. 65, 827 (1993).

Eikelboom D.H., A.H. Stouthamer, H.W. van Verseveld and E.B. Muller,
High performance bioreactor: a physiological approach to wastewater treatment with a very low sludge production by complete sludge retention,
Netherlands Biotechnological Society, 5th Congress, Amsterdam, 1994.

Eikelboom D.H.,
Personal communication, 1994,
TNO-MW, Delft, Nederland.

Erickson M.D.,
Analytical chemistry of PCB's,
ISBN 0-250-40647-0, Butterworth Publishers, Stoneham, USA, 1986.

Etzel J.E. and E.J. Kirsch,
Biological treatment of contrived and industrial wastewater containing pentachlorophenol,
Dev. ind. microbiol., 16, 187, 1974.

Flora J.R.V., M.T. Suidan, A.M. Wuellner and T.K. Boyer,
Anaerobic treatment of a simulated high strength industrial waste water containing chlorophenols,
Water Environment Research, 66, 1, 21-31, 1994.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Freitos Dos Santos L.M., A.G. Livingston,
Novel bioreactors for destruction of volatile organic compounds,
Trans I ChemE Vol 71, part A, May 1993, 324-326.

Gibson D.T.,
Microbial degradation of hydrocarbons,
Toxicology and environmental chemistry, 5, 237-250, 1982.

Guarino C.F., B.P. Da-Rin, A. Gazeu, E.P. Goetteims,
Activated carbon as an advanced treatment for petrochemical wastewaters,
Wat. Sci. Tech. Vol 20, No 10, pp 115-130, 1988.

Harkes M.P., S. Ligtvoet en H.J. Doddema,
Ontkleuring van textielafvalwater met de schimmel *Phanerochaete chrysosporium* en in-situ waterstofperoxyde productie,
TNO-report, in press, 1994.

Hoigne, J.,
Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water part I,
Water research, 17, 173-183, 1983.

Hoigne, J.,
Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water part II,
Water research, 17, 185-194, 1983.

Holliger C., A.J.M. Stams and A.J.B. Zehnder,
Anaerobic degradation of recalcitrant compounds,
E.R. Hall and P.N. Hobson (ed.), Anaerobic digestion, 1988, Pergamon Press, Oxford, England.

Isensee A.R., E.R. Holden, E.A. Woolson and G.E. Jones,
Soil persistence and aquatic bioaccumulation potential of hexachlorobenzene.
J. Agric. Food Chem., 24, 1210, 1976.

Jonge R.J. de, A.M. Breure and J.G. van Anel,
Enhanced biodegradation of *o*-cresol by activated sludge in the presence of powered activated carbon,
Applied microbiology and biotechnology, 34, 683-687, 1991.

Kalmaz, E.E.,
Kinetics of ozone decomposition and oxidation of a model organic compound in water,
Chemosphere, 15, nr 2, 183-194, 1986.

Keuning S. en D.B. Janssen,
Microbiologische afbraak van zware metalen en prioritare stoffen voor het milieubeleid,
Biochemisch Laboratorium Rijksuniversiteit Groningen, 1987.

Kincannon J. et al.,
Metabolic response of activated sludge to sodium pentachlorophenol,
Purdue Univ. Eng. Bull. Ext., 129, 661, 1967.

Kochany, Jan and J.R. Bolton,
Measurement of the primary rate constants for reaction of OH radicals with benze
and some halobenzenes,
Environmental science & technology, 26, nr 2, 262-265, 1992-02.

Koot A.C.J.,
Behandeling van afvalwater,
ISBN 9021230763, 2^e druk, 1980.

Laake M.,
Heksaklorobenzen-en ökotoksikologisk vurdering, Nordic symposium on water re-
search, Porsgrunn, 1981 (Nordforsk Publication no. 1).

Lamar R.T. et al.,
Fate of pentachlorophenol (PCP) in sterile soils inoculated with the white-rot fungi
Phanerochaete chrysosporium: mineralization, volatilization and depletion of PCP,
Soil Biology and Biochemistry, 22, 4, 433-440, 1990.

Lester J.N.,
Occurrence, behaviour and fate of organic micropollutants during waste water and
sludgetreatment processes,
Imperial college of science and technology, London, Engeland.

Leuenberger C., W. Giger, R. Coney, J.W. Graydon and E. Molar-Kubica,
Persistent chemicals in pulp mill effluents,
Water Research, 19, 7, 885-894, 1985.

Lindgaard-Jørgensen P. and B. Neergaard Jacobsen,
A data base on behaviour and effects of organic pollutants in waste water treatment
processes, 429-439, 1985,
Proceedings of the fourth European Symposium, Organic micropollutants in the
aquatic environment, Bjørseth A. and G. Angeletti.

Long J.L., H.D. Stensel, J.F. Ferguson, S.E. Strand and J.E. Ougerth,
Anaerobic and aerobic treatment of chlorinated aliphatic compounds,
Journal of environmental engineering, 119, 2, 300-320, 1993.

Lugt J.P. v.d., M.P. Harkes, E. Troost, S. Ligtvoet and D. Schmal,
Peroxidase activity of *Phanerochaete chrysosporium* in submerged cultures with in-situ
electrochemical generation of hydrogen peroxyde,
Abstract 4th Netherlands Biotechnology Congress, Amsterdam, p F31, 1992.

Luin A.B. van en W. van Starkenburg,
Hazardous substances in wastewater,
Water science & technology, 17, 843-853, 1984.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

MacGillivray A.R. and M.P. Shiaris,
Biotransformation of polycyclic aromatic hydrocarbons by yeasts isolated from coastal sediments,
Applied and environmental microbiology, 59, 5, 1613-1618, 1993.

Melcer H. and H.K. Bedford,
Removal of pentachlorophenol in municipal activated sludge systems,
Jornal WPCF, 60, 5, 622-626, 1988.

Miller, R.M.,
Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene,
Applied and environmental microbiology, 1724-1730, 1988-07.

Mills, German and M.R. Hoffmann,
Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ particles: identification of intermediates,
Environmental science & technology, 27, nr 8, 1661-1689, 1993.

Moolenaar R.J.,
Distribution and fate of chlorobiphenyls in the environment,
Symposium proceedings, Advances in exposure, health and environmental effects studies of PCBs, 67-96, Davenport R.J. and K. Bernard (Eds),
Environmental protection agency, Washington, USA, 1983.

Narayanan B., M.T. Suidan, A.B. Gelderloos and R.C. Brenner,
Treatment of VOCs in high strength wastes using an anaerobic expanded-bed GAC reactor,
Water research, 27, 1, 181-194, 1993.

Neff, Jerry M.,
Degradation of pah in the aquatic environment; Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment,
Applied science publishers, 102-117, 1979.

Nyholm N., B.N. Jacobsen, B.M. Pedersen, O. Poulsen, A. Damborg and B. Schultz,
Removal of organic micropollutants at ppb levels in laboratory activated sludge reactors under various operating conditions: biodegradation,
Water Research, 26, 3, 339-353, 1992.

Ollis, David F.,
Heterogeneous photoassisted catalysis: conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetate,
Journal of catalysis, 88, 89-96, 1984.

Petrasek A.C., I.J. Kugelman, B.M. Austern, T.A. Pressley, L.A. Winslow and R.H. Wise,
Fate of toxic organic compounds in wastewater treatment plants,
Journal WPCF, 55, 10, 1286-1296, 1983.

Pignatello, Joseph J.,
Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by
hydrogen peroxyde,
Environmental science & technology, 26, 944-951, 1992.

Plimmer J.R. and U.I. Klingebiel,
Photolysis of hexachlorobenzene,
J. Agric. Food Chem., 24, 721, 1976.

Pols H.B.,
Produktie, gebruik en voorkomen in afvalwater van de stoffen van lijst I van de E.G.
RIZA Bureau Procestechnologie, TV 1222/104, november 1986.

Randall T.L. and P.V. Knopp,
Detoxification of specific organic substances by wet oxidation,
J. Water Poll. Control Fed. 52 (8), 2117-2130, 1980.

Rapaport R.A. and S.J. Eisenreich,
Chromatographic determination of octanol-water partition coefficients (K_{ow} 's) for 58
polychlorinated biphenyl congeners,
Environmental science & technology, 18, 3, 163-170, 1984.

Rautenbach R., R. Mellis,
Erhöhter biologischer Abbaugrad durch Kombination einer biologischen Reinigungs-
stufe mit Membrantrennverfahren,
Korrespondenz Abwasser 7/93, 40. Jahrgang, 1138-1142.

Rice, Rip G.,
Ozone for the treatment of hazardous materials,
Water, Alche symposium series, 77, nr 209, 79-106, 1980.

Richards D.J and W.K. Shieh,
Biological fate of organic priority pollutants in the aquatic environment,
Water research, 20, 9, 1077-190, 1986.

Rulkens W.H. en W. van Starkenburg,
Afvalwaterzuiveringsslib van bedrijven en instellingen,
 H_2O , 26, 74,75,77, maart 1990.

Sax N.I.,
Dangerous properties of industrial materials (5th edition, 1979),
Van Nostrand Reinhold Company, New York, USA.

Schultz J.R. and T.M. Keinath,
Organic removal mechanisms in biophysical treatment systems,
Water science & technology, 17, 1043-1054, 1984.

Sedlak, David L. and A.W. Andren,
Oxidation of chlorobenzene with fenton's reagent,
Environmental science & technology, 25, 777-782, 1991.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Seigle-Murandi F., R. Steiman and J.L. Benoit-Guyod,
Biodegradation potential of some micromycetes for pentachloorfenol,
Ecotoxicology and environmental safety, 21, 290-300, 1991.

Seigle-Murandi F., R. Steiman and J.L. Benoit-Guyod,
Biodegradation of pentachloorfenol by micromycetes. I. Zygomycetes,
Environmental toxicology and water quality, 7, 125-139, 1992.

Sigiura K.,
Microbial degradation of polychlorinated biphenyls in aquatic environments,
Chemosphere, 24, 7, 881-890, 1990.

Smith J.R., F. Neuhauser, A.C. Middleton, J.J. Cunningham, R.L. Weightman and
D.G. Linz,
Treatment of organically contaminated groundwaters in municipal activated sludge
systems,
Water environment research, 65, 7, 804-818, 1993.

Speitel G.E. Jr., C.J. Lu, M. Turakhia and X.J. Zhu,
Biodegradation of trace concentrations of substituted phenols in granular activated
carbon columns,
Environmental science & technology, 23, 1, 68-74, 1989.

Steiman R., J.L. Benoit-Guyod, F. Seigle-Murandi, L. Sage and A. Toe,
Biodegradation of pentachloorfenol by micromycetes. II. Ascomycetes,
Basidiomycetes and Yeast,
Environmental toxicology and water quality, 9, 1-6, 1994.

Stover E.L., A. Fazel, D.F. Kincannon,
Powdered activated carbon and ozone assisted activated sludge treatment for removal
of toxic organic compounds,
Bioenvironmental and Water Resources Engineering,
Oklahoma State University, Stillwater Oklahoma (1985).

Sublette K.L., E.H. Snider and N.D. Sylvester,
A review of the mechanisms of powdered activated carbon enhancement of activated
sludge treatment,
Water research, 16, 1075-1082, 1982.

Suidan M.T., A.M. Wuellner and T.K. Boyer,
Anaerobic treatment of a high-strength industrial waste bearing inhibitory concentra-
tions of 1,1,1-trichloroethane,
Water science & technology, 23, 1385-1393, 1991.

Suidan M.T., A.T. Schroeder, R. Nath, E.R. Krishnan and R.C. Brenner,
Treatment of CERCLA leachates by carbon-assisted anaerobic fluidized beds,
Water science & technology, 27, 2, 273-282, 1993.

Sundstrom, D. W.,
Destruction of aromatic pollutants by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide,
Environmental Progress, 8, nr 1, 6-11, 1989-02.

Tabak H.H. and E.F. Barth,
Biodegradability of benzidine in aerobic suspended growth reactors,
Journal WPCF, 552-557, march 1978.

Tiedje J.M., S.A. Boyd and B.Z. Fathepuze,
Anaerobic degradation of chlorinated aromatic hydrocarbons,
Dev. Ind. Microbiol., 27, 117-227, 1987.

Tseng, J.M. and Huang, C.P.,
Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation,
Water science & technology, 23, 377-387, 1991.

Tunesi, Simonetta,
Photocatalysis of 3,4-dcb in TiO₂ aqueous suspensions: effects of temperature and light intensity,
Chemosphere, 16, nr 7, 1447-1456, 1987.

Turro, Nicholas and J.W. Benjamin,
Moleculair photochemistry, Amsterdam, 1965.

Unterman R.D. et al.,
Research and development program for the destruction of PCBs 7th progress report,
7-15, 1988, General Electric company corporated research and development center,
Schenectady, NY, USA.

Vargas C. and R.C. Ahlert,
Anaerobic degradation of chlorinated solvents,
Journal WPCF, 59, 11, 964-968, 1987.

Wilken R.D. and H. Wirth,
The adsorption of hexachlorobenzene on naturally occurring adsorbents in water.
Hexachlorobenzene: Proceedings of an international symposium, IARC, Lyon, France,
june 1985. Editors Morris C.R. and J.R.P. Cabral.

Woods S.L., J.F. Ferguson and M.M. Benjamin,
Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment,
Environmental science & technology, 23, 1, 62-68, 1989.

Yamamoto, K.,
Membrane Separation Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment,
The 2nd Japan-Netherlands Workshop on Water Quality Management
Miyazaki, October 20-23, 1993.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Zeddel A., A. Majcherczyk and A. Hüttermann,
Degradation of polychlorinated biphenyls by white-rot fungi *Pleurotus ostreatus* and *Trametes versicolor* in a solid state system,
Toxicological and environmental chemistry, 40, 255-266, 1993.

Zhong-Cheng Hu, R.A. Korus, W.E. Levinson and R.L. Crawford,
Adsorption and biodegradation of pentachlorophenol by polyurethane immobilized *Flavobacterium*.
Environmental science & technology, 28, 3, 491-496, 1994.

Zoetemann B.C.J., K. Harmsen, J.B.H.J. Linders, C.F.H. Morra and W. Slooff,
Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands,
Chemosphere 9, 231, 1980.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch-chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

9 Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever

Senter

Postbus 30732

2500 GS Den Haag

Namen en functies van de medewerkers

Ing. M.P. Harkes

Ing. F. van Voorneburg

Dr. H.J. Doddema

Ing. J.M. Slaager

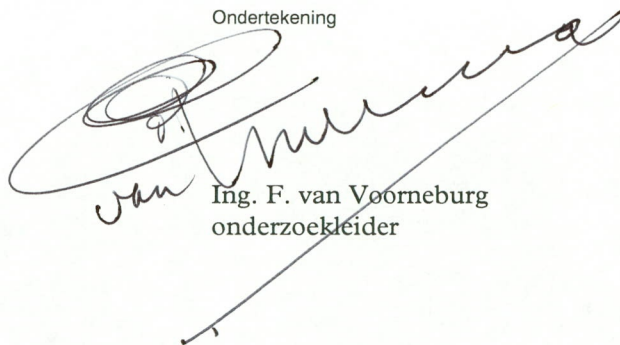
Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed

—

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad

—

Ondertekening



Ing. F. van Voorneburg
onderzoekleider

Goedgekeurd door



Dr. I.A. Todd
werkgroep leider

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Bijlage I

Bijlage IA Lijst van stoffen die in het afvalwater van meer dan drie bedrijfsactiviteiten zijn gevonden

1,1,1-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	7
1,2-Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	3
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	15
Aldrin	Organochloorpesticiden	5
Antraceen	PAK's	5
Benzeen	Overig	21
Benzidine	Aromatische chlooraminen	4
Benzo(a)antraceen	PAK's	5
Benzo(a)pyreen	PAK's	5
Benzo(b)fluoranteen	PAK's	5
Benzo(g,h,i)peryleen	PAK's	5
Benzo(k)fluoranteen	PAK's	5
CFK 113	Overig	3
Chloorbenzeen	Chloorbenzenen	5
Chryseen	PAK's	5
Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	4
Dichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	7
Dieldrin	Organochloorpesticiden	4
Fenantreen	PAK's	5
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	10
Indeno(1,2,3,c-d)dipyreen	PAK's	5
Monochloorbenzeen	Chloorbenzenen	4
Naftaleen	PAK's	5
PCB 101	PCB's	4
PCB 138	PCB's	3
PCB 153	PCB's	5
PCB 180	PCB's	3
PCB 28	PCB's	5
PCB 52	PCB's	4
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	18
Tetrachlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	7
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	23
Tolueen	Overig	25
Trichloorbenzeen	Chloorbenzenen	3
Trichlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	6
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	21

Stoffen die regelmatig in het effluent van r.w.z.i's worden gevonden
(R: Regelmatig; A: Vrijwel altijd aanwezig).

Stofnaam	Verschijsing in effluent
Trichloormethaan	R
Dichloorethaan	A
Hexachloorcyclohexaan	A
PAK's	A
Pentachloorfenol	A

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Bijlage IB Lijst met stoffen die biologisch nauwelijks (-), slecht (- -) of niet (- - -) afbreekbaar zijn (aërobe afbraak)

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak	Frequentie
Antraceen	PAK's	-	5
Benzidine	Aromatische chlooraminen	-	4
Chloorbenzeen	Chloorbenzenen	-	5
Isopropylbenzeen	Overig	-	1
Isoproturon	Aromatische chlooraminen	-	1
Linuron	Aromatische chlooraminen	-	1
Trichlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	-	6
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-	21
1,1,1-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--	7
1,1,2-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--	2
Benzo(a)antraceen	PAK's	--	5
Benzo(a)pyreen	PAK's	--	5
Benzo(b)fluoranteen	PAK's	--	5
Benzo(g,h,i)peryleen	PAK's	--	5
Benzo(k)fluoranteen	PAK's	--	5
Chryseen	PAK's	--	5
Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--	4
Fenantreen	PAK's	--	5
Pentachloorfenolen	Chloorfenolen	--	
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--	23
Asbest	Overig	----	1
CFK 113	Overig	----	3
Dioxines	Overig	----	2
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	----	10
Hexachloorbutadien	Chloorkoolwaterstoffen	----	1
Indeno(1,2,3,c-d)dipyreen	PAK's	----	5
PCB 101	PCB's	----	4
PCB 138	PCB's	----	3
PCB 153	PCB's	----	5
PCB 180	PCB's	----	3
PCB 28	PCB's	----	5
PCB 38	PCB's	----	1
PCB 52	PCB's	----	4
PCDD	PCB's	----	1
PCDF	PCB's	----	1
Pyrimidine-verbindingen	Overig	----	1
Tetrachlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	----	7

Bijlage IC Lijst met unieke stofnamen zoals opgenomen in het databestand

Stofnaam	Stofgroep	Biologische afbreekbaarheid
1-Chloor-2-Nitrobenzeen	Halogeennitro-aromaten	+
1-Chloor-3-Nitrobenzeen	Halogeennitro-aromaten	+
1-Chloor-4-Nitrobenzeen	Halogeennitro-aromaten	+
1,1-Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
1,1,1-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
1,1,2-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
1,2-Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
1,2,4-Trichloorbenzeen	Chloorbenzenen	+
2-Chlooraniline	Chlooranilinen	++
2,4-D	Overig	n.b.
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
3-Chlooraniline	Chlooranilinen	++
4-Chlooraniline	Chlooranilinen	++
Acrylonitril	Overig	++
Aldrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Aniliden	Aniliden	n.b.
Antraceen	PAK's	-
Asbest	Overig	---
Atrazine	Organofosforpesticiden	n.b.
Azinfos-methyl	Organofosforpesticiden	n.b.
Benzeen	Overig	++
Benzidine	Aromatische chlooraminen	-
Benzimidazolen	Carbamaten	n.b.
Benzo(a)antraceen	PAK's	--
Benzo(a)pyreen	PAK's	--
Benzo(b)fluoranteen	PAK's	--
Benzo(g,h,i)peryleen	PAK's	--
Benzo(k)fluoranteen	PAK's	--
Captafol	Carboximiden	n.b.
Captan	Carboximiden	n.b.
Carbamaten	Carbamaten	n.b.
Carbendazim	Carbamaten	n.b.
Carbomoyl-oximen	Carboximiden	n.b.
CFK 113	Overig	---
Chloorbenzeen	Chloorbenzenen	-
Chloorfenolen	Chloorfenolen	++
Chloormequat	Overig	n.b.
Chloornitrobenzenen	Halogeennitro-aromaten	+
Chloorprofam	Carbamaten	n.b.
Chryseen	PAK's	--

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Stofnaam	Stofgroep	Biologische afbreekbaarheid
Cyclohexaan	Chloorkoolwaterstoffen	+
Dalapon	Overig	n.b.
Diazinon	Organofosforpesticiden	n.b.
Dicarboximiden	Carboximiden	n.b.
Dichlooranilinen	Chlooranilinen	+
Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Dichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Dichloorvos	Organofosforpesticiden	n.b.
Dieldrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Dimethoat	Organofosforpesticiden	n.b.
Dinoseb	Fenolherbicide	n.b.
Dioxines	Overig	---
Dithiocarbamaten	Dithiocarbamaten	n.b.
DNOC	Fenolherbicide	n.b.
Drins	Overig	---
Endrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Endrin, Isodrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Ethylbenzeen	Overig	+
Fenantreen	PAK's	--
Ftalatesters	Ftalaten	n.b.
Ftalaten	Ftalaten	n.b.
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	---
Hexachloorbutadieen	Chloorkoolwaterstoffen	---
Hexachloorcyclohexaan	Organochloorpesticiden	n.b.
Indeno(1,2,3,c-d)dipyreen	PAK's	---
Isodrin	Chloorpesticiden	n.b.
Isopropylbenzeen	Overig	-
Isoproturon	atische chlooraminen	-
Lindaan	Chloorkoolwaterstoffen	n.b.
Linuron	romatische chlooraminen	-
Maleinehydrazide	Overig	n.b.
Maneb	Dithiocarbamaten	n.b.
MCPA	Overig	n.b.
Mecoprop	Overig	n.b.
Mecoprop-P	Overig	n.b.
Metam-natrium	Dithiocarbamaten	n.b.
Methanolamine	Overig	n.b.
Monochloorbenzeen	Chloorbenzenen	+
Naftaleen	PAK's	+
Overige carboximiden	Carbamaten	n.b.
Overige chloorkoolwaterstoffen	Chloorkoolwaterstoffen	n.b.
Overige dithiocarbamaten	Dithiocarbamaten	n.b.
Overige fosforpesticiden	Organofosforpesticiden	n.b.
Parathion	Organofosforpesticiden	n.b.
PCB 101	PCB's	---

Stofnaam	Stofgroep	Biologische afbreekbaarheid
PCB 138	PCB's	---
PCB 153	PCB's	---
PCB 180	PCB's	---
PCB 28	PCB's	---
PCB 38	PCB's	---
PCB 52	PCB's	---
PCDD	PCB's	---
PCDF	PCB's	---
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	---
Profam	Carbamaten	n.b.
Propachloor	Aniliden	n.b.
Pyrethroiden	Overig	n.b.
Pyrimidine-verbindingen	Overig	---
Styreen	Overig	+
Tetrachlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	---
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Thiolcarbamaten	Carbamaten	n.b.
Thiram	Dithiocarbamaten	n.b.
Tolueen	Overig	++
Trichloorbenzeen	Chloorbenzenen	+
Trichlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	-
Trichlooretheen	Overig	-
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-
Xyleen	Overig	++
Zineb	Dithiocarbamaten	n.b.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Bijlage ID Industriële emissies van xenobiotische stoffen naar afvalwater

De in industrieel afvalwater voorkomende xenobiotische stoffen zijn in deze bijlage gerangschikt naar bedrijfstak waar de emissie plaatsvindt en activiteit die verantwoordelijk is voor de emissie. Per xenobiotische stoffen staat de stofnaam, de stofgroep en de (aërobe) biologische afbreekbaarheid gegeven.

SBI-code 0: Landbouw en visserij

SBI-sub 0.1: Land- en tuinbouw		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4-D	Overig	n.b.
Aniliden	Aniliden	n.b.
Atrazine	Organofosforpesticiden	n.b.
Azinfos-methyl	Organofosforpesticiden	n.b.
Benzimidazolen	Carbamaten	n.b.
Captafol	Carboximiden	n.b.
Captan	Carboximiden	n.b.
Carbamaten	Carbamaten	n.b.
Carbamaten	Carbamaten	n.b.
Carbendazim	Carbamaten	n.b.
Carbomoyl-oximen	Carboximiden	n.b.
Chloormequat	Overig	n.b.
Chloornitrobenzenen	Halogeennitro-aromaten	+
Chloorprofam	Carbamaten	n.b.
Dalapon	Overig	n.b.
Diazinon	Organofosforpesticiden	n.b.
Dicarboximiden	Carboximiden	n.b.
Dichloorvos	Organofosforpesticiden	n.b.
Dimethoaat	Organofosforpesticiden	n.b.
Dinoseb	Fenolherbicide	n.b.
DNOC	Fenolherbicide	n.b.
Isoproturon	Aromatische chlooraminen	—
Lindaan	Chloorkoolwaterstoffen	n.b.
Linuron	Aromatische chlooraminen	—
Maleinehydrazide	Overig	n.b.
Maneb	Dithiocarbamaten	n.b.
MCPA	Overig	n.b.
Mecoprop	Overig	n.b.
Mecoprop-P	Overig	n.b.
Metam-natrium	Dithiocarbamaten	n.b.
Overige carboximiden	Carbamaten	n.b.

SBI-sub 0.1: Land- en tuinbouw		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Overige chloorkoolwaterstoffen	Chloorkoolwaterstoffen	n.b.
Overige dithiocarbamaten	Dithiocarbamaten	n.b.
Overige fosforpesticiden	Organofosforpesticiden	n.b.
Parathion	Organofosforpesticiden	n.b.
Profam	Carbamaten	n.b.
Propachloor	Aniliden	n.b.
Pyrethroiden	Overig	n.b.
Pyrimidine-verbindingen	Overig	n.b.
Thiolcarbamaten	Carbamaten	n.b.
Thiram	Dithiocarbamaten	n.b.
Zineb	Dithiocarbamaten	n.b.

In het afvalwater van deze activiteit zijn 42 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-code 20: Voedings- en genotmiddelenindustrie

SBI-sub 20.1: Slachterijen		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Benzeen	Overig	++
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	---
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 6 xenobiotische stoffen gevonden.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

SBI-sub 20.2: Zuivelindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Aldrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Benzeen	Overig	++
Dieldrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Endrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 8 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 20.5: Suikerfabrieken		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stof gevonden.

SBI-sub 20.6: Olie- en vettenindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Benzeen	Overig	++
Chloorbenzeen	Chloorbenzenen	-
Dieldrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	---
Monochloorbenzeen	Chloorbenzenen	+
PCB 153	PCB's	---
PCB 28	PCB's	---
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 11 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 20.7: Groente- en fruitverwerkende industrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stof gevonden.

SBI-sub 21.1: Zetmeelindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	---
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 5 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 21.3: Overige voedingsmiddelenindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Tolueen	Overig	++
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 2 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 21.5: Bierbrouwerijen		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 4 xenobiotische stoffen gevonden.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

SBI-sub 21.6: Frisdrankenindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 3 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 21.7: Tabaksindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
1,1,1-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stof gevonden.

SBI-sub n.b.: Conservenindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 3 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-code 22: Textielindustrie

SBI-sub 22.4: Textielveredelingsindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Benzeen	Overig	++
Chloorfenolen	Chloorfenolen	++
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit zijn 3 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub n.b.: Meerdere activiteiten binnen deze bedrijfstak		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Benzidine	Aromatische chlooraminen	-
Endrin, Isodrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	---
PCB 101	PCB's	---
PCB 138	PCB's	---
PCB 153	PCB's	---
PCB 180	PCB's	---
PCB 28	PCB's	---
PCB 52	PCB's	---
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	---
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	-
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 15 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-code 24: Leder-, schoen- e.a. lederwarenindustrie (exclusief kleding)

SBI-sub n.b.: Meerdere activiteiten binnen deze bedrijfstak		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 6 xenobiotische stoffen gevonden.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

SBI-code 25: Hout- en meubelindustrie

SBI-sub 25.2: Houtconserveringsbedrijven		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Aldrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Antraceen	PAK's	—
Benzeen	Overig	+ +
Benzo(a)antraceen	PAK's	— —
Benzo(a)pyreen	PAK's	— —
Benzo(b)fluoranteen	PAK's	— —
Benzo(g,h,i)peryleen	PAK's	— —
Benzo(k)fluoranteen	PAK's	— —
Chryseen	PAK's	— —
Fenantreen	PAK's	— —
Indeno(1,2,3,c-d)dipyreen	PAK's	— — —
Monochloorbenzeen	Chloorbenzenen	+
Naftaleen	PAK's	+
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	— —
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	— —
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	— —
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	—

In het afvalwater van deze activiteit zijn 17 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-code 26: Papier- en papierwarenindustrie

SBI-sub n.b.: Meerdere activiteiten binnen deze bedrijfstak		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Benzidine	Aromatische chlooraminen	-
PCB 101	PCB's	---
PCB 138	PCB's	---
PCB 153	PCB's	---
PCB 180	PCB's	---
PCB 28	PCB's	---
PCB 52	PCB's	---
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 11 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-code 27: Grafische industrie, uitgeverijen en binderijen

SBI-sub 27.1: Grafische industrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Benzeen	Overig	++
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tolueen	Overig	++
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 4 xenobiotische stoffen gevonden.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

SBI-code 28: Aardolie- en steenkoolverwerkende industrie

SBI-sub 28.1: Aardolieraffinaderijen

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Benzeen	Overig	++
PCDD	PCB's	---
PCDF	PCB's	---
Tolueen	Overig	++
Chloorbenzeen	Chloorbenzenen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 5 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 28.2: Aardolie- en steenkoolproduktindustrie

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Antraceen	PAK's	-
Benzeen	Overig	++
Benzo(a)antraceen	PAK's	--
Benzo(a)pyreen	PAK's	--
Benzo(b)fluoranteen	PAK's	--
Benzo(g,h,i)peryleen	PAK's	--
Benzo(k)fluoranteen	PAK's	--
Chryseen	PAK's	--
Fenantreen	PAK's	--
Indeno(1,2,3,c-d)dipyreen	PAK's	---
Naftaleen	PAK's	+
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit zijn 12 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-code 29: Chemische industrie**SBI-sub 29.2: Kunstharsenindustrie**

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Dichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	— —
Styreen	Overig	+
Tolueen	Overig	+ +

In het afvalwater van deze activiteit zijn 3 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 29.3: Kleurstof- en verfstoffenindustrie

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
1-Chloor-3-Nitrobenzeen	Halogeennitro-aromaten	+
1,2-Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	— —
1,2,4-Trichloorbenzeen	Chloorbenzenen	+
2-Chlooraniline	Chlooranilinen	+ +
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	+ +
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	+ +
3-Chlooraniline	Chlooranilinen	+ +
4-Chlooraniline	Chlooranilinen	+ +
Aldrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Benzeen	Overig	+ +
Benzidine	Aromatische chlooraminen	—
Chloorbenzeen	Chloorbenzenen	—
Endrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	— — —
Monochloorbenzeen	Chloorbenzenen	+
PCB 153	PCB's	— — —
PCB 28	PCB's	— — —
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	— —
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	— —
Trichloorbenzeen	Chloorbenzenen	+
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	—

In het afvalwater van deze activiteit zijn 21 xenobiotische stoffen gevonden.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

SBI-sub 29.4: Overige chemische grondstoffenindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
1-Chloor-2-Nitrobenzeen	Halogeennitro-aromaten	+
1,1-Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
1,1,1-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
1,1,2-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
1,2-Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
2-Chlooraniline	Chlooranilinen	++
Acrylonitril	Overig	++
Asbest	Overig	---
Benzeen	Overig	++
Benzidine	Aromatische chlooraminen	-
Chloorfenolen	Chloorfenolen	++
Cyclohexaan	Chloorkoolwaterstoffen	+
Dichlooranilinen	Chlooranilinen	+
Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Dichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Dioxines	Overig	---
Dithiocarbamaten	Dithiocarbamaten	n.b.
Ethylbenzeen	Overig	+
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	---
Hexachloorbutadieen	Chloorkoolwaterstoffen	---
Isopropylbenzeen	Overig	-
Methanolamine	Overig	n.b.
Styreen	Overig	+
Tetrachlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	---
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Tolueen	Overig	++
Trichloorbenzeen	Chloorbenzenen	+
Trichlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	-
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-
Vinylchloride	Chloorbenzenen	+
Xyleen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit zijn 31 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 29.5: Verf-, lak-, vernis- en drukinktindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Ftalaatesters	Ftalaten	n.b.

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stof gevonden.

SBI-sub 29.6: Genees- en verbandmiddelenindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
1-Chloor-2-Nitrobenzeen	Halogeennitro-aromaten	+
1-Chloor-3-Nitrobenzeen	Halogeennitro-aromaten	+
1-Chloor-4-Nitrobenzeen	Halogeennitro-aromaten	+
1,1,1-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
1,1,2-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
1,2-Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Benzeen	Overig	++
Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Dichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	---
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Tolueen	Overig	++
Trichlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 13 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 29.7: Zeep-, was- en reinigingsmiddelen-, parfumerie en cosmetica-industrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Dieldrin	Organochloorpesticiden	n.b.
PCB 52	PCB's	---
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 6 xenobiotische stoffen gevonden.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

SBI-sub 29.8: Chemische bestrijdingsmiddelenindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Dithiocarbamaten	Dithiocarbamaten	n.b.
Drins	Overig	---
Tetrachlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	---
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloorbenzeen	Chloorbenzenen	+
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 6 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 29.9: Overige chemische produktenindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Aldrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Antraceen	PAK's	-
Benzo(a)antraceen	PAK's	--
Benzo(a)pyreen	PAK's	--
Benzo(b)fluoranteen	PAK's	--
Benzo(g,h,i)peryleen	PAK's	--
Benzo(k)fluoranteen	PAK's	--
Chryseen	PAK's	--
Fenantreen	PAK's	--
Hexachloorcyclohexaan	Organochloorpesticiden	n.b.
Indeno(1,2,3,c-d)dipyreen	PAK's	---
Naftaleen	PAK's	+
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--

In het afvalwater van deze activiteit zijn 13 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-code 30: Kunstmatige en synthetische garen- en vezelindustrie

SBI-sub 30.0: Kunstmatige en synthetische garen- en vezelindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	---
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 5 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-code 31: Rubber- en kunststofverwerkende industrie

SBI-sub n.b.: Meerdere activiteiten binnen deze bedrijfstak		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Aldrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Benzeen	Overig	++
Chloorbenzeen	Chloorbenzenen	-
Dichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Dieldrin	Organochloorpesticiden	n.b.
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	---
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	---
Isodrin	Organochloorpesticiden	n.b.
PCB 101	PCB's	---
PCB 28	PCB's	---
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--

In het afvalwater van deze activiteit zijn 13 xenobiotische stoffen gevonden.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

SBI-code 32: Bouwmaterialen- en glasindustrie

SBI-sub 32.8: Glasindustrie en -bewerkingsinrichtingen

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Ftalaten	Ftalaten	n.b.

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stof gevonden.

SBI-code 33: Basismetaalindustrie

SBI-sub 33.1: Ruwijzer- en staalindustrie

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Antraceen	PAK's	—
Benzeen	Overig	++
Benzo(a)antraceen	PAK's	--
Benzo(a)pyreen	PAK's	--
Benzo(b)fluoranteen	PAK's	--
Benzo(g,h,i)peryleen	PAK's	--
Benzo(k)fluoranteen	PAK's	--
Chryseen	PAK's	--
Dioxines	Overig	---
Fenantreen	PAK's	--
Indeno(1,2,3,c-d)dipyreen	PAK's	---
Naftaleen	PAK's	+
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit zijn 13 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 33.4: Non-ferrometaalindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Antraceen	PAK's	—
Benzo(a)antraceen	PAK's	— —
Benzo(a)pyreen	PAK's	— —
Benzo(b)fluoranteen	PAK's	— —
Benzo(g,h,i)peryleen	PAK's	— —
Benzo(k)fluoranteen	PAK's	— —
Chryseen	PAK's	— —
Fenantreen	PAK's	— —
Indeno(1,2,3,c-d)dipyreen	PAK's	— — —
Naftaleen	PAK's	+

In het afvalwater van deze activiteit zijn 10 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-code 34: Metaalproduktenindustrie

SBI-sub 34.0: Gieterijen		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Tolueen	Overig	+ +

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 34.1: Grofsmederijen, stamp- en persbedrijven		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Tolueen	Overig	+ +

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stof gevonden.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

SBI-sub 34.2: Bouten-, moeren-, schroeven-, veren-, e.d. industrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Benzeen	Overig	++
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit zijn 2 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 34.4: Overige constructiewerkplaatsen		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Benzeen	Overig	++
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit zijn 2 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 34.5: Metaal meubelindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Benzeen	Overig	++
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit zijn 2 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 34.6: Metaal emballage-industrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stof gevonden.

SBI-sub 34.7: Verwarmings- en kookapparatenindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Benzeen	Overig	++
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit zijn 2 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 34.8: Overige metaalwarenindustrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Benzeen	Overig	++
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit zijn 2 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 34.9: Smederijen, metaaloppervlaktebehandelingsbedrijven, bankwerkerijen, lasinrichtingen, e.d.		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
2,4,6-Trichloorfenol	Chloorfenolen	++
Benzeen	Overig	++
Hexachloorbenzeen	Chloorbenzenen	---
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Tolueen	Overig	++
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 7 xenobiotische stoffen gevonden.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

SBI-code 35: Machine-industrie

SBI-sub 35.1: Landbouwmachine industrie

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stof gevonden.

SBI-sub 35.4: Machine-industrie voor hef- en transportwerktuigen, mijnbouw, bouwnijverheid, e.d.

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stof gevonden.

SBI-sub 35.5: Tandwielen-, lagers- en drijfwerkelementenindustrie

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Benzeen	Overig	++
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit zijn 2 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 35.7: Stoomketel- en krachtwerktuigenindustrie

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Tolueen	Overig	++

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stof gevonden.

SBI-sub n.b.: Meerdere activiteiten binnen deze bedrijfstak		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
1,1,1-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
CFK 113	Overig	---
Dichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Tetrachlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	---
Trichlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 5 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-code 36: Elektrotechnische industrie

SBI-sub 36.9: Overige elektrotechnische industrie		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
1,1,1-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Dichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--

In het afvalwater van deze activiteit zijn 2 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub n.b.: Meerdere activiteiten binnen deze bedrijfstak		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
CFK 113	Overig	---
Tetrachlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	---
Trichlooretheen	Overig	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 3 xenobiotische stoffen gevonden.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

SBI-code 37: Transportmiddelenindustrie

SBI-sub 37.1: Auto-industrie

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
1,1,1-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Dichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--

In het afvalwater van deze activiteit zijn 2 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 37.4: Scheepsbouw- en scheepsreparatiebedrijven

Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
1,1,1-Trichloorethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Benzeen	Overig	++
CFK 113	Overig	---
Chloorbenzeen	Chloorbenzenen	-
Dichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Monochloorbenzeen	Chloorbenzenen	+
PCB 101	PCB's	---
PCB 138	PCB's	---
PCB 153	PCB's	---
PCB 180	PCB's	---
PCB 38	PCB's	---
PCB 52	PCB's	---
Pentachloorfenol	Chloorfenolen	--
Tetrachlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	---
Tetrachloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	--
Tolueen	Overig	++
Trichlooretheen	Chloorkoolwaterstoffen	-
Trichloormethaan	Chloorkoolwaterstoffen	-

In het afvalwater van deze activiteit zijn 18 xenobiotische stoffen gevonden.

SBI-sub 37.7: Vliegtuigbouw- en vliegtuigreparatiebedrijven		
Stofnaam	Stofgroep	Biol. afbraak
Tolueen	Overig	+ +

In het afvalwater van deze activiteit is 1 xenobiotische stof gevonden.

Bijlage II

II.1 Chemische oxydatie van xenobiotica

Xenobiotische stoffen kunnen met behulp van chemicaliën, ultraviolette straling en/of fotokatalysatoren partieel worden geoxydeerd of zelfs volledig worden gemineraliseerd tot water, kooldioxyde, nitraten en anorganische zuren. De mate van oxydatie wordt bepaald door de voorwaarden (bedrijfstechnisch, milieuhygiënisch en/of economisch) die aan deze processen worden gesteld. Deze oxydatietechnieken zijn echter dermate duur ten opzichte van de biologische zuiveringstechnieken dat zij met name worden ingezet in deelstroomzuivering of partiële voor- of nabehandeling.

De volgende fysisch/chemische oxydatietechnieken voor industrieel afvalwater worden in deze bijlage beschreven:

1. ultraviolette bestraling,
2. ozonisatie¹⁾,
3. waterstofperoxyde behandeling¹⁾,
4. fotokatalytische oxydatie,
5. elektrochemische oxydatie.

II.2 Korte beschrijving van de fysisch/chemische oxydatietechnieken

In deze paragraaf worden alleen de globale principes van de chemische oxydatietechnieken beschreven. Meer gedetailleerde informatie over deze chemische oxydatietechnieken in relatie tot de geselecteerde, xenobiotische stoffen zijn met de desbetreffende referenties in paragraaf 4.3 van het rapport vermeld.

Ultraviolette bestraling

Xenobiotische stoffen kunnen met behulp van ultraviolette straling chemisch geoxydeerd worden. Het principe van deze techniek is dat een organische verbinding een geëmitteerd foton absorbeert waarbij de energie van het foton groter moet zijn dan de laagste dissociatie-energie die nodig is om in het molecuul een intramoleculaire verbinding te verbreken. Daar (primaire, secundaire of tertiaire) koolstof-halogeenvverbindingen in een organisch molecuul de laagste dissociatie-energie hebben, zullen deze verbindingen als eerste dissociëren. Hierbij worden dan alcohollen en anorganische halogeenzuren gevormd. Van de geselecteerde xenobiotische stoffen lijken dan ook de gechloreerde verbindingen het meest kansrijk voor fotochemische oxydatie.

Naast dehalogenering kunnen ook andere verbindingen binnen organische moleculen door ultraviolette straling kapot worden gemaakt. De energie die daarvoor nodig is, is echter dermate hoog dat verdere oxydatie een hele dure techniek is. Voor industrieel

¹⁾ Deze technieken worden beschreven met en zonder toepassing van de ultraviolette straling.

afvalwater is ultraviolette straling met een golflengte < 254 nm nauwelijks effectief te gebruiken doordat dergelijk afvalwater veel organische stoffen bevat die deze straling irreversibel en ineffectief kunnen absorberen. Deze irreversibele stralingsabsorptie leidt dan niet tot een chemische oxydatiestap, maar tot bijvoorbeeld fluorescentie, fosforescentie of warmteproductie.

De randvoorwaarden voor de toepassing van deze techniek is dat het industrieel afvalwater geen organische stoffen mag bevatten die straling irreversibel absorberen (ketonen, alcoholen, kleurstoffen, meervoudige of nitro-aromaten, nitraten, en dergelijke). Bovendien moet de concentratie van deze stoffen in het afvalwater laag zijn ($< 10 \mu\text{M}$). De temperatuur heeft een zeer gering effect op de toepassing van ultraviolette straling. De invloed van de pH is afhankelijk van de aard van de te oxyderen verbinding omdat waterstofprotonen fotochemische reacties zowel kunnen katalyseren als afremmen. De fotochemische oxydatie kan in enkele gevallen worden versneld, maar hierbij moeten stoffen worden gebruikt die met een nabehandelingsstap uit het water moeten worden gehaald (aceton, benzofenon; deze stoffen ondergaan geen fotolytische oxydatie).

Ozonisatie

Ozon is een molecuul dat, opgelost in water, uiterst reactief is. Het ozon reageert snel met de in het afvalwater opgeloste organische (aromaten, kleurstoffen, halogeenkoolwaterstoffen, xenobiotica, en dergelijke) en anorganische stoffen (bijvoorbeeld cyaniden, metalen die een hoger oxydatiegraad kunnen verkrijgen, en dergelijke). De reactie van ozon kan via twee oxydatiemechanismen verlopen, namelijk via de directe oxydatie en via de radicaaloxxydatie.

De directe oxydatie verloopt door een interactie tussen het ozonmolecuul en het te oxyderen molecuul. Tijdens de directe chemische oxydatie absorbeert het ozon chemisch aan een molecuul waardoor dit geoxydeerd wordt. De plaats waar het ozon zich aan het molecuul adsorbeert wordt bepaald door de aard van de intramoleculaire verbindingen.

De radicaaloxxydatie met ozon komt tot stand door hydroxylradicalen die met het te oxyderen molecuul reageren. Het ozonmolecuul wordt door een interactie met in het afvalwater aanwezige stoffen als hydroxyde-ionen, bicarbonaat, metaalionen, en dergelijke omgezet in hydroxylradicalen. De oxydatiepotentiaal van de hydroxylradicalen is hoger dan die van het ozonmolecuul. Door deze hoge reactiviteit reageren de hydroxylradicalen met vrijwel alle in het afvalwater voorkomende stoffen. Deze hydroxylradicalen zijn volledig α -selectief, zodat zij in de eerste instantie stoffen zullen oxyderen die snel geoxydeerd kunnen worden. Door naast ozon ook ultraviolette straling toe te passen wordt het ozon effectiever gebruikt, omdat dan alle ozonmoleculen worden omgezet in hydroxylradicalen die een hogere oxydatiepotentiaal hebben dan het ozonmolecuul. Zeer moeilijk oxydeerbare stoffen kunnen in een aantal gevallen alleen via deze route worden geoxydeerd tot carbonzuren, gedehalogeneerde stoffen, alcoholen, ketonen, en dergelijke (partiële oxydatie). Volledige mineralisatie van deze stoffen is ook aangetoond, maar het ozonverbruik is hiervoor dermate hoog dat het economisch niet toepasbaar zal zijn.

Vele studies hebben aangetoond, maar de geselecteerde, xenobiotische stoffen door ozon kunnen worden geoxydeerd.

Ozonisatie van industrieel afvalwater is niet onbeperkt mogelijk. Afvalwater met veel organische stoffen die biologisch goed afbreekbaar zijn, zal een sterk verhoogde ozon-dosering vereisen om deze stoffen te verwijderen. Het verwijderen van deze stoffen is

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

noodzakelijk omdat anders de niet of moeilijk biologisch afbreekbare stoffen, vanwege de competitie met biologische goed afbreekbare stoffen, niet door ozon geoxydeerd worden. De aanwezigheid van veel metaalionen, bicarbonaat en nitraten (meer dan 50 mg/l) veroorzaakt, naast het omzetten van ozon tot hydroxylradicaal, ook ten dele ontleding van ozon in zuurstof, waardoor ozon minder effectief kan worden aangewend. De temperatuur zal tot 45 °C het gebruik van ozon niet beperken. Daarboven vindt echter ook partiële ontleding van ozon plaats.

De pH kan zowel een positieve als een negatieve invloed hebben. De pH-waarde is soms een eis om een zekere oxydatie tot stand te brengen (voor een aantal componenten verloopt de oxydatie alleen in een zwak zuur milieu; andere componenten worden alleen in een basisch milieu geoxydeerd).

Het ozon wordt in-situ in een gasfase aangemaakt en moet via het gas worden gedoseerd in het afvalwater. Dit heeft als nadeel dat het afvalwater geen makkelijk stripbare stoffen mag bevatten. Het voordeel van deze doseringsmethode is dat het afvalwater goed belucht wordt met zuurstof.

Als ozon wordt gecombineerd met ultraviolette straling wordt het effectiever inzetbaar. Het ozonverbruik blijkt echter dan verhoudingsgewijs licht te stijgen ten opzichte van ozon dat zonder ultraviolette straling wordt toegepast.

Waterstofperoxydebehandeling

Waterstofperoxyde is een stof die onbeperkt in water oplosbaar is en een relatief hoge reactiviteit heeft. Het waterstofperoxyde kan evenals ozon via twee oxydatiemechanismen worden toegepast, namelijk via directe oxydatie en via radicaaloxylatie (zie beschrijving ozonisatie). De directe oxydatie door waterstofperoxydemoleculen verloopt minder snel dan de directe oxydatie door ozonmoleculen. Voor biologisch niet of moeilijk afbreekbare stoffen moet dan ook gebruik worden gemaakt van het radicaalmechanisme. Dit radicaalmechanisme kan worden geïnitieerd door aanwezige verbindingen in het afvalwater als hydroxyde-ionen, bicarbonaat, metaalionen, en dergelijke of door ultraviolette straling. Een bekende katalysator voor hydroxylradicalen uit waterstofperoxyde is het Fe^{2+} -ion, dat na oxydatie tot Fe^{3+} in het reactiemechanisme wordt teruggevormd tot Fe^{2+} . Deze techniek is bekend onder de naam waterstofperoxyde met toepassing van het Fentons reagens.

De randvoorwaarden voor het toepassen van de waterstofperoxydebehandeling is vrijwel gelijk aan de randvoorwaarden voor het toepassen van ozonisatie. Waterstofperoxyde heeft echter als voordeel dat het als vloeistof wordt gedoseerd, zodat het afvalwater ook stripbare stoffen kan bevatten.

De geselecteerde xenobiotische stoffen kunnen via het radicaalmechanisme met waterstofperoxyde worden geoxydeerd tot vrijwel gelijke verbindingen als met ozonisatie wordt bereikt.

Fotokatalytische afvalwaterzuivering

Afvalwater kan ook zonder dosering van chemicaliën via een fotokatalytisch proces worden gezuiverd. Het afvalwater wordt dan langs geïmmobiliseerd titaandioxyde geleid dat gelijktijdig door ultraviolette lampen (340 - 380 nm) wordt aangestraald. Door absorptie van de ultraviolette fotonen ontstaan in het inwendige van het titaandioxyde elektronengaten en vrije elektronen die beiden naar het oppervlak migreren. Aan het titaandioxyde adsorberen stoffen die in het afvalwater aanwezig zijn.

Tussen het titaandioxyde en de geadsorbeerde stoffen vindt ladingoverdracht plaats waardoor zowel oxydatie van geadsorbeerde organische stoffen plaatsvindt als reductie van zuurstof (het superoxyderadicaal wordt dan gevormd). Het gereduceerd zuurstof desorbeert van het titaandioxyde oppervlak en oxydeert dan organische verbindingen die in de filmlaag rondom het titaandioxyde aanwezig zijn. De oxydatieproducten kunnen weer net zo lang aan het titaandioxyde-oppervlak adsorberen zodat volledige mineralisatie kan plaatsvinden.

De randvoorwaarden voor het toepassen van fotokatalytische afvalwaterzuivering worden bepaald door zowel het toepassen van ultraviolette straling als het toepassen van titaandioxyde.

Door het toepassen van ultraviolette straling mag het afvalwater nagenoeg geen (niet aan het titaandioxyde geadsorbeerde) stoffen bevatten die ultraviolette straling met een golflengte van 340 - 380 nm sterk absorberen, omdat anders het titaandioxyde aanzienlijk minder effectief wordt geactiveerd. Het toepassen van titaandioxyde is alleen mogelijk als het afvalwater geen stoffen bevat die aan het titaandioxyde adsorberen zonder geoxydeerd te worden en daardoor het titaandioxyde-oppervlak vervuilen. Bovendien mag het afvalwater nagenoeg geen stoffen bevatten die als radicaalscavengers kunnen optreden en daarmee het titaandioxyde veel minder actief maken.

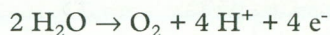
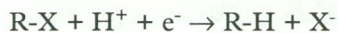
De randvoorwaarden ten aanzien van pH en temperatuur zijn voor industrieel afvalwater in de literatuur nog nauwelijks gerapporteerd. Dit komt omdat industrieel afvalwater in de praktijk nog niet door fotokatalytische oxydatie kan worden gezuiverd. Uit laboratoriumexperimenten blijkt dat vele van de geselecteerde xenobiotische stoffen fotokatalytisch geoxydeerd kunnen worden.

Elektrochemische oxydatie

Elektrochemische oxydatie is gebaseerd op het principe dat het overdragen van elektronen naar organische verbindingen leidt tot kathodische reductie van stoffen. Tegelijkertijd moeten er aan het afvalwater elektronen worden onttrokken. Dit onttrekken van elektronen leidt tot de productie van waterstofionen en zuurstof.

Kathodische reductie:

Anodische oxydatie



Elektrochemische oxydatie is met name goed toepasbaar voor polaire of ionogene organochloorverbindingen. Het voordeel van deze techniek is dat de organochloorverbindingen alleen gedechloriseerd worden zonder vervolgoxydatie. Energieverbruik voor de oxydatie van stoffen, die ook biologische gezuiverd kunnen worden, vindt dus niet plaats. Bovendien wordt het afvalwater zuurstofvrij gemaakt. Nadeel van deze techniek is het ontstaan van hoge concentraties zoutzuur die door neutralisatie moeten worden verwijderd. Bovendien kan de ladingoverdracht aan de elektroden naar de organochloorverbindingen worden verstoord door niet-toxische of biologisch goed afbreekbare stoffen met een hogere oxydatiepotentiaal dan de organochloorverbindingen.

II.3 Mogelijkheden voor chemische oxydatie van xenobiotische stoffen

Over de chemische oxydatie van de geselecteerde, xenobiotische stoffen zijn vele wetenschappelijke artikelen geschreven (benzidine uitgezonderd). Deze wetenschappelijke artikelen behandelen allemaal experimenten op semi-technische of laboratoriumschaal. De enkele publikaties, die over chemische oxydatie op grote praktijkschaal informatie verschaffen, zijn allemaal primair gericht op de techniekbeschrijving. De oxydatie van de stoffen zijn in deze publikaties te summier beschreven om er bruikbare informatie aan te ontleen (bijvoorbeeld alleen somparameters van de geselecteerde stoffen).

II.3.1 Aromatische chlooraminen

Er is in de literatuur geen relevante informatie over de chemische oxydatie van de geselecteerde, aromatische chlooraminen gevonden. Met behulp van het EPA RREL Treatability Database zijn de fysische constanten van de geselecteerde, aromatische chlooraminen verzameld.

Tabel II.1 Fysische constanten van aromatische chlooraminen

Stofnaam	Kookpunt °C	Oplosbaarheid in water µg/l	Partitiecoëf. octanol/water	Henry- coëfficiënt atm·m ³ /mol
Benzidine	400	400.000	1,81	-
Dichloorbenzidine	-	3.100	3,51	-

II.3.2 Poly-Aromatische Koolwaterstoffen (PAK)

De fysische constanten van de geselecteerde PAK-stoffen staan reeds in paragraaf 3.2 van het rapport. In de literatuur zijn enkele chemische oxydatietechnieken beschreven waarmee PAK-stoffen op kleine schaal zijn geoxydeerd. Het aantal artikelen met bruikbare informatie over chemische oxydatie van PAK-stoffen is echter beperkt.

Ozonisatie

PAK-stoffen reageren relatief goed met ozon. De snelheid van PAK-stoffen met ozon blijkt afhankelijk te zijn van de positionering van de aromatische ringen ten opzicht van elkaar. Het molecuulgewicht lijkt nagenoeg geen invloed te hebben op de oxydatiesnelheid (Neff 1979). Blijkbaar heeft de polariteit van de aromatische ring een grote invloed op de mogelijkheid van substitutie van een hydroxygroep aan de ring. De halfwaarde tijd van respectievelijk benzo(a)pyreen, pyreen en benzo(a)antra-

ceen heeft een orde van grootte van respectievelijk 27, 41 en 63 minuten bij een ozon-dosering van 3,2 mg/l (PAK-concentratie en pH onbekend). Uit een review (Rice 1980) blijkt dat door ozon naftaleen heel snel wordt geoxydeerd doch tevens ook ten dele wordt gestript, dat antraceen en benzo(a)pyreen snel worden geoxydeerd, dat de middelste ring van fenantreen snel wordt geoxydeerd maar dat de vervolgoxydatie traag is en dat benzo(k)fluoranteen matig en pyreen heel langzaam wordt geoxydeerd.

Waterstofperoxyde

Met fotolyse ($4,63 \text{ mEinstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$; 300 nm) van benzo(a)pyreen (100 mg/l) wordt 32% van het benzo(a)pyreen binnen 2 uur geoxydeerd. Door toevoeging van 3,4 g/l waterstofperoxyde wordt onder gelijke condities in 1 uur 80% van het benzo(a)pyreen geoxydeerd (Miller 1988).

Fotolyse

Alle PAK-stoffen zijn gevoelig voor UV-straling met een golflengte van 260 - 340 nm. Zodra PAK-stoffen ultraviolette straling absorberen, wordt de aromatische ring energetisch actief en draagt deze energie snel over naar bijvoorbeeld zuurstof. Door de energie-overdracht wordt het superoxydemolecuul gevormd dat vervolgens weer een PAK-molecuul kan oxyderen. Deze vorm van auto-oxydatie is een specifieke eigenschap van PAK-stoffen (Anonymus 1993).

De reactiesnelheid door fotolyse ($0,31 \text{ mW cm}^{-2}$; synthetisch zonlicht) is echter laag. De halfwaarde tijd van benzo(a)pyreen is in goed belucht afvalwater vooralsnog 11 uur (Neff 1979). In zonlicht is aangetoond dat 100 mg/l benzo(a)pyreen in 8 uur volledig is geoxydeerd (Miller 1988).

Overige chemische oxydatietechnieken

Over de andere technieken is geen concrete informatie in de literatuur gevonden.

Oxydatieprodukten

Voor alle technieken geldt dat het eerst gevormde intermediair een oxydatieproduct is met een hydroxy-substitutie of een substitutie van een dubbel gebonden zuurstofmolecuul aan de aromatische ring. Verder in het oxydatiemechanisme worden dionen, dialcoholen en carbonzuren gevormd. Tevens is de vorming van een kleine hoeveelheid benzeen aangetoond (Neff 1979 en Miller 1988).

II.3.3 Poly-Chloor-Bifenylen (PCB's)

Over de oxydatie van PCB's is weinig relevante informatie gevonden. De literatuur bevat wel informatie over de oxydatie van PCB's, maar deze informatie betreft met name chemische oxydatietechnieken die niet vertaalbaar zijn naar chemische oxydatie van PCB's in afvalwater. Zo bevat de literatuur enige informatie over PCB-oxydatie in suspensies, PCB-oxydatie in basisch methanol of PCB-oxydatie onder onduidelijke condities.

Over de oxydatie van de geselecteerde PCB's is geen concrete informatie gevonden. Dit komt doordat de Engelstalige literatuur de UPAC-benaming gebruikt en niet de Nederlandse benaming van PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 en 180. Een verklarende lijst van deze PCB-benamingen was niet beschikbaar.

Ozonisatie

Oxydatie van 2,3,4,5,6-pentachloorbifenyl (75 µg/l) met ozon (29 l/uur) verloopt relatief snel; in 100 minuten is 99% van het 2,3,4,5,6-pentachloorbifenyl geoxydeerd. Tevens blijkt dat de oxydatie van het 2,3,4,5,6-pentachloorbifenyl afhankelijk is van de pH; de oxydatiesnelheid verschilt tussen pH 7 en 9 al opmerkelijk (Kalmaz 1986). De oxydatiesnelheid lijkt sterk toe te nemen bij pH > 9. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat dan ozon door interactie met hydroxyde-ionen wordt omgezet in hydroxylradicalen. De oxydatie van 2,3,4,5,6-pentachloorbifenyl verloopt blijkbaar via de directe oxydatie door ozon veel langzamer dan via het radicaalmechanisme.

Waterstofperoxyde

De oxydatie van 0,01 M 2-chloorbifenyl met 0,2 mM waterstofperoxyde en 0,8 mM Fe²⁺ verloopt snel; in 15 minuten heeft 95% van het 2-chloorbifenyl een eerste oxydiestap ondergaan. Deze oxydatie verloopt het snelst bij pH 2,3 - 4,3. Het optimum van de pH wordt rechtstreeks beïnvloed door de toepassing van het Fe²⁺; bij hogere pH's ondergaat het Fe²⁺ stapsgewijs precipitatie naar ijzerhydroxyden. Uit de oxydatie van een mengsel PCB's blijkt dat de oxydatie van PCB's sneller verloopt naarmate er meer niet-gechloreerde plaatsen in het molecuul aanwezig zijn. De oxydant in dit mengsel is het door Fe²⁺ gegenereerde hydroxylradicaal. Dit blijkt uit het feit dat als er radicaalvangers (voornamelijk alcohol) worden toegevoegd aan het reactiemengsel de oxydatiesnelheid zeer matig verloopt. Oxydatie van PCB's door sec waterstofperoxyde lijkt te moeten worden uitgesloten (Turro 1965).

Fotokatalytische oxydatie

De oxydatie van 3,4-dichloorbifenyl in een titaandioxyde (60% anataas, 40% rutiel; 7,4 m²/gram; 20 g/l) suspensie in water (ultraviolette straling: 300 - 380 nm; 200 Watt lamp) verloopt sneller naarmate de temperatuur en de lichtintensiteit stijgt. De stijging van de temperatuur resulteert in een verdubbeling van de oxydatiesnelheid per 10 °C temperatuurstijging. Het verdrievoudigen van de

lichtintensiteit resulteert in meer dan een verdubbeling van de reactiesnelheid. Bij een lichtintensiteit van $9,5 \cdot 10^{-8}$ Einsteins/seconde en een watertemperatuur van 60 °C wordt na vier uur nog maar 1% van de oorspronkelijke 150 µg/l teruggevonden (Tunesi 1987).

Reactieprodukten

Er is in de literatuur geen melding gemaakt van gevonden reactieprodukten. Vermoedelijk is de eerste oxydatiestap een hydroxyde-substitutie. Dit vermoeden wordt bevestigd vanuit het gegeven dat de oxydatie langzamer verloopt naarmate er meer chloorsubstitues aan het PCB-molecuul zijn.

II.3.4 Chloorfenolen

Over de chemische oxydatie van chloorfenolen is veel in de literatuur gepubliceerd. Echter ook hier geldt dat dit voornamelijk laboratoriumonderzoeken zijn geweest.

Ozonisatie

Oxydatie van 2-chloorfenol (250 ml oplossing; 50 mg/l) door ozon (doserings: 16 mg/uur) verloopt bij pH 6 sneller dan bij pH 10. Bij pH 6 wordt het 2-chloorfenol in deze oplossing in 4 minuten volledig geoxydeerd; bij pH 10 vindt volledige oxydatie na 10 minuten plaats. Het TOC-gehalte neemt echter bij pH 10 sneller af dan bij pH 6. Dit wijst erop dat bij pH 10 de oxydatieprodukten concurrerend zijn voor de oxydatie van 2-chloorfenol. Blijkbaar oxydeert ozon in een basisch milieu preferent de oxydatieprodukten en in een neutraal milieu het 2-chloorfenol. Het ozonverbruik bij deze pH-waarden is respectievelijk 4,8 (pH 6) en 5,9 mol ozon/mol 2-chloorfenol.

Oxydatie van 2,4-dichloorfenol (100 mg/l) bij pH 7,5 - 8 vereist voor 50% en 99% verwijdering respectievelijk 0,5 en 2,25 gram ozon/gram koolstof.

Tijdens het onderzoek zoals beschreven door (Hoigne 1983) concludeerden de onderzoekers dat het verhogen van de pH met één pH-eenheid de oxydatie van alle chloorfenolen met een factor 10 deed versnellen. Dit wordt veroorzaakt door dissociatie van de fenolgroep (voor monochloorfenol vanaf pH 5, voor pentachloorfenol vanaf pH 9).

Waterstofperoxyde

De oxydatie van chloorfenolen met waterstofperoxyde (7 mol/mol aromaats) en ultraviolette straling (33,7 mW/cm²) bij pH 7 verloopt volgens een pseudo eerste orde reactie. Overzicht II.1 laat de reactiesnelheden voor een drietal chloorfenolen (0,2 mM in 3.300 ml oplossing) zien.

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Overzicht II.1 De oxydatie van chloorfenolen met een waterstofperoxyde en waterstofperoxyde/UV (Sundstrom 1989)

Stofnaam	$k_{H_2O_2}$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ (minuten)	$k_{H_2O_2/UV}$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ (minuten)
2-chloorfenol	0,015	46	0,050	14
2,4-dichloorfenol	0,043	16	0,081	9
2,4,6-trichloorfenol	0,078	9	0,100	7

Blijkbaar beïnvloedt het aantal chlooratomen aan de aromatische ring de oxydatiesnelheid aanzienlijk. Dit geldt voor zowel waterstofperoxyde sec als voor waterstofperoxyde/UV. De selectiviteit neemt bij waterstofperoxyde/UV echter wel af ten opzichte van waterstofperoxyde sec. Uit dezelfde studie blijkt dat de oxydatiesnelheid voor alle enkelvoudige, gesubstitueerde benzeenringen dezelfde orde van grootte heeft. De oxydatie van chloorfenolen kan ook door het Fentons reagens (Fe^{2+}) worden versneld. De optimale pH lijkt voor 2,4-dichloorfenol en 2,4,5-trichloorfenol pH 2,7 te zijn. Hoge concentraties sulfaat complexeren het ijzerion, wat tot afremming van de oxydatie leidt. Hoge concentraties chloride ($> 100 \text{ mg/l}$) veroorzaken deactivering van de gevormde hydroxylradicalen en dus tot een sterk verlaagde oxydatiesnelheid. Dechlorering vindt plaats in minder dan een uur (0,1 mM chloorfenolen, 1 mM Fe en 2,5 mM H_2O_2). Toepassing van ultraviolette straling (golflengte $> 300 \text{ nm}$) versnelt het oxydatieproces door het versnellen van het ijzerkatalytisch proces (Pignatello 1992).

Fotokatalytische oxydatie

Fotokatalytische oxydatie (0,2 g/l Degussa P25 titaandioxyde en een 450 W Xenon lamp; 330 - 370 nm filter) van 47 μM pentachloorfenol (pH 5) verlaagt de concentratie binnen 15 minuten tot 24 μM en binnen 90 minuten tot 2 μM (Mills 1993).

De fotokatalytische oxydatie van chloorfenolen lijkt onafhankelijk van de initiële pH, omdat door dechlorering de zuurgraad van alle oplossingen snel daalt. Tevens blijkt dat de optimale katalysatorsuspensie voor chloorfenolen circa 3 g/l is. De vorming van chloride zorgt voor een vertraging van de oxydatie. Dit komt doordat chloride gevormde radicalen kan desactiveren. Uit experimenten onder gelijke condities blijkt dat de initiële reactiesnelheid voor alle mono-, di- en trichloorfenolen vrijwel gelijk is. De initiële reactiesnelheid voor pentachloorfenol is circa 4 maal zo hoog. De mineralisatiesnelheid verschilt echter wel sterk en is afhankelijk van het aantal gesubstitueerde chlooratomen. Hoe meer gesubstitueerde chlooratomen des te eerder wordt de reactie vertraagd (Tseng 1991).

Reactieproducten

Tijdens ozonisatie zijn vele reactieproducten waargenomen. Naast dihydroxy-dichloor of -monochloorbenzeen, meervoudige hydroxybenzenen en ver-

scheidenen carbonzuren, zijn ook kleine hoeveelheden isomeerprodukten geanalyseerd. Deze isomeerprodukten zijn gevormd door dimeren van twee aromatische ringen met één of twee zuurstofbruggen. Deze dimeren kunnen ook verder gaan en grotere polymeren vormen die onoplosbaar in water zijn. Deze polymeren kunnen ook nog één of meerdere chlooratomen bevatten (Duguet 1986 en Duguet 1987). De vorming van polymeren lijkt er op te wijzen dat in het reactiemechanisme meerdere radicalen zijn betrokken.

Als tussen- en eindprodukten zijn ook multichloorhydroquinonen, chlooranilen, acetaten en formaten gevonden.

II.3.5 Chloorbenzenen

Over de chemische oxydatie van chloorbenzenen is in de literatuur relatief weinig informatie gevonden. Ook voor deze informatie geldt dat het is verkregen met laboratoriumonderzoek.

Ozonisatie

Over ozonisatie van chloorbenzenen is in de literatuur, ten opzichte van de overige chemische oxydatietechnieken, weinig informatie gevonden.

Uit de literatuur blijkt dat de oxydatie van monochloorbenzeen, 1,4-dichloorbenzeen en 1,2,4-trichloorbenzeen (0,05 - 0,8 mM; pH = 2) plaatsvindt met een reactiesnelheidsconstante van gelijke orde ($0,75 - 3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Tijdens de bepaling is butanol toegevoegd om alle mogelijk radicaalvorming tegen te gaan. In vergelijking met andere, gesubstitueerde aromaten (chloorfenolen, xylenen, en dergelijke) is de oxydatie van chloorbenzeen een factor 10 - 1000 lager (Hoigne 1983).

Waterstofperoxyde

Tijdens de oxydatie van 0,2 mM monochloorbenzeen met waterstofperoxyde (7 mol/mol chloorbenzeen) blijkt dat de halfwaardetijd bij pH 6,8 circa 28 minuten is. Zodra ultraviolette straling wordt toegepast, wordt de halfwaarde tijd tot 10 minuten teruggebracht. Ten opzichte van chloorfenolen is de oxydatie van chloorbenzenen veel langzamer (Sundstrom 1989). Monochloorbenzeen (1,6 mM) wordt met waterstofperoxyde (5 mM/uur) en Fe^{2+} (5 mM) in 20 minuten teruggebracht tot 0,8 mM en na 80 minuten zelfs tot 0,05 mM. De optimale pH is 2 - 3; deze pH wordt volledig bepaald door het Fe^{2+} - Fe^{3+} -mechanisme (Sedlak 1991). De oxydatiesnelheidsconstante van monochloorbenzeen en o-, p- en m-dichloorbenzenen lijkt dezelfde orde van grootte te hebben als waterstofperoxyde met ultraviolette straling wordt toegepast. Deze oxydaties zijn onafhankelijk van de initiële pH-waarden 3,5 - 11 (Kochany 1992).

Verkenning van de mogelijkheden van gecombineerde biologisch-fysisch/chemische behandeling van afvalwater gericht op de afbraak van xenobiotica (IMB 93018)

Fotokatalytische oxydatie

Over fotokatalytische oxydatie van chloorbenzenen is in de literatuur weinig informatie gevonden.

Monochloorbenzeen (70 mg/l) kan door fotokatalytische oxydatie (1 g/l titaandioxyde, 15 W ultraviolette straling 300 - 400 nm, 640 ml reactievloeistof) in 180 minuten tot 50 mg/l worden teruggebracht (Ollis 1984).

Oxydatieprodukten

Voor alle chemische oxydatietechnieken lijkt de substitutiestap van een hydroxyde aan de aromatische ring de eerste stap in het reactiemechanisme te zijn (Sedlak 1991). Voor ozon en waterstofperoxyde wordt dat veroorzaakt door een aanval van een hydroxylradicaal; voor fotokatalyse lijkt dit te worden veroorzaakt door het activeren van de aromatische ring zelf (Ollis 1984).

Na de vorming van de chloorfenolen vindt hetzelfde reactiemechanisme als bij de chloorfenolen plaats. Als eindprodukt zijn ook enige PCB's aangetroffen (tot 0,2% produktopbrengst).

II.4 Conclusies

Uit de literatuur blijkt dat de oxydatie van de geselecteerde, xenobiotische stoffen chemisch partieel kunnen worden geoxydeerd. Deze partiële oxydatie zal echter alleen optimaal kunnen plaatsvinden als de biologisch goed afbreekbare stoffen uit het afvalwater zijn verwijderd. Zonder voorafgaande verwijdering van deze stoffen zal het chemicaliën- en energieverbruik veel te hoog zijn om deze technieken economisch rendabel te kunnen toepassen.

Aan de hand van de literatuur kunnen ook enkele van de behandelde technieken vooraf worden geschrapt. Fotokatalytische oxydatie is een efficiënte techniek, zeker omdat hiermee snel verbindingen gedechloriseerd kunnen worden. Fotokatalytische oxydatie heeft zich echter nog niet in de praktijk bewezen om op grote schaal industrieel afvalwater te kunnen behandelen. Mede vanwege de diversiteit van verbindingen in het industriële afvalwater ('end of pipe'-afvalwater) zal vervuiling van het katalysatoroppervlak en deactivering van de katalysator snel kunnen plaatsvinden.

De combinatie van waterstofperoxyde met het Fentons reagens (Fe^{2+}) is voor industrieel afvalwater ook niet toepasbaar. Het Fentons reagens werkt optimaal bij pH 2 - 3; een pH die voor industrieel afvalwater heel laag is. Het Fentons reagens werkt niet meer bij pH > 5, omdat dan ijzerhydroxyde zal neerslaan. Bovendien zal het reactiemechanisme voor de katalyse van Fe^{2+} - Fe^{3+} snel verstoord worden door de vele aanwezige stoffen in het industrieel afvalwater.

Toepassing van waterstofperoxyde en ozon lijkt heel goed mogelijk. Waterstofperoxyde zal echter voor de oxydatie van de xenobiotische stoffen altijd moeten worden gecombineerd met ultraviolette straling, omdat waterstofperoxyde sec niet krachtig genoeg is als oxydator. Ozon lijkt zonder ultraviolette straling wel goed toepasbaar,

maar door het combineren met ultraviolette straling zal de verblijftijd van de xenobiotische stoffen in de chemische oxydatiesystemen sterk verminderd worden.

De oxydatie van de chloorfenolen en chloorbenzenen lijken goed mogelijk met chemische oxydatie. De oxydatie van PAK-stoffen vereist eigenlijk altijd ultraviolette straling. Zonder ultraviolette straling worden enkele PAK-stoffen nauwelijks geoxydeerd. De positieve bijdrage van de ultraviolette straling wordt veroorzaakt door de gevoeligheid van PAK-stoffen voor ultraviolette straling en de optredende auto-oxydatie van PAK-stoffen. De oxydatie van de PCB's verloopt het snelst in combinatie met ultraviolette straling. Het versnellen van de oxydatie van PCB's wordt veroorzaakt door de agressievere oxydatie door het hydroxylradicaal.