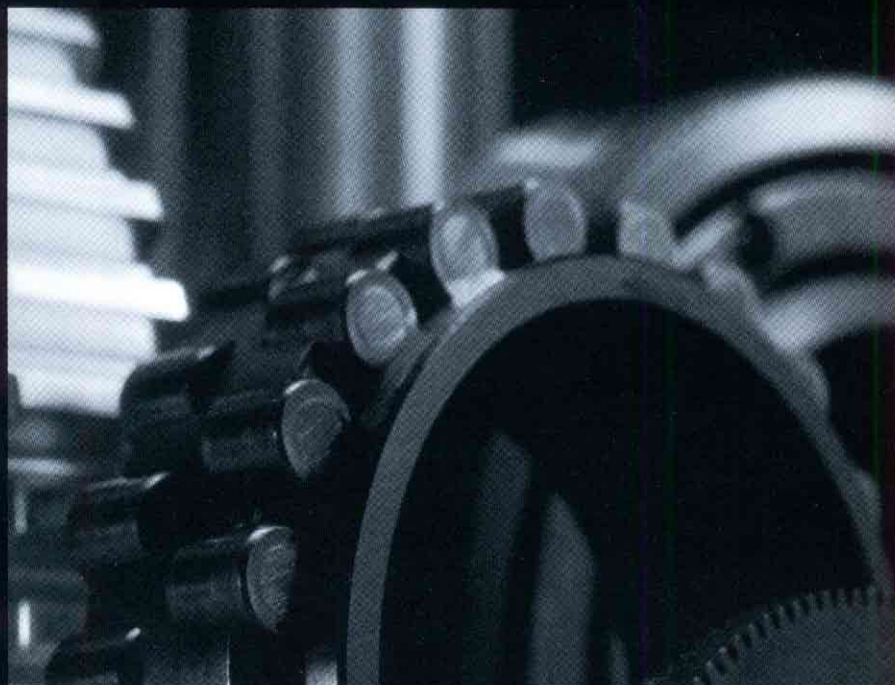


procesbeschrijvingen
industrie



Ministerie van Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer



Ministerie van Verkeer en Waterstaat
Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

RIZA



RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE



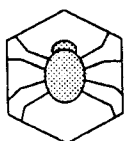
Productie van
chloor



spin

Samenwerkingsproject
Procesbeschrijvingen
Industrie Nederland

PRODUKTIE VAN CHLOOR



Samenwerkingsproject
Procesbeschrijvingen
Industrie
Nederland

RIVM (rapportnr. 773006144), RIZA (notanr. 92.003/44) en DGM

Auteur : H. Booij (RIVM/LAE)

Basisjaar : 1990

Datum publikatie : ~~maart~~ 1993

AKTobu

INHOUD

1. Beschrijving bedrijfstak	1
2. Procesbeschrijving en bronnen van emissies	1
3. Emissies en afval	3
4. Energifactoren	6
5. Bestaande mogelijkheden voor emissiebeperking en energiebesparing	7
6. Onderzoek naar schone processen	7
7. Normstelling en vergunningssituatie	7
8. Referenties	8

Er zijn in Nederland vijf bedrijven waar chloor en alkali geproduceerd wordt (SBI 29.4), AKZO (3), General Electric (G.E.) in Bergen op Zoom en Solvay in Linne-Herten.

Tabel 1.1. Producties van de verschillende bedrijven (kton/j)

Lokaties	Chloor	Loog	Waterstofgas
AKZO Hengelo	70	80	2
AKZO Rotterdam	250	280	7
AKZO Delfzijl	140	160	4
Solvay	140	160	4
General electric	40	43,5	1,3
Totaal	640	723,5	18,3

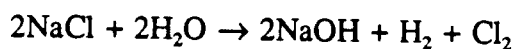
Voor AKZO-Rotterdam loopt een aanvraag om de productie te verhogen naar 350.000 ton (d.d. 7 oktober 1991).

Tabel 1.2. Producties per proces (kton/j)

Proces	Productie		
	Chloor	Loog	Waterstofgas
Kwik elektrolyse	210	240	6
Diafragma proces	140	160	4
Membraan proces	290	314	7,8

2. PROCESBESCHRIJVING EN BRONNEN VAN EMISSIES

Chloor en alkali worden verkregen door elektrolyse van keukenzout (NaCl). De volgende reactie vindt dan plaats:



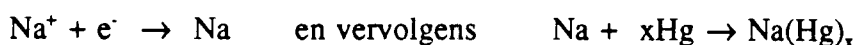
Deze elektrolyse kan op de volgende manieren worden uitgevoerd:

- kwikelektrolyse (Solvay en AKZO-Hengelo);
- diafragma proces (AKZO-Delfzijl);
- membraan proces (AKZO-Rotterdam en General Electric)

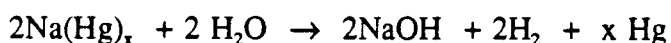
Het verschil tussen deze processen zit in de scheiding van de anode- en de kathodevloei-stof. Bij de kwikelektrolyse vindt deze scheiding plaats met behulp van kwik en bij de andere twee methodes worden de elektroden door een diafragma of een membraan gescheiden.

2.1. Het kwikcel-elektrolyseproces

Bij het kwikcel-elektrolyseproces is eigenlijk sprake van twee cellen. Door de primaire elektrolysecel stroomt een verzadigde NaCl-oplossing (ongeveer 25% en bereid uit vacuümzout) door een lange cel, die zich horizontaal boven de bodem bevindt. Over de bodem van deze cel stroomt langzaam de kwik-kathode. Als er stroom door de cel geleid wordt, ontleedt het NaCl, waarbij chloorgas ontstaat aan de anode en natrium aan de kathode. Het chloorgas dat bij de anode vrij komt wordt afgevoerd en gezuiverd. Natrium vormt met kwik aan de oppervlakte van de kwikelektrode onmiddellijk een amalgaam en dit voorkomt de reactie met water, waarbij NaOH en waterstofgas zou ontstaan. In de kwikkathode ontstaat een lage concentratie amalgaam $[\text{Na}(\text{Hg})_x]$, van 0,25 - 0,50 gew.% natrium, volgens:



Het amalgaam vloeit onderuit de cel naar de ontledingscel. In deze cel wordt het natrium-amalgaam met water ontleed volgens onderstaande reactie:



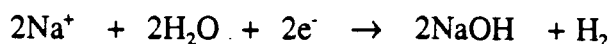
Het gevormde kwik wordt naar de elektrolysecel gerecirculeerd. De toevoer van water naar de ontledingscel wordt zodanig ingesteld dat het gevormde natronloog de gewenste sterkte heeft. Er wordt 30- en 50%-ige NaOH geproduceerd.

Het chloorgas, waterstofgas en de loog ondergaan een aantal zuiveringsstappen om te voldoen aan de gestelde eisen. Het chloorgas wordt gekoeld, gedroogd met behulp van zwavelzuur en vloeibaar gemaakt. De loog wordt ontkwikt door middel van filtratie en het waterstofgas wordt gekoeld, ontkwikt en afhankelijk van de toepassing gedeeltelijk gecompriëerd.

Bij het proces ontstaan kwikverliezen via de ventilatielucht van de cellenzaal. Tevens treedt er verontreiniging op van apparatuur; deze wordt na gebruik naar speciale deponie's afgevoerd. Het afvalwater wordt ontkwikt door adsorptie aan een ionenwisselaar. Vervolgens wordt het kwik teruggewonnen. De producten natronloog en waterstof worden ook ontkwikt, waarbij het kwik wordt teruggewonnen of afgevoerd als kwikhoudend afval naar een speciale deponie. Een voordeel van dit proces is dat er zeer zuivere loog wordt verkregen.

2.2. Diafragmaproces

In de diafragma-elektrolyse worden de elektrolyten gescheiden door een chemisch zeer bestendig diafragma van asbest. De pekkel, ondergronds gewonnen door oplossen van steenzout in water, wordt na zuivering in de anoderuimte gebracht en passeert het diafragma naar de kathoderuimte. Het diafragma is nodig om het chloor gescheiden te houden van loog en waterstofgas, anders zou in eerste instantie natriumhypochloriet en later natriumchloraat ontstaan. Uit de kathoderuimte komt waterstof en een oplossing van natronloog in pekkel volgens:



Deze oplossing kan dienen voor de bereiding van soda. Ook kan door het verdampen van water het zout uitgekristalliseerd worden, maar er blijft dan wel natronloog met zout achter en geen zuiver natronloog.

Het asbest is gebonden aan kunststof. Het diafragma moet regelmatig worden vernieuwd, hierbij moeten werknemers met asbest werken en dit asbest komt als afval vrij. Ook komt bij het dagelijks reinigen van de kathode vast asbest vrij.

2.3. Membraanproces

De membraantechnologie is de nieuwste ontwikkeling bij de chlooralkaliproductie. De opstelling bij dit proces is vergelijkbaar met die van het diafragma proces, met dit verschil dat de barrière tussen de elektrodes wordt gevormd door een ionenuitwisselend membraan. Hierdoor passeren voornamelijk natrium-ionen en water het membraan. Er diffunderen echter ook OH-ionen door het membraan. Deze ionen zijn ongewenst en worden geneutraliseerd door zoutzuur toe te voegen. De scheiding met behulp van een membraan heeft tot gevolg dat de sterkte van de gevormde loog niet tijdens de vorming beïnvloed kan worden. De sterkte van de loog ligt normaliter rond de 20 gew.%. Dit heeft als gevolg dat het moet worden ingedampt. Hiervoor wordt een deel van de warmte afkomstig van de recirculatiestroom gebruikt en het overige deel is afkomstig van stoom. Na de indamping vindt door middel van grafiet-filtratie ontijzering plaats. Het gevormde chloorgas wordt gekoeld, gedroogd met behulp van zwavelzuur en gecomprimeerd. Het waterstofgas ondergaat een wassing met water om de natronloog te verwijderen, daarna wordt het gedroogd, gekoeld en gecomprimeerd. Soms wordt het waterstofgas gebruikt als energiebron voor de opwekking van stoom.

Belangrijke voordelen van de membraantechnologie zijn:

- het proces kost minder energie dan de beide andere processen;
- zowel chloor als natronloog zijn erg zuiver;
- er worden geen milieubelastende stoffen gebruikt, zoals kwik en asbest.

Een nadeel is dat de investeringskosten van het systeem erg hoog zijn, zodat het niet aantrekkelijk is om alle huidige systemen te vervangen voordat ze technisch zijn afgeschreven (Opstal, 1991).

3. EMISSIES EN AFVAL

3.1. Emissies naar lucht en water

De emissies naar lucht ontstaan door de afvoer van lucht, waarin zich chloorgas bevindt. Deze gassen worden in een zogenaamde chloorvernietigingsinstallatie gewassen met een natronloogoplossing, waarbij het aanwezige chloor reageert tot hypochloriet. Hierna wordt de lucht, die nog ca. 6 mg/m³ aan chloor bevat, afgevoerd naar de atmosfeer.

De zuivering van chloorgas vindt plaats door vloeibaarmaking. Deze vloeibaarmaking kan plaats vinden door middel van diepkoeling en compressie/condensatie (AKZO-Hengelo en Rotterdam) of absorptie/distillatie (AKZO-Delfzijl). Bij dit laatste proces wordt tetra

gebruikt als absorptiemiddel. De hierbij optredende verliezen veroorzaken de emissies van tetra naar de lucht (Stam).

De emissie naar (oppervlakte)water is afhankelijk van de gebruikte produktietechniek. In alle gevallen zullen er echter zouten, actief chloor en loog in het afvalwater zitten. Hiernaast wordt er ook warmte via het koelwater geloosd. Bromide zit van nature in pekels. Br^- wordt in aanwezigheid van Cl_2 kwantitatief omgezet in broom. Broom reageert analoog aan chloor, voor een deel wordt het omgezet in bromaat (BrO_3^-). Hiernaast geeft de combinatie Cl_2/Br_2 in aanwezigheid van een C-bron (b.v. algen) aanleiding tot vorming van trihalomethanen. De mate van vorming is momenteel in onderzoek. Het diafragma-elektrolysebedrijf is om deze reden voorzien van een ontbrominginstallatie, waar het verzamelde chloor en broom wordt omgezet in chloraat en bromaat. In het geval van kwikelektrolyse is het afvalwater, bestaande uit procesafvalwater, spoel-, schrob- en hemelwater, verontreinigd met metallisch en ionoog kwik. Voor deze beide vormen zijn verwijderingstechnieken beschikbaar.

Bij de membraanelektrolyse dient het ijzer, afkomstig van de kathode, verwijderd te worden door middel van een elektrochemisch proces. Bij het spoelen ontstaat afvalwater dat geloosd wordt. De chloorfluormethaanemissies ontstaan door verdamping van de koelvloeistoffen uit de koelinstallaties.

Het spoel en schrobwater wordt altijd direct geloosd. Bij AKZO-Hengelo en Solvay (Herten), wordt het water eerst ontkwikt. Het procesafvalwater van AKZO-Delfzijl wordt direct geloosd. AKZO-Hengelo lost via de communale waterzuivering en de overigen hebben een eigen waterzuiveringsinstallatie.

Voor al deze processen geldt dat er sprake is van een warmte-emissie. Dit wordt vooral veroorzaakt door het lozen van koelwater. Dit kan, vooral indien de lozing op een naar verhouding klein water plaatsvindt, aanleiding zijn voor het plaatsen van koeltorens of luchtkoelers.

De emissiefactoren zijn berekend aan de hand van de waarden zoals die in de emissieregistratie gegeven werden, of ze zijn afkomstig uit informatie die de betreffende bedrijven geleverd hebben. Er is aangenomen dat de emissiefactoren van het membraanelektrolysebedrijven van AKZO en General Electrics hetzelfde zijn.

In tabel 3.1. zijn de emissies (ton/jaar) en emissiefactoren (g/ton Cl_2) naar water en lucht weergegeven, behorende bij het membraanproces (AKZO, General Electrics).

Tabel 3.2. geeft de emissies (ton/jaar) en bijbehorende emissiefactoren (g/ton Cl_2) naar water en lucht weer van het kwikelektrolyseproces van AKZO en tabel 3.3. de emissies (ton/jaar) en emissiefactoren (g/ton Cl_2) van het diafragmaproces van AKZO.

In tabel 3.4. zijn tenslotte de emissies (ton/jaar) en emissiefactoren (g/ton Cl_2) naar water en lucht van het kwikelektrolyseproces van Solvay weergegeven.

Tabel 3.1. Emissiefactoren (g/ton Cl_2) en emissies (ton/jaar) behorende bij het membraanproces van AKZO en General Electrics

Stoffen	Emissiefactoren		Emissies	
	water	lucht	water	lucht
Cl_2	0,6	1,6	0,17	0,46
Dichloormonofluormethaan	-	17,5	-	5,08
H_2	-	1.200	-	348

Tabel 3.2. Emissiefactoren (g/ton Cl_2) en emissies (ton/jaar) behorende bij het kwikcelektrolyseproces van AKZO

Stoffen	Emissiefactoren		Emissies	
	water	lucht	water	lucht
Cl_2	4	1,3	0,28	< 0,1
H_2	-	100	-	7
Hg	0,1	2	0,007	0,14

Tabel 3.3. Emissiefactoren (g/ton Cl_2) en emissies (ton/jaar) behorende bij het diafragma proces van AKZO

Stoffen	Emissiefactoren		Emissies	
	water	lucht	water	lucht
Asbest	26	-	3,64	-
Br_2	7,6	-	1,06	-
Cl_2	380	1,3	53,2	0,18
Dichloormonofluormethaan	-	17	-	2,38
$EOCl$	0,8	-	0,11	-
H_2	-	1.000	-	140
Tetrachloormethaan	-	6	-	0,84

¹⁾ extraheerbare organische chloorverbindingen

De hoge emissie van chloor bij het diafragma proces van AKZO wordt veroorzaakt door condensaten die niet gebruikt kunnen worden voor het oplossen van vacuümzout (omdat er pekkel wordt gebruikt) of voor het verdunnen van natronloog ten behoeve van de bleekloogproductie, omdat er geen bleekloog geproduceerd wordt bij het diafragma proces van AKZO Delfzijl.

Tabel 3.4. Emissiefactoren (g/ton geproduceerd chloor) en emissies (ton/j) behorende bij het kwikcelektrolyseproces van Solvay

Stoffen	Emissiefactoren		Emissies	
	water	lucht	water	lucht
Cl ₂	1,3	51,5	0,18	7,21
EOCl	0,5	-	0,07	-
Hg	0,3	4,6	0,04	0,64
Methyleenchloride ¹⁾	-	37	-	5,18

1) koelvloeistof

De emissie van Cl₂, veroorzaakt door ongevallen, lekkages en dergelijke, wordt geschat op 0,5 ton per jaar (Booij, 1992).

3.2. Afval

De vaste afvalstroom bij de chloorproductie is niet nauwkeurig bekend.

Wel is bekend dat bij het vernieuwen van diafragma's gemiddeld 60 kg asbest per dag in de goot terecht komt die de spoelplaats omringt. In deze goot vindt een grove scheiding plaats, doordat de bodem uit zeefplaten bestaat. 10 kg spoelt door de roosters naar het riool, waar het merendeel vast gaat zitten en periodiek verwijderd wordt. De rest laat men ontwateren en dit wordt uiteindelijk afgevoerd naar de gemeentelijke stortplaats. Het gaat hier dus om 22 ton vast afval per jaar (vergunningaanvraag). Restanten uit het verleden, of actuele sloop, worden als kwikhoudend afval afgevoerd. Het proces opereert op dit moment structureel met minder dan 1 kg kwik per jaar in vast afval.

4. ENERGIEFACTOREN

In tabel 4.1. is de benodigde energie voor de chloorproductie opgenomen (Tiemersma, 1984).

Tabel 4.1. Energiefactoren bij de chloorproductie (kWh/ton geproduceerd chloor)

AKZO-Hengelo	3.300
AKZO-Rotterdam	3.000 ¹⁾
AKZO-Delfzijl	3.000 ¹⁾
Solvay	3.200
General Electric	3.100

1) de benodigde stoom voor het produceren van het zout is hier buiten beschouwing gelaten

5. BESTAANDE MOGELIJKHEDEN VOOR EMISSIEBEPERKING EN ENERGIE-BESPARING

Uit voorgaande tabellen blijkt dat bij de produktie van chloor met behulp van het membraanelektrolyseproces minder schadelijke stoffen naar het milieu worden geëmitteerd dan bij de andere processen. Als emissiebeperkende maatregel is de vervanging van de andere processen door het membraanelektrolyseproces dan ook een belangrijke optie.

6. ONDERZOEK NAAR SCHONE PROCESSEN

Bij het onderzoek naar schone processen is geen ander dan de nu toegepaste processen naar voren gekomen. Uit de voorgaande tabellen met emissiefactoren kan wel afgelezen worden dat bij het membraanelektrolyseproces minder milieubelastende stoffen in het milieu terecht komen.

7. NORMSTELLING EN VERGUNNINGSSITUATIE

In de N.E.R. (Nederlandse Emissie Richtlijnen) wordt het volgende gesteld:
Nieuwe installaties voor de produktie van chloor mogen niet gebaseerd zijn op het alkalichloride/amalgaamprocédé. Bestaande installaties moeten voor het jaar 2010 zijn omgeschakeld op een kwikvrij proces.

Kwik

Voor bestaande installaties, die sinds 1972 gevestigd zijn, mag de emissie niet meer dan 1,5 g kwik/ton geproduceerd chloor bedragen.

De totale emissie van kwik naar de atmosfeer mag niet meer dan 2,0 g kwik/ton geproduceerd chloor bedragen, vanaf 1 januari 1997.

Chloor

De emissieconcentratie van chloorgas mag maximaal 6mg/m³ bedragen.

8. REFERENTIES

AKZO (1987)

Milieuzorg

AKZO

Chloor en de samenleving

Berends, W. en D. Stoppelenburg (1990)

Van keukenzout tot gifcocktail. September 1990

Kirk-Othmer

Encyclopa of chemical Technology

Opstal, M. van

Zout niet alleen in het eten. Chemisch magazine, feb. 1991 a. G.

Persoonlijke mededeling

Tiemersma, D.N.(1984)

Anorganische Basischemicalieën. Scriptie in het kader van het hoofdvak anorganische chemie, Vrije Universiteit Amsterdam