



Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

RIZA Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling

# Hoe omgaan met actief chloor in koelwater?

RIZA rapport 97.077  
ISBN 9036951240  
Auteur: Drs. R.P.M. Berbee  
Afdeling EMP

RIZA  
Lelystad, Oktober 1997



---

# Inhoudsopgave

.....

Samenvatting 5

Summary 7

1 Inleiding 17

2 Koelwaterlozingen en gebruikte oxidatieve biociden 13

2.1 Aangroei problemen in koelsystemen 13

2.2 Gebruikte oxidatieve middelen 14

2.2.1 Wijze van dosering van oxidatieve biociden 14

3 Gehanteerde 'actief chloor' terminologie 17

4 Chemische processen in koelwater 19

4.1 Chemische reacties in het koelwater 19

4.2 Relatie opbouw koelsysteem en chloordosering 22

4.2.1 Doorstroom koelsystemen 22

4.2.2 Circulatie-koelsystemen 23

5 Milieueigenschappen geloosde stoffen 25

6 Analytische aspecten 27

6.1 Analytische technieken voor bepaling van actief halogeen 27

6.2 Indirecte monitoringtechnieken 27

7 De tien meest gestelde vragen bij chloreren van koelwater 29

8 Referenties 35

.....

## Bijlagen

1 Chloreren van koelwater (achtergronden) 39

2 Milieuchemische eigenschappen geloosde verbindingen 47

2.1 Toxiciteit 47

2.2 Afbreekbaarheid van gevormde verbindingen 47

3 Gebruik bromide/chloorbleekloog in recirculatiekoelsystemen 49



---

# Samenvatting

---

Chloorbleekloog is veruit het meest gebruikte biocide in koelwater. Het gebruik hiervan leidt tot de vorming en lozing van een grote vracht van verschillende gehalogeneerde microverontreinigingen. In het kader van de voorbereiding van het Beleidsplan niet-landbouwbestrijdingsmiddelen [Ministerie van VROM, 1996] is met de industrie daarom afgesproken om het gebruik van biociden in koelwater, waaronder ook chloorbleekloog terug te brengen. Een en ander zal via de Wvo-vergunningverlening en het doelgroepenoverleg gestalte dienen te krijgen.

Deze nota beoogt een handreiking te zijn naar Wvo-vergunningverleners en bedrijven hoe tot een reductie van het chloorbleekloog-verbruik te kunnen komen. De ingewikkelde chemische en procesmatige aspecten die spelen bij het chloreren van koelwater zijn in deze nota uitgewerkt. Daarbij is gebruik gemaakt van allerlei gegevens over het chloreren van doorstroomkoelsystemen en open circulatiekoelsystemen in Nederland.

Enkele opvallende zaken die naar voren zijn gekomen:

- Alhoewel chloor in de vorm van chloorbleekloog wordt toegevoegd blijkt dat heel vaak juist gebromeerde nevenverontreinigingen worden gevormd. Dit komt in hoofdzaak door sporen 'bromide' die van 'nature' in het gebruikte zoete, zoute of brakke koelwater voorkomen. Met name voor het zoete oppervlaktewater is dit verrassend.
- Haloformen, ook wel trihalomethanen genoemd, is de groep van organische microverontreinigingen die meestal in de hoogste gehalten in het geloosde koelwater aanwezig blijkt te zijn. De zwarte lijst stof chloroform behoort hiertoe. Daarnaast wordt nog een groot aantal andere gehalogeneerde microverontreinigingen geloosd.
- Een vergelijking met bekende emissies van trihalomethanen via 'regulier' afvalwater maakt duidelijk dat van de antropogene bronnen gechloroerd koelwater veruit de grootste bron van dit soort stoffen is. Koelwater is een duidelijk grotere bron van dit soort stoffen dan de reguliere procesafvalwaterstromen.
- Chloorbleekloog bevat sporen van de verdacht carcinogene stof bromaat (34-37 mg/kg chloorbleekloog). Dit leidt tot een lozing van enkele honderden kilogrammen bromaat/jr. Het blijkt slechts in theorie mogelijk om bromaat-armere bleekloog te produceren.
- Naast allerlei chemische reacties blijken ook procesmatige aspecten erg belangrijk te zijn. De praktijk wijst uit dat bij vergelijkbaar koelwater een langere verblijftijd in een doorstroomkoelsysteem het nodig kan maken dat bij de inlaat meer chloor gedoseerd moet worden. Dit kan een verklaring zijn dat bij sommige electriciteitcentrales volstaan kan worden met een lagere chloordosering dan bij industriële koelwatersystemen.
- Overdaad schaadt. Dit geldt zeker bij het chloreren van koelwater. Overmatig doseren van chloorbleekloog leidt tot een sterke toename van de vorming van gehalogeneerde microverontreinigingen. Overmatig doseren kan komen door slechte procesbeheersing, maar ook doordat proceslekkages plaatsvinden. Het beleid moet er op gericht zijn om primair het gebruik van chloorbleekloog terug te dringen. Dit echter in samenhang met een technisch en milieukundig gezien redelijk aanvaardbaar gehalte van bleekloog in het effluent.

- 
- De kennis over het gedrag van chloor maar ook andere biociden in open circulatiekoelsystemen blijkt slecht ontwikkeld. Nader onderzoek in de praktijk wordt daarom momenteel door het RIZA uitgevoerd.

Over de aanbevelingen, in dit rapport verwoord als antwoorden op veel gestelde vragen, bestaat in grote lijnen overeenstemming met het bedrijfsleven. De aanbevelingen zijn tot stand gekomen na een uitgebreide inhoudelijke discussie met industriële deskundigen (gebruikers en leveranciers van middelen) en vergunningverleners binnen Rijkswaterstaat.

Veruit de belangrijkste stuurparameter blijkt het gebruik van actief chloor. Door dit verbruik goed te reguleren kan worden bereikt dat de milieu-impact zo gering mogelijk is. Aanbevolen wordt dat individuele bedrijven voor zowel doorstroom- als recirculatiekoelsystemen een representatief referentie chloorbleekloogverbruik op jaarbasis vastleggen. Vervolgens kan daarop aansluitend tot een plan van aanpak worden gekomen, met daarin een goed gekwantificeerde reductie van het chloorbleekloog c.q. het biocidenverbruik. Ook alternatieve wijzen van aangroeibestrijding kunnen daarbij in beeld komen. Door middel van periodieke rapportages aan de overheid kan het biocideverbruik vervolgens worden gevolgd en het reductieprogramma zo nodig bijgestuurd.

In industriële doorstroomkoelsystemen kan met dit plan van aanpak worden gestreefd om over een periode van ongeveer drie tot vijf jaar ernaar toe te werken dat bedrijven een lozingseis van '0.1-0.2 mg vrij beschikbaar chloor/l. maximaal (FO)' realiseren. Deze lozingseisen hebben betrekking op perioden dat actief chloor voor aangroeibestrijding dient te worden gedoseerd. In specifieke gevallen kan ook gekozen worden voor ander-soortige maatwerk oplossingen ten aanzien van geschikte lozingseisen. Hoofddoelstelling blijft echter steeds het realiseren van een verantwoorde reductie van het chloorbleekloogverbruik.

Voor open circulatiekoelsystemen kan pas een goed onderbouwd advies t.a.v. de lozingseis voor actief chloor worden gegeven na afronding van het reeds genoemde onderzoek van het RIZA. Dit staat echter opzet en uitvoering van een optimalisatieprogramma niet in de weg.

---

# Summary

---

.....

In the Netherlands cooling water biocides belong to the groups of non agricultural biocides which are applied on the largest scale. In order to minimise adverse effects on the receiving environment industrial and governmental officials agreed on a plan for the reduction of the use of non agricultural biocides. This is described in the Dutch Policy Plan on non agricultural biocides. Optimisation of the use of biocides in cooling water is one of the key elements in this plan.

In this document the various technical backgrounds connected to the use of the most important cooling water biocide hypochlorite are described. On behalf of permit granting authorities and companies an approach is presented how to realise the reduction/optimisation of hypochlorite use in cooling water systems.

## Technical background

The use of hypochlorite in Dutch cooling water systems is estimated at 1800 tonnes  $\text{Cl}_2$ /annum. Furthermore on a considerable lower scale non oxidative biocides are in use (total volume 6 tonnes active ingredient/annum)<sup>1</sup>.

The addition of biocides to cooling systems is very important to control micro and macro fouling growth.

Hypochlorite is applied in cooling watersystems in power plants and in industry. In the cooling water systems of power plants (mostly once through) approximately 75% of the Dutch cooling water is consumed, the remaining 25% being applied in industry. The chlorine use in power plants however is relatively low. Due to measures taken in the past power plants realised already a considerable reduction of the use of active chlorine. Only 25% of the hypochlorite is consumed by power plants, the remaining 75% is applied in a number of industrial branches (chemical industry, refineries, base metal and so on). These data illustrate the higher usage of hypochlorite by industry. In order to achieve a reduction of biocide consumption especially effort directed on a reduction of the industrial use of hypochlorite is therefore important.

After addition of hypochlorite to cooling water numerous chemical reactions occur among them oxidation of organic and inorganic compounds present in the water, reaction with nitrogen containing compounds ( $\text{NH}_3$ -N, proteins) and side reactions leading to a variety of halogenated compounds (chloroform, chlorophenols and so on). Approximately one percent of the active halogen added to the cooling system is dominantly converted into haloforms (chloroform, bromoform, ...).

In practice the required dosage of hypochlorite varies strongly with the complexity of the system, the residence time and the pH and composition of the cooling water (fresh, brackish or salt water). In case of brackish or salt surface water due to the presence of traces of bromide instead of the

.....

<sup>1</sup> Non oxidative biocides are only applied in open circulating cooling systems, often in alternation with oxidative biocides.

---

chlorinated compounds the formation of the corresponding brominated compounds is dominating. The reason is the rapid conversion of active chlorine into active bromine. However, even at the low bromide concentrations in Dutch fresh surfacewater (100-200 µg/l) bromination appears to be an already relevant process.

It is generally accepted that especially at higher pH values (> 8) active bromine is a more active biocide than active chlorine. For this reason in open circulating cooling systems combinations of bromide and hypochlorite are more and more being applied.

In the Netherlands very often cooling water is not purified and is discharged directly into the surface water.

#### **Environmental aspects**

Especially the discharge of halogenated organic micro pollutants and the small excess of the highly toxic active halogen (HOCl/HOBr) are environmentally detrimental. The use of hypochlorite in cooling water appears to be the most important antropogenic source of discharge of haloforms (chloroform or bromoform) to Dutch surface water.

The formation of halogenated micro pollutants is more or less correlated to the dosage of active halogen to the system. The dosage is determined by the presence of all kinds of impurities (DOC, TOC, NH<sub>3</sub>-N ..... ) in the make up water. Furthermore process leakages often encountered in industrial cooling water systems result into an increase in the use of hypochlorite and through that into an increase of the emissions of halogenated micro pollutants. Also specific details of the cooling system are very important for the daily usage of hypochlorite. Dead spaces in the system leading to a non uniform flow pattern, the application of too low water velocities and a too rough interior of the system are basic elements for fouling problems, which in practice often necessitates a higher hypochlorite dosage.

#### **Dutch approach for reducing hypochlorite usage<sup>2</sup>**

After thorough discussions with various industrial experts in the field of cooling water the following stepwise approach was agreed for realising the reduction of hypochlorite use in cooling water systems.

##### *1) Develop reference on hypochlorite usage*

Based on experience over recent years and bought inn hypochlorite companies should develop a reference use. Thereby various factors such as composition of cooling water (NH<sub>3</sub>-N, DOC) and climatic effects should be taken into account.

##### *2) Reduction plan for open circulating and once through cooling systems*

Based on the reference hypochlorite usage a quantified reduction plan including a time table should be developed how the company will reduce the usage of hypochlorite. Also completely alternative fouling control methods can be considered in this stage for instance ozone and air cooling. In an english written document drafted by Kema a full picture is presented on the various biocide optimisation measures in both once through and open circulating systems [v. Donk, 1996].

.....  
2 A similar approach might also be chosen in case of minimisation of other types of cooling water biocides.



---

### 3) Hypochlorite limits

Once through cooling water systems<sup>3</sup>:

Within a period of three to five years the reduction plan in step 2 should result in realisation of discharge limits of 0.1-0.2 mg free chlorine/l as a maximum value in periods that chlorine is applied. In specific cases with regard to the discharge limits more specific tailor made solutions can be applied. Also in this step the primary goal still remains the reduction of hypochlorite usage.

Open circulating systems:

Currently a field investigation is carried out to characterise the biocide concentration and toxicity from the purge of open circulating systems. After reporting the results of this study effective discharge limits for free chlorine from these systems can be given. Nevertheless for open circulating cooling systems a plan for the reduction of the hypochlorite use can be developed already.

### 4) Results of the reduction plan

In order to evaluate the effectiveness of the biocide reduction programme companies should report periodically the used amounts of hypochlorite and the analytical data of the free chlorine measurements to the authorities. If necessary the reduction programme can be readjusted in debate between company and authorities.

.....  
3 For power plants and industrial cooling systems who already discharge less than the limits indicated this should not result in higher dosage and discharge of hypochlorite.



---

# 1 Inleiding

---

Ter voorkoming van aangroei in koelsystemen wordt in Nederland het koelwater vaak gechloreerd. Met een jaarlijks verbruik van ca. 1800 ton  $\text{Cl}_2$ /jr is chloorbleekloog veruit het meest gebruikte biocide in koelwater [Bloemkolk, 1995]. Dit verbruik is aanzienlijk en komt overeen met 38% van het totale Nederlandse gebruik van chloorbleekloog [VROM, 1996; Rijs, 1997]<sup>4</sup>.

In de afgelopen tijd heeft zich een aantal ontwikkelingen voorgedaan met betrekking tot chloorbleekloog als koelwaterbiocide.

- Er is een trend ingezet gericht op de vermindering van de omvang van het gebruik van actief chloor in koelwater. Aanleiding hiervoor is het beleidsplan niet landbouw bestrijdingsmiddelen [VROM, 1996]. In dit plan wordt er gestreefd naar verbeteringen van de koelsystemen zelf, chloorvrije koelwaterbehandeling door thermische behandeling (thermo-shock) en optimalisatie van het chloorverbruik. Het achterliggende doel daarbij is voldoende bescherming van de koelsystemen en tegelijkertijd een zo beperkt mogelijke milieubelasting. Deze zaken hebben natuurlijk een nauwe relatie met de Wvo-vergunningverlening en de eisen voor actief chloor in deze vergunningen.
- Door het Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport is een toelating gegeven voor het gebruik van bromide in combinatie met chloorbleekloog in koelsystemen [VWS, 1996; Rijkse, 1996]. Hier ligt duidelijk ook een relatie met de Wvo-vergunningverlening.
- In de praktijk van vergunningverlening en handhaving blijken er geregeld onduidelijkheden op te treden rond de verschillende termen die worden gebruikt bij het gebruik van 'chloor' in koelwater. Daarbij moet worden gedacht aan begrippen als *vrij beschikbaar chloor*, *totaal chloor*, *rest-chloor*, *actief chloor*, *actief broom* etcetera.

Deze aspecten waren voor RIZA aanleiding om de onderwerpen 'chloreren van koelwater' en de relatie met de Wvo-vergunningverlening nader uit te werken.

Bij chloreren van koelwater is sprake van allerlei zeer ingewikkelde chemische processen, schadelijke eigenschappen van een groot aantal geloosde verbindingen, maar ook analytische aspecten. In dit document worden deze behandeld. In de bijlagen is een en ander, zo nodig ondersteund met meetgegevens uit de praktijk, diepgaander uitgewerkt.

Alvorens tot de definitieve rapportage te komen is over de inhoud van dit document uitvoerig van gedachten gewisseld met het bedrijfsleven, vergunningverleners van Rijkswaterstaat en de drinkwaterbedrijven.

---

<sup>4</sup> Andere 'waterige' chloorbleekloog toepassingen zijn huishoudens (1200 ton  $\text{Cl}_2$ /jr) en zwembaden (1800 ton  $\text{Cl}_2$ /jr).

---

Ten behoeve van de handhaving is door het RIZA eveneens een werkdocument opgesteld. Daarin is uitgebreid ingegaan op de handhavingstechnische en analytische aspecten bij het meten van actief chloor [Frintrop, 1996]. Beide rapportages zijn op elkaar afgestemd en zijn aanvullend ten opzichte van elkaar.

## 2 Koelwaterlozingen en gebruikte oxidatieve biociden

Bij lozingen van koelwater hebben we meestal te maken met een van de volgende situaties:

- doorstroom systeem (inname koelwater -> koelen -> lozen);
- circulatiekoelsysteem:  
 lozing spui rechtstreeks op oppervlaktewater;  
 lozing spui op AWZI of RWZI (spuilozingen kunnen zijn opgemengd met andere stromen).

Meestal wordt oppervlaktewater gebruikt als koelwaterbron (tabel 1). Op kleinere schaal wordt in de industrie ook wel gebruik gemaakt van drinkwater en grondwater. Het grondwaterverbruik neemt momenteel af door heffingen op de onttrekking van grondwater.

Tabel 1

Bronnen van koelwater miljoenen m<sup>3</sup>/jr [Bloemkolk, 1995].

	leidingwater	grondwater	oppervlaktewater
totaal	228	314	10652
industrie	222	253	2269
e-centrales	6	61	8383

### 2.1 Aangroei problemen in koelsystemen

In koelsystemen kan aangroei optreden optreden van macroorganismen (mosselen, oesters etcetera) en microorganismen (bacteriën, schimmels, gisten en algen). Het type organismen dat kan worden aangetroffen hangt uiteraard ten nauwste samen met de organismen die van nature voorkomen in het ingenomen zoete, brakke of zoute oppervlaktewater (zie voor een overzicht van de organismen 'v. Donk, 1996'). Bacteriegroei kan gepaard gaan met de vorming van biologisch slijm. Dit slijm bestaat voor het grootste deel uit door bacteriën afgescheiden polysachariden. Het geheel van polysacharides en bacteriën wordt biofilm genoemd [Characklis]. Door bedrijven wordt soms ervaren dat door een verbetering van de waterkwaliteit de mate van aangroei toeneemt en dat er ook sprake is van een grotere diversiteit aan organismen die worden aangetroffen.

De aangroei van organismen en vorming van biofilm in koelsystemen belemmert een optimale warmteoverdracht. Biociden moeten daarom worden toegevoegd om deze aangroei te beheersen en zo voldoende warmteoverdracht te garanderen, maar ook om beschadigingen van koelsystemen door bijv. sulfaatreducerende bacteriën te voorkomen.

In zowel doorstroomsystemen als recirculatiekoelsystemen wordt hiervoor meestal chloorbleekloog gebruikt. In recirculerende systemen worden daarnaast ook niet-oxidatieve biociden gebruikt (6 ton actieve stof/jr), soms in afwisseling met bleekloog [Baltus, 1996]. Oxidatief werkende middelen worden duidelijk op de grootste schaal toegepast in Nederlandse koelsystemen.

## 2.2 Gebruikte oxidatieve middelen

In tabel 2 is een overzicht opgenomen van de voornaamste oxidatief werkende biociden die als hulpstof worden toegevoegd aan Nederlandse koel-systemen.

Tabel 2

Gebruikte middelen op basis van actief chloor of actief broom in koelssystemen.

biocide	doorstroomsysteem	circ. systeem	opmerkingen
bleekloog	+	+	14-15% oplossing uitgedrukt als Cl <sub>2</sub>
NaBr/bleekloog	- <sup>1</sup>	+	molverhouding Br : Cl = 1 : 4
BCDMH <sup>2</sup>	-	+	BCDMH ontleedt in HOCl, HOBr en hydantoïne

<sup>1</sup> in zee- en brak koelwater is van 'nature' bromide aanwezig

<sup>2</sup> BCDMH: broomchloordimethylhydantoïne

Chloorbleekloog wordt het meest frequent gebruikt. Ook bromide in combinatie met chloorbleekloog wordt toegepast. In dat geval wordt hypochloriet/hypochlorig zuur omgezet naar hypobromiet/hypobromig zuur. Dit vloeit voort uit de plaats van deze oxidanten in de verdringsreeks (zie bijlage 1; tabel 9). Deze omzetting vindt heel snel plaats in brak en zout koelwater.

Het niet gedissocieerde hypochlorig zuur (HOCl) en hypobromig zuur (HOBr) blijken een sterkere aangroeiwerende werking te hebben dan het hypochloriet- (OCl<sup>-</sup>) en hypobromiet- ion (OBr<sup>-</sup>). Waarschijnlijk penetreren de ongeladen zuren makkelijker in organismen dan de ionen.

Door de ligging van het dissociatie evenwicht blijkt dat voor aangroeibestrijding bij wat hogere pH (8-9) de combinatie hypochloriet/bromide voordelen heeft boven hypochloriet alleen. Er is bij hogere pH van het koelwater relatief meer van het ongedissocieerde actievere HOBr aanwezig dan ongedissocieerd HOCl. Dit is gunstiger voor de aangroeibestrijding.

In de literatuur is de effectiviteit van de verschillende oxidanten en de invloed van de dissociatie-evenwichten uitgebreid beschreven [Jolley, 1981; v. Donk, 1996].

Andere oxidatieve biociden die incidenteler worden gebruikt zijn chloordioxide, ozon en perazijnzuur [v. Donk, 1996]. In Nederland worden de eerste ervaringen met ozon op dit moment opgedaan bij de Roca-centrale in Capelle aan de IJssel. Om het gebruik van ozon uit oogpunt van kosten en milieuhygiënisch gezien efficiënt te doen zijn is een hoge kwaliteit van het te gebruiken koelwater noodzakelijk. Voorbehandeling van het ingekomen water is daarom vaak nodig. Veel van de ozon wordt anders afgevangen door bijvoorbeeld aanwezige organische stof. In Duitsland zijn bij de firma Hoechst zeer positieve ervaringen opgedaan met het continu gebruik van ozon in circulatiekoelssystemen. Er werden minder nevenverontreinigingen aangetroffen dan bij behandeling van het koelwater met chloorbleekloog, of met chloorbleekloog in combinatie met bromide [Wasel-Nielen, 1997].

Doordat chloordioxide niet reageert met ammoniumstikstof kan het gebruik hiervan soms voordelen bieden boven chloorbleekloog. De ervaring in Nederland met chloordioxide is echter beperkt en was enigszins teleurstellend [v. Donk, 1996].

### 2.2.1. Wijze van dosering van oxidatieve biociden

Hierbij dient onderscheid te worden gemaakt tussen doorstroomsystemen en circulatiekoelssystemen. In Nederland wordt chloorbleekloog op verschil-

lende wijzen gedoseerd. Sommige bedrijven doen dit zeer geavanceerd (computer gestuurd), terwijl bij weer andere bedrijven dit relatief weinig aandacht krijgt.

In *doorstroomsystemen* wordt meestal alleen in het zomerseizoen chloor gedoseerd. Daarbij is de chloordosering ook afhankelijk of er al dan niet sprake is van broedval. In tabel 3 zijn drie voorbeelden opgenomen die zijn ontleend aan Wvo-vergunningdossiers.

bedrijf	wijze doseren	lozingseis <sup>1</sup>
Maasvlaktecentrale	- max. 2*/jr drie weken lang 24 uur/etm. tijdens broedval - max. 12 uur/etm. tijdens rest van het groeiseizoen - max. 1 uur/etm. buiten groei- seizoen	- TRO voor condensator < 0.5 mg/l - TRO voor condensator < 0.5 mg/l - TRO voor condensator < 4 mg/l
AVR	- dagelijks 70 kg chloor in één uur	TRO < 0.2 mg/l
Amercentrale <sup>2</sup>	afhankelijk van de eenheid: - max. 10 min/etm. chloreren - max. 10 min/etm. chloreren - bij voorkeur ook thermoshock	- TRO voor condensator < 1 mg/l - TRO < 2 mg/l

<sup>1</sup> TRO staat voor totaal rest oxidant

<sup>2</sup> chloreert het koelwater in principe niet meer

In open *circulatiekoelsystemen* worden biociden gedurende het gehele jaar toegepast. Meestal is sprake van shockdosering van biociden. Soms vindt echter ook continu dosering plaats op een lager gehalte-niveau. Voor processturing is continu doseren uiteraard het meest eenvoudig. Het is momenteel niet duidelijk bij welke vorm van dosering het minste chloor wordt verbruikt. In een onderzoek aan koelwater in een raffinaderij kon geen duidelijkheid worden verschaft of het chloorverbruik nu bij shock- of bij continu dosering op een lager niveau ligt [Holzwarth, 1984]. Paping (1990) en v. Donk (1996) claimen dat bij shockdosering sprake is van een beperkter chloorverbruik. De Werkgroep Waterbehandeling stelt dat in zijn algemeenheid bij continu chloreren sprake is van een lager verbruik dan bij schokdosering [N.C.C., 1997a]. Dit laatste stemt overeen met een praktijkcase in de staalindustrie. Daar werd in eerste instantie schokdosering toegepast en daarna continu chlorering. Dit leidde tot een reductie van het actief chloorverbruik met ruim 40% [Hoogovens, 1997].

De wijze van chloordosering lijkt dus relevant te zijn voor de omvang van het gebruik en hangt ook samen met de emissies van microverontreinigingen uit de koelsystemen. Volledige duidelijkheid in welke situatie nu meer of minder chloor wordt gebruikt is er nog niet.





### 3 Gehanteerde 'actief chloor' terminologie

In tabel 4 is een samenvatting opgenomen van de twee belangrijkste termen voor actief chloor: 'vrij beschikbaar chloor' en 'totaal beschikbaar chloor'. Deze tabel is overgenomen uit 'Frintrop, 1996'. Belangrijkste verschil is dat bij het gaan van 'vrij' naar 'totaal beschikbaar chloor' de chlooramines erbij komen.

term	synonym	compounds
free chlorine	free chlorine	active free chlorine elemental chlorine (Cl <sub>2</sub> ) hypochlorous acid (HOCl)
<i>vrij beschikbaar chloor</i>	<i>vrij chloor</i>	potential free chlorine hypochlorite (OCl <sup>-</sup> )
total chlorine	total residual chlorine	elemental chlorine hypochlorous acid hypochlorite chloramines
<i>totaal beschikbaar chloor</i>	<i>(totaal) rest chloor</i>	

Binnen de chemische procesindustrie wordt in plaats van 'vrij beschikbaar chloor/free chlorine' vaak gesproken over 'free oxidant' (afgekort FO). Voor totaal beschikbaar chloor wordt vaak 'total residual oxidant' gebruikt (TRO). Met name in de energieopwekkingssector wordt deze term vaak gebruikt. In het vervolg van deze nota zullen we deze afkortingen ook gebruiken.

In deze tabel ontbreekt de informatie over actief broom. Het is internationaal gebruik dat ook al wordt in feite actief broom gebruikt, er toch gesproken blijft worden over actief chloor. Voordeel is dat er op die wijze steeds op dezelfde referentie wordt teruggevallen. Het onderscheid maakt niet echt veel uit. Bij de analytische bepaling wordt er in feite toch een soort 'overall oxidatieve kracht' gemeten.

Belangrijk verschil is dat bij aangroeibestrijding met 'actief broom' bij de bepaling van 'FO' de eveneens zeer actieve broomamines worden meebeoordeld. Voor de chlooramines is dat niet het geval.

De analyseresultaten van zowel FO als TRO worden altijd uitgedrukt in 'mg Cl<sub>2</sub>/l'. Daarbij wordt altijd teruggerekend naar het chloorgas waaruit de FO is gevormd (Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O -> HCl + HOCl).

De feitelijke desinfecterende werking van bleekloog vindt plaats door HOCl. Dit kun je in theorie opgebouwd denken uit OH<sup>-</sup> en Cl<sup>+</sup>. De feitelijke desinfecterende werking wordt veroorzaakt door het aanwezige Cl<sup>+</sup>. Wat betekent dit?

Indien uit bijvoorbeeld een FO-bepaling 0.5 mg Cl<sub>2</sub>/l volgt, dat houdt dit in dat slechts 0.25 mg/l van het actieve Cl<sup>+</sup> aanwezig is. Het overige deel -0.25 mg- wordt gevormd door het inactieve chloride. Dat toch de FO-bepaling 0.5 mg/l aangeeft komt dus door het terugrekenen naar chloorgas. Voor een nadere toelichting hierop zie ook 'Frintrop, 1996'.



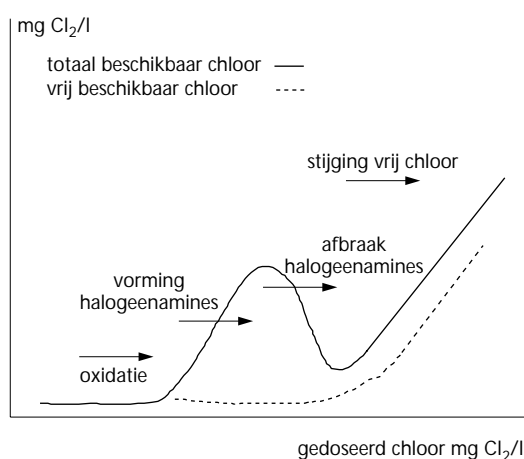
## 4 Chemische processen in koelwater

Bij het doseren van chloor aan koelwater treden allerlei ingewikkelde chemische reacties op. In welke mate deze reacties plaatsvinden hangt ten nauwste samen met de verblijftijden van het koelwater in het systeem, de temperatuur en de samenstelling van het koelwater. Ook de kwaliteit van het ingenomen water is van invloed. Onderscheid kan dus worden gemaakt in chemische en meer procesmatige aspecten. Op beide wordt nu ingegaan.

### 4.1 Chemische reacties in het koelwater

Bij het chloreren van koelwater treedt een zeer groot aantal chemische reacties op met allerlei stoffen die in het ingenomen oppervlaktewater aanwezig zijn. Daarbij speelt het fenomeen breekpuntschlorering een belangrijke rol (zie figuur 1).

Figuur 1  
Breekpuntscurve.



Breekpuntschlorering houdt in dat bij het doseren van chloor een groot deel door nevenprocessen wordt afgevangen. Pas na het breekpunt treedt een lineaire stijging op van het vrij beschikbaar chloor. Een vuistregel om de plaats van het breekpunt ongeveer aan te geven is de gewichtsverhouding tussen NH<sub>3</sub> in het ingenomen water en chloor. Deze bedraagt ongeveer 8 [Buckmann, 1994].

In bijlage 1 zijn de zeer ingewikkelde processen bij chlorering van zoet, brak en zout water verder uitgewerkt. Voor een toelichting hoe op een laboratorium een breekpunt kan worden bepaald wordt verwezen naar 'Holzwarth, 1984'. Door het uitvoeren van de daarin beschreven methodiek ontstaat veel inzicht in alle inns en outs die spelen bij het chloreren van koelwater.

Nu wordt een toelichting gegeven op de drie hoofdgroepen van reacties die spelen bij chloreren van koelwater.

---

a *Oxidatie* van eenvoudig te oxideren anorganische stoffen ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$  e.d.) en organische stoffen in het water.

Doordat de gehalten aan anorganische stoffen, de hoeveelheid TOC (totaal organisch koolstof) en DOC (opgelost organisch koolstof) in het ingenomen oppervlaktewater variëren in de tijd, is dit van invloed op de hoeveelheid te doseren chloor.

b *Vorming en afbraak* van gehalogeneerde stikstofverbindingen

- Vorming van monochlooramines en andere chloorstikstofverbindingen vooral bij *zoet* bromide-arm koelwater (< ca.  $10 \mu\text{g Br}^-/\text{l}$ ) door reactie van  $\text{N-NH}_3$  en  $\text{N-Kj}$  met  $\text{HOCl}$  en  $\text{OCl}^-$ .
- Vorming van gebromeerde amines en andere gesubstitueerde broomstikstofverbindingen in *brak en zout* koelwater door reactie van  $\text{N-NH}_3$  en  $\text{N-Kj}$  met  $\text{HOBr/OBr}^-$ .
- Bij verdere toename van de dosering van chloor ontleden de gehalogeneerde amines.

De hoeveelheid chloor die voor het chloreren van koelwater nodig is, is dus ook afhankelijk van de gehalten aan stikstofverbindingen die in het ingenomen oppervlaktewater aanwezig zijn. Daardoor zal in de praktijk de chloorbehoefte in de tijd ook kunnen variëren.

c *Vorming van microverontreinigingen*

Bij het chloreren van koelwater worden meestal allerlei gechloreerde of gebromeerde organische microverontreinigingen in lage gehalten gevormd ( $\mu\text{g/l}$ -niveau)<sup>5</sup>. Het meest bekend zijn de zogenaamde haloformen. Deze worden ook wel trihalomethanen genoemd (o.m.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ). Op molbasis bezien wordt ongeveer 1% van het chloor omgezet naar deze verbindingen (zie bijlage 1; tabel 11). Enige spreiding in deze 1%, zowel naar boven als naar beneden, is mogelijk. Deze omzetting zorgt ervoor dat de koelwaterlozingen momenteel tot de grootste antropogene lozingen van trihalomethanen op oppervlaktewater behoren. De haloformemissies via koelwater zijn duidelijk groter dan de lozingen via regulier procesafvalwater. Zie voor een vergelijking van emissiegegevens bijlage 1.

Haloformen ontstaan onder meer via de zogeheten haloformreactie en door reacties met humuszuren. Ook gehalogeneerde fenolen en acetonitrilen kunnen in principe worden gevormd [Bean *et al* in Jolley, 1979; Berbee, 1987; Potter, 1996; Jenner, 1997]. Van de gehalogeneerde microverontreinigingen zijn de haloformen meestal aanwezig in gehalten van enkele  $\mu\text{g/l}$  tot tientallen  $\mu\text{g/l}$ . Zie voor detailgegevens tabel 10 en 11 in bijlage 1. In brak en zout koelwater vinden we in plaats van de gechloreerde vooral de gebromeerde verbindingen. Vooral bromoform blijkt een belangrijke component te zijn<sup>6</sup>.

Sporen bromide in zoet koelwater hebben overigens al een duidelijke invloed op het chloreringsproces. Zo bleek uit een Amerikaans meetprogramma dat bij  $4 \mu\text{g Br}^-/\text{l}$  in het ingenomen water in hoofdzaak chloroform wordt gevormd. Bij  $75 \mu\text{g Br}^-/\text{l}$  bleek al net zoveel bromoform te worden gevormd als chloroform (zie bijlage 1 tabel 11). Het water in de Rijn bevat

---

5 Bij gebruik van chloor in huishoudens, zwembaden, drinkwater en effluentbehandeling RWZI's vinden vergelijkbare processen plaats [FIFE-AIS, 1993; VROM, 1996].

6 Onder natuurlijke omstandigheden kan in zeewater uit bromide onder invloed van het enzym broomperoxidase eveneens bromoform worden gevormd. Dit enzym komt onder meer voor in zeeiwieren en catalyseert de oxidatie van bromide tot hypobromiet, waardoor uiteindelijk bromoform gevormd wordt [Wever e.a., 1991].

gemiddeld 180 µg/l en dat in de Maas gemiddeld 80 µg bromide/l. Van daar dat er bij Nederlandse metingen van haloformen in gechloreerd zoet (koel)water heel vaak gebromeerde microverontreinigingen worden aangetroffen. In tabel 5 zijn ter illustratie hiervan meetgegevens opgenomen van het chloreren van oppervlaktewater bij het drinkwaterbereidingsproces uitgaande van IJsselmeerwater in 1996 [PWN, Noord Holland, 1997].

stof	gehalte µg/l	stof	gehalte µg/l
chloroform	1.9-6.9	trichloorazijnzuur	0.1-2.2
dichloorbroommethaan	4.3-15.5	monobroomazijnzuur	< 0.2-0.3
dibroomchloormethaan	7.9-26.5	broomchloorazijnzuur	0.2-1.4
bromoform	2.2-13.5	dibroomazijnzuur	< 0.1-0.9
monochloorazijnzuur	0.3-0.6	2,2-dichloorpropionzuur	< 0.1
dichloorazijnzuur	0.6-1.6		

Tabel 5  
Gehalten gehalogeneerde microverontreinigingen na chlorering tijdens de drinkwaterbereiding uitgaande van IJsselmeerwater<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> filtraat van de zandfilters

In geval van emissies van gehalogeneerde microverontreinigingen wordt ook vaak de somparameter AOX gebruikt (adsorbeerbaar organisch halo-geen). De AOX gehalten zullen boven de haloformgehalten liggen. Naast de haloformen zullen immers allerlei gehalogeneerde polaire verbindingen ook aan het AOX-gehalte bijdragen (o.m. chloor- en broomazijnzuren)<sup>7</sup>.

Bromaatproblematiek speelt ook bij het chloreren van koelwater. Er zijn aanwijzingen dat bij chloreren van koelwater het zeer schadelijke bromaat gevormd kan worden (met name bij hogere pH > 8 a' 9, en FO-gehalten boven 2 mg/l) [Rijkse, 1996]. Bromaat blijkt overigens ook al in chloorbleekloog zelf voor te komen (34-37 mg bromaat/kg bleekloog) [Barentsen, 1997]. Er is daardoor sprake van een emissie van enkele honderden kg bromaat/jr. Alhoewel het in theorie mogelijk is, zal het in de praktijk technisch heel moeilijk zijn om bromaat-armere bleekloog te produceren [Barentsen, 1997].

Lekkages vanuit het proces naar het koelwater kunnen van invloed zijn op de hoeveelheid te doseren chloorbleekloog. Lekkages zijn overigens een bekend probleem bij koelsystemen. Afhankelijk van het type lekkages kan chloorbleekloog worden wegvangen. Voor voldoende aangroeibestrijding zijn dan bijna altijd hogere doseringen van chloorbleekloog vereist.

Er zijn aanwijzingen dat hogere dosering van chloorbleekloog, vooral voorbij het breekpunt, leidt tot relatief hogere gehalten aan gehalogeneerde microverontreinigingen in het effluent (zie tabel 10 in bijlage 1). De stijging van dit gehalte loopt echter niet lineair op met de chloordosering (enigszins vertraagd). Hogere dosering door proceslekkages kan dus aanleiding zijn tot extra vorming van gehalogeneerde microverontreinigingen.

In koelsystemen met brak en zout koelwater hebben broomamines ook een sterk desinfecterende werking. Broomamines blijken daarbij te worden omgezet in HOBr, dat voor de feitelijke desinfecterende werking verantwoordelijk is [Frintrop, 1996]. Daardoor hoeft het in deze bromide houdende systemen niet zinvol te zijn om breekpuntchlorering te hanteren. De broomamines worden dan in het koelsysteem immers al afgebroken tot N<sub>2</sub>. Van

<sup>7</sup> In spuiströmen van recirculatiekoelsystemen zijn AOX gehalten van 100-200 µg/l aangetroffen. Bedacht moet worden dat indikking daarbij eveneens van invloed is.

de gunstige werking van de broomamines tegen aangroei wordt dan geen gebruik gemaakt. Dit is een mogelijkheid om de vorming van gehalogeneerde microverontreinigingen beperkt te houden. In electriciteitscentrales lozend op zout water wordt van de aangroeiwerende werking van broomamines gebruik gemaakt. Daar wordt normaliter niet voorbij het breekpunt gechloreerd [Jenner, 1997]. Dit is een verklaring voor de relatief lage gehalten aan trihalomethanen in de effluenten van electriciteitscentrales lozend op zout water (zie bijlage 1-tabel 10). Of deze methode ook mogelijk is bij industriële systemen is afhankelijk van de grootte van het systeem. Wanneer de verblijftijden in een systeem te lang worden zal het niet altijd mogelijk zijn om voor het breekpunt te blijven. Achteraan in de koelsystemen zal dan onvoldoende aangroeiwerende capaciteit aanwezig zijn. Door op meerdere plaatsen te doseren kan dit probleem worden voorkomen. In zijn algemeenheid is de mogelijkheid om te chloreren voor het breekpunt niet goed onderzocht.

#### 4.2 Relatie opbouw koelsysteem en chloordosering

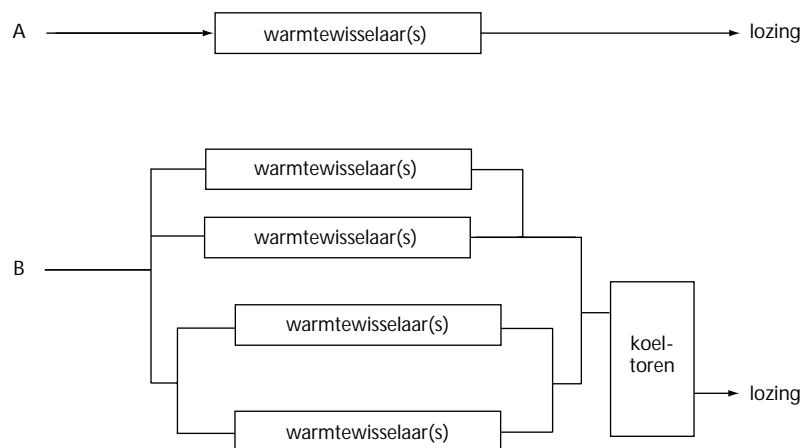
Voor aangroeibestrijding in koelsystemen is het belangrijk om voldoende 'bestrijdingscapaciteit' te hebben op de voor aangroei gevoelige plaatsen. Daarbij kan bijvoorbeeld worden gedacht aan cruciale warmtewisselaars.

Ten aanzien van aangroeibestrijding is onderscheid nodig tussen doorstroomssystemen en de complexere circulatiekoelsystemen.

##### 4.2.1 Doorstroom koelsystemen

Doorstroom koelsystemen bestaan in de meest simpele vorm uit een toevoerleiding, warmtewisselaars en afvoerleiding. De systemen kunnen echter sterk vertakt zijn en in allerlei vertakkingen kunnen ook weer warmtewisselaars zijn opgenomen. Het komt incidenteel zelfs voor dat in het systeem een eenmalig doorstroomde koeltoren is opgenomen. Twee uiterste vormen zijn opgenomen in figuur 2. Essentie in beide gevallen is dat het koelwater éénmalig door het systeem gaat.

Figuur 2  
Een eenvoudig (A) en een complex doorstroom koelsysteem (B).



De hoeveelheid oxidatief biocide die dient te worden gedoseerd blijkt afhankelijk van de verblijftijd in het systeem, mate van vertakking, gevoeligheid voor aangroei etcetera.

In onderstaande tabel is een aantal kenmerken van schokdosering van actief chloor aan de inlaat van een drietal doorstroom-koelsystemen geschetst [Potter, 1996; AKZO, 1996]. Deze systemen werden niet beïnvloed door proceslekkages.

**Tabel 6**  
Schokdosering van chloor aan een drietal doorstroomkoelsystemen.

bedrijf	relatieve karakterisering koelsysteem	koelwater	verblijftijd (min)	Cl <sub>2</sub> -dosering mg/l	FO effl. mg/l	TRO effl. mg/l
E-centrale	eenvoudig	zout	3	0.8 <sup>a</sup>	?	0.31
DOW-Terneuzen	complex	brak	15	2.1	0.11	0.18
			15	2.56	0.23	0.37
AKZO-Hengelo	complex	zoet	10-15	0.5	< 0.1	?

<sup>a</sup> breekpuntschlorering werd niet toegepast

Uit deze voorbeelden kan enige indruk worden verkregen van het effect van verblijftijd op de dosering en de invloed van het type koelwater (zoet versus zout en brak).

Bij een korte verblijftijd lijkt het erop dat de chloordosering wat lager kan zijn (zie onderscheid tussen Dow-Terneuzen en E-centrale). Dit verschil zal in de praktijk waarschijnlijk relevant zijn. Indien in het gehele systeem aangroei problemen kunnen spelen dan zal bij een langere verblijftijd bij de inlaat een hoger chloorgehalte nodig zijn, om zo aan het einde van het systeem nog voldoende biocidewerking te kunnen hebben. Zoals ook aangegeven in hoofdstuk 4.1 is de samenstelling van het ingenomen koelwater (DOC, TOC, N-Kj) en verschillen in temperatuur van het koelwater van invloed op de chloordosering.

Gebruik van zoet koelwater in een doorstroomsysteem lijkt in vergelijking met zout water tot een relatief lagere chloorbehoefte te leiden (vergelijking van Akzo en Dow).

Niet in alle gedeelten van een koelsysteem is aangroei een probleem. Bij hoge stroomsnelheden die kunnen voorkomen in bijvoorbeeld de toevoer van een koelsysteem, hoeft aangroei geen probleem te zijn. Chloreren van de toevoer kan dan achterwege blijven. Er kan dan bijvoorbeeld voor gekozen worden om alleen bepaalde aangroei gevoelige secties te behandelen. Daardoor kan de verbruikte hoeveelheid chloor worden beperkt [Dow, 1997]. Bij complexe doorstroom koelsystemen kan goed gestuurde deelstroomchlorering mogelijkheden bieden.

#### 4.2.2 Circulatie-koelsystemen

In circulatie-koelsystemen wordt opgewarmd koelwater gecirculeerd over een koeltoren. In de koeltoren wordt door verdamping het water afgekoeld. Dit afgekoelde water wordt vervolgens opnieuw ingezet voor koeling. Voor compensatie van verdampingsverliezen en ter voorkoming van te hoge zout gehalten dient vers suppletiewater te worden toegevoegd en een deel van het water te worden gespuid. In tegenstelling tot doorstroomsystemen is hier geen sprake van een scherp afgebakende verblijftijd van het water in het systeem, maar is sprake van verblijftijdspreiding.

Meestal worden deze systemen behandeld middels een schokdosering van biociden in de koelwatertoevoer naar het proces. Normaliter wordt in het koelsysteem in een korte tijd (15 - 30 min.) chloorbleekloog gedoseerd. Afhankelijk van de rondpompsnelheid, het volume van het systeem en de doseersnelheid zal na enige tijd (ruwweg 15 minuten) overal in het systeem

---

een hoge concentratie aan actief chloor voorkomen. Dit piekgehalte bevindt zich door de hoge rondpompsnelheid ook in de spui van het koelsysteem. Het gehalte in het systeem en de spui zal daarna afnemen door:

- de aangroeiwerende werking van het chloor;
- verwijdering biologisch slijm;
- reacties van actief chloor met organisch stof en N-Kj in het suppletiewater;
- verdampingsverliezen van HOCl en chlooramines in de koeltoren<sup>8</sup>;
- het afgevangen van actief chloor door proceslekkages;
- door toevoeging van suppletiewater.

In de openbare literatuur is slechts fragmentarisch informatie te vinden over de gehalten van actief chloor in het spuiwater van circulatiekoelsystemen. Uit een studie uitgevoerd in de V.S. bleek dat na schokdosering een vrij trage afname plaats vindt van actief chloor in het spuiwater van een koeltoren [Holzwarth, 1984]. Na ca. 12 uur was het gehalte gezakt tot de helft van de piekwaarde. De hoge indikkingsfactor (factor 8) zal hier mede debet aan zijn geweest. In een veldonderzoek dat momenteel door het RIZA wordt uitgevoerd, wordt aan de snelheid van afname van het actief chloor gehalte in de spui van circulatiekoelsystemen eveneens aandacht geschonken.

.....

8 In geval van systemen met bromide/chloorbleekloog zullen luchtmissies vanuit koeltoren en wateremissies via de spui anders komen te liggen. Dit komt door dampdrukverschillen tussen de chloor- en broomhoudende verbindingen. Zo is bijvoorbeeld de Henry coëfficiënt voor HOBr de helft van die van HOCl, waardoor HOBr minder vervluchtigt vanuit de koeltoren [Blatchley *et al*, 1992].



## 5 Milieueigenschappen geloosde stoffen

Uit het voorgaande hoofdstuk blijkt dat een zeer groot aantal stoffen in het geloosde water aanwezig zal zijn. Alle milieueigenschappen van deze stoffen karakteriseren en beoordelen is niet mogelijk. Onderscheid kan worden gemaakt tussen de acuut toxische stoffen (HOCl, HOBr e.d.) en de gehalogeneerde nevenverontreinigingen (haloformen, gehalogeneerde fenolen, bromaat etcetera) waarbij chronische toxiciteit belangrijker is. In praktische zin zal bij aanpak van koelwaterlozingen beheersing van de chloordosering en van de lozing van acuut toxische stoffen (vracht en concentraties) meestal op de eerste plaats aan de orde komen. Door die te beperken kan de lozing van de meer chronisch toxische stoffen eveneens worden beperkt. Hier wordt volstaan met een eenvoudige karakterisatie van de stoffen die leiden tot acute toxiciteit (tabel 7). In bijlage 2 wordt meer uitgebreid ingegaan op de milieueigenschappen van deze verbindingen.

**Tabel 7**  
Relatieve acute toxiciteit en afbreekbaarheid.

Stoffen	relatieve toxiciteit	afbreekbaarheid	opmerkingen
HOCl/OCl <sup>-</sup>	hoog	snel (minuten)	- afhankelijk van gehalte aan reductoren in het opp. water
chlooramine HOBr/OBr <sup>-</sup>	matig hoog	t <sub>1/2</sub> 0.2 - 1 dag snel (minuten)	- afhankelijk van gehalte aan reductoren in het opp. water
broomamines	hoog	t <sub>1/2</sub> << 1 uur	- worden ook snel omgezet in HOBr

<sup>a</sup> omzettingssnelheden worden sterk bepaald door verhouding oxidator/reductor in de mengzone na lozing

Uit deze tabel blijkt dat ten aanzien van de acute toxiciteit vooral de lozing van actief chloor, actief broom en broomamines bijzondere aandacht behoeft. Zo blijkt dat de concentratie chloorbleekloog waarbij vissen geen effecten ondervinden zelfs beneden de 1 µg/l te liggen [Baltus, 1996]. Gehalten aan actief chloor in geloosd koelwater liggen vaak boven de 100 µg/l. Rekening houdend met regelmatig gebruikte verdunningsfactoren in oppervlaktewater (factor 3-100) [Ham, 1991] zullen daarom in de praktijk MTR-waarden (maximaal toelaatbaar risiconiveau) worden overschreden. De stoffen genoemd in tabel 7 zijn echter niet heel erg persistent en zullen nog redelijk snel verdwijnen in het oppervlaktewater. De omzettingssnelheden worden echter door vele factoren beïnvloed (temperatuur, mate van menging in het oppervlaktewater, gehalte aan reductoren). Duidelijk is wel dat op momenten van lozing van actief chloor lokaal rond het lozingspunt MTR-waarden kortstondig worden overschreden.

De hoge acute toxiciteit van deze stoffen is op zich niet verrassend. Dit is namelijk ook de reden om deze stoffen voor aangroeibestrijding in koel-systemen te gebruiken.

Bij gebruik van bromide/chloorbleekloog en BCDMH komt in de uiteindelijke koelwaterlozing bromide vrij. De aanwezigheid van bromide kan aanleiding geven tot de vorming van bromaat bij de behandeling van koelwater, maar ook bij de drinkwaterbereiding [Graveland, 1993]. Uit bromidehoudend oppervlaktewater kan bij de drinkwaterbereiding tijdens ozonering vrij gemakkelijk bromaat ontstaan. Bij onderzoek in koelwater is incidenteel

---

bromaat in lage gehalten aangetroffen. Bromaat wordt als mogelijk carcinogeen voor de mens beschouwd. Ook voor waterorganismen verdient dit daarom aandacht. In EU verband zijn eisen voor bromaat in drinkwater momenteel in voorbereiding. In bijlage 3 wordt op de lozing van bromide en de relatie met bromaatvorming en de drinkwaterbereiding nader ingegaan. Uit deze bijlage volgt dat in theorie bij combinatie van bleekloog en bromide er minder bleekloog nodig zal zijn (25-50%), dan bij gebruik van bleekloog alleen [Nalco, 1997]. Goede kwantitatieve informatie over de vorming en aanwezigheid van nevenverontreinigingen ontbreekt echter (o.m. haloformemissies naar lucht en water; extra vorming van bromaat). Voorts zijn de drinkwaterbedrijven gekant tegen extra bromideemissies op het oppervlaktewater [Oskam, 1997].

# 6 Analytische aspecten

## 6.1 Analytische technieken voor bepaling van actief halogeen

In tabel 8 is de relatie aangegeven tussen de belangrijkste stoffen in het geïsoleerde koelwater (zie hoofdstuk 4.1) en welke analysemethoden hiervoor in aanmerking komen [Frintrop, 1996].

**Tabel 8**  
Analysemethoden actief halogeen verbindingen.

stoffen	Vrij Beschikbaar Chloor - veldmethode: ISO 7393/2 <sup>1</sup> - lab. Methode: NEN 6480 - WVO-Info par. code: Cl <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Totaal Beschikbaar chloor - veldmethode: ISO 7393/2 + KI <sup>1</sup> - lab. Methode: NEN 6480 + KI - WVO-Info par. code: rest Cl <sub>2</sub> <sup>2</sup>
HOCl/OCl <sup>-</sup>	+	+
chlooramines	-	+
HOBr/OBr <sup>-</sup>	+	+
broomamines	+	+

<sup>1</sup> bij voorkeur uit te voeren in combinatie met een spectrofotometer

<sup>2</sup> registratiesysteem voor lozingsgegevens binnen Rijkswaterstaat

In Wvo-vergunningen is het een goede gewoonte om als analysemethode NEN 6480 op te nemen voor de analyse van vrij of totaal beschikbaar chloor. Deze methode kan echter alleen in het laboratorium worden uitgevoerd, maar is in staat om te corrigeren voor verontreinigingen die de uitslag van de analyses beïnvloeden. In het veld wordt om praktische redenen vrijwel altijd gebruik gemaakt van veldmethoden. Deze zijn niet in staat tot correctie voor verontreinigingen die de uitslag van de test beïnvloeden. Mocht in het veld duidelijke overschrijding plaatsvinden van lozings-eisen, dan is verificatie in het laboratorium met NEN 6480 gewenst. Een nadere toelichting hierop is te vinden in RIZA-werkdocument 96.178X [Frintrop, 1996].

Door sommige bedrijven wordt gebruik gemaakt van on line vrij chloor meetapparatuur. De meting van vrij actief chloor/broom vindt daarbij plaats met behulp van elektrische cellen (open galvanische cel of Clark-cel) [Gerritse, 1997].

## 6.2 Indirecte monitoringtechnieken

Voor controle van koelsystemen worden naast chemische methoden ook fysische en biologische systemen gebruikt. Daarbij kan worden gedacht aan broedaanhechtingsbakken, mossel- en oesterklepbewegingsmeters, bepaling van aantallen microorganismen d.m.v. ATP-metingen en biofouling monitors. Voor een overzicht wordt verwezen naar 'v. Donk, 1996'.



---

## 7 De tien meest gestelde vragen bij chloreren van koelwater

---

Dit hoofdstuk is tot stand gekomen na een uitgebreide schriftelijke en mondelinge commentaaropronde op een eerder conceptrapport waarin als hoofdlijn was gekozen voor een algemene lozingseis voor vrij beschikbaar chloor (FO) voor de verschillende koelwaterlozingen (0.1-0.2 mg FO maximaal/l). Achtergrond daarbij was vooral de toxische impact van actief chloor, frequente overschrijding van MTR-waarden in de koelwaterpluim en doordat vele bedrijven zonder problemen deze lozingseis realiseren. Commentaar is geleverd vanuit de industrie N.C.C.-Werkgroep Waterbehandeling, individuele bedrijven (DSM, DOW, AKZO-research), KEMA, NOVEM, Waterbedrijf Brabantse Biesbosch en vanuit verschillende directies van Rijkswaterstaat.

Door het bedrijfsleven wordt het streven naar vermindering van het chloorverbruik in koelsystemen ondersteund [N.C.C., Werkgroep waterbehandeling, 1997b]. Kort beschreven zou dit moeten worden bereikt door het vastleggen van het chloorverbruik, een optimalisatieprogramma gericht op verantwoorde reductie van het chloorverbruik, zeer verregaande uitsplitsing in verschillende soorten koelsystemen en toepassing van een set lozingseisen aansluitend bij het optimalisatieprogramma. Terecht wordt op het grote belang van voldoende aangroeibestrijding voor de continuïteit van de bedrijven gewezen.

Waar mogelijk is in het vervolg van dit hoofdstuk rekening gehouden met het binnengekomen commentaar. Aan de Wvo-vergunningverleners wordt geadviseerd om te kiezen voor de volgende aanpak. De aanbevelingen zijn verwoord als antwoorden op veel gestelde vragen.

### *Vraag 1*

*Soms is er sprake van verwarring over lozingsparameters (vrij chloor, totaal chloor, restchloor, actief chloor, actief broom, etcetera). Welke parameter komt nu het meest in aanmerking?*

'Vrij beschikbaar chloor' (FO) lijkt de meest geschikte lozingsparameter te zijn<sup>9</sup>. In systemen met zoet, zout of brak koelwater en systemen gebaseerd op bromide in combinatie met chloorbleekloog worden met deze parameter de belangrijkste acuut toxische stoffen gemeten (HOCl, OCl<sup>-</sup>, HOBr, OBr<sup>-</sup> en broomamines). In de meeste Wvo-vergunningen wordt reeds als parameter vrij beschikbaar chloor toegepast. Ook in de industrie is dit de meest gebruikte stuurparameter voor de koelsystemen. Bij gebruik van 'totaal beschikbaar chloor' (TRO) worden de wat minder toxische chlooramines eveneens bepaald. Lozingseisen dienen dan ruimer te worden gesteld omdat er sprake is van wisselende N-Kj en DOC-gehalten in het ingenomen oppervlaktewater. Hoeveel ruimer dit precies is, is niet nauwkeurig aan te geven. Incidenteel is gebleken dat het TRO-gehalte *ongeveer* een factor 2 boven het FO-gehalte ligt.

---

<sup>9</sup> Zie voor analysemethode en Wvo-Info code tabel 8.

---

### Vraag 2

*In het beleidsplan 'niet-landbouw bestrijdingsmiddelen' is een koers ingezet gericht op vermindering van de hoeveelheid chloor die wordt gebruikt in koelwater. Een en ander ondersteunt door een goede registratie van het verbruik. Hoe kan dit in het overleg met bedrijven vorm worden gegeven?*

- Er kan naar worden gestreefd dat op basis van financiële inkoopgegevens een goed referentieniveau wordt opgebouwd ten aanzien van de gebruikte chloorbleekloog over een aantal jaren. Daarbij dient rekening te worden gehouden met het daadwerkelijk in bedrijf zijn van bepaalde fabriekseenheden, mogelijke proceslekkages, en hoeveelheden, samenstelling en temperatuur van het ingenomen koelwater.
- Tevens dient een plan van aanpak te worden gemaakt met daarin een gekwantificeerde vermindering van het chloorverbruik. Ook andere vormen van aangroebestrijding bijvoorbeeld met ozon of geheel biocidevrije koelsystemen kunnen daarbij in beeld komen. Daarbij kan bijvoorbeeld gebruik worden gemaakt van aanbevelingen uit een KEMA-studie naar mogelijkheden voor optimalisatie van het biocideverbruik [v. Donk, 1996], adequate toepassing van meet- en regeltechniek (biologische monitoringapparatuur, on line actief chloormeting, gerichte inzet geautomatiseerde doseerapparatuur), toepassing van zandfilters in bypass van circulatiekoelsystemen etcetera.
- Bij uitvoering van een plan van aanpak is aandacht vereist voor zaken zoals bijvoorbeeld de opbouw van het koelsysteem en het opheffen van proceslekkages naar het koelwater.
- Indien bedrijven daarna periodiek hun chloorverbruik en FO-gehalten in het effluent bijhouden en rapporteren aan de overheid ontstaat een goed beeld van de resultaten van het optimalisatieprogramma. Zo nodig kan dit programma in de loop van de tijd worden bijgesteld. Rapportage van het chloorverbruik, maar ook rapportage over de gehalten aan geloosd actief chloor kan plaatsvinden in het kader van de vergunning, BIM-systemen en de jaarrapportages die voortvloeien uit de bedrijfsmilieuplannen.
- Indien bedrijven al een uitgebreid reductieprogramma hebben doorgevoerd dan dient hier natuurlijk rekening mee te worden gehouden.

### Vraag 3

*Wat zijn nu geschikte lozingseisen voor actief chloor in doorstroomsystemen?*

In industriële doorstroom koelsystemen kan worden gestreefd om over een periode van drie tot vijf jaar ernaar toe te gaan werken om de effluenteis 0.1-0.2 mg FO/l maximaal te realiseren<sup>10</sup>. Deze eis heeft uiteraard betrekking op perioden dat het koelwater inderdaad gechloreerd wordt. Door het bedrijfsleven is verzocht om een hogere grens te hanteren (0.5 mg FO/l). Voornaamste argument om de 0.1-0.2 mg FO/l maximaal als richtinggevende waarde hier toch vast te houden is de hoge acute toxiciteit van actief halogeen en de hiermee samenhangende overschrijding van MTR-waarden<sup>11</sup>. In overleg met het bedrijf kan bijvoorbeeld geprobeerd worden om

.....  
10 Door KEMA is aangegeven dat deze lozingseis voor E-centrales niet problematisch is.

11 Ook bij 0.1-0.2 mg FO/l maximaal zal lokaal overschrijding van MTR-waarden plaatsvinden. Lagere FO-gehalten zijn positief, maar zullen in praktijk veelal niet realiseerbaar blijken te zijn.

---

via het in aanbeveling 2 genoemde plan van aanpak gefaseerd naar deze waarde toe te gaan werken. Primaire doelstelling blijft echter steeds de reductie van het chloorbleekloogverbruik.

Een alternatieve aanpak kan zijn om in complexe systemen deelstroom-chlorering toe te passen en zeer kortstondig wat hogere waarden toe te staan (max. 0.5 mg FO/l). Daarnaast dient voor het overgrote deel van de tijd veel lagere lozingseisen te worden gehanteerd. Op die wijze kan d.m.v. een plan van aanpak zoveel mogelijk richting de 0.1-0.2 mg FO/l toe worden gewerkt. Alertheid op mogelijke acute effecten tijdens de perioden van lozing van hogere gehalten is dan gewenst.<sup>12</sup>

#### *Vraag 4*

*Wat zijn geschikte lozingseisen voor actief chloor in spuiystemen van circulatiekoelsystemen bij shockdosering?*

Vanuit het bedrijfsleven is verzocht om een maximumwaarde van 1 tot 2 mg FO/l in het spuiwater van dit soort koelsystemen. Goed onderbouwde gegevens voor het kunnen stellen van lozingseisen ontbreken op dit moment. Duidelijk is wel dat tijdens de shock dosering de gehalten in het spuiwater hoger zullen liggen dan 0.2 mg/l en daarna afnemen. De snelheid van afname van het actief halogeen en andere biociden is nog onbekend. Tijdelijk sluiten van de spui tijdens doseren zal de pieklozing van actief chloor ongetwijfeld doen verminderen. Uiteraard zal sluiten van de spui natuurlijk in technische zin mogelijk moeten zijn en ook de tijdelijke verhoging van de zoutconcentratie moet op haalbaarheid worden beoordeeld. Voor bepaalde niet-oxidatieve biociden zal tijdelijk sluiten van de spui overigens niet effectief hoeven te zijn [Baltus,1996]. Uit het huidige praktijk onderzoek van het RIZA zullen meer concrete aanbevelingen kunnen worden gedaan voor deze lozingen. Ook in deze systemen dient te worden gestreefd naar minimalisering van de emissies (preventie!).

#### *Vraag 5*

*Is afbraak van resten oxidatief biocide in een biologische AWZI/RWZI een oplossing?*

Vaak wordt gesteld dat resten actief chloor in de biologische zuivering wel vernietigd worden. In de meeste gevallen zal dit het geval zijn. Echter het primaire doel van de toevoeging van biociden aan koelsystemen is de aangroei bestrijding in het koelsysteem zelf. In het koelsysteem moet dus net aan genoeg bleekloog aanwezig zijn. Het lozen van koelwater op een biologische zuivering moet dus geen vrijbrief zijn om grote hoeveelheden biociden te lozen. Dit kan ook nadelig uitwerken voor de vorming van gehalogeneerde microverontreinigingen. Via een lozingseis op de deelstroom uit het koelsysteem is dit in principe te reguleren.

.....  
<sup>12</sup> Systematiek van alternerende deelstroomchlorering wordt toegepast bij Dow-Terneuzen.

---

*Vraag 6*

*Is bromide/chloorbleekloog een beter alternatief i.p.v. chloorbleekloog alleen in recirculatiekoelsystemen?*

In theorie zal gebruik van de combinatie voor aangroeiwering gunstiger zijn. Waarschijnlijk zal hierdoor de hoeveelheid chloorbleekloog kunnen afnemen en ook zal de vorming van microverontreinigingen wat minder zijn. Daarbij worden de bezwaarlijke gechloreerde microverontreinigingen geruild tegen de gebromeerde varianten daarvan. Bezwaar van de combinatie is dat bij hoge concentraties 'vrij beschikbaar chloor' het carcinogene bromaat kan worden gevormd. Drinkwaterbedrijven beschouwen de extra bromidevracht bij overschakeling, al lijkt die relatief beperkt, toch als ongewenst. Kortom, er zitten aan de combinatie bromide/chloorbleekloog nog een aantal lastige haken en ogen. Gelet op de vele zaken die spelen is het overigens twijfelachtig of nader onderzoek alle milieukundige vragen rond bromide en chloorbleekloog zal kunnen oplossen. De vraag is dus niet goed te beantwoorden.

*Vraag 7*

*Chloorbleekloog is ook een bron van verdacht carcinogeen bromaat! Dit speelt daardoor bij alle koelwaterlozingen waarin bleekloog gebruikt wordt. Kan het bromaatgehalte omlaag?*

Gebleken is dat de chloorbleekloog 34-37 mg bromaat/kg bleekloog bevat. Op basis van het totale chloorverbruik in koelwater zal dit leiden tot een totale vracht in Nederland van enkele honderden kg bromaat/jr. Terugbrengen van het bromaatgehalte is in theorie mogelijk, maar zal technisch niet goed uitvoerbaar zijn.

*Vraag 8*

*Wat is milieuhygiënisch gunstiger bij open circulatiekoelsystemen korte schokdoseringen van chloorbleekloog of continu lage dosering?*

Continu doseren is procestechnisch het eenvoudigst. Over wat het betekent t.a.v. het chloorverbruik en de vorming van microverontreinigingen verschillen de industriële deskundigen van mening. Nader onderzoek op praktijkschaal is hier wenselijk.

*Vraag 9*

*Zijn alle stoffen in gechloreerd koelwater goed te beoordelen?*

Ondanks het feit dat op het eerste oog een koelwaterbehandeling met chloor simpel oogt blijkt uit dit rapport dat een dergelijke beoordeling niet goed mogelijk is. Er is sprake van allerlei gechloreerde en gebromeerde microverontreinigingen in verschillende gehalten. In het rapport is er niet op ingegaan dat sommige van de gevormde haloazijnzuren vroeger als herbicide in de Nederlandse landbouw werden gebruikt (inmiddels verboden!); en dat enkele studies erop wijzen dat sommige gehalogeneerde fracties mutagene eigenschappen lijken te hebben.

Alle stoffen beoordelen is echter niet goed mogelijk. Het is daarom aan te raden om bij toxiciteitsstudies die door Regionale Directies van Rijkswaterstaat worden uitgevoerd ook enkele koelwaterlozingen te betrekken.



---

*Vraag 10*

*Is continu ozon een geschikt alternatief voor chloorbleekloog in recirculatiekoelsystemen?*

Ervaringen binnen de Duitse chemische industrie zijn volgens recente literatuur zeer positief. Dit geldt zowel t.a.v. de biocidewerking, de vorming van gehalogeneerde organische microverontreinigingen en bromaat, corrosieaspecten, maar ook financieel. In Nederland wordt ozon nog maar mondjesmaat gebruikt. Het strekt tot aanbeveling om meer informatie over de Duitse ervaringen te achterhalen en indien de voordelen goed onderbouwd blijken te zijn, ozon verder te stimuleren.



---

## 8 Referenties

---

AKZO Nobel Chemicals lokatie Hengelo, aanvraag Wvo-vergunning, 14 juni 1996.

Baltus, C.A.M., Berbee, R.P.M. Berbee, Rijkswaterstaat/RIZA, Het gebruik van biociden in recirculatiekoelsystemen, Notanr. 96.036., juni 1996.

Barentsen, AKZO-Nobel Research, pers. mededeling 18 augustus 1997.

Berbee, R.P.M., DBW/RIZA, Onverwachte aanwezigheid van organische chloor- en broomverbindingen in het afvalwater van zes chemische bedrijven, 1987.

Betz, Handbook of industrial water conditioning, 1991.

Blatchley E.R., Johnson R.W., Alleman J.E., Coy Mc W.F., Effective Henry's law constants for free chlorine and free bromine, Water Research, 26, pag. 99, 1992.

Bloemkolk, J.W., Rijkswaterstaat/RIZA, Industriële koelsystemen en emissies, RIZA Nota nr. 95.050, november 1995.

Buckman Laboratories International, Cursusboek Microbiologische Corrosie, NACE Benelux (1994).

Characklis, W.G., Bakke, R., Yeh, A.I., Microbial Fouling and its control: a phenomenological approach, Montana State University.

Donk M. van, Jenner H.A., Optimization of biofouling control in industrial cooling water systems with respect to the environment, KEMA reportnr. 64387-KES/WBR 96-3113, 1996.

Dow Benelux N.V., wijziging Wvo vergunningsaanvraag m.b.t. de gehele vestiging, afschrift brief aan Rijkswaterstaat Directie Zeeland, d.d. 10 februari 1997.

FIFE-AIS, Schowanek, D.; Benefits and safety aspects of hypochlorite formulated in domestic products, oktober 1993.

Frintrop, P.C.M., v. Lopik T., Rijkswaterstaat/RIZA, Het gebruik van veldkits bij de bepaling van chloor in afvalwater, RIZA Werkdocumentnummer 96.178X, oktober 1996.

Gerritse, F., fa. Endress & Hauser, voordracht op symposium N.C.C. werkgroep waterbehandeling, 25 maart 1997, N.C.C.-nieuwsbrief, mei 1997.

Graveland A., Biologisch actieve koolfiltratie in Weesperkarspel in gebruik, H<sub>2</sub>O, pag. 312, 1993.

Ham, L., Risselada J., Koel- en ketelwaterwatertoevoegingen: hoe gaat het RIZA daarmee om?, RIZA Werkdocument, oktober 1991.

---

Handbook of Chemistry and Physics 73<sup>RD</sup> Edition (1992-1993).

Holzwarth G., Balmer R.G., Soni L., The fate of chlorine in recirculating cooling towers, *Water Research*, 18, page 1429-1435, (1984).

Hoogovens, vergunningdossier RIZA 1996.

Hoogovens, afschrift van brief Hoogovens-Staal aan Rijkswaterstaat Directie Noord Holland, 17 september 1997.

Isaac R.A., Morris J.C., Rates of transfer of active chlorine between nitrogenous substrates, *Proceedings of the Third Conference on Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects Volume 3*, Ann Arbor Science, page 183, (1979).

Jenner, H.A., Taylor C.J.L., Donk, M. van, Khalanski M., Chlorination by-products in chlorinated cooling water of some European coastal power stations, *Marine Environmental Research*, 43, page 279-293, (1997).

Jenner, 1997, commentaar op concept werkdocument; fax KEMA aan RIZA, d.d. 100297.

Jolley, L.R., Carpenter J.H., *Proceedings of the fourth conference on water chlorination, Water Chlorination, Environmental Impact and Health Effects Volume 4, Book 1 Chemistry and Water Treatment* pag. 3-46, A review on the chemistry and environmental fate of reactive oxidant species in chlorinated water, Ann Arbor Science, October, (1981).

Kruihof J.C., Dijk-Looyard A.M, Genderen J. van, Jagt H. van der, Schippers J.C., KIWA, Bromaatvorming bij ozonisatie en toepassing van andere chemische desinfectiemiddelen, april (1992).

Ministerie van VROM/DGM, Speerpuntenbrief aan Tweede Kamer en Beleidsplan Niet-landbouwbestrijdingsmiddelen, september 1996.

Nalco, afschrift brief aan College Toelating Bestrijdingsmiddelen, febr. 1996.

Nalco, persoonlijke informatie hr. Brinkhoff en hr. Boogaards, 23 sept. 1997.

N.C.C., Werkgroep waterbehandeling, fax hr. Boerlaars aan RIZA, 3 maart 1997 (a).

N.C.C., Werkgroep waterbehandeling, brief hr. v. Hoorn aan RIZA, 14 mei 1997 (b).

Oskam en Volz, Waterleidingbedrijf Brabantse Biesbosch, persoonlijke mededeling 14 februari, 1997 en 10 juni 1997.

Paping, L.L.M.J., Biociden overbodig bij conditionering koeltorenwater, *Polytechnisch tijdschrift*, september 1990 (9).

POM-project: samenvatting balansstudie bromide, Rotterdam, 1997.

Potter, M.R., Polman, H.J.G., Winkel B.H., Effectiveness and environmental impact of elevated hypochlorite dosing at Dow Terneuzen, KEMA-rapport 64259-KES/WBR 96-3114, juli 1996.

---

PWN-Waterleidingbedrijf Noord Holland, briefnr. 97/006949, in kader van Wvo-vergunningaanvraag installatie Andijk.

Raemdonck, M. van, Drew-industrial division, supplementary report on the analyses of water samples from a recirculating cooling water being treated with bromochlorodimethylhydantoïne, februari 1994.

Rijkse, I., Janssen R.J., Bromide in koelwater mag weer, Procestechiek pag. 66, 1996(9).

Rijkswaterstaat/RIZA, Bestand Waterkwaliteitsgegevens Donar, gegevens over 1993.

Rijs, G, Rijkswaterstaat/RIZA, persoonlijke mededeling (1997).

RIWA, Jaarverslag Rijn 1994, deel A.

RIWA, Jaarverslag Maas 1995, deel B.

Roovaart, J. v.d., interne RIZA informatie met betrekking tot de emissies van trihalomethaan en AOX, 21 augustus 1997.

Volksgesondheid, Welzijn en Sport, Ministerie van, Toelating Imalclean Cl-actief; toelatingsnummer 11724 N, Wageningen, 5 juli 1996.

Wvo-vergunningdossier Amer/Dongecentrale, Maasvlaktecentrale, AVR.

Wasel-Nielen J., Baresel M., Hoechst AG, Kühlwasserbehandlung mit Ozon in der Hoechst AG im Vergleich zu anderen mikrobioziden Verfahren, VGB Kraftwerkstechnik 77, pag. 130, 1997(2).

Wever, R; Tromp, G.M., Krenn, B.E.; Marjani, A, Tol, M. van, Brominating activity of the seaweed *Ascophyllum Nodum*, impact on the biosphere, Environmental Science and Technology 25, 1991.

Wijk, D. van, Akzo Nobel Central Research, persoonlijk communicatie sept. 1996.



# Bijlagen

## Bijlage 1 chloreren van koelwater (achtergronden)

Bij het chloreren van koelwater treedt er een groot aantal reacties op. Het resultaat is een complex mengsel van allerlei stoffen.

De beschikbare literatuur over processen die optreden bij chloreren van koelwater is zeer omvangrijk. Parallellen zijn er te trekken met het chloreren van drinkwater en de desinfectie van effluënten van RWZI's. Hier is gebruik gemaakt van enkele review artikelen [o.m. Jolley, 1981]. Een en ander aangevuld met informatie vanuit de Nederlandse praktijk bij het chloreren van koelwater.

Bij het chloreren van koelwater speelt het begrip breekpuntschlorering een belangrijke rol. Daarbij is er ook een duidelijk onderscheid bij het chloreren van zoet, brak en zout water. Bij zoet water is er sprake van 'actief chloorchemie' terwijl in brak water, maar vooral in zeewater in feite sprake is van 'actief broomchemie'. Het bromidegehalte blijkt hiervoor belangrijk te zijn. Zoet water bevat normaliter ca. 0.1-0.2 mg bromide/l en zout water ca. 65 mg/l. Bij gebruik van de combinatie HOCl/bromide of BCDMH (bromochlorodimethylhydantoïne) is in feite ook sprake van actief broom chemie.

De omzetting van actief chloor naar actief broom hangt samen met de plaats van de verschillende reacties in de verdringingsreeks. Voor een aantal frequent gebruikte oxidatieve biociden zijn de relevante omzettingen samengevat in tabel 9.

Tabel 9  
Verdringingsreeks 'oxidatieve biociden'<sup>a,b</sup>.

omzetting	E <sup>0</sup> (V)
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2 \text{OH}^-$	0.761
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	0.81
$\text{HOBr} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.331
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.482
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.076

<sup>a</sup> - van boven naar beneden neemt oxidatief karakter toe:

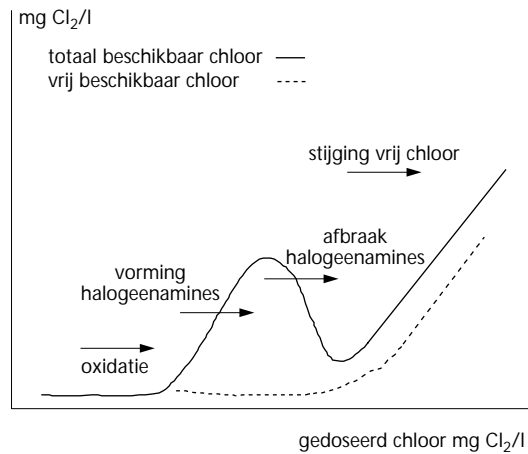
- reacties verlopen kruislings; wanneer  $\text{ClO}^-$  gemengd wordt met  $\text{Br}^-$  ontstaat  $\text{OBr}^-$  (meest electronegatieve element chloor 'wint' het);
- aangroeiwerend vermogen wordt niet alleen bepaald door oxidatiepotentiaal maar ook door concentraties, dissociatieevenwichten  $\text{HOX/OX}^-$  en de moleculaire polariseerbaarheid.

<sup>b</sup> -  $\text{ClO}_2$  ontbreekt hier omdat allerlei reacties plaatsvinden waarbij chloride, chloriet ( $\text{ClO}_2^-$ ) en chloraat ( $\text{ClO}_3^-$ ) ontstaan [Betz, 1991]. Zie voor oxidatiepotentiaal van de verschillende reacties Handbook of Chem. and Phys.  $\text{ClO}_2$  geeft geen reacties met stikstofverbindingen. In de praktijk blijken er vrij hoge gehalten  $\text{ClO}_2$  nodig te zijn [v. Donk, 1996].

Bij chloreren van zoet koelwater, brak en zout koelwater vinden in een aantal te onderscheiden stadia van de breekpuntchlorering allerlei verschillende chemische processen plaats. Daarnaast is er een aantal meer vergelijkbare type reacties die in alle stadia plaatsvinden. Voor de verschillende soorten koelwater wordt hier nu op ingegaan.

## Chloreren zoet koelwater (zie figuur 3)

**Figuur 3**  
Breekpuntcurve chloreren zoet koelwater.



### Stadium 1:

oxidatieprocessen:

$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ ;  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ;  $\text{HS}^- \rightarrow \text{S}$ ;  $\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ;  
oxidatie van o.m. suikers.

### Stadium 2:

vorming van  $\text{NH}_2\text{Cl}$  en organische-NHCl verbindingen.

### Stadium 3:

vorming  $\text{NHCl}_2$ , en organische dichloor-stikstofverbindingen (beneden  $\text{pH} < 7$  gaan deze reacties sneller).

### Stadium 4:

ontleding van chlooramines in  $\text{N}_2$  (daling van het gehalte aan totaal beschikbaar chloor!).

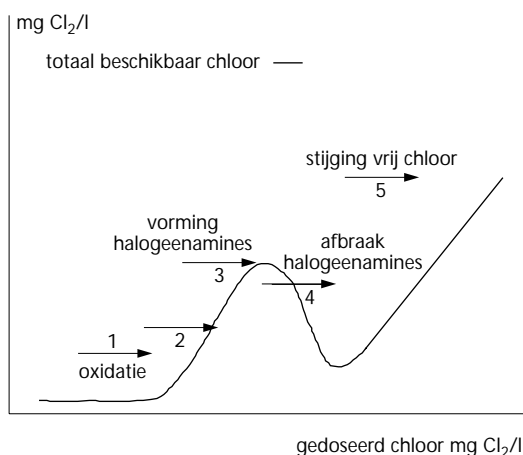
### Stadium 5:

alle  $\text{NH}_3\text{-N}$  is omgezet in  $\text{N}_2$  en er is in feite sprake van een lineaire stijging van het 'vrij beschikbaar chloor'.



## Chloreren van brak water (zie figuur 4)

.....  
Figuur 4  
Breekpuntcurve chloreren brak koel-  
water<sup>13</sup>.



### Stadium 1:

oxidatieprocessen:

$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ ;  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ;  $\text{HS}^- \rightarrow \text{S}$ ;  $\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ;  
oxidatie van o.m. suikers.

### Stadium 2 en 3:

vorming van  $\text{NH}_2\text{Br}$  en organische- $\text{NHBr}$  verbindingen;  
vorming van  $\text{NH}_2\text{Cl}$  en organische- $\text{NHCl}$  verbindingen;  
vorming van  $\text{NHCl}_2$  en organische- $\text{NCl}_2$  verbindingen;  
vorming van  $\text{NHBr}_2$  en organische- $\text{NBr}_2$  verbindingen;  
vorming van  $\text{NBr}_3$ .

zwaartepunt ligt bij de vorming de gebromeerde verbindingen!

### Stadium 4:

ontleding van chloor- en broomamines in  $\text{N}_2$  en vervolgreacties van organische chloor en broomverbindingen (daling van het totaal beschikbaar chloor!).

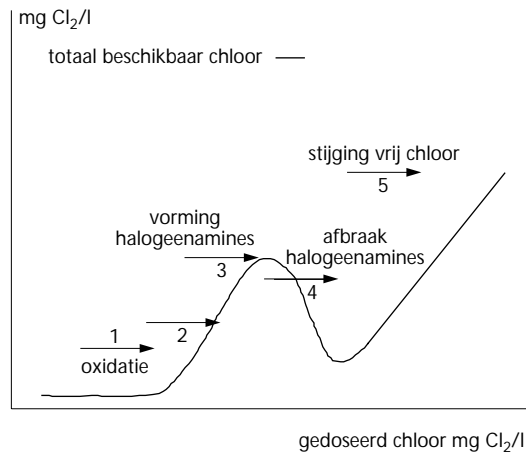
### Stadium 5:

alle  $\text{NH}_3\text{-N}$  is omgezet in  $\text{N}_2$  en er is in feite sprake van lineaire stijging van het 'vrij beschikbaar chloor'.

.....  
13 In tegenstelling tot figuur 3 is hier geen curve getrokken voor FO. Het verloop hiervan is niet goed bekend. Waarschijnlijk zal de FO-curve ook een verhoging te zien geven door de vorming van broomamines. Deze zakt na breekpuntchlorering weer terug doordat de broomamines ontleden.

## Chloreren van zout koelwater (zie figuur 5)

Figuur 5  
Breekpuntcurve chloreren zout koelwater<sup>14</sup>.



### Stadium 1:

oxidatieprocessen:

$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ ;  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ;  $\text{HS}^- \rightarrow \text{S}$ ;  $\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ;  
oxidatie van o.m. suikers.

### Stadium 2 en 3:

vorming van  $\text{NH}_2\text{Br}$  en organische- $\text{NHBr}$  verbindingen;

vorming van  $\text{NHBr}_2$  en organische- $\text{NBr}_2$  verbindingen (dominant proces)

vorming van  $\text{NBr}_3$ .

### Stadium 4:

ontleding van broomamines in  $\text{N}_2$  en vervolgreacties van organische broomverbindingen (daling van het gehalte aan totaal beschikbaar chloor!).

### Stadium 5:

alle  $\text{NH}_3\text{-N}$  is omgezet en er is in feite sprake van lineaire stijging van het gehalte aan 'vrij beschikbaar chloor'.

### Overige reacties bij het chloreren

Naast de omzettingen ten gevolge van de reacties met stikstof zijn er daarnaast een aantal andere stoffen die altijd worden gevormd. Indien hoge chloordoseringen nodig zijn door bijvoorbeeld proceslekkages zal de vorming van nevenverontreinigingen belangrijker zijn.

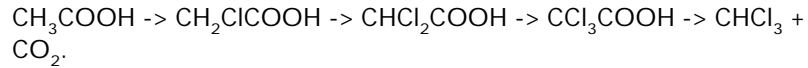
Er is altijd sprake van *substitutiereacties*. Voorbeelden hiervan zijn de haloform-reactie, die leidt tot o.m. chloroform (vooral in zoet water) of bromoform (vooral in brak water en zeewater). Ook de vorming van chloor- en broomfenolen behoort hiertoe. Met name bij de hogere doseringen van chloor (rechts in de curve) en bij wat hogere pH zullen in versterkte mate substitutieproducten worden waargenomen. Dit kan leiden tot hogere concentraties aan haloformaten in het koelwater. In principe zijn methyleengroepen ( $-\text{CH}_2-$ ) of methylgroepen naast een carbonyl of een andere sterk

<sup>14</sup> In tegenstelling tot figuur 3 is hier geen curve getrokken voor FO. Het verloop hiervan is niet goed bekend. Waarschijnlijk zal de FO-curve ook een verhoging te zien geven door de vorming van broomamines. Deze zakt na breekpuntchlorering weer terug doordat de broomamines ontleden.

electronen-zuigende groep (nitril, nitro e.d.) gevoelig voor chloorsubstitutie. In tabel 10 is voor een aantal nevenverontreinigingen gegevens over het gehalte in het koelwater samengevat.

In deze tabel zien we een duidelijk verschil in het gehalte van EOX en AOX. Het AOX-gehalte ligt op een veel hoger niveau. De reden hiervan is dat tijdens het chloreren of bij bromering relatief veel polaire gehalogeneerde microverontreinigingen ontstaan (voorbeeld: chloorazijnzuren). Bij wat hogere pH (> 7) gaan dit soort reacties sneller.

Voorbeeld chloroform-vorming:



Uit chlorering van humusachtige structuren die aanwezig zijn in het oppervlaktewater kunnen ook haloformen ontstaan [zie onder meer 'v. Donk, 1996'].

**Tabel 10**  
Gehalten microverontreinigingen koelwater [Raemdonck, 1994; Potter, 1996; Nalco, 1996; Jenner, 1997].

lokatie	dosering mg Cl <sub>2</sub> /l	gehalten in het koelwater (µg/l)					opmerkingen
		CHBr <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	EOX	AOX	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
E-centrales '92-'94	0.8-1.5	16	< 1	n.d.	n.d.	n.d.	doorstroomsyst. zout water
chem. bedrijf	2.1 overall 8 op deelstroom	84	n.d.	12	n.d.	n.d.	doorstroomsyst. zout water; shock
chem. bedrijf	6	1-8	n.d.	1	70-200 <sup>1</sup>	< 10	circ. syst. NaBr/HOCl; continu
chem. bedrijf	?	0.1-7	< 1	n.d.	200 <sup>1</sup>	< 2	BCDMH; shock

<sup>1</sup> ingenomen water en indikking is van invloed op het AOX gehalte

Over de mate van omzetting van bleekloog naar allerlei microverontreinigingen is altijd veel onduidelijkheid. In tabel 11 is een overzicht opgenomen waarvan de basisgegevens zijn ontleend aan Amerikaans onderzoek [Bean *et al*, in Jolley 1979]. Hieruit komt naar voren dat ongeveer 1% van het gedoseerde chloor in trihalomethanen wordt omgezet. Tevens blijkt hieruit de grote gevoeligheid voor bromide. Indien er slechts sporen bromide in het oppervlaktewater aanwezig zijn, worden al heel snel gebromeerde verbindingen gevormd. Hogere percentages omzetting naar gechlorideerde producten worden in de literatuur ook genoemd.

**Tabel 11**  
Chlorering verschillende typen oppervlaktewater op laag niveau (result. TRO-gehalte 2 mg/l).

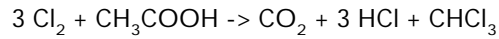
opp. water zoet	[Br] µg/l	Cl <sub>2</sub> gedos. µmol/l	CHCl <sub>3</sub> µmol/l	ΣCHBr <sub>x</sub> Cl <sub>y</sub> µmol/l	conv. haloformen %	Cl <sub>2</sub> gedos. mg/l	CHCl <sub>3</sub> µg/l	ΣCHBr <sub>x</sub> Cl <sub>y</sub> µg/l
Columbia r.	4	40	0.106	-	0.80	2.9	12.7	-
Ohio r.	?	65	0.054	.024	0.36	4.6	6.5	4.1
L. Michigan	?	48	0.020	.013	0.21	3.4	2.3	2.4
Missouri r.	75	59	0.096	.09	0.94	4.2	11.5	16.1
Tennessee r.	?	63	0.191	.045	1.12	4.5	22.9	7.8
L. Norman	?	58	0.031	.01	0.21	4.1	3.6	1.7
Connecticut r.	?	65	.180	.017	0.91	4.6	21.6	2.9
<i>opp. water zout</i>								
Cape Fear	65.000 <sup>a</sup>	74	0	0.310	1.2	5.2	-	73
San Onofre	65.000 <sup>a</sup>	43	0	.0591	0.41	3.1	-	15

<sup>a</sup> aanname gehalten zeewater; Cape Fear Atlantische Oceaan; San Onofre Stille Oceaan

---

### Emissies haloformen

Ongeveer 1% van de chloorbleekloog wordt omgezet in haloformen. In de Nederlandse praktijk leidt dit tot een mengsel van verschillende gechloreerde en gebromeerde haloformen. In koelwater wordt jaarlijks ca. 1800 ton chloor gebruikt [VROM, 1996; Bloemkolk, 1996]. Hier is ter oriëntatie van de omvang van de lozingen gekozen om de berekening uit te voeren voor de vorming van chloroform.



Van de 1800 ton  $\text{Cl}_2$  wordt ca. 1% van het chloor omgezet in haloformen. Dit komt overeen met 18 ton  $\text{Cl}_2 = 253 \text{ kmol } \text{Cl}_2$ . Hieruit ontstaat  $253/3=85 \text{ kmol } \text{CHCl}_3$ . Molgewicht  $\text{CHCl}_3$  is 119.5. Dit leidt dan tot 10.150 kg chloroform. Uitgerekend als emissie aan overeenkomstige bromoformen (molgewicht 252.7) komt dit overeen met 23.900 kg bromoform. Een deel hiervan zal rechtstreeks geloosd worden een ander onbekend deel zal verdampen. Chloroform zal in sterkere mate uit koeltorens van circulatiekoel-systemen verdampen dan bromoform.

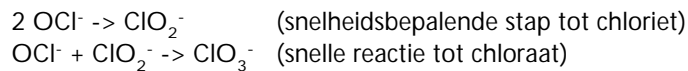
Ter vergelijking enige gegevens met betrekking tot emissies via regulier afvalwater [v.d. Roovaart, 1997]. Hierin zijn de emissies via koelwater niet verdisconteerd.

chloroform: 832 kg/jr (cijfer voor 1995)

chloordibroommethaan: 25 kg/jr (cijfer voor 1992)

Berekend kan worden dat 1% omzetting van het chloor in theorie leidt tot ongeveer 9000 kg  $\text{AOCl}$  en 20.200 kg  $\text{AOBr}$ .

*Disproportioneringsreacties* kunnen ook optreden welke de concentratie hypochloriet doen afnemen (Jolley, 1984). Dit is ook relevant voor de vorming van bromaat.



De snelheidsbepalende stap blijkt evenredig te zijn met het gehalte  $[\text{OCl}^-]$  tot de tweede macht. Bij hoge concentraties hypochloriet, zoals die voorkomen in basisoplossingen van hypochloriet, verloopt disproportionering daarom sneller dan bij de veel lagere concentraties in koelwater. Disproportionering is een belangrijke oorzaak van veroudering van chloorbleekloog. De effectiviteit van chloorbleekloog kan sterk achteruitgaan ten gevolge van disproportionering.

Disproportionering van hypobromiet zoals hiervoor beschreven voor hypochloriet kan ook leiden tot de vorming van het genotoxisch-carcinogene bromaat ( $\text{BrO}_3^-$ ). In een tweetal recirculatiesystemen is onderzoek verricht naar de aanwezigheid van bromaat. Bromaat werd in gehalten van enkele  $\mu\text{g/l}$  aangetroffen [Raemdonck, 1994; Nalco, 1996]. Naast vorming in het koelsysteem zelf, kan de gebruikte bleekloog ook een relevante bron van bromaat te kunnen zijn [Rijkse, 1996]. De aanwezigheid van sporen bromide in de bleekloog is er de oorzaak van dat altijd sporen bromaat voorkomen. Het gehalte aan bromaat in de bleekloog zelf is constant. Overschakeling van chloorbleekloog naar de combinatie van bromide-chloorbleekloog is relevant voor de mogelijke vorming van bromaat.

De betekenis van de gehalten van bromaat die in tabel 10 zijn genoemd zijn moeilijk aan te geven. In oppervlaktewater zal het gehalte door optredende verdunning lager liggen.

#### Doseringen van chloor aan koelwater in de praktijk

De dosering van chloor aan koelwater wordt in sterke mate bepaald door de gehalten aan N-Kj, TOC en DOC in het ingenomen water en of er gestuurd wordt op breekpuntchlorering of niet. Voor een aantal oppervlaktewateren waaraan water wordt onttrokken voor koeling zijn in tabel 12 een aantal typische kenmerken opgenomen.

Tabel 12

Indicatieve waarden voor TOC, DOC, en N in enkele bronnen die voor koelwater worden gebruikt (gegevens uit Rijkswaterstaat gegevensbestand DONAR; jaar 1993)<sup>a</sup>.

Stof (mg/l)	Rijn Lobith	Maas Eijsden	Nw. Waterweg Maassluis	Westerschelde Terneuzen	Eems-Dollard	Noordzee Noordwijk
TOC	2.5-7.5	2.5-23	2.9-10			
DOC	0.8-3.5	0.7-4.8	0.8-4.2	1.5-3.2	5-11	1.2-2.6
N-NH <sub>4</sub>	0.1-0.7	0.1-1.2	0.1-0.5	0.01-0.25	0.01-0.37	0.01-0.12
N-Kj	0.3-2.7	0.1-4	0.6-2.2			

<sup>a</sup> er zijn ook variaties in gehalten van de diverse parameters in perioden dat koelwater gechloreerd wordt

In tabel 13 is een overzicht opgenomen van doseringen en de bedrijfsvoering van een aantal koelsystemen. In het algemeen blijkt er door bedrijven te worden gestuurd op actief chloorgehalten in de eindstroom of op een gevoelige plaats in het proces. Er wordt geregeld niet veel rekening gehouden met gehalten aan bijvoorbeeld NH<sub>4</sub>-N in het ingenomen koelwater zelf.

Tabel 13

Doseringen van chloorbleekloog [v. Donk 1996; Potter 1996; Jenner 1997; Hoogovens, 1996].

bedrijf nr.	type koelsysteem	chloordosering mg Cl <sub>2</sub> /l	breekpunt chlorering	actief chloor mg Cl <sub>2</sub> /l	opmerkingen
1a anorg. product	recirc.	2-5 continu; remmen groei	-	0.1-0.2 TRO	lozing op AWZI
1b anorg. product	recirc.	10-20 shock (1 hr); afdoden	+	1-2 TRO	lozing op AWZI
2 org. industrie	doorstroom	2.1 overall; 8 in deelstroom	+	0.11 TRO 0.18 TRO	-
3 E-centrale	doorstroom	4.5-7	+	< 0.08 FO	-
4 E-centrale	doorstroom	0.8-1.5	-	0.2 TRO	-
5 E-centrale	doorstroom	0.5-1.5 shock (0.25 hr) FO	?		-
6 org. industrie	recirc.	? shock (1*/8 hr)	+ voorzuiv. + circ. koelsyst.		-



## Bijlage 2 Milieuchemische eigenschappen geloosde verbindingen

### 2.1 Toxiciteit

Afhankelijk van de hoeveelheid gedoseerd chloor blijken er allerlei nevenreacties plaats te kunnen vinden. Elk van de gevormde stoffen draagt uiteindelijk in meer of mindere mate bij aan de toxiciteit voor aquatische organismen. In onderstaande tabel is een indicatief overzicht opgenomen van de toxiciteit van verschillende gechloreerde toxische stoffen die aanwezig zijn in koelwater [Mattice *et al* in Jolley, 1984]. Opvallend is dat het  $\text{OCl}^-$  minder actief is dan het  $\text{HOCl}$ . Waarschijnlijk penetreert het ongeladen  $\text{HOCl}$  makkelijker in aquatische organismen dan  $\text{OCl}^-$  en is daardoor effectiever. Ook andere gechloreerde stikstofverbindingen zullen aanwezig kunnen zijn. De toxische eigenschappen van die stoffen zullen eveneens in meer of mindere mate bijdragen aan de toxiciteit van de lozing. Al deze verbindingen karakteriseren en het bepalen van hun effecten is echter niet haalbaar. Tevens zullen de gevormde microverontreinigingen in sterke mate door de lokale omstandigheden worden bepaald. Er kunnen immers allerlei verschillende stikstofverbindingen in het water aanwezig zijn.

Tabel 14

Mediane  $\text{LC}_{50}$  (1 hr) voor Mosquito-fish van enkele chloorverbindingen.

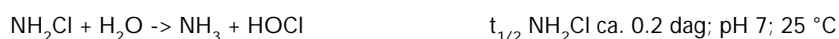
stof	$\text{LC}_{50}$ als $\text{mg Cl}_2/\text{l}$
$\text{NHCl}_2$	0.366
$\text{HOCl}$	0.455
$\text{NH}_2\text{Cl}$	1.31
$\text{OCl}^-$	2.21

In brak water en in zeewater wordt de toxische werking van chloor in koelwater in sterke mate bepaald door  $\text{HOBr}$  en de aanwezige gebromeerde stikstofverbindingen. Voor broomamines wordt gesteld dat ze toxischer zijn dan chlooramines [Buckman, 1994].

### 2.2 Afbreekbaarheid van gevormde verbindingen

Bij het lozen van gechloord zoet koelwater hebben we in principe uit te staan met  $\text{HOCl}$ ,  $\text{OCl}^-$ , chlooramines en een groot aantal gechloreerde microverontreinigingen (o.m.  $\text{CHCl}_3$ ). Indien er sprake is van breekpunt-chlorering zullen de gehalten aan chlooramines veel lager zijn.

Na lozing zullen  $\text{HOCl}$  en  $\text{OCl}^-$  door hun hoge reactiviteit snel verdwijnen. Chlooramines zijn duidelijk veel stabiel en verdwijnen daardoor langzamer [Isaac, 1979].



dichlooramines zijn reactiever dan monochlooramine en zullen daardoor sneller verdwijnen [Jolley, 1984].

---

Bij chlorering van brak water en zeewater hebben we vooral uit te staan met lozingen van HOBr, OBr<sup>-</sup>, gebromeerde amines en gebromeerde microverontreinigingen. HOBr en OBr<sup>-</sup> zullen door hun hoge reactiviteit (na lozing) snel verdwijnen. Ditzelfde geldt voor de zeer reactieve broomamines. Broomamines zijn veel instabieler dan de chlooramines. Dit wordt ook bevestigd door metingen op laboratoriumschaal naar de stabiliteit van actief chloor en broomverbindingen [v. Wijk, 1996].



---

### Bijlage 3 Gebruik bromide/chloorbleekloog in recirculatiekoelsystemen

In de literatuur is bekend dat door de ligging van het dissociatieevenwicht  $\text{HOX} \rightarrow \text{OX}^- + \text{H}^+$  bij hogere pH's gebruik van bromide in combinatie met bleekloog voor aangroeibestrijding voordelen biedt ten opzichte van bleekloog alleen. Overschakeling op bromide/chloorbleekloog speelt (op dit moment!) met name bij recirculatiekoelsystemen. Milieuaspecten die spelen bij toepassing van BCDMH zijn in grote lijnen vergelijkbaar met die bij de toepassing van HOCl/NaBr.

De verschillende aspecten die een rol spelen worden nu behandeld.

#### Effectiviteit t.a.v. aangroeibestrijding

Door waterbehandelingsfirma's wordt gesteld dat bromide/chloorbleekloog effectiever is dan bleekloog alleen. De schattingen t.a.v. het verbruik liggen in de range van 25-50% [Nalco, 1997]. Uit onderzoeksgegevens aan een bestaand recirculerend koelsysteem [Nalco, 1996] bleken geen eenduidige conclusies te trekken ten aanzien van verschillen in effectiviteit. Met name proceslekkages en wisselende omstandigheden waren hiervan de belangrijkste redenen.

#### Aanwezigheid/vorming van nevenverontreinigingen

##### a) Haloformen

Milieuhygienisch gezien zullen bij een recirculerend systeem emissies optreden van haloformen en HOCl of HOBr door verdamping in de koeltoren en via de spui van de koelsystemen. In theorie wordt verwacht dat door het lagere verbruik van chloorbleekloog bij de combinatie met bromide er minder haloformen gevormd worden. Aanname daarbij is dat de vormingssnelheid van gebromeerde trihalomethanen vergelijkbaar is met die van chloroform. Uit de gegevens in tabel 11 in bijlage 1 (conversie naar haloformen) *lijkt* dit t.a.v. de vormingssnelheid in doorstroomsystemen inderdaad het geval te zijn. Geheel representatief t.a.v. de vorming in circulatie koelsystemen is dit niet.

Door verschillen in dampdruk tussen chloroform en bromoform (kookpunt chloroform 61 °C; bromoform 151 °C) wordt verwacht dat bij bromoform wat minder snel vervluchtigd in koeltorens. Daardoor worden in de spui weer hogere gehalten aan bromoformen verwacht.

In een studie met gebruik van BCDMH werd in de spui tijdens doseren bromoform inderdaad aangetroffen [v. Raemdonck, 1994]. Door de lagere vluchtigheid zullen HOBr emissies naar de lucht lager uitvallen dan in geval van HOCl. Een goede vergelijkende studie in een Nederlands circulatiekoelsysteem van de invloed van bromidetoevoeging op de haloform vorming en emissies ontbreekt echter op dit moment.

T.a.v. de milieueigenschappen zijn chloroform en bromoform redelijk vergelijkbare stoffen (afgeleid uit het stof-gegevensbestand Isis). Chloroform is op de zwarte lijst van 132 geplaatst. Gelet op de analogie in structuur behoort bromoform op gelijke wijze te worden behandeld.

##### b) Bromaat

Bromaat is een verdacht carcinogene stof. Bij inzet van bromide/chloorbleekloog kan met name bij hogere pH en boven 2 mg FO/l bromaat worden gevormd [Rijkse, 1996]. Dit bleek bij onderzoek bij desinfectie van een pasteur. Bromaat komt ook in lage gehalten voor in chloorbleekloog (34-70 mg bromaat/kg bleekloog) [Barentsen, 1997]. Bij inzet van verouderde chloorbleekloog moet meer bleekloog worden gedoseerd. Daardoor kunnen de bromaatemissies ook toenemen.

In een recirculatiesysteem dat met BCDMH werd behandeld werd in de spui geen bromaat aangetroffen. Uit de betreffende rapportage werd niet duidelijk of de FO-gehalten inderdaad beneden de 2 mg/l lagen [Raemdonck, 1996]. In de spui van een ander circulatiekoelsysteem werd inderdaad bromaat aangetoond [Nalco, 1997]. Onduidelijk bleef of bromaat werd gevormd in het proces of dat de bromaat al in de bleekloog zelf aanwezig was.

Uit een en ander blijkt dat de schadelijke stof bromaat in lage gehalten op het oppervlaktewater wordt geloosd.

#### Bromaatvorming bij de drinkwaterbereiding

Bij gebruik van ozon in de drinkwaterbereiding wordt door omzetting van bromide dat in oppervlaktewater aanwezig is, bromaat gevormd. Bij de drinkwaterbereiding wordt aanwezigheid van bromide dan ook als groot nadeel ervaren.

In tabel 15 zijn gehalten van bromide in Rijn en Maas vermeld. Hieruit blijkt dat in de Rijn normaliter hogere gehalten aan bromide voorkomen.

Tabel 15  
Gehalten bromide in Rijn en Maas  
[RIWA 1994 en 1995; POM-project  
1997].

rivier	bromidegehalte µg/l			
	min.	max.	med.	gemid.
Rijn	.....	.....	.....	.....
Maas	27	209	98	103
Keizersveer				80 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> debietgemiddelde concentratie

De bromidevracht die via de Rijn binnenkomt wordt geschat op 12.000 ton/jr (berekend uit debiet en concentratie). De vracht van bromide bij Keijzersveer in de Maas bedraagt ongeveer 800 ton, waarvan ongeveer 40% van industriële herkomst is [POM-project, 1997].

Vooral in recirculatiesystemen speelt het gebruik van bromide in combinatie met HOCl. Geschat wordt dat bij benadering ongeveer 500 ton Cl<sub>2</sub> als bleekloog wordt ingezet bij de aangroeibestrijding in koelsystemen [Baltus, 1996]. Aangenomen wordt dat bij gebruik van de combinatie bleekloog/bromide er 50% minder bleekloog kan worden gebruikt. Dit komt overeen met een gebruik van 250 ton Cl<sub>2</sub>/jr. Bij een molaire verhouding van Cl:Br van 4 : 1 betekent dit dat er ongeveer 70 ton bromide wordt ingezet. Gelet op de reguliere vrachten op Rijn en Maas lijkt het erop dat de additionele bijdragen van bromide door het gebruik in de koelsystemen beperkt zullen zijn.

#### Conclusies t.a.v. gebruik van bromide in combinatie met chloorbleekloog

Er zijn aanwijzingen dat de additionele bijdrage van bromidelozingen aan de belasting van het Nederlandse oppervlaktewater bij overschakeling naar bromide/bleekloog beperkt zullen zijn. Er is geen goed vergelijkbare kwantitatieve informatie om de voordelen van chloorbleekloog/bromide t.o.v. chloorbleekloog alleen te kunnen toetsen (o.m. haloformvorming, mogelijke vorming bromaat, lager bleekloogverbruik). Voorts worden er door de drinkwaterbedrijven bezwaren geuit t.a.v. het gebruik van bromide.



Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

RIZA Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling

# Hoe omgaan met actief chloor in koelwater?

RIZA rapport 97.077