

# Kwik veilig opgelost

Tekst: Hans Lagendaal

**In Delfzijl bewerkt de NAM kwikhoudende afvalstoffen van de gasproductie zodanig dat (in Rotterdam) het zuivere kwik teruggewonnen kan worden.**

**D**e oer-oorsprong van het metaal is waarschijnlijk vulkanische uitstoot, vastgelegd in gesteente waarlangs later het gas reisde tussen het ontstaansgebied in de carboonlagen en de opslag in het reservoirgesteente. In elk geval bevat het Rotliedendes, het op zo'n 3.500 meter diepte gelegen gesteente waarin de meeste Nederlandse gasreservoirs worden aangetroffen, kwik. Het 'levendig zilver', zoals de Romeinen het metaal noemden, komt mee naar boven in de gasstroom. Kwikdampen zijn zeer giftig, met als voornaamste kenmerk de aantasting van het centrale zenuwstelsel. In het gasbehandelingsproces, voor het gas aan 'transporteur' Gasunie wordt overgedragen, wordt het metaal zoveel mogelijk uit de gasstroom verwijderd.

Kwik duikt dus hoofdzakelijk op in de gasbehandelingsinstallaties. Daar wordt nat aardgas gedroogd en ontdaan van gesteentestof uit het reservoir. Ook wordt er het condensaat (een mengsel van heel lichte olie en water) van het gas afgescheiden. Een deel van het kwik kan in metallische vorm direct worden afgetapt van de bodem van de scheidingsvaten op het behandlingsstation, een ander deel blijft in oplossing achter in het slib en zand dat in de scheidingsvaten neer slaat. Ook de diverse filters (gemaakt van textiele producten en/of koolstof) in het

**Gasbehandelingsstation Groningen: hier verzamelt zich kwik in slib en filters (zie tekening pagina 7).**



John Stoel

gasbehandelingsproces raken na verloop van tijd verzadigd met kwik.

## Kwik uit Groningen

Nederlands grootste gasbron, het Groningenveld, goed voor een jaarproductie van zo'n 40 miljard kubieke meter aardgas, brengt in een jaar tussen de zes- en zevenduizend kilogram kwik naar boven, vertelt Jan Böhm, hoofd van de afdeling Afvalstoffenverwerking bij de Nederlandse Aardolie Maatschappij NAM in Assen. "Door het zeer hoge soortelijk gewicht van het metaal (13,6) betekent dat zo'n vier- tot vijfhonderd liter", relativeert hij de fysieke omvang van het probleem, maar niet de zorgvuldigheid waarmee met de kwikverontreiniging moet worden omgegaan.

Böhm legt de massabalans van

het kwik uit het Groningenveld op tafel. "Van alle kwik blijft uiteindelijk maar een klein deel achter in het gas dat in het transport- en distributienet wordt gestopt", licht hij toe. "Het zet zich daar voor het overgrote deel af in de leidingwanden. Wat uiteindelijk bij verbranding in woningen en fabrieken vrij komt, ligt ver beneden de normwaarden".

"Er resteren tevens kwikresten in het productiewater dat uit de productieput mee naar boven komt. We hebben een vergunning om dat water te injecteren in het reservoirgesteente, de plek waar het ook vandaan is gekomen. Ook in het condensaat, dat na bewerking in ons tankenpark in Delfzijl met tankers wordt afgevoerd naar de raffinaderijen van Shell en Esso in Rotterdam, zit nog kwik, maar in een concentratie die niet veel

## In reststoffenbewerkingsinstallatie NAM in Delfzijl



Roeland Begemann met het in Rotterdam teruggewonnen kwik: op de achtergrond de QS-spider.

afwijkt van wat er van nature in tal van soorten ruwe olie wordt aangetroffen”.

### Afval in zoutmijn

Het allergrootste deel -ongeveer 90 procent- van alle kwik die in de gasstroom van het Groningenveld naar boven zilvert, blijft achter in de diverse delen van het gasbehandelingsstation. Jan Böhm: “Groningen is niet het enige veld waar kwik in het gas zit, het geldt voor vrijwel alle reservoirs, al verschilt de concentratie zeer aanzienlijk. Groningengas bevat ongeveer 160 microgram kwik per kubieke meter, dus het honderdzestig-miljoenste deel van een gram. In Duitsland zijn gasveldjes bekend met 3.500 microgram kwik per kubieke meter en in Algerije produceert Sonatrach zelfs velden met 4.500 microgram”.

Aanvankelijk verpakte de NAM haar kwikhoudende afvalstoffen in vaten en voerde deze af naar cavernes in kali- en zoutmijnen in Duitsland. Daar stonden ze schouder aan schouder met de afvalvaten van de Duitse industrie. Een door Nederland ingesteld

algemeen afvalexportverbod sloot deze bestemming met ingang van 1994 af waardoor de NAM -de grootste producent van kwikhoudend afval in het land- op zoek moest naar een definitieve eindverwerkingsmethode. In de tussentijd werd het kwikafval opgeslagen in eigen beheer.

### Vacuümdestillatie

Na een economisch en technologisch gedreven speurtocht naar de beste manier van verwerking, koos de NAM voor de bouw van een eigen voorbewerkingsfabriek in Delfzijl en een definitieve eindverwerking bij een joint venture in het Rotterdamse Botlekgebied van de AVR-Chemie en Begemann Milieutechniek in Dordrecht. Begemann heeft een methode ontwikkeld van kwikverwijdering op basis van vacuümdestillatie.

Jan Böhm: “Al meer dan tien jaar was door veel mensen gewerkt aan een proces om kwik terug te winnen via hoge-temperatuuroxidatie. Tot totaal onverwacht de ondernemer Roeland Haverkamp Begemann zich meldde. “Ik heb de methode en in Antwerpen staat

### DESTILLEREN ‘ONDER MELDING’

In een hoek op het terrein van AVR-Chemie in het Rotterdamse Botlekgebied is de kwikverwerkingsinstallatie van Roeland Begemann te vinden. “Officieel zijn we nog een proeffabriek, eind dit jaar hopen we de definitieve vergunning te ontvangen. Tot die tijd werken we ‘onder melding’ zoals de omschrijving luidt”, vertelt hij.

De civiel ingenieur Begemann werkt al geruime tijd in de kwikverwerking. “Aanvankelijk met mechanische manieren, een speciaal ontwikkelde schudtafeltechniek, om kwik uit zand te verwijderen, ook voor de NAM. Maar deze methode werkt niet voor kwik in slib”.

Toen Begemann zich realiseerde dat gasproducenten -en ook de Europese chloorindustrie- steeds meer onverwerkbaar kwikafval in opslag kregen, bedacht hij een destillatiesysteem. In een laboratoriumdeel van de Belgische firma Solvay kon hij experimenteren - met opmerkelijk resultaat. Er staat nu een mobiele unit in België en een vaste installatie bij de AVR.

Bij de methode van vacuümdestillatie worden vaten (autoclaven) aangesloten op een centrale eenheid (door Begemann de ‘QS-spider’ genoemd, QS staat daarbij voor *quicksilver*) die ze vacuüm trekt tijdens een 48 uur durende verhitting van de inhoud tot ruim 600 graden. In de tank van de spider condenseren tijdens het proces de dampen uit de vervuilde slibresten, namelijk water, olie en metallisch kwik.

Begemann: “De NAM wilde met me in zee gaan, mits ik me vestigde op het terrein van de AVR-Chemie. Bij AVR-Chemie hadden bovendien interesse in kwikverwerking. De hoeveelheden zijn weliswaar niet erg groot, maar deze activiteit past precies in hun strategisch beleid om zich in Europa te specialiseren in de verwerking van met zware metalen vervuilde afvalstoffen”.

een mobiele proefopstelling, kom maar kijken". En het werkt inderdaad bijzonder goed. Met AVR-Chemie heeft Begemann nu een verwerkingseenheid gebouwd in Rotterdam waar wij, net als andere bedrijven die kwikafval hebben, gebruik van gaan maken".

In de 'AVR/Begemann-methode' worden zware vaten gevuld met kwikhoudend afval. De vaten worden verwarmd en vacuüm getrokken. Het kwik verdampst en 'condenseert' en kan worden afgetapt. Böhm: "Wij leveren vanuit Delfzijl ingedikt slib met gemiddeld zo'n 1,2 procent kwik. Anders gezegd, 12.000 milligram kwik per kilo slib. Na de vacuümdestillatie zit er nog 3 milligram kwik in een kilo droge stof. Een behoorlijk rendement, zou ik zo zeggen".

Omdat bij deze methode ook het water en de condensaatresten worden afgescheiden (ongeveer 200 kilo condensaat per ton ingedikt slib) resteert een droge stof van een samenstelling die toelaat dat het afgevoerd mag worden naar een gewone stortplaats.

### Gesloten systeem

In Delfzijl zette de NAM voor ongeveer 45 miljoen gulden een fabriek neer waar niet alleen met kwik en condensaat vervuild slib wordt aangeleverd, maar ook filters, pompen en warmtewisselaars en algemeen bouw- en sloofafval dat met kwik is vervuild.

Bij de NAM was Wobbe Gorter



Hans Bannus

verantwoordelijk voor de bouw van de reststoffenbewerkingsinstallatie (RBI). Gorter: "Het is een relatief grote investering geworden omdat we gekozen hebben voor gesloten verwerkingssystemen waarbij geen kwikemissie naar buiten kan ontsnappen en waarbij ook de medewerkers vrijwel geheel afgesloten blijven van de vervuilde stoffen. Op de plaatsen waar we kwikhoudend slib in opslag hebben, bijvoorbeeld in de slibontvangst- en slibopslagtanks, werken we ook nog eens met een

gesloten systeem onder een overdruk van inert stikstof om eventuele uitdamping te voorkomen".

De afvoer van dat gesloten systeem leidt naar een luchtbehandelingsunit op het dak van de installatie waarin de laatste restanten kwikdampen en benzeen uit de luchtstroom worden gehaald.

De grootste activiteit van de RBI is het indikken van de ongeveer 400 ton slib die per jaar met vacuümwagens van alle NAM productie-locaties wordt aangevoerd. Het slib wordt vooral in de zomermaanden aangevoerd als de gasproductie relatief gering is en er dus tijd is om de scheidingsvaten van de gasbehandelingsstations schoon te maken en de restwaterbekkens leeg te zuigen. Om een gespreide werkbelasting mogelijk te maken wordt het slib in Delfzijl in tanks in opslag gehouden.

### Filters uitpersen

De tweede bezigheid is het bewerken van de voornamelijk textiele filters uit de laatste gasbehandelingsfase. Wobbe Gorter: "Een schoon filter weegt drie kilo. Als hij hier aankomt weegt hij soms

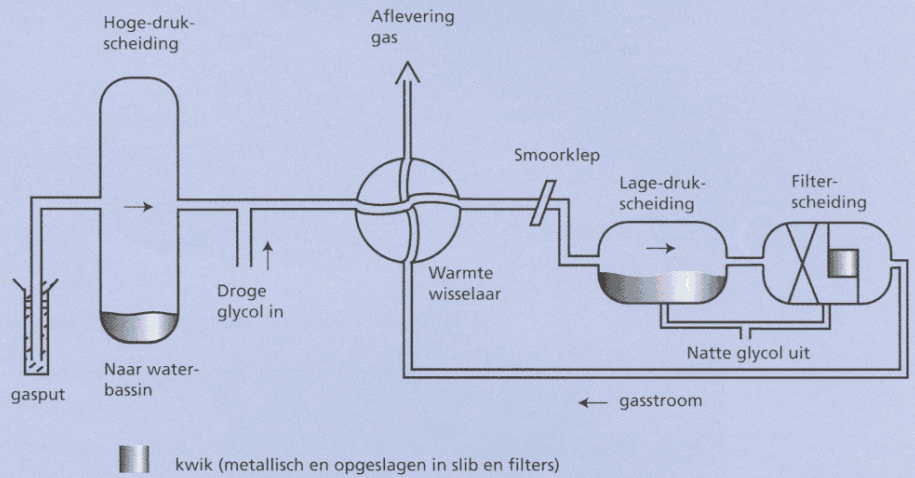
## MINDER VRAAG NAAR KWIK

Bij het schoonmaken van metaal- en bouwafval, en door het afvangen van het kwik dat vrij komt bij het shredderen van de filters en het zuiveren van de binnenlucht, resteert in de reststoffenbewerkingsinstallatie van de NAM in Delfzijl jaarlijks ongeveer 30 liter metallisch kwik. Hoofd afvalstoffenverwerking Jan Böhm: "We verkopen het kwik op de markt, maar de laatste jaren zijn de noteringen daar flink gedaald doordat kwik in veel processen en toepassingen is vervangen. Je vindt kwik bijvoorbeeld nog nauwelijks in batterijen, amalgamen en in meet- en regelapparatuur. We worden er dan ook bepaald niet rijk van".

Uit de ongeveer 400 ton kwikhoudend slib die het bedrijf jaarlijks denkt af te leveren bij de vacuümdestillatie-installatie in de Rotterdamse Botlek resteert ongeveer vier tot vijf ton metallisch kwik; dit wordt verkocht door de eigenaar van de destillatie-eenheid, AVR-Chemie/Begemann.



Waar slaat kwik neer bij gasbehandeling

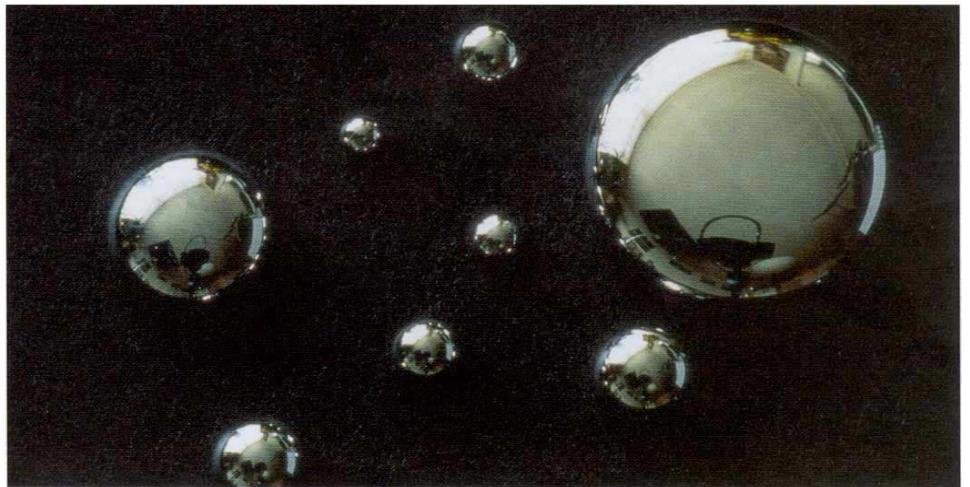


De 'afvalmannen' van NAM op de Reststoffen bewerkingsinstallatie in Delfzijl: v.l.n.r. Charles Wijnschenk-Dom (fabrieksmanager), Jan Böhm (hoofd afvalstoffenverwerking), Wobbe Gorter (projectmanager bouw RBI) en Rein Jeuring (afvalmanager operaties Noord-Oost- Nederland).

wel dertien kilo, verzadigd van kwik en condensaat". In de RBI worden de filters geshredderd, dus in stukken gesneden en daarna uitgeperst. Ook hierbij zijn mens en handeling volledig van elkaar gescheiden. Het in stukken gesneden filtermateriaal gaat naar de eindverwerking van AVR-Chemie/Begemann".

Als grote stukken metaal (leidingen en warmtewisselaars) gereinigd moeten worden, gebeurt dat in een hal waarbij met hogedrukwaterstralen het kwik wordt 'losgespoten'; de waterstraal wordt door de operator, vanuit een andere ruimte, achter glas bestuurd met een robot-arm.

Gorter: "Zorgvuldigheid naar buiten en naar binnen staat voorop bij de RBI. De hele installatie is zo gebouwd dat we niets emitteren naar lucht, water en bodem. Wel vinden we overal stof op onze installaties, maar dat komt van de overige industrie hier in Delfzijl. Die hebben vaak aanzienlijk minder strenge milieu-eisen opgelegd gekregen".



ZO GEK ALS EEN HOEDENMAKER

Kwik is het enige metaal dat bij kamertemperatuur vloeibaar en vluchtig is. Kwik komt in de aarde voor en dus ook in zeewater (0,03 microgram per liter, wat voor alle oceanen samen echter 70 miljoen ton betekent). Kwik wordt in een aantal landen (zoals Spanje, China en Rusland) gemijnd; het wordt via een proces van verhitting - met toevoeging van zuurstof- uit erts gewonnen.

Metallisch kwik is relatief onschuldig, niemand hoeft z'n kwikthermometer of -barometer het huis uit te doen. Kwik kan zich met een aantal andere metalen verbinden tot amalgamen, denk aan de vullingen in tanden en kiezen. Alle organische, oplosbare kwikverbindingen -dus ook kwikdampen- zijn bijzonder giftig. Kwikvergiftigingen uiteten zich vooral door de aantasting van het centrale zenuwstelsel waardoor onder andere mentale achteruitgang en blindheid ontstaan. Een berucht voorbeeld is de 'mad hatters disease'. In Engeland gebruikten hoedenmakers vroeger kwik voor de vormgeving van (vilt) hoeden - gekte was vaak hun lot. De uitdrukking 'he is as mad as a hatter' is hier ontstaan.

## MERCURY DEALT WITH IN A SAFE WAY!

In Delfzijl the NAM treats mercury-polluted waste materials in such a way that the pure mercury can be recovered in Rotterdam.

The primeval origin of the metal is probably volcanic material in rock formations through which the gas travelled on its way from the areas where it was formed (layers of carbon) to the areas where storage takes place (rock formations). In any case the ROTLIEGENDES-formation - an area where most of the Dutch gas reservoirs are located at about 3500 m' depth - contains mercury. This mercury flows with the gasstream to the surface. Mercury vapours are very poisonous and can damage the central nerve-system. Immediately upon the gas coming to the surface of the earth, it is treated and most of the mercury is removed before the gas is handed over to the Gasunie for transportation etc. Mercury is therefore present in the gas treatment plants, where the gas is dried and where the small rocky particles/dust are removed.

Here also the condensate containing light oil and water is formed.

Part of the mercury can be recovered, from the bottom of the separation vessels as liquid metallic mercury. Part however remains in solution in sand and sludge that stay behind in these separation vessels. In the gas treatment process textiles and/or carbon filters are used. These become eventually saturated with mercury.

## MERCURY OUT OF GRONINGEN

The largest source of gas in the Netherlands is the `Groningerveld`. It supplies about 40 billion m<sup>3</sup> gas per year. Treatment produces between 6 and 7 thousand kilos of mercury, says Jan Böhm, head of the sector Waste Treatment of the NAM in Assen.

"Due to the very high specific weight of mercury (13.6) these 6-7000 kilos represent a volume of 400-500 liter. Not much, but this does not mean that the care with which this mercury contamination is being tackled can be underrated."

Böhm produces the mass balance of the mercury. Only a very small part stays behind in the gas, transported by the Gasunie to the consumer. Most of this precipitates in the mains. The quantity that eventually comes into the atmosphere during the burning process is below the standard, laid down by the authorities.

Some mercury is also present in the water surfacing in the exploitation process. The authorities have given permission to recharge this water into the rock formation, where the water originates from.

Some mercury is also present in the condensate that is transported by tankers to the refineries of Shell and Esso in Rotterdam. The concentration of this mercury does not vary much from the values present in various types of crude oil in the world.

## WASTE IN SALT MINES

The biggest portion - about 90 per cent - of all mercury that surfaces from the Groningerveld stays behind in various parts of the gas treatment plant. Jan Böhm: "Groningen is not the only field where mercury is present in gas; mercury presents itself virtually in all gas exploration fields, although the concentration can vary substantially. Groninger gas contains about 160 micrograms per m<sup>3</sup> gas (1 microgram = one millionth part of a gram). In Germany there are gasfields with a concentration of 3500 microgram per m<sup>3</sup> and in Algeria some of Sonatrachs production fields have a mercury content of 4500 microgram per m<sup>3</sup>.

At first the NAM put its mercury waste in barrels and had these transported to and deposited in the kali- and salt mines in Germany. German industry did the same. In 1994 the Dutch authorities put a stop to this procedure and consequently the NAM - the biggest producer of mercury-waste in the Netherlands - had to look for a different solution. In the meantime the mercury waste was stored at NAM's sites.

## VACUUM DISTILLATION

The NAM has made an economical and a technological survey of the best way to tackle this problem. Eventually NAM decided to:

- build a factory in Delfzijl where all the mercury polluted waste will be pre-treated
- have this pre-treated material purified at Rotterdam by the Joint Venture of AVR-Chemie and Begemann Milieutechniek. Begemann has developed a method to remove the mercury by means of vacuum-distillation.

Jan Böhm: "Over a period of 10 years many persons have devoted their time to find and develop a process to recover the mercury by means of high-temperature-oxidising.

All of a sudden Roeland Haverkamp Begemann got in touch and stated: "I have the method and I have a mobile pilot plant in Antwerp to prove it. Come and have a look." The pilot plant worked very well indeed. Subsequently together with AVR-Chemie Begemann built a production unit in Rotterdam, which we (the NAM) can make use of, as can other industries."

In the "AVR/Begemann method" sturdy circular containers are filled with mercury waste. The containers are subsequently heated under vacuum. The mercury evaporates, condenses and can be recovered. Böhm: "To Rotterdam we deliver sludge with on average about 1.2% mercury (i.e. 12,000 milligram mercury per kg sludge). After distillation 3 milligram of mercury is left in the sludge per kg of dry material. In this method water and condensate impurities are also removed (about 200 kg condensate per one ton of sludge) and the resulting dry material has properties that allow dumping to normal dumpsites.

## CLOSED SYSTEM

At a cost of fl 45,000,000 the NAM built a factory in Delfzijl where not only sludge's, contaminated with mercury and condensate, are stored, but also filters, pumps, heat exchangers and general building debris, all contaminated with mercury. At the NAM Wobbe Gorter was responsible for the building of the Reststoffenbewerkingsinstallatie (R.B.I.), i.e. the plant where all waste materials are stored, treated, etc.

Gorter: "Relatively speaking the investment is quite substantial, because the choice was made to use closed treatment circuits, where no mercury-emission takes place and where the NAM-personnel virtually do not have any direct contact with the polluted materials. At places where we have mercury polluted sludge in storage, for instance in sludge reception and sludge storage tanks we have a closed circuit with an over pressure of inert nitrogen to prevent evaporation." The closed circuit ends in an installation for air treatment where mercury vapours and benzene are removed through filtration.

The most important activity at the R.B.I. is the thickening of the 400 tons of sludge that is being transported yearly from all NAM-production sites in vacuum carriers to the R.B.I. This is mostly done in summertime when gas production is relatively low, which means that separation vessels at the production sites can be cleaned as well as the water reservoirs.

## TREATMENT OF FILTERS

Another activity is the treatment of the - mostly textile- filters used in the ultimate gas treatment process.

Wobbe Gorter: "A clean filter weighs 3 kilograms. When it arrives here it can weigh saturated with mercury and condensate up to 13 kg. In the R.B.I. the filters are shredded (cut into pieces) and subsequently squeezed. In this process too, human beings and the place of action are separated from each other. The shredded materials are delivered to AVR --Chemie/Begemann for ultimate treatment (cleaning)."

If big pieces of metal (mains and heat exchangers) have to be cleansed, this will happen in a hall where high power water jet streams loosen the mercury. These water jets are operated by means of robots by operators located behind glass.

Gorter: Carefulness towards the outer and the inner surroundings are of paramount importance at the R.B.I. The whole installation has been constructed in such a way that no emission takes place towards air, water and earth.

However, plenty of dust has settled down on our installations, but that is due to the other industries in Delfzijl. They have rules and regulations that are less stringent than ours."

( photo 2): Roeland Begemann showing a jar filled with mercury, produced with the QS-spider (back ground).

#### DISTILLATION BY MEANS OF A PILOT-PLANT (see photograph)

The mercury cleansing installations of Roeland Begemann are situated in a corner of the huge AVR-Chemie location in Europoort, West of Rotterdam. AVR-Chemie/BMT has a temporary permit to operate this plant. At the end of the year the official permanent permit is expected.

Civil engineer Roeland Begemann has already dealt for a considerable time with mercury treatment. In the beginning by mechanical means, a specially designed vibrating table, to take mercury out of mercury-polluted sands; for the NAM as well. This method however is not successful for sludge's.

As soon as Begemann realised that gas producers and the European chlorine industries all have mercury polluted waste in stock at their production sites, he developed a distillation plant that works.

In the laboratory of SOLVAY in Belgium he could do some experiments, with surprising results. At present BMT has a mobile plant at Solvay (Antwerp) and a fixed one at the AVR. The installations work as follows:

Round sturdy containers are connected to a central unit (Q.S.-spider). This central unit draws vacuum during the 48-hr process of heating of up to 600° Centigrade. The mercury together with water and oils condensates in the tank of the Q.S.-spider.

Begemann: "The NAM wanted to place the contract for cleaning their concentrated waste with me, provided I put my installation at the AVR-location. AVR-Chemie themselves had an interest in this new development as well. It fitted well in their new strategy: within Europe specialisation in the treatment of waste materials polluted with heavy metals."

#### THE DEMAND FOR MERCURY IS ON THE WANE

During the process of cleaning metal and building waste, due to the collection of mercury out of the shredding process of filters and in the air cleaning apparatus, some 30 litres of metallic mercury are being collected in Delfzijl yearly. Jan Böhm: "We sell the mercury on the market, however the prices have dropped over the last few years. Reason for this is the change-over by manufacturing firms from mercury to other materials.

For instance, there is hardly any mercury nowadays in batteries, amalgam and in measuring and control units. Not a very economical proposition." The yearly production of mercury in the AVR-Chemie/Begemann location in Rotterdam will be about 4 to 5 tons (out of 400 tons of polluted materials). AVR- Chemie/Begemann will become owner of this mercury.

#### AS MAD AS A HATTER

Mercury is the only metal that is liquid at room temperature and voluble at the same time. Mercury is present in sea water (0.03 microgram per litre, in total about 70 million tons). On the mainland mercury is mined: in Spain, China and Russia for instance. The mining system uses heating, combined with the addition of oxygen, as a means to produce pure mercury.

Metallic mercury is rather innocuous. Nobody ought to get rid of his thermometer or a barometer with a mercury-reservoir. Mercury can make a chemical solution with other metals to amalgams, for instance for tooth fillings.

All organic solvable mercury compositions - mercury vapours as well - are extremely poisonous. Poisoning manifests itself in damage to the central nerve-system with as a direct result: mental deterioration and blindness. A famous example is "the mad hatters disease". In England hat-manufacturers used mercury to shape hats made of felt. Madness was often their fate. The saying: "he is as mad as a hatter" originates from this.