

Miljøprojekt Nr. 524 2000

## **Vandgenvinding ved fotografiske processer hos CEWE COLER DK**

Flemming Dahl, Peter Hardis, Tom Hornshøj-Møller  
MiljøKemi, Dansk Miljøcenter A/S

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

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.

# Indhold

Forord	5
Sammenfatning og konklusioner	6
Summary and conclusions	9
<b>1 INDLEDNING</b>	<b>17</b>
<b>2 INDLEDENDE FORSØG</b>	<b>19</b>
2.1 RO-FORSØG MED FORFILTRERING I POSEFILTER	19
2.1.1 Forsøgsresultater	19
2.1.2 Diskussion	20
2.2 FLOKKULERING OG FORFILTRERING FØR RO	21
2.2.1 Forsøgsresultater	21
2.2.2 Diskussion	22
2.3 FLOKKULERING OG MIKROFILTRERING FØR RO	22
2.3.1 Mikrofiltrering i laboratorieskala	22
2.3.2 Flokkulering og mikrofiltrering på lab-anlæg	22
2.3.3 Flokkulering og mikrofiltrering i pilot plant	23
<b>3 FORSØG MED NYT FÆLDNINGSMIDDEL</b>	<b>25</b>
3.1 LABORATORIEFORSØG MED SRP.	25
3.2 FILTRERINGSFORSØG PÅ NAJADE MF-ANLÆG	26
3.3 FILTRERINGSFORSØG PÅ X-FLOW LAB-ANLÆG	27
3.4 FILTRERINGSFORSØG PÅ PLATE AND FRAME ANLÆG	28
3.5 PILOTFORSØG MED UF OG RO	28
3.5.1 Forsøg uden efterdosering af SRP	29
3.5.2 Forsøg med efterdosering af SRP	31
<b>4 DESIGN AF FULDSKALA ANLÆG</b>	<b>35</b>
4.1 BESLUTNINGSGRUNDLAG	35
4.2 FORUDSÆTNINGER OG DIMENSIONERINGSGRUNDLAG	35
4.3 ANLÆGSOPBYGNING	36
<b>5 DRIFTSERFARINGER</b>	<b>39</b>
5.1 DRIFTSJOURNAL FRA INDKØRINGEN	39
5.2 SAMMENFATNING AF DRIFTSERFARINGER	41
Bilag 1: Flow-sheet for fremkaldelse af film og billeder hos CEWE COLOR, 1993	41
Bilag 2: Status for behandling af spildevand og kasserede fotokemikalier i 1993	43
Bilag 3: Forsøgsopstilling for indledende forsøg hos CEWE COLOR	45
Bilag 4: Forsøgsopstilling med polymer flokkulering	47
Bilag 5: MF lab-anlæg fra Najade	49
Bilag 6: Forsøgsopstilling med aluminium flokkulering	51
Bilag 7: Resultater fra MF-forsøg hos CEWE COLOR	53
Bilag 8: Indledende SRP-forsøg hos CEWE COLOR	55
Bilag 9: Resultater fra MF-pilot-plant hos CEWE COLOR	61
Bilag 10: Indledende test med UF på X-flow lab-anlæg	65
Bilag 11: Test rapport fra Union Filtration vedr. UF	67
Bilag 12: Forsøgsopstilling for afsluttende forsøg med SRP + UF + RO	73
Bilag 13: Flow-sheet for fuldskala anlæg	75
Bilag 14: Driftsjournal (logbog) for indkøring af fuldskala anlæg	77
Bilag 15: Billeder af fuldskala anlæg	



# Forord

Rådet vedrørende genanvendelse og mindre forurenende teknologi under Miljøstyrelsen har bevilget penge til et projekt vedrørende "Vandgenvinding ved fotografiske processer hos CEWE COLOR".

Nærværende projekt er gennemført af MILJØ-KEMI, Dansk MiljøCenter A/S og har omfattet forsøg hos CEWE COLOR, MILJØ KEMI og Union Filtration A/S. Der er endvidere hentet praktiske driftserfaringer fra fotolaboratorierne Nordcolor Fotograflabor, Tyskland og Lindkopia AB, Sverige.

Baggrunden for projektet er, at CEWE COLOR ønsker at reducere sin spildevandsudledning. I 1993 fremkaldte virksomheden ca. 1,5 mill. film, hvorved der blev udledt ca. 10.000 m<sup>3</sup> spildevand. Virksomhedens produktion skal over en årrække øges til ca. 3,0 mill. film pr. år, hvilket svarer til en forøgelse af spildevandsmængden til ca. 20.000 m<sup>3</sup> ved uændrede produktionsbetingelser. Da virksomheden maksimalt må udlede 10.000 m<sup>3</sup> spildevand pr. år, vil det derfor være nødvendigt at reducere spildevandsudledningen betydeligt.

Formålet med projektet er at reducere vandforbruget ved de fotografiske processer hos CEWE COLOR og dermed begrænse spildevandsudledningen. Den oprindelige idé var at rense mest muligt spildevand ved omvendt osmose og genanvende det rensede vand til skylning efter de fotografiske processer. Denne idé er senere blevet udvidet til, at løsningen også skal omfatte en rensning af spildevandet for sølv.

Der er nedsat en følgegruppe for projektet bestående af:

Villy Dyhr, Miljøstyrelsen  
Rikke Trabjerg, Miljøstyrelsen  
Jørn L. Hansen, Miljøstyrelsen  
Kaj Vestergaard, Århus kommune  
Kaj Andersen, CEWE COLOR  
Knud Vestergaard, CEWE COLOR  
John Petersson, Silhorko-Eurowater A/S  
Conny Palmehag, Fuji Hunt  
Steen Christoffersen, Agfa  
Flemming Dahl, MILJØ-KEMI

Projektet blev påbegyndt i januar 1994 og afsluttet med pilotforsøg i januar 1997. Opstilling og indkøring af fuldskala anlægget blev gennemført perioden april-august 1999.

En stor tak til Fuji Hunt for deres deltagelse i projektet. Uden denne hjælp havde det ikke været muligt at løse opgaven.



# Sammenfatning og konklusioner

Ved fotografiske processer bruges traditionelt store mængder vand til skylning af film og billeder, der har været behandlet i fremkalder, stopbad og fiksér. CEWE COLOR DK, der er et af Danmarks største fotolaboratorier, har gennem flere år arbejdet målrettet på at reducere vandforbruget ved indførelse af vandbesparende skylleprocesser.

I 1993 kunne man ikke nå længere med de traditionelle teknikker. Hvis vandet opkoncentreres for meget, kan man simpelt hen ikke fjerne spildevandets sølvindhold tilstrækkelig effektivt hverken ved ionbytning eller kemisk fældning på grund af de stærke sølvthiosulfat komplekser. Derfor måtte man forsøge at gå andre veje, hvis der skulle være plads til de planlagte produktionsudvidelser.

Den mest oplagte mulighed er at rense og genbruge spildevandet ved hjælp af omvendt osmose (RO). Det er en membran filtreringsproces, hvor man kan fjerne opløste salte og stoffer fra vandet. Metoden bruges i andre brancher, og den har også været prøvet lidt på nogle udenlandske fotolaboratorier - uden større succes. I praksis stopper membranerne for hurtigt til, så kapaciteten bliver uacceptabel lav, og det kan være meget vanskeligt at rense membranerne. Derfor har metoden ikke vundet større udbredelse endnu.

CEWE COLOR og MILJØ-KEMI har fået støtte fra Miljøstyrelsens renere teknologi program til at udvikle og afprøve omvendt osmose til rensning af fotospildevand. Idéen var, at vi gennem en kemisk konditionering af vandet skulle forhindre kalkaflejringer i membranerne, samtidig med at vi ved en mekanisk filtrering skulle fjerne småpartikler, som ellers ville kunne blokere en RO-membran.

Det blev hurtigt klar, at opgaven var betydelig vanskeligere at løse end forudset, da de små partikler i spildevandet ikke kunne fjernes effektivt ved en mekanisk filtrering. Posefiltre, patronfiltre og sandfiltre har været afprøvet, men det lykkedes ikke at opnå en så god filtrering, at RO-anlægget kunne køre i længere tid uden tilstopning. Det blev også forsøgt at flokkulere spildevandet med en organisk polymer. Det gav større flokke i spildevandet, men filtreringen var stadig ikke god nok.

Vi har herefter undersøgt, om man ved mikrofiltrering kan opnå en tilfredsstillende forbehandling af vandet før RO. Det viste sig, at mikrofiltrering ikke kan benyttes direkte, fordi det stopper for hurtigt til. Tilsættes derimod aluminiumsholdige flokkuleringsmidler til spildevandet, kan der opnås en effektiv filtrering med en acceptable fouling af mikrofilteret. Der kan dog stadigvæk ikke opnås tilfredsstillende driftsresultater for RO-anlægget. Det tilstopper stadig alt for hurtigt.

I 1994-95 lancerede Fuji Hunt et nyt middel til fældning af sølv i fotospildevand. Det hedder SRP og er langt mere effektivt end tilsvarende midler på markedet. SRP blev derfor inddraget i vore undersøgelser, da vi håbede, at vi med dette middel kunne løse vore problemer. Hvis vi både kunne fjerne sølv og opnå en acceptable drift af RO-anlægget kunne vi løse to problemer på én gang.

Det har vist sig, at SRP er et særdeles effektivt fældningsmiddel til sølv. Med SRP-dosering til spildevandet kan vi komme ned på en restkoncentration af sølv under 0,1 mg/l ved en dosering på ca. 8 g SRP pr. g sølv, når doseringen udføres på den rigtige måde. Der dannes store flokke, som let kan fjernes ved ultrafiltrering (UF). Vi kan derimod ikke opnå en tilfredsstillende fjernelse med det mikrofilter, som blev benyttet tidligere i projektet. Det stopper lidt for hurtigt til, og RO-anlægget kan ikke køre tilfredsstillende med det filtrerede vand.

Det afsluttende pilot forsøg med UF hos CEWE COLOR må betegnes som en stor succes. Her renses sølvholdigt spildevand fra et sølvindhold på 25 mg/l til ca. 0,2 mg/l i et ultrafilter. Det filtrerede vand behandles videre i RO-anlægget med tilfredsstillende høj kapacitet og uden tendens til tilstopning af membranen.

Testen gik over 150 timer, hvorunder fluxen i UF-anlægget typisk lå på ca. 100 l/m<sup>2</sup>.h for PES-membraner og 150 l/m<sup>2</sup>.h for RC-membraner. Der var ingen tilstopningsproblemer under forsøget, og kemisk rensning af membranerne var ikke nødvendig. I samme periode blev alt vandet fra UF-anlægget rensat i RO-anlægget. Her lå vi ret konstant på en flux på godt 40 l/m<sup>2</sup>.h, og der var ingen tendenser til tilstopning. Derfor var det ikke nødvendigt at foretage kemisk rensning af membranen under forsøget.

Forsøgene viser, at det er muligt at fjerne sølv fra spildevandet ved fældning med SRP og ultrafiltrering, hvorefter vandet kan renses ved omvendt osmose og genbruges til skylning. På den måde kan man genvinde 50-65% af spildevandet fra fotografiske processer.

I 1997 var CEWE COLOR DK således klar til etablering af en fuldskala løsning, men der var i mellemtiden sket en udvikling på det fotokemiske område, så de tyske ejere, Nordcolor, stillede spørgsmålstegn ved, om det var den optimale løsning.

Det var nemlig nu blevet muligt at køre med større koncentrationer af kemikalier i skyllekarrene, fordi der var kommet et nyt biocid "Superstab" på markedet. Dosering af Superstab til skyllekarrene forhindrer vækst af mikroorganismer. Det har hidtil været et stort problem med mikrobiel vækst i halvkoncentrerede opløsninger. Med superstab skulle det være muligt at benytte et modstrømsskyllesystem med en hidtil uset høj opkoncentreringsgrad, og det vil reducere vandforbruget til samme niveau, som man kan komme ned på med RO. Løsningen med Superstab kan dog kun gennemføres, hvis man samtidig anvender SRP-fældning af sølv til rensning af det meget koncentrerede spildevand.

Efter grundige overvejelser besluttede Nordcolor i 1998, at der skulle gennemføres en løsning hos CEWE COLOR DK, hvor spildevandet renses ved en SRP-fældning. Man mente imidlertid, at vandforbruget kunne reduceres lige så effektivt uden brug af RO med de muligheder, der nu var tilgængelige. I princippet satte Nordcolor dengang på at man hos CEWE COLOR skulle anvende Superstab, der nu var tilgængelig. Nøglen var en minimering af overslæb samt udvidelse af modstrømsskyllesystemerne med øget opkoncentrering. I praksis løste CEWE COLOR problemet uden brug af Superstab, idet halvkoncentrerede skyllekar nu blev udtømt og rengjort regelmæssigt (ca. 1 gang pr. uge).

I april 1999 blev der leveret et komplet renseanlæg fra det tyske firma Hauck, som er fast leverandør af spildevandsudstyr til Nordcolor koncernen. Anlægget blev taget i brug i slutningen af april.

Anlægget er baseret på en SRP-fældning efterfulgt af 3 mekaniske filtreringer, før vandet slutrenses ved ultrafiltrering, før udledning til kloak. Opkoncentrering af slammet sker i filterposer, som tømmes, når de er fyldt op. Det sølvholdige slam fra filterposerne sendes til ekstern oparbejdning. Anlægsfunktionen er lidt forskellig fra den opbygning, som blev benyttet ved pilotforsøgene. Her blev alt slam fjernet i et UF-anlæg, og det var kun selve slamafvandingen, som foregik i filterposer.

I perioden 04.05-17.08.1999 har vi fulgt indkøringen af anlægget meget tæt. I denne periode er der blevet rensat 168 m<sup>3</sup> spildevand og fjernet ca. 5,9 kg sølv fra spildevandet. Sølvkoncentrationen i det urensede spildevand har været nogenlunde stabil.

Overdosering af SRP har været nødvendigt for at opnå tilstrækkelig effektiv udfældning af sølv. Tilsyneladende stiger SRP-forbruget ved stigende indhold af jern i spildevandet. Jern stammer fra blegefiksér. CEWE COLOR er i dag stort set ophørt med at bruge blegefiksér, og derfor kan man nu klare sig med et mindre overforbrug af SRP.

Renseeffektiviteten har været meget svingende i indkøringsperioden. Sølvkoncentrationen har i 75% af tiden ligget under 0,5 mg/l - mange dage endda betydeligt lavere. I 1993 var



den totale årlige søvudledning ca. 10 kg. I dag er den reduceret til 0,8 kg/år svarende til en reduktion på 92%.

På baggrund af de indhøstede erfaringer i observationsperioden har CEWE COLOR foretaget en række justeringer i den daglige drift, og anlægget kører nu bedre og mere stabilt. Det bedste resultat opnås, når anlægget ikke belastes maksimalt. Det maksimale flow for anlægget er 1,2 m<sup>3</sup>/h, men ved et flow på 0,6-0,8 m<sup>3</sup>/h opnås både bedre renseseffektivitet samt længere og mere stabil drift af filtrene.

Vandforbruget til fremkaldelse af film og billeder er blevet reduceret betydeligt. Før projektet startede i 1993 var vandforbruget til filmfremkaldelse 0,87 liter pr. meter film. I dag er forbruget nede på 0,35 l/m svarende til en vandbesparelse på 60%. Tilsvarende var vandforbruget til fremkaldelse af billeder tidligere 3,6 liter pr. m<sup>2</sup> papir. I dag er det 1,8 l/m<sup>2</sup>, hvilket svarer til en vandreduktion på 50%.

Alt i alt kan vi konkludere, at det nye renseanlæg med SRP-fældning af sølv giver en langt mere effektiv rensning af fotografisk spildevand, end hvad man hidtil har kunnet opnå. Kombineret med de øvrige miljøforbedringer og vandbesparende tiltag, har CEWE COLOR i dag nået et samlet resultat, som er fuldt på højde med de mål, der var sat op, da man gik i gang med dette renere teknologi projekt.



# Summary and conclusions

Photographic processes traditionally use large quantities of water for rinsing of films and photographs, which have been treated in developer, stop bath and fixing bath. CEWE COLOR DK, which is one of the largest photo laboratories in Denmark, has been working intensively during the last couple of years on reducing water consumption by implementation of water-saving rinsing processes.

In 1993 it was not possible to improve it further. If the water gets too concentrated it is not possible to remove silver efficiently from the wastewater neither by ion-exchanger nor by chemical precipitation because of strong silver thio-sulphate complexes. Therefore new methods have to be implemented in order to make room for further increase of the production load.

The most obvious solution is purification and reuse of the wastewater by means of reverse osmosis (RO). This is a membrane filtration process, where dissolved salts and compounds are removed from the water. This method is used in other types of industry, and it has been tested in some foreign photo laboratories as well, however, with poor results. The practical problem is quick fouling of the membranes, causing an unacceptably low capacity. Furthermore, cleaning of the membranes can be extremely difficult. For these reasons the method is still not commonly used.

CEWE COLOR and MILJØ-KEMI have obtained financial support from the Danish Environmental Protection Agency's cleaner technology programme for development and testing of reverse osmosis for treatment of photographic wastewater. The main idea of the project is to prevent precipitation of calcium carbonate in the membranes by chemical conditioning of the water. Furthermore, mechanical filtration should be established for removal of small particles, which might cause fouling of the RO-membrane.

It soon became obvious that the task was much more difficult to solve than anticipated, as it was impossible to remove the small particles from the wastewater efficiently by means of mechanical filtration. Filter bags, cartridge filters and sand filters have been tested, but a satisfactory filtration was not achieved and fouling of the RO-plant could not be prevented.

Flocculation of the wastewater by an organic polymer was also attempted. The polymer generated larger flocs in the wastewater, but still the filtration was not satisfactory.

Subsequently, it has been examined if it is possible to achieve a satisfactory pre-treatment of the water by micro-filtration (MF) before RO. Micro-filtration cannot be applied directly as fouling occurs too quickly. If on the other hand aluminium-containing flocculating agents are added to the wastewater, it is possible to perform an effective filtration with acceptably slow fouling of the micro-filter. But it is still not possible to achieve acceptable operational results on the RO-plant. Fouling still occurs a little too quickly.

In 1994-95 Fuji Hunt launched a new chemical for precipitation of silver in photographic wastewater. It is called SRP and is far more efficient than similar products in the market. Therefore, SRP was included in our investigations, hoping this was the solution to our problems. If we were able not only to remove the silver from the wastewater but also to achieve an acceptable operation of the RO-plant we would solve two problems at the same time.

SRP turned out to be an extremely effective precipitation agent for silver. Provided that the dosage is correct, SRP added to the wastewater makes it possible to reduce the concentration of silver residues to less than 0.1 mg/l, with a dosage of approx. 8 g of SRP per 1 g of silver. Large flocs are created, which are easily removed by ultra-filtration. On the other hand it is not possible to achieve satisfactory removal by means of the micro-filter, which was used previously in the project. Fouling of the MF is too quickly, and the RO-plant does not run satisfactorily with the filtered water.

The final pilot tests with UF at CEWE COLOR must be described as a great success. Here it was possible to reduce the silver content from 25 mg/l to approx. 0.2 mg/l by ultra-filtration. Subsequently, the filtered wastewater was treated in the RO-plant with a satisfactorily high capacity and with no tendency of fouling of the membrane.

The tests had a duration of 150 hours, and the average flux in the UF-plant was around 100 l/m<sup>2</sup> per hour for PES-membranes and 150 l/m<sup>2</sup> per hour for RC-membranes. No fouling problems were observed during the testing period, and chemical treatment of the membranes was not necessary. In the testing period all water from the UF-plant was treated in the RO-plant afterwards. During this process the RO-flux was quiet and constant around 40 l/m<sup>2</sup> per hour, and there was no tendency of fouling.

The tests demonstrate that it is possible to remove silver from photographic wastewater by precipitation of silver by SRP followed by separation in an ultra-filter. The filtered water can be further purified by reverse osmosis and reused for rinsing. This way it is possible to recover and reuse 50-65% of the wastewater from photographic processes.

In 1997 CEWE COLOR DK was ready to implement a full-scale plant, but something had happened on the market for photo chemicals in the meantime. Therefore the German owners, Nordcolor, was not quite sure that it was still the optimum solution.

Now it is possible to have higher concentrations of chemicals in the rinsing tanks than earlier, because a new biocide "Superstab" had been introduced on the market. Dosing of Superstab to the rinsing tanks will prevent growth of micro-organisms, which is a big problem in semi-concentrated solutions. Using Superstab it should be possible to use counter-current rinsing systems with a much higher degree of concentration. This will reduce the water consumption to the same level that could have been reached by RO with water reuse. The Superstab solution will depend on a new SRP-precipitation technique for silver, because it will not be possible to purify concentrated wastewater using old treatment methods.

After a long assessment period Nordcolor decided in 1998 that CEWE COLOR should implement a wastewater treatment system based on SRP-precipitation of silver. RO should not be a part of this solution, because in the future water savings could be obtained as well by other new methods available. At that time Nordcolor believed that CEWE COLOR should implement Superstab which was now available. The key to water savings was drag-out minimisation and extended use of counter-current rinsing with a very high concentration of chemicals. In practice CEWE COLOR solved the problem without using Superstab. Instead the half concentrated rinsing tanks were emptied and cleaned regularly (once a week) to remove and prevent biological growth.

In April 1999 a complete plant was delivered from the German company Hauck, which is a regular supplier of wastewater equipment for the Nordcolor group in Germany. The treatment plant was put into operation at CEWE COLOR in the end of April.

The plant is based on SRP-precipitation followed by 3 mechanical filter systems, before the water is finally treated in a UF-plant before discharge to sewer. Cartridge filters are used for a kind of pre-concentration of sludge. All silver sludge is finally collected in the filter bags, which are emptied when they are full. Silver sludge is dried in the air before it is sent to external recovery. The function principle of this plant differs slightly from that of the pilot plant. In the pilot plant all sludge was removed by the UF-plant, but in the full-scale plant sludge is removed and collected in the filter bags.

In the period 04.05-17.08.1999 we have followed the start-up and test-period very closely. In this period 168 m<sup>3</sup> of wastewater have been treated and 5.9 kg of silver have been removed. The silver concentration in the untreated water has been almost steady.

Over-dosing of SRP has been necessary to obtain an efficient precipitation of silver. Apparently the consumption of SRP increases with high concentration of iron in the water. Iron originates from bleach fixing chemicals. Today CEWE COLOR do not use very much of these bleaching chemicals, and therefore the consumption of SRP has decreased.

The treatment efficiency has changed quite a lot during the test period. For 75% of the time the silver concentration in the discharged water has been below 0.5 mg/l - often considerably lower. In 1993 the total amount of discharged silver in wastewater was 10 kg per year. Today it is reduced to 0.8 kg per year corresponding a reduction of 92%.

Based on the experience gained during the test period CEWE COLOR has made some adjustments of the daily operation, and the performance has now improved and become more steady. The maximum flow for the plant is 1.2 m<sup>3</sup>/h, but at 0.6-0.8 m<sup>3</sup>/h we have a better performance and a longer and more steady operation of the filters.

The consumption of water for developing of films and photographs has been reduced considerably. Before starting the project in 1993 the water consumption was 0.87 litres per metre film. Today the consumption is only 0.35 l/m - a reduction of 60%. The consumption of water for photographs was 3.6 litres per m<sup>2</sup> of paper. Today it is 1.8 l/m<sup>2</sup> - a reduction of 50%.

Altogether we can conclude, that the new treatment plant based on SRP-precipitation provides a much better treatment of photographic wastewater than ever seen before. Combined with other environmental improvements and water savings CEWE COLOR has obtained a total result matching the objectives for this cleaner technology project - and a little more.



# 1 Indledning

Fotografisk arbejde med fremkaldelse af billeder og film forgår ved en række kemiske processer. Procesgangen for billedfremkaldelse hos CEWE COLOR er: Fremkalder - stopbad - blegebad - fiksér. Procesgangen ved filmfremkaldelse hos CEWE COLOR er: Fremkalder - blegebad - fiksér. Mellem de enkelte procestrin er der skylleprocesser i form af low-flow og rindende skyl. Flow-sheet for fremkaldelse af billeder og film hos CEWE COLOR fremgår af bilag 1.

Brugte procesbade (undtagen fiksér) og low-flow skyl går til inddampning, hvor der dannes et affaldskoncentrat, der udgør ca. 10-15% af det oprindelige volumen. Koncentratet sendes til destruktion hos Kommunekemi, og kondensatet ledes til kloak. Inddamperen er en lav temperatur vacuum inddamper med et lavt energiforbrug og en kapacitet på 100 l/h.

Det rindende skyllevand er hidtil blevet rensat i en ionbytter, der selektivt fjerner sølv fra spildevandet. Herefter neutraliseres spildevandet og ledes til kloak. Sølv i ionbyttereluat samt brugt fiksér genvindes ved elektrolyse. Flow-sheet over behandlingsmetoder for virksomhedens kasserede procesbade og processpildevand fremgår af bilag 2.

I 1993 fremkaldte CEWE COLOR årligt 1,5 mill. film, hvilket medførte til en årlig udledning af processpildevand på 10.000 m<sup>3</sup>. Det var oprindeligt planen, at produktionen skulle stige til 3,0 mill. film pr. år svarende til en spildevandsmængde på 20.000 m<sup>3</sup>/år. Produktionen er dog steget langsommere end planlagt, og i 1996-98 var produktionen knap 2,2 mill. film pr. år. Spildevandsmængden var i 1998 kun på 11.500 m<sup>3</sup>/år en stigning på 15% sammenholdt med en produktionsstigning på 47%

Virksomhedens spildevandstilladelse fra 1986 giver tilladelse til en maksimal spildevandsudledning på 10.000 m<sup>3</sup>, og derfor er der behov for betydelige vandbesparelser. Virksomheden havde allerede i 1993 foretaget store vandbesparelser ved at indføre flertrins modstrømskylning og low-flow skyl. Derfor lå muligheden for yderligere vandbesparelser i at rense og recirkulere en del af spildevandet.

CEWE COLOR har med dette projekt ønsket en nærmere undersøgelse af mulighederne for at rense spildevandet ved omvendt osmose og recirkulere det rensede vand til proceslinierne. Denne metode har været forsøgt i udlandet med begrænset succes, fordi RO-membranen hurtigt stopper til. Derfor har vi i dette projekt indkalkuleret en effektiv forbehandling, hvor de generende kemikalier og partikler fjernes før RO-anlægget. En principskitse for en løsning med RO fremgår af fig.1.1.

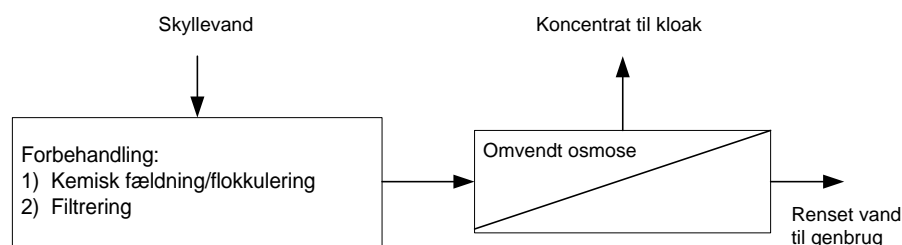


Fig.1.1: Principløsning for rensning af fotospildevand ved omvendt osmose

Da de indledende forsøg viste, at den afprøvede forbehandling (kemisk fældning + filtrering) ikke løste tilstopningsproblemet med RO-membranerne fuldt ud, blev der introduceret en ny metode til forrensning, hvortil der blev givet en tillægsbevilling af Miljøstyrelsen. Ved denne ny metode anvendes et nyt fældnings- og flokkuleringsmiddel, der er udviklet af Fuji Hunt til fjernelse af sølv i fotografisk spildevand. Med dette fældningsmiddel er der herefter lavet nye omfattende laboratorie- og pilotforsøg.

Perspektivet med det nye fældningsmiddel er, at man kan lave en effektiv spildevandsrensning, hvor sølvindholdet kommer ned på ca. 0,1 mg/l, og hvor man samtidig kan genbruge en stor del af det rensede spildevand efter behandling i et RO-anlæg.

Med den nye renseteknik er man i stand til at rense spildevandet effektivt for sølv selv med højere koncentrationer af fotokemikalier i vandet end tidligere. Det giver mulighed for at anvende mere koncentreret vand i skyllekarrene og dermed reducere vandforbruget gennem anvendelse af modstrømsskylning i flere trin end tidligere.

Det er den vej CEWE COLOR valgte at gå i slutfasen, da man skulle vælge den endelige løsning for et fuldskala anlæg. De tyske ejere Nordcolor ønskede, at CEWE COLOR skulle vælge et fuldskala anlæg fra det tyske firma Hauck. Denne løsning har reduceret vandforbruget til det niveau, som oprindeligt var planlagt, og så har man til og med opnået en langt mere effektiv fjernelse af sølv fra det udledte spildevand end tidligere. Til gengæld anvendes ikke omvendt osmose med vandgenbrug, da denne løsning ifølge Nordcolors vurdering er uforholdsmæssig dyr i betragtning af den lille ekstra vandbesparelse, der kan opnås ud over, hvad man allerede har opnået på anden vis. Det vil imidlertid være muligt på et senere tidspunkt at udvide anlægget med RO, hvis det ønskes.



# 2 Indledende forsøg

## 2.1 RO-forsøg med forfiltrering i posefilter

For at undgå problemer med tilstopning af RO-membranen har vi planlagt en forfiltrering til at fjerne mekaniske urenheder i vandet.

Det blev indledningsvis undersøgt, hvor stor modstand der vil være ved filtrering af det pågældende spildevand. Modstanden eller trægheden mod RO-filtrering kan måles som SDI (Silt Density Index), som bestemmes ud fra den tid, det tager at filtrere et kendt volumen spildevand gennem et filter under konstant tryk. SDI skal helst være mindre end 5, og filteret vil stoppe til ved  $SDI = 6,7$ . Ved test af spildevandet fra CEWE COLOR blev der fundet et SDI-index på 6,4, hvilket tyder på store problemer med filtrering af spildevandet gennem RO-filter uden nogen form for forbehandling.

Forsøgsopstillingen fra det indledende forsøg hos CEWE COLOR fremgår af bilag 3. Spildevandet opsamles i en buffertank, hvorfra det pumpes videre til selve forsøgsanlægget. Først filtreres i et forfilter med en  $10\mu$  filterpose. Efter forfiltrering ledes spildevandet gennem en 200 liter reaktor med omrører. Her sænkes pH til 6,0 med eddikesyre. pH-justeringen skal forhindre kalkudfældninger i RO-membranen. Herefter ledes det behandlede spildevand videre til en buffertank. Fra buffertanken ledes spildevandet videre ind i RO-anlægget, hvor det først filtreres i et  $1\mu$  patronfilter. Sluttelig filtreres i RO-anlægget, hvor der sker der en opdeling i filtrat (permeat) og koncentrat.

Data for RO-anlægget:

Membran:	Polyamid membran af fabrikat "Filmtec"
Membranareal:	2 moduler á $6,5 \text{ m}^2 = 13,0 \text{ m}^2$
Driftstryk:	18-20 bar

### 2.1.1 Forsøgsresultater

Forsøgene blev gennemført i perioden d.16.03-19.04.94. I forbindelse med forsøgene er der lavet en række forskellige målinger og analyser.

Tilgangsvand:

- Hårdhed ved test-strips ( $H^\circ$ ).
- Ledningsevne (mS).
- pH.
- TS, Tørstof (mg/l).
- Suspenderet stof (mg/l).
- Spildevandsmængde ( $\text{m}^3$ ).
- Sælvkoncentration (mg/l).

Filtrat (permeat):

- Hårdhed ved test-strips ( $H^\circ$ ).
- Ledningsevne (mS).
- pH.
- TS, Tørstof (mg/l).
- Sælvkoncentration ved AAS (mg/l).

RO-anlæg:

- Filtrat- og koncentrat-flow (l/h).
- Trykdifference på RO-anlæg og patronfilter (bar).

De detaljerede forsøgsresultater er ikke medtaget i rapporten, men resultatet er ganske klart. RO-membranerne stopper hurtigt til, hvilket også fremgår af fig. 2.1, hvor permeat-flow er afbildet som funktion af den totale spildevandsmængde.

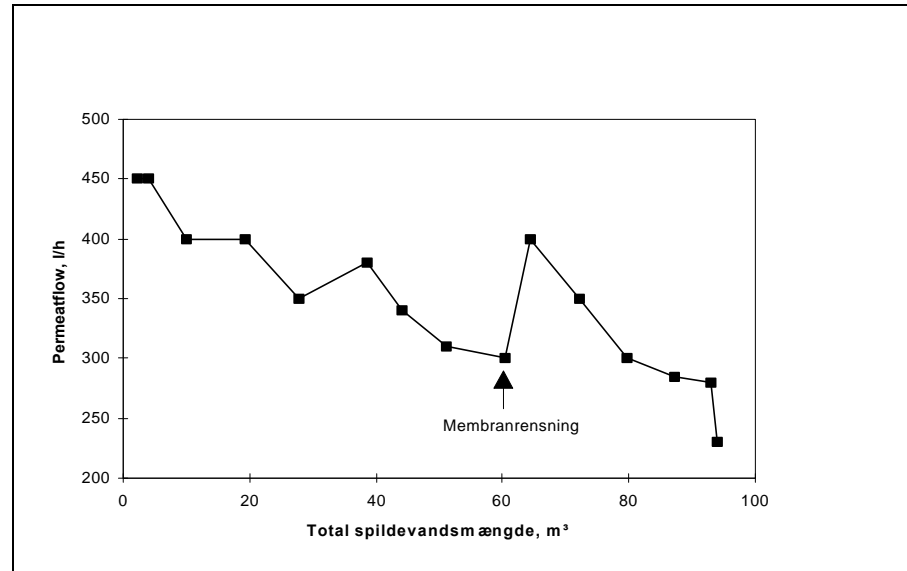


Fig. 2.1: Figuren viser permeat-flux som funktion af den filtrerede spildevandsmængde

Ved oprensning (vask) af filteret er det kun lykkedes at opnå et filtrat-flow på 400 l/h efter rensning med både sure og alkaliske renskemikalier. Den alkaliske rensesvæske blev farvet og opløser således en del af belægningen på membranerne. Som renskemikalier er anvendt Ultrasil 75, 60A og 61A fra Henkel. Filtratflowet falder efter oprensning fra 400 l/h til 230 l/h og det er efter passage af kun 34 m<sup>3</sup> spildevand. Ved 230 l/h er genvindingsgraden faldet til ca. 25 %.

### 2.1.2 Diskussion

Dosering af eddikesyre har næsten været overflødig, da pH kun en enkelt gang i forsøgsperioden har oversteget 6,0.

Næsten alt tørstof har været på opløst form, og der næsten ikke er målt suspenderet stof i prøverne. Derfor skete der heller ikke nogen tilstopning af posefilteret (10 $\mu$ ) de første 15 produktionsdage. Derimod skete der en tilstopning af patronfilteret (1 $\mu$ ), som måtte udskiftes efter behandling af 64 m<sup>3</sup> spildevand. Patronfilteret var stoppet til med partikler, der lignede kaffegrums. Dette er interessant i betragtning af, at vi ikke har kunnet måle noget indhold af suspenderet stof i spildevandet.

I filtratet fra RO-anlægget har søvindholdet ligget under detektionsgrænsen (0,02 mg/l). Også tørstofindholdet har i de fleste filtratprøver ligget under detektionsgrænsen (0,02 mg/l). Vi har derimod målt lidt højere ledningsevne end forventet, hvilket viser, at ikke alle salte er blevet fjernet ved RO. Kvaliteten af filtratet vurderes dog at være god nok til at vandet kan genanvendes til skylning.

Ved start af forsøget er filtrat-flow og koncentrat-flow begge indstillet til 450 l/h, hvilket svarer til en genvinding på 50 %. Dette er meget forsigtigt, og virksomhedens ønsker da også

i praksis at komme op 60-70 % genvinding. Koncentrat-flowet er fastholdt på 450 l/h, mens filtrat-flowet varierer, som det fremgår af fig.2.1. Filtrat-flowet falder fra 450 l/h til 300 l/h efter passage af ca. 60 m<sup>3</sup> spildevand. Det lykkedes ikke ved hjælp af en kemisk rensning af membranen at få permeat-flowet op på startværdien 450 l/h.

## 2.2 Flokkulering og forfiltrering før RO

De indledende forsøg viste, at den anvendte forfiltrering ikke var tilstrækkelig, og derfor blev en ny forbehandlingsmetode afprøvet. Den består i først at dosere et flokkuleringsmiddel og dernæst lave en effektiv frafiltrering af flokkene, før vandet ledes til RO-anlægget.

Indledningsvis blev det i laboratoriet undersøgt, hvilket flokkuleringsmiddel der har den bedste flokkulerings effekt. De første forsøg er lavet med organiske polymerer fra Bo Jensen Vandbehandling. Laboratorieforsøgene viste, at en kombination af den kationiske polymer DEC 50 og de anioniske EM 630 gav den bedste flokkulering. Den optimale dosering af polymer til spildevandet er 50 ml DEC 50 og 30 ml EM 630 pr. m<sup>3</sup> spildevand.

Til forsøget anvendes næsten den samme forsøgsopstilling som ved det indledende forsøg, dog med nogle få ændringer (bilag 4). Dosering af eddikesyre er udeladt, og i stedet er det valgt at anvende reaktoren til dosering af en fortyndet polymer opløsning til spildevandet. Mellem reaktoren og buffertank 2 er der indsat et hydroanthasitfilter (sandfilter med et lag hydroanthrasit i toppen)

### 2.2.1 Forsøgsresultater

Forsøget blev kørt i perioden 18.-19.04.94 uden polymer tilsætning og 16-18.05.94 med polymer tilsætning. RO- filteret blev rensset 18.04.94 og efter 19.04.94. Driftsresultater er ikke medtaget i rapporten, men i fig.2.2 er vist resultaterne fra nogle stikprøvemålinger.

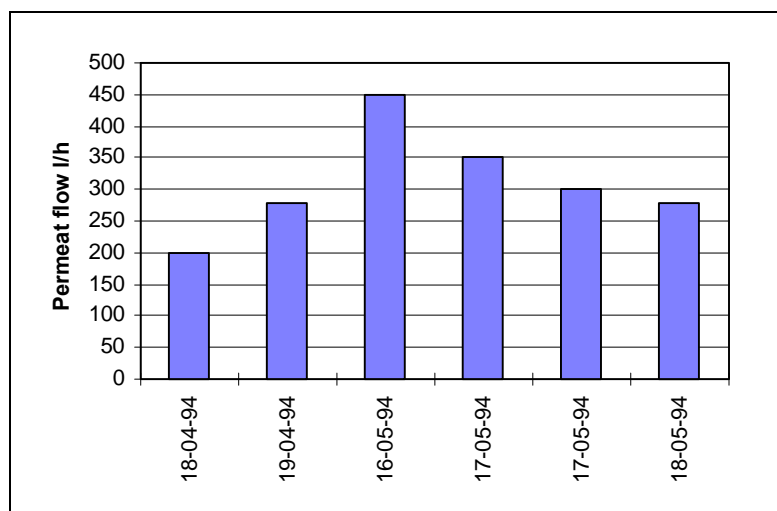


Fig.2.2: Permeat flow (stikprøvemålinger) for RO-anlæg på udvalgte tidspunkter.

### 2.2.2 Diskussion

RO-membranen er rensset før og efter første forsøg (18.04 og 19.04) samt efter 2. forsøg (18.05). Det er tilsyneladende muligt at nå op på det oprindelige filtrat-flow på 450 l/h ved en god kemisk rensning. Desværre falder filtrat-flowet igen til 280 l/h i løbet af 3 produktionsdage, svarende til at genvindingsgraden falder fra 50% til 31 %. Det viste sig, at det var problematisk at opnå stabile store partikler. Slampartiklerne blev slået i stykker, og de blev derfor ikke effektivt tilbageholdt i hydroanthasitfilteret. Til gengæld stoppede patronfilteret hurtigt til. Vi må konkludere, at den anvendte forbehandling med flokkulering og filtrering ikke er god nok.

### 2.3 Flokkulering og mikrofiltrering før RO

Det har hidtil det ikke været muligt at få en tilfredsstillende forbehandling og forfiltrering af spildevandet, så kapaciteten på RO-anlægget bliver acceptabel. I alle forsøg har vi har fået en tilstopning af det fine patronfilter, og det indikerer, at det gælder om at opnå så fin en filtrering som muligt. Derfor har vi valgt at undersøge et mikrofilter med en porestørrelse på  $0,2\mu$  i håb om, at det kan løse problemet.

#### 2.3.1 Mikrofiltrering i laboratorieskala

Der er indledningsvis lavet optimeringsforsøg på 25 liter spildevand fra CEWE COLOR. Forsøgsopstillingen fremgår af bilag 5. Selve MF-membranen er en polymer membran ( $0,013\text{ m}^2$ ), der er coated på et keramisk rør, der fungerer som støtemateriale. Spildevandet cirkuleres gennem filterrøret med stor hastighed (cross flow). Ved forsøgene er fluxen ( $\text{l/m}^2$  pr. time) målt ved forskellige tryk og cirkulations flow. Resultaterne er ikke medtaget i rapporten, men konklusionen er klar.

Forsøgene viser, at spildevandet fra CEWE COLOR er vanskeligt at filtrere direkte ved mikrofiltrering med et Najade MF. Fluxen falder hurtigt fra  $300\text{ l/m}^2\text{h}$  til ca.  $100\text{ l/m}^2\text{h}$ . En kortvarig vending af permeat strømmen ved højt tryk (backflush) kan løse belægningen på membranen og derved hæve fluxen.

På baggrund af den hurtige tilstopning af mikrofilteret er det nødvendigt at finde et egnet flokkuleringsmiddel for at få en langsommere tilstopning af filteret, hvis denne metode skal anvendes i praksis.

#### 2.3.2 Flokkulering og mikrofiltrering på lab-anlæg

Forskellige aluminiumsholdige flokkuleringsmidler skal afprøves.

Indledningsvis er effekten på mikrofiltreringsprocessen undersøgt ved dosering af aluminiumsulfat (aluminium =  $25\text{ mg/l}$ ) til spildevandet med backflush hvert 15. min. Herefter har vi undersøgt effekten af forskellige kommercielle flokkuleringsmidler fra Kemira Miljø PAX 10, PAX 14, PAX XL 60. Produkterne er undersøgt i koncentrationerne på 35 og  $75\text{ mg/l}$  aluminium.

Der er endvidere lavet nye mikrofiltreringsforsøg i laboratorie skala med den optimale dosering af aluminium, doseret henholdsvis som PAX 10 og aluminiumsulfat. Der er endelig lavet et forsøg med dosering af  $75\text{ mg/l}$  aluminium som en kombination af PAX 10 og aluminiumsulfat. Resultaterne er ikke gengivet i rapporten, men det skal nævnes, at man ved en dosering på  $50\text{--}75\text{ mg/l}$  aluminium generelt opnår gode resultater. Det ser dog ud til, at det bedste resultat opnås med PAX10 og PAX XL60, hvor man har en næsten konstant flux på  $600\text{ l/m}^2\text{h}$ .

### 2.3.3 Flokkulering og mikrofiltrering i pilot plant

Efter de gode laboratorieforsøg er der kørt forsøg hos CEWE COLOR på et Najade MF-anlæg fra Bech & Co. Forsøget har til formål at undersøge, om det filtrerede vand fra MF-anlægget kan renses ved omvendt osmose uden tilstopningsproblemer og med højt permeat flow.

Pilot anlægget består af 6 rør (L=900 mm, D=15 mm) med en samlet membranoverflade på 0,24 m<sup>2</sup>. Anlægget er forsynet med cirkulationspumpe og automatik for backflush. Der er endvidere diverse reguleringsventiler til indstilling af tryk og flow.

Forsøgsopstillingen er vist i påbilag 6. Spildevandet flokkuleres i reaktoren med et aluminiumsbaseret flokkuleringsmiddel. Herefter ledes det partikelholdige spildevand til en arbejdstank, hvorfra det pumpes gennem MF-anlægget. Mikrofilteret kører med automatisk backflush med intervaller mindre end 5 min. Koncentratet fra mikrofiltreringen ledes tilbage til arbejdstanken, og filtratet ledes videre til en buffertank, hvorfra det føres til RO-anlægget. Driften af RO-anlægget er diskontinuerlig, da kapaciteten af RO-anlægget er væsentlig større end mikrofilterets.

Forsøget blev gennemført i perioderne d.22.08-02.09.94 og d.12.09-15.09.94, hvor både mikrofilter og RO-anlæg kørte samtidig. Resultaterne fremgår af bilag 7.

I den første periode d.22.08-02.09.94 blev der filtreret ca. 1000 liter spildevand i mikrofilteret. PAX 10 blev anvendt som flokkuleringsmiddel (aluminium = 25 mg/l). Som det fremgår af resultaterne for denne periode ses et fald i fluxen ved mikrofilteret på ca. 53 % fra 550 til 260 l/m<sup>2</sup>h. I RO-anlægget var genvindingsgraden ved start 59 % og faldt i løbet af perioden til 50 %, da man søgte at fastholde en høj flux.

I perioden d.02.09-15.09.94 blev der filtreret ca. 6800 liter i mikrofilteret. Her er anvendt aluminiumsulfat som flokkuleringsmiddel (aluminium = 75 mg/l). Fluxen ved MF falder ca. 33% fra 1080 l/m<sup>2</sup>h til 720 l/m<sup>2</sup>h. I RO-anlægget var genvindingsgraden ved start ca. 50%, og den blev sat op til ca.75%.

Analyse af det filtrerede spildevand fra mikrofilteret viste, at der var ca. 15 mg/l aluminium i opløsning. Ved en opkoncentrering af dette spildevand i RO-anlægget på 75% vil koncentrationen i koncentratet stige til 60 mg/l, og det vil sandsynligvis give udfældninger af aluminiumhydroxid i membranen. Det kan være forklaringen på at permeat flowet falder forholdsvis hurtigt.

Tilstopning af såvel MF-membran som RO-membran er et særlig problem, som vi har arbejdet en del med. Det har vist sig, at membranerne ikke kan renses med simple vaskemidler, som normalt anvendes til polymer membraner. Det ser ud til, at en stærk alkalisk rensning efterfulgt af et standard vaskemiddel kan opløse belægningerne på membranerne.



# 3 Forsøg med nyt fældningsmiddel

Det oprindelige projekt går ud på at rense fotospildevand ved omvendt osmose, så vandet kan genbruges til skylning. Vi har forudsat, at der ikke findes nævneværdige mængder sølv i spildevandet (fjernet ved en passende rensemetode først), og at partikler kan fjernes ved en mekanisk filtrering. Det er i første omgang ikke lykkedes at finde en tilstrækkelig god løsning.

Derfor opstod der helt nye perspektiver for projektet, da Fuji Hunt i 1994-95 lancerede et nyt fældningsmiddel (SRP), der under optimale forhold kan fælde sølv i fotospildevand til en koncentration mindre end 0,01 mg/l. SRP er specielt egnet til fældning af sølv og er et meget effektivt fældningsmiddel, som laver store flokke, der letter sedimentation og filtrering af spildevandet. SRP er specielt velegnet til fældning af sølv, der er stærkt bundet til kompleksdannere som f.eks. thiosulfat (fiksérsalt). Dette nye fældningsmiddel kunne måske være løsningen på vort problem, så vi både kan opnå en god forfiltrering og en problemfri drift af RO-anlægget. I så tilfælde vil sølvindholdet kunne reduceres så effektivt, at en den nuværende ionbytningsproces til sølvfjernelse hos CEWE COLOR kan droppes.

Vi kunne dog ikke straks få lov at anvende det nye fældningsmiddel til forsøg, da Fuji Hunt ikke havde frigivet det på markedet. Derfor gik der næsten et år, før vi kunne komme i gang med at afprøve SRP. Det kom i stand, efter at vi i oktober 1995 havde besøgt det store fotolaboratorium, Photex i Tyskland, hvor man i fuld skala anvender SRP til fældning af sølv i spildevandet.

## 3.1 Laboratorieforsøg med SRP.

Der er udført en række laboratorieforsøg med spildevand fra CEWE COLOR for at optimere betingelserne for fældning af sølv med SRP. Fuji Hunt anbefaler en dosering til spildevandet på 6-8 g SRP pr. g sølv, hvilket vi her i rapporten vil betegne som den teoretiske mængde SRP. Med denne dosering er det under optimale forhold ifølge Fuji Hunt er muligt at opnå restkoncentrationer (dvs. opløst sølv) af sølv i spildevandet på under 0,01 mg/l.

Der blev først udført nogle orienterende fældningsforsøg hos MILJØ-KEMI, hvor spildevand fra CEWE COLOR blev fældet med SRP. Forsøgsarbejdet foregik i nært samarbejde med Fuji Hunt. Ved forsøgene viste det sig, at der skulle anvendes helt op til 8 gange den teoretisk anbefalede mængde SRP for at få en restkoncentration af sølv på ca. 0,1 mg/l.

Forsøgsresultaterne fremgår af de to nedenstående figurer. Vi opnåede ikke helt så gode resultater som Fuji Hunt havde lovet. Det viste sig imidlertid, at det helt afgørende var, at vi havde brugt spildevand og slam, der var flere døgn gammelt. Derfor var det nødvendigt at gentage forsøgene med frisk spildevand og frisk slam. Disse nye forsøg måtte af praktiske grunde udføres hos CEWE COLOR.

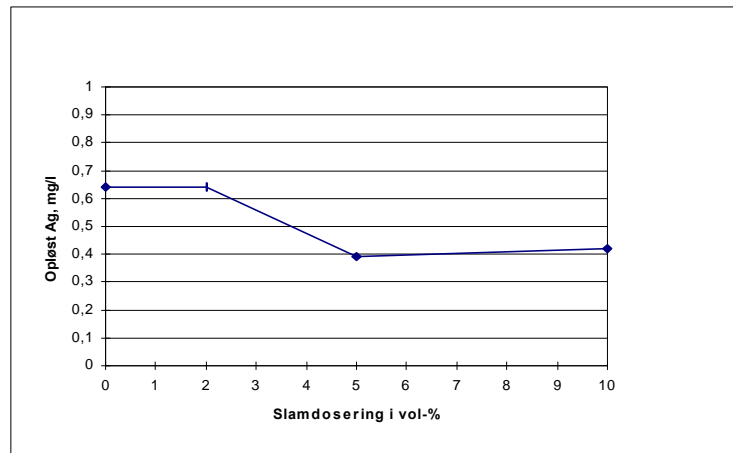


Fig.3.1: Opløst sølv som funktion af slamdosing ved SRP = 0,13 mg/l

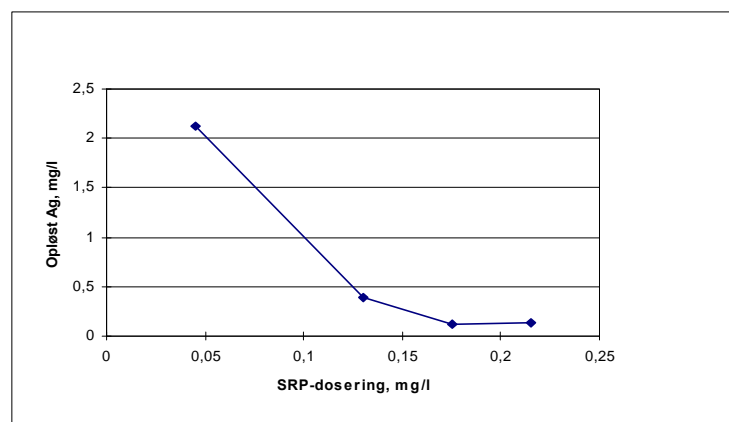


Fig.3.2: Opløst sølv som funktion af SRP-dosering ved en slamdosing på 5%

Forsøgene hos CEWE COLOR blev udført med spildevand ved to forskellige koncentrationer af sølv påhenholdsvis 50 mg/l og 100 mg/l justeret ved dosering af blegefiksér. Ved forsøgene blev doseringsmængde, reaktionstid, pH samt tilsætning af gammelt slam undersøgt. Forsøg og resultater er nærmere beskrevet i bilag 8, og de vigtigste resultater er:

- Med frisk spildevand er det muligt at fælde ned til en restkoncentration af sølv på under end 0,1 mg/l med dosering af den teoretiske mængde SRP (8,3 g SRP til 1 g sølv).
- Den optimale reaktionstid er fundet til ca. 20 min. Lang tids henstand kan føre til genopløsning af sølv.
- Den optimale fældning finder sted i pH-intervallet 6-8.
- Der opnås tilsyneladende ikke bedre fældningseffekt ved at dosere gammel slam

### 3.2 Filtreringsforsøg på Najade MF-anlæg

Ved laboratorieforsøgene har vi fastlagt de optimale fældningsbetingelser for sølvholdigt fotospildevand, og det skal nu afprøves, om det behandlede spildevand kan filtreres i et Najade MF-anlæg. Ved disse forsøg er anvendt et nyt testanlæg med Najade membraner opbygget af MILJØ-KEMI. Dette anlæg indeholder dels et lille rør (0,013 m<sup>2</sup>) og dels et lidt større rør (0,039 m<sup>2</sup>), som kan anvendes enkeltvis. Anlægget har automatisk backflush.



Samtlige forsøg er udført hos CEWE COLOR på frisk spildevand, der er mindre end 1 døgn gammelt. Forsøgene er gennemført som batchforsøg på 25 liter blegefiksérholdigt spildevand med en sølvkoncentration på 50 mg/l. Spildevandet er flokkuleret og sølv er udfældet med den teoretisk mængde SRP før filtrering. pH har ligget i intervallet 6-8 under fældningen med SRP.

Ved forsøg 1 er spildevandet filtreret, hvorefter filtrat og koncentrat er ført tilbage til reaktortanken. Der er ikke brugt backflush. Ved forsøg 2 og 3 er spildevandet filtreret, hvorefter filtrat og koncentrat er ført tilbage til reaktortanken. Der er anvendt backflush med intervaller på henholdsvis 2 og 5 min. Forsøg 4 og 5 er opkoncentringsforsøg med backflushintervaller på henholdsvis 5 og 2 min. Ved opkoncentringsforsøgene er spildevandet filtreret, og filtratet opsamles i en separat tank, mens koncentratet ledes tilbage til reaktoren.

Ved samtlige forsøg er fluxen fulgt som funktion af tiden. Resultaterne af de 5 forsøg fremgår af kurverne i bilag 9.

I forsøg 1 falder fluxen hurtigt, da der ikke anvendes backflush. Effekten af backflush hvert 2. minut ses i forsøg 2, hvor fluxen holdes næsten konstant på ca. 1000 l/m<sup>2</sup>h i en time. I forsøg 3 er backflush intervallerne hævet til 5 minutter, og det giver en anelse dårligere resultater end med 2 minutter. I forsøg 4 er lavet en opkoncentrering af fædblandingen, og her falder fluxen kraftigt i takt med den stigende koncentration. Ved forsøg 5 opnås de bedste resultater ved backflush intervaller på 2 minutter, hvor der i forsøg 4 er anvendt 5 minutter.

Der er behov for en kemisk rensning af membranen med mellemrum, men det er ikke helt let, at få fjernet alle belægninger. Mange rensningsmidler har været prøvet, og det ser ud til, at Ultrasil 53 (Henkel) efterfulgt af eddikesyre og natriumhydroxid giver den bedste rensning.

### 3.3 Filtreringsforsøg på X-flow lab-anlæg

Da det ikke er muligt at holde en acceptabel flux med Najade MF-anlægget, vil vi undersøge, om andre typer mikrofiltre eller ultrafiltre (UF) kan anvendes. Fuji Hunt oplyste, at man i USA anvendte et UF til frafiltrering af slampartikler efter en fældning med SRP, hvilket viser, at en membranfiltrering er mulig, hvis man har det rigtige udstyr.

Vi har gennemført en indledende test med et forsøgsanlæg fra Silhorko (T/RX-300). I dette anlæg kan vi afprøve små moduler med "hollow fibre" membraner (spaghetti strenge). Membranen er lavet af polysulphon/polyvinylpyrrolidon (PS/PVP). Vi har afprøvet et mikrofilter med Molecular-cut-off (MCT) = 400.000 og et ultrafilter med MCT = 50.000.

Samtlige udførte forsøg er udført hos CEWE COLOR på frisk blegefiksérholdigt spildevand mindre end 1 døgn gammelt. Alle forsøg er lavet som opkoncentringsforsøg med en startkoncentration af sølv på 50 mg/l. Spildevandet er flokkuleret, og sølvet er fældet med en teoretisk mængde SRP før filtrering. Resultaterne fremgår af bilag 10.

Forsøg 1 er gennemført ved mikrofiltrering af 5 liter spildevand med tilbageføring af filtrat de første 1,5 timer, hvorefter spildevandet er opkoncentreret med en faktor 5. Forsøg 2 er en fortsættelse af forsøg 1 med tilsætning af yderligere 4 liter spildevand og opkoncentrering med en faktor 10. Ved forsøget er der anvendt køling og målt temperatur. Forsøg 3 er udført på 25 liter spildevand, hvor der er opkoncentreret med en faktor 10 ved ultrafiltrering. Der er anvendt køling og målt temperatur ved forsøg 3.

Ved forsøg 1 stiger fluxen tilsyneladende som funktion af opkoncentreringen, hvilket formentlig skyldes, at der ikke blev anvendt køling.

Ved forsøg 2 ligger fluxen først konstant på ca. 120 l/m<sup>2</sup>h i den første time, hvor der ikke opkoncentreres. Herefter falder fluxen som funktionen af opkoncentringsgraden, og fluxen er på ca. 100 l/m<sup>2</sup>h ved en opkoncentringsgrad på 90% efter 2 timer. Forsøg 1 og 2 viser, at

det er muligt at mikrofiltrere blegefiksérholdigt spildevand efter en fældning med SRP. Selv ved 90% opkoncentrering på 90 % er fluxen stadig acceptabel og større end 100 l/m<sup>2</sup>h.

Ved ultrafiltrering af spildevandet ved forsøg 3 falder fluxen langsomt som funktion af opkoncentreringsgraden fra 120 l/m<sup>2</sup>h ved 10 % opkoncentrering til 84 l/m<sup>2</sup>h ved 92 % opkoncentrering efter 6 timers drift. Faldet i flux er lille i betragtning af den lange driftstid og den kraftige opkoncentrering.

### 3.4 Filtreringsforsøg på plate and frame anlæg

På baggrund af de positive laboratorieforsøg har vi inddraget Union Filtration A/S i det videre forsøgsarbejde med membranfiltrering. Union Filtration A/S sælger anlæg og er specialister i UF og andre membranprocesser. Forsøgene er udført af Union Filtration A/S i samarbejde med MILJØ-KEMI. Til forsøgene er anvendt et M 20 Modul med plate and frame membraner. Anlægget er beskrevet i forsøgsrapport fra Union Filtration (bilag 11).

Til forsøgene er anvendt 50 liter blegefiksérholdigt spildevand, der indledningsvis er forbehandlet ved dosering af en teoretisk mængde SRP. Der er først lavet et screenings forsøg, hvor filtermaterialerne celluloseacetat membran (RC), polysulfon (PS) og polyethersulfon (PES) er testet. Fluxen af filtratet for de 3 materialetyper er bestemt. Herefter er der udført opkoncentringsforsøg med de 3 materialetyper, hvor spildevandet er opkoncentreret med en faktor 10. Endelig er membran materialerne søgt kemisk rensset med eddikesyre, natriumhydroxid og Ultrasil 10. En nærmere beskrivelse af forsøget fremgår af forsøgsrapporten bilag 11.

Følgende konklusioner kan drages af forsøgene:

- Det er muligt at holde en tilfredsstillende flux på over 100 l/m<sup>2</sup>h ved opkoncentrering op til 90 % (vol) for alle 3 membraner.
- Med PES/PS membraner kan opnås 125- 150 l/m<sup>2</sup>h under opkoncentrering, mens RC membranen gav en lidt lavere flux, nemlig 105-115 l/m<sup>2</sup>h
- For alle 3 membrantyper er det efter kemisk rensning med eddikesyre, natriumhydroxid og Ultrasil 10 muligt at opnå den samme flux, som man havde ved forsøgets start
- Ud fra de udførte forsøg er det ikke muligt at sige noget entydigt om fouling af membraner. Man kan derfor ikke endeligt afgøre, hvilken membrantype der er bedst egnet

### 3.5 Pilotforsøg med UF og RO

På baggrund af de positive forsøg med ultrafiltrering med et plate and frame modul skal metoden endelig afprøves i pilot plant sammen med omvendt osmose, så man kan få verificeret, at hele systemet kan fungere.

Ved pilotforsøget skal det undersøges, om det er muligt at opnå lige så gode fældningsegenskaber med SRP, som vi opnåede ved laboratorieforsøg. Det skal endvidere undersøges, om ultrafilteret kan arbejde med en stabil og tilfredsstillende kapacitet, og om PES eller RC membraner er bedst. Endelig skal det undersøges, om filtreringen i RO-anlægget kan forløbe tilfredsstillende uden tilstopning af membranen.

Pilotforsøget udføres hos CEWE COLOR, hvor opstillingen fremgår af bilag 12. Spildevandet samles i buffertank 1, hvorfra det pumpes til reaktoren, idet der undervejs doseres sølvholdigt blegefiksér. Ved dosering af blegefiksér opnås ikke blot et spildevand med højere sølvindhold (25 mg/l), men også et spildevand, som er vanskeligere at rense end CEWE

COLOR's normale spildevand. Det forudses, at spildevandet fremover vil komme til at indeholde mere blegefiksér, og derfor er det vigtigt, at man er forberedt på denne situation.

I reaktoren doseres 10 gange fortyndet SRP i en teoretisk mængde (8,3 g SRP pr. g sølv). Det flokkulerede spildevand løber videre til UF-anlæggets arbejdstank. Permeatet fra UF-anlægget opsamles i buffertank 2, mens koncentratet føres retur til arbejdstanken. Når slamkoncentrationen i arbejdstanken bliver for høj, aftappes noget slam. Fra buffertank 2 ledes spildevandet til RO-anlægget.

Pilotanlægget er opbygget efter plate and frame princippet ligesom M20 modulet, der blev anvendt til laboratorie tests hos Union Filtration. Den samlede membranoverflade er på 1 m<sup>2</sup>, hvor 0,95 m<sup>2</sup> er PES/PS (19 plader) og 0,05 m<sup>2</sup> er RC (1 plade). Med en samlet membranoverflade på 1 m<sup>2</sup> og en forventet flux på 100-150 l/m<sup>2</sup>h vil flowet gennem pilotanlægget blive 100- 150 l/h.

RO-anlægget til dette forsøg har kun den halve membranoverflade svarende til et tilgangsflow på ca. 400 l/h. På den måde bliver der bedre overensstemmelsen mellem flowet gennem henholdsvis UF-anlæg og RO-anlæg. Der kan således køres 1 time på RO-anlægget for hver 4 timer, der køres på UF-anlægget.

### 3.5.1 Forsøg uden efterdosering af SRP

Forsøget er lavet i perioden d.25.10-14.11.96. Driftsdata for UF-anlægget og RO-anlægget fremgår af fig. 3.3 og 3.4. Til vurdering af sølvudfældningen, er koncentrationen af opløst sølv målt i spildevandet efter de forskellige rensetrin i pilotanlægget. Disse resultater fremgår af tabel 3.1

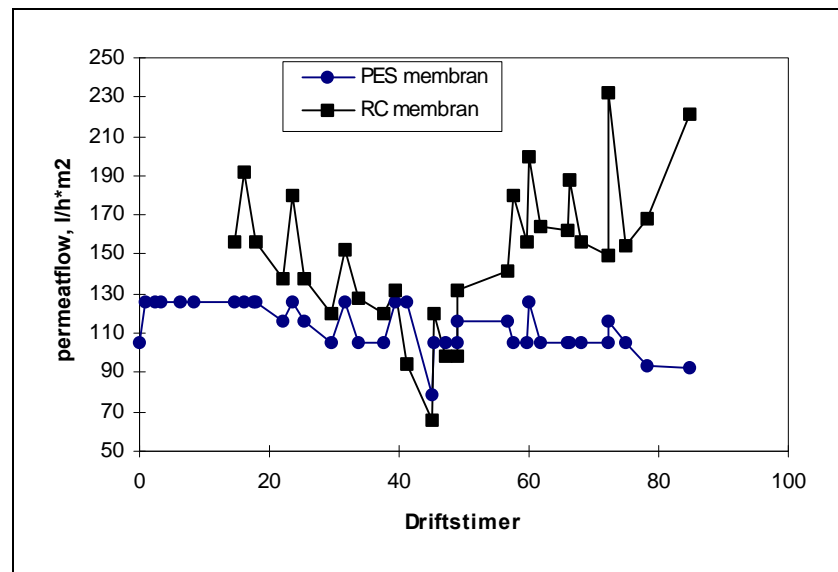


Fig. 3.3: Permeatflux (L/m<sup>2</sup>\*h) som funktion af tiden ved UF pilot-forsøg hos CEWE COLOR

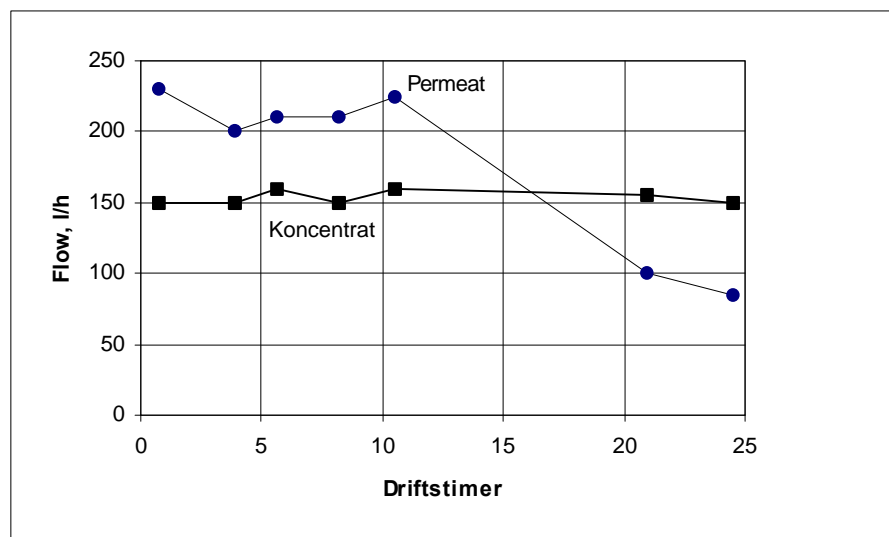


Fig.3.4: Permeat og koncentrat flow ved RO som funktion af tiden ved pilot-forsøg hos CEWE COLOR

Tabel 3.1: Sølvanalyser ved første pilot-forsøg hos CEWE COLOR

Tidspunkt Dato kl.	Før SRP dosering	Reaktor	Arbejds- tank	Filtrat UF	Filtrat RO	Konc. RO
<b>Ag i mg/l:</b>	Total Ag	Opløst Ag	Opløst Ag	Total Ag	Total Ag	Total Ag
<b>24.10.96 14.00</b>	23,0	0,50	0,34	0,20		
<b>25.10.96 13.00</b>	18,0	0,50	0,39	0,46	0,04	1,00
<b>28.10.96 14.30</b>	1,50	0,11	0,08	0,07	0,02	0,59
<b>29.10.96 09.30</b>	28,0	0,70	0,81	0,20		
<b>29.10.96 13.30</b>	0,90	0,08	0,32	0,20		
<b>30.10.96 09.45</b>	28,7	0,35	0,27	0,13		
<b>30.10.96 13.45</b>		0,21		0,12	0,03	0,4
<b>08.11.96 12.00</b>	31,1	0,70	0,26	0,62		
<b>12.11.96 09.45</b>	20,5	0,12	0,16	0,83		
<b>13.11.96 10.00</b>	25,3	0,25	0,31	1,27	0,06	1,56
<b>14.11.96 09.45</b>	18,4	0,18	0,22	0,72	0,06	1,62
<b>15.11.96 13.00</b>	22,2	0,16	0,18	0,40		
<b>18.11.96 14.00</b>	20,6	0,11	0,10	0,20		

Tilgangskoncentrationen af sølv har i det meste af perioden ligget mellem 20 og 30 mg/l, men det har voldt problemer at styre koncentrationen så præcist, som vi gerne ville. Indholdet af opløst sølv i arbejdstanken og UF-filtratet varierer fra 0,08 til 1,27 mg/l, og det er ikke muligt at komme ned på 0,1 mg/l, selv om doseringen af SRP forhøjet til 4 gange den teoretiske mængde (830 mg SRP pr. liter spildevand). Det fremgår endvidere, at det opløste sølv fra UF-anlægget tilbageholdes i RO-anlægget.

Fluxmålinger på UF-anlægget viser, at PES-membranerne stopper meget langsomt til, og først til sidst i perioden kommer fluxen ned under 100 l/m<sup>2</sup>h, hvilket er meget tilfredsstillende. Fluxmålingen for RC-membranen viser et noget mere svingende forløb i perioden, hvilket må skyldes, at der kun måles flux over en enkelt RC-membranskive. RC-membranen viser ingen egentlig nedgang i flux, og den ligger generelt over fluxen for PES-membranerne, hvorfor RC-membranerne nok bør foretrækkes i et fuldskala anlæg.

Flowmålinger af koncentrat og permeat på RO-anlægget, viser en kraftig tilstopning af RO-anlægget fra d.31.10.96 til d.13.11.96, hvilket kan hænge sammen med, at RO-anlægget har stået stille i den mellemliggende periode, hvor partikler har sat sig på membranen.

Efter forsøget er UF-membranerne rensed med forskellige kemikalier. Vi har prøvet eddikesyre, natriumhydroxid og Ultrasil 10. Den bedste renseseffekt opnås med eddikesyre

Sammenfattet kan vi om det første forsøg konkludere:

- at det er ikke muligt at komme ned på en restkoncentration af sølv på 0,1 mg/l, selv om der anvendes 4 gange den teoretiske dosering af SRP. Efterdosering af SRP i arbejdstanken bør undersøges.
- at både PES-membranerne og RC-membranen giver en tilfredsstillende høj flux på 100-125 l/m<sup>2</sup>h, men RC-membranen synes dog at have de bedste fouling egenskaber.
- at RO-anlægget bør konstrueres således, at driften foregår kontinuert, da stilstandsperioder kan bevirke tilstopning

### 3.5.2 Forsøg med efterdosering af SRP

I dette forsøg har vi forbedret doseringen og opblandingen af SRP i reaktoren samt etableret en efterdosering med SRP i arbejdstanken. RO-anlægget er blevet ændret, så kapaciteten på RO-anlægget svarer til permeat flowet fra UF-anlægget. RO-membranen er reduceret fra 13,0 m<sup>2</sup> til 2,2 m<sup>2</sup>. Ved ombygning blev tværløbs hastigheden (cross flow hastigheden) over membranen også ændret, hvilket bevirker, at partiklerne har sværere ved at sætte sig på membranoverfladen og stoppe membranen til.

Forsøget er lavet i perioden d.16.12.96-29.01.97. Driftsdata for UF-anlægget og RO-anlægget fremgår af fig. 3.6 og 3.7. Til vurdering af sølvudfældningen, er koncentrationen af opløst sølv målt i spildevandet efter de forskellige renses trin i pilot anlægget. Disse resultater fremgår af tabel 3.2. Sølvanalyserne fra forsøg 1 og 2 er sammenlignet i tabel 3.3.

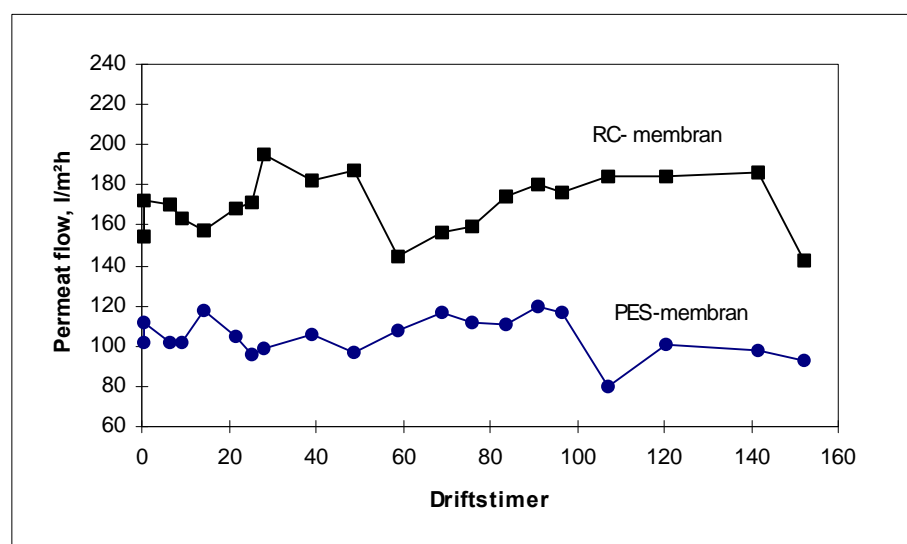


Fig. 3.6: Permeat flow ved UF med RC-membran og PES-membran

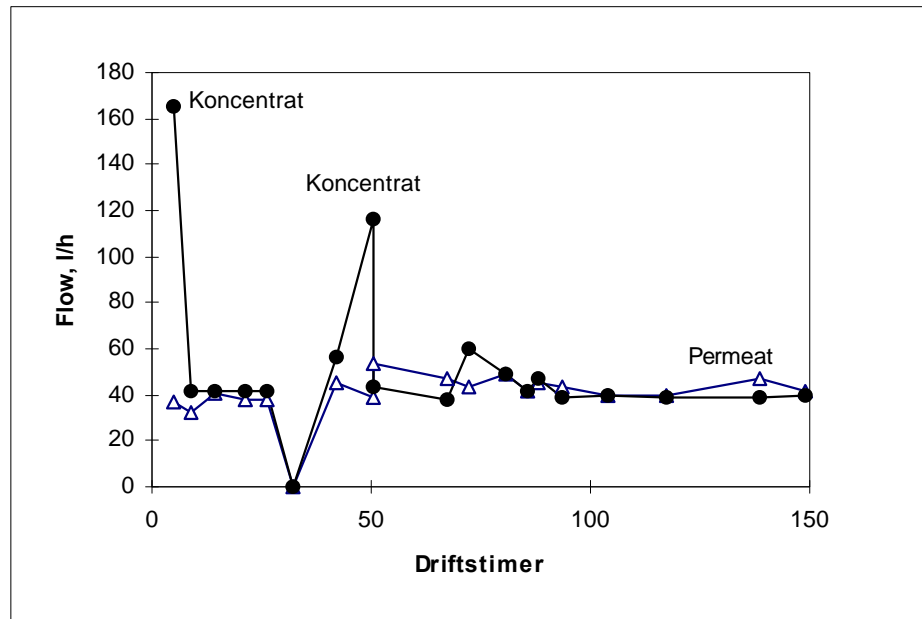


Fig. 3.7: Permeat flow og koncentrat flow som funktion af driftstiden på RO-anlæg.

Tabel 3.2: Sølvanalyser ved sidste pilotforsøg hos CEWE COLOR

Tidspunkt Dato kl.	Før SRP dosering	Reaktor	Arbejds- tank	Filtrat UF	Filtrat RO	Konc. RO
Ag i mg/l:	Total Ag	Opløst Ag	Opløst Ag	Total Ag	Total Ag	Total Ag
16.12.96 13.00	27,5	0,14	0,11	0,27	0	0,27
17.12.96 13.15	29,0	0,44	1,76	0,29	0,03	0,88
18.12.96 13.00	0,07	0,14	0,19	0,42	0,03	0,46
19.12.96 13.10	30,5	0,20	0,17	0,32	0,04	0,59
20.12.96 09.40	-	0,13	0,14	0,22	0,02	0,44
03.01.96 13.00	23,5	0,14	0,15	0,29	0,05	0,36
06.01.97 13.25	21,7	0,03	0,05	0,13	0,03	0,41
07.01.97 10.00	26,5	0,06	0,06	0,13		
08.01.97 13.00	35,5	0,13	0,16	0,57	0,04	0,66
09.01.97 13.00	45,8	0,17	0,22	0,25	0,05	0,67
10.01.97 12.30	22,2	0,06	0,08	0,17	0,02	0,32
14.01.97 13.00	21,7	0,02	0,02	0,08	0,02	0,25
15.01.97 08.20	18,6	0,12	0,13	0,19	0,03	0,50
16.01.97 08.45	18,6	0,35	0,32	0,16	0,04	0,56
20.01.97 13.15	16,9	0,42	0,27	0,13	0,02	0,17
22.01.97 13.30	34,4	0,56	0,32	0,09	0,02	0,37
24.01.97 10.45	11,7	0,05	0,04	0,15	0,02	0,37
28.01.97 12.30	25,9	0,14	0,10	0,08	0,03	0,14
29.01.97 13.00	28,0	0,25	0,17	0,10	0,02	0,21

Tabel 3.3: Sammenligning af middelkoncentration af opløst sølv.

Prøve	Forsøg 1, Ag i mg/l	Forsøg 2, Ag i mg/l	Reduktion fra forsøg 1 til forsøg 2
Reaktor	0,27	0,18	33%
Arbejdstank	0,34	0,21	38%
RO filtrat	0,042	0,03	29%
RO koncentrat	1,034	0,42	59%

Der kan ikke konstateres nogen nævneværdig tilstopning hverken af PES eller RC membranerne efter 152 driftstimer. Fluxen for PES- membranerne ligger på ca. 100 l/m<sup>2</sup>h, mens RC- membranerne har en flux der ligger på 140-180 l/m<sup>2</sup>h. Forholdet mellem filtrat og koncentrat fra RO-anlægget var fra forsøgets start sat til 50 % genvinding (filtrat), og efter 150 driftstimer er der ingen tegn på nedgang i permeat flow. Driften af RO-anlægget må betegnes som særdeles tilfredsstillende.

Under forsøget har det ikke været nødvendigt at rense hverken UF-anlægget eller RO-anlægget, da membranerne ikke stoppede til. Dog har det været nødvendigt at spule kanalerne i UF-anlægget fri for partikler, hvorefter driften igen var normal.

Sølvudfældningen har været betydelig mere effektiv i dette forsøg end i det foregående. Som det fremgår af tabel 3.2 er koncentrationen af opløst sølv reduceret med 30-40% i reaktor og arbejdstank. Det giver en mindre sølvbelastning af RO-anlægget, hvilket også fremgår af analyserne. Der er her grund til at fremhæve, at den forbedrede sølvudfældning er opnået med 50% mindre forbrug af SRP end i det første forsøg. Det viser betydningen af en ordentlig opblanding og en lille efterdosering.

Vi kan konkludere:

- at UF-anlægget fungerer særdeles tilfredsstillende med en filtreringskapacitet på 140-180 l/m<sup>2</sup>h for RC-membranerne. Fluxen har været konstant i 150 driftstimer, og der er ikke registreret tegn på begyndende tilstopning af membranerne.
- at RO-anlægget fungerer særdeles tilfredsstillende med et filtrat koncentrat forhold på 50 %. Der er ikke registreret noget tegn på begyndende tilstopning af membranerne efter 150 driftstimer.
- at bedre opblanding af SRP i reaktoren samt efterdosering af SRP bevirker, at indholdet af opløst sølv er reduceret med 30-60 % i spildevandet med 50 % mindre forbrug af SRP, men vi ligger fortsat over en sølvkoncentration på 0,1 mg/l.





# 4 Design af fuldskala anlæg

## 4.1 Beslutningsgrundlag

Efter de meget positive resultater i pilot forsøgene var alle problemer tilsyneladende afklaret, så man kunne gå i gang med design og etablering af et fuldskala anlæg hos CEWE COLOR. Der var imidlertid sket en række ting i den mellemliggende periode som gjorde, at de tyske ejere, Nordcolor, var blevet i tvivl, om vort koncept var den optimale løsning.

Ved hjælp af SRP kan man fjerne sølv i fotografisk spildevand langt mere effektivt end tidligere, selv når der er større koncentrationer af fotokemikalier i spildevandet. Derfor kan man tillade sig en større opkoncentrering af spildevandet, hvilket giver mulighed at reducere vandforbruget ved modstrømsskyllning, hvor man kan køre med flere trin end tidligere.

Det giver dog problemer med vækst af mikroorganismer i det halvkoncentrerede skyllevand. Dette problem kan løses ved at dosere biocider til disse skyllekar, og i 1997 kom der et nyt effektivt biocid på markedet kaldet "Superstab". CEWE COLOR vil dog ikke anvende dette produkt, da undersøgelser har vist, at Superstab giver betydelig nitrifikationshæmning i det udledte spildevand. CEWE COLOR har i stedet valgt at tømme de pågældende skyllekar 1 gang ugentlig for at holde væksten af mikroorganismer nede, og det fungerer tilfredsstillende.

I slutningen af 1998 besluttede Nordcolor at investere i et renseanlæg hos CEWE COLOR baseret på fældning af sølv med SRP. Opbygningen skulle dog være lidt anderledes end det koncept, som var udviklet og optimeret under vores pilot forsøg. Anlægget skulle leveres af det tyske firma Hauck, som havde leveret et tilsvarende anlæg til et tysk fotolaboratorium. Erfaringerne var delvis baseret på Fuji Hunts udviklingsarbejde og erfaringer i USA og Tyskland og delvis på forsøgsarbejdet i dette projekt. Hauck's løsning er uden RO, og derfor må CEWE COLOR skaffe vandbesparelser på anden vis. Det opnås gennem reduktion af overslæb samt udvidet anvendelse af modstrømsskyllning.

Der er en række lighedspunkter i den måde man anvender SRP på men reaktorer og separationsprocesser er dog forskellige i de to løsninger. Hauck anvender en røreaktor, hvor vi anvender en backmix reaktor med mekanisk omrører. Vi anvender et UF-anlæg med tilhørende arbejdstank som hoved-separationsproces, hvor Hauck anvender både patronfiltre, filterposer og UF-anlæg. Vi anvender også efterdosering af SRP for at nå langt ned i sølvkoncentration, men det gør Hauck ikke. Begge løsninger arbejder med en vis recirkulation af "gammelt" slam. Alt i alt er Hauck's anlæg mere kompliceret end vort koncept, men det er formentlig lidt billigere i investering, da vi anvender et større UF-anlæg, som udgør en væsentlig del af investeringen. Vores UF-anlæg er noget dyrere end alle Hauck's filtre tilsammen.

## 4.2 Forudsætninger og dimensioneringsgrundlag

Anlægget er dimensioneret til behandling af 1,2 m<sup>3</sup>/h. Det svarer til spildevandet fra alle rindende skyllekar med indhold af sølv. Det gælder både film- og papirfremkaldelse.

Sølvkoncentrationen i det urensede spildevand forventes at ligge på ca. 50 mg/l, selv om Hauck dog kun har givet garanti for en effektiv sølvfjernelse ved et maksimalt sølvindhold på 30 mg/l. Det er dog afgørende for CEWE COLOR at ligge højere end 30 mg/l for at opnå den nødvendige vandbesparelse. Det skal bemærkes, at CEWE COLOR før havde langt højere sølvkoncentration i det urensede spildevand.

Sideløbende med projektarbejdet har CEWE COLOR løbende indført en række miljømæssige forbedringer og vandbesparelser - alt sammen noget, der har stor betydning for løsningen i dette projekt. I 1994 indførte man anvendelse af dobbelte fikserbade med sølvfjernelse (ved elektrolyse) og genbrug. I første trin holder man en sølvkoncentration på 300 mg/l, mens man i andet trin er helt nede på 50 mg/l. I begge tilfælde cirkuleres fikserbadet over elektrolysecellen, og returløbet føres tilbage i systemet som vist i bilag 1.

Der findes i alt 4 elektrolyseceller. Nr.1 bruges til koncentreret fikser ved filmfremkaldelse. Nr.2 bruges til koncentreret fikser ved billedfremkaldelse. Nr.3 bruges fælles for tynd fikser til både film og billeder. Nr.4 bruges (uden recirkulation) til ionbyttereluat og aftappet over-skudserfikser. Dette system er en afgørende vigtig forudsætning for, at man kan holde sølvkoncentrationen i det totale urensede spildevand så lav. En høj sølvkoncentration i spildevandet til SRP-fædning kunne godt klares, men den vil koste uforholdsmæssig meget på grund af stort forbrug af SRP.

Løsningen forudsætter et lavt forbrug af skyllevand. Det opnås bl.a. ved at minimere mængden af udslåtte badkemikalier. En af løsningerne er et forbedret skraber-system, som skraber væsken af film og billeder, før de forlader procesbadene. En anden løsning er at reducere vandforbruget ved modstrømsskylning. Man har i dag flere skyllekar i hvert system end tidligere, og det reducerer forbruget af skyllevand betydeligt uden at reducere skylleeffektiviteten.

Visse halvkoncentrerede skyllekar indeholder så høje koncentrationer af fotokemikalier, at der sker en kraftig mikrobiel vækst. Disse kar må derfor tømmes 1 gang ugentlig for at skaffe mikroorganismene væk. Det skal bemærkes, at de mest koncentrerede skyllekar ikke har mikrobiel vækst. Her er kemikalieindholdet simpelt hen for højt til, at mikroorganismene kan leve. Stærkt fortyndet skyllevand har heller ingen væsentlig mikrobiel vækst. Her er kemikaliekoncentrationen for lille til at opnå mærkbar vækst. Der er simpelt hen for stor vandudskiftning i skyllekarret.

Vi vil her resummere de væsentligste forudsætninger for, at løsningen hos CEWE COLOR kan klare sig med et SRP-fædningsanlæg med en kapacitet på 1,2 m<sup>3</sup>/h:

- Kun sølvholdigt skyllevand renses ved SRP-fædning
- Man anvender 2-delt fikser-system med sølvfjernelse ved elektrolyse samt recirkulation af fikserbad
- Man anvender modstrømsskyllesystemer med mange ekstra kar og lavt vandflow
- Man anvender et meget effektivt skraber-system til minimering af udsløb af procesbadkemikalier til skyllekarrene
- Halvkoncentrerede skyllekar udskiftes helt 1 gang ugentligt for at forhindre vækst af mikroorganismer

Et SRP-fædningsanlæg kan ikke stå alene, hvis man ønsker at nå det mål, som er sat op for dette projekt. Til gengæld kan man i dag godt opnå betydelige vandbesparelser uden brug af omvendt osmose, hvilket ellers var nøglekomponenten i vores projektansøgning.

For fuldstændighedens skyld skal her også nævnes, hvordan CEWE COLOR med det nye SRP-fædningsanlæg vil behandle det øvrige processpildevand og bortskaffe kasserede proceskemikalier:

- Processpildevand uden sølv udledes som hidtil urensset til kloak i overensstemmelse med gældende spildevandskrav
- Kasserede proceskemikalier opkoncentreres ved inddampning og afleveres derefter til Kommunekemi.

### 4.3 Anlægsopbygning

Anlægget er som nævnt designet og leveret af det tyske firma Hauck, og principløsninger fremgår af flow-sheet, bilag 13.

Sølvholdigt spildevand fra fremkaldelse af film og billeder samles i en buffertank i kæderen, hvor også selve renseanlægget er placeret. Fra Buffertanken pumpes spildevandet ind i renseanlægget med et maksimalt flow på 1,2 m<sup>3</sup>/h. 40% af spildevandsstrømmen føres til en statisk mixer, hvor der doseres en 10% SRP-opløsning sammen med gammelt slam. Herfra går spildevandet via en rørreaktor til en ny statisk mixer, hvor det blandes med 60% af spildevandet, som ikke har været igennem den første statiske mixer. Der doseres svovlsyre ved indløbet til den anden statiske mixer for at opnå en pH-værdi på 5-6.

Efter den anden statiske mixer går vandet gennem en 50 m rørreaktor og videre til to patronfilter (1 µ). Herfra går filtratet til separationstanken, mens koncentratet går til afvanding i to filterposemoduler - hvert modul med 6 poser á 5,6 liter.

Filterposerne fyldes langsomt op med sølvholdigt slam. Når de er fyldt op, tømmes poserne og slammet sendes til oparbejdning for sølv. Filtratet fra filterposerne løber videre til separationstanken til videre behandling.

I separationstanken opsamles filtrat fra de store patronfiltre (I), filtrat fra posefiltre samt koncentrat fra UF-anlæg. I separationstanken samles slammet i den spidse bund, og dette bundslam pumpes retur til indløbet før den første statiske mixer. Formålet hermed er at forbedre fældningseffektiviteten og flokdannelsen.

Den klare vandfasen i separationstanken pumpes via et lille patronfilter (II) til UF-anlægget. Koncentratet fra UF-filteret cirkuleres over UF-membranen med stor hastighed (60 m<sup>3</sup>/h) for at holde membranen ren og undgå tilstopning. En lille delstrøm (2 m<sup>3</sup>/h) føres retur til separationstanken. Filtratet fra UF-anlægget opsamles i en buffertank, hvorfra det udledes til kloak, mens koncentratet returneres til separationstanken.

Sammenfattet kan man sige, at alt rensat spildevand udledes fra UF-anlægget, mens alt slam samles i posefiltrene, hvorfra det sendes til oparbejdning.

Tabel 4.1: Funktioner og specifikationer for anlægget

Udstyr eller parameter	Funktioner og specifikationer
Buffertank I (urenset spildevand)	Volumen = 6,0 m <sup>3</sup> , niveauekontrol til start/stop af P1
Spildevandspumpe P1	Flow justeres efter væskenniveau i separationstanken. Max. ydelse = 2,5 m <sup>3</sup> /h
Statisk mixer I og II	L 240 mm, D = 32 mm
Rørreaktor I	L = 20 m, Ø = 20 mm - Min. opholdstid = 18,8 sek
Rørreaktor II	L = 50 m, Ø = 34 mm - Min. opholdstid = 136 sek
Patronfilter I	Består af to beholdere med hver 7 filterpatroner (L=20", D=60 mm, 1µ), max tryk = 3 bar
Filterposemodul	Består af 2*6 filterposer ( 5,7 liter, 1µ). Slam afvandes til ca. 15% tørstof.
Separationstank	1200 liter tank. Væskevolumen: 870 og 1000 liter
Slampumpe P2	Kan valgfrit indstilles mellem 60 og 240 l/h
Pumpe P3	Område: 2-6 m <sup>3</sup> /h, indstilling = 3 m <sup>3</sup> /h
Patronfilter II	Består af 2 patroner (L=20", D= 120 mm, 1µ),Max. 3 bar
Cirkulationspumpe P4	Område: 20-80 m <sup>3</sup> /h, indstilling = 60 m <sup>3</sup> /h, hvoraf ca. 3 m <sup>3</sup> /h føres retur til separationstanken
UF-anlæg	Membranoverflade = 7,5 m <sup>2</sup>
Buffertank II til rensat vand	550 liter
Kapacitet for hele anlægget	Max. 1,2 m <sup>3</sup> /h
Pumpe P5	Styret af niveauekontrol i buffertank. Max = 3 m <sup>3</sup> /h



# 5 Driftserfaringer

Anlægget blev installeret hos CEWE COLOR i april 1999, og fra starten af maj har man benyttet anlægget til daglig rensning af spildevandet. I perioden 04.05-17.08.1999 er en række væsentlige driftsdata samlet i en driftsjournal, som er vist i bilag 14. Vi vil her se nærmere på disse driftsdata og vurdere anlægget og dets funktion. Anlægget er vist på billeder i bilag 15.

## 5.1 Driftsjournal fra indkøringen

Driftsjournalen (bilag 14) indeholder oplysninger om:

- Dato og tidspunkt
- Sølvkoncentration i tilgang, efter filter I og i afløb
- pH i afløb
- SRP doseringsforhold (g SRP pr. g sølv)
- Akkumuleret antal  $m^3$  samt  $m^3$ /dag gennem anlægget
- Tilført sølv mængde i g pr. dag
- Øvrige oplysninger

I observationsperioden har tilløbet til anlægget varieret en hel del. Det fremgår af fig.5.1, hvor  $m^3$ /dag og g sølv pr. dag er vist for de første 70 driftsdage. I fig.5.2 er anført både sølvkoncentrationen i tilløbet samt den totale sølv mængde.

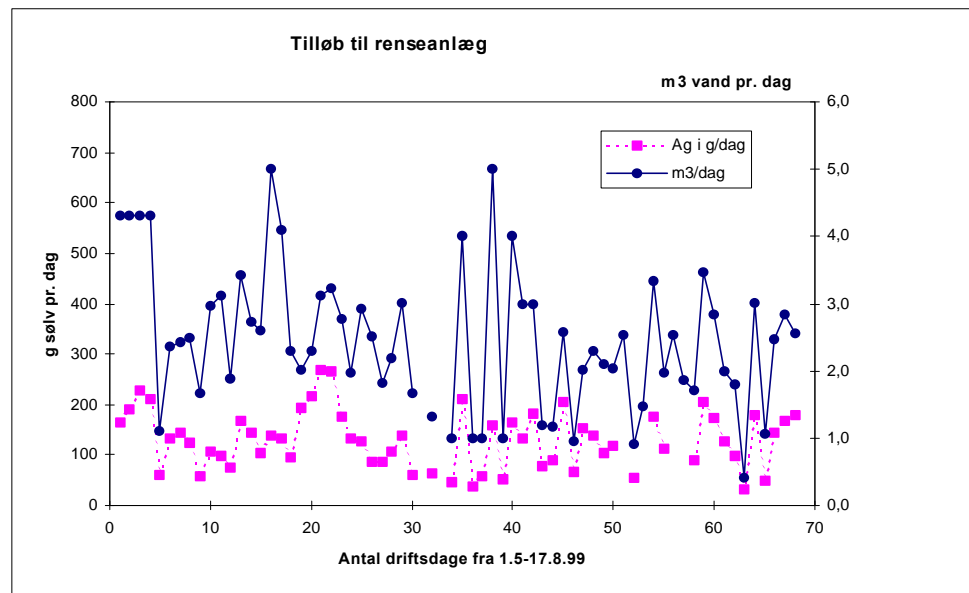


Fig.5.1: Daglig vandmængde og sølv mængde angivet i tilløb til renselanlæg for perioden 01.05-17.08.1999.

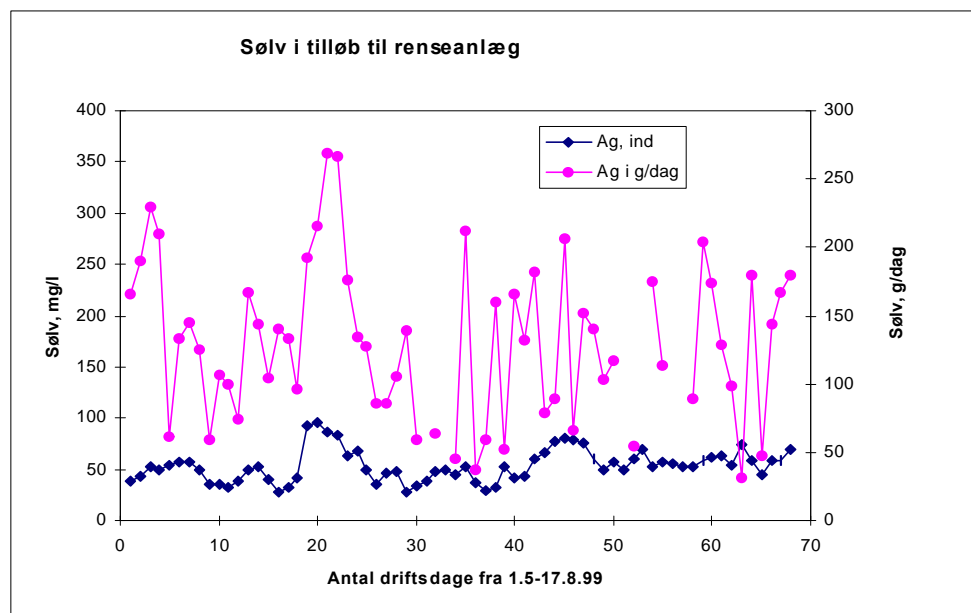


Fig. 5.2: Daglig sølvkoncentration og sølv mængde angivet i tilløb til renselanlæg for perioden 01.05-17.08.1999.

Vandmængden svinger fra 0,3 til 5,0 m<sup>3</sup>/dag. I hele perioden er der behandlet 168 m<sup>3</sup> svarende til 2,4 m<sup>3</sup>/dag i gennemsnit.

Sølvkoncentrationen i tilløbet er nogenlunde stabil. Den svinger fra 28 til 80 mg/l med en gennemsnitsværdi for hele perioden på 35 mg/l.

Sølv mængden i tilløbet svinger fra 30 til 270 g/dag. I hele perioden er der tilført 5917 g sølv svarende til 85 g/dag i gennemsnit.

SRP-doseringen har varieret fra 11,0 til 12,5 g SRP pr. g sølv. Det svarer til et samlet forbrug i hele perioden på ca. 70 kg. Det har ligesom ved vores forsøg været nødvendigt at dosere lidt mere SRP end opgivet af Fuji Hunt (8,3 g SRP pr. g sølv) for at opnå en tilstrækkelig effektiv udfældning af sølv.

Forbruget af svovlsyre har i hele perioden været så beskeden som 8,3 kg 44% svovlsyre svarende til 50 g pr. m<sup>3</sup> spildevand.

Erfaringer med posefilter og filterpatroner viser, at der skal tømmes filterposer efter behandling af 30-60 m<sup>3</sup> vand afhængig af vandets sølvindhold og det sluttryk, man vælger at skifte ved. Filterposerne indeholder ved tømmingen slam af mudderagtig konsistens med ca. 15% tørstof. Slammet lufttøres, før det sendes til oparbejdning.

Filterpatroner i patronfilter I skal typisk udskiftes efter rensning af 20-25 m<sup>3</sup> spildevand. Her er det nødvendigt at udskifte alle 14 patroner, når trykket bliver uacceptabelt højt. Patronerne i patronfilter II er langt mindre belastet med slampartikler, og de har kørt i et halvt år uden udskiftning.

Ser vi på kvaliteten af det rensede vand, så fremgår sølvkoncentrationen og pH-værdien af fig.5.3 og fig.5.4.

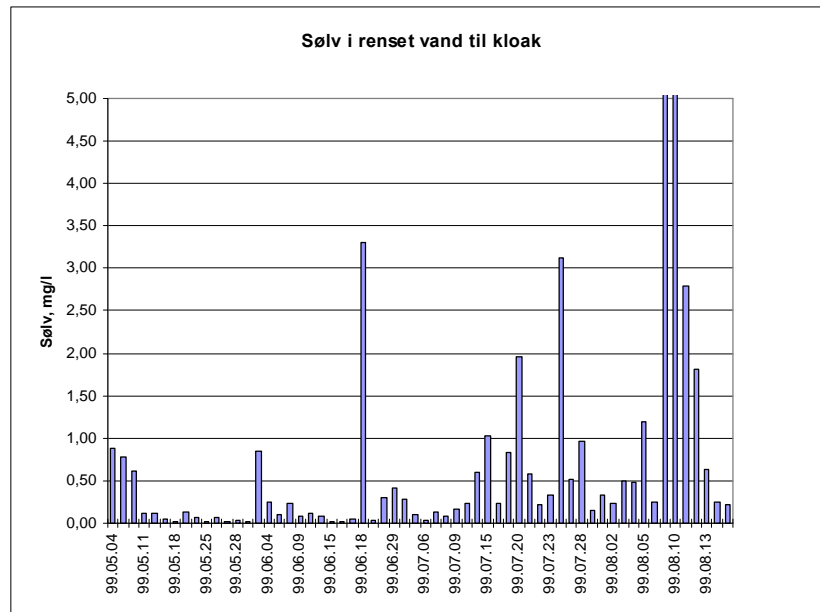


Fig.5.3: Sølvkoncentration (mg/l) i stikprøver af det rensede spildevand ved udløb til kloak i perioden 01.05-17.08.1999.

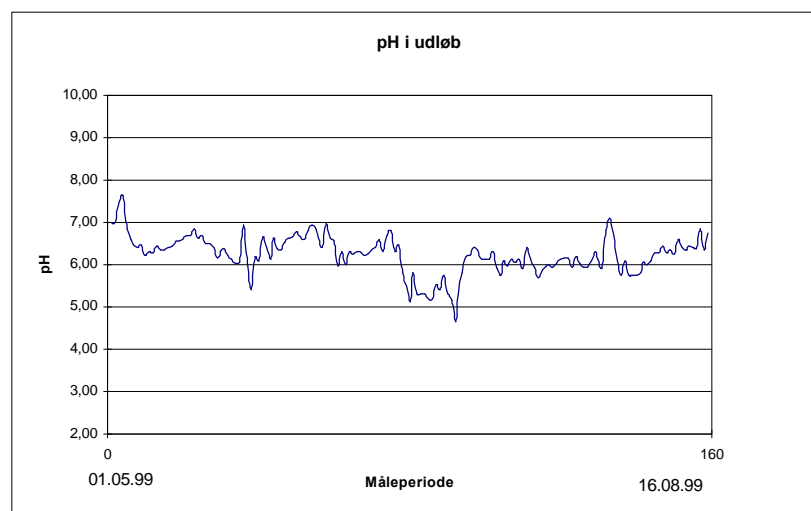


Fig.5.4: pH-registrering i udløbet fra rensesanlægget for perioden 01.05-17.08.1999.

## 5.2 Sammenfatning af driftserfaringer

Der har i perioder været indkøringsproblemer med anlægget, så man ikke har opnået den optimale renseseffektivitet, men det mener CEWE COLOR i dag efterhånden at have kontrol over. Der er gennemført en række mindre justeringer af driftsrutinerne. Sammenholdt med øget kendskab til anlæggets opbygning - herunder de særlig problematiske processer - har man i dag fuld kontrol og forståelse for, hvordan man opnår det mest optimale resultat, både renseteknisk og driftsmæssigt.

Det bedste resultat opnås, når anlægget ikke presses for hårdt. Kører man med flow på 0,6 til 0,8 m<sup>3</sup>/i stedet for de maximale 1,2 m<sup>3</sup>/h falder trykket i hele systemet. Patronfiltre og filterposer kan såklare 60 m<sup>3</sup> vand, og der opnås en bedre og mere stabil renseseffekt for sølv.

Renseeffektiviteten har været meget svingende i indkøringsperioden. Sølvkoncentrationen har i 75% af tiden ligget under 0,5 mg/l - mange dage endda betydelig lavere. I 1993 var den totale årlige sølvudledning ca. 10 kg. I dag er den reduceret til 0,8 kg/år svarende til en reduktion på 92%.

Anlægget giver tilsyneladende ikke helt så god renseseffekt for sølv, som vi opnåede på forsøgsanlægget. Dette forhold skyldes nok flere faktorer.

På forsøgsanlægget blev der doseret SRP til alt spildevandet sammen med en vis mængde returslam. Her doseres umiddelbart kun SRP 40% af vandet, som så senere efter fældning og flokkulering blandes med de resterende 60% af vandet. Returslammet doseres imidlertid til alt spildevandet. Ved vore forsøg fandt vi ud af, at man opnåede en klar forbedret udfældning af sølv, når vi efterdoserede lidt SRP i arbejdstanken. Her anvendes ingen efterdosering, og man har heller ikke en egentlig arbejdstank. Separationstanken er det, der kommer nærmest det, som vi kalder en arbejdstank, men funktionen er nu langt fra det samme.

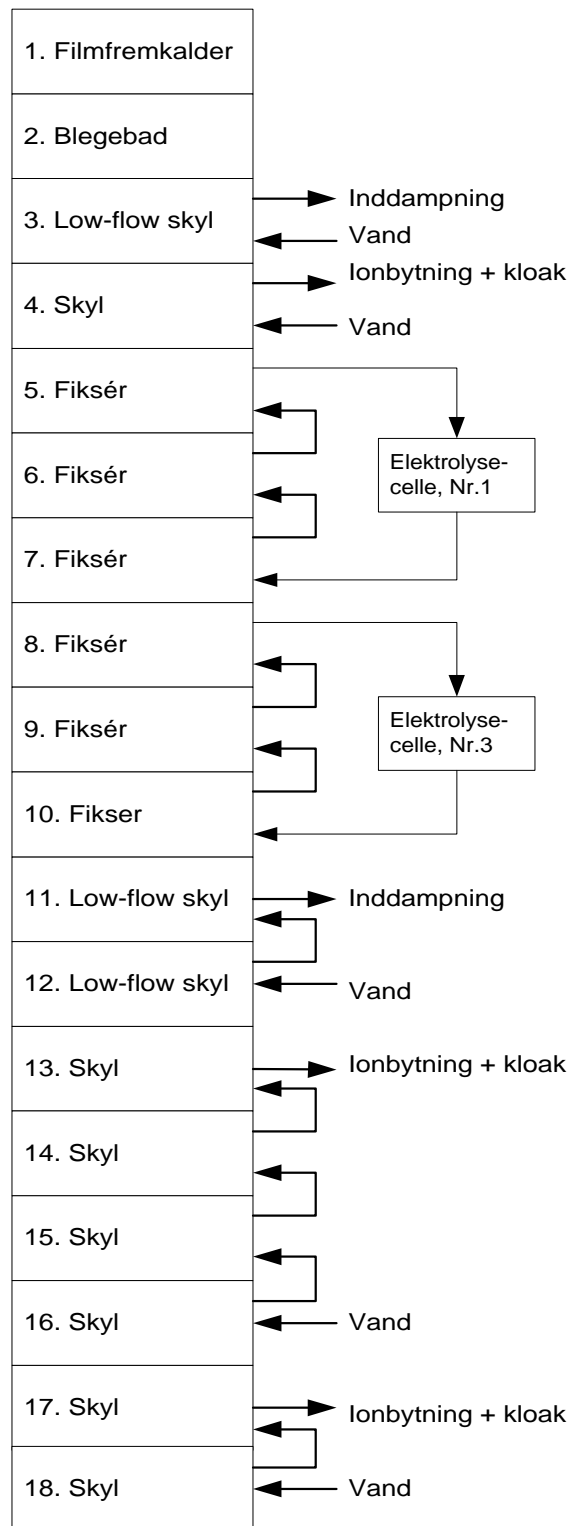
Det ser ud til, at forbruget af SRP både hænger sammen med doseringsmetoden (som nævnt ovenfor) og spildevandets indhold af jern. Fotografisk spildevand med blegefiksér indeholder store mængder jern, som også forbruger SRP ved fældningsprocessen. Efter observationsperiodens afslutning er CEWE COLOR stort set stoppet med at bruge blegefiksér, og det har herefter været muligt at reducere SRP-doseringen fra ca. 12 g pr. g sølv til 9 g uden ned-sat renseseffektivitet. Det har ikke været muligt tidligere.

Med hensyn til vandforbruget er CEWE COLOR dog nået meget langt, idet vandforbruget til fremkaldelse af film og billeder er blevet reduceret betydeligt. Før projektet startede i 1993 var vandforbruget til filmfremkaldelse 0,87 liter pr. meter film. I dag er forbruget nede på 0,35 l/m svarende til en vandbesparelse på 60%. Tilsvarende var vandforbruget til fremkaldelse af billeder tidligere 3,6 liter pr. m<sup>2</sup> papir. I dag er det 1,8 l/m<sup>2</sup>, hvilket svarer til en vandreduktion på 50%.

Alt i alt kan vi konkludere, at det nye renseanlæg med SRP-fældning af sølv giver en langt mere effektiv rensning af fotografisk spildevand, end hvad der hidtil har været muligt. Anlægget er i øjeblikket det eneste i verden, som benytter SRP-fældning. Kombineret med de øvrige miljøforbedringer og vandbesparende tiltag, som CEWE COLOR har gennemført sideløbende med projektarbejdet, har virksomheden i dag nået et godt samlet resultat. Det er fuldt på højde med de mål, der var sat op, da man gik i gang med dette renere teknologi projekt - på visse punkter endda lidt bedre.

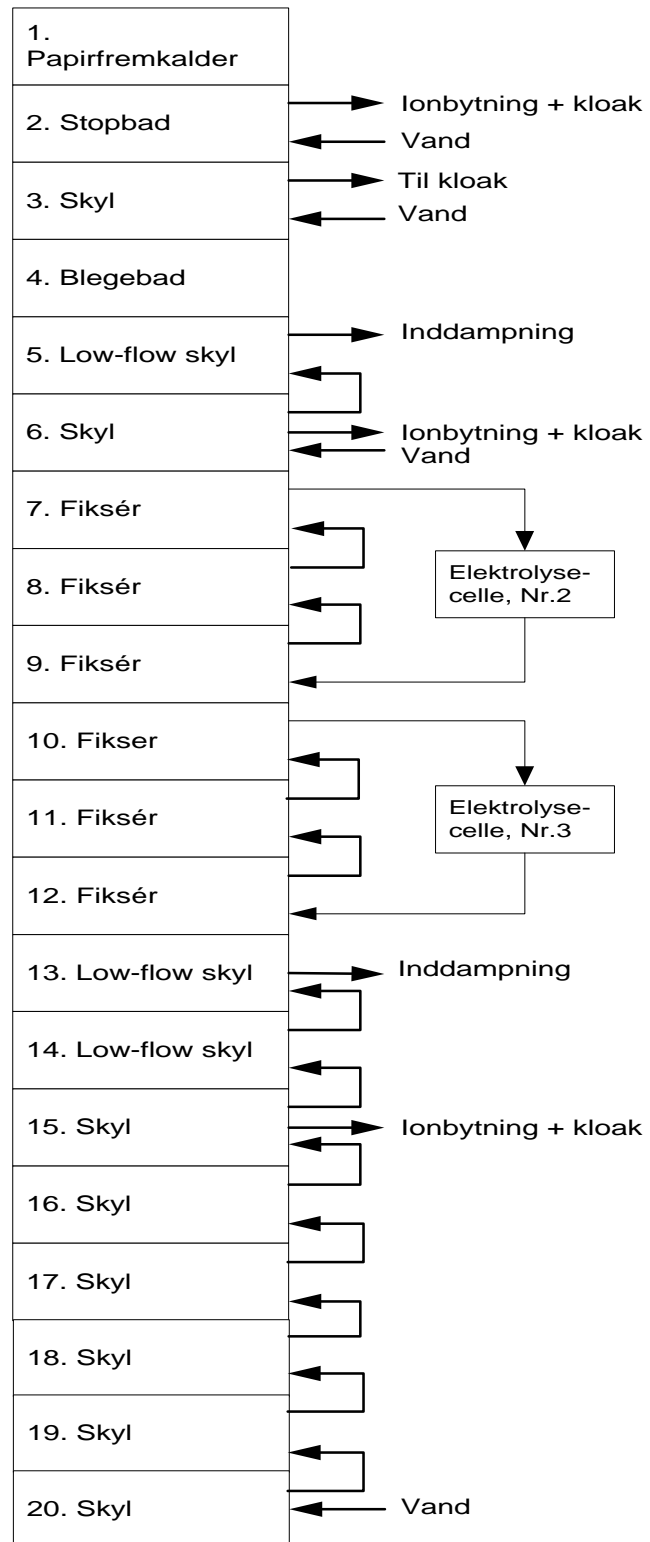


## Filmfremkaldelse hos CEWE COLOR i 1993



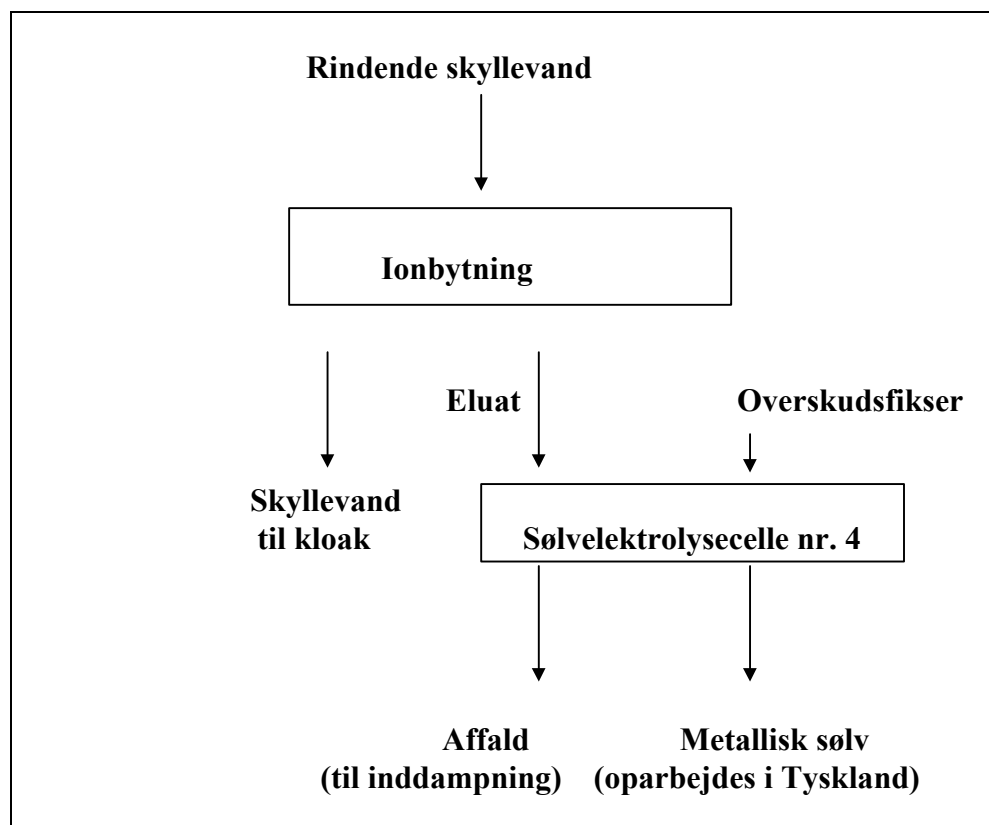
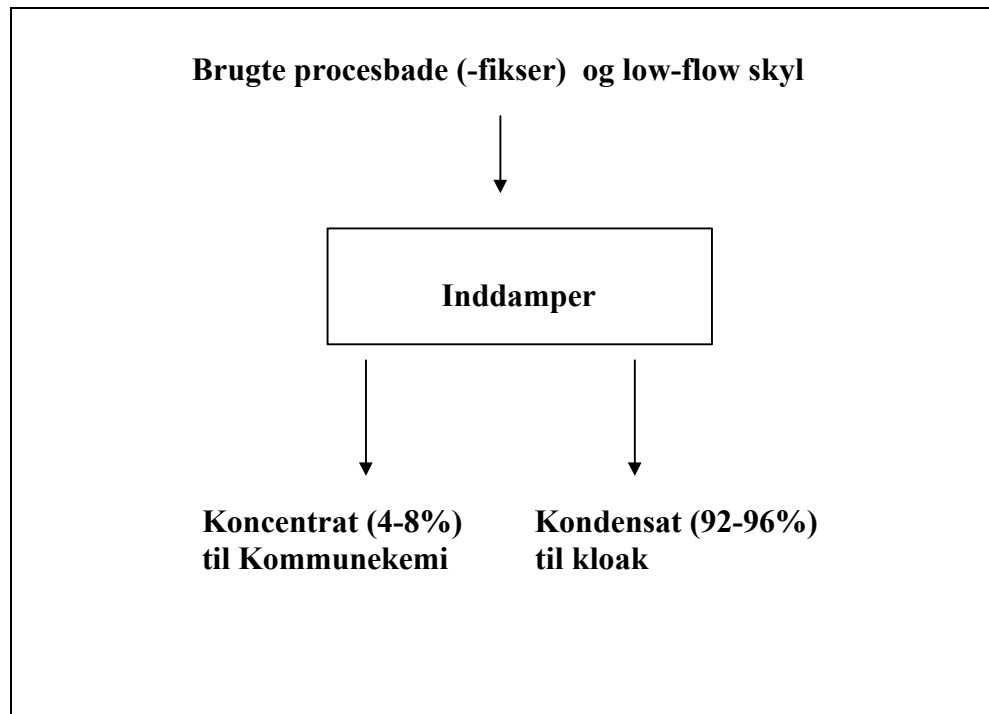
Vandforbrug: 0,87 liter pr. meter film

## Fremkaldelse af billeder hos CEWE COLOR i 1993

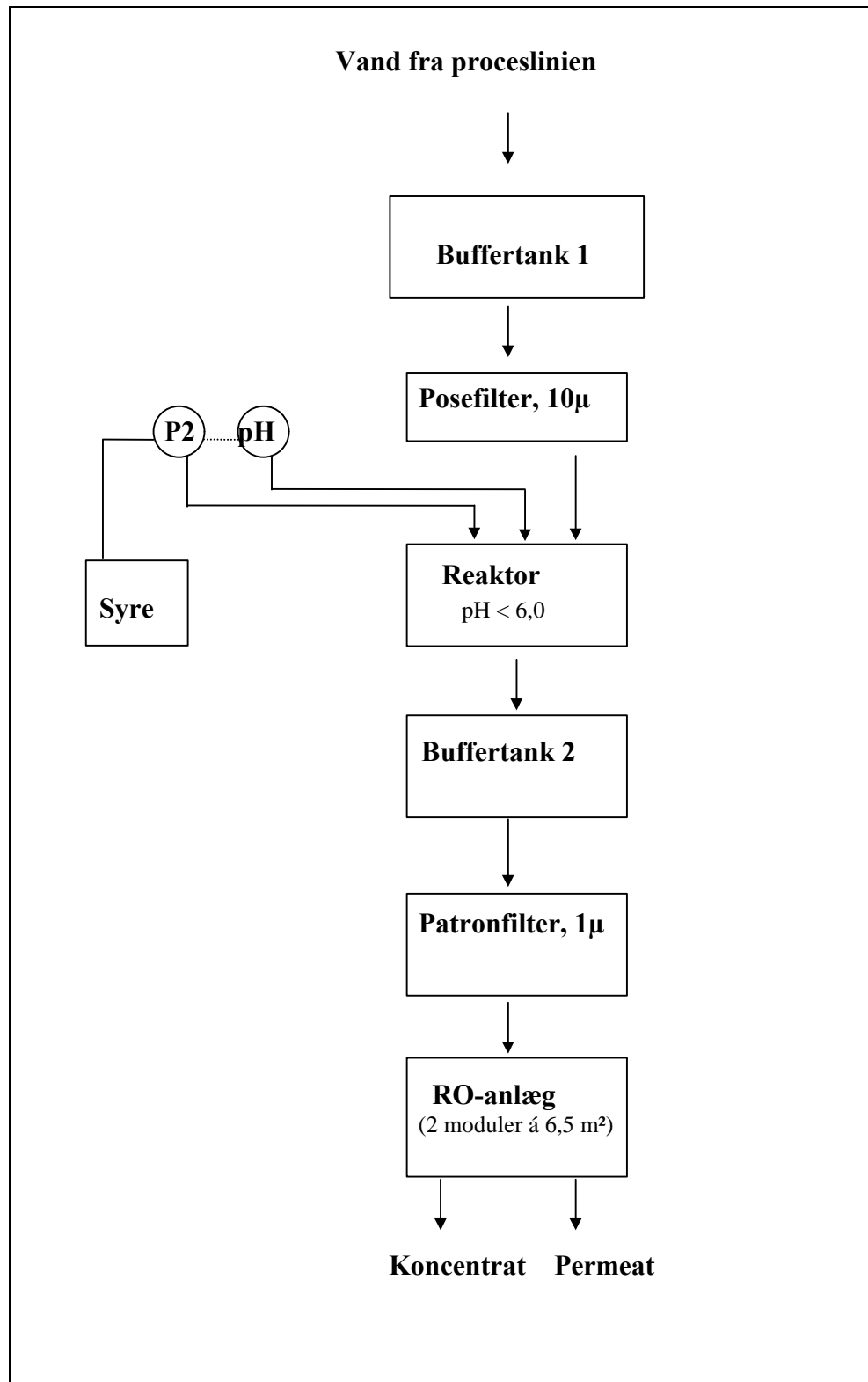


Vandforbrug: 0,36 liter pr. m2 papir

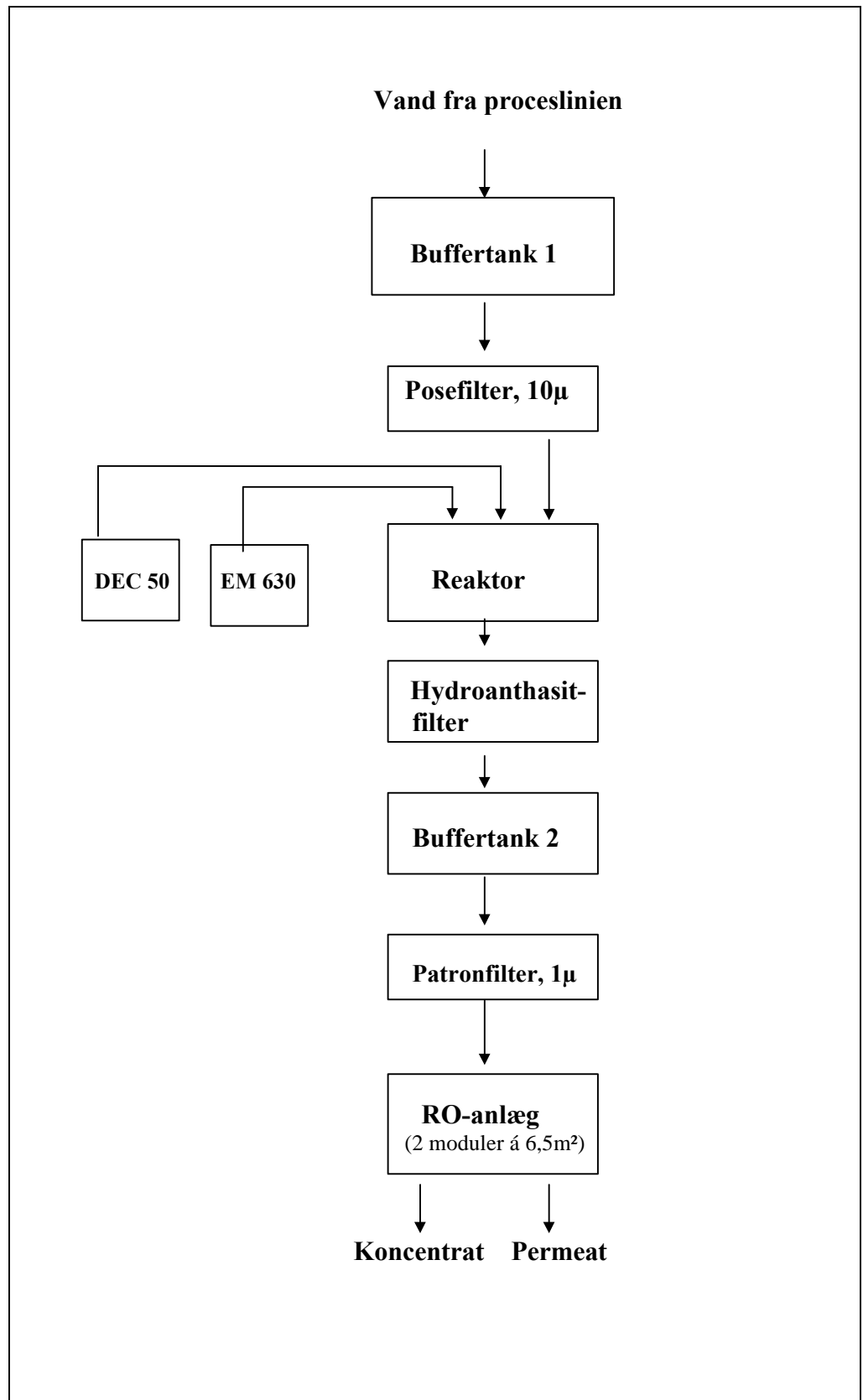
## Spildevandsbehandling hos CEWE COLOR i 1993



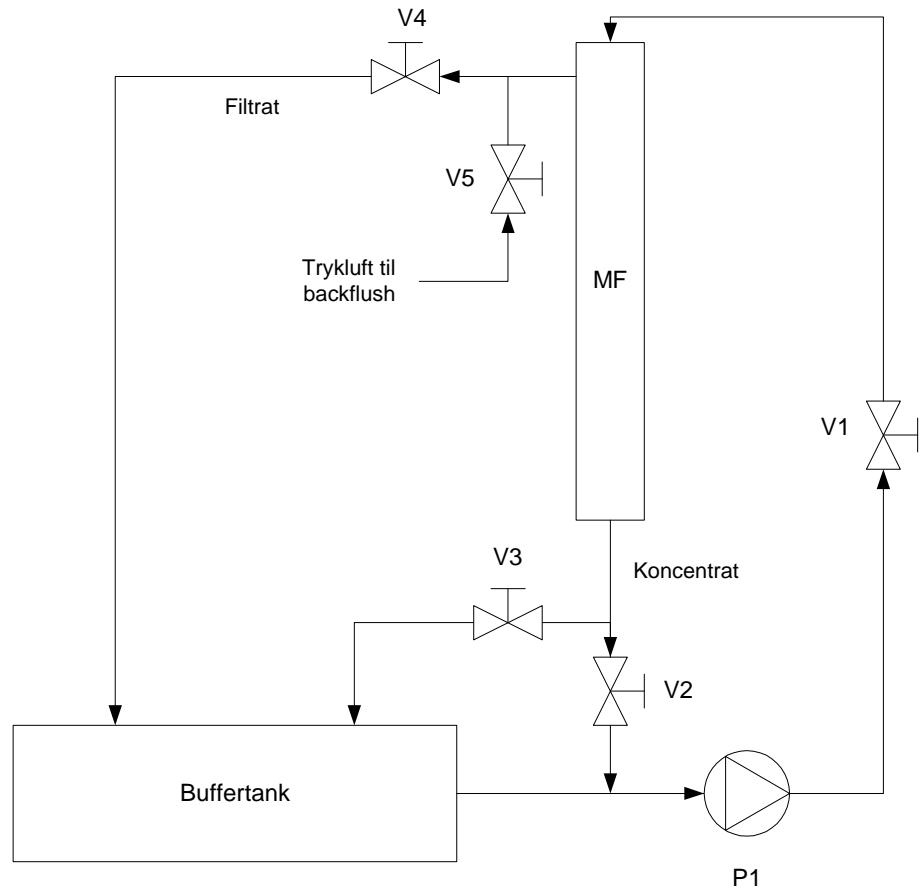
**Forsøgsopstilling for indledende forsøg hos  
CEWE COLOR**



### Forsøgsanlæg med dosering af polymer



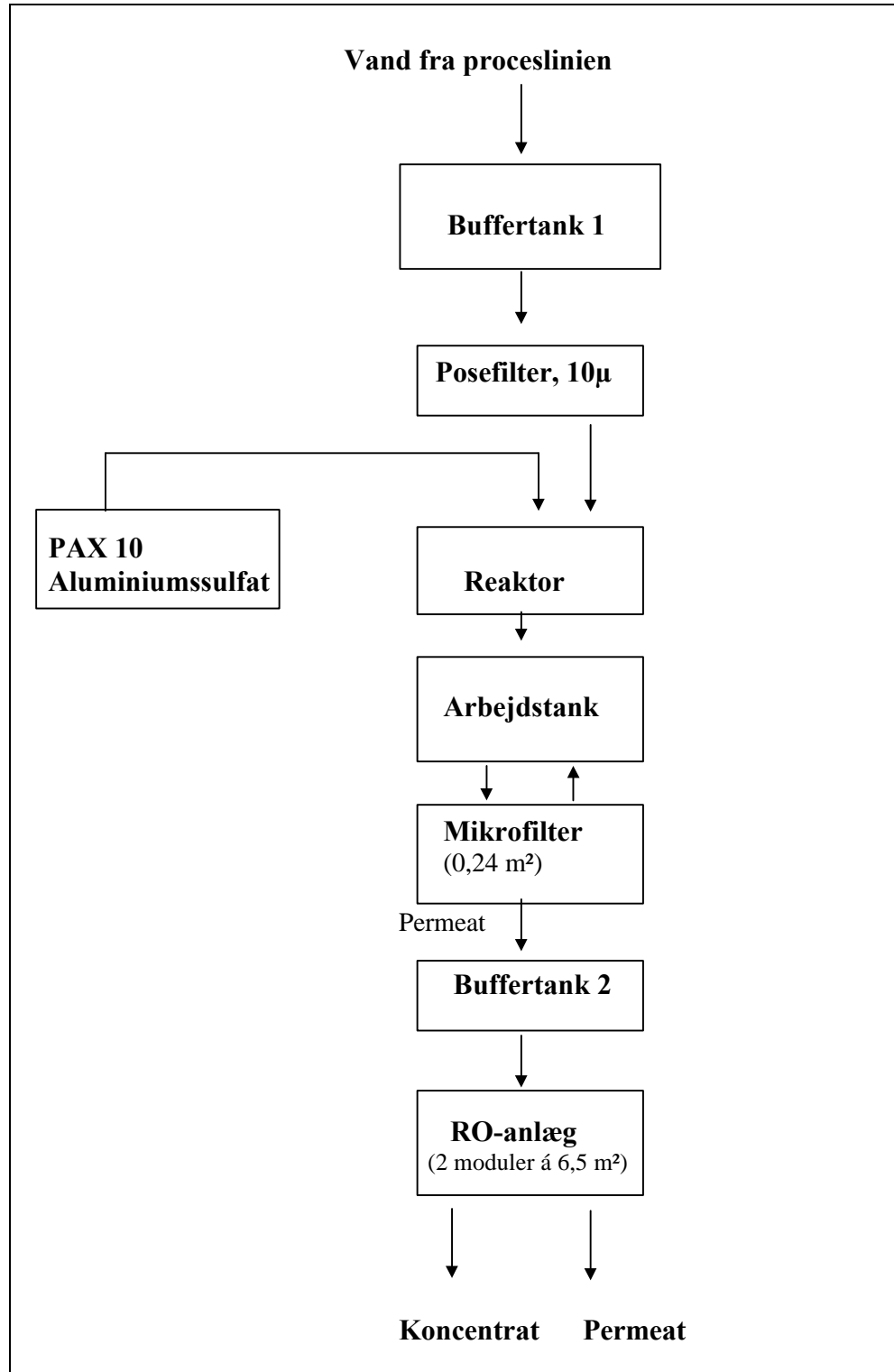
**Mikrofilter lab-anlæg fra Najade**



P1 pumper vandet gennem mikrofiltrerrøret (MF). Filtratet forlader MF via ventilen V4 og kan enten samles op for sig eller føres retur til buffertanken med prøve. Vandet fra buffertanken cirkuleres meget hurtigt gennem MF, og det meste vand forlader MF som koncentrat. Dette koncentrat pumpes dels med rundt igen, mens noget føres retur til buffertanken. Trykket i forskellige positioner måles, og det er afgørende for, hvorledes ventilerne skal stilles.

Ved hjælp af trykluft kan filtrat kortvarigt trykkes i modsat retning (Backflush) for at løsne belægninger på membranen, som er coated på indersiden af et keramisk rør. Den høje hastighed over membraner er også med til at undgå aflejringer på membranens overflade.

## Forsøgsopstilling med aluminium flokkulering



**Flokkuleringsforsøg hos CEWE COLOR med aluminium + MF + RO**

Dato	Reaktor			Arbejdstank		Membranfilter				Arbejdstank		Prøve
	pH	Sølv mg/l	Flokmiddel Type	pH	Sølv mg/l	P1 Bar	P2 Bar	Membran Bar	Flow L/h.m <sup>2</sup>	pH	Sølv mg/l	Tid
22.08.94	5,84	0,15	PAX	5,50	0,10	2,90	1,40	0,30	552	7,05	0,02	
23.08.94	5,86	0,16	PAX	5,86	0,56	3,00	1,50	0,52	600	5,92	0,29	10:00
23.08.94	5,82		PAX	4,98		3,00	1,50	0,15	288	5,06		15:40
24.08.94	5,94	5,72	PAX	5,00	2,25	3,00	1,50	0,50	456	5,78	0,47	08:10
24.08.94	5,72		PAX	5,02		3,00	1,50	0,10	240	4,96		09:50
25.08.94	5,94	0,48	PAX	4,45	2,49	3,00	1,50	0,15	312	4,38	1,27	11:05
29.08.94	5,99		PAX			3,00	1,50	0,10	264	2,27		10:25
02.09.94	5,87		AlSO4	3,93		3,00	1,50	0,10	120	3,93		10:50
12.09.94	5,79		AlSO4	5,53		3,00	1,30	1,70	1080	5,38		09:30
12.09.94	5,80		AlSO4	5,54		2,90	1,20	1,40	1200	5,55		10:30
12.09.94	5,57		AlSO4	5,56		2,90	1,20	1,35	960	5,57		11:30
12.09.94	5,60		AlSO4	5,56		2,90	1,20	1,30	1320	5,56		12:30
12.09.94	5,70		AlSO4	5,55		2,90	1,20	1,20	1080	5,75		13:30
12.09.94			AlSO4			2,90	1,20	1,05	840			15:30
13.09.94	6,05		AlSO4	5,79		3,00	1,25	1,25	960	5,75		07:45
13.09.94	5,60		AlSO4	5,72		2,90	1,20	1,05	960	5,68		10:45
13.09.94	5,70		AlSO4	5,65		2,90	1,20	1,05	960	5,67		12:50
13.09.94	5,63		AlSO4	5,85		3,00	1,25	0,85	960	5,63		14:00
13.09.94	5,73		AlSO4	5,74		2,90	1,25	1,00	960	5,84		15:25
14.09.94	5,76		AlSO4	5,74		3,15	1,25	1,10	960	5,75		07:30
14.09.94	5,71		AlSO4	5,74		3,00	1,25	0,95	960	5,75		08:35
14.09.94	5,73		AlSO4	5,77		3,00	1,25	1,00	960	5,74		09:30
14.09.94	5,67		AlSO4	5,68		3,00	1,25	0,95	840	5,73		11:00
14.09.94	5,72		AlSO4	5,71		3,00	1,25	0,95	840	5,75		12:00
14.09.94	5,83		AlSO4	5,83		3,00	1,25	0,90	840	5,83		13:50
15.09.94	5,77		AlSO4	5,82		2,90	1,20	0,90	720	5,82		09:00
15.09.94	5,77		AlSO4	5,78		3,00	1,25	0,80	720	5,80		10:15
15.09.94	5,80		AlSO4	5,78		2,90	1,20	0,70	720	5,78		11:10

Forsøg med MF i Najade forsøgsanlæg hos CEWE COLOR. 1. periode med PAX: 22.08-29.08.94.

2. periode med aluminiumsulfat: 02.09-13.09.94

Dato	Tilløb		Permeat		Diverse tryk (bar)				Udløb	Permeat
	pH	Ag, mg/l	pH	Ag, mg/l	Filter, in	Filter, out	RO, in	RO, out	L/h	L/h
23.08.94	6,83	2,67	5,52	0,00	2,00	1,90	19,00	18,00	200	290
23.08.94	4,94		5,72		2,00	1,90	19,50	18,00	200	290
24.08.94	4,76	0,93	5,92	0,03	2,00	1,95	19,80	18,00	200	220
25.08.94	4,92	1,51	4,52	0,25	2,00	1,95	19,80	17,90	200	190
29.08.94	5,19		2,71		2,00	1,92	20,10	18,50	200	200
02.09.94		2,78	1,51		2,00	1,98	20,00	18,30	200	200
13.09.94					2,00	1,90	19,00	17,00	200	500
13.09.94					2,00	1,90	16,00	13,00	100	400
14.09.94					2,00	1,90	16,10	12,90	100	340
15.09.94					2,00	1,90	15,10	12,10	100	300
15.09.94					2,00	1,90	14,90	11,70	100	310

Dato	µS	Start	Slut	Vandur 1	Vandur 2	Prøve	Bemærk
		Tid	Tid	Permeat, m <sup>3</sup>	Tilløb, l/h	Tid	
23.08.94	120,00	08:45	17:15			10:00	PAX
23.08.94	130,00	08:45	17:15	67,49	155	15:40	PAX
24.08.94	35,00	08:00	17:15	67,77	155	13:00	PAX
25.08.94	40,00	07:45	14:15	67,90	156	11:05	PAX
29.08.94	1000,00	08:00	15:00	68,04	156	10:25	PAX
02.09.94	1000,00	08:00	13:30	68,17	156	10:50	AlSO4
13.09.94	159,00					10:00	AlSO4
13.09.94	160,00			69,87	159	14:00	AlSO4
14.09.94	160,00			70,46	160	11:00	AlSO4
15.09.94	160,00			71,44	162	10:30	AlSO4
15.09.94	155,00			72,10	163	12:30	AlSO4

RO-forsøg på MF-vand fra Najade anlæg i perioden 22.08-02.09.94 samt 12.09-15.09.94.



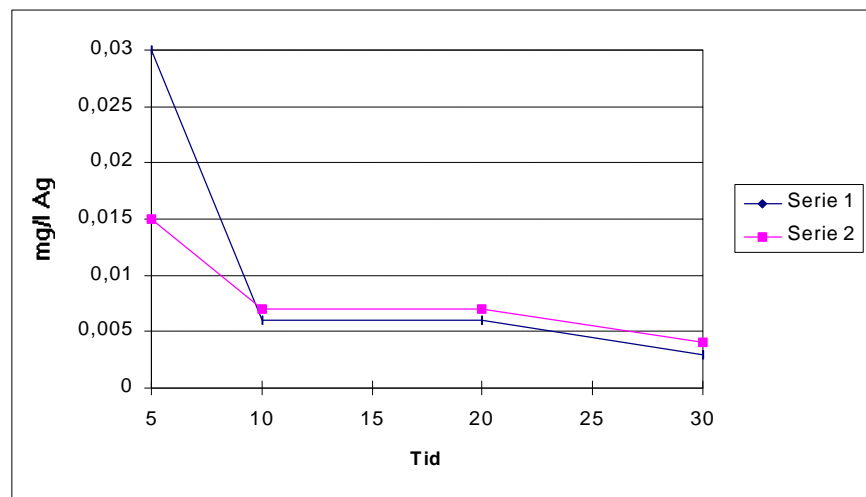
# 6 Laboratorieforsøg med SRP

Disse forsøg er udført på frisk spildevand fra CEWE COLOR tilsat blegefikser, som normalt gør spildevandet vanskeligere at rense. Formålet har været at finde frem til de optimale fædningensbetingelser med hensyn til pH, SRP-dosering, slamdosering og reaktionstid.

Fuji Hunt anbefaler en pH-værdi på ca. 5,6 og en SRP-dosering på 8,3 g SRP pr. g søv. Tilsætning af "gammelt" SRP-slam ved fædningen er vigtigt for at opnå et godt resultat. Man burde ifølge Fuji Hunt kunne komme ned på et restindhold af søv (opløst søv) efter fædningen på 0,1 mg/l. Ved forsøgene anvendes som udgangspunkt to forskellige søvkoncentrationer, nemlig 50 og 200 mg/l.

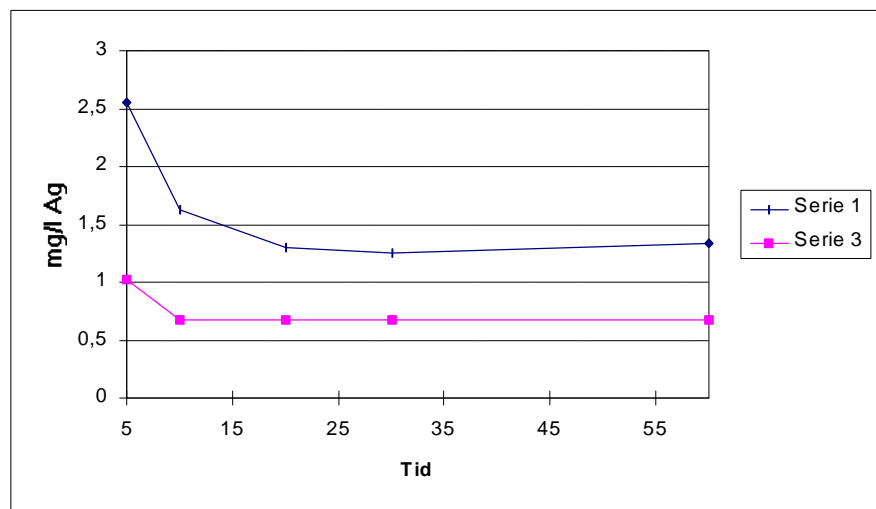
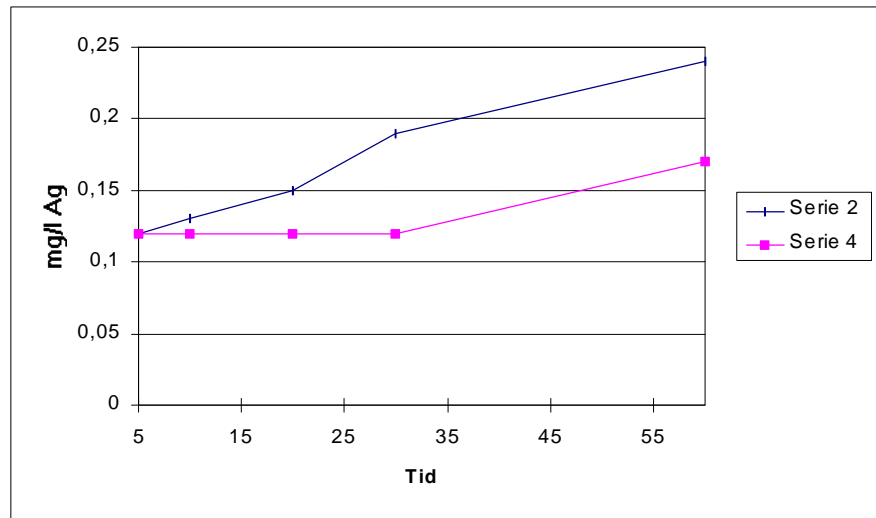
## 6.1 Forsøgsrække 1:

Her undersøges sammenhængen mellem restindhold af søv (opløst Ag) og reaktionstiden. Der er tilsat 37,2 g SRP pr. g søv ved pH = 7,4. Startkoncentration af søv var på 50 mg/l.



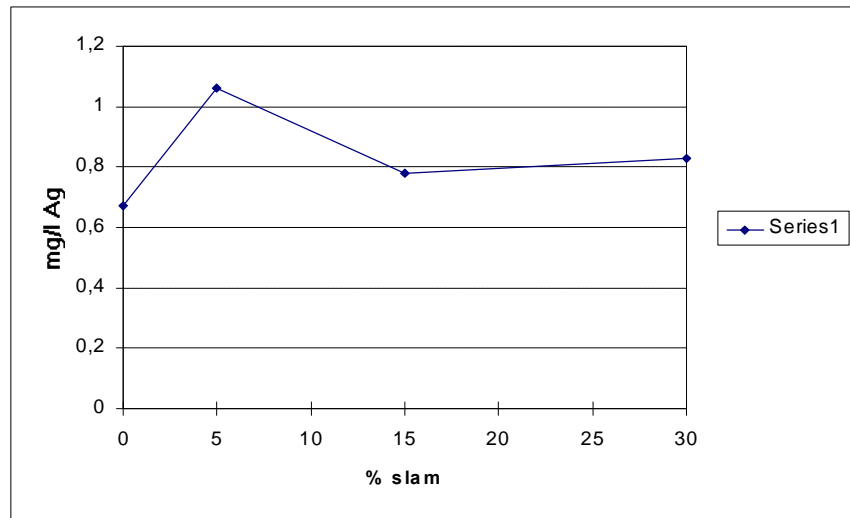
## 6.2 Forsøgsrække 2:

Her undersøges sammenhængen mellem restindhold af sølv (opløst Ag) og reaktionstiden. Der er tilsat 8,3 g SRP pr. g sølv ved pH = 5,7. Startkoncentration af sølv var påhenholdsvis 50 mg/l. (serie 2 og 4) og 200 mg/l (serie 1 og 3).

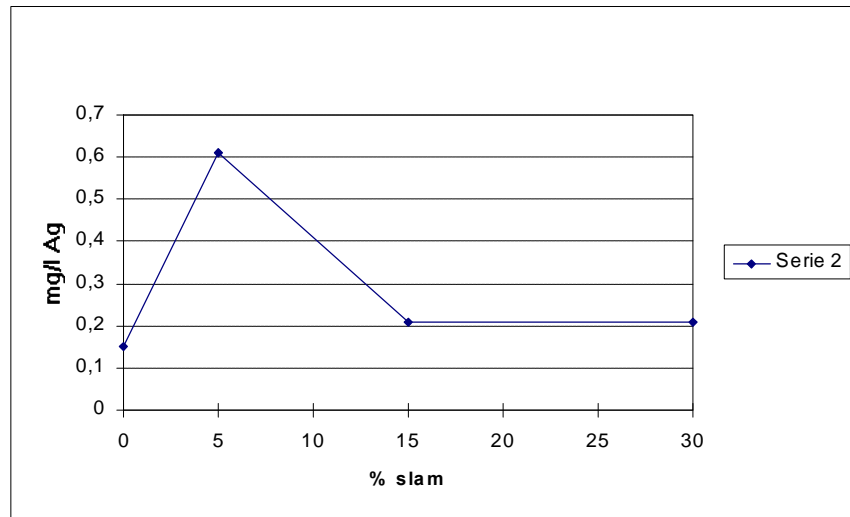


### 6.3 Forsøgsrække 3:

Her undersøges sammenhængen mellem restindhold af sølv (opløst Ag) og slamdosering. Der er tilsat 8,3 g SRP pr. g sølv ved pH = 5,7 og reaktionstiden er 20 minutter. Startkoncentration af sølv var påhenholdsvis 200 mg/l. (serie 1) og 50 mg/l (serie 2).



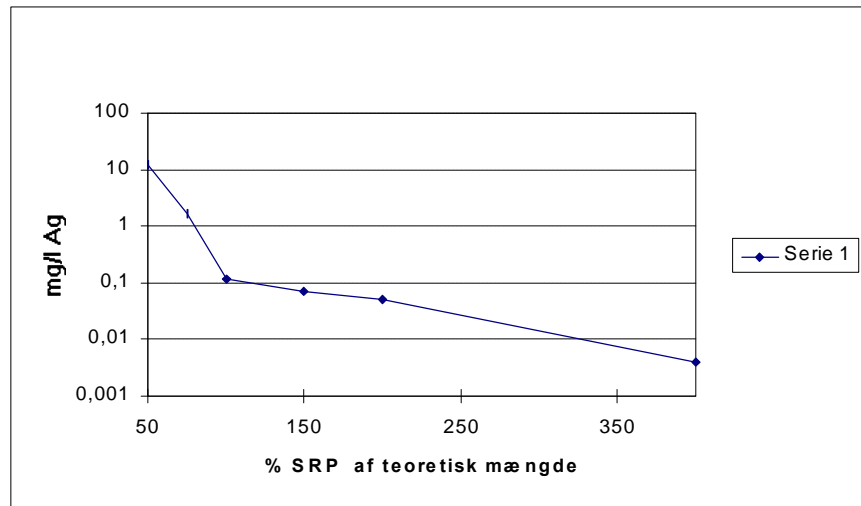
Serie 1: Startkoncentration af sølv = 200 mg/l



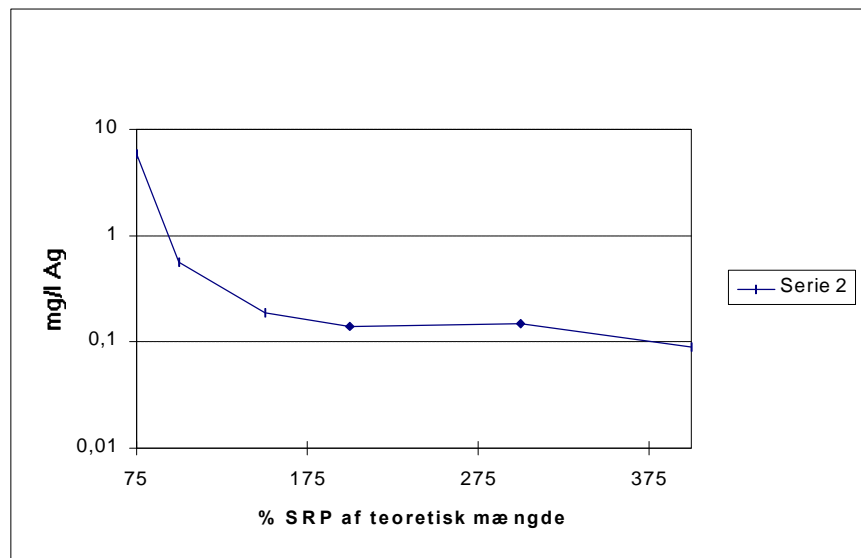
Serie 2: Startkoncentration af sølv = 50 mg/l

## 6.4 Forsøgsrække 4:

Her undersøges sammenhængen mellem restindhold af sølv (opløst Ag) og SRP-dosering. Der er tilsat 8,3 g SRP pr. g sølv ved pH = 5,6 og reaktionstiden er 20 minutter.



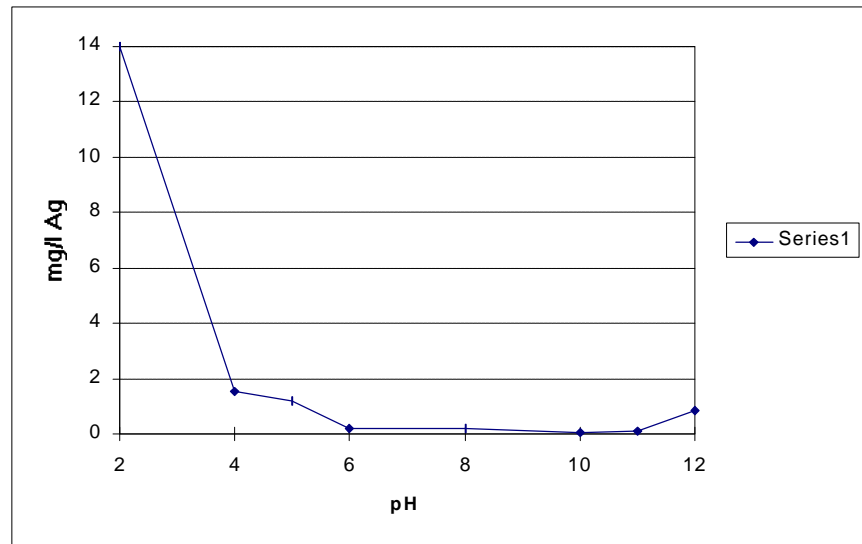
Serie 1: Startkoncentration af sølv = 50 mg/l, slamdosering: ingen



Serie 2: Startkoncentration af sølv = 200 mg/l, slamdosering = 15%

## 6.5 Forsøgsserie 5:

Her undersøges sammenhængen mellem restindhold af sølv (opløst Ag) og pH. Der er tilsat 8,3 g SRP pr. g sølv og 15% slam. Reaktionsiden er 20 minutter.



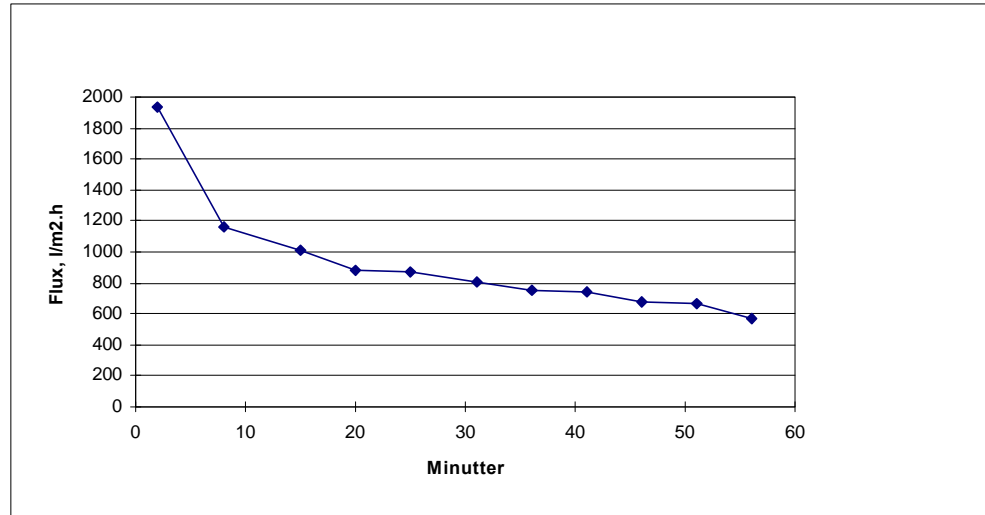
## 6.6 Konklusion

Ved de aktuelle forsøg har vi konstateret, at det er muligt at optimere såvel reaktionstid, SRP-dosering, slamdosering og pH.

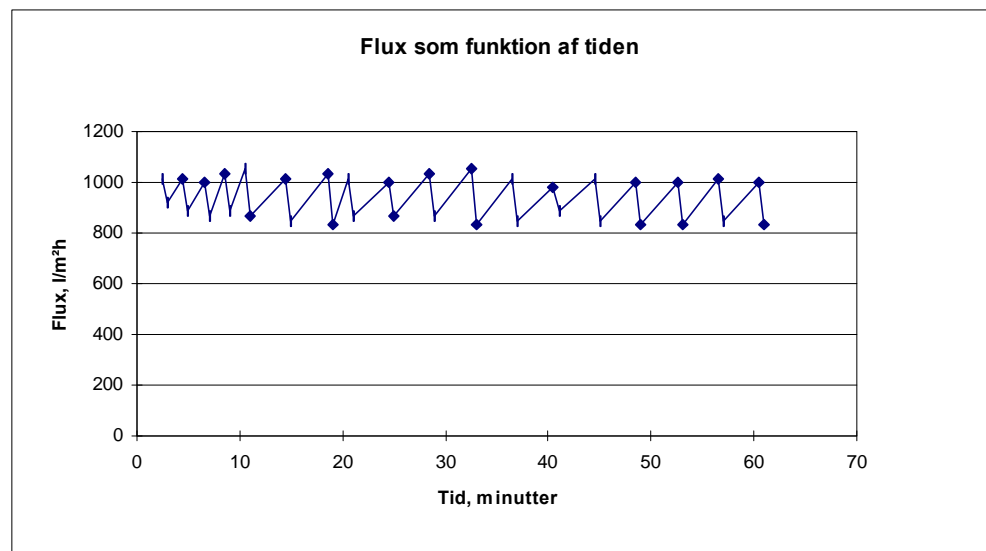
Vi konstaterer, at de bedste resultater kan opnås ved

- Mindst 20 minutters reaktionstid
- pH = 6-8
- Dosering af SRP på mindst 8,3 g pr. g sølv (svarende til den teoretiske)
- Ingen yderligere slamdosering nødvendig

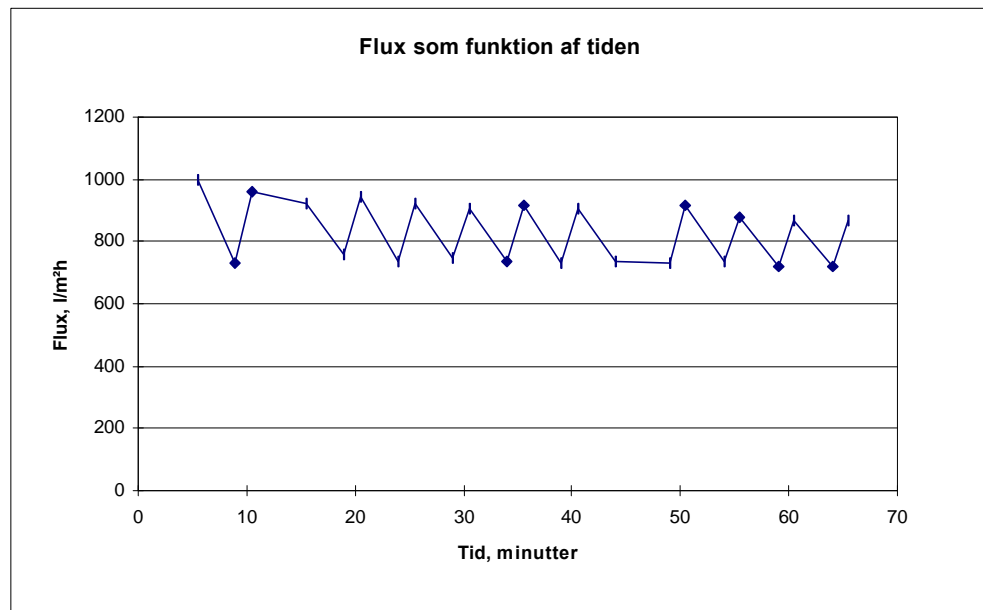
## Forsøg med Najade pilot MF hos CEWE COLOR



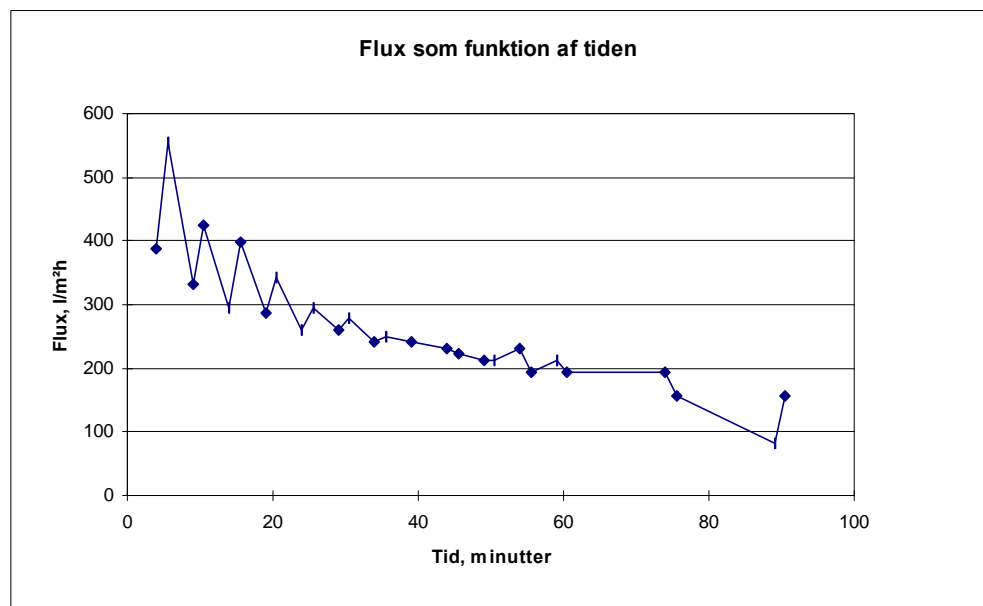
Forsøg 1: Batchforsøg med 25 liter blegefikserholdigt spildevand ( $Ag=50$  mg/l). Dosering af teoretisk mængde SRP (8,3 g/gAg). Ingen backflush.



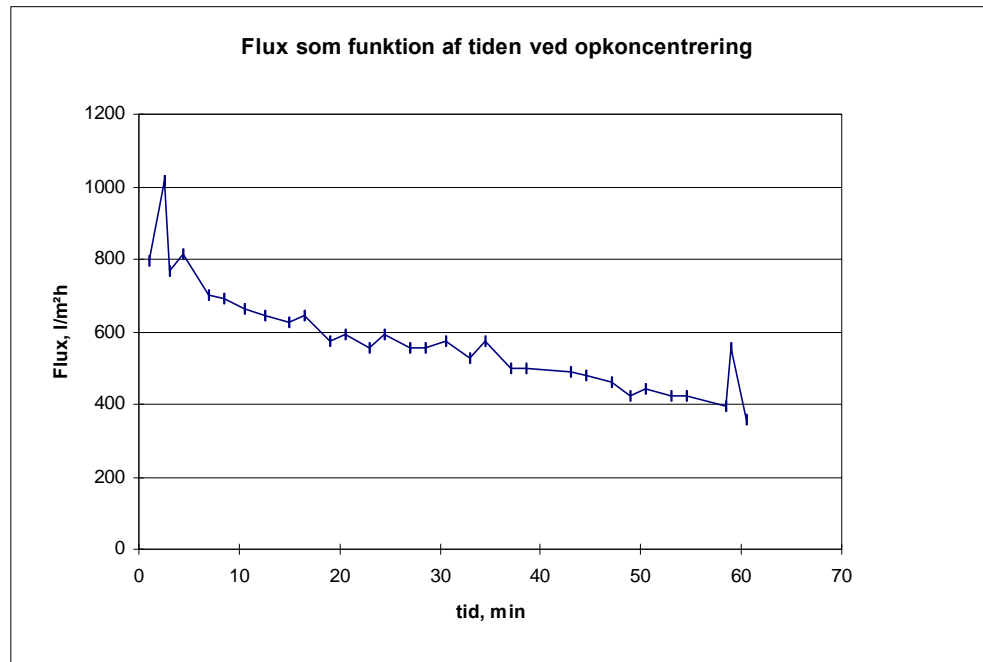
Forsøg 2: Batchforsøg med 25 liter blegefikserholdigt spildevand ( $Ag=50$  mg/l). Dosering af teoretisk mængde SRP (8,3 g/gAg). Backflush hvert andet minut. Samme MF som i forsøg 1 uden mellemliggende rensning af membraner.



*Forsøg 3: Batchforsøg med 25 liter blegefikserholdigt spildevand ( $A_g=50$  mg/l). Dosering af teoretisk mængde SRP (8,3 g/g $A_g$ ). Backflush hvert 5. minut. Samme MF som i forsøg 1 og 2 uden mellemliggende rensning af membraner.*

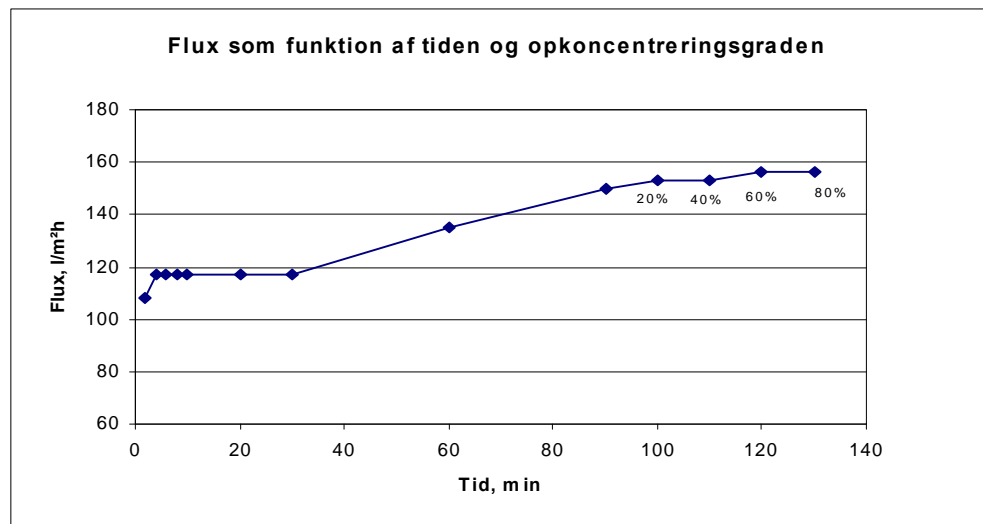


*Forsøg 4: Batchforsøg med 25 liter blegefikserholdigt spildevand ( $A_g=50$  mg/l). Dosering af teoretisk mængde SRP (8,3 g/g $A_g$ ). Backflush hvert 5. minut. Permeatet er ikke ført tilbage til arbejdstanken, hvilket betyder at koncentrationen af slam i arbejdstanken stiger jævnt under forsøget.*



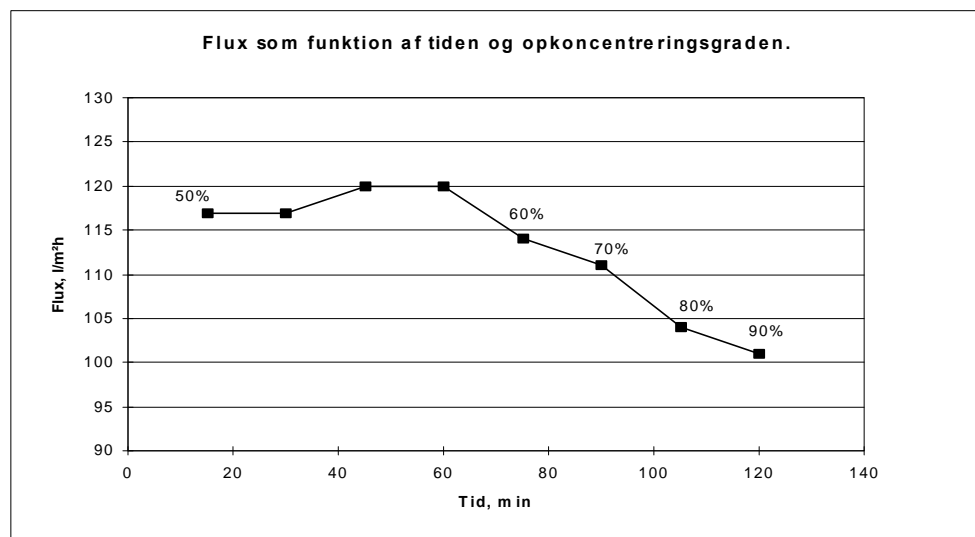
*Forsøg 5: Batchforsøg med 30 liter frisk blegefikserholdigt spildevand ( $Ag=50$  mg/l). Dosering af teoretisk mængde SRP (8,3 g/gAg). Backflush hvert 2. minut. Permeatet er ikke ført tilbage til arbejdstanken, hvilket betyder at koncentrationen af slam i arbejdstanken stiger jævnt under forsøget.*

## Indledende forsøg med X-Flow UF lab-anlæg

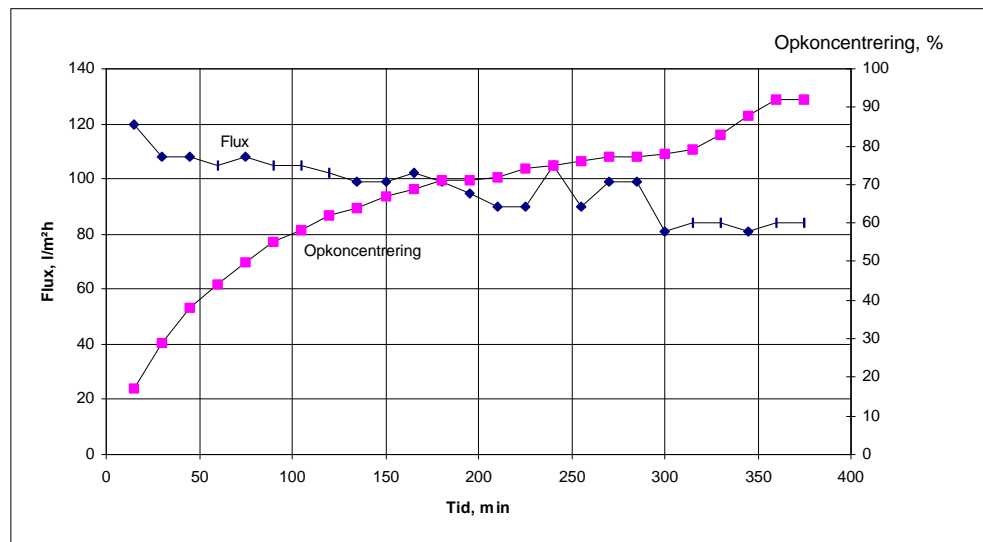


*Forsøg 1: Der er lavet opkoncentreringsforsøg med 5 liter blegfixerholdigt spildevand ( $Ag = 50$  mg/l). Til spildevandet er doseret en teoretisk mængde SRP, hvorefter spildevandet er filtreret på X-flow, MF med PES/PVP membraner. Først er der kørt med tilbageføring af filtratet i ca. 1,5 time, hvorefter væsken er opkoncentreret med en faktor 5 (20% restvolumen), hvorunder filtratet er udtaget som 1-liter fraktioner.*





*Forsøg 2: Opkoncentringsforsøg med blegefikserholdigt spildevand. Koncentratet fra forsøg 1 (80% opkoncentreret) er fortyndet med nyt SRP-fæddet spildevand i forholdet 1 liter koncentrat + 4 liter spildevand med SRP-slam.*



*Forsøg 3: Opkoncentringsforsøg med blegefikserholdigt spildevand fæddet med SRP. Der startes med 25 liter spildevand, og der opnå en opkoncentrering på 92%. Der er anvendt køling, hvorved temperaturen er holdt mellem 24 og 32 °C.*

# 7 Forsøgsrapport fra Union Filtration

## 7.1 Resumé:

Der er foretaget en screening af tre forskellige ultrafiltreringsmembraner til koncentrering af fotografisk spildevand tilsat blegefixér.

En regenereret celluloseacetatmembran (RC) viste sig bedre egnet end polysulfon (PS) og polyethersulfon (PES) med hensyn til fouling/rensningsegenskaber.

Ved et koncentreringsforsøg var det muligt at opkoncentrere opløsningen 10 gange ved et tryk på under 3 bar og med en flux på ca. 100 l/m<sup>2</sup>h. Efter tre timers recirkulation af koncentratet var fluxen faldet svagt, men kunne bringes tilbage til oprindelig værdi ved passende skylning.

Kun RC membranerne udviste acceptabel fouling efter recirkulation og flere gange kemisk skylning, mens PS og PES membranerne var foulede i en grad, der skønnes at ville nedsætte fluxen efter længere tids brug.

Det vil være muligt at dimensionere et anlæg ud fra de opnåede data, mens membranernes levetid kun kan afgøres efter f.eks. 3 mdr's kørsel med pilotanlæg.

## 7.2 Indhold:

1. Baggrund.....	s 2
2. Eksperimentelt.....	s 3
3. Resultater og diskussion.....	s 4
4. Konklusion.....	s 6

11. Sept. 1996

Nils L. Bitsch

## 7.3 Baggrund:

Prøven fra CEWE-COLOR er blegefixér-holdigt spildevand indeholdende søvsalte og andre fotokemikalier. Prøven tilsættes umiddelbart inden filtreringen et kompleksfældningsmiddel og pH-justeres.

3 typer åbne (MW cut-off 50-100.000) ultrafiltreringsmembraner er valgt ud fra betragtninger om overfladeforhold, hydrofilicitet og kemisk stabilitet: Polysulfon, polyethersulfon og regenereret celluloseacetat.

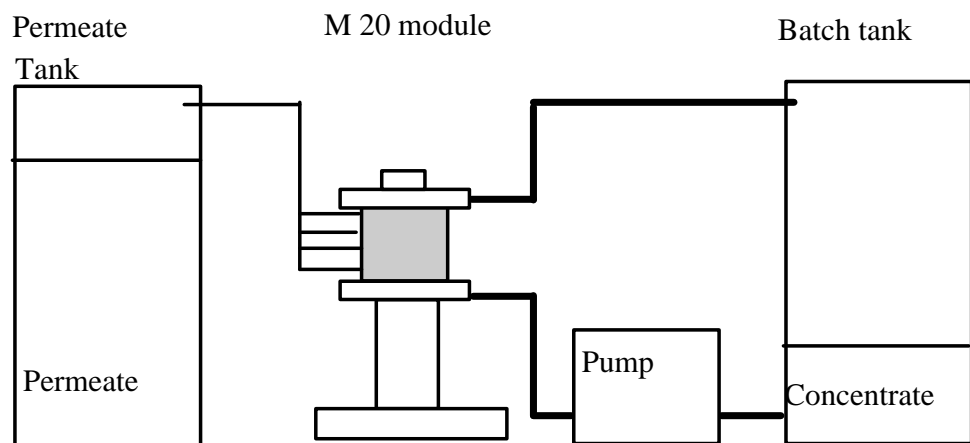
Der har tidligere været udført forsøg med opkoncentrering over X-Flow UF- og MF-membraner hos Miljø Kemi. Flux omkring 100 l/m<sup>2</sup>h er angivet.

## 7.4 Membrantyper

- |                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 1. UF Polysulfon                  | PS PVP100  |
| 2. UF Polyethersulfon             | PES PVP 50 |
| 3. UF Regenereret celluloseacetat | RC 70 PP   |

## 7.5 Eksperimentelt:

Forsøgsopstillingen er skitseret i nedenstående figur.



Figur 1. Skitse af forsøgsopstillingen. Der blev anvendt et M20 plate and frame modul. Flowhastigheden var ca. 480 l/h i M20 modulet. Batchtanken blev fyldt med 50 l prøve. Der blev anvendt 3 x 4 stk UF membraner med forskellige egenskaber både til screeningen og til opkoncentreringen. Hver membran har 0,0185 m<sup>2</sup> membranareal. Temperaturen blev ved termostatering holdt på ca. 22° C.

50 l prøve blev under kraftig omrøring tilsat 207.5 ml kompleksfædningsmiddel, som momentant farvedes rødbrunt ved kontakt med prøven. pH justeredes fra 5.9 til ca. 7.0 med NaOH.

Et screeningsforsøg blev udført med 3 typer UF-membraner og fuld recirkulation af koncentrat og permeat ifølge Union Standard M1.

Derefter udførtes et koncentreringsforsøg med de samme typer membraner efter Union Standard M2 (modificeret).

Herefter recirkuleredes koncentratet i 3 timer for at kontrollere foulingsegenskaberne.

Efter koncentrereringen rensedes membranerne først med 1 % HAC og 2 % NaOH ifølge beskrivelse fra Miljø-Kemi 27.08.96 og derefter med 1 % Ultrasil 10, som er et basisk, detergentholdigt membranskyllmiddel. Bemærk at RC-membranen ikke tåler hyppige eller langvarige rensninger med 2 % NaOH, idet det ikke anbefales at overstige pH 11,5.

## 7.6 Resultater:

### Tryk og trykfald:

På nedenstående kurver ses at tilfredsstillende flux (omkring 100 l/m<sup>2</sup>h) opnået ved 2 Bar for PS/PES membraner og 3 Bar for RC membranen. En lille stigning i trykfaldet fra ca. 1 til ca. 1.8 Bar blev registreret fra forsøgets start til slut.

### Flux:

Screeningsforsøget medførte et væsentligt fald i flux for PS/PES typerne (næsten en halvering fra initialfluxen), men fluxen holdt sig derefter næsten konstant også efter 3 timers recirkulation af 10 gange koncentrat. RC membranen har et mere jævnt forløb fra start til slut, men viser dog en lille nedgang i fluxen efter 3 timers recirkulation ved 90 % koncentreringsgrad.

### Rensning:

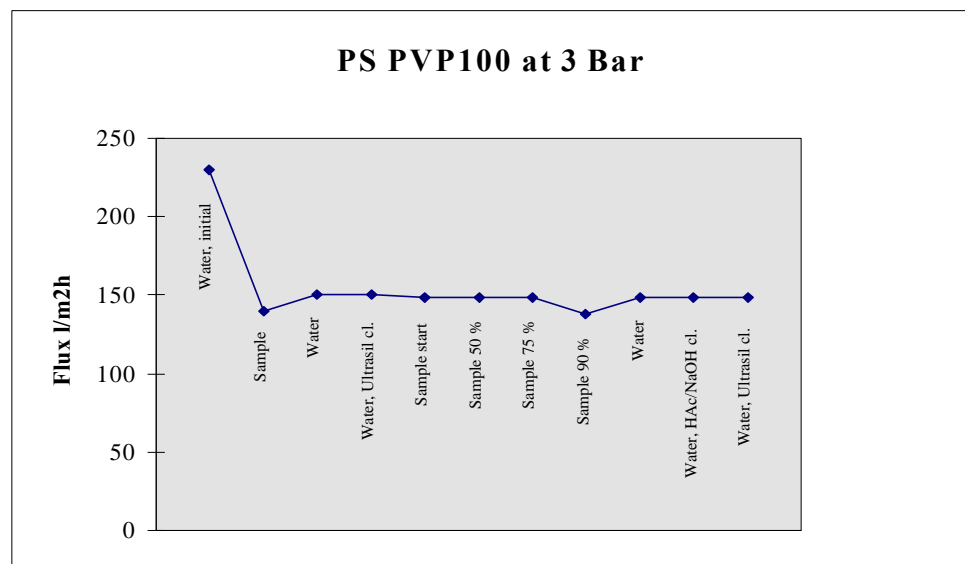
Rensning med 1 % HAc / 2 % NaOH synes effektiv for PS/PES typerne men synes at have mindre effekt for RC typen, hvor 1 % Ultrasil synes mest effektiv.

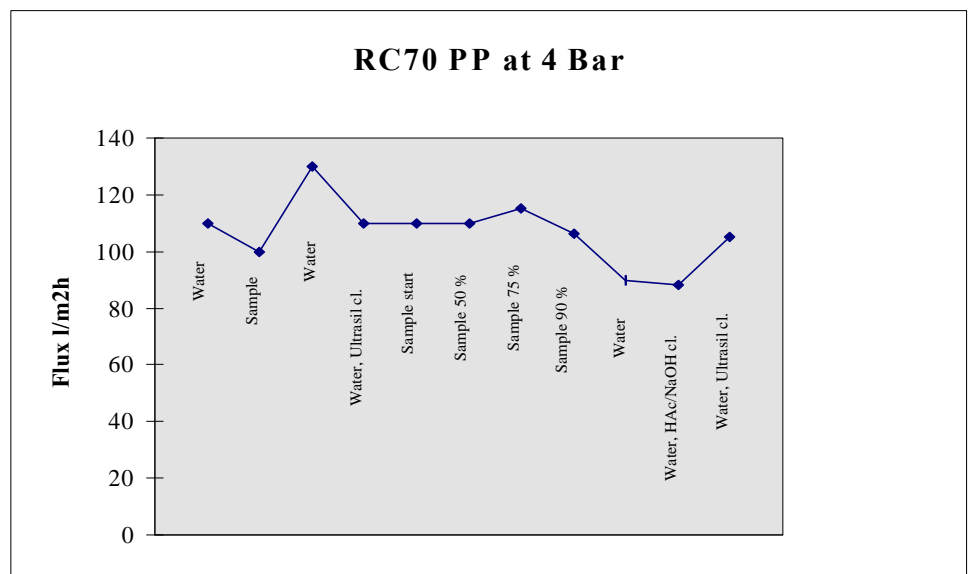
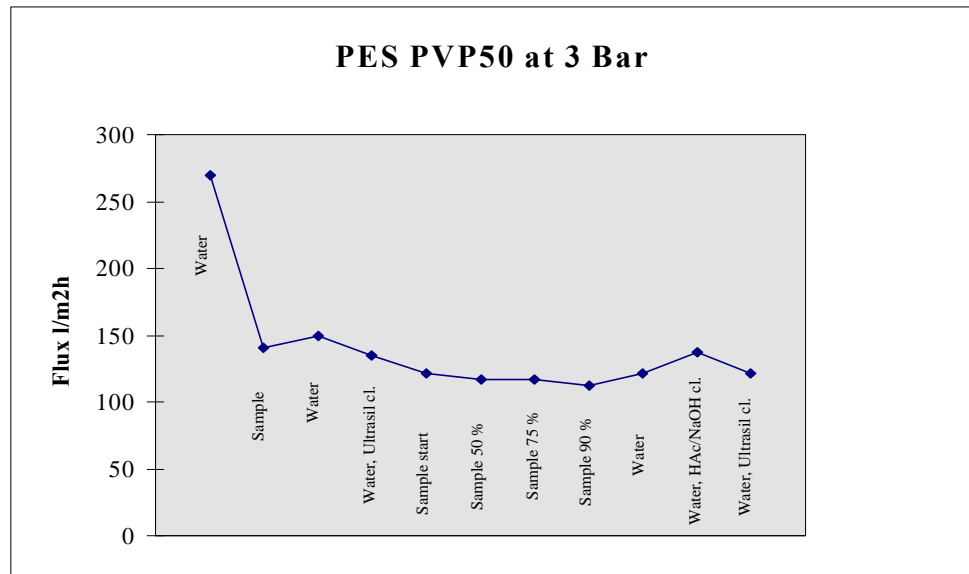
### Fouling:

Efter adskillelse af M20 modulet kan graden af fouling vurderes visuelt: PS/PES typerne var belagt med brunligt lag 1 - 2 tiendedele mm ved pakningskanter og brunfarvet også på områder med højt flow. RC typen havde langt mindre farvning og kun uvæsentlig belægning i kanterne. Membranprøver er vedlagt, men bemærk at kraftig belægning falder af efter indtørring.

### Tørstof/ledningsevne:

Som ventet var der kun ubetydelig nedsættelse af ledningsevnen i permeatet, mens tørstofindholdet målt med refraktometer er uændret i permeat og koncentrat.





## 7.7 Kommentarer til grafisk afbildning af fluxmålinger

Graferne fremstiller samtlige målte fluxer for alle tre membrantyper. Fra venstre mod højre ses initialflux, flux bestemt ved screeningsforsøget, vandflux efter screeningsforsøget og vandflux efter Ultrasil-rensning. Derefter følger koncentreringsforløbet og vandfluxen målt før hhv. efter to forskellige renseprocedurer.

*Bemærk:* Bortset fra opkoncentreringsforsøget er fluxmålingerne udført som separate forsøg adskilt af nedlukning, skylning, opstart osv. Spredningen på målingerne kan derfor være større end indenfor en sammenhængende serie.

## 7.8 Konklusion:

Screeningen af tre typer ultrafiltreringsmembraner til koncentrering af fotospildevand med udfædet sølvkompleks viser at en UF-membran af regenereret celluloseacetat (RC) med MW cut-off 70.000 har tilfredsstillende og relativt konstant flux, ca. 100 l/m<sup>2</sup>h ved lavt tryk,

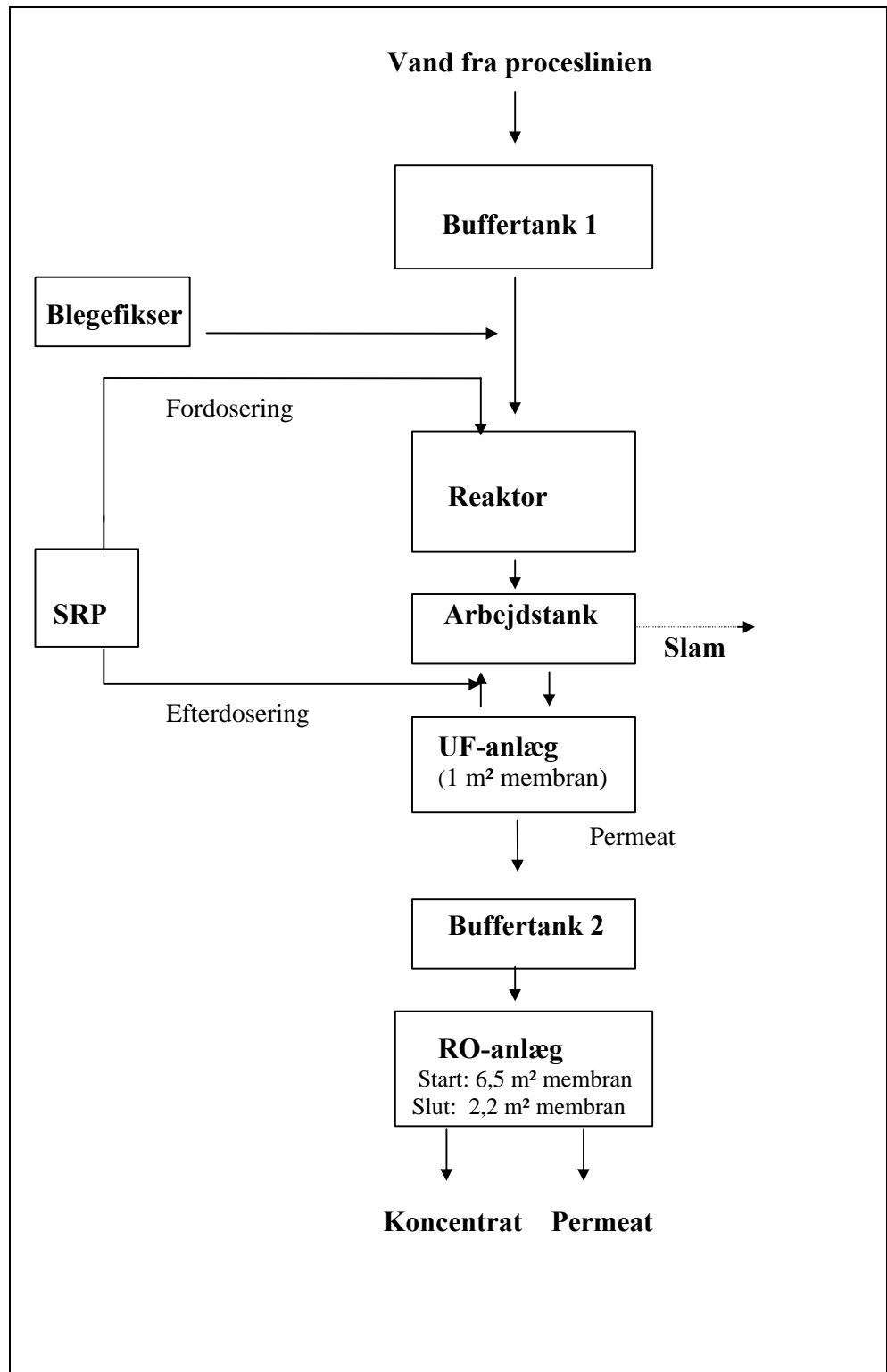
ca. 4 Bar, mens polysulfon (PS) og polyethersulfontyperne (PES) får væsentligt nedsat (omend stadig høj) flux efter eksponering for prøven.

Det var muligt at opkoncentrere prøven 10 gange ved lavt tryk, under 3 Bar, 22°C og gennemsnitsflux ca. 100 l/m<sup>2</sup>h.

Fluxen for RC-membranen falder svagt ved koncentreret af prøven, men kan genskabes ved rensning med 1 % Ultrasil, hvorved næsten initial kapacitet opnås.

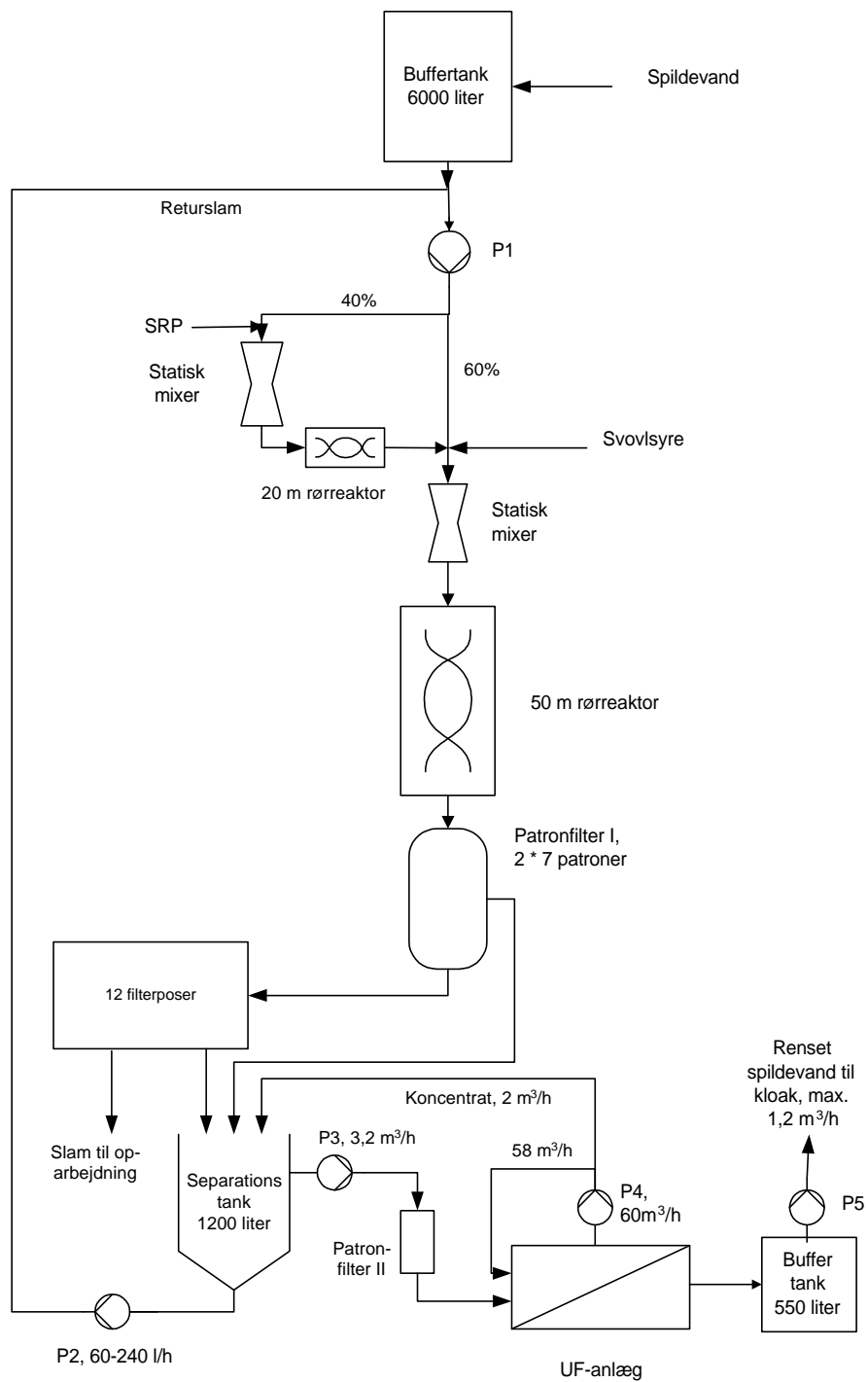
Eventuelle foulingsproblemer ved lang tids brug kan ikke forudsiges ud fra de udførte målinger, men synlig fouling for især PS- og PES-typerne antyder at der kan opstå problemer. Dette kan afklares ved f.eks. 3 mdr's kørsel med et pilotanlæg.

## **Afsluttende forsøg med UF og RO**



**Flow-sheet for fuldskala anlæg hos CEWE COLOR**





## Logbog for SRP-anlæg hos CEWE COLOR

Dato	Tids- punkt	Sølv mg/L			pH Afgang	SRP- dosering	Total m3	m3 Pr. dag	g Ag pr. dag
		Tilgang	Eft. Filter1	Afgang					
4.5.99	730	42							
	930	39		1.40					
	1000			0.95					
	1215	34		0.59					
	1300			0.56					
	1500			0.56		8,640	4,320	166	
5.5.99	800	44							
	1000			0.59					
	1100	44		1.04					
	1130			0.79					
	1230	44		0.73		12,960	4,320	190	
6.5.99	815	56		0.80					
	1030	50		0.42		17,280	4,320	229	
7.5.99	830	52		1.57					
	1015	48	0.04	0.49					
	1230	46	0.30	0.51		21,600	4,320	210	
10.5.99	730	53							
	930	56	0.47	0.18					
	1100	55	2.32	0.08		22,710	1,110	61	
11.5.99	730	55							
	1230	57	0.78	0.10					
	1330	57	2.05	0.12					
	1430	57	1.80	0.12		25,070	2,360	133	
12.5.99	730	64							
	1100	62				25,167			
	1330	55	1.79	0.16		26,031			
	1445	47	1.13	0.08			2,431	144	
14.5.99	830	50				27,501	ca. 2,500	125	
17.5.99	730	36				~30000			
	1000	35	0.41	0.06		31,086			
	1100	34	0.27	0.05		31,673	1,673	59	
18.5.99	745	43				31,820			
	930		0.64	0.02		32,575			
	1100	36	2.45	0.02	7.00	33,089			
	1130			0.02	7.00				
	1330	34	1.13	0.02	7.51	34,397			
	1430	30	0.87	0.02	7.64	34,785	2,965	106	
19.5.99	900	32				37,026	3,113	100	
20.5.99	800	41				40,139			
	900	40	0.48	0.18	6.85	40,802			
	1100		0.27	0.02	6.58	41,090			
	1420	37	0.66	0.19	6.46	41,593			
	1500		0.44	0.16	6.40	42,021	1,882	74	
<b>1597 g</b>									

Dato	Tids- punkt	Sølv mg/L			pH Afgang	SRP- dosering	Total m3	m3 Pr. dag	g Ag pr.dag
		Tilgang	Eft. Filter1	Afgang					
21.5.99	745	51				11.0	42,240		
	830		0.27	0.15	6.48				
	930	51	0.29	0.02	6.22		42,996		
	1130	49	0.19	0.02	6.31		44,064		
	1330	44	0.57	0.05	6.28		45,164	3,421	167
25.5.99	730	59					45,661		
	1030	56							
	1200		0.24	0.02	6.44	11.0	46,677		
	1330	42	0.38	0.01	6.33		47,127		
	1445		0.19	0.02	6.35		48,182	2,739	143
26.5.99	1030	42	0.27	0.12	6.42		48,400		
	1230	42	0.32	0.03	6.43		49,486		
	1445	37	0.20	0.05	6.55		50,500	2,592	105
27.5.99	715	31					50,992		
	800		0.14	0.02	6.57		51,320		
	1000	31	0.16	0.02	6.60		52,461		
	1100		0.11	0.03	6.68		53,238		
	1230	26	0.07	0.01	6.68		53,940		
	1415	24	0.24	0.02	6.85		55,110	4,998	140
28.5.99	715	35					55,990		
	900	33	0.34	0.03	6.62		57,230		
	1000		0.29	0.03	6.69		57,565		
	1215	29	0.12	0.02	6.50		58,920	4,103	133
31.5.99	745	42					60,093		
	930	42	0.14	0.01	6.49		61,323		
	1100		0.07	0.02	6.40		62,393	2,300	97
<b>Posefiltrer skiftet 7 stk nye + 5 stk gamle</b>									
3.6.99	1400	93	5.40	0.44	6.16	11.0	63,743		
	1445		1.18	1.25			64,175	2,016	193
4.6.99	730	98	1.76	0.19	6.35		64,409		
	930	94	1.50	0.35	6.36		65,425		
	1045	94	1.62	0.23	6.21		66,351	2,291	215
7.6.99	730	96					66,700		
	830		4.23	0.25	6.11		67,150		
	1000	96	5.15	0.10	6.04		67,811		
	1130	80	1.91	0.07	6.05		68,451		
	1500	73	0.69	0.01	6.95		69,478	3,120	269
8.6.99	800	90					69,820		
	930	85	2.01	0.29	6.02		70,366		
	1115	73	1.46	0.17	5.40		70,913	3,228	267
9.6.99	830	73					73,048		
	1100	60		0.12	6.20		74,035		
	1300	58		0.04	6.10		75,065	2,764	176
<b>. 1905 g</b>									

Dato	Tids- punkt	Sølv mg/L			pH Afgang	SRP- dosering	Total m3	m3 Pr. dag	g Ag pr.dag
		Tilgang	Eft. Filter1	Afgang					
11.6.99	730	77					75,812		
	900		0.82	0.39	6.65	11.0	75,980		
	1015	70	0.22	0.02	6.40		76,560		
	1230	66	0.28	0.02	6.14		77,650		
	1330	60	0.68	0.01	6.62		77,775	1,963 134	
14.6.99	730	58							
	900		0.27	0.16	6.36		78,600		
	1000	52	0.16	0.02	6.34		79,060		
	1345	39	0.16	0.06	6.52		80,130	2,920 128	
15.6.99	845	40					80,695		
	1200	31	0.11	0.02	6.62		81,987		
	1345	31	0.85	0.02	6.67		82,694	2,523 86	
16.6.99	815	57					83,218		
	930	51	0.11	0.02	6.77		83,770		
	1030		0.06	0.01	6.67		84,180		
	1230	43	0.06	0.01	6.60		84,950		
	1400	37	0.02	0.01	6.81		85,040	1,822 86	
17.6.99	730	55							
	830		0.30	0.22	6.94		85,575		
	900			0.01	6.84		85,795		
	1000	47	0.05	0.01	6.62		86,130		
	1100		0.08	0	6.42		86,690		
	1300	43	0.03	0.01	6.98		87,230	2,190 106	
18.6.99	730	55							
	1000	43	0.08	0.02	6.61		88,630		
	1230	41	0.07	0.02	6.55		89,720	3,010 139	
21.6.99	1100	34					90,240	1,672 59	
22.6.99	900	37					91,912		
	1130	39						0	
23.6.99	730	46					91,912		
	900	49							
	1300	49						1,326 64	
24.6.99	740	52					93,238		
	1430	47	0.43	0.04	5.98		95,238	2,000 99	
25.6.99	730	45					96,238	1,000 45	
28.6.99	1000	54		0.54	6.30		98,238		
	1400	52		0.06	6.01		100,238	4,000 212	
29.6.99	1100	42		0.62	6.30		100,299		
	1500	33		0.22	6.25		101,240	1,002 38	
30.6.99	930	29		0.34	6.32		101,240		
	1330	30		0.22	6.29		102,240	1,000 59	
1.7.99	830	30		0.10	6.22		103,240	1,000 30	
2.7.99	830	32		0.12	6.25		104,240		
	1400	33		0.10	6.33		106,240		
	1600	33		0.08	6.40		108,240	5,000 160	
<b>. 1445 g</b>									

Dato	Tids- punkt	Sølv mg/L			pH Afgang	SRP- dosering	Total m3	m3 Pr. dag	g Ag pr. dag	
		Tilgang	Eft. Filter1	Afgang						
6.7.99		52		0.04		11,0	109,240	1,000	52	
7.7.99	900	42	1.62	0.21	6.60		112,240			
	1300	41	0.34	0.04	6.30		113,240	4,000	166	
8.7.99	830	42	0.44	0.11	6.70		114,240			
	1200	44	0.24	0.04	6.80		115,240			
	1400	46		0.12	6.30		116,240	3,000	132	
9.7.99	900	59		0.22	6.48		117,240			
	1100	62		0.12	5.80		118,240			
							119,240	3,000	182	
12.7.99	Posefiltre skiftet ialt 12 stk.									
13.7.99	Filterpatroner skiftet ialt 14 stk.									
13.7.99	1100	68				11,0	0,238			
	1300	65	2.19	0.13	5.50		0,484			
	1500	65	5.51	0.33	5.12		1,202	1,202	79	
14.7.99	715	83					1,238			
	830	84	2.16	0.84	5.82		1,510			
	ca. kl 900 Temperatur UF-kreis zu hoch (TIC58)									
	1215	73				11,0	1,734			
	1330	69	2.71	0.35	5.30		2,061	1,162	90	
15.7.99	715	84					2,400			
	930	82	3.26	1.39	5.30		2,778			
	1230	80	0.73	1.60	5.31		3,828			
	1340	70	1.96	0.49	5.20		4,381			
	1430	82	1.69	0.61	5.18		4,760	2,583	206	
16.7.99	715	100					4,983			
	930	84								
	1030	66								
	1115	70	8.32	0.22	5.52		5,255			
	1230	73	8.44	0.26	5.41		5,710	0,955	67	
19.7.99	800	86					5,938			
	845	80	8.62	0.44	5.75		6,200			
	1030	71	5.29	0.38	5.30		7,035			
	1300	70	4.10	0.70	5.15		7,190			
	1415	69	12.7	1.77	4.65		7,730	2,025	152	
20.7.99	715	71					7,963			
	830		7.68	3.47	5.30		8,130			
	1030	62					8,265			
	1115	64	8.48	2.36	5.81		8,576			
	1230	55	5.36	1.32	6.18		9,140			
	1430	51	8.91	0.71	6.22		9,986	2,306	140	
	21.7.99	715	52					10,269		
		900		5.99	0.86	6.40		10,703		
1000		53	8.84	0.52	6.35		11,219			
1100			8.56	0.33	6.14		11,665			
1230		45	8.85	0.46	6.12		12,100			
1430		47	4.25	0.70	6.13		12,370	2,101	103	
<b>. 1369 g</b>										

Dato	Tids- punkt	Sølv mg/L			pH	SRP- dosering	Total m3	m3 Pr. dag	g Ag pr. dag
		Tilgang	Eft. Filter1	Afgang					
22.7.99	715	61				11,0	12,639		
	900		3.76	0.41	6.30		12,988		
	1300	54	7.94	0.12	5.91		14,216		
	1400		7.87	0.14	5.76		14,668	2,029 117	
23.7.99	715	50					15,034		
	900	52	5.26	0.64	6.10		15,387		
	1000		8.12	0.12	5.97		15,887		
	1215	48	5.35	0.33	6.14		16,625	127	
	1330		5.39	0.21	6.07		17,250	2,536	
26.7.99	1045	57					17,570		
	1400	62	4.44	2.90	6.11		18,060		
	1430			3.34			18,479	0,909 54	
27.7.99	1015	70					18,479		
	1300	69	9.80	0.51	5.90		19,205	1,467	
28.7.99	715	56					19,946	102	
	1330	49		0.93	6.40		22,325		
	1430		3.63	1.01	6.12		22,531	3,327 175	
29.7.99	715	58					23,273		
	900	59	6.97	0.15	5.96		23,575		
	1030		7.72	0.15	5.70		24,225		
	1230	55	11.7	0.16	5.86		24,909	1,970 113	
30.7.99	715	56					25,243		
	900	56	3.33	0.18	5.97		25,733		
	1300	53	7.43	0.48	6.00		27,255		
	1331						27,741	2,542	
2.8.99	715	54					27,785	140	
	930	51	3.15	0.09	5.95		28,429	98	
	1230	53	5.65	0.39	6.04		28,954	1,871	
3.8.99	Filterpatroner 14 stk. + posefiltre 11 stk. Skiftet								
	1130	50					29,656		
	1240	54	2.45	0.44	6.14		30,211		
	1430	52	0.90	0.57	6.16		30,779	1,707 89	
4.8.99	515	53					31,363		
	700	60	1.29	0.87	6.16		31,818		
	800		0.63	0.08	5.94		32,333		
	1030	61	0.96	0.65	6.18		33,067		
	1230	61	0.65	0.58	6.04		33,733		
	1330		0.52	0.32	5.93		34,209		
	1430		0.69	0.43	5.93		34,747	3,467 204	
5.8.99	715	68					34,830		
	1000	61	1.31	1.19	6.10		35,756		
	1230	55	1.63	1.21	6.32		36,646	2,841 174	
6.8.99	1030	65		0.20	6.12		37,671		
	1300	63		0.30	5.93		38,812	2,001 128	
<b>. 1521 g</b>									

Dato	Tids- punkt	Sølv mg/L			pH	SRP- dosering	Total m3	m3 Pr. dag	g Ag pr. dag
		Tilgang	Eft. Filter1	Afgang					
9.8.99	715	52				11,0	39,672		
	930	47	9.98	4.23	6.81		40,338		
	1215	64	10.7	6.71	7.10		41,184	1,804 98	
10.8.99	1000	75					41,476		
	1115	72	13.5	7.48	6.72		41,632	0,418 31	
11.8.99	710	71					41,894		
	800		8.87	4.14	6.10		42,122		
	830			4.07					
	930	59	11.1	3.33	5.74		42,750		
	1000			2.85					
	1020			2.82					
	1100	63	11.0	2.85	6.10		43,195		
	1125			2.81	5.76		43,385		
	1220	60	11.0	2.27	5.75		43,835		
	1300	62		2.17	5.75				
	1330	58		2.20	5.81		44,297		
	1420	51	9.62	2.05	6.06		44,458		
	1445	51		2.00			44,646	3,006 179	
12.8.99	1215	44					44,900		
	1315	47	10.9	2.00	6.00		45,077		
	1415	43	7.65	1.62	6.09		45,533	1,064 48	
13.8.99	715	59				12,0	45,964		
	900	62	11.6	0.94	6.27		46,454		
	1000		6.11	0.53	6.28		46,915		
	1200	57	5.22	0.56	6.45		47,555		
						12,5			
	1400	55		0.47	6.29		48,335	2,480 144	
16.8.99	715	59					48,444		
	830		8.81	0.29	6.34		48,810		
	1000	59	13.0	0.08	6.24		49,408		
	1100	58	10.0	0.31	6.58	11,0	49,755		
	1130			0.30	6.40				
	1230	59	7.59	0.21	6.33		50,385		
	1430	60	8.30	0.29	6.45		50,920		
	1500			0.28	6.40	11,5	51,190	2,830 167	
17.8.99	715	71					51,274		
	900	71	5.97	0.20	6.36		51,808		
	1000		7.46	0.10			52,298		
	1100	67	7.57	0.32	6.85		52,555		
	1300	71	4.56	0.15	6.34		53,451		
	1445		7.64	0.34	6.74		53,728		
							53,831	2,557 179	
<b>a. 846 g</b>									

## Udregnede og registrerede dagmiddelværdier

Dato	Tid	Ag. ind	Ag. filter	Ag. ud	pH, udløb	SRP, g/g	m3 total	m3/dag	Ag i g/dag
99.05.04	Total	38		0,88			4,320	4,320	166
99.05.05	Total	44		0,79				4,320	190
99.05.06	Total	53		0,61				4,320	229
99.05.07	Total	49	0,17					4,320	210
99.05.10	Total	55	1,40					1,110	61
99.05.11	Total	57	1,54	0,11			25,070	2,360	133
99.05.12	Total	57	1,46	0,12				2,431	144
99.05.14	Total	50					30,001	2,500	125
99.05.17	Total	35	0,34	0,06			31,820	1,673	59
99.05.18	Total	36	1,27	0,02				2,965	106
99.05.19	Total	32					40,139	3,113	100
99.05.20	Total	39	0,46	0,14			42,240	1,882	74
99.05.21	Total	49	0,33	0,06			45,661	3,421	167
99.05.25	Total	52	0,27	0,02			48,400	2,739	143
99.05.26	Total	40	0,26	0,07			50,992	2,592	105
99.05.27	Total	28	0,14	0,02			55,990	4,998	140
99.05.28	Total	32	0,25	0,03			60,093	4,103	133
99.05.31	Total	42	0,11	0,02			63,743	2,300	97
99.06.03	Total	93	3,29	0,85			64,409	2,016	193
99.06.04	Total	95	1,63	0,26			66,700	2,291	215
99.06.07	Total	86	3,00	0,11			69,820	3,120	269
99.06.08	Total	83	1,74	0,23			73,048	3,228	267
99.06.09	Total	64		0,08			75,812	2,764	176
99.06.11	Total	68	0,50	0,11			78,600	1,963	134
99.06.14	Total	50	0,20	0,08			80,695	2,920	128
99.06.15	Total	36	0,11	0,02			83,218	2,523	86
99.06.17	Total	47	0,06	0,01			85,575	1,822	86
99.06.17	Total	48	0,12	0,05			88,630	2,190	106
99.06.18	Total	28	0,05	3,30			90,240	3,010	139
99.06.21	Total	34					91,912	1,672	59
99.06.22	Total	38							
99.06.23	Total	48					93,238	1,326	64
99.06.24	Total	50	0,43	0,04					
99.06.25	Total	45					98,238	1,000	45
99.06.28	Total	53		0,30			100,299	4,000	212
99.06.29	Total	38		0,42			101,240	1,002	38
99.06.30	Total	30		0,28			103,240	1,000	59
99.07.02	Total	32		0,10			109,240	5,000	160
99.07.06	Total	52		0,04			112,240	1,000	52
99.07.07	Total	42	0,98	0,13			114,240	4,000	166
99.07.08	Total	44	0,34	0,09			117,240	3,000	132
99.07.09	Total	61		0,17				3,000	182
99.07.13	Total	66	3,85	0,23			1,238	1,202	79
99.07.14	Total	77	2,44	0,60			2,400	1,162	90
99.07.15	Total	80	1,91	1,02			4,983	2,583	206
99.07.16	Total	79	8,38	0,24			5,938	0,955	67
99.07.19	Total	75	7,68	0,82			7,963	2,025	152
99.07.20	Total	61	7,61	1,97			10,269	2,306	140
99.07.21	Total	49	7,30	0,57			12,639	2,101	103
99.07.22	Total	58	6,52	0,22			15,034	2,029	117
99.07.23	Total	50	6,03	0,33			17,570	2,536	
99.07.26	Total	60	4,44	3,12			18,479	0,909	54
99.07.27	Total	70	9,80	0,51			19,946	1,467	
99.07.28	Total	53	3,63	0,97			23,273	3,327	175
99.07.29	Total	57	8,80	0,15			25,243	1,970	113
99.07.30	Total	55	5,38	0,33			27,785	2,542	
99.08.02	Total	53	4,40	0,24			29,656	1,871	
99.08.03	Total	52	1,68	0,51			31,363	1,707	89
99.08.04	Total	59	0,79	0,49			34,830	3,467	204
99.08.05	Total	61	1,47	1,20			37,671	2,841	174
99.08.06	Total	64		0,25			39,672	2,001	128
99.08.09	Total	54	10,34	5,47			41,476	1,804	98
99.08.10	Total	74	13,50	7,48			41,894	0,418	31
99.08.11	Total	59	10,32	2,79			44,900	3,006	179
99.08.12	Total	45	7,65	1,81			45,964	1,064	48
99.08.13	Total	58	7,64	0,63			48,444	2,480	144
99.08.16	Total	59	9,54	0,25			51,274	2,830	167
99.08.17	Total	70	6,64	0,22			53,831	2,557	179