Miljøprojekt
nr. 107

1989

Galvanisk overflade-belægning uden affald og spildevand

Miljøstyrelsen

Miljøprojekt

Nr. 62 : Luftforurening med kvælstofoxider i Danmark
Nr. 63 : Anvendelse af analyseresultater ved vandkontrol
Nr. 64 : Kosmetik - bivirkninger
Nr. 65 : Miljøfremmede stoffer i kommunalt spildevand
Nr. 66 : Undersøgelser af blødt aggressivt vand
Nr. 67 : Kilder til grundvandsforurening
Nr. 68 : Aktiveret iltning af ferrojern i vand fra Hvidmosen
Nr. 69 : Forbrug og forurening med chlorphenoler
Nr. 70 : Organiske opløsningsmidler
Nr. 71 : Kviksølv i havneslam
Nr. 72 : Organic solvents
Nr. 73 : Arealanvendelse og geologi - nitrat i grundvand
Nr. 74 : Kviksølv i danske ferskvandsøkosystemer
Nr. 75 : Forureningstilstanden i danske svømmebade
Nr. 76 : Nitrat og pH i drikkevand
Nr. 77 : Kviksølv i jord
Nr. 78 : Drænvandskvalitet fra pyritholdige arealer
Nr. 79 : Leptospira-bakterier i rotter ved dambrug og landbrug
Nr. 80 : Svømmebade og sygdomsrisici
Nr. 81 : Lokale forureninger og helbredseffekter
Nr. 82 : QSAR og toksikologi - en ny strategi i kemikalievurdering
Nr. 83 : Forurening fra gamle affaldsdepoter uden kemikalieaffald
Nr. 84 : Alternativ lossepladsteknologi - en litteraturgennemgang
Nr. 85 : Tilførsel af næringsstoffer til vandløb
Nr. 86 : Genanvendelse af tekstilaffald
Nr. 87 : Substitution af PVC-plast med andre plastmaterialer
Nr. 88 : Emballage til mælk og juice
Nr. 89 : Vandressourcerne og klimasvingninger
Nr. 90 : Nikkelafgivelse fra metallegeringer
Nr. 91 : Algetoksicitetstest
Nr. 92 : CFC- forbrugsmønster i Danmark
Nr. 93 : Mikrobiel nedbrydning af miljøfremmede stoffer i grundvand
Nr. 94 : Genanvendelse af madaffald fra storkøkkener i København
Nr. 95 : Bundfaunaundersøgelser som redskab til overvågning
Nr. 96 : Svovlbrintedannelse og -kontrol i trykledninger
Nr. 97 : Renere teknologi i fiskeindustrien
Nr. 98 : Renere teknologi i træ- og møbelbranchen
Nr. 99 : Kompostering af haveaffald i Frederiksborg amt
Nr. 100 : Hazard Assessment of 1,1,1-Trichloroethane
Nr. 101 : Organiske opløsningsmidler i husholdningsprodukter
Nr. 102 : Fuglefaunaen på konventionelle og økologiske landbrug
Nr. 103 : Sprøjtefri randzoner i kornmarker
Nr. 104 : Miljøforbedring ved hovedseparation i rejepilleindustrien
Nr. 105 : Forbrug og forurening med bly i Danmark
Nr. 106 : Haloner - forbrugsmønster i Danmark
Nr. 107 : Galvanisk overfladebelægning uden affald og spildevand

Galvanisk overflade-belægning uden affald og spildevand

Denne publikation er en afrapportering af et udviklingsprojekt vedrørende nybygning af spildevands- og affaldsfri galvaniske anlæg til traditionel galvanisk produktion.
Målet med arbejdet har været at udvikle en generel projekteringsmodel til brug ved projektering af spildevands- og affaldsfri galvanotekniske anlæg. Modellen illustreres anvendt ved projektering af et elektropoleringsanlæg.
Ydermere har det været formålet at udvikle et antal karakteristiske enhedsoperationer, der kan anvendes i forbindelse med de hyppigt forekommende galvaniske belægninger.

Miljøstyrelsen
Strandgade 29, 1401 København K, tlf. 31 57 83 10

Pris kr. 85,- inkl. 22% moms

ISSN 0105-3094
ISBN nr. 87-503-7845-7

Miljøprojekt nr. 107

1989

Galvanisk overflade-belægning uden affald og spildevand

Generalisering og systematisering af projekterings-grundlaget for lukkede overfladebelægningsanlæg

Kristian Løkkegaard

Institut for produktudvikling (IPU),
Danmarks Tekniske Højskole

Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Miljøstyrelsen vil, når lejlighed gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for Miljøsektoren.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Denne rapport er finansieret af Rådet vedr. genanvendelse og mindre forurenende teknologi i forbindelse med gennemførslen af »Udviklingsprogram for Renere Teknologi 1987-1989«.

Forord.

I nærværende arbejde afrapporteres resultaterne af udviklingsprogrammet vedrørende lukkede galvanotekniske anlæg til traditionel produktion. Programmet er iværksat og finansieret af Rådet vedrørende genanvendelse og mindre forurenende teknologi.

Målet med arbejdet har været at udvikle en generel projekteringsmodel til brug ved projektering af spildevandsfri galvanotekniske anlæg. Ydermere har det været formålet at udvikle et antal karakteristiske enhedsoperationer til anvendelse ved rensning af tungmetalholdigt galvanisk spildevand.

Projekteringsmodellen er testet i forbindelse med projektering af et elektropoleringsanlæg, der finansieres 100 pct. af kunden. En beskåret udgave af dette projekt er inkluderet som eksempel på modellens anvendelse. Vi takker kunden for hans tilladelse til at offentliggøre vedlagte dokumentation.

Projektet er udført af Instituttet for Produktudvikling med velvillig bistand fra såvel brancheforeningen (Dansk Galvanisør Union) som private virksomheder. Projektet har været ledet af Civilingeniør, HD., Kristian Løkkegaard med kvalificeret støtte fra styregruppen bestående af :

Miljøstyrelsen :
- Civilingeniør, Peter Gammeltoft (Formand)
- Fuldmægtig, Cand. Scient. Pol., Karsten Skov

Dansk Galvanisør Union :
- Direktør, Torben Riemer

Chembo Production Ltd A/S :
- Direktør, Erik Boje Rasmussen

Kolding Hårdkrom A/S :
- Direktør, Jan Laursen

Instituttet for Produktudvikling :
- Erhvervsforsker, Per Møller
- Professor, Leo Alting

Samtlige implicerede takkes for hjælp og bidrag i forbindelse med gennemførelse af nærværende projekt.

Lyngby, den 6 maj 1988

IPU/Kristian Løkkegaard

Kapitelindhold :		Side :
1.	Baggrunden for nærværende projekt.	5
2.	Opstilling af samlede retningslinier for projektering af lukkede overfladebelægningsanlæg.	18
3.	Udvikling af beregningsgrundlag for spareskylsystemer i form af et computerprogram.	23
4.	Analyse og opstilling af retningslinier for valg af ionbyttere og deres dimensionering.	29
5.	Udvikling af dimensioneringsgrundlaget for vacuuminddampere til opkoncentrering af udslip.	40
6.	Analyse og udvikling af udfældningsmoduler der kan fjerne tungmetaller i skyllevand.	50
Eksempel :		
	Dokumentation til et elektropoleringsanlæg.	58

INDHOLD - KAPITEL 1 **Side :**

1.	Baggrunden for nærværende projekt.	5
1.1	Miljøforhold i almindelighed	6
	1.1.1 Udviklingsmæssig baggrund	6
	1.1.2 Definitioner	6
	1.1.2.1 Hvad er forurening ?	6
	1.1.2.2 Hvad er affald ?	7
	1.1.2.3 Samspil mellem affald og forurening	7
	1.1.3 Miljødebattens interessenter	7
1.2	Hvorfor den galvaniske branche ?	8
1.3	Udviklingsprogram vedrørende galvanotekniske miljøforhold	9
	1.3.1 Baggrund	9
	1.3.2 Beskrivelse af programmet	10
1.4	Nuværende erfaring og resultater	13
	1.4.1 IPU's designfilosofi	13
	1.4.2 Metode	13
	1.4.3 Teknologisk status	14
	1.4.4 IPU's praktiske erfaring	15
1.5	Fordele og ulemper ved lukkede anlæg	15
1.6	Økonomi i lukkede anlæg	16
1.7	Konklusion	16

1.1 **1.1 Miljøforhold i almindelighed.**

1.1.1 1.1.1 Udviklingsmæssig baggrund.

Miljødebatten har indenfor den sidste dekade været stadigt tiltagende. Såvel befolkningen som de offentlige myndigheder erkender i dag samfundets alvorlige miljømæssige problemer. Problemer, der kun kan løses, hvis de sidste årtiers holdning til miljøet ændres.

Traditionelt har samfundet opfattet naturen som en uendelig ressource, der forblev upåvirket af menneskets laden og gøren. Denne opfattelse er efterhånden blevet ændret så natur og miljø i menneskets bevidsthed indtager en plads på samme niveau som andre ressourcer. Menneskets adfærd på såvel individ- som samfundsmæssigt niveau følger imidlertid ikke holdningen i den udstrækning den bør. Årsagen hertil er i en vis udstrækning manglende viden. Endvidere er det sandsynligt, at menneskets evne til at indføre rutiner påvirker adfærden i negativ retning. En rutinebeslutning kræver ikke tankevirksomhed og opleves derfor ikke som et problem. Ændring af adfærd kræver indarbejdelse af nye rutiner, hvilket fordrer en betydelig indsats.

Regeringens nuværende politik er baseret på den nye opfattelse af natur og miljø. Denne politik har kontant givet sig udslag i en betydelig økonomisk baggrund for løsning af miljøproblemerne. Koordinering og styring af det offentliges indsats på miljøområdet henhører under Miljøministeriet. Implementering af de politiske handlingsplaner varetages af blandt andet Rådet vedrørende genanvendelse og mindre forurenende teknologi, der via finansiel støtte fremmer og understøtter individuelle projekter, herunder blandt andet nærværende projekt.

1.1.2 1.1.2 Definitioner af forurening og affald.

For at forstå IPU's målsætning og arbejdsmetodik er det nødvendigt at gå nærmere ind på begreberne forurening og affald. Ligeledes skal sammenhængen mellem disse fænomener tages i øjesyn.

1.1.2.1 1.1.2.1 Hvad er forurening ?

IPU er af den opfattelse at FORURENING er ET UØNSKET TRANSPORTFÆNOMEN. I kemisk henseende opstår forurening som et resultat af en uønsket og ukontrolleret stoftransport.

1.1.2.2 1.1.2.2 Hvad er affald ?

Såfremt stoftransporter styres, resulterer de i et produkt, der dog kaldes affald, hvis det anses for værdiløst. Mere specifikt kan siges, at AFFALD er ET UØNSKET PRODUKT, DER ANSES FOR VÆRDILØST ELLER TILLÆGGES EN NEGATIV VÆRDI.

1.1.2.3 1.1.2.3 Samspil mellem affald og forurening.

Under produktion af virksomhedens produkt(er) vil der altid opstå uønskede stoftransporter. Disse stoftransporter udgør, hvad vi kalder den primære forurening. Mængden af stof, der forlader fabrikken på ukontrolleret vis, forårsager derfor en 'primær forurening' af omgivelserne.

Det aktuelle forureningsbidrag set i samfundsmæssigt perspektivt kan udmærket være ganske lille. Imidlertid står det fast, at en styring af de uønskede stofstrømme under procesforløbet vil sænke eller helt eliminere det primære forureningsbidrag fra virksomhederne. Populært sagt anvendes der renere teknologi.

Virksomhedens produkter afsættes til forbrugerne, der efter en vis brugstid kasserer produktet. Produktet anses for værdiløst og betegnes derfor som affald. Dette affald ender sædvanligvis på lossepladsen.

Vind og vejr nedbryder efterhånden det kasserede produkt, hvorved indholdsstofferne atter frigives. Den herfra uønskede stoftransport kaldes 'sekundær forurening'.

Sekundær forurening kan generelt kun bekæmpes ved genbrug. På længere sigt ligger der en meget vigtig opgave i at få konstruktører/ingeniører til at forstå, at et produkt skal designes ud fra en livscyklusbetragtning, dvs. der skal også 'designes' for bortskaffelse/genanvendelse af produktet, efter at det er kasseret.

1.1.3 1.1.3 Miljødebattens interessenter.

Regeringens handlingsplaner til afhjælpning af miljøproblemer tager i stor udstrækning sigte på, at begrænse eller eliminere den industrielle forurening. Baggrunden herfor er forståelig nok, idet industrien belaster miljøet ganske betragteligt. Industrien formodes desforuden at have de fornødne økonomiske ressourcer til at efterkomme myndighedernes miljøkrav.

Miljødebatten mellem myndigheder og industri er desværre ikke altid saglig, hvilket ofte skyldes et manglende teknisk-økonomisk grundlag

tillige med den menneskelige aversion mod brud af rutiner. Et generelt argument fra industrien er, at miljøinvesteringer er urentable. IPU's erfaringer viser, at dette ikke nødvendigvis er tilfældet (se senere). Et andet argument er, at miljøkrav er konkurrenceforvridende. Dette argument er sandt i den forstand, at virksomhedens konkurrencesituation ændres. Hvorvidt virksomheden kommer til at stå stærkere eller svagere i fremtidens konkurrence er imidlertid et åbent spørgsmål. Svaret herpå afhænger stærkt af blandt andet virksomhedsledelsens indstilling, idet ændrede miljøkrav kan opfattes som nye muligheder i stedet for trusler. Det kan således være løftestang for indførelse af ny og mere moderne teknologi, idet den offentlige støtte bidrager til at minimere den økonomiske risiko. Industrien skal dog medgives, at der delvis savnes proportion i fastsættelse af udledningsgrænserne, hvilket undertiden fører til en urimelig fordyring af produktet. Fastsættelse af udledningsgrænserne bør tage udgangspunkt i den sundhedsskadelige stofkoncentration samt den naturlige stofkoncentration i recipienten og ikke i, hvilken stofkoncentration, der måleteknisk er påviselig.

Regeringen synes at have set mulighederne i miljøteknologien for så vidt angår den erhvervsmæssige udvikling. De offentlige midler, der kanaliseres til denne sektor, bør derfor resultere i en øget samfundsmæssig viden vedrørende såvel teknik som økonomi.

1.2

1.2 Hvorfor den galvaniske branche ?

Den galvaniske branche er kendetegnet ved at arbejde med tungmetaller i ganske store koncentrationer og i betragtelige mængder. Udledning af tungmetalholdigt spildevand har gennem tiden været en anseelig forureningskilde og bidrager stadig med forurening, omend den primære forurening fra galvaniske virksomheder i dag er reduceret ved hjælp af afgiftning samt fældning af tungmetallerne som metalhydroxider, hvorved forureningsproblemet i nogen grad transporteres til Kommune Kemi.

Rådet vedrørende genanvendelse og mindre forurenende teknologi har valgt at finansiere nærværende udviklingsprogram, der foruden løsning af aktuelle miljøproblemer har til formål at udvikle principper, processer og udstyr til fjernelse af tungmetal fra galvanisk spildevand. Den erhvervede viden vil generelt kunne bruges i forbindelse med fjernelse af tungmetaller fra spildevand.

1.3

1.3 Udviklingsprogram vedrørende galvanotekniske miljøforhold.

1.3.1

1.3.1 Baggrund.

Miljøforholdene indenfor den kemiske/elektrokemiske overfladeteknologi har bl.a. i forbindelse med en ønsket reduktion af udledning af tungmetalholdigt spildevand fået en voksende opmærksomhed. Hertil kommer bortskaffelse af forurenede bade, opløsningsmidler m.v. Det har været vanskeligt at føre miljømæssig kontrol med denne branche, da den hidtil har bestået af mange små forkromere, forzinkere, forniklere m.v. Branchestrukturen er imidlertid under udvikling, således at der nu synes at være gode muligheder for at få gjort noget alvorligt ved miljøforholdene, her specielt udledning af tungmetalholdigt spildevand.

Udviklingen inden for overfladebelægningsprocesserne giver virksomhederne særdeles gode muligheder for at opnå specielle overfladeegenskaber. Kravet til kvalitetsstyring bliver sædvanligvis større derved.

Mange store og mellemstore virksomheder ønsker således i voksende omfang selv at have kontrol med overfladebelægningensprocesserne for at få den ønskede kvalitet, dvs. man etablerer selv særlige overfladebehandlingsafdelinger. Med andre ord antallet af underleverandører formindskes. I forbindelse med etablering af virksomhedernes egne anlæg opstår der en gunstig situation med henblik på at forbedre miljøforholdene væsenligt.

Der vil dog fortsat eksistere et stort antal galvanoanlæg, hvor der kun forefindes en simpel kemisk udfældning af tungmetaller med henblik på deponering af slammet hos Kommune Kemi.

De pågældende anlæg er endvidere kendetegnet ved, at der er store problemer ved at overholde grænseværdierne for udledning, samtidig med at vandforbruget er meget stort. Kommunerne, hvori disse virksomheder er placeret, har ofte det problem, at spildevandsslammet fra det kommunale rensningsanlæg ikke kan spredes ud på landbrugsarealer på grund af indholdet af tungmetaller. Slammet må således skaffes af vejen på anden vis. Problemet vil yderligere blive forværret, når fosfatfjernelse (kemisk rensning) bliver en realitet, idet en del tungmetaller formentlig vil fælde ud sammen med det kemiske slam og dermed forøge mængden af tungmetalholdigt spildevand.

Det er derfor af største betydning, at der

skabes et solid teknisk-økonomisk grundlag for varige løsninger.

1.3.2 1.3.2 Beskrivelse af udviklingsprogrammet.

Galvanobranchens nuværende og fremtidige struktur har gjort det hensigtsmæssigt at dele udviklingsprogrammet i tre faser :

- Linie A : Generalisering og systematisering af projekteringsgrundlaget for lukkede overfladebehandlingsanlæg.
- Linie B : Udvikling af overfladebehandlingscentre (maskiner) med henblik på integration i serieproducerende virksomheders produktionslinier.
- Linie C : Afhjælpning af miljøproblemer i eksisterende galvanovirksomheder.

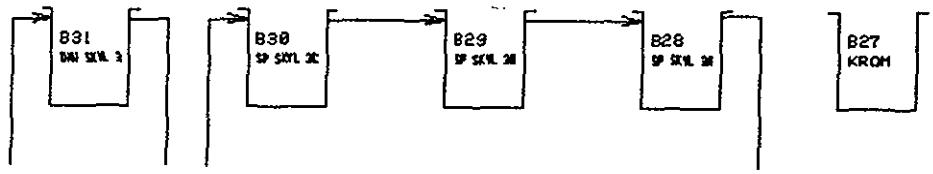
Fælles for alle linier er, at de udviklede teorier skal afprøves på demonstrationsanlæg, der bygges af private virksomheder. Miljøstyrelsen støtter økonomisk implementeringen af sådanne anlæg.

Galvanoanlæg har hidtil været kendetegnet ved at være opført uden detaljeret anlægsdokumentation. Det hænger naturligvis sammen med tidligere tiders simple anlægskonstruktion. Ved introduktion af anlæg, der bygger på recirkulerende systemer, øges anlægskompleksiteten i betydeligt omfang. En detaljeret anlægsdokumentation er derfor nødvendig fremfor en ad hoc anlægskonstruktion. Linie A tager hold om dette emne.

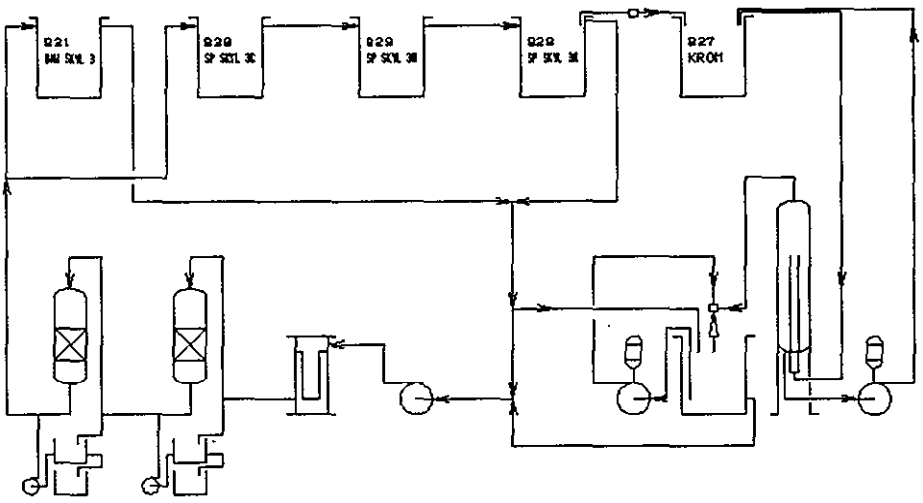
Branchens sammensætning med mange små virksomheder peger på, at anlægsprincipperne skal bygge på karakteristiske enhedsoperationer, der i stor udstrækning også skal kunne anvendes i eksisterende virksomheder. Baggrunden herfor er de små virksomheders begrænsede økonomiske muligheder. Under linie A udvikles konceptet til flere sådanne karakteristiske enhedsoperationer.

Linie C angriber forureningsproblematikken fra en anden synsvinkel. Her tages udgangspunkt i aktuelle virksomheders miljøproblemer. Årsagen til miljøproblemerne kan være mangfoldige, og linie C har blandt andet til formål at afdække og strukturere disse årsager. Det forventes at hovedårsagerne kan dækkes under titler så som : organisatoriske problemer, mekaniske problemer, kemiske problemer, o.s.v. Forslag til løsning af sådanne forhold angives ligeledes under linie C. Det kan forventes, at buketten af karakteristiske enhedsoperationer vokser herved.
Anlægskonceptet for lukkede overfladebehand-

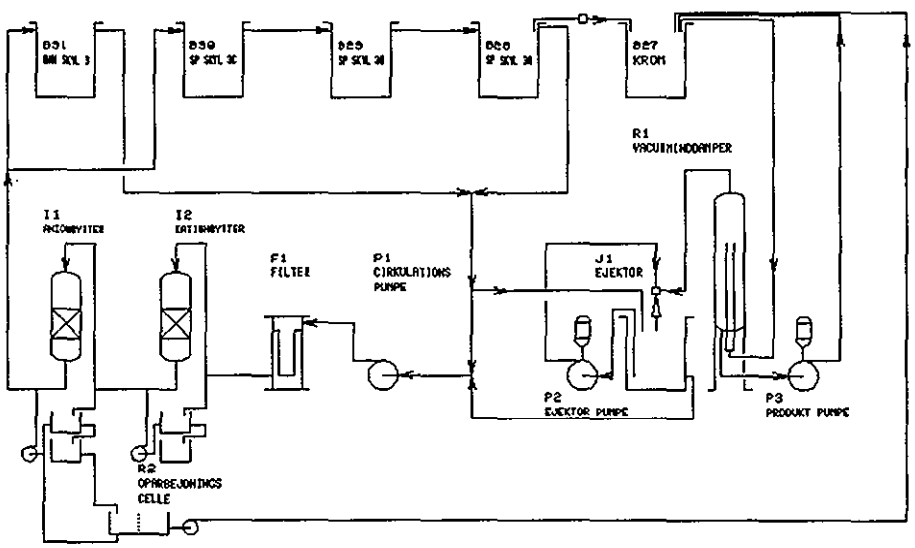
lingsanlæg henhørende til linie A og C bygger på et lagdelt princip, hvor de enkelte lag i størst mulig udstrækning holdes uafhængige. Herved opnås, at hovedproduktionen ligner en traditionel produktion, der er i stand til at producere på helt konventionel vis, hvis nogle af de nyinstallerede enhedsoperationer ikke virker efter hensigten. Dette koncept resulterer i den største fleksibilitet og den mindste økonomiske risiko, hvorimod det ikke nødvendigvis resulterer i den mest optimale tekniske løsning. Figur 1.1, 1.2 og 1.3 illustrerer princippet i anlægsopbygningen.



Figur 1.1
Figuren viser et udsnit af et 'traditionelt' galvanoanlæg, dog udbygget med et ekstra skyllekar.



Figur 1.2
Sekvensen af skyllekar anvendes nu som spareskyl. Der sendes en lille væskemængde tilbage i systemet, svarende til fordampningen fra proceskarret. Mængden skal sørge for en maksimal stofkoncentration i de enkelte spareskyl. Det sidste spareskyl holdes helt rent ved cirkulation over et ionbyttersystem. Den fordampede vandmængde fra proceskarret kan være lav og øges derfor 'kunstigt' ved vacuuminddampning.



Figur 1.3
Systemet fra figur 1.2 udbygges nu med en oparbejdningsunit til genvinding af tungmetal og regenerant. Alternativt skulle det tungmetalholdige eluat til Kommune Kemi.

Linie B bryder med dette koncept. Linie B repræsenterer fremtiden med introduktion af højteknologiløsninger indenfor galvanobranchen. Automatisk produktion enten beskrevet som FMS (Flexible Manufacturing Systems) eller CIM (Computer Integrated Manufacturing) er under meget stærk udvikling. Ved normal produktion produceres emnerne først i et automatisk forløb, hvorefter de samles og sendes til overfladebehandling. Dette giver en række problemer, som kan være vanskelige at styre. Tanken er nu at opbygge overfladebehandlingsanlæg, der passer ind i selve produktionslinien, og som kan placeres her uden interne eller eksterne miljøproblemer. Med andre ord, der skal udvikles anlæg af typen bearbejdningscentre, således at produktionsforløbet ikke bliver brudt. Dvs. overfladebehandling skal foregå som enhver anden bearbejdningsproces. Dette vil give helt nye muligheder for industrien, og det vil på længere sigt stimulere ændringen i branchestrukturen.

1.4 Nuværende erfaring og resultater.

1.4.1 IPU's designfilosofi.

IPU's designfilosofi for galvaniske overfladebehandlingsanlæg tager naturligvis udgangspunkt i vores verdensbillede. Det er således IPU's MÅLSÆTNING at VÆLGE/TILPASSE DE GALVANISKE PROCESSER, SÅ DET ER MULIGT AT STYRE DE UØNSKEDE STOFTRANSPORTER. Denne styring bør resultere i omdannelse af de opkoncentrerede urenheder til værdifulde produker.

De nærliggende biprodukter ved galvanisk produktion er frie metaller, der i stor udstrækning vil kunne genanvendes i processerne som elektroder eller tilsætninger.

Visse galvaniske processer er dog "født" med overskud af metaller i forhold til processernes eget forbrug. Eksempelvis produceres jern, krom og nikkel mv. ved elektropolering af rustfrit stål. En sådan overskudsproduktion må nødvendigvis sælges til omverdenen om muligt.

Som sidegevinst resulterer IPU-designet altid i spildevandsfrie anlæg, idet såvel kat- som anioner fjernes fra skyllevandet. Det rensede skyllevand har kvalitet af demineraliseret vand og genbruges derfor i processen.

1.4.2 Metode.

Det er karakteristisk for de uønskede stoftransporter, at der er tale om transport af endog meget små mængder stof (urenheder). Det

er derfor fordelagtigt at maksimere koncentrationen af urenheder for at lette adskillelsen, hvilket opnås ved at minimere de anvendte væskevolumner. Volumen i procesbadene kan ikke varieres frit. Det kan derimod det totale skyllevandsvolumen. IPU's galvaniske overfladebehandlingsprocesser inkluderer derfor spareskylsystemer. Disse består oftest af 2-4 skyllekar, der arbejder efter modstrømsprincippet. Væskemængden i modstrøm er dog meget lille. Populært sagt skyller vi først i meget snavset vand, dernæst i noget snavset vand for til sidst at skylle i demineraliseret vand.

Denne skyllesekvens giver en forholdsvis god opkoncentrering af tungmetallerne samt en ret nøje styring af, hvor tungmetallerne befinder sig.

Mængden af tungmetaller, der ender i skyllekarret med demineraliseret vand, fjernes kvantitativt ved ionbytning, omvendt osmose el. lignende. Fra tid til anden oparbejdes de mest koncentrerede væskevolumner med det formål at udvinde tungmetallerne i en brugbar form. (f.eks. til frit metal, der genanvendes som elektrode).

1.4.3 <u>1.4.3 Teknologisk status.</u>

IPU har med bistand fra rådet vedrørende genanvendelse og mindre forurenende teknologi været i stand til at udvikle og afprøve det omtalte koncept i praksis.

Med vores nuværende viden ved vi positivt, at styring af de uønskede stoftransporter er mulig også i kommerciel skala. Vi kan således rense spildevandet for tungmetaller, så slutkoncentrationen er mindre end 1 vægt ppm totalt. "Spildevandet", der herefter er omdannet til demineraliseret vand, genbruges i anlægget.

Oparbejdning af det udvundne metalkoncentrat til frie metaller er mulig i laboratorieskala. Metallerne oparbejdes ved elektrolyse. De af IPU anvendte enhedsoperationer hertil er endnu ikke afprøvet i kommerciel målestok. Dette vil ske i løbet af foråret 1989.

Desforuden arbejder vi løbende med udvikling af alternative biprodukter fra den galvaniske industri.

Relateres de udviklede enhedsoperationer (ionbytning, elektrolytisk udfældning, mv.) til fjernelse af tungmetaller fra spildevand, forekommer det overordentligt sandsynligt, at de udviklede principper, delprocessr samt udstyr umiddelbart kan anvendes til dette

formål. Ydermere vil det være teknisk muligt at 'designe' en proces til f.eks. oparbejdning af tungmetalslam ved en hensigtsmæssig kombination af de angivne enhedsoperationer. Følgende procesforløb kunne danne basis for oparbejdningen :

1) opløsning af metalslam i syre.
2) fjernelse af uopløselige dele ved filtrering.
3) fjernelse af jern, f.eks. ved ekstraktion.
4) selektiv ionbytning af opløsningen.
5) eluering af ionbyttersystemet.
6) elektrolytisk udfældning af frie metaller.

1.4.4 <u>1.4.4 IPU's praktiske erfaring.</u>

IPU har indenfor de sidste par år afsluttet 2 projekter, mens yderligere 2 projekter er under projektering. De afsluttede opgaver drejer sig om elektropoleringsanlægget hos Micro Matic A/S i Odense samt om Nordeuropas største forsinkningsanlæg hos Velskin A/S i Juelsminde. Velskin besidder såvel et tromleanlæg som et hængeanlæg til galvanisering.

Micro Matic's nye anlæg har nu været i drift i ca. 2 år, og har i denne periode bekræftet ideen omkring lukkede anlæg. Driften har stort set været problemfri. Micro Matic har kun stået overfor problemer med sortfarvning af de elektropolerede emner. Dette skyldtes kobber, der gik i opløsning fra råemner af lav kvalitet. Kvaliteten af det elektropolerede stål har været overordentlig god i hele anlæggets levetid.

Anlægget i Velskin blev taget i drift i starten af 1988. De første indtryk efter ca. 1 måneds drift er meget positive. Specielt har ideen med vacuuminddampning på cyanidisk zink bestået sin prøve. Også skyllesystemet på cyanidisk zink og kromat fungerer perfekt. Der er således målt cyanidindhold i afløbsvandet fra forbehandlingen på kun 0.01 ppm. Tilsvarende værdier er målt på krom (+6). Der forventes værdier på 0.15 - 0.5 ppm zink målt samme sted. Zinkforureningen stammer fra genopløst zink på ophængskroge. Den totale mængde afløbsvand fra anlægget er reduceret med ca. 90 - 95 pct. i forhold til et konventionelt anlæg.

1.5 **<u>1.5 Fordele og ulemper ved lukkede anlæg.</u>**

Det er lettest at få øje på fordelene ved IPU's lukkede anlæg.

Således giver styring af tungmetaltransporten også en øget styring af badsammensætningerne, hvilket resulterer i en forbedret kvalitet. Dog skal man være opmærksom på, at ikke-foreskrevne

tilsætningsstoffer kan have en uventet og til tider ubehagelig effekt. Dette hænger sammen med den stofakkumulation, der finder sted på grund af genanvendelse af skyllevandet.

Generelt viser erfaringen, at opsætning af badene kræver større nøjagtighed end ved traditionelle anlæg. Imidlertid reduceres overvågning af badene til et minimum, idet badsammensætningerne holdes rimeligt konstante på grund af de styrede stoftransporter.

1.6 **1.6 Økonomi i lukkede anlæg.**

Driftsøkonomisk er fordelene iøjnefaldende, idet udgiften til skyllevand næsten falder bort, mens forbruget af kemikalier ligeledes formindskes. Genbrug af udvundet metal reducerer udgifterne til elektrodemateriale samt sparer udgifter til deponering af slam.

Energiforbruget må nok forventes at stige en anelse, idet der anvendes mere energi til væskecirkulation samt elektrolytisk udfældning af metal.

Anlægsudgifterne vil sædvanligvis være af samme størrelse for et anlæg af den lukkede type sammenlignet med et konventionelt anlæg.

Merinvesteringerne vil typisk ligge fra 200.000 til 1.000.000 kr. alt afhængig af, hvilket anlæg der er tale om. Investeringerne omfatter typisk udstyr som pumper, ionbyttere, elektrolyseenheder samt vacuuminddampere.

Besparelserne vil sædvanligvis inkludere hele afgiftningsanlægget, bestående af blandt andet udfældningsmoduler, filterpresser, kontroludstyr, m. m.

Vurderes Micro Matics merinvestering udefra, forekommer en tilbagebetalingstid på 1 år som værende realistisk.

1.7 **1.7 Konklusion.**

Med IPU's nuværende viden kan det fastslås, at konceptet for lukkede overfladebehandlingsanlæg er sundt og bæredygtigt. Det indførte princip med niveaudeling af processen giver den forventede fleksibilitet, der sikrer, at kundens økonomiske risiko minimeres. Industrien er opmærksomme på det nye anlægskoncept, der resulterer i økonomiske og driftssikre anlæg med en høj produktkvalitet til følge. Dette understreges af, at halvdelen af de projekterede anlæg er kontraheret på kommercielle vilkår uden offentlig støtte.

Erfaringen fra disse projekter har også godtgjort, at det er nødvendigt med detailprojektering før selve anlægsbyggeriet påbegyndes. Projekteringsmodellen, der er udviklet under linie A, har vist sin anvendelighed i praksis ved projektering af et nyt elektropoleringsanlæg.

INDHOLD - KAPITEL 2

Side :

2.	Opstilling af samlede retningslinier for projektering af lukkede overfladebelægningsanlæg.	18
2.1	Indledning	19
2.2	Projekteringens tre indgangsnøgler	19
	2.2.1 Opdragsgiver	19
	2.2.2 Projekteringsformål	19
	2.2.3 Tidshorisont	20
2.3	Projektindhold	20
2.4	Retningslinier for anlægsprojektering	20
2.5	Karakteristika for lukkede overflade-behandlingsanlæg	22
2.6	Eksempel på dokumentation for et lukket anlæg	22

2.1

2.1 Indledning.

Formålet med linie A er at generalisere og systematisere projekteringsgrundlaget for lukkede overfladebehandlingsanlæg.

I projektbeskrivelsen til linie A opstilles fem punkter, hvoraf opstilling af samlede retningslinier for projektering af lukkede overfladebelægningsanlæg fremstår som punkt 5.

Endskønt punkterne 1-4 er væsentlige detaljer for gennemførelse af en hensigtsmæssig projektering, er her valgt at beskrive punkt 5 først for at bibringe læseren et generelt overblik.

2.2

2.2 Projekteringens tre indgangsnøgler.

Før projektindholdet kan defineres, er det nødvendigt eksplicit at få afklaret følgende tre forhold; opdragsgiver, projekteringsformål samt tidshorisont.

2.2.1

2.2.1 Opdragsgiver.

Opdragsgiver er vores kunde, der for den sags skyld godt kunne være os selv.

For at få projektet til at forløbe så glat som muligt og til kundens tilfredshed er det nødvendigt at vurdere kundens generelle holdninger til spørgsmål vedrørende miljø, økonomi, tekniske forhold, osv.

2.2.2

2.2.2 Projekteringsformål.

Dernæst er det nødvendigt at få projekteringsformålet belyst. Formålet er tæt knyttet til kundens ideer og ønsker. Imidlertid er projektrealisation også underlagt fysisk/kemiske love samt offentlige regulativer, hvilket enten direkte kan hindre eller kræve modifikationer i gennemførelsen af kundens ideer og ønsker.

Det vil derfor ofte være hensigtsmæssigt at inddele projekteringsforløbet i faser med hver deres delmål. Generelt kan følgende struktur anvendes :

- forstudium, der skal tilvejebringe grundlaget for en generel beslutning om projektets videre skæbne.
- detailstudium, der skal tilvejebringe grundlaget for den endelige beslutning om projektets gennemførelse.
- detailprojektering, der skal danne grundlag for den fysiske implementering.

2.2.3

2.2.3 Tidshorisont.

Det er nødvendigt at få fastlagt kundens tidshorisont for projektet. Når dette er sket, skal projektet vurderes med relation til udviklingstendenser indenfor miljø, teknologi, marked, økonomi, m.v.

2.3

2.3 Projektindhold.

På dette stade, hvor opdragsgiver, projekteringsformål samt tidshorisont er fastsat, bør det være muligt, at vurdere om projektet overhovedet er realistisk. Denne vurdering skal ligge til grund for valg af projektdetaljeringsgrad (forstudium, detailstudium eller detaljeret projektering.)

Selve projektindholdet struktureres blokvis efter et 'kinesisk æskesystem', så detaljeringsgraden opstår ved yderligere underinddeling af allerede eksisterende blokke. Herved opnås, at overgangen fra forprojekt til endelig implementerbart projekt gøres flydende.

Følgende emner bør behandles i forbindelse med projektet :

- marked
- økonomi
- teknik
- miljø
- sikkerhed
- andre regulative forhold

En dybgående og detaljeret undersøgelse af disse forhold munder ud i realiserbare praktiske retningslinier for implementering af projektet. Informationerne vil typisk foreligge i form af en finansieringsplan, en organisationsplan, en plan over arbejds- og ansvarsfordeling samt endelig den anlægstekniske dokumentation.

2.4

2.4 Retningslinier for anlægsprojektering.

I det følgende angives kun retningslinier for den tekniske anlægsprojektering, idet andre projektmæssige aspekter falder udenfor hensigten med denne rapport.

Som tidligere nævnt struktureres projektindholdet i blokke, hvis detaljeringsgrad er afhængig af projekteringsformålet. I praksis fremkommer en yderligere detaljering som følge af ansvars- og arbejdsfordelingen, således at forstå, at en enkelt rådgiver eller leverandør kun varetager en del af projektet.

PROJEKT INDHOLD :	Procestype / Detaljeringsgrad	1	2	3	4	5
1. Design grundlag						
1.1 Projekt identifikation		x	x	x		x
1.2 Anlægsgrænser			x	x		x
1.3 Normer og regulativer		x	x	x		x
1.4 Designparametre			x	x		x
1.5 Nøgletal for processen			x	x		x
2. Procesbeskrivelse						
2.1 Generelt		x	x			
2.2 Detaljeret				x		x
3. Procesflow diagrammer						
3.1 Symbolliste			x	x		x
3.2 Flowsheet - design case			x	x		x
3.3 Situations diagram				x		x
3.4 Rør- og instrument diagrammer				x		x
3.5 Rørbro layout						x
3.6 Automatisk sikkerhedssystem						x
4. Apparatinformationer						
4.1 Apparatliste		x	x	x		x
4.2 Apparatspecifikationer				x		x
4.3 Apparattegninger						x
5. Instrumentinformationer						
5.1 Instrumentliste			x	x		x
5.2 Instrumentspecifikationer				x		x
5.3 Instrumentdiagrammer						x
6. Elektriske installationer						
6.1 Klassifikation af områder				x		x
6.2 Liste over hovedkomponenter						x
6.3 Specifikation af hovedkomponenter						x
6.4 Elektriske diagrammer						x
7. Rør isometrier						x
8. Bærende konstruktioner; dimensionering						x
9. Fundamenter; dimensionering						x
10. Driftsmanualer				x		x
11. Kvalitetskontrol				x		x
11.1 Analyseudstyr						x
11.2 Analyseforskrifter				x		x
12. Indkøb						x
13. Montage						x
14. Opstart og indkøring						x
15. Vedligehold						x

2.5

2.5 Karakteristika for lukkede overflade-belægningsanlæg.

Konceptet for lukkede overfladebelægningsanlæg tager udgangspunkt i begreberne forurening og affald. IPU anser således forurening for at være et uønsket transportfænomen. Endvidere opfatter IPU affald som værende et biprodukt, der tillægges værdien nul eller en negativ værdi.

Med denne fortolkning i baghovedet opstilles følgende koncept for lukkede galvanoanlæg :

Processerne vælges/tilpasses, så en styring af de uønskede stoftransporter er mulig.

Styringen tager sigte på at eliminere eller mindske udslip af de uønskede stoffer samt på at optimere produktionen af anvendelige biprodukter ud fra de opkoncentrerede urenheder.

Kvaliteten af det oprensede skyllevand bliver så god (demineraliseret vand), at 100 pct. genanvendelse er mulig.

I praksis fremstår de væsentligste elementer i processtyringen som følgende karakteristiske enhedsoperationer :

- Skyllesekvens, baseret på spareskyl for at minimere de forurenede væskevolumner.
- Ionbytning, med henblik på isolering og genvinding af tungmetaller.
- Vacuuminddampning, med henblik på opkoncentrering af fortyndede væskevolumner.
- Elektrolytisk udfældning med henblik på omdannelse af opkoncentrerede urenheder til et anvendeligt biprodukt.
- Membranprocesser med henblik på oparbejdning af bade.

Foruden disse enhedsoperationer bør der erhverves et nøje kendskab til omvendt osmose, ultrafiltrering, elektrodialyse, m. v.

2.6

2.6 Eksempel på dokumentation for et lukket anlæg.

For at illustrere den praktiske anvendelse af retningslinierne for projektering af et lukket overfladebehandlingsanlæg er der vedlagt dokumentation for et elektropoleringsanlæg udført for en industriel rekvirent.

Vi har fjernet og sløret essentielle detaljer, idet projektet gennemføres uden offentlig støtte.

INDHOLD - KAPITEL 3 **Side :**

3.	Udvikling af et beregningsgrundlag for spareskylsystemer i form af et computerprogram.	23
3.1	Indledning	24
3.2	Forudsætninger for programmet	24
3.3	Teori og beregningsmetode	25
3.4	Beregningseksempel	26

3.1

3.1 Indledning.

Grundideen med spareskyllesystemet er at mindske vandforbruget ved galvaniske overfladeprocesser. Normalt udslæbes væske fra procesbadene til skyllebadene, hvorved indholdet af urenheder (tungmetaller) stiger. Niveauet af urenheder holdes traditionelt under kontrol ved kontinuert vandgennemstrømning.

Ved at indføre spareskyl, hvor udslæbet fra procesbadet føres tilbage til processen som kompensation for fordampningstabet, er det muligt at reducere vandforbruget dramatisk. Koncentrationen af urenheder i skyllebadene stiger til et niveau, der stabiliserer sig i forhold til procesbadet. Udslæbet fra det sidste spareskyl opsamles i et skyllekar med demineraliseret vand, der holdes helt rent ved ionbytning. Koncentrationsgradienten over sekvensen af spareskyl kan beregnes matematisk, hvilket muliggør optimering.

Optimeringsprocessen består i at finde det optimale antal spareskyl som funktion af udslæbs- og tilbageføringsmængder samt tungmetalkoncentrationen i sidste skyllebad. Tungmetalkoncentrationen i sidste skyllebad er dimensionsgivende for ionbyttersystemet, der skal lukke skyllesystemet.

Det er formålet at udvikle et edb-program, der kan udregne tungmetalkoncentrationen i skyllebadene for et givet antal spareskyl og givne værdier af udslæbs- og tilbageføringsmængder mellem badene.

3.2

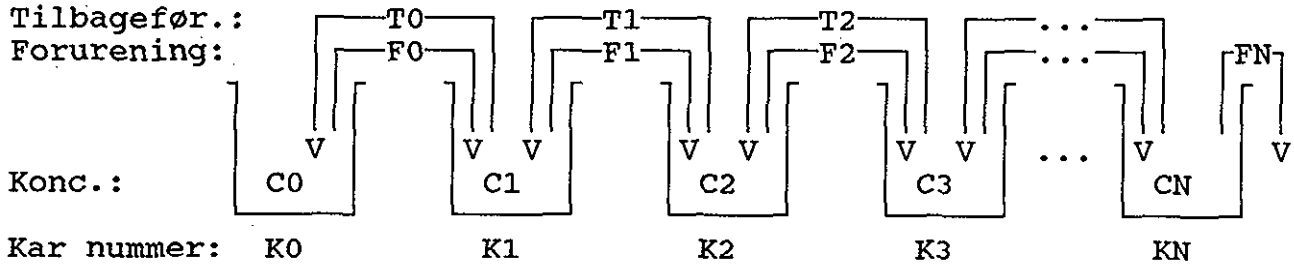
3.2 Forudsætninger for programmet.

Fordampningen fra alle bade skal være minimal, således at væskemængden kan antages at være konstant. Er fordampningen ikke minimal, må der løbende tilføres vand svarende til den fordampede mængde. Al fordampning antages at finde sted fra proceskarret.

Badene skal indbyrdes være i koncentrationsligevægt med forureningsvæske. Det betyder, at der ikke kan beregnes på den indsvingning, der vil foregå, når produktionen opstartes. Men i dette tilfælde vil koncentrationen af forureningsvæske i skyllebadene være mindre end den, der opnås ved ligevægt, som derfor er den værst tænkelige situation.

3.3 Teori og beregningsmetode.

Med de ovenstående forudsætninger kan massebalancen opskrives for hvert enkelt bad. (procesbad og skyllebad)



Hvor symbolerne betyder følgende:

KN: Er kar N (kar K0 er derfor proceskaret og de øvrige er skyllekar).
CN: Er koncentrationen af procesvæske i kar N (C0 er derfor koncentrationen af procesvæsken [g/liter]).
TN: Er tilbageføringen til kar N-1 fra kar N. Tilbageføringen er den samme for alle kar hvorfor TN er lig T [liter].
FN: Er overslæb (forurening) fra kar N+1 til kar N. Overslæbet er det samme for alle kar hvorfor FN er lig F [liter].

Massebalancen giver følgende resultat:

Balance for kar K1: IND = UD
$(F \cdot C0) + (T \cdot C2) = (T \cdot C1) + (F \cdot C1)$

Balance for kar K2: IND = UD
$(F \cdot C1) + (T \cdot C3) = (T \cdot C2) + (F \cdot C2)$

Balance for kar K3: IND = UD
$(F \cdot C2) + (T \cdot C4) = (T \cdot C3) + (F \cdot C3)$

Balance for kar KN: IND = UD
$(F \cdot CN-1) = (T \cdot CN) + (F \cdot CN)$

Programmet løser disse N massebalance ligninger ved at benytte gauss jordan metoden. Denne metode løser kun lineære ligningssystemer. I massebalancen haves et linært ligningssystem i CN, idet en lille omskrivning giver gauss jordan formen:

$$
\begin{aligned}
K1: &\quad F\cdot C0 - (T+F)\cdot C1 + T\cdot C2 + 0\cdot C3 + \quad 0\cdot CN = 0\\
K2: &\quad 0\cdot C0 + F\cdot C1 - (T+F)\cdot C2 + T\cdot C3 + \quad 0\cdot CN = 0\\
K3: &\quad 0\cdot C0 + 0\cdot C1 + F\cdot C2 - (T+F)\cdot C3 + \quad 0\cdot CN = 0\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad \vdots\\
KN: &\quad 0+C0 + 0\cdot C1 + 0\cdot C2 + F\cdot CN-1 + (T+F)\cdot CN = 0
\end{aligned}
$$

Resultatet bliver udregning af koncentration af procesvæske i alle skyllekar. Bemærk at antallet af ligninger i ligningssystemet er det samme som antallet af anvendte skyllekar. Udregning af dette ligningssystem kan være meget krævende, når de udføres manuelt, samtidig med at beregningerne skal udføres flere gange for at få den optimale sammensætning af koncentration i sidste skyllekar, antal skyllekar, tilbageføring og overføring.

3.4

3.4 Beregningseksempel.

Anvendelsen af programmet vises bedst med et beregningseksempel. Samtidig kan programmets struktur beskrives.

De variable parametre er typisk, antal skyllekar og tilbageføringen. De øvrige parametre er givet. Koncentrationen i sidste skyllekar er dimensionsgivende for ionbyttersystemet, og koncentrationen i proceskaret er kendt, samt overføringen er bestemt af den mængde materiale, anlægget bearbejder.

I eksemplet er følgende givet:

Koncentration af procesvæske:
C0 = 50 gram/liter

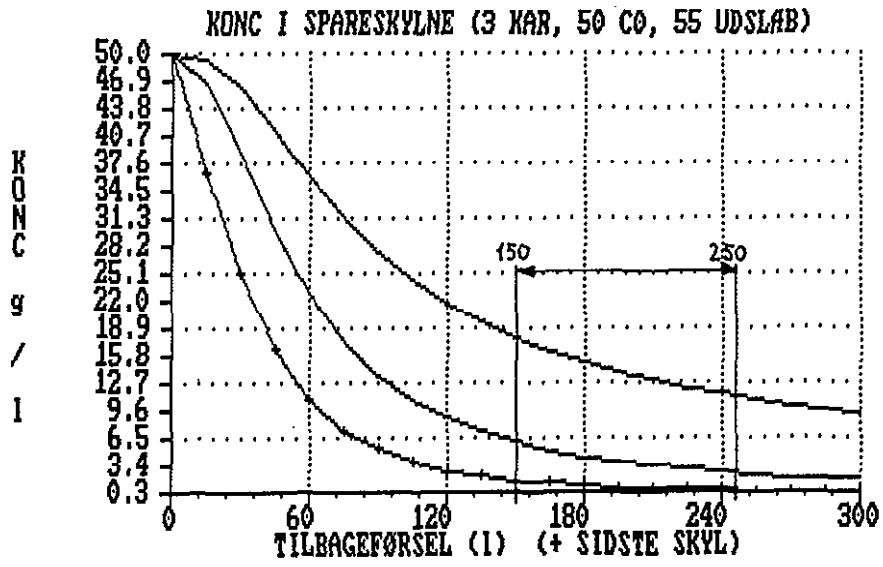
Udslæbt mængde procesvæske:
F = 55 liter/dag

Maximal koncentration i sidste skyl:
CN = 0,76 gram/liter

Find optimal sammensætning af antal spareskyl (N) og tilbageføringsmængde T, der kan opfylde kravet til koncentrationen i sidste spareskyl.

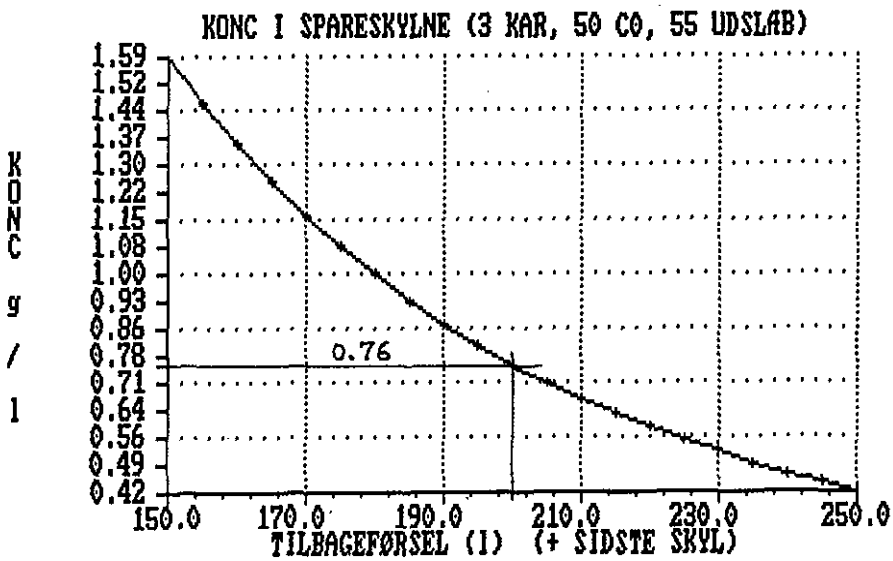
Der gættes først på 3 spareskyl.

Der udføres en tilbageførselssimulering med 3 spareskyl og en tilbageføringsmængde fra 0 til 300 liter/dag. Se figur 3.1.



Figur 3.1: Her gengives relationen mellem indholdet af forurening i sidste spareskyl (de øvrige spareskyls koncentrationer medtages i det omfang de kan være inden for grafen) og flowet gennem spareskylssystemet (tilbageførslen). Kurven er beregnet på baggrund af de opstillede massebalancer med varierende vandflow gennem spareskyllene i et 3 trinssystem. Bemærk, at når tilbageførslen er 0 liter/dag er koncentrationen for spareskyllene den samme som i proceskaret. Af figuren fremgår det at tilbageførslen skal være mellem 150 og 250 liter/dag.

Der udføres endnu en tilbageførselssimulering med 3 spareskyl, men tilbageføringsmængde er ændret til (150 - 250) liter/dag. Se figur 3.2.

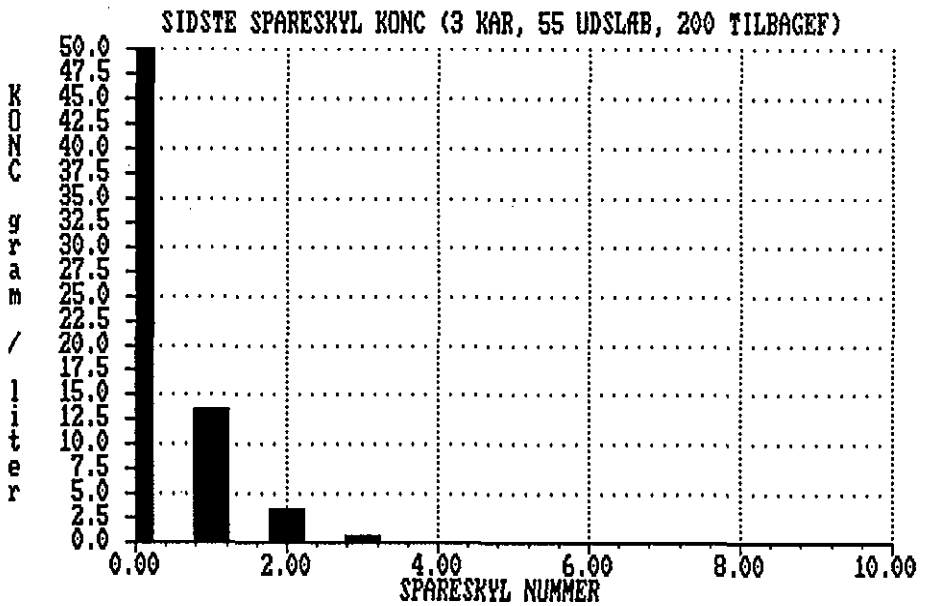


Figur 3.2: Denne figur kan betragtes som en forstørrelse af det tilbageførselsområde, der blev afgrænset på figur 3.1. Af figuren aflæses at tilbageførslen skal være 200 liter/dag for at opnå en koncentration på 0,76 gram/liter i det 3 spareskyl.

For at få beregnet den udslæbte mængde forurening, benyttes programmets menupunkt 2, der giver et spareskylsplot. Benyttes denne facilitet med N = 3 spareskyl, proceskoncentration C0 = 50 gram/liter, overførsel F = 55 liter/dag og tilbageførslen T = 200 liter/dag. udregnes følgende:

KAR	KONCENTRATION gram/liter	OVERFØRT MÆNGDE gram/dag
1	13,54	744,78
2	3,52	193,35
3	0,76	41,70

På figur 3.3 er vist et af programmet beregnet søjlediagram over koncentrationen i spareskyllene.



Figur 3.3 : Afbildning af koncentrationen i spareskyllene.

Pr. dag overfører spareskylsystemet 41,70 gram forurening fra proceskaret til sidste spareskyl, som skal bortskaffes. Ligeledes skal tilbageføres 200 liter/dag.

Udføres de samme beregninger med 4 spareskyl skal tilbageførslen kun være på 139 liter/dag for at give den samme koncentration i sidste spareskyl. Om der skal benyttes 3 eller 4 spareskyl og 200 eller 139 liter/dag tilbageførsel afgøres ud fra økonomiske overvejelser, pladshensyn samt fordampningsmuligheder i processen.

INDHOLD - KAPITEL 4 **Side :**

4.	Analyse og opstilling af retningslinier for valg af ionbyttere og deres dimensionering.	29
4.1	Indledning	30
4.2	Ionbyttermassernes opbygning	30
	4.2.1 Fysisk struktur	30
	4.2.2 Kemisk struktur	32
4.3	Ionbyttermassernes egenskaber	33
	4.3.1 Reaktionsmekanismer	33
	4.3.2 Kinetik	34
	4.3.3 Stabilitet	35
	4.3.3.1 Kemisk stabilitet	35
	4.3.3.2 Fysisk stabilitet	36
4.4	Kriterier for valg af ionbyttermasse	37
4.5	Dimensionering af ionbyttersystemer	38

4.1

4.1 Indledning.

Introduktion af spareskylsystemer kræver, at skyllesekvensen afsluttes med skyl i demineraliseret vand. Der vil løbende udslæbes tungmetaller til skyllekarret med demineraliseret vand. Vandet må derfor holdes rent ved cirkulation gennem et sæt ionbyttere.

Indholdet af tungmetaller i vandet til ionbytterne vil variere i såvel koncentration som sammensætning. Det er dog karakteristisk for IPU's proces layout, at sammensætningen af vandet til ionbytterne er kendt som en funktion af udslæbet fra sidste spareskyl.

Skyllevandet vil ofte indeholde et bredt spektrum af tungmetaller så som Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Fe med videre. Desforuden indeholder vandet også letmetalioner så som Ca, Na, Mn, Mg m. v.

Foruden tungmetallerne vil skyllevandet også indeholde syrerester så som Cl, SO4, PO4, NO3, HCO3, m.v.

Formålet med de følgende kapitler er at få et overblik over ionbyttermassernes opbygning og egenskaber med henblik på at kunne vælge den optimale resin til et givent formål. Endvidere fremhæves de kritiske variable i forbindelse med dimensionering af ionbyttersystemer.

4.2

4.2 Ionbyttermassernes opbygning.

Ionbyttermasserne eller resinernes egenskaber er tæt knyttet til såvel den fysiske som den kemiske struktur.

Langt den overvejende del af resiner er af organisk materiale, endskønt de tidligste resiner var uorganiske i natur. I de følgende afsnit fremhæves kun hovedtræk hos organiske resiner.

4.2.1

4.2.1 Fysisk struktur.

Hovedparten af organiske resiner har en matrix af et uensartet netværk, bestående af kulbrinter. De tidligste resiner var opbygget af et netværk af copolymerer af styren og divinylbenzen (dvb), hvor dvb'en sørger for binding mellem de forskellige styrenkæder. Udviklingen har dog udviddet 'sortimentet' af kulbrintekæder. I dag forefindes matricer baseret på kæder af akrylsyre, methaakrylsyre, polyakrylamid, akrylamid, mv. Alle holdes sammen ved hjælp af dvb-bindinger.

Resinens funktionelle grupper er bundet til kulbrintekæden, og dominerer i stor udstrækning

resinens egenskaber mht. at udveksle ioner. De funktionelle grupper er kendetegnet ved let at kunne afgive H+ eller OH- ioner. Nyere resintyper benytter sig dog af de funktionelle gruppers kompleksdannende egenskaber.

Som følge heraf kan resinerne inddeles i tre grupper, nemlig :

- kationbyttere
- anionbyttere
- selektive ionbyttere

Den fysiske opbygning af matricen påvirker dog også resinens egenskaber.

Indenfor litteraturen skelner man mellem følgende fem typer matriceopbygning :

- gel resiner
- makroporøse resiner
- isopore resiner
- mikro resiner
- magnetiske resiner

Gel resiner er karakteriseret ved at have en homogen fordeling af vand i selve resinpartiklen. Partiklerne svulmer sædvanligvis under ionbytningsprocessen. Evnen til at svulme afhænger af graden af krydsbindinger mellem kulbrintekæderne. Krydsbindingerne forårsages som før nævnt af divinylbenzen indholdet, der kan variere fra 2 - 20 pct. Høj grad af krydsbinding reducerer evnen til at svulme, men medfører en øget tendens til skørhed. Det er ikke muligt at opnå en ens fordeling af krydsbindinger i gelresiner, hvilket resulterer i, at partiklen kan revne som følge af uens opsvulmen i partiklens forskellige lokaliteter. I almindelighed kan man sige, at diffusionen af ioner i resinpartiklen er hæmmet af matrixpolymeren. Begrænsningerne er mindst, hvor der er færrest krydsbindinger, og partiklen svulmer derfor mest i disse områder. Partikler med lav grad af krydsbinding er dog mekanisk svage, mens resiner med høj grad af krydsbinding er mekanisk mere stabile.

Den makroporøse resin er et forsøg på at opnå en høj grad af krydsbinding, samtidig med at diffusionsmodstanden holdes på et absolut minimum. Ved passende syntesemetode, der er baseret på tilstedeværelsen af et opløsningsmiddel under polymerisation, er det muligt at få udfældet polymeren som små kugler fylde med porer. Resinpartiklerne bliver heterogene og består af to faser; en homogen fase, der består af matrixmateriale og vand samt en vandfase, der findes i partiklens makroporer.

Ionernes diffusionsvej i selve matricen bliver meget mindre end for gel type resiner. Imidlertid udgør makroporerne er stor volumendel af partiklerne, hvilket reducerer antallet af funktionelle grupper pr. volumenenhed i sammenligning med gel resiner. Kapilærkræfter i porerne øger også mængden af kemikalier, krævet til regenerering.

Det hævdes, at nogle ulemper ved de makroporøse resiner kan undgås ved at syntetisere isopore resiner, i hvilke matricen består af et homogent fordelt netværk uden krydsbundne områder.

Alle resintyper nævnt hidtil har en partikelstørrelse på 0.3-1.2 mm. Såfremt partikelstørrelsen reduceres, taler man om mikro resiner. Reduktion af størrelsen øger det aktive ionbyttervolumen, men øger også trykfaldet over ionbytteren, hvilket gør mikroresiner uegnede til fixed bed drift.

Sluttelig kan mikroresiner syntetiseres under tilsætning af et magnetisk materiale. De derved fremstillede magnetiske resiner har i stor udstrækning samme egenskaber som mikroresiner, men de flokkulerer stærkt og kan adskilles fra væsken i et magnetfelt.

4.2.2 4.2.2 Kemisk Struktur.

Som tidligere nævnt domineres ionbytterresinernes egenskaber af polymerens kemiske sammensætning og arten af funktionelle grupper bundet til matrixpolymeren.

Stærkt sure resiner indeholder funktionelle grupper af sulfonsyre (SO3-H+). Sulfonsyren er en stærk elektrolyt, der forbliver dissocieret ved alle pH-niveauer.

Matricen består sædvanligvis af polystyrenkæder, der er krydsbundet af dvb (8-20 pct.). En typisk resin svulmer ca 6 %, når H+ ionerne udskiftes med Na+ ioner, hvis ellers graden af krydsbinding svarer til ca. 8 % dvb-indhold. Resinerne findes både som gel resiner og makroporøse resiner.

Svagt sure resiner baserer sig på funktionelle grupper af carboxylsyre (CO2H). Denne syre er en svag syre, hvis dissociationskonstant er pH-afhængig. Generelt forefindes syren udissocieret ved pH=3 eller lavere, mens den er fuldt dissocieret ved pH=10 eller højere.

Matricen består sædvanligvis af akryl- eller methaakryl syre polymerer, der er krydsbundet med dvb. Såvel gel- som makroporøse resiner

eksisterer.

Stærkt basiske resiner bygger hyppigst på kvartær ammonium grupper (N+R3OH-), der er bundet til aromatiske ringe af styren-dvb via en methylen gruppe. Den nævnte ammonium gruppe er ioniseret ved alle pH-niveauer. Stærkt basiske resiner findes i to forskellige grundtyper. Igen kan resinerne skaffes både som gel- og makroporøse resiner.

Svagt basiske resiner kan indeholde funktionelle grupper så som (NR2), (NHR), (NH2) eller blandinger af samme grupper.

Matricen kan være den samme som for stærkt basiske resiner, skønt andre resiner anvendes til specielle typer af svag basisk resin. Specielt anvendes en polyakrylamid matrix i stor udstrækning på grund af høj termisk stabilitet. Som andre resintyper findes de svagt basiske resiner både som gel- og makroporøse partikler.

De hidtil nævnte resiner er karakteriseret ved at de sædvanligvis ikke har tilstrækkelig selektivitet for specifikke ioner. Selektive ionbyttermasser udvikles derfor til stadighed.

Den bedst kendte af disse chelaterende eller kompleksdannende resiner indeholder imidodiacetat syregrupper, hæftet til en krydsbundet polystyrenmatrix.

Disse resiner virker ved kompleksdannelse, hvor EDTA indgår i komplekserne. Resinen har en svag sur karakter, der gør regeneration i sur væske til en simpel sag. Andre selektive ionbyttermasser anvender thiol (SH) som kompleksdannende gruppe.

4.3 **4.3 Ionbyttermassernes egenskaber.**

4.3.1 4.3.1 Reaktionsmekanismer.

Ionbytning er en støkiometrisk proces, hvor massevirkningsloven gælder. En resins selektivitet for en given ion angives derfor bedst ved selektivitetskoefficienten, Ks :

R-A+ + B+ <==> R-B+ + A+ ==>

$$Ks = [R\text{-}B^+] \cdot [A^+] \;/\; [R\text{-}A^+] \cdot [B^+] \quad ,$$

hvor R- refererer til resinfasen, mens A+ og B+ er de bevægelige ioner.

Generelt kan der opstilles følgende håndregler for forskellige resiners affinitet overfor de

almindeligste ioner :

- Sulfonsyre resiner :
  Resiner af denne type har størst affinitet for ioner med størst ladning. Affiniteten falder med faldende ionladning.

- Carboxylsyre resiner :
  $H^+ > Ca^{++} > Mg^{++} > K^+ > Na^+$
  Desforuden udvises samme tendens som hos stærkt sure resiner.

- Kvartære ammonium resiner :
  $NO_3^- > CrO_4^{--} > Br^- > SCN^- > Cl^-$

- Polyamid resiner :
  $OH^- > SO_4^{--} > CrO_4^{--} > NO_3^- > PO_4^{---} > MoO_4^{--} > HCO_3^- > Br^- > Cl^- > F^-$

- Imidodiacetat syre resiner :
  $Cu^{++} >> Pb^{++} > Fe^{+++} > Al^{+++} > Cr^{+++} > Ni^{++} > Zn^{++} > Ag^+ > Co^{++} > Cd^{++} > Fe^{++} > Mn^{++} > Ba^{++} > Ca^{++} >>>> Na^+$

4.3.2

4.3.2 Kinetik.

Når der tales ionbytterkinetik, skelnes der mellem følgende kinetiske processer :

- Diffusion af ioner fra bulkfasen til et filmlag omkring resinpartiklen.

- Diffusion gennem resinpartiklens film.

- Diffusion i resinpartiklens matrix til de funktionelle grupper.

- Selve ionbytningsreaktionen.

- Diffusion af de frigivne ioner gennem resinmatricen.

- Diffusion af de frigivne ioner gennem resinfilmen.

- Diffusion af de frigivne ioner fra partikel til bulkfasen.

Reaktionshastigheden vil være fastlagt af den langsomste af ovennævnte kinetiske trin. Sædvanligvis er diffusion gennem resinfilm og resin matrix de hastighedskontrollerende trin. Generelt er filmdiffusion hastighedsbestemmende i fortyndede opløsninger, mens diffusion i matrix bliver mere og mere dominerende med stigende opløsningskoncentration.

De praktiske konsekvenser heraf er, at ionbytningshastigheden øges med øget vandhastighed gennem resinmassen, hvis der er tale om

en fortyndet opløsning. Ligeledes øges ionbytningen for koncentrerede opløsninger, hvis opløsningen opvarmes, eller hvis der anvendes resiner med lav krydsbindingsgrad. Naturligvis kan ionbytningshastigheden også øges ved at mindske partikelstørrelsen.

Selve ionbytningsreaktionen kan dog være hastighedsbestemmende, hvis der anvendes svagt sure/basiske resiner ved pH=7. De uladede funktionelle grupper kan kun vanskeligt aktiveres, da modionernes koncentration (H+ og OH- respektivt) er ekstrem lav ved dette pH. Ionbyttermasserne 'oplades' derfor før brug ved ionbytning med en koncentreret saltvandsopløsning.

4.3.3 4.3.3 Stabilitet.

Ionbyttermassernes levetid er ikke uendelig. Imidlertid er masserne ganske modstandsdygtige. I praksis nedbrydes masserne såvel fysisk som kemisk.

Kemisk nedbrydning finder sted som følge af oxidation, termisk påvirkning samt sidereaktioner mellem resiner og organiske ioner, der eventuelt forefindes som sporstoffer i opløsningen.

Fysisk ødelægges resinerne på grund af ekspansion/kontraktion ved drift, knusning i ventilsystemer samt slid, når resinmassen bevæges. Ydermere har bundfældning af uorganiske salte i selve partiklen en nedbrydende effekt.

4.3.3.1 4.3.3.1 Kemisk stabilitet.

Oxidation af resinerne fører hovedsagelig til ændringer i matrix, hvorved graden af krydsbindinger falder. Resinpartiklerne bliver derved mekanisk svage. Hyppigt oxideres matrix under dannelse af carboxylsyregrupper, der kan virke generende.

Stærkt oxiderende miljøer kan dog også angribe de funktionelle grupper, idet disse undertiden helt trækkes af polymerkæden og erstattes af andre ikke-aktive grupper. Generelt kan siges, at polystyrenmatricen af en stærk alkalisk resin er mere modstandsdygtig mod oxidation end for den stærkt sure resin. Imidlertid lader de basiske grupper sig lettere oxidere end sulfonsyregrupperne. Oxidation nedbryder i almindelighed resinerne meget langsomt.

Såvel stærkt som svag sure resiner er termisk stabile op til 140 grader C. Anderledes stiller sagen sig for basiske resiner.

Stærkt basiske resiner dekomponerer allerede ved 40-60 grader C. efter Hofmanns mekanisme. Den termiske stabilitet kan øges noget, hvis resinerne bringes på saltform ved aktivering med en NaCl-opløsning. Visse resiner kan på denne form modstå temperaturer op til 90-100 grader C.

Sidereaktioner mellem resiner og organisk forurening fører hyppigt til organisk fouling. De organiske molekyler besidder tit flere funktionelle steder, der som ioner reagerer med resinen. Organisk fouling er specielt et problem i anionresiner, idet organiske syrer adsorberes på baseresinen og blokerer for yderligere ionbytning, hvilket naturligvis sænker den faktiske ionbytningskapacitet.

I modsætning til de øvrige kemiske nedbrydningsmekanismer er organisk fouling en reversibel proces.

Sagt med andre ord kan også organiske ion/molekyler fjernes ved ionbytning.

4.3.3.2 <u>4.3.3.2 Fysisk Stabilitet.</u>

Resinpartiklerne svulmer og skrumper på grund af forandring i det indre osmotiske tryk. Sædvanligvis svulmer de under drift, mens de skrumper ved regenerering. Volumenforandringen under en driftscyklus er fastlagt af graden af krydsbinding i resinmatricen.

Eftersom fordelingen af krydsbindinger ikke er homogen fordelt i partiklen, vil en del af partiklen svulme mere end en anden, hvilket resulterer i revnedannelse. Evnen til at svulme aftager med stigende krydsbinding. Imidlertid aftager reaktionshastigheden også med stigende grad af krydsbinding. Den makroporøse resin er et kompromis mellem disse ønsker.

I praksis kan man observere tiltagende revnedannelse i makroporøse resiner under de første 10 cykler. Dernæst stabiliseres niveauet, og resinen forbliver stabil og funktionsdygtig. Gel resiner fortsætter nedbrydningen ved revnedannelse med uformindsket styrke ud over de 10 cykler.

Nedbrydning af resinpartiklerne ved knusning og slid skaber to problemer ved ionbytning, idet nedbrydningsprocesserne resulterer i finere partikler. Disse partikler medrives lettere, hvilket sænker kvaliteten af det behandlede fluidum. Samtidig øges trykfaldet over ionbyttersøjlen. Generelt må det siges, at bløde resiner (resiner med lav krydsbindingsg-

rad) lettest udsættes for slid. Slid- og knusningsproblemer er ualmindelige i fixed bed systemer, hvorimod moving bed processer kan blive generet af fænomenerne.

Dannelse af bundfald i ionbyttersystemer kan skabe alvorlige problemer, idet såvel frit volumen som funktionelle grupper blokeres. Typiske former for bundfald vil være :

- calciumsulfat.
- metal hydroxider.
- andre uopløselige salte.
- alger og andre mikroorganismer.

Regenerering og fjernelse af bundfald kan være en ganske vanskelig sag, der i værste fald gør en udskiftning af massen nødvendig.

Indefor galvanoindustrien skal man specielt være varsom med udfældning af metalhydroxider. Skulle det alligevel ske, kan de fleste hydroxider genopløses ved kompleksbinding med EDTA.

4.4 **4.4 Kriterier for valg af ionbyttermasse.**

Før ionbytningsprocessen kan fastlægges, er det nødvendig at have afklaret følgende punkter :

- formålet med ionbytningsprocessen.

- sammensætning, pH og temperatur af det fluidum, der skal ionbyttes.

- stabilitetsproblemer med den/de påtænkte ionbyttermasser.

Det er afgørende for valg af proceslayout til ionbytning, at formålet med ionbytning er helt veldefineret.

Lad os forestille os, at det sidste skyllekar i forbindelse med en forkromningsproces ønskes holdt helt rent (ledningsevne < 20 µS). Dette kan opnås ved hjælp af et ionbyttersystem. Hvis det eneste formål er at holde systemet rent, vil det være hensigtsmæssigt at fjerne alle tungmetaller som kationer (Cr+++). Dette kan gøres med en stærk sur kationbytter. Syrerester, hvis der er nogle, kan om ønsket fanges i en stærk basisk anionbytter. Efter mætning elueres tungmetallerne og sendes væk til deponering (Kommune Kemi).

Hvis formålet nu er at genanvende kromen, er det mere hensigtsmæssigt at oxidere al krom til kromat (CrO4--), der i en ionbytningsproces kan fanges i en anionbytter. Eluatet fra anionbytteren kan derefter behandles i en elektrolyse-

celle, hvori kromsyre og lud atter genvindes. Kromsyren kan siden hældes tilbage på krombadet.

Efter overvejelser af ovennævnte type er det rimeligt at få identificeret den aktuelle basis, der er kendetegnet ved ionbytterfødens sammensætning, pH og temperatur. Under tiden må pH og temperatur justeres, før selve ionbytningen kan finde sted.

Dernæst skal de fysisk/kemiske data for ionbytterføden vurderes kvalitativt i forhold til stabilitets kriterier for ionbytterresinerne. Specielt skal der tages højde for bundfældning af uorganiske salte. Ligeledes bør opløsningens pH, temperatur og flowmængde relateres til reaktionshastigheden.

Den mest hensigtsmæssige ionbytningsproces bør kunne fastlægges på dette grundlag. Ligeledes bør valget af de aktuelle ionbyttermasser også kunne foretages, om end ovennævnte procedure i nogen grad er iterativ.

4.5 **4.5 Dimensionering af ionbyttersystemer.**

Det er desværre ikke muligt at opstille et fuldstændigt dimensioneringsgrundlag for ionbyttersystemer før ionbytningsprocessen er fastlagt. Dertil er antallet af processer og apparattyper alt for omfattende.

Ionbyttersystemer kan således bygges såvel som kontinuert virkende som diskontinuert virkende processer.

I praksis er fixed bed systemerne de mest almindelige. Disse systemer egner sig godt til processer, hvor regenerering er en sjælden foreteelse. I det efterfølgende gives visse generelle retningslinier for dimensionering af sådanne enkeltkolonner.

Selve kapaciteten af ionbyttermassen fastlægges på basis af de af leverandøren opgivne data for resinens specifikke kapacitet målt i antal ækvivalenter pr. volumenenhed resin.

Desforuden skal nedenfor beskrevne driftsforhold være mulige, idet en driftscyklus startende med en fuld mættet resin indeholder følgende operationer :

- tilbageskyl.
- sætning af resinmassen.
- introduktion af regenereringsvæsken.
- fjernelse af den nu mættede regenereringsvæske
- kvalitetsskyl.
- service.

Tilbageskylsoperationen fjerner opslemmede partikler, som er blevet akkumuleret i ionbyttermassen under drift. Den eliminerer ligeledes en eventuel kanaldannelse. Tilbageskyl gennemføres ved, at fluidisere resinmassen i en opadgående vandstrøm med en flowhastighed, der er i stand til at ekspandere bedvolumnet med 50-75 % for kationbyttere og 75-100% for anionbyttere. Flowhastigheden skal være stor nok til at fluidisere store resinpartikler, der samler sig i kolonnebunden under drift. Hastigheden må dog ikke forårsage medrivning af resinpartikler fra kolonnens top. Resinleverandører anbefaler tilbageskylshastigheder på 12-15 m/time for stærkt sure resiner, og 5-10 m/time for basiske ionbyttermasser. Selve tilbageskylsoperationen bør designes til 10 minutters varighed.

Sætning af resinmassen følger efter tilbageskylsoperationen. Hvis sætningstiden er for kort, opstår der kanaldannelse.

Regeneration af bedden foretages ved at lade et passende regenerationsmiddel løbe ned igennem ionbyttermassen. Eftersom regeneranten ofte bruges i det videre procesforløb, er det vigitigt at udføre dette procestrin, så regeneranten opnår højst mulig koncentration.

Når regenerering er afsluttet, skal den sidste regenerationsrest fjernes fra ionbytteren. Dette foretages med en vandmængde svarende til kolonnevolumnet baseret på tomt tårn. Vandet sendes ned gennem bedden.

Kvalitetsskyllet finder sluttelig sted for at fjerne de sidste rester af regenereringsvæske fra ionbyttersøjlen. Det anbefales at anvende en hastighed på 12-20 m/time. Ionbyttersøjlen er igen klar til drift, og ionbytterføden kan introduceres i kolonnetoppen.

INDHOLD - KAPITEL 5 Side :

5.	Udvikling af dimensioneringsgrundlaget for vacuuminddampere til opkoncentrering af udslip.	40
5.1	Koncept grundlag	41
	5.1.1 Miljøvenlig	41
	5.1.2 Arbejdsmiljø	41
	5.1.3 Simpel tilpasning til eksisterende anlæg	41
	5.1.4 Korrosions- og temperaturbestandighed	42
	5.1.5 Driftssikkerhed	42
	5.1.6 Lavt netto-energiforbrug	42
	5.1.7 Lav pris	42
5.2	Koncept beskrivelse	42
5.3	Dimensionering af vacuuminddampere	46
	5.3.1 Procesmæssig dimensionering	46
	5.3.2 Mekanisk dimensionering	47
5.4	Beskrivelse af forsøgsopstilling	48
5.5	Forsøgsresultater	48
5.6	Konklusion	49

5.1

5.1 Koncept grundlag.

Det karakteristiske træk ved lukkede galvanoanlæg er, at der foretages en komplet styring af alle materialestrømme; ønskede såvel som uønskede. Ligeledes er det kendetegnende, at de uønskede stoffer forefindes i endog meget fortyndede koncentrationer.

Styring af de uønskede stoftransporter opnås blandt andet ved opkoncentrering af urenhederne. Der anvendes i praksis forskellige enhedsoperationer til dette formål. En af disse er vacuuminddampning. Da sporstofferne forefindes i såvel stærkt sure som stærkt alkaliske opløsninger, stilles der krav til materialevalg ved inddamperkonstruktionen. I dag eksisterer der ikke en kommerciel inddamper, der kan efterkomme denne fleksibilitet. Ydermere ligger prisniveauet på inddampere typisk på 200.000 - 300.000 Kr, hvilket synes af meget for en inddamper med stærkt begrænset levetid.

I de efterfølgende afsnit udvikles konceptet til en ny vacuuminddamper, der er specielt tilpasset galvanoindustriens behov.

5.1.1

5.1.1 Miljøvenlig.

Vacuuminddamperen skal være miljøvenlig. Dette indebærer, at udledning af remanens og afdampet vand skal undgås. Vaccuuminddamperen skal således producere mindst to afgangsstrømme (remanens og distillat), der hver især skal sendes tilbage til processen. Inddampningen vil på mange måder få karakter af en distillation.

5.1.2

5.1.2 Arbejdsmiljø.

Støjniveauet ved inddampning skal holdes så lavt som muligt. I praksis må det anses for tilfredsstillende, hvis lydniveauet ligger på 50-70 dBa.

Desforuden skal apparatkonstruktionen tage højde for sikkerhed ved stød, slag samt kollaps i forbindelse med drift, idet procesvæsken ofte vil være stærk sur, stærk basisk eller af giftig karakter.

5.1.3

5.1.3 Simpel tilpasning til eksisterende anlæg.

Vacuuminddamperen skal bygges, så tilpasning i allerede eksisterende galvanoindustrier er en simpelt sag. Dette implicerer, at inddamperen fremstilles i moduler, der af pladsmæssige hensyn skal gå mere i højden end i grundareal.

Energiforsyningen bør være elektricitet, idet

alle galvaniske industrier har elektricitetsforsyning. Remanensen vil være individuel, mens distillatet bør være vand af brugbar kvalitet.

5.1.4 5.1.4 Korrosions- og temperaturbestandighed.

Som tidligere nævnt skal inddamperen konstrueres, så mediet er af underordnet betydning. Dette peger på konstruktion i kunststof eller andet korrosionsbestandigt materiale. Vacuuminddamperen skal være i stand til at kunne operere med fødetemperaturer på op til 100 grader C.

5.1.5 5.1.5 Driftssikkerhed.

Normalt opnås størst driftssikkerhed, mindst vedligehold, mv. ved, at antallet af roterende dele holdes på et absolut minimum. Endvidere skal reguleringsudstyret være så enkelt som muligt.

5.1.6 5.1.6 Lavt netto-energiforbrug.

Energiforbruget til fordampning af vand er ca 570-580 kcal/kg vand ved et arbejdstryk på omkring 0.1 bar abs. Kogepunktet for rent vand ved dette tryk er ca 30-40 grader C.

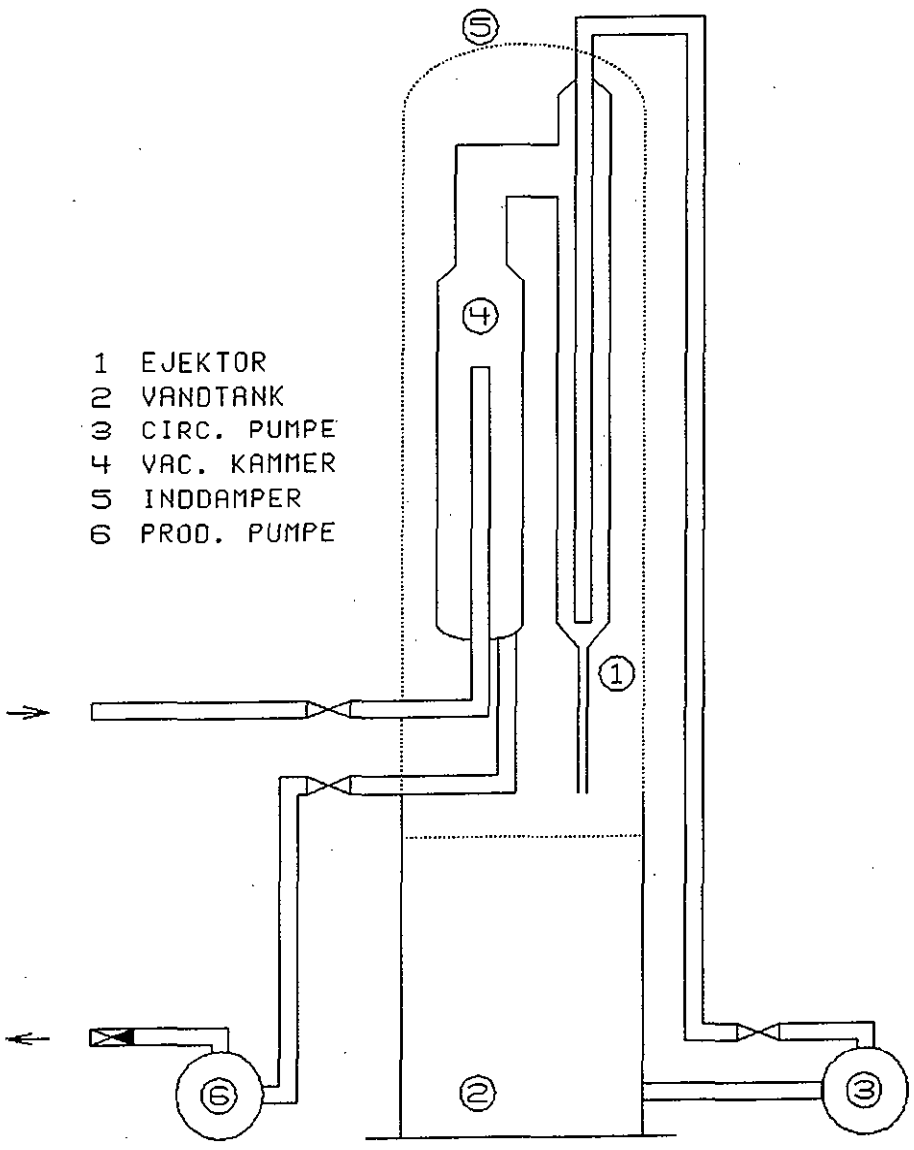
Energien til fordampning vil i mange tilfælde være tilstede i form af spildenergi, der blot skal overføres til inddamperens procesføde. Foruden fordampningsenergien skal der anvendes energi til generering og vedligehold af inddamperens vacuum. Energiforbruget til fordampning er langt det største ved vacuumindampning.

5.1.7 5.1.7 Lav pris.

Konventionelle inddampere er alt for dyre for den lille fabrikant. Et niveau på 50.000 til 100.000 Kr bør kunne opnås ved anvendelse af kunststofmaterialer.

5.2 **5.2 Koncept beskrivelse.**

For at lette forståelsen har vi fundet det hensigtsmæssigt først at skitsere vacuuminddamperen (Figur 5.1). Den efterfølgende diskussion relaterer vores konceptkrav til det grafisk anskueliggjorte koncept.


1 EJEKTOR
2 VANDTANK
3 CIRC. PUMPE
4 VAC. KAMMER
5 INDDAMPER
6 PROD. PUMPE
5
4
1
6
2
3

Figur 5.1

For at kunne skabe et blivende vacuum er det nødvendigt at besidde et volumen, der kan isoleres lufttæt fra omgivelserne. Vacuum skabes dernæst ved, at pumpe de i det isolerede volumen værende gasarter ud i atmosfæren. Pumpning kan udføres med diverse forskellige apparater så som ejektorer, vacuumpumper, mv. Fælles for alle pumpetyper er, at beholderens indhold (luft, vanddamp, gas, mv.) pumpes ud i atmosfæren, hvilket undertiden ikke er specielt miljøvenligt.

Indenfor galvanoteknik er det traditionelle opløsningsmiddel vand, hvilket medfører, at vacuumkammerets væskefase er en vandig opløsning af salte, urenheder ol, mens gasfasen er almindelig atmosfærisk luft.

Den mest miljøvenlige pumpe er således en vandstrålepumpe, idet vanddampene fra vacuum-kammeret vil genkondensere i ejektoren og integrere sig med med ejektorens drivmiddel, der kan være vand. Eventuelle fordampede eller medrevne urenheder vil ligeledes genkondensere i ejektoren og ende i drivmidlet. Drivmidlets temperatur vil stige en anelse som følge af kondensationsvarmen.

Set ud fra et driftsteknisk synspunkt er vandstrålepumpen også 'det perfekte valg', idet apparatet ikke indeholder bevægelige dele overhovedet. Ejektoren er en robust og driftsikker løsning.

Energetisk set er pumpning med ejektor ikke optimal, idet ejektorer sædvanligvis har en virkningsgrad på 10 %. Andre vacuumpumper kan opnå effektiviteter på 30-40 %. Imidlertid skal vacuuminddamperens kapacitet være så beskeden, at det totale energiforbrug til at drive ejektoren er uden praktisk betydning.

For at kunne anvende vacuuminddamperen i eksisterende anlæg, vil det være hensigtsmæs-sigt at vælge vand som drivmiddel til ejekto-ren. Forudsættes vandet recirkuleret, skal et eksisterende anlæg blot indeholde et vandre-servoir, hvorfra vand kan cirkuleres med en cirkulationspumpe via vandstrålepumpen og tilbage til reservoiret. Reservoiret vil langsomt blive varmet op. Er dette ikke ønskeligt, bør den cirkulerende vandstrøm køles.

Tilpasning af vacuuminddamperen i eksisterende anlæg peger som tidligere nævnt mod en høj konstruktion med lille grundareal. Apparatet skal desforuden kunne leveres som et modul. Også disse krav kan efterkommes med den valgte løsning.

Med hensyn til støjniveau findes kun to støjkilder, nemlig pumper samt ejektorudløbet. Pumpestøjen er ringe, mens ejektorudløbet kan støje noget. Udformes beskyttelseskappens bund som et vandreservoir vil ejektorstøjen automatisk dæmpes, idet sikkerhedsbeholderen virker som låg.

Den høje røragtige konstruktion tillader, at det er forholdsvis enkelt at beskytte omgivelserne mod rørbrud på vitale trykdele. Vacuumkammeret og ejektoren indkaples i en sikkerhedsbeholder med fast bundkonstruktion og aftagelig top.

Konceptet for processiden i vacuuminddamperen tager udgangspunkt i traditionel galvanoteknik. Herom kan generelt siges, at galvaniske processer udføres ved en sekventiel neddypning i en række kar, der indeholder hver sin badvæske. Karrene er som oftest ikke forbundet indbyrdes. En simpel tilpasning til et sådant anlæg kræver, at føderøret til vacuuminddamperen blot kan hænges over karkanten på badet, der ønskes inddampet. Dette er muligt med det valgte koncept, idet vacuuminddamperen jo er selvansugende ved drift. Procesvæsken løber fra karret via en eventuel forvarmer og ind i vacuumkammeret. På rørets indløb monteres en restriktion, hvormed niveauet i vacuumbeholderen styres.

For at muliggøre kontinuert drift forlænges procesindløbet med et stigrør, der ved korrekt dimensionering sikrer, at den akkumulerede væske i vacuumbeholderen er udkogt. Den udkogte væske pumpes via en doseringspumpe tilbage til proceskarret.

Procesforvarmeren kan anbefales, hvis spildenergi på et tilstrækkeligt højt niveau forefindes i anlægget. En selvansugende pumpe skal således cirkulere den varme væske gennem forvarmerens kappeside, hvorved procesvæsken opvarmes, og spildenergien udnyttes til ekstra fordampning.

Vacuuminddamperen tænkes konstrueret i hård plastik, idet dette materiale er korrosionsbestandigt mod de fleste i et traditionelt galvanoanlæg værende væsker. Desforuden er materialet tilgængeligt som rør og fittings i trykklasser helt op til 16 kg/cm2. Det vil sige, at prisen for vacuuminddamperen med pumper og instrumentering bør kunne holdes på et rimeligt niveau.

5.3 **5.3 Dimensionering af vacuuminddampere.**

5.3.1 5.3.1 Procesmæssig dimensionering.

Grundlaget for dimensionering er den ønskede fordampningskapacitet, der i det følgende kaldes v, (l/time).

Det antages, at procesføden (F) er fortyndet og har termodynamiske egenskaber som vand. Mængden, der skal doseres til vacuuminddamperen, bliver da :

(1) $$F = v \cdot (hv'sat - hl'sat) / (hl'F - hl'sat)$$

[l/time]

hvor hl'F, hl'sat og hv'sat er enthalpiindholdet i kcal/kg af henholdsvis føde, væske ved vacuumtrykket og damp ved vacuumtrykket. Det ses, at fødeflowet er afhængig af fødetemperaturen for en given fordampning.

Det er nødvendigt, at gas/væske ligevægt er indtrådt ved vacuumtrykket for at ligning (1) gælder. Dette stiller krav til opholdstiden i vacuumkammeret. En væskeopholdstid på 2 minutter viser sig at være rimelig.

Den fordampede vandmængde skal nu suges bort ved ejektorvirkningen fra vandstrålepumpen. Evakueringstiden må maksimalt være af samme størrelse som væskeopholdstiden, idet gas/væske ligevægten i (1) ellers ikke kan opnås.

Som dimensioneringsgrundlag anvendes evakueringstiden ved evakuering af den luftfyldte vacuumbeholder. En evakueringstid på 1 minut findes rimelig. Den krævede vandmængde til ejektoren kan findes af følgende formel :

(2) $$Q_w = 3600 \times \left(\frac{4}{\pi \times v1}\right)^{0.6} \times \left(\frac{Vol \sqrt{T}}{0.152 \times \frac{4}{\pi} \times \left(\frac{f3}{f1}\right)^{0.93} \left[1 - 0.47 \cdot \left(\frac{f3}{f1}\right)^{1.47} \left(\frac{ps - pz}{pn - pz}\right)\right]}\right)^{0.6}$$

hvor

Qw;	vandflow til ejektoren i m3/time
Vol;	volumen af vacuumkammeret i m3
T;	evakueringstid i sekunder
v1;	vandhastighed i ejektordysen i m/sec
f3/f1;	arealforholdet mellem ejektorhals og ejektordyse
pn;	modtryk efter ejektoren i kg/cm2 abs
ps;	vacuumtryk i dysekammeret i kg/cm2 abs
pw;	vandtryk i ejektorindgang i kg/cm2 abs

Hvis ejektoren ikke er dimensioneret, kan følgende ligning anvendes til et estimat af ejektorens vandbehov :

(3)

$$Q_w = \left(\frac{1.5}{1 - 3.6 \times \frac{1 - pw'sat}{pw - pw'sat}} \right) 0.8$$

hvor
Qw; vandflow til ejektoren i m3/time
pw; vandtryk i ejektorindgang i kg/cm2 abs
pw'sat; mætte vanddamps tryk ved temperaturen af vandet til ejektoren i kg/cm2 abs

Ovenfor nævnte ligning forudsætter, at vandhastigheden i ejektordysen er ca. 20 m/sec. Desforuden skal dysekammeret konstrueres, så trykket heri bliver det minimale, nemlig svarende til kogepunktet for drivmidlet ved drivmidlets temperatur.

I praksis vil der være et tryktab mellem dysekammeret og vacuumbeholderen, hvilket medfører, at kogepunktet i vacuumkammeret vil ligge over temperaturen på drivmidlet. Et tryktab på 0.01 kg/cm2 vil svare til en temperaturforskel på 5 °C, hvilket bør kunne opnås.

5.3.2 <u>5.3.2 Mekanisk dimensionering.</u>

Selve vandstrålepumpen dimensioneres som angivet i litteraturen. Det anbefalse at vælge cirkulationspumpens afgangstryk til ca. 4 kg/cm2 g på grund af valg af rørklasse.

Selve vandstrålepumpen kan fremstilles i hård plastik, da temperaturen på det cirkulerende medium let kan holdes under 60 °C.

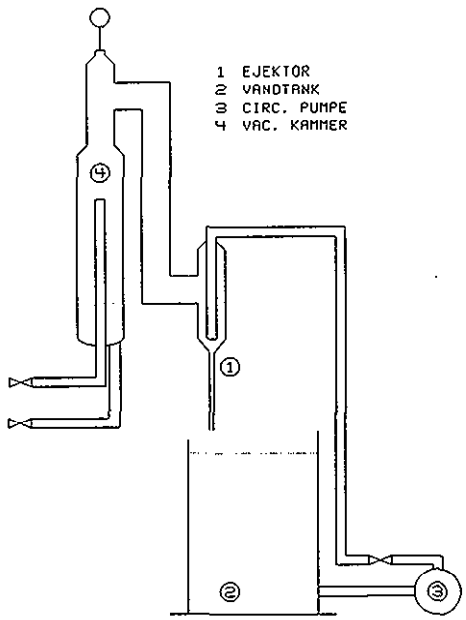
Dimensioner på vacuumkammeret, der foreslås valgt cylinderformet af styrkemæssige årsager, er afhængig af fordampningskapaciteten, evakueringstiden, fødens temperatur samt væskeopholdstiden som tidligere angivet.

Vacuumkammeret kan laves i hård plastik, hvis stigrøret udformes hensigtsmæssigt. Selve stigrøret bør laves i temperaturbestandig plast.

5.4

5.4 Beskrivelse af forsøgsopstilling.

Med henblik på at afprøve hovedprincipperne i inddamperen har vi konstrueret nedenstående illustrerede forsøgsinddamper (Figur 5.2).



Figur 5.2

Vacuumkammeret blev fremstillet af et 110 mm transparent plastrør, hvilket tillod os at studere alle fænomener i forbindelse med fordampningsprocessen i inddamperen.

For at kunne observere trykket i vacuumkammeret blev der monteret et trykudtag med instrument i kammerets top.

5.5

5.5 Forsøgsresultater.

Ejektordrivmidlet var almindeligt vand med en temperatur på 23 °C. Cirkulationshastigheden var 3.8 m3/time med et afgangstryk på 4 kg/cm2 g. Kraftforbruget til pumpen var 3 kwh. Vandtanken indeholdt 80 l vand, hvilket var for lidt, idet temperaturen under drift steg nogle grader med en ændring i vacuumtrykket til følge.

Driftstrykket i dysekammeret kunne ikke måles direkte, men svarede utvivlsomt til mættet vanddamps tryk ved 23 °C, idet kavitation var tydelig hørbar. Trykket i dysekammeret var altså 21 mm Hg. Trykket i selve vacuumkammeret blev målt til -950 mbar (47 mm Hg) svarende til et kogepunkt på 37 °C. En temperaturmåling på den udkogte væske viste dog en temperatur på 28.5 °C svarende til et tryk på 29 mm Hg.

Det må antages, at tilslutningen til vaccummeteret ikke har været helt tæt, hvilket blev understøttet af forsøg.

Imidlertid var vacuumkammeret ikke isoleret, hvilket utvivlsomt har medført varmetab fra systemet. Den målte temperatur er derfor for lav. Vand har som bekendt en meget stor varmekapacitet. Desforuden var de drivende temperaturforskelle mellem driftstemperatur og omgivelserne små. Det kan derfor med rimelighed konkluderes, at vacuumtrykket har været omkring 32 mm Hg svarende til et kogepunkt på 30 °C.

Studier af kogning viste, at fordampningen stort set sker momentant. Kogning kunne dog observeres i op til 2 minutter efter dosering, alt afhængig af procesfødens temperatur.

Med hensyn til evakueringstid var det muligt at evakuere fra atmosfæretryk til 95 % vacuum på 1.5 minutter. Det evakuerede volumen svarede til ca 18 l. Ejektorkapaciteten var således på 720 l luft/time.

Det maksimale væskevolumen, der kunne være i inddamperen, var 8 liter. Med en opholdstid på 2 minutter vil det være muligt at behandle 240 l væske/time i forsøgsinddamperen. Den afkogte mængde er dog primært afhængig af energien i procesføden. Ved en temperatur på 60 °C vil det således være muligt at bortkoge 13 l/time med et kogepunkt på 30 °C.

5.6

5.6 Konklusion.

Baseret på forsøgsresultater kan det konkluderes, at det skitserede koncept for vacuuminddamperdesign er absolut brugbart.

Forsøgsopstillingen har vist, at det er muligt at opbygge hele inddamperen i hård plastik. De belastede plastdele er ejektorens dyse og dysekammer på grund af henholdsvis erosion og kavitation. Såvel dyse som dysekammer kan udskiftes på 5 minutter. Nye plastdele hertil kan købes hos enhver VVS montør for omkring 20 kr. Iøvrigt var såvel dyse som dysekammer fuldstændig intakte efter omkring 50 timers drift.

De kritiske designparametre er væskeopholdstid samt evakueringstid, der bør være henholdsvis 2 og 1 minut.

Vandforbruget til ejektoren kan findes af formel (2) og formel (3). For forsøgsinddamperen fremgår resultatet af følgende tabel :

Qw	calc. m3/t	målt m3/t
Formel (2)	3.8	3.8
Formel (3)	3.7	3.8

INDHOLD - KAPITEL 6 **Side :**

6.	Analyse og udvikling af udfældnings-moduler, der kan fjerne tungmetaller i skyllevand.	50
6.1	Indledning	51
6.2	Elektrolytisk metaludfældning	51
	6.2.1 Oparbejdning af opløsning indeholdende zinkcyanid	51
	6.2.2 Oparbejdning af nikkelholdigt spildevand	53
6.3	Genvinding af kromsyre fra skyllevand	54
	6.3.1 Forsøgsresultater	55

6.1

6.1 Indledning.

Traditionelt betragtes urenheder i galvanisk spildevand som affald. Oprindelig blev disse tungmetaller udledt direkte til kloaken med spildevandet. Miljøstramninger har dog resulteret i, at de i dag i stor udstrækning fjernes som metalhydroxider ved fældning i basisk miljø efterfulgt af filtrering.

Betragtes affaldet imidlertid som et biprodukt, viser der sig et bredt spektrum af oparbejdningsmuligheder.

IPU har udviklet to enhedsoperationer til oparbejdning af tungmetaller udvundet fra skyllevandet.

6.2

6.2 Elektrolytisk metaludfældning.

6.2.1

6.2.1 Oparbejdning af Zn(CN4)-- opløsning.

Fra cyanidholdige bade til forzinkning vil der komme skyllevand, spild og rester, som indeholder såvel zink som cyanid, der begge er miljøgifte. Disse kan fjernes så restindholdet er mindre end en halv ppm.

Første oparbejdningstrin består i at skyllevandet (stærk fortyndet opløsning) passerer et ionbytteranlæg, hvor såvel zink i form af komplekset Zn(CN4)-- som cyanid opsamles på anionbytteren (svagt basisk). Skyllevandet er herefter fri for giftige bestanddele (næsten).

Når ionbytteren er mættet, regeneres den med en NaOH-opløsning, hvorved de optagne anioner atter frigives. Herved fås som eluat en koncentreret opløsning af zink og cyanid. Opløsningen kan muligvis føres direkte tilbage til det galvaniske bad.

Den nuværende fremgangsmåde er at afgifte eluatet under tilsætning af hypochlorit (destruerer cyanid), efterfulgt af en udfældning af zinkhydroxid ved justering af pH (syre tilsætning).

En ny fremgangsmåde, som er afprøvet på IPU, går ud på at elektrolysere den koncentrerede opløsning (eluatet fra anionbytteren) i en speciel celle. Der sker herved følgende processer

- Ved katoden : Udfældning af zink :
  $Zn(CN4)^{--} + 2e^- \longrightarrow Zn + 4CN^-$

- Ved anoden : Destruktion af cyanid :
  $CN^- + 2OH^- \longrightarrow CNO^- + H2O + 2e^-$

Der er omsat ialt 99% af 250 g NaCN og 100 g Zn ved 6 Amp og ca. 3 V i løbet af 93 timer. Energiforbruget var 1.68 kwh, hvortil dog skal lægges energiforbruget til cirkulationspumpen.

Når man opgør udbytte for processen så langt, er fordelene åbenbare. Dog må det erindres, at restkoncentrationen på ca. 0.1 g/l Zn = 100 ppm Zn og på 0.25 g/l NaCN = 133 ppm CN- er ca 100 gange højere end de tilladte udledningsgrænser.

Ved kommerciel drift anbefales det derfor at fjerne restindholdet af cyanid ved tilsætning af hypochlorit. Opløsningen kan derpå renses for den dannede cyanat ved tilsætning af overskud af stærk syre, hvorved cyanaten hurtigt hydrolyseres til CO2 og NH4+.

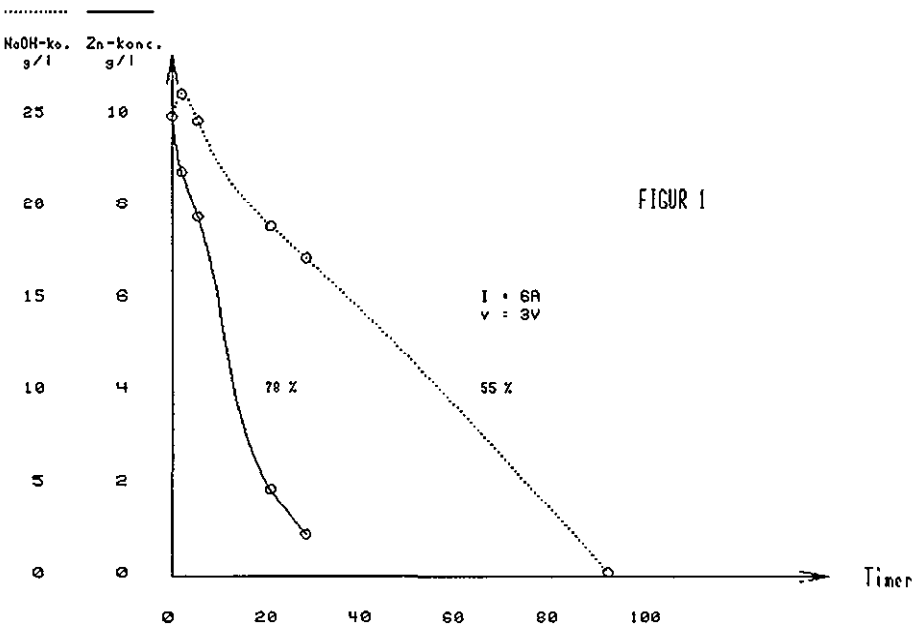
Elektrolysecellens restindhold sendes herefter gennem en kationbytter, hvor den resterende Zn++ fanges.

Metodens fordele og ulemper kan kort opgøres som følger.

Omkostninger til uskadeliggørelse af op til 99% af mængden af miljøgifte er beskeden, og det vil være muligt at genanvende zink som anodemateriale i virksomheden. Behandlingen som foreslået betyder, at der ikke bliver kemikalieaffald at borttransportere.

Den uomdannede ene procent af hhv zink og cyanid kræver en konventionel behandling. Væsken herfra har så lille et saltindhold, at ionbytning øjensynlig ikke vil være rentabel, hvis der skal installeres en ekstra ionbytter til dette formål.

Forløbet af elektrolyseprocessen fremgår af figur 6.1.



FIGUR 1

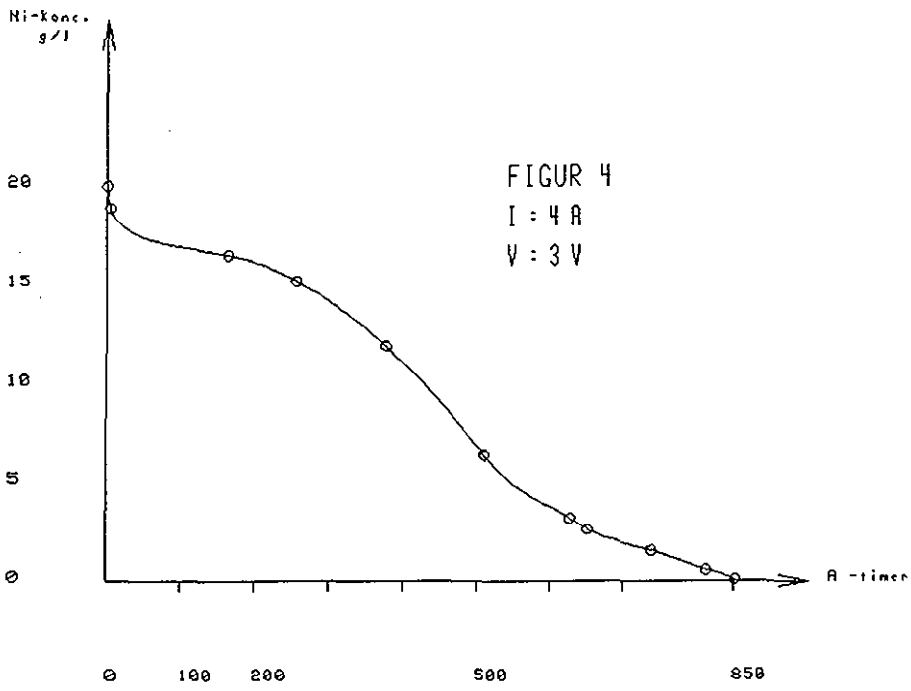
6.2.2

6.2.2 Oparbejdning af nikkelholdigt spildevand.

I forbindelse med traditionelle forniklingsprocesser fremkommer der nikkelholdigt spildevand. Ved anvendelse af IPU's spareskylsystem med ionbytning vil der opstå et nikkelholdigt kationeluat. Det er derfor nødvendigt at kunne fjerne nikkel på en hensigtsmæssig måde. Elektrolytisk nikkeludfældning fremstår som en oplagt mulighed. IPU har afprøvet metoden med godt resultat.

Som 'nikkelholdig råvare' anvendte vi skyllevand fra en dansk virksomheds forniklingsanlæg. Startkoncentrationen af nikkel var 20 g/l, og opløsningens hovedingredienser bestod af $NiSO_4$ og $NiCl_2$. Desforuden har der været diverse uspecificerede organiske tilsætningsstoffer samt sandsynligvis kompleksdannere.

I løbet af 850 amperetimer blev nikkelkoncentrationen i opløsningen sænket til 80 ppm, dvs. med en faktor 250. Figur 6.4 viser udfældningsforløbet. Under hele forsøget var strømstyrken 4 A, mens spændingen var 3 V. pH forsøgtes holdt på 4-5. Det udfældede nikkelmetalfolie var stabilt og sammenhængende.



De driftsmæssige erfaringer viser, at pH falder rimeligt hurtigt, hvilket kræver en kontinuert/automatisk styring. Strømudbyttet er meget pH-afhængigt, men bør kunne blive omkring 30 % ved en automatisk pH-styring. Endvidere

udvikles klor, der forlader opløsningen som gas. Denne klorgas fjernes ved udsugning, idet klorgassen bobles gennem en NaOH-opløsning, hvorved der dannes hypochlorit. Den rensede gas kan sendes til fabrikkens eksisterende udsugning.

Restkoncentrationen på 80 ppm nikkel er så stor, at cellens væskeindhold ikke kan udledes. pH justeres derfor til 8-9, hvorved den resterende nikkel udfældes som nikkelhydroxid. Nikkelkoncentrationen i væskefasen er efter bundfældning mindre end 1 ppm, hvorefter væskefasen kan udledes. Det bundfældede nikkelhydroxidslam beholdes i cellen, idet det atter går i opløsning, når den næste charge skyllevand/eluat skal behandles. (pH = 4-5).

6.3

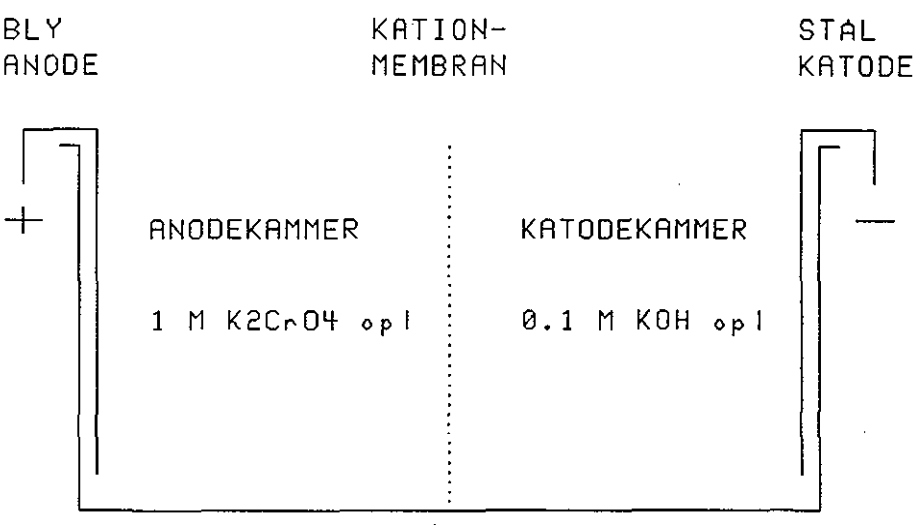
6.3 Genvinding af kromsyre fra skyllevand.

Første trin i processen består i ionbytning af skyllevandet fra det demineraliserede skyl.

I kationbytteren opfanges metalioner såsom Cu++, Zn++, mv. Når denne ionbytter er mættet, regenereres den med syre. Regenereringen forventes at være meget sjælden. Eluatet indeholder tungmetaller, og må derfor ikke udledes til kloaken.

I anionbytteren opfanges kromat og sulfat. Det ionbyttede vand returneres til skyllekarret.

Når anionbytteren er mættet, regenereres den med base så som NaOH eller KOH. Med anvendelse af 2 M KOH fås en 1 M K_2CrO_4 opløsning som eluat. Denne opløsning kan omdannes til den tilsvarende chromsyreopløsning (ca. 100 g/l) ved elektrolyse. Elektrolyseprocessen foregår med anvendelse af en speciel kationbyttermembran til adskillelse af anode- og katodekammer. Der anvendes følgende opstilling :



Ved start fyldes eluat fra anionbytteren i anodekammeret. I katodekammeret påfyldes 0.1 M KOH (samme rumfang som i anodekammeret).

Under elektrolysen foregår der iltudvikling ved anoden og brintudvikling på katoden. Nettoresultatet heraf er vandsønderdeling. Ved omdannelse af 1 mol K2CrO4 spaltes 1 mol vand = 18 g, og der dannes 24 l H2 og 12 l O2.

Fænomenet, der medfører genvinding af kromsyren, er en selektiv transport af kaliumioner fra anodekammer gennem membranen ind i katodekammeret. Når denne transport er foregået, er der kromsyre (CrO3) eller 'H2CrO4', i anodekammeret, mens der i katoderummet er en 2.1 M KOH-opløsning. Denne opløsning kan igen anvendes til eluering af anionbytteren, så der kun er brug for en ringe mængde ekstra base.

Den omtalte elektrolyseproces er gennemført på IPU under følgende betingelser:

Start med 6 l 1M K2CrO4 som anodevæske, 6 l 0.01 M KOH som katodevæske. Der er sammenlagt elektrolyseret i 140 timer, idet der er anvendt forskellige strømstyrker : 3A, 5A og 2A.

Med de stigende koncentrationer af base i katodekammeret falder den nødvendige spænding fra over 30 V til 6 V. Det vil derfor være rimeligt at begynde med koncentrationen 0.1 M i katoderummet.

6.3.1 <u>6.3.1 Forsøgsresultater.</u>

Modelforsøget giver et brugbart grundlag for dimensionering og drift af denne enhedsoperation.

Endvidere kan omkostningerne ved udvinding af kromsyre angives, idet dog en optimalisering af drift kan betyde nogen forbedring af økonomien.

Elektrolysekar kan bygges i billigt plastmateriale. Det må dog være bestandigt overfor kromsyre og kaliumhydroxid. Elektroder vil ligeledes være billige og langtidsholdbare, idet en blyplade og en stålplade vil kunne anvendes. Ionbyttermembranen er en dyrere komponent med en pris på ca. 3800 kr/m2, men det fornødne areal er begrænset.

Til modelforsøget blev der anvendt et membranareal på 100 cm2 svarende til en pris på 38 kr. Kromatmængden var 600 g.

Membranen virker mekanisk stabil. Dog bør der tilstræbes samme væskehøjde på begge dens sider

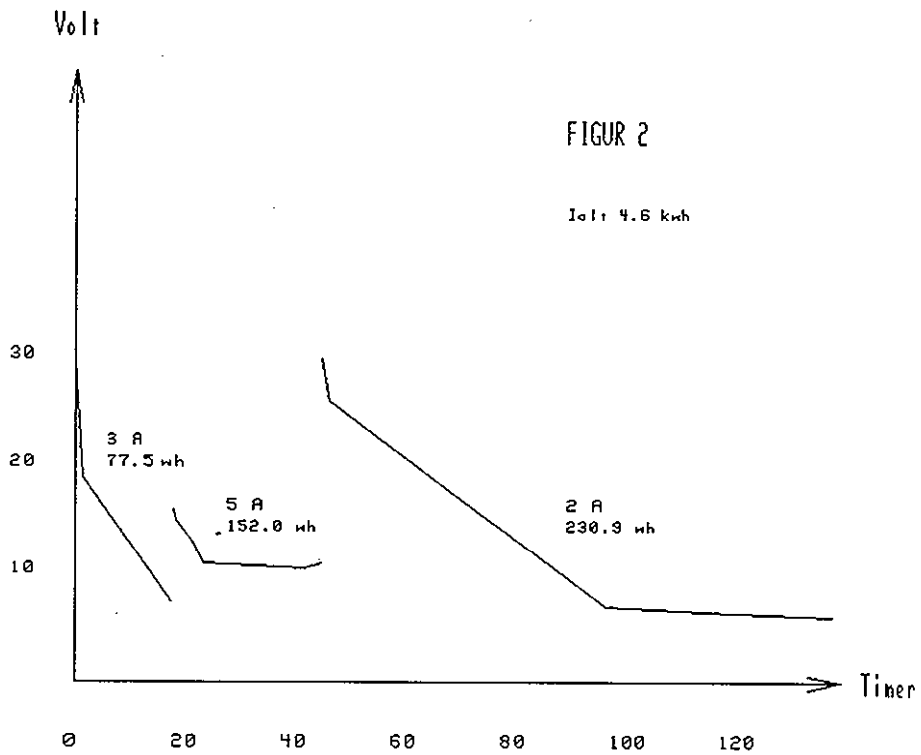
for at undgå, at en hydrostatisk trykgradient forårsager utætheder i membranens opspænding.

Endvidere tyder forsøgene på, at membranen også er kemisk stabil, idet dens faktiske levetid dog ikke er kendt. Antagelig er holdbarheden mere end et år ved rimelige driftsbetingelser.

Sluttelig er der strømforsyningen. Hertil behøves en ensretter med en ydelse på 25-30 V og en strømstyrke, som tilfredsstiller den fornødne omsætning. En bekvem konstruktion vil omfatte mulighed for at kunne regulere strømstyrken, således at driftsperiodens længde kan varieres.

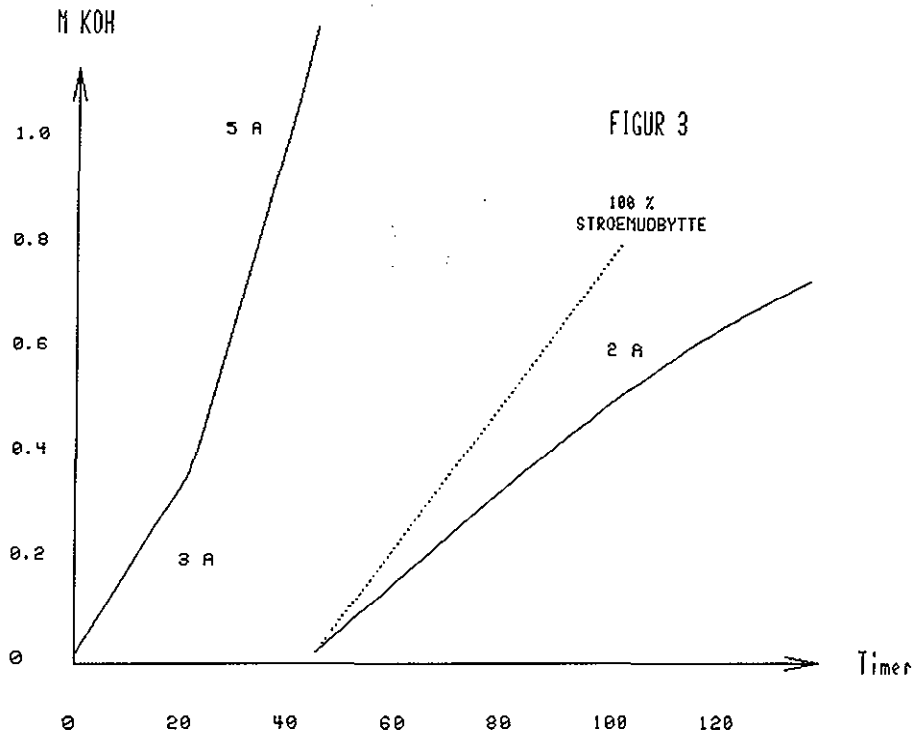
Ensretteren vil være den dyreste del i forbindelse med installation af en driftsklar elektrolysecelle.

Ved modelforsøget blev der opnået ca. 96.5% omsætning på 139 timer. Dette fremgår af figur 6.2. Med 100 % strømudbytte ville denne omsætning have taget 102,5 timer. Strømudbyttet kan da beregnes til ca. 74 %.



Det vil være ret afgørende for driftsomkostningerne om den opnåede omsætning på 96 % er tilstrækkelig til genanvendelse af kromsyren. Ligeledes vil der ske nogle forskydninger, hvis man ændrer på opkoncentreringsproceduren. Eksempelvis fra 2 x 6 l KOH, der hver opkoncentreres fra 0.01 M til ca. 1 M (det beskrevne forsøg), til 2 x 3 l KOH, der hver opkoncentreres fra 0.1 til 2.1 M.

I øjeblikket kan der dog kun redegøres for energiforbruget ved det udførte forsøg. Forbruget fremgår af figur 6.3. En grov opmåling viser et maksimalt forbrug på ca. 4.6 kwh svarende til 4.25 kr, hvis den normale husholdningstarif bruges. For denne pris er der genvundet 6 l 1 M CrO3 = 600 g kromsyre svarende til en pris på ca. 7 kr/kg.



FIGUR 3

Ydermere spares omkostningerne til reduktion og fældning af denne mængde kromsyre, samt udgifter til transport og deponering af det derved fremkomne slam.

Lyngby, 88.03.11
A-136 KEL/

DOKUMENTATION TIL ET

1600 M2/MÅNED
ELEKTROPOLERINGSANLÆG

EKSEMPEL PÅ
DOKUMENTATION

INDHOLD - EKSEMPEL

Indholdsfortegnelse : **Side :**

1.	Designgrundlag	60
	1.1 Generelt	60
	1.2 Anlægsgrænser	60
	1.3 Designparametre	60
	1.4 Nøgletal for processen	61
2.	Procesbeskrivelse	63
	2.1 Generelt	63
	2.2 Bejdsning af rustfrit stål	63
	2.3 Elektropolering af rustfrit stål	64
3.	Procesflow diagrammer	65
	3.1 Situationsdiagram	
	3.2 Flowsheet - design tilfælde	
	3.3 Rør & Instrument diagram	
	3.4 Symbolliste	
4.	Apparatliste	66
5.	Apparatspecifikationer	67
6.	Driftsmanual	74
7.	Kvalitetskontrol	83

1. DESIGN GRUNDLAG.

1.1 Generelt.

Nærværende beskrivelse udgør projekteringsgrundlaget for et 1600 m2/måned elektropoleringsanlæg. Anlægget bygges af en privat virksomhed uden tilskud fra det offentlige. Dokumentationen er derfor kun ment som illustration på anvendelse af retningslinierne for projektering af lukkede overfladebehandlingsanlæg.

1.2 Anlægsgrænser.

IPU varetager detaljeret projektering af selve processen, der indeholder proceskemi, procesbade, ionbyttersystem, pumper, rør og instrumentering.

Fundamenter, elektriske installationer samt transportsystemet bestående af kraner med tilhørende styresystem, bliver ikke projekteret af IPU.

Dog dimensionerer IPU ensrettere mht. størrelse og antal. Ligeledes angiver IPU størrelsen af varmelegemerne til opvarmning af bejdse og elektropolering.

1.3 Designparametre.

Anlægget skal have en maksimal kapacitet på 1600 m2/måned elektropoleret 18/8 rustfri stål baseret på rammegeometrier af den nuværende type.

Følgende tidsterminer ligger til grund for projekteringen :

- daglig arbejdstid, timer	9
- ugentlig arbejdstid, timer	45
- månedlig arbejdstid, timer	200
- årlig arbejdstid, timer	2200

Som materialebasis vælges følgende stålsammensætning i henhold til Perry's Chemical Engineers Handbook :

- Jern, vægt pct.	70.0
- Krom, vægt pct.	18.0
- Nikkel, vægt pct.	8.0
- Silicium, vægt pct.	2.5
- Mangan, vægt pct.	1.5
	100.0

De maksimale emnedimensioner er opgivet til :

(L · B · H) = (1500 · 1200 · 1000) mm

Emnerne er rammer, der er fremstillet af firkantprofiler (50 · 25) mm med en godstykkelse på 2 mm. Materialet er 18/8 stål. Rammerne fremstår som en lukket geometri, der er forsynet med drænslidser.

Kommunevandets sammensætning er som følger i henhold til oplysninger fra xxxxxxxxxxxxxxxxx :

- Mangnesium	(Mg ++)	, mg/l	12
- Calcium	(Ca ++)	, mg/l	76
- Jern	(Fe +++)	, mg/l	nil
- Natrium	(Na +)	, mg/l	36
- Kalium	(K +)	, mg/l	5
- Chlorid	(Cl -)	, mg/l	22
- Sulfat	(SO4 --)	, mg/l	12
- Fosfat	(PO4 ---)	, mg/l	nil
- Bicarbonat	(HCO3 -)	, mg/l	370

Det forudsættes, at vandet leveres med et tryk på minimum 4 atm. samt med en temperatur på maksimum 40 grader C.

1.4

1.4 Nøgletal for processen.

De efterfølgende nøgletal refererer til den månedlige drift, der er sat til 200 driftstimer.

Produktmængde og kvalitet :

- m2 behandlet overflade\måned, minimum	1600
- forventet overfladeruhed (Ra)	
- slebet råemne, μ	0.1
- drejet råemne, μ	0.3
- støbt råemne, μ	10.0

Kemikalieforbrug; mængdeestimat og kvalitet :

- Natrium hydroxid	Natronlud (NaOH)
- Kvalitet	27.65 % NaOH (34 Be)
- Estimeret mængde	liter/måned
- Natriumklorid	(NaCl)
- Kvalitet	Teknisk rent
- Mængde,første fyldn.	kg
- Estimeret mængde	kg/måned
- Natriumbisulfit	(NaHSO3)
- Kvalitet	Teknisk rent
- Mængde, første fyldn.	kg
- Estimeret mængde	kg/måned
- Svovlsyre	(H2SO4)
- Kvalitet	96 % H2SO4 tek rent
- Mængde, første fyldn.	liter
- Estimeret mængde	liter/måned

- Fosforsyre (H3PO4)
  - Kvalitet 75 % H3PO4 tek rent
  - Mængde, første fyldn. liter
  - Estimeret mængde liter/måned

Estimeret vandforbrug :

- Normalt forbrug m3/måned
- Maksimalt forbrug m3/måned

Estimeret elektricitetsforbrug pr måned :

- Ensretter KW
- Andet KW

- Totalt KW

2. PROCESBESKRIVELSE.

2.1 Generelt.

Nærværende beskrivelse omtaler de kemiske principper i forbindelse med elektropoleringsprocessen. Med hensyn til det aktuelle driftsforløb refereres til kapitel 6 afsnit 3 (side 6.7).

Det skal fremhæves, at dette anlæg modtager affedtede og oliefrie råemner. Såfremt dette forhold ændrer sig i fremtiden, kan det blive nødvendigt af installere en ludkoger til affedtning.

2.2 Bejdsning af rustfri stål.

Bejdsning af metaloverflader anvendes som forbehandling for at opnå en ren, blank og oxidfri overflade. Deformeret overflade på grund af støbning eller valsning (støbe- og valsehud), rust, oxidlag samt valse- og glødeskaller opløses af en varm fortyndet svovlsyreopløsning.

De nævnte overfladefænomener er fremkommet af forskellig årsag.

Støbe- og valsehud opstår under produktion af råemnet under den mekaniske forarbejdning af materialet. Overfladedeformiteten er af forskellig natur, hvilket resulterer i en forskellig ruhed af det bejdsede emne. En støbt overflade er således mere uregelmæssig end en valset overflade.

Rust, hvorved man forstår jernoxider og jernoxidhydrater, dannes på overfladen ved reaktion mellem metallet, vand og luft. Korrosionsprocessen fremmes af syrer og syredampe, hvilket indebærer, at en omhyggelig udført skyllesekvens giver det bedste resultat.

Glødeskaller opstår ved varmebehandling af jern og stål under indvirkning af luftens ilt. Valseskaller fremkommer ved lav temperatur under selve valseprocessen og kan vel betragtes som en slags valsehud.

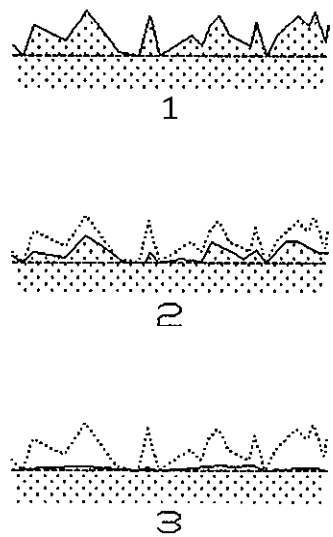
Bejdsning i fortyndet svovlsyre bliver hovedsagelig anvendt til ulegerede, udglødede og svejste emner. Syrekoncentrationen ligger sædvanligvis på 20-30 %. Reaktionstemperaturen sættes til 60-65 grader celsius. Ofte anvendes fluoridholdige bejdser til kromholdigt stål. Nærværende bejdse er dog en undtagelse, idet den er flouridfri.

Det færdigbejsede emne fremstår med en

aktiveret overflade, der efter gentagen skylning er klar til selve elektropoleringen.

2.3 <u>2.3 Elektropolering af rustfri stål.</u>

Glansvirkningen af overfladen er nøje knyttet til overfladeruheden. Følgende figur viser skematisk, hvad der sker ved elektropolering.



Figuren viser et mikroskopisk udsnit af en metaloverflade. Skitse 1 viser overfladen af råemnet, mens skitse 3 forestiller den færdigbehandlede overflade. Skitse 2 viser overfladen efter en nogen tids elektropolering.

Elektropoleringsprocessen baserer sig på forskelle i strømtætheder, idet strømtæthederne er størst på overfladespidserne (skitse 1). Disse spidser svitses således af, og metaller herfra går i opløsning. Med tiden er hele overfladen nivelleret som vist i skitse 3.

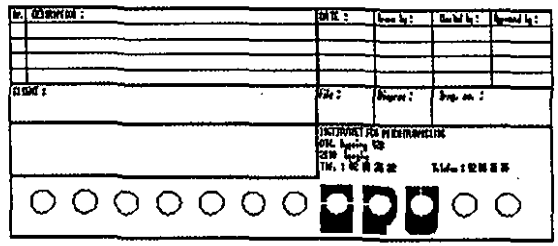
Den elektrolytiske glans (lav overfladeruhed) bevirker sædvanligvis en forbedring af materialets egenskaber. Således forbedres korrosionsbestandighed, træthedsstyrke, koldforarbejdnings egenskaber samt lodde- og svejsbarhed.

Under elektropoleringsprocessen skal strømstyrken hverken være for lav eller for høj. Elektrolyttemperatur- og bevægelse er også af betydning, ligesom anode\katode afstand mv. Ved forandring af den anodiske strømtæthed kan man regulere poleringshastigheden, hvorved det i stor udstrækning er muligt at styre overfladekvaliteten.

Arbejdstemperaturen for elektropoleringen varierer helt fra stuetemperatur og op til 65 grader celcius, hvor den bedste polering opnås.

3. PROCESFLOW DIAGRAMMER.

SYMBOL :	VENTIL BESKRIVELSE :	FIP TYPE :	ANTAL : (STK) \ D (MM) :	12	16	20	25	32	40	50	225
	ELEKTRISK KUGLE VENTIL	VKIV/CE									
	KUGLE VENTIL: BEAT STOP	VKIV - VVS 86 1027-28									
	KUGLE VENTIL	VSIV									
	FRISTROEMS VENTIL	VVIV									
	FRISTROEMS VENTIL	VVDV - VVS 86 1682									
	MEMBRAN VENTIL	VMMV									
	KONTRA VENTIL	VRIV									
	REDUKTIONS VENTIL	VPDV									



FITTINGS :	FIP TYPE :
90 GR. BLOED BOJNING	SIV - VVS 86 1002
90 GR. VINKEL - KLEB	CIV - VVS 86 1090
45 GR. VINKEL - KLEB	HIV - VVS 86 1126
90 GR. TEE - KLEB	TIV - VVS 86 1138
45 GR. TEE - KLEB	YIV - VVS 86 1165
UNION - KLEB/ EFH PAK	BIV - VVS 86 1348
BEHOLDERENHEDSANC	LIV
MUFFE - KLEB	MIV - VVS 86 1270
SLUTMUFFE - KLEB	CIV - VVS 86 1301
FLANCE (10/16) - KLEB	FDV
BLINDFLANGE	FDV
ROERBERER	ZIM
REDUKTIONER	RIV - VVS 86 1271

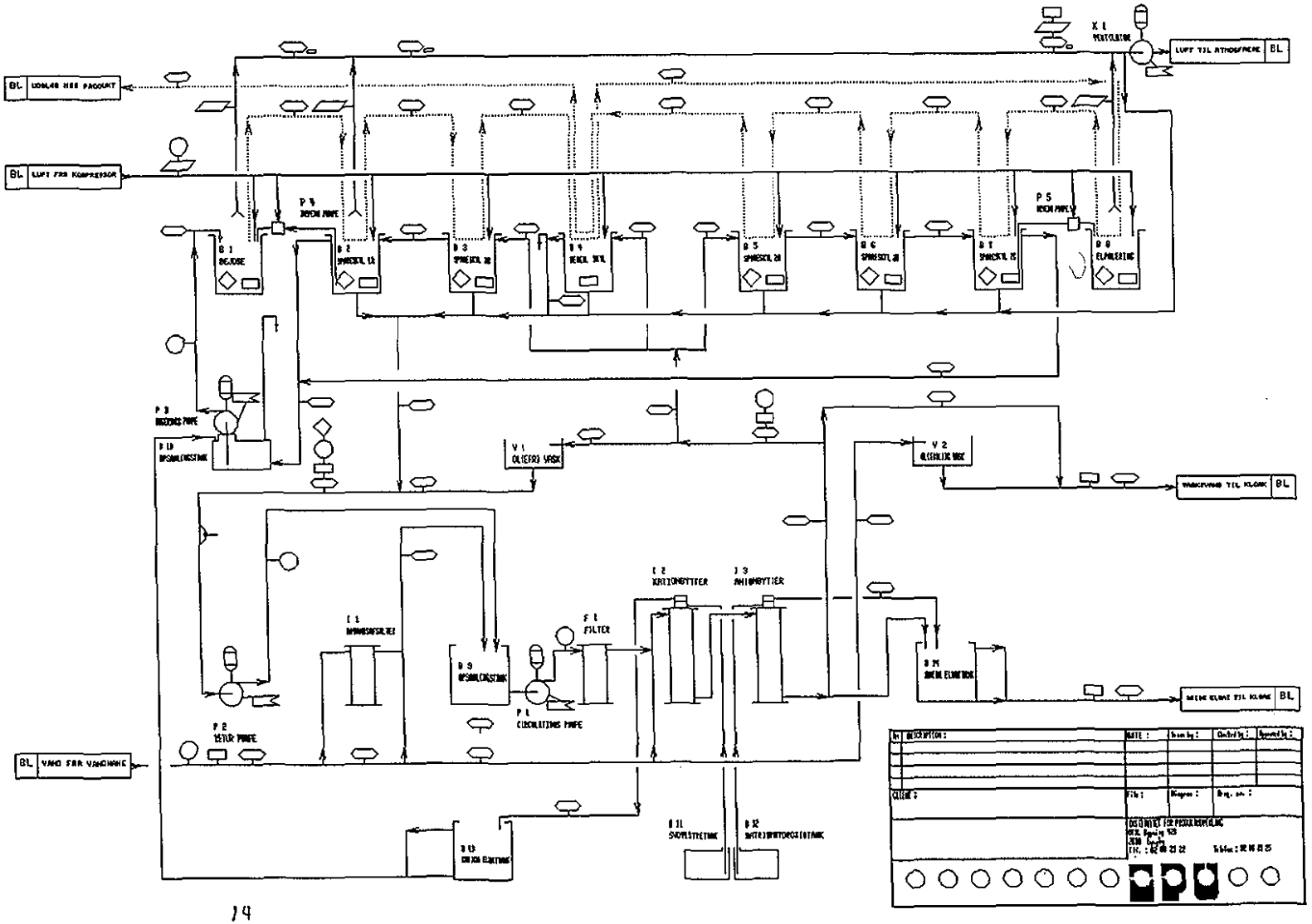
ANTAL : (STK) \ D (MM) :	12/16	16/20	20/25	20/50	25/50	32/50	40/50

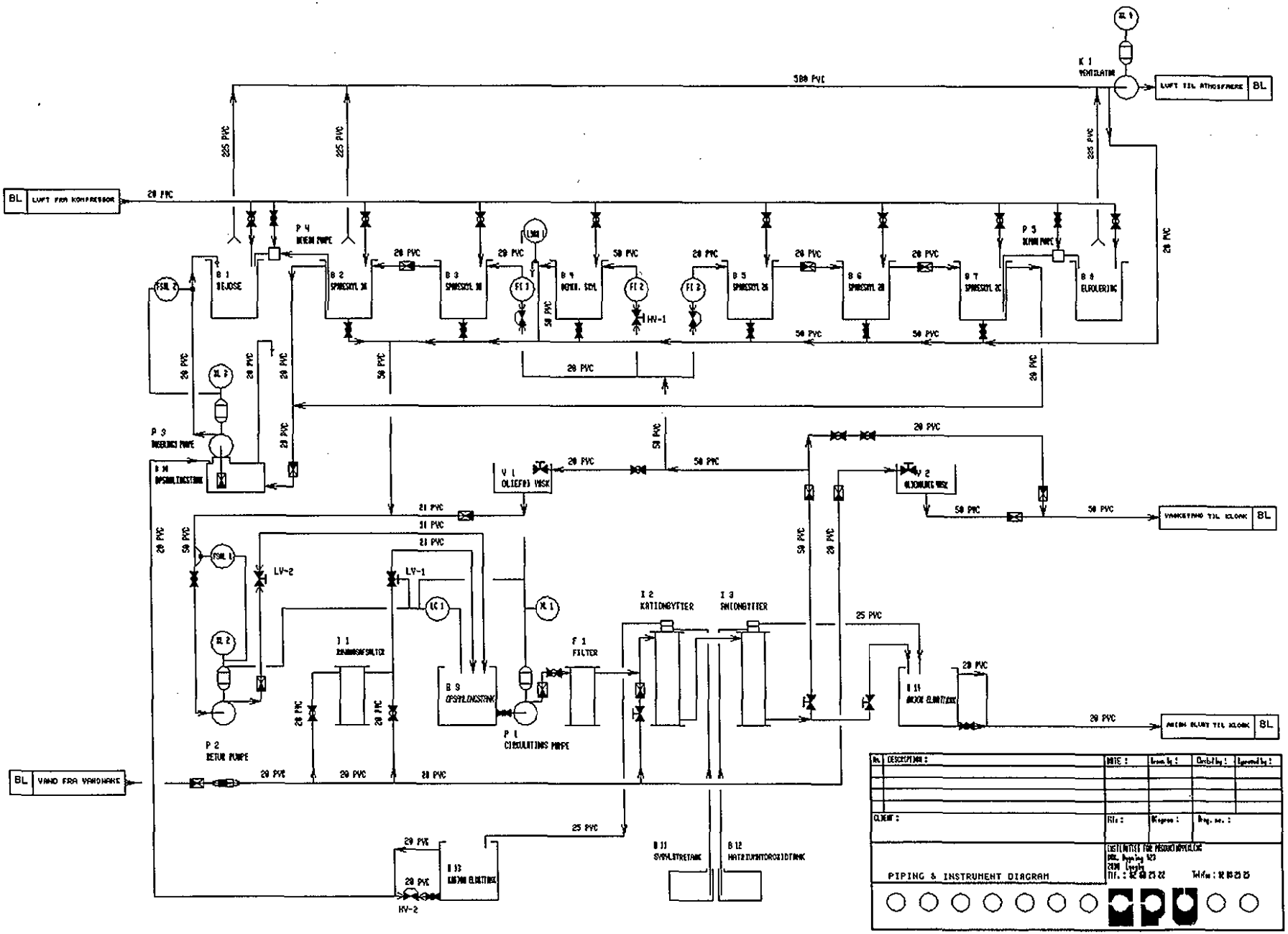
ROER :

		LAENGDE : (M) \ D (MM) :	12	16	20	25	32	40	50	225
PVC? GRA RAL 7011	TRYK KLASSE :									
	10 KG/CM2									
	6 KG/CM2									

POSITION	1	2	3	4	5	6	7	8
INDHOLD	VÆGT PPM	VÆGT PPM	VÆGT PPM	VÆGT PPM	VÆGT PPM	VÆGT PPM	VÆGT PPM	VÆGT PPM
JERN KROM NIKKEL SILICIUM MANGAN								

- POSITION
- TRYK (ATM. ABS)
- TEMPERATUR (C)
- VÆSKE FLOW (L/TIME)
- GAS FLOW (NM3/TIME)
- EFFEKT (KW)





BL LUFT FRA KOMPRESSOR
20 PVC
225 PVC
500 PVC
K 1 VENTILATOR
LUFT TIL ATMOSFÆRE BL
P 4 DEKEN PUMPE
P 5 DEKEN PUMPE
B 1 BEJOSE
B 2 SPÆRESKYL 1A
B 3 SPÆRESKYL 1B
B 4 DEKEN. SKYL
B 5 SPÆRESKYL 2A
B 6 SPÆRESKYL 2B
B 7 SPÆRESKYL 2C
B 8 ELKOLERING
FI 1
FI 2
FI 3
HV-1
50 PVC
P 3 INSELINGS PUMPE
B 10 OPSAMLINGSTANK
V 1 OLIEFRI VASK
V 2 OLIEHOLDING VASK
VANDSTAND TIL KLOAK BL
21 PVC
31 PVC
LV-1
LV-2
I 1 RAMMOSAFSALTER
B 9 OPSAMLINGSTANK
P 1 CIRKULATIONS PUMPE
F 1 FILTER
I 2 KATIONBYTTER
I 3 ANIONBYTTER
25 PVC
B 14 ANION ELIMITANK
ANION BLUSS TIL KLOAK BL
P 2 RETUR PUMPE
BL VAND FRA VANDHANE
B 13 KATION ELIMITANK
HV-2
B 11 SYMYLSTRETANK
B 12 HATRIUMHYDROXIDTANK
No. DESCRIPTION :
DATE :
Drawn by :
Checked by :
Approved by :
CLIENT :
File :
Diagram :
Dwg. no. :
PIPING & INSTRUMENT DIAGRAM

4. APPARATLISTE.

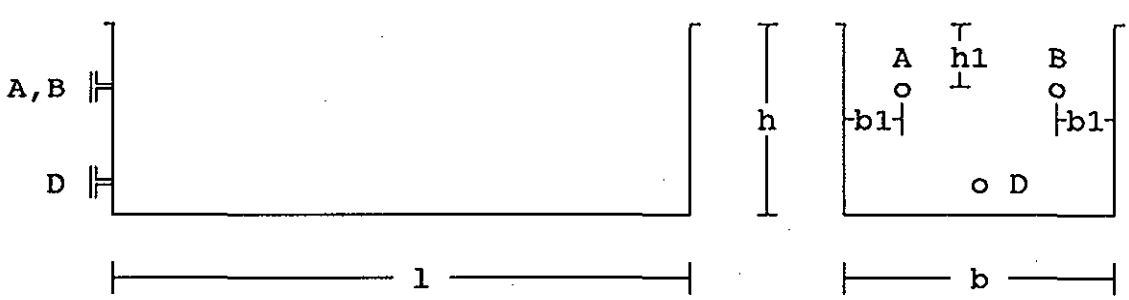
B 1	Bejdse
B 2	Spareskyl 1A
B 3	Spareskyl 1B
B 4	Demin. skyl
B 5	Spareskyl 2A
B 6	Spareskyl 2B
B 7	Spareskyl 2C
B 8	Elektropolering
B 9	Opsamlingstank
B 10	Opsamlingstank
B 11	Svovlsyretank
B 12	Natriumhydroxidtank
B 13	Kation eluattank
B 14	Anion eluattank
E 1	Ensretter
F 1	Filter
I 1	Råvandsafsalter
I 2	Kationbytter
I 3	Anionbytter
K 1	Ventilator
P 1	Cirkulationspumpe
P 2	Returpumpe
P 3	Doseringspumpe
P 4	Niveaupumpe
P 5	Niveaupumpe
P 6	Fadpumpe
V 1	Oliefri vask
V 2	Olieholdig vask

5. APPARATSPECIFIKATIONER.

KARSPECIFIKATION

Kar nummer Kar navn Service Medium	Dato :	
Driftsbetingelser:	Normal	Design
Tryk, atm. Temperatur, deg C. Volumen, m3. - Niveau/Højde, mm - Længde, mm - Bredde, mm		
Konstruktion : - Materiale - Vægtykkelse, mm. - Forstærkning - Indv. beklædning - Udv. beklædning - Isolering		
Bemærkninger :		
Leverance beskrivelse :		
Leverandør Leverance		

h1 = mm
b1 = mm



Ref.	No.	mm.	Funktion
A	1		Væske indløb (overløb fra andet kar)
B	1		Væske udløb (overløb til andet kar)
D	1		Dræn

ENSRETTER SPECIFIKATION

Ensretter nummer Ensretter navn Ensretter type Service Installation Leverance omfang	Dato :

DRIFTSBETINGELSER :	Normal	Design
Driftstid, timer/måned Temperatur, grader C. Strømforsyning : - Strømtype, AC/DC - Hovedsikring, A - Frekvens, hz - Spændingsforsyning, V Ensretter afgang : - Strømstyrke, A - Udgangsspænding, V - Optaget effekt, kVA		/

Bemærkninger :	

Leverance beskrivelse :

Leverandør Model Leverance	

Ref.	No.	mm.	Funktion

FILTER SPECIFIKATION

Filter nummer Filter navn Filter type Service Installation Driftskrav Leverance omfang	Dato :		
Medium :			
DRIFTSBETINGELSER :		Normal	Design
Tryk, atm. g. Temperatur, grader C. Flow, m3/time Massefylde, kg/m3 Kinematisk viskocitet, mm2/s Maksimalt trykfald : - Rent filter, atm. - Snavset filter, atm. Maskestørrelse, μ Effektivitet, %			/
Bemærkninger :			
Leverance beskrivelse :			
Leverandør Model Leverance			

Ref.	No.	mm.	Funktion

IONBYTTER SPECIFIKATION

Ionbytter nummer Navn Service Leverance omfang	Dato :	
Medium :		
DRIFTSBETINGELSER :	Normal	Design
Driftstid, timer/måned	/	
Tryk, atm. g.		
Temperatur, grader C.		/
Flow, m3/time		
Sammensætning, g/time		
- Jern (Fe 3+)	/	
- Krom (Cr 3+)	/	
- Nikkel (Ni 2+)	/	
- Natrium (Na +)	/	
Total saltindhold, val/time	/	
Total ledningsevne, µS/cm		<
Total trykfald, max. atm.		
Bemærkninger :	Væsken kan indeholde partiker mindre end 25 µ	
Specielle designkrav :		
Regenerering : - Frekvens - Medium - Styring Ionbyttermasse : - Produkt		
Leverance beskrivelse :		
Leverandør Model Leverance		

Ref.	No.	mm.	Funktion

VENTILATOR SPECIFIKATION

Ventilator nummer Ventilator navn Ventilator type Service Installation Driftskrav Leverance omfang	Dato :		
Medium :			
DRIFTSBETINGELSER :		Normal	Design
Temperatur, grader C. Relativ fugtighed, % Massefylde, kg/m3 Molekylevægt, kg/kmol Cp/Cv forhold Varmekapacitet, kcal/kg grad C. Kompressibilitets faktor Volumenflow, m3/time Støj 1 meter fra ventilator, dbA			/
SUGESIDE DATA :			
Tryk i sugekar, mm VS Tryktab i sugetilledning, mm VS Sugetryk, mm VS Maksimalt sugetryk, kg/cm2 g			
TRYKSIDE DATA :			
Afgangstryk , mm VS Maksimalt differenstryk, mm VS Maksimalt differenstryk, atm Maksimalt systemtryk, kg/cm2 g			
Estimeret kraftforbrug, kw			
Leverance beskrivelse :			
Blæser leverandør Blæser model Leverance			

Flange spec.	mm.	Trykklasse	Position	Type
Sugeflange Trykflange				

PUMPE SPECIFIKATION

Pumpe nummer Pumpe navn Pumpe type Service Installation Driftskrav Leverance omfang	Dato :	
Medium :		
DRIFTSBETINGELSER :	Normal	Design
Temperatur, grader C. Massefylde, kg/m3 Kinematisk viskositet, mm2/s Flowkapacitet, m3/time		/ / /
SUGESIDE DATA :		
Tryk i sugekar, m. væske abs. Statisk trykhøjde, m. væske Damptryk af medium, m. væske abs. Tryktab i sugetilledning, m. væske Sugetryk (min./max), m. væske Max. NPSH tilladt, m. væske Maksimalt sugetryk, kg/cm2 g		
TRYKSIDE DATA :		
Tryk i trykkar, m. væske abs. Statisk trykhøjde, m. væske Tryktab i afgangsledning, m. væske Afgangstryk (minimum), m. væske Maksimal løftehøjde, m. væske Maksimal løftehøjde, atm. Maksimalt systemtryk, kg/cm2 g		
Estimeret kraftforbrug, kw		
Leverance beskrivelse :		
Pumpe leverandør Pumpe model Leverance		

Flange spec.	mm.	Trykklasse	Position	Type
Sugeflange Trykflange				

6. MANUAL FOR DRIFT AF ET ELEKTROPOLERINGSANLÆG.

Indholdsfortegnelse : **Side :**

6.1 Klargøring af anlægget 75

6.1.1 Tæthedsprøve og rengøring 75
6.1.2 Første påfyldning af skyllevand 75
6.1.3 Første regenerering af ionbyttersystemet 76
6.1.4 Klargøring af bejdsen 77
6.1.5 Klargøring af elektropoleringsbadet 77
6.1.6 Klargøring af spareskyl 2C 77

6.2 Normal opstart 78

6.3 Normal drift 78

6.3.1 Procesforløb af een varestang 78
6.3.2 Væskestrømning under procesforløbet 80
6.3.3 Normal regenerering af ionbyttersystemet 81
6.3.4 Kontrol af bejdsesammensætning 81
6.3.5 Kontrol af elektropoleringsbadets sammensætning. 81

6.4 Normal nedlukning og genstart 81

6.1

6.1 Klargøring af anlægget.

6.1.1

6.1.1 Tæthedsprøve og rengøring.

Samtlige proceskar fyldes med kommunevand via en almindelig haveslange. Alle drænventiler skal være lukkede. Det fælles drænrør afmonteres ved drænventilernes flanger. Alle kar tæthedsprøves i 24 timer. Vandstanden markeres ved testens start og afslutning. Desforuden inspiceres karrene visuelt. Herunder checkes, hvorvidt der er sivet vand ud på gulvet under karrene.

Efter endt tæthedsprøve påmonteres det fælles drænrør igen. Alle drænventiler åbnes, og skyllekarrene tømmes til kloak ved hjælp af returpumpen (P2), idet der etableres en midlertidig forbindelse fra pumpens afgangsside til kloaken. Når karrene er tømt, standses returpumpen (P2), og den faste rørføring til opsamlingstanken (B9) monteres igen. Drænventilerne forbliver åbne.

Bejdse- og elektropoleringskarret tømmes til kloak ved hjælp af den transportable fadpumpe (P6).

6.1.2

6.1.2 Første påfyldning af skyllevand.

Opsamlingstanken (B9) fyldes dernæst med drikkevand. Råvandsafsalteren (I1) holdes isoleret. Vandtilgangen stopper automatisk, når normalt niveau overskrides (LV-1). Cirkulationspumpen (P1) startes og sættes på automatik. Vandet pumpes via filteret (F1) og ionbyttersøjlerne (I2 + I3) til skyllekarrene. Cirkulationsflowet styres på HV-1, der justeres, så FI-2 viser et flow på x m3/time. Cirkulationspumpen (P1) stopper automatisk, når demin. skyllekarret (B4) overfyldes (LSAH-1).

De trykluftdrevne niveaupumper (P4, P5) aktiveres for at fylde den nødvendige vandmængde i henholdsvis bejdse- og elektropoleringsbadet. Vandhøjden i disse kar måles manuelt. Når vandhøjden i bejdsekarret er xxxx mm, lukkes for trykluften til niveaupumpe P4. Ligeledes afbrydes luften til niveaupumpe P5, når vandhøjden i elektropoleringskarret er xxx mm.

Vandindholdet i opsamlingstanken (B10) drænes til bejdsekarret ved hjælp af doseringspumpen (P3).

Når skyllekarrene (B2 til B7) er fyldte (Cirkulationspumpen (P1) stopper), lukkes alle drænventiler. Returpumpen (P2) startes og sættes på automatik. Returflowet styres af

niveauet i opsamlingstanken (B9), idet normalt niveau søges opretholdt ved hjælp af niveaukontrolventilen på returpumpens (P2) afgangsside. (LV-2).

Niveaupumpe P4 aktiveres igen, og bejdsekarret (B1) påfyldes yderligere vand, indtil væskehøjden er xxxx mm.

Niveaupumpe P4 stoppes, og cirkulationspumpen (P1) startes. Flowmetrene (FI-1) og (FI-3) justeres til henholdsvis x og y l/time. Råvandsafsalteren (I1) tages i drift ved at åbne afspærringsventilen før afsalteren og lukke bypass ventilen over samme enhed.

Når vandet fra spareskyl 1A atter forlader karret via overløbet, er cirkulationen gennem skyllekar og ionbyttersystem normal.

6.1.3 <u>6.1.3 Første regenerering af ionbyttersystemet.</u>

Imidlertid er ionbyttersøjlerne blevet mættet med kalk m. v. fra vandværksvandet, og må derfor regenereres.

Regenereringsproceduren startes manuelt, hvis den ikke forinden er aktiveret af for høj ledningsevne på vandet fra ionbyttersøjlerne (I2 + I3).

Regenerationen foregår automatisk i henhold til Silhorko's vejledning, idet der dog anvendes svovlsyre til regenerering af kationbytteren i stedet for saltsyre.

Efter endt regenerering findes der ca. xxxx liter kationeluat i kationeluattanken (B13), mens anioneluattanken (B14) indeholder ca. xxxx liter. Kationeluatet er tungmetalfri efter den første regenerering, men også kun efter første regenerering.

En del af kationeluatet pumpes med fadpumpen (P6) over i anioneluattanken. Når blandingen er neutral (pH = 7), hvilket måles med et stykke PH Lyphanpapir, sendes den til kloaken.

Resten af kationeluatet pumpes derefter med fadpumpen (P6) over i den nu tomme anioneluattank (B14). Eluatet neutraliseres med base og sendes i kloaken, igen efter neutralisationstest med PH Lyphanpapir.

Når regenereringen er afsluttet, bringes ionbyttersystemet automatisk tilbage til normal drift.

6.1.4

6.1.4 Klargøring af bejdsen.

Udsugningsanlægget sættes i drift ved at starte ventilatoren (K1). Dernæst startes trykluftkompressoren, og luftgennemblæsningsventilen til bejdsekarret åbnes helt. Trykluften skal være oliefri.

Bejdsekarret fyldes nu til et væskeniveau på totalt xxxx mm ved hjælp af fadpumpen (P6), idet koncentreret svovlsyre pumpes fra transportemballagen og til bejdsekarret. Svovlsyrekoncentrationen i bejdsekarret svarer til xxx g/l total volumen.

Når den ønskede væskestand er nået, opløses xxx kg natriumklorid (kogesalt) i badet, svarende til xx g/l totalt badvolumen.

Temperaturen justeres dernæst ved hjælp af varmelegemerne til driftstemperaturen på xx grader celsius, hvor den automatisk holdes ved hjælp af en termostat.

6.1.5

6.1.5 Klargøring af elektropoleringsbadet.

Luftgennemblæsningsventilen til elektropoleringskarret åbnes.

Koncentreret fosforsyre pumpes med fadpumpen (P6) fra transportemballagen og op i elektropoleringskarret. Når væskeniveauet er steget til xxxx mm, standses pumpen og flyttes til transportemballagen med svovlsyre. Elektropoleringskarret fyldes dernæst op med svovlsyre til et niveau på xxxx mm. Eventuelle additiver tilsættes.

Temperaturen justeres og holdes automatisk med de termostatstyrede varmelegemer på xx graders celsius.

IPU vil være tilstede ved første opsætning af bejdse og elpolering.

6.1.6

6.1.6 Klargøring af spareskyl 2C.

De resterende luftgennemblæsningsventiler åbnes.

Spareskyl 2C (B7) tilsættes natriumbisulfit efter aftale med IPU. Denne mængde skal sikre, at det opløste krom reduceres til krom i iltningstrin (+3). Krom(+3) vil blive hængende i kationbytteren, hvorimod krom i iltningstrinnet (+6) vil binde sig til anionbyttermassen som kromat.

6.2

6.2 Normal opstart.

Det forudsættes, at kransystemet og ensretter m.v. er færdigmonteret, gennemtestet og fundet funktionsdygtigt.

Først kontrolleres niveauet i bejdsekar og elektropoleringskar. Om nødvendigt må disse justeres.

Med hensyn til bejdsekarret øges niveauet ved start af doseringspumpen (P3), mens en niveausænkning foretages ved inddampning med de i badet værende varmeelementer.

Niveauet i elektropoleringskarret styres ved hjælp af niveaupumpen (P4), idet underskud pumpes til karret fra spareskyl 2C. Et eventuelt overskud fjernes med dykpumpen (P6), og pumpes over i kationeluat tanken (B13).

Badsammensætningerne checkes som beskrevet i afsnit 3.4 og 3.5 .

Badtemperaturerne målt på TI-1 og TI-2 skal være xx grader C. (Temperaturindikatorerne er ikke vist på P1 diagrammet).

Dernæst startes returpumpen (P2) og cirkulationspumpen (P1), hvis cirkulationen ikke allerede er etableret, og anlægget efterlades indtil alle skyllekar er fyldte.

Der åbnes for luftgennemblæsning til alle kar undtagen bejdsekarret B1, og anlægget er derefter klar til at gå i normal drift.

6.3

6.3 Normal drift.

6.3.1

6.3.1 Procesforløb af een varestang.

Det almindelige procesforløb for een varestang forventes at forløbe som følger. Det skal fremhæves, at det er muligt at have flere varestænger i proces på samme tid. Som 'parkeringskar' anbefales det, at anvende demin. skyllekarret (B4) og eventuelt spareskyl 2A (B5).

Det antages, at råemnet/råemnerne er helt fri for olie og fedt, når montage på varestangen finder sted.

Varestangen med råemnerne ophængt køres med kranen i position over bejdsekarret (B1). Den korrekte position midt over karret modsvares af to Y-formede gafler, der er placeret på to modstående karkanter. Varestang med råemner hejses ned mod karret og efterlades med varestangsenderne hvilende i Y-gaflerne. Selve

råemnerne vil nu hænge frit og helt neddyppet i bejdsevæsken.

Opholdstiden i bejdsen forventes at være ca. 5-10 minutter, dog noget afhængig af svejsesømmenes udseende. Det anbefales at notere den nødvendige opholdstid for de enkelte geometrier i forbindelse med indkøring af anlægget.

Efter endt bejdsning løftes varestangen med de nu bejdsede emner op fra karret. Varestangen holdes midt over karret i ca. 1-3 minutter for at opnå en tilstrækkelig afdrypning. Igen anbefales det at notere den aktuelle afdrypningstid, idet denne er meget afhængig af emnernes geometri.

Den resterende bejdsevæske skal nu skylles af i spareskyl 1A og 1B. Kranen fører varestang med emner hen midt over spareskyl 1A, hvorefter en nedsænkning finder sted, helt analogt med nedsænkning i bejdsekarret. Opholdstiden i spareskyl 1A (B2) skal være ca. 1 minut, hvorefter varestang med emner hæves til afdrypning. Afdrypningstiden skønnes at være ca. 1-2 minutter. Nedsænkning og afdrypning foretages 3 gange for at sikre en optimal skylning.

Varestangen føres dernæst med kranen i position midt over spareskyl 1B (B3). Vaskeprocessen er her identisk med skylleprocessen i spareskyl 1A. Muligvis kan neddypning/afdrypningssekvensen sættes ned til 2 gange.

Efter spareskyl 1B køres varestang med emner videre til skylning i demineraliseret vand. Der foretages her blot 1 skylning med samme opholdstider som i de før nævnte spareskyl.

Når afdrypning af demineraliseret vand er færdig, er emnerne klar til elektropolering. Kranen kører derfor varestangen i position over Y-gaflerne på elektropoleringskarrets kanter. Igen nedsænkes varestang med emner indtil varestangen hviler i Y-gaflerne, og emnerne hænger frit og helt neddyppet i elektropoleringskarret. Y-gaflerne er imidlertid elektrisk ledende på dette kar, hvilket betyder, at strømkredsen sluttes, når varestanges rammer Y-gaflerne. Strømmen løber således igennem elektropoleringskarret med de nedsænkede emner. Strømstyrken er 3000 ampere, og spændingen er 16 volt.

Opholdstiden i elpoleringsbadet (B8) skønnes at være 5-15 minutter alt afhængig af emnernes geometri og badets alder. Igen anbefales det, at notere de nødvendige opholdstider første gang et nyt emne elektropoleres.

Efter endt elektropolering hejses varestang med emner op af badet og efterlades til afdrypning. Det anbefales, at afdrypningstiden sættes til mindst 3 minutter. Igen bør afdrypningstiden justeres, når driftserfaringer indløber.

De elektropolerede emner skylles derefter fri for syre i spareskyl 2C, 2B og 2A. Nedsænknings- og afdrypningssekvenserne sættes til henholdsvis 3, 3 og 2. Der forsøges anvendt samme opholdstider som ved afskylning af bejdsen.

Sluttelig skylles de elektropolerede emner i det demineraliserede skyl (B4). Nedsænknings- og afdrypningssekvensen foreslås sat til 2 med samme opholdstider som tidligere.

Varestangen med de færdigbehandlede emner fjernes fra anlægget, og procesforløbet for een varestang er afsluttet.

Det bør fremhæves, at de angivne afdrypningstider kun er vejledende, idet tiderne alt overvejende er geometriafhængige.

6.3.2 <u>6.3.2 Væskestrømning under procesforløbet.</u>

Afsnit 1.2 beskriver detaljeret, hvorledes væskeflowet gennem skyllekarrene etableres. For forståelsens skyld repeteres principperne i grove træk.

Skyllevandet pumpes fra opsamlingstanken (B9) via ionbyttersystemet (F1, I2, I3) og ind i det demineraliserede skyllekar (B4). Den cirkulerende vandmængde reguleres på HV-1 . Vandet forlader demin. skyllet via et overløb og pumpes tilbage til opsamlingstanken (B9) ved hjælp af returpumpen (P2).

Skyllevandet til bejdsespareskyllene doseres vha. FI-1, der justeres til x liter/time som første bud. Ligeledes doseres skyllevand til elektropoleringsspareskyllene vha. FI-3 . Doseringen fastsættes til x liter/time. Begge vandstrømme tages fra afgreninger på vandtilførselsrøret til demin. skyllekarret (B4).

Hovedparten af den doserede vandmængde til spareskyllene forlader henholdsvis spareskyl 1A og spareskyl 2C via overløb. Overløbsvæsken samles og sendes til opsamlingstanken B10, hvorfra den pumpes tilbage til bejdsekarret (B1) ved hjælp af doseringspumpen (P3).

Såfremt niveauet i bejdsekarret falder øges doseringsmængden ved at justere slaglængden på doseringspumpen. En tilsvarende justering vil

være nødvendig, hvis niveauet stiger.

Koncentrationen af syren, der pumpes tilbage til bejdsen, kan kontrolleres ved at blande den sure overløbsvæske med kationeluatet fra kationeluattanken (B13). Aktuelt finder blandingen sted i opsamlingstank B10, idet kationeluat doseres til tanken med HV-2.

Sluttelig fremstår elektropoleringskarret (B8) som et lukket kar. Niveauet i dette kar kan reguleres ved hjælp af niveaupumpe P5 om nødvendigt. Det forventes dog, at niveauet forbliver temmeligt konstant.

6.3.3 6.3.3 Normal regenerering af ionbyttersystemet.

Regenereringsproceduren starter automatisk, når ledningsevnen ud af søjlerne bliver for høj, og følger den af Silhorko angivne procedure.

Ionbyttersøjlerne er dimensioneret, så kationbytteren ved fuld last skal regenereres hver anden måned, mens anionbytteren skal regeneres hver uge. Selve regenereringen tager typisk 2-3 timer.

Iøvrigt henvises til afsnit 1.3, idet kationeluatet dog ikke må neutraliseres og sendes til kloaken, da dette normalt vil indeholde store mængder tungmetaller.

6.3.4 6.3.4 Kontrol af bejdsesammensætning.

Kontrollen foretages som beskrevet i kapitel 7.

6.3.5 6.3.5 Kontrol af elektropoleringsbadets sammensæt

Kontrollen foretages som beskrevet i kapitel 7.

6.4 **6.4 Normal nedlukning og genstart.**

Når kvaliteten af elektropoleringen bliver uacceptabel, skal anlægget lukkes ned og renses. Indholdet af jern vil da typisk være ca. xx gram/liter elektropoleringsvæske.

Først fjernes alle varestænger fra anlægget, og ensretteren afbrydes. Dernæst stoppes cirkulationspumpen, returpumpen og doseringspumpen.

Der bestilles en container fra Kommune Kemi. Volumen skal være mindst xx m3.

Elektropoleringsbadet pumpes med fadpumpen (P6) over på containeren.

Såfremt de mest koncentrerede spareskyl ønskes kasseret, anvendes følgende procedure :

Indholdet af spareskyl 2C pumpes med niveaupumpe P5 over i det tomme elpoleringskar, hvor det inddampes under anvendelse af varmelegemerne. Temperaturen justeres til xx grader celsius.

Når badet er inddampet, slukkes varmelegemerne, og inddampningsresten pumpes på containeren.

Samtidig med inddampning af væsken fra spareskyl 2C, startes inddampning af spareskyl 1A i bejdsekarret.

Temperaturen hæves til xx grader C., og bejdsen inddampes til halvt volumen. Derefter spædes op med væske fra spareskyl 1A samt fra opsamlingstanken (B10) via henholdsvis niveaupumpe P4 og doseringspumpen (P3). Temperaturen hæves til 75 grader celsius.

Inddampningen forventes at tage ca 3-4 dage. Når inddampningen er tilendebragt, slukkes varmelegemerne, og inddampningsresten pumpes på containeren med fadpumpen (P6).

De tomme kar (B1, B2, B7, B8) renses groft, idet eventuelt slam sendes til containeren.

Niveaupumpe P4 flyttes midlertidigt, og anvendes til at pumpe væsken fra spareskyl 1B (B3) over i skyllekar 1A (B2). Ligeledes pumpes demineraliseret vand fra demin. skyllekarret (B4) og til det rene spareskyl (B3).

En analog procedure anvendes til flytning af skyllevand fra spareskyl 2B til spareskyl 2C, og fra spareskyl 2A til 2B.

Genstart følger proceduren angivet i afsnittene 1.2 til 1.6, idet kun drænventilerne på demin. skyllekarret (B4) og spareskyl 2B (B5) åbnes.

Eluatet fra regenerering af kationsøjlen må ikke sendes til kloaken, da det nu indeholder tungmetaller.

7. **7. KVALITETSKONTROL.**

7.1 Bestemmelse af klorid i bejdsebad og skyllekar.

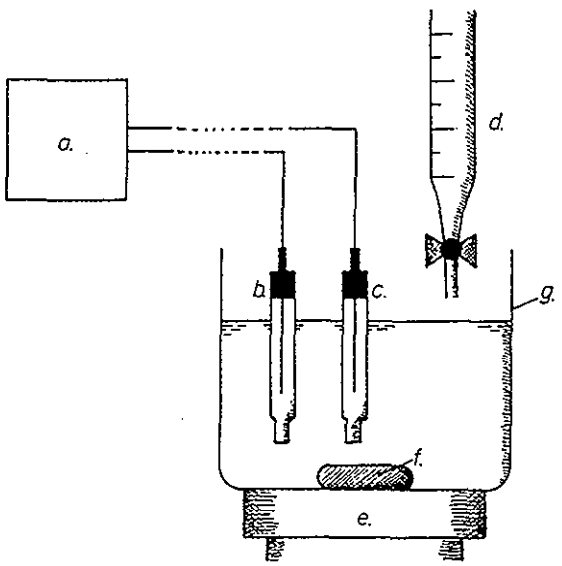
Dette analyse metode er velegnet til bestemmelse klorider i bejdsebad for rustfrit stål. I modsætning til den mere konventionelle metode (titrering med sølvnitrat og kaliumchromat som indikator) vil analyseresultatet ikke blive forstyrret, hvis badet indeholder Fe^{+3} (ferri ion), Fe^{+2} (ferro ion), fosforsyre, Cr^{+3} (kromi ion) eller svovlsyre.

Metoden:

Potentiometrisk kloridtitrering hvor man titrerer med sølvnitrat.

Opstilling:

På figur 7.1 ses opstillingen for potentiometrisk kloridtitrering.



Figur 7.1
Opstilling af potentiometrisk kloridtitrering.
a. pH-meter apparat.
b. Sølv-elektrode tilsluttes "glaselektrode" på pH-meter apparat
c. Reference elektrode mættet opløsning af mercurosulfat.
d. Burette med 0,1 N sølvnitrat opløsning
e. Magnetomrører
f. Magnet pind
g. Bægerglas

Fremgangsmåde:

a ml badprøve (se tabel 1) overpipetteres i en bægerglas. Der måles sølvelektrodens potentional i mV efter tilsætning af hvert portion $AgNO_3$ opløsning (sølvnitrat-opl.) og målte punkter afsættes på diagrammet (se figur 2 næste side som eksempel) Så længe potentialændringen er lille, tages 2 ml ad gangen, men når større ændring optræder, tages små portioner ca. 0,5 ml pr. gang, indtil ændringen igen bliver lille.

På det lodrette del af kurven trækkes en linie der angiver forbruget af $AgNO_3$ opl. (b ml.) (se figur 7.2).

Beregning:

$$\frac{\text{b ml (Sølvnitrat)} \cdot 5{,}85}{\text{a ml (badprøve)}} = \text{g NaCl/l}$$

eller

$$\frac{\text{b ml (Sølvnitrat)} \cdot 3{,}5}{\text{a ml (badprøve)}} = \text{g Cl/l}$$

Nødvendige reagenser:

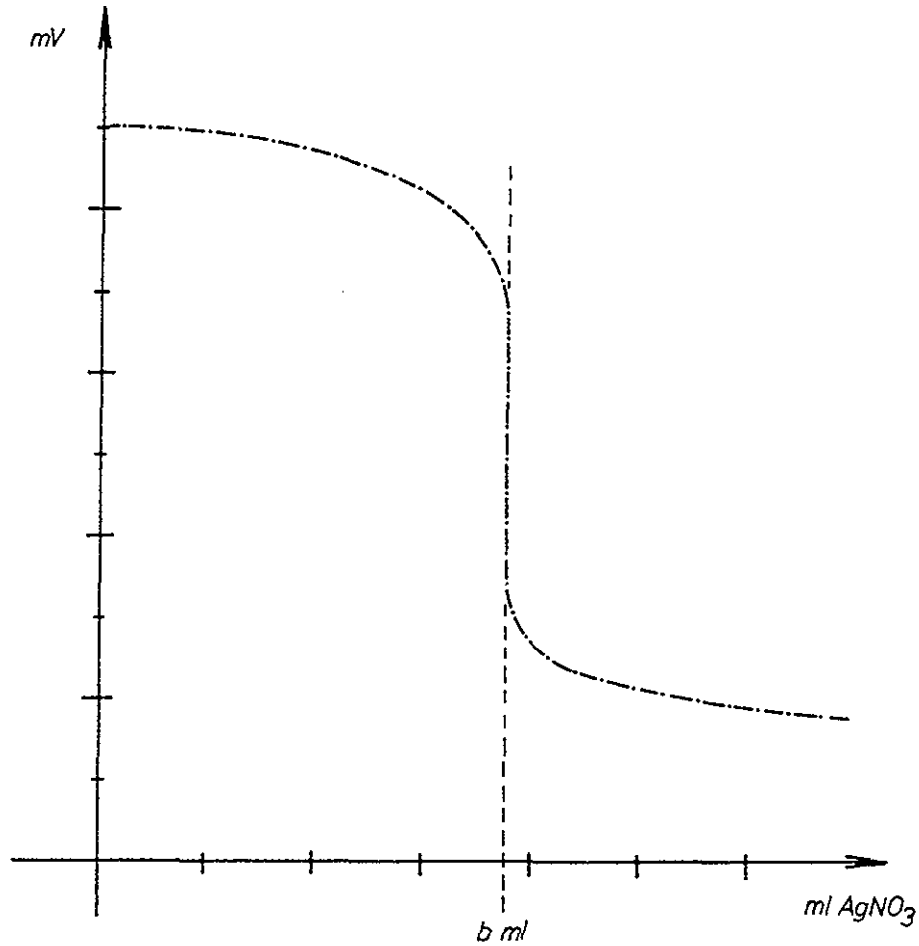
0,1 N sølvnitrat opløsning
mættet opløsning af mercurosulfat

Nødvendigt apparatur:

Pipetter 1-2-5-25 ml.
bægerglas 200 ml
måleglas 100 ml
burette 25 ml
pH-meter apparat
sølv-elektrode
reference elektrode mættet opløsning af mercurosulfat
magnetmorører
magnet pind 30mm·7mm

Reaktionsligning for titrering:

$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl$



Figur 7.2
Diagrammet for sølvelektrodens potentional i mV som funktion af forbrugt sølvnitratopløsning.

kar	badprøve i ml
bejdse	1
spar skyl I	2
spar skyl II	5

Tabel 7.1
Vejledning for udtagning af badprøver i ml fra karrene til analysering af natriumklorid.

Registreringsblad

Udgiver: Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K.

Serietitel, nr.: Miljøprojekt, nr. 107

Udgivelsesår: 1989

Titel: Galvanisk overfladebelægning uden affald og spildevand

Undertitel: Generalisering og systematisering af projekteringsgrundlaget for lukkede ovefladebelægningsanlæg

Engelsk titel: Closed Systems for Metal Plating

Forfatter(e) og /eller udførende institution(er):
Kristian Løkkegaard
Institut for Produktudvikling (IPU), Danmarks Tekniske Højskole

Resumé:
Denne publikation er en afrapportering af et udviklingsprojekt vedrørende nybygning af spildevands- og affaldsfri galvaniske anlæg til traditionel galvanisk produktion.
Målet med arbejdet har været at udvikle en generel projekteringsmodel til brug ved projektering af spildevands- og affaldsfri galvanotekniske anlæg. Modellen illustreres anvendt ved projektering af et elektropoleringsanlæg.
Ydermere har det været formålet at udvikle et antal karakteristiske enhedsoperationer, der kan anvendes i forbindelse med de hyppigt forekommende galvaniske belægninger.

Standardisered emneord (efter MDS-liste):
galvaniseringsbad, miljøvenlig teknologi, spildevand, tungmetaller

Frie emneord:
overfladebehandling

ISBN: 87-503-7845-7

ISSN: 0105-3094

Pris (inkl. 22% moms): 85,- kr.

Format: A4

Sideantal: 88

Md./år for redaktionens afslutning: december 1988

Oplag: 850

Andre oplysninger:

Tryk: Scantryk, København