MILJØMINISTERIET

Miljøstyrelsen

Brancheorientering for varmforzinkning

Orientering fra Miljøstyrelsen Nr. 12 2010

Indhold

FORORD 5

1 INDLEDNING 7

1.1 IPPC DIREKTIVET OG BREF 7
1.2 LÆSEVEJLEDNING 9

2 OPLYSNINGER OM BRANCHEN 11

3 PROCESBESKRIVELSE 13

4 RESSOURCEOPGØRELSE 17

4.1 RESSOURCEFORBRUG 17
4.1.1 Forbrug af kemikalier og metaller 17
4.1.2 Forbrug af vand 18
4.1.3 Energiforbrug 18

5 MILJØBELASTNING 21

5.1 LUFTFORURENING 21
5.2 KEMIKALIEAFFALD M.V. 22
5.2.1 Affedtning 23
5.2.2 Bejdsning 23
5.2.3 Skylning efter bejdsning 24
5.2.4 Flusning 24
5.2.5 Andet 24
5.3 SPILDEVAND 24
5.4 VÆSKESPILD I PRODUKTIONEN OG RISIKO FOR UDSLIP 25

6 BAT-LØSNINGER 27

6.1 AFFEDTNING 27
6.1.1 Affedtning som separat proces 27
6.1.2 Optimal drift af affedterbad 27
6.1.3 Rensning og genbrug 27
6.1.4 Biologisk affedtning 28
6.1.5 Ekstern behandling og oparbejdning 28
6.2 BEJDSNING OG AFTRÆKNING 28
6.2.1 Adskillelse af bejdsning og aftrækning 28
6.2.2 Minimering af aftræksmængden 28
6.2.3 Oparbejdning af aftrækssyre 29
6.3 BEJDSNING 29
6.3.1 Kontrol af badtemperatur 29
6.3.2 Kontrol af badkemi 29
6.3.3 Åbne bejdsekar uden udsugning 30
6.3.4 Udsugning fra bejdsekar 30
6.3.5 Oparbejdning af brugt bejdsesyre 30
6.4 SKYLNING 31
6.4.1 Skylning efter forbehandling 31
6.4.2 Minimering af overslæb 32
6.4.3 Genbrug af skyllevand 32
6.5 FLUSNING 32
6.5.1 Kontrol af temperatur 32

6.5.2 Kontrol af badkemi *32*
6.5.3 Rensning og genvinding *32*
6.6 FORZINKNING 34
6.6.1 Udsugning *34*
6.6.2 Luftrensning *34*
6.6.3 Aske *35*
6.6.4 Hårdzink *36*
6.6.5 Additiver i zinksmelten *36*
6.6.6 Energiforbrug *36*
7 TEKNOLOGISK STATUS 37
8 CASEBESKRIVELSER 41
CASE 1: VÅD LUFTRENSNING FRA ZINKGRYDER OG FORBEHANDLING 41
CASE 2: OPRENSNING OG GENVINDING AF FLUSBAD. 42
CASE 3: INTERN OPARBEJDNING AF ASKE 45
CASE 4: TØR LUFTRENSNING FRA ZINKGRYDEN 47
CASE 5: FORBEHANDLING EFTER BAT-PRINCIPPER 48
CASE 6: PRODUKTION AF FLUSSALT 50
LITTERATUR 53
BILAG: BAT CHECKLISTE 55

Forord

Godkendelses- og tilsynsarbejdet for industrivirksomheder skal baseres på den bedste tilgængelige teknik, herunder EU's såkaldte BREF-dokumenter, der udarbejdes i forlængelse af IPPC direktivet.

Denne orientering formidler EU's BREF-dokument om forarbejdning af jern og metal fra 2001 – "Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry, December 2001". Den er samtidig en opdatering af Brancheorientering for varmforzinkningsindustrien, som Miljøstyrelsen udgav i 1993.

Brancheorienteringen henvender sig til virksomheder, der er omfattet af et af følgende punkter på listen over godkendelsespligtige virksomheder:

- A 108 Virksomheder, der pålægger et beskyttelseslag af smeltet metal, herunder varmforzinkningsvirksomheder, når mængden af materiale, som skal pålægges smeltet metal, overstiger 2 tons pr. time. (i)
- A 201 Virksomheder, der pålægger et beskyttelseslag af smeltet metal, herunder varmforzinkningsvirksomheder, når mængden af materiale, som skal pålægges smeltet metal, er mindre end eller lig 2 tons pr. time.

Brancheorienteringen henvender sig endvidere til miljøcentre og kommuner, der er godkendelses- og tilsynsmyndighed for disse virksomheder.

For læsere, der måtte have dybere interesse i emnet, henvises til den engelske originaludgave af BREF-dokumentet med tilhørende bilag. Den findes på: http://ec.europa.eu/environment/ippc/brefs/fmp_bref_1201.pdf[1].

Denne brancheorientering er udarbejdet af Flemming Dahl, som påbegyndte arbejdet i 2003 hos Wilson Engineering A/S og afsluttede det i COWI regi i 2009.

Dansk Overflade Teknik A/S og Herning Varmforzinkning A/S har bidraget med fagligt input.

[1] For yderligere information om BREF og BAT henvises til Miljøstyrelsens hjemmeside www.mst.dk. Se under Virksomhed og myndighed – Industri - BAT – bedste tilgængelige teknik

1 Indledning

1.1 IPPC direktivet og BREF

Med gennemførelsen af IPPC-direktivet i 1999 blev princippet om bedste tilgængelige teknik (BAT) endnu en gang slået fast. Krav til den enkelte virksomhed skal stilles på baggrund af en individuel vurdering af virksomhedens muligheder for at anvende BAT samt under hensyn til omgivelsernes sårbarhed.

For i-mærkede listevirksomheder betyder IPPC-direktivet bla., at godkendelsesmyndigheden ved behandling af ansøgninger om godkendelse skal tage hensyn til de BREF-dokumenter, som EU-Kommissionen udsender. Disse BREF-dokumenter (Bat REFerence documents) fastlægger, hvad der må betragtes som den bedste tilgængelige teknik (BAT) inden for de industrielle brancher, som IPPC-direktivet omfatter.

BREF-dokumenterne er tekniske dokumenter og har som formål at beskrive en branches produktionsprocesser og identificere de miljøpræstationer, der er opnåelige ved at anvende bedste tilgængelige teknikker. BREF-dokumenterne udgør et fyldigt informationsmateriale. De indeholder ikke bindende emissionsgrænseværdier, men alene referenceværdier.

EU Kommissionen vedtager BREF-dokumenterne formelt og oversætter resuméet til dansk. De færdige BREF-dokumenter er meget omfattende og typisk på flere hundrede sider. De er udarbejdet i tekniske arbejdsgrupper, der er sammensat af eksperter fra forskellige lande, som tilsammen repræsenterer både miljømyndigheder, industrien, forskningsinstitutter og NGO'er, og under ledelse af det Europæiske IPPC-kontor i Sevilla.

Der er i alt udarbejdet 33 BREF-dokumenter. 27 er branchespecifikke og henvender sig til udvalgte brancher. 6 BREF-dokumenter er tværgående og henvender sig til en række virksomheder i forskellige brancher og sektorer.

Yderligere information om BAT og BREF-dokumenterne kan fås på www.mst.dk. Se under Virksomhed og Myndighed - Industri.

IPPC-direktivets definition af BAT

BAT er:

"Det mest effektive og avancerede trin i udviklingen af aktiviteter og driftsmetoder, som er udtryk for en given tekniks principielle praktiske egnethed som grundlag for emissionsgrænseværdier med henblik på at forhindre eller, hvor dette ikke er muligt, generelt begrænse emissionerne og påvirkningen af miljøet som helhed.

Der forstås ved:

Teknik: både den anvendte teknologi og den måde, hvorpå anlæg konstrueres, bygges, vedligeholdes, drives og lukkes ned.

Tilgængelig: udviklet i en målestok, der medfører, at den pågældende teknik kan anvendes i den relevante industrisektor på økonomisk og teknisk mulige vilkår, idet der tages hensyn til omkostninger og fordele, uanset om teknikken anvendes eller produceres i den pågældende medlemsstat eller ej, når blot driftslederen kan disponere over teknikken på rimelige vilkår.

Bedste: mest effektive teknik til opnåelse af et højt generelt beskyttelsesniveau for miljøet som helhed."

(IPPC-direktivets art. 2, stk. 12)

Definitionen af BAT indebærer, at teknikken skal være udviklet og afprøvet – herhjemme eller i udlandet – i en målestok, der medfører, at den pågældende teknik kan anvendes i den pågældende branche. Det er desuden en forudsætning, at teknikken kan indføres i den relevante branche på økonomisk holdbare betingelser.

Virksomheder skal basere sine aktiviteter på BAT
Virksomheder har pligt til i forbindelse med en ansøgning om miljøgodkendelse at undersøge og vurdere mulighederne for at anvende BAT. Den enkelte virksomhed skal altså kunne redegøre for, om valget af teknologi bygger på BAT, og herunder overveje mulighederne for substitution af miljøskadelige stoffer, energi- og råvarebesparelser, renere teknologi, affaldsminimering mv.

Ved godkendelse af en virksomhed omfattet af listepunkt A 108 vil de relevante BREF-dokumenter blive lagt til grund ved vurderingen af, om virksomhedens indretning og drift er baseret på BAT. For varmforzinkningsvirksomheder er det BREF-dokumentet om Forarbejdning af jernmetaller (Ferrous Metals), der er relevant. Godkendelsesmyndigheden kan derfor forvente, at i-mærkede A 108 virksomheder orienterer sig i denne BREF, når de udarbejder en ansøgning om miljøgodkendelse.

Også de mindre virksomheder, der er omfattet af listepunkt A 201, kan hente nyttig viden og inspiration om BAT i BREF-dokumentet.

Miljømyndighedens afgørelser skal baseres på BAT
Princippet om anvendelse af BAT skal lægges til grund for behandling af alle sager efter miljøbeskyttelsesloven, dvs. både ved godkendelse og ved revurdering af listevirksomheder og ved vurdering af ikke-godkendelsespligtige virksomheder. Der skal lægges vægt på, at den samlede forurening af omgivelserne begrænses mest muligt.

Godkendelsesmyndigheden må ikke meddele godkendelse uden at have sikret sig, at virksomhedens indretning og drift er baseret på BAT for den pågældende virksomhedstype. Myndigheden skal så vidt muligt fastsætte kravene til virksomhederne som fx. grænseværdier svarende til det forureningsniveau, der kan opnås ved anvendelsen af BAT. Det udelukker ikke, at myndigheden stiller konkrete krav til fx. indretning og drift, kontrolmetoder mv. Der bør dog normalt ikke stilles krav om anvendelse af en specifik teknologi, da virksomheden selv skal kunne vælge, hvordan den vil opfylde de stillede krav.

For i-mærkede listevirksomheder skal godkendelsesmyndigheden tage hensyn til informationen i de relevante BREF dokumenter ved behandling af ansøgninger om miljøgodkendelse.

1.2 Læsevejledning

Kapitel 2 giver kort nogle facts om varmforzinkningsindustrien i Danmark.

Kapitel 3 indeholder en beskrivelse af de enkelte processer.

Kapitel 4 beskriver det estimerede ressourceforbrug opgjort både pr. tons gods produceret samt for hele branchen i Danmark.

Kapitel 5 beskriver miljøbelastningen opdelt i luftforurening, kemikalieaffald, spildevand samt risiko for spild og udslip ved uheld.

Kapitel 6 indeholder en gennemgang af BAT-løsninger med kommentarer og vurderinger.

Kapitel 7 indeholder en kort gennemgang og vurdering af branchens teknologiske stade - herunder udviklingstendenser.

Kapitel 8 er en gennemgang af seks case-beskrivelser med BAT-løsninger på udvalgte danske virksomheder.

2 Oplysninger om branchen

Ultimo 2010 består varmforzinkningsbranchen af 9 virksomheder med 12 lokationer, hvoraf 6 er omfattet af listepunkt A 108 og 6 af A 201. 7 er beliggende i Jylland, 3 på Fyn og 2 på Sjælland. De fleste virksomheder er placeret i industriområder i mindre og mellemstore byer.

7 af de 9 virksomheder er medlemmer af FDV (Foreningen af Danske Varmforzinkere).

3 virksomheder står tilsammen for ca. 85 % af produktionen; heraf laver de 2 største virksomheder tilsammen mere end 50 %. De 6 mindste virksomheder laver hver under 3 % af den totale produktion herhjemme. 2 af de 9 virksomheder laver kun varmforzinkning af egne produkter, mens de resterende 7 næsten udelukkende laver varmforzinkning som lønarbejde.

Det skønnes, at der i Danmark varmforzinkes ca. 100.000 tons gods pr. år, hvortil der anvendes ca. 8.000 tons zink.

3 Procesbeskrivelse

Ved varmforzinkning lægges et korrosionsbeskyttende zinklag på stålemner ved dypning i smeltet zink[2]. Forinden skal emnerne (godset) imidlertid afrenses. Først fjernes olie og fedt ved en alkalisk affedtning. Der kan eventuelt anvendes en sur affedtning eller en biologisk affedtning i stedet. Herefter fjernes rust og glødeskaller, der opløses ved bejdsning i 4 - 15 % saltsyre. Bejdsen kan eventuelt være tilsat 1 - 2 % inhibitor, der i en vis grad forhindrer angreb på selve stålet. Bejdsen kan også indeholde tensider, så den både virker som en affedter og en bejdse. Godset dyppes derpå i et 40 - 70 °C varmt flusbad (vandig opløsning af zinkchlorid og ammoniumchlorid sædvanligvis i forholdet 60 % / 40 %) for at aktivere overfladen under selve forzinkningsprocessen.

Efter optagning af de opvarmede emner fra flusbadet sker der en naturlig fordampning af vandet fra den vedhængende flusvæske, hvorved kun flusbadskemikalier sidder tilbage på godsets overflade, når godset derefter dyppes i smeltet zink. Tørring er nødvendig for at undgå kraftige spøjt fra zinkgryden under dypning. Efter dypning i smeltet zink i ca. 3 min ved 460 °C (eller 560 °C ved højtemperaturforzinkning) afkøles godset normalt ved naturlig cirkulation af luft i lokalet. Vandkøling kan dog forekomme, især ved centrifugegods og små emner. Kølevandet kan også tilsættes lidt chromatsalt, hvorved der opnås en passivering af overfladen og dermed en bedre beskyttelse mod hvidrust. Dette anvendes dog normalt ikke på danske virksomheder.

Vådforzinkning, hvor flusmidlet anbringes ovenpå zinksmelten, anvendes sjældent, men kan være hensigtsmæssig i specialtilfælde.

Den komplette forzinkningsproces er:

1. Affedtning
2. Skylning
3. Saltsyrebejdsning
4. Skylning
5. Flusning
6. Tørring
7. Forzinkning
8. Køling
9. Børstning og afgratning

Nogle procestrin kan springes over, så procesrækken bliver enklere, men det kan medføre både produktionsmæssige og miljømæssige problemer.

Forenklet forzinkningsproces:

1. Bejdsning i stærk saltsyre (ca. 10 %) eventuelt tilsat bejdseaffedter
2. Flusning
3. Forzinkning
4. Køling
5. Børstning og afgratning

[2] Mere korrekt dannes en legering bestående af flere intermetalliske jern-zink faser.

Affedtning kan undværes, når godset ikke er fedtet eller olieret. Ved lønforzinkning vil der imidlertid altid være fedt og olie på godset, hvilket øger bejdsetiden. Den øgede bejdsetid giver større mængder kasseret bejdsebad pr. ton behandlet gods og medfører endvidere ujævn bejdsning, hvilket giver et større zinkforbrug (tykkere zinklag visse steder på godset).

Skylning efter bejdsning kan undværes, men herved overslæbes bejdsesyren – og med den store mængder jernsalte – til flusbadet. Det er nødvendigt at holde koncentrationen af jern i flusbadet på et passende lavt niveau (bedst under 2 g/l) for at minimere dannelsen af hårdzink i zinkgryden[3] og dermed begrænse forbruget af zink.

I figur 2 er der vist et flow-sheet for en varmforzinkningsvirksomhed, hvorpå der er angivet de dominerende ressourceanvendelser og affaldstyper.

Det skal pointeres, at den detaljerede indretning og drift af processerne varierer, hvilket bevirker, at de nævnte affaldstyper ikke nødvendigvis forekommer i enhver varmforzinkningsvirksomhed.

Uden for den egentlige proces findes en såkaldt aftrækssyre. Det er ofte en delvis brugt bejdsesyre, som anvendes til opløsning af zink fra ophæng, værktøjer og fejlproduktion. Aftrækssyren benyttes endvidere til aftrækning af zink fra tidligere forzinkede produkter i forbindelse med omforzinkning. Nogle virksomheder anvender kun aftrækssyre i begrænset omfang, og på disse virksomheder bliver selve bejdsebadet derfor kraftigt forurenet med zink fra ophæng og gods, der skal omforzinkes.

Zinkgryder

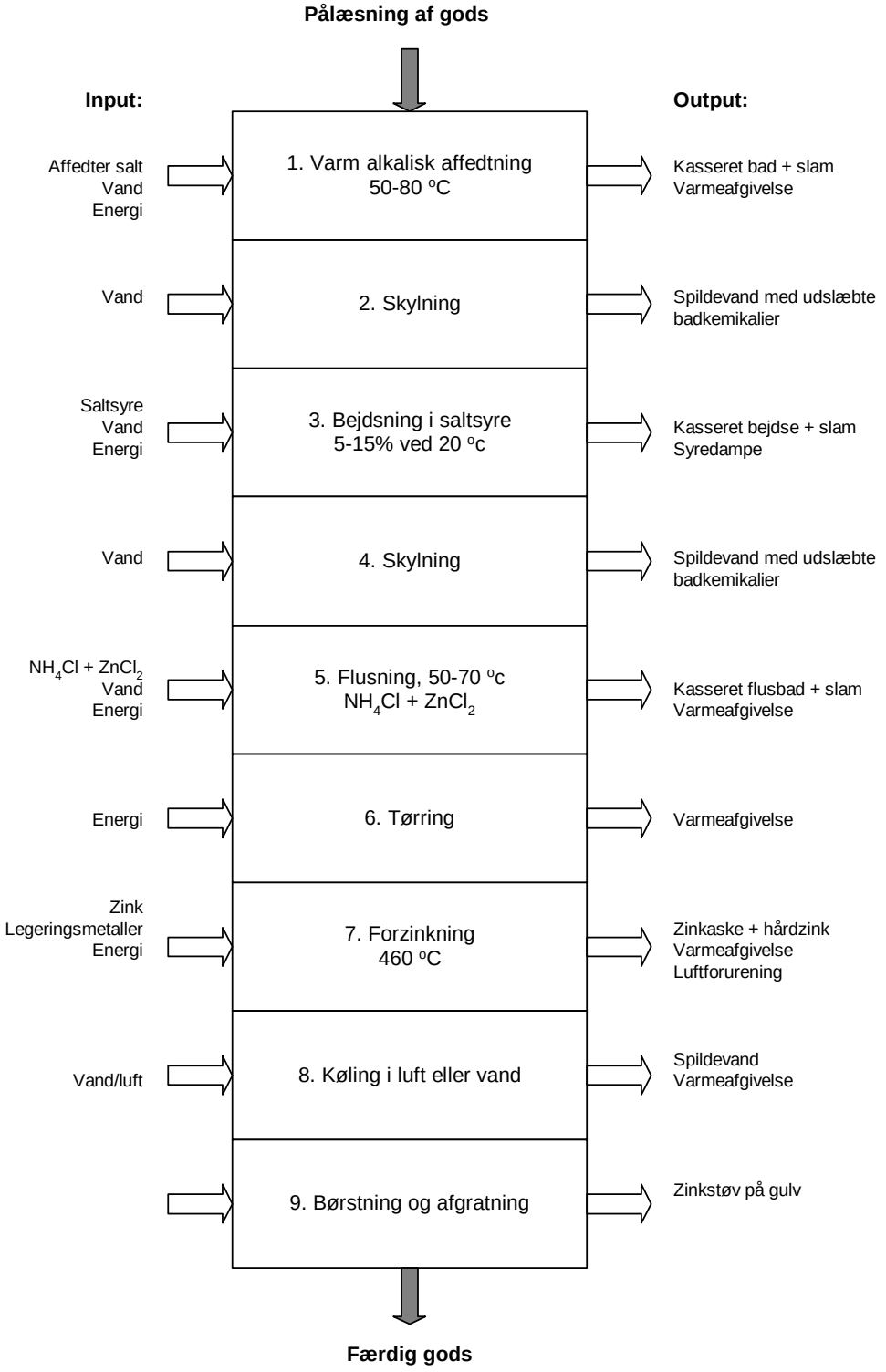
Zinkgryder varierer meget i størrelse. De største gryder i Danmark er op til 15 m lange, 2,3 m brede og 2,8 m dybe. Den samlede zinkmængde i gryden er op til 96 m^3 eller knap 700 tons. Der skelnes mellem to typer af zinkgryder: keramiske gryder og stålgryder.

Keramiske gryder består af en stålkappe foret med ildfaste sten og er mest udbredt i forbindelse med højtemperaturanlæg, bla. centrifugeanlæg. Keramiske gryder findes desuden i ældre konventionelle anlæg. En keramisk gryde opvarmes elektrisk ved neddypning af el-stave i zinksmelten eller ved, at der over en del af zinkoverfladen monteres et kammer isoleret med keramisk uld, hvori der er indbygget el-varmelegemer. Kammeret kan også påmonteres et fyr for forbrænding af gas eller olie. Den i kammeret udviklede varme forplanter sig gennem zinkoverfladen til hele zinkbadet. Keramiske gryder har normalt en ret lang levetid. I Danmark kendes eksempel på en mere end 25 år gammel, i drift værende keramisk gryde.

Stålgryder er den mest udbredte grydetype. Opvarmningen sker enten ved, at grydens vægge opvarmes med udvendigt placerede gas- eller oliebrændere., eller med el-varmelegemer monteret udvendigt på sidevæggene. Stålkappen er fra ny 50 mm tyk, men tæres under driften, hvilket medfører en ret begrænset levetid (5 - 12 år). Levetiden afhænger dels af den belastning, gryden udsættes for, og dels af selve opbevaringen af smeltet zink i gryden (nedbrydningen som følge af smelten er ca. 1 mm pr.år).

[3] se definitionen af hårdzink i kapitel 6

Zinkgryders opbygning og varmesystem varierer fra producent til producent, og der sker en fortsat produktudvikling for at forlænge levetid, forbedre service og ikke mindst opnå et lavere energiforbrug.



Figur 1: Komplet flow-sheet over produktionen i en varmforzinkningsvirksomhed.

4 Ressourceopgørelse

4.1 Ressourceforbrug

De væsentligste ressourcer, der forbruges ved varmforzinkning, er:

- ***Kemikalier*** bruges i procesbadene og til vandrensning
- ***Metaller*** bruges i zinksmelten
- ***Vand*** bruges til skylning og til opblanding af procesbade
- ***Energi*** bruges til zinksmelten, til badopvarmning, til ventilation og rumopvarmning samt til drift af produktionsudstyr som trykluft, pumper og kraner samt til renseanlæg.

4.1.1 Forbrug af kemikalier og metaller

Forbruget af de væsentligste kemikalier og metaller er vist i Tabel 1. Opgørelsen er baseret på varmforzinkning af 130.000 tons gods pr. år.

Tabel 1. Forbrug af kemikalier og metaller til processer og spildevand.

Procesbad	Kemikalie	% af branchen	Typisk forbrug i kg pr. ton gods	Total forbrug i ton i DK
Affedter	Affedtersalt	20	5,0	130
Bejdsebad	Saltsyre, 30 %	100	25,0	3.250
Flusbad	Flussalt	40	1,5	78
Flusbad	Ammoniakvand, 25 %	60	2,0	156
Flusbad	Brintperoxid, 35 %	60	0,3	23
Zinksmelte	Zink	100	75	9.750
Spildevand	Natronlud, 27 %	40	3,0	156

Forbrug af bly og aluminium i zinkbadet er ikke medtaget. De typiske forbrugstal i kg pr. ton gods er estimerede gennemsnitstal for branchen. Tallene er indsamlet gennem kontakt til flere udvalgte virksomheder.

Det bemærkes, at forbruget af flussalt er beregnet ud fra et standardforbrug på 1,5 kg flussalt pr. ton gods for de virksomheder, der ikke har flusbadsregenerering, mens virksomheder med regenerering bruger brintperoxid og ammoniakvand i stedet. For de sidstnævnte virksomheder kan der også være et mindre forbrug af flussalt (ammoniumchlorid og zinkchlorid); men det er vanskeligt at estimere dette forbrug.

I Tabel 2 er der foretaget en vurdering af de angivne kemikalieforbrug.

Tabel 2. Bestanddele i kemikalier til varmforzinkning

Kemikalie	Mængde	Komponenter
Affedtersalt	130 tons	Hydroxider, carbonater 5-25% 6-30 tons Tensider, kompleksdannere 5-25% 6-30 tons Vand 50-90 % 65-120 tons
Saltsyre	3.250 tons	30 % syre svarer til 975 tons ren HCl
Flussalt	78 tons	Trippelsalt (ammoniumchlorid og zinkchlorid), - heraf 14 tons ammonium, 46 tons chlorid og 18 tons zink
Ammoniakvand	156 tons	25 % ammonium svarende til 39 tons ren NH_3
Brintperoxid	23 tons	35 % hydrogenperoxid svarende til 8 tons ren H_2O_2
Natriumhydroxid	156 tons	27,65 % natriumhydroxid svarende til 43 tons ren NaOH
Zink	9.750 tons	Metallisk zink

På basis af opgørelser og antagelser i tabellen kan følgende hovedtal uddrages:

- Der anvendes 14.000 tons kemikalier, hvoraf vand udgør omkring 3.000 tons.
- Det samlede zinkforbrug udgør 9.750 tons.
- Forbruget af uorganiske syrer (100 %) ligger på omkring 1000 tons.
- Forbruget af uorganiske baser (100 %) ligger på omkring 60 tons.
- Forbruget af ammoniak udgør omkring 55 tons, og forbruget af hydrogenperoxid udgør 8 tons.
- Forbruget af organiske forbindelser som tensider mv. udgør omkring 25 tons.

Det gennemsnitlige kemikalieforbrug ligger på 104 kg pr.tons behandlet gods. Metalmængden udgør således ca. 70 % af kemikaliemængden. Almindelige syrer, baser og salte udgør ca. 8 % og organiske forbindelser omkring 2 %. De resterende 20 % er primært vand samt usikkerheder.

4.1.2 Forbrug af vand

Hovedparten af de danske varmforzinkere bruger ikke egentligt skyllevand; men de anvender vand til opblanding af nye bade og til opspædning af bade med fordampningstab. De virksomheder, der anvender alkalisk affedtning, er nødt til at skylle mellem affedteren og bejdsen. Enkelte virksomheder bruger også skyllevand efter bejdsen for at reducere indslæb af forurening i flusbadet. Enkelte virksomheder skyller i forurenet grundvand i stedet for postevand, hvilket kan være hensigtsmæssigt, hvis grundvandet alligevel skal neutraliseres og renses. Det skønnes, at hele branchen anvender 15.000 - 20.000 m^3 procesvand årligt.

4.1.3 Energiforbrug

Der foreligger ingen totale brancheanalyser vedr. energiforbrug; men i Tabel 3 er energiforbruget estimeret ud fra konkrete tal fra en række udvalgte større danske varmforzinkningsvirksomheder, som kører i 3 skift 5 dage pr. uge.

Tabel 3. Typiske energiforbrug for udvalgte danske virksomheder.

	kWh pr. ton gods
Zinkgryde (el)	120 - 250
Zinkgryde (olie/gas)	500 - 1100
Andet el-forbrug	30 - 100
Rumopvarmning mv.	5 - 30
Typisk total forbrug	200 - 600

Det største energiforbrug ligger på selve zinksmelten. Den kan opvarmes med elektricitet eller med olie/gas, og alle metoder anvendes herhjemme. Energi-

forbruget ved el-opvarmning er dog betydeligt lavere end ved olie/gas-opvarmning.

Størstedelen af den danske produktion foregår med gas- og olieopvarmede gryder. Branchens samlede energiforbrug ved en produktion på 130.000 tons gods pr. år estimeres til 39 mio. kWh pr. år ved et gennemsnitsforbrug på 300 kWh/ton. Man kan forvente, at det specifikke energiforbrug i kWh/ton er lidt lavere for virksomheder, der kører intens produktion i flere skift. Her er der kortere perioder, hvor smelten står ubenyttet hen, og dermed mindre varme-spild.

Den Sydafrikanske varmforzinkerforening er i gang med at indsamle energi-data fra deres medlemmer, og de har oplyst følgende typiske gennemsnitstal for virksomheder, der producerer i 2 skift 5 dage pr. uge:

Opvarmning af zinkbad:	245 kWh pr. ton gods
Andet energiforbrug:	112 kWh pr. ton gods
Totalt energiforbrug:	357 kWh pr. ton gods

Opgørelsen er ekskl. energiforbrug til rumopvarmning.

De sydafrikanske tal er lidt højere end de danske; men tallene er af samme størrelsesorden. Det bemærkes, at mange danske virksomheder arbejder i 3 skift, hvilket typisk betyder mindre energiforbrug pr. ton gods, da der er korte stilstandsperioder. Sydafrikanerne oplyser i øvrigt, at det samlede energiforbrug under stilstand er 70 - 90 kWh pr. ton gods.

5 Miljøbelastning

Miljøbelastningen fra varmforzinkningsindustrien hidrører i produktionsleddet først og fremmest fra luftforurening og frembringelse af kemikalieaffald samt i stadig mindre grad fra udledning af spildevand. Endvidere giver energiforbruget – ofte indirekte på kraftværker o. lign. – anledning til bla. luftforurening og affaldsproduktion.

5.1 Luftforurening

Luftforureningen stammer dels fra zinksmelten og dels fra saltsyrebejdserne. En del af de luftformige emissioner fra forzinkningsprocessen kan dog føres tilbage til flusbadskemikalier, se nedenfor. Emissionen fra selve flusbadet skønnes negligeabel, eftersom badet ikke indeholder flygtige komponenter.

Efterhånden har de fleste danske varmforzinkere afskærmet zinkgryden og opført en skorsten til afkast af ventilationsluften fra afskærmningen. På den måde undgås at den voldsomme røgudvikling fra dypning af emnerne i zinkgryden spredes til produktionshallen, hvilket har medført en stor forbedring af arbejdsmiljøet. Afskærmning har i de fleste tilfælde givet mere kontrolleret spredning af zink i omgivelserne, idet emissionen kan begrænses til dette ene afkast.

De fleste store danske varmforzinkere har i dag etableret rensning af afkastluften fra zinksmelten. Da luftforureningen består af støv, kan luften renses i et posefilter, men en våd scrubber kan også benyttes. Ved rensning fjernes 90 - 99 % af støvet, og afkastluften ligger langt under de gældende emissionskrav.

I enkelte nye installationer er der på zinkgrydens kanter opbygget et kammer med lemme og med en højde, der sikrer frit ophæng af emnerne over zinksmelten. I lukket tilstand er kammeret ganske tæt, hvilket reducerer det volumen, som fyldes af røg ved neddypningen. Denne indkapsling af zinkgryden giver den mest effektive udsugning af zinkrøgen ved mindst mulig luftmængde. Disse to forhold har stor betydning for dimensionering, effektivitet samt installations- og driftsomkostninger af et støvfilter.

Indkapslingen kræver relativt dybe gryder og god lofthøjde. Dyppeprocessen ”låses” ved indkapsling af gryden, idet emnerne – foruden den vertikale bevægelse – kun kan bevæges i grydens længderetning.

Emissionen fra zinksmelten består groft sagt af støv indeholdende ammoniumchlorid samt uorganiske zinkforbindelser, fortrinsvis Zn, ZnO og $ZnCl_2$. Zink udgør i alt (dvs. i alle kemiske forbindelser) ca. 20 - 35 % af støvet. Foruden støv udsendes mindre mængder af gasformige stoffer som chlorbrinte og ammoniak. Ved emissionsmålinger skal man være påpasselig med gasmålinger, idet chloridindholdet kan stamme fra NH_4Cl, der sublimerer eller ikke er udfældet i et foranliggende støvfilter.

Det kan ikke udelukkes, at der fra zinkgryden emitteres bly, som enten er tilsat (ca. 0,5 %) af produktionstekniske grunde ved brug af elektrolytzink eller

stammer fra et blyindhold på op til 0,5 % i zinkbarrerne. Der findes ingen tilgængelige informationer om størrelsen af blyemissionen i de to situationer, men den umiddelbare forventning er, at emissionen er uden miljømæssig betydning. Dette skyldes, at hovedparten af støvet kommer fra flussaltet.

Støvemissionen hænger nøje sammen med forbruget af flusmidler. Tyske undersøgelser viser, at støvemissionen er ca. 0,2 - 0,3 kg pr. ton gods ved et flusmiddelforbrug på 2 kg/ton gods. Øges flusmiddelforbruget derimod til 4 kg/ton gods, bliver støvemissionen ca. 1,2 kg/ton gods.

Emission af chlorbrinte fra saltsyrebade er i almindelighed af begrænset omfang, og emissionsbegrænsning vil derfor normalt ikke være påkrævet. Emissionen opstår fortrinsvis ved nedsænkning og optagning af gods. Opvarmning af bejdsebade til over stuetemperatur (ikke gængs procedure) eller høje syreprocenter giver ligeledes forøget afdampning af chlorbrinte.

I Tabel 4 er anført data for målte emissioner fra udvalgte danske virksomheder. Emissionsværdier skal dog tages med et vist forbehold, idet der ikke i alle tilfælde foreligger detaljerede oplysninger om de omstændigheder, hvorunder data er fremkommet.

Tabel 4. Typiske luftforureningsdata for udvalgte danske virksomheder

Parameter	Afkast fra bejdsning (urenset)	Afkast fra zinkgryde (urenset)	Afkast fra zinkgryde (renset)
Luftmængde, m^3/ton	5.000 - 20.000	10.000 - 40.000	10.000 - 40.000
Støv, mg/Nm^3		10 - 100	0,5 - 2,0
Zink, mg/Nm^3		2 - 20	0,25 - 1,0
Bly, mg/Nm^3			< 0,01
Cadmium, mg/Nm^3			< 0,001
NH_4Cl, mg/Nm^3		5 - 50	0,25 - 1,0
HCl, mg/Nm^3	1 - 20	0 - 1	0 - 1

En maksimal støvemission fra varmforzinkningsanlæg på 5 mg/m^3 er udtryk for BAT, og det vil de færreste virksomheder kunne overholde uden luftrensning. Hovedparten af støvet er zink. Anvendes BAT-løsninger med luftrensning, vil man kunne overholde en emissionsgrænse på 5 mg/m^3. Det er dog ikke nok at rense luften og derved fjerne støvpartikler. Man skal også sørge for, at forureningen spredes effektivt, så man ikke får uacceptable koncentrationer af farlige stoffer i omgivelserne, og her er zink den kritiske parameter.

De tilladelige koncentrationer i omgivelser kaldes også B-værdier, og disse værdier kan findes i Miljøstyrelsens B-værdivejledning[4] med supplementet[5] fra 2008. B-værdien, der er et mål for koncentrationen af det pågældende stof i omgivelserne, kan beregnes, når afkasthøjden og omgivelserne (højde på omliggende bygninger mv.) er kendte. Det kan kort siges, at en højere skorsten giver en bedre spredning af forureningen. B-værdien kan overholdes ved at nedsætte den udsendte forureningsmængde (emissionsbegrænsning) og/eller ved at lave skorstenen passende høj.

5.2 Kemikalieaffald m.v.

Ved varmforzinkning opstår der forskellige typer kemikalieaffald.

[4] Miljøstyrelsens Vejledning nr. 2/2002, B-værdivejledningen
[5] Supplement til B-værdivejledningen, MiljøProjekt nr. 1252, 2008

Her skal anføres nogle typiske tal for affaldsmængden i danske og udenlandske virksomheder:

Affaldsproduktion pr. ton produceret gods:

- affaldssyre: 15 - 50 kg
- flusaffald: 1 - 4 kg
- kasseret affedterbad: 2 - 6 kg
- hårdzink: 6 - 9 kg
- aske: 10 - 25 kg

Mange forskellige forhold er afgørende for affaldsproduktionen, hvorfor de anførte tal kun må tages som retningsgivende. Af forhold, som spiller en rolle, kan nævnes: godsets form og renhed, procesudformning (jf. nedenfor om der er skyl eller ej efter bejdsning) samt rensnings- og genvindingsmetoder. Mange affaldstyper kan behandles/genvindes internt eller eksternt.

5.2.1 Affedtning

Affedtning giver kemikalieaffald i form af slam, som løbende optages fra badet, og kasserede bade. I forbindelse med affedtning frembringes herudover olieaffald fra rensning af affedterbadet.

Slam fra biologisk affedtning vil måske – afhængig af sammensætningen – kunne køres på kontrolleret losseplads eller afbrændes i forbrændingsanlæg.

5.2.2 Bejdsning

Ved varmforzinkning produceres de største mængder kemikalieaffald som affaldssyre: nedslidte bejdsebade og brugt aftrækssyre.

Det skønnes, at der årligt kasseres ca. 3.500 tons bejdse indeholdende 350 tons jern og 250 tons zink. Typiske koncentrationer i de kasserede bejdsebade er:

jern:	90 - 200 g/l (hovedsageligt jern-II)
zink:	60 - 80 g/l (i visse tilfælde op til 200 g/l)
saltsyre:	20 - 40 g/l

Typiske koncentrationer af kasseret aftrækssyre:

jern:	2 - 100 g/l
zink:	100 - 200 g/l
saltsyre:	5 - 20 g/l

Jernindholdet vil være højt, hvis badet først har været brugt som bejdsebad.

Bejdseprocessen bliver hurtigere, hvis der anvendes affedtning før bejdsning. Den langsommere tilsmudsning af bejdsebadet resulterer i en længere levetid for bejdsebadet og dermed mindre produktion af affaldssyre. Til gengæld er det nødvendigt at bruge plads til og tid på en affedtningsproces samt eventuelt ét eller flere efterfølgende skylletrin.

Aktiveret bejdsning – med højt indhold af jernchlorid og lavt indhold af fri syre – forlænger levetiden af bejdsebadet og reducerer dermed forbruget af saltsyre.

5.2.3 Skylning efter bejdsning

Anvendes der skyllevand efter bejdsning, forurenes flusbadet mindre, hvilket forlænger badets levetid – med andre ord: mængden af flusaffald nedsættes. Til gengæld har skylning før i tiden gjort det nødvendigt at etablere spildevandsrensning, hvorved der produceres store mængder slam.

Hvis der etableres et lukket skyllekredsløb med zinkgenvinding i flusbadet, produceres der jernholdigt slam, jf. afsnit 8.4. Slammængden er dog mindre, fordi zink genbruges.

5.2.4 Flusning

Flusaffaldet omfatter kasseret flusbad[6], bundslam og slam fra flusbadsregenerering.

Såfremt der ikke skylles efter bejdsning, vil overslæbt jern blive akkumuleret i flusbadet, hvilket medfører mere flusaffald og dannelse af mere zinkaffald i form af hårdzink og zinkaske samt øget zinkforbrug. Den kortere levetid af flusbadet betyder større forbrug af fluskemikalier, idet der skal kompenseres for kemikalier, som går tabt ved kassering af badet, som normalt sendes til destruktion på Kommunekemi.

5.2.5 Andet

Ved rensning af overfladevand fremkommer der zinkholdigt slam, jf. afsnit 7.3

5.3 Spildevand

I perioden op til midten af 1970'erne var det almindeligt, at virksomhederne skyllede emnerne efter bejdsning. Da kommunerne efterhånden begyndte at stille krav om begrænsning af metaludledningen, droppede de fleste virksomheder skylleprocessen. Herved undgik de pågældende virksomheder at investere i spildevandsrensning, men fik i stedet en kraftig forurening af flusbadet med de tidligere beskrevne konsekvenser i form af øget ressourceforbrug og større affaldsproduktion.

På nogle danske virksomheder har der været problemer med for højt indhold af zink i overfladevandet. Zinkkoncentrationer på 2 - 20 mg/l vil kunne forekomme. På flere virksomheder har man været nødt til at etablere renseanlæg for dette overfladevand, før spildevandet udledes til recipient eller afledes til kommunalt kloaksystem.

Zinkindholdet i overfladevandet stammer fra:
a) emitteret luft (fra zinkgryden)
b) korrosion af udendørs opbevarede zinkholdige eller forzinkede genstande
c) gulvspild, der "flyttes" udendørs med hjulene på de trucks og biler, der kører ud af og ind i produktionshallen.

Undersøgelser viser, at zinkkoncentrationer er særligt høje efter længere tids tørke, hvor der har samlet sig større mængder zinkholdigt støv på de udendørs arealer

[6] Flusbad kasseres normalt kun yderst sjældent.

5.4 Væskespild i produktionen og risiko for udslip

Enkelte virksomheder herhjemme har fået forurenet jord og grundvand pga. udsivninger fra utætte syrekar. Dette kan i værste fald kræve rensning af det forurenede grundvand og måske endda bortkørsel af særlig forurenet jord. Derfor må man forvente, at myndighederne fremover stiller krav, der sikrer, at man i fremtiden undgår sådanne sager. Nedgravede bejdsekar uden inspektion og opsamlingsfaciliteter ved lækager vil ikke blive accepteret.

Ved transport af emner under forbehandling og fra forbehandling til zinkgryde kan der forekomme afdrypning af henholdsvis syre og flusvæske. Afdryp opsamles normalt på et kemikalieresistent underlag (fx. epoxybeklædt eller glasfiberbeklædt beton) og pumpes retur til det relevante proceskar eller opsamles i en beholder for kemikalieaffald.

6 BAT-løsninger

I dette afsnit findes der en samlet oversigt over anbefalede BAT-løsninger. Det skal dog tilføjes, at der foregår en løbende udvikling og forbedring, så listen bliver stadig længere. Derfor vil der godt kunne forekomme BAT-løsninger i praksis, som ikke findes på listen, lige som tiden efterhånden kan løbe fra nogle af de BAT-løsninger, som er anerkendte i dag.

6.1 Affedtning

6.1.1 Affedtning som separat proces

Affedtning bør altid foregå i en separat proces, medmindre emnerne er helt fri for fedt og olie. Fordelene er: hurtigere og mere ensartet bejdsning, mindre forbrug af bejdsesyre, mindre bejdseaffald, mindre brok og bedre overfladekvalitet. Det vil ofte være en dårlig miljøløsning at bejdse og affedte i samme kar.

Man foretrækker normalt en varm (50 - 70 °C) alkalisk affedtning; men flere virksomheder anvender en saltsyre affedter, mens nogle få anvender en phosphorsyre affedter med stor succes.

6.1.2 Optimal drift af affedterbad

Det er vigtigt med bevægelse i badet (fx. luftindblæsning). Spray affedtning, som det kendes ved sprøjtephosphatering, kunne også være en god løsning, da det giver både en mekanisk og en kemisk behandling af emneoverfladen. Ikke alle emner er dog egnede til denne form for affedtning. Dypning og spray kan evt. kombineres.

Badet bør løbende kontrolleres, så man kan sikre den optimale sammensætning. Det kan sikre maksimal effektivitet ved affedtningen og minimalt forbrug af affedtningskemikalier.

6.1.3 Rensning og genbrug

Den simpleste og letteste måde til rensning af affedterbadet er at skimme fri olie af overfladen og fjerne slam ved filtrering eller anden separationsmetode. Centrifugering kan være velegnet til at fjerne både olie og slam.

En stor del af olieindholdet i et affedterbad vil være emulgeret (opløst) og fjernes slet ikke med en olieskimmer og kun i begrænset omfang ved centrifugering. Den mest effektive metode til fjernelse af emulgeret olie er rensning i et ultra- eller mikrofilter. Ved denne metode fjernes olien og de bundne tensider, mens de fri tensider og de uorganiske komponenter i affedteren føres retur til badet og genanvendes. Membranerne skal vælges, så de passer til de anvendte affedterkemikalier. Badets levetid kan på den måde forøges 5 - 15 gange afhængig af forholdene.

6.1.4 Biologisk affedtning

Med denne løsning cirkuleres affedterbadet over et "renseanlæg", hvor mikroorganismer løbende nedbryder olien. Der tilsættes mikronæringsstoffer for at fremme den biologiske omdannelse af olie og fedt. Døde mikroorganismer og affaldsstoffer fjernes ved en mekanisk separation. Man kan gå direkte fra et biologisk affedterbad over i et bejdsebad uden mellemliggende skylning. Læs mere om biologisk affedtning i Case 5.

6.1.5 Ekstern behandling og oparbejdning

Ved den eksterne oparbejdning fjernes olie og andre forureninger fra affedterbadet, hvorefter badet kan returneres til virksomheden til genanvendelse efter tilsætning af de nødvendige affedtningskemikalier. Så vidt vides praktiseres metoden ikke i øjeblikket herhjemme. Der er flere firmaer, der modtager kasserede affedterbade; men alle destruerer badene ved at fjerne olie og fedt og neutralisere vandfasen før udledning til kloak.

6.2 Bejdsning og aftrækning

6.2.1 Adskillelse af bejdsning og aftrækning

Bejdsning og zinkaftrækning (stripning) bør holdes adskilt af hensyn til senere udnyttelse og oparbejdning af de kasserede bade.

Et kasseret bejdsebad kan bruges til oparbejdning af jernchlorid, der er et hyppigt anvendt fældningsmiddel til spildevandsrensning. Det forudsætter, at indholdet af zink og andre metaller kun er til stede i små koncentrationer.

Kasserede bejdsebade med lavt indhold af zink kan oparbejdes på centrale anlæg i udlandet, hvor bejdsebadet omdannes til saltsyre og jernoxid ved høj temperatur.

Et kasseret bejdsebad indeholder ofte en høj koncentration af fri saltsyre. Den kasserede syre kan overføres til et separat kar og anvendes til aftrækning af zink fra værktøjer og fejlforzinkede emner, hvorved syreindholdet forbruges til opløsning af zink, før syren endelig kasseres. Her kan indholdet fx. være oppe på jern = 80 - 100 g/l og zink = 100 - 200 g/l

6.2.2 Minimering af aftræksmængden

Zink i bejdsebade og aftrækssyre stammer fra ophæng, værktøjer og omforzinkning. Mængden bør minimeres ved at benytte engangs-tråd til ophængning, så man undgår kroge og stativer, der forzinkes og kører med igennem bejdsebade igen og igen. Kroge og stativer bør faktisk aftrækkes i aftrækssyre, før de bruges igen. Enkelte danske virksomheder anvender i dag titankroge, fordi titan ikke optager zink og derfor kan genbruges mange gange. Titan er et dyrt materiale, og det er ikke helt problemfrit at arbejde med, så derfor har det endnu kun vundet begrænset udbredelse.

Fejlforzinkede emner skal laves om; men først fjerner man zink i aftrækssyre. Det er en af mange gode grunde til, at fejlprocenten skal holdes så lav som muligt. Det er netop også, hvad man opnår gennem flere af de præsenterede BAT-løsninger.

6.2.3 Oparbejdning af aftrækssyre

Det er vanskeligt at oparbejde en kasseret aftrækssyre, fordi den indeholder store koncentrationer af både jern og zink. Der kan dog udvindes flussalt af kasseret aftrækssyre ved først at fjerne jern, jf. metoden beskrevet under rensning og genvinding af flusbad. De fleste virksomheder producerer dog væsentlig mere aftrækssyre, end de kan udnytte til fremstilling af flusbad.

Tabel 5 er der foretaget en teoretisk beregning af, hvor meget flussalt, der kan udvindes ved behandling af 1 m^3 kasseret aftrækssyre. Beregninger forudsætter, at aftrækssyren indeholder 150 g/l zink, 90 g/l jern og 20 g/l saltsyre. Ved behandling med brintperoxid og ammoniakvand vil 1 m^3 aftrækssyre give 515 kg flussalt med 60,8 % zinkchlorid og 39,2 % ammoniumchlorid. Ved processen udskilles der 145 kg $Fe(OH)_3$, hvilket giver 350 - 400 kg filterkage ved afvanding i en filterpresse.

Tabel 5. Beregning af udvundet flussalt fra aftrækssyre

	g/l	kg/m^3		kg/m^3		%
Zink, Zn	150	150	Zn	313	ZnCl2	60,8
Saltsyre, HCl	20	20	HCl	29	NH4Cl	39,2
Jern, Fe	90	114	Cl	172	NH4Cl	
Flussalt				515	Flussalt	

Hvis man fremstiller aftrækssyren af frisk saltsyre, kan man næsten helt undgå jernforurening i badet, og når aftrækssyren kasseres, kan den meget let laves om til flusbad ved blot at neutralisere med ammoniakvand. Ved meget lave jernkoncentrationer behøver man ikke engang at ilte og udfælde jernet først.

I princippet kan kasseret aftrækssyre også oparbejdes til jern- og zinksalte, som kan anvendes inden for andre grene af industrien. Det er i øjeblikket ikke realistisk at gøre for den enkelte virksomhed, og i Danmark foregår der heller ingen central oparbejdning i øjeblikket.

6.3 Bejdsning

6.3.1 Kontrol af badtemperatur

Temperaturen skal styres på den ønskede værdi for at opnå den rigtige bejdsetid. Forhøjet temperatur forøger bejdsehastigheden og kan derfor medføre ”overbejdsning”, hvis ikke opholdstiden i bejdsekarret nedsættes tilsvarende. Anvendelse af en passende inhibitor i bejdsebadet vil kunne forhindre angreb på grundmaterialet, når rust og glødeskaller er fjernet. Forhøjelse af temperaturen vil også medføre øget afgivelse af chlorbrintegas fra badet.

6.3.2 Kontrol af badkemi

Badsammensætningen skal følges nøje. De væsentligste parametre er indholdet af fri syre og jern. Også indholdet af zink kan have interesse. Badets sammensætning bør holdes nogenlunde konstant for at opnå en ensartet bejdsehastighed.

Et syreindhold på 80 - 100 g/l og et jernindhold på 70 - 90 g/l er normalt passende for en standard bejdse. Badet kan også køre med højere jernindhold og lavere syreindhold – en såkaldt aktiveret bejdse. Den har samme bejdsehastig-

hed som den traditionelle bejdse og en typisk sammensætning på: Fri syre = 40 - 60 g/l, jern = 120 - 160 g/l.

Badet bør indeholde inhibitor i foreskrevet mængde for at undgå "overbejdsning" af emnerne, da "overbejdsning" medfører forøget forbrug af bejdsesyre samt øget produktion af kasseret bejdsebad.

6.3.3 Åbne bejdsekar uden udsugning

Anvendes der åbne bejdsekar uden udsugning, bør man normalt holde badtemperaturen under 25 °C for at undgå for stor chlorbrinteafgivelse til omgivelserne, hvis man anvender et "standard" bejdsebad med 80 - 100 g/l fri syre. Chlorbrinteafgivelsen vil dog afhænge af luftbevægelse, emnernes afdrypning og bejdseprocessens udformning. En aktiveret bejdse indeholder lav syrekoncentration og kan derfor opvarmes, uden at det medfører øget chlorbrinteafgivelse sammenholdt med et traditionelt bejdsebad.

6.3.4 Udsugning fra bejdsekar

Udsugning fra bejdsekar medfører mindre chlorbrinteafgivelse til rumluften. Udsugning kan være nødvendig eller ønskelig under ugunstige produktionsforhold eller ved opvarmning af bejdsebadet. Udsugning kan etableres som en direkte randafsugning eller fra en flytbar overdækning af bejdsekarret. Man kan også samle de våde proceskar i et lukket rum med fælles afsugning, hvor kransystemet betjenes fra et lukket betjeningsrum. Det giver generelt et bedre arbejdsmiljø i den del af fabrikken, hvor folkene arbejder.

Når der etableres separat udsugning, kan det være nødvendigt at rense den chlorbrinteholdige udsugningsluft i en scrubber, hvor luften vaskes med vand, før den udsendes til atmosfæren. Vaskevæsken bliver efterhånden mere og mere koncentreret med syre, som kan bruges til opspædning af bejdsebad eller aftrækssyre, eller som kan neutraliseres og udledes til kloak.

6.3.5 Oparbejdning af brugt bejdsesyre

Brugt bejdsesyre bør oparbejdes, og her er flere muligheder, selv om man i Danmark savner den oplagte løsning, som alle med fordel kan anvende.

Der findes løsninger, hvor syren kan udvindes (inddampning, dialyse, ionbytning) og genanvendes internt. Disse løsninger har endnu ikke vundet indpas herhjemme, da de ikke markedsføres. De betragtes som dyre og urealistiske, da man ikke uden videre kan få tekniske data og erfaringer om dem.

Hvis syren er fri for zink, kan den oparbejdes til ferrichlorid hos Kemira, hvilket forekommer at være en fornuftig løsning, da ferrichlorid anvendes som fældningskemikalie på kommunale renseanlæg.

Flere steder i udlandet (bla. i Tyskland) kan den brugte syre oparbejdes til ren saltsyre (15 - 18 %) og Fe_2O_3 ved en højtemperaturproces i meget stor skala. Processen er i øjeblikket ikke egnet til anskaffelse på den enkelte virksomhed; men den er udmærket at anvende som en fælles ekstern løsning for danske virksomheder.

Såfremt det kasserede bejdsebad indeholder meget zink, kan det oparbejdes til flusbad, såfremt virksomheden selv har et rensnings- og regenereringsanlæg for flusbade.

I dag afleverer de fleste danske virksomheder kasseret bejdsesyre til Kommunekemi. Kommunekemi har brug for store mængder bejdsesyre til det uorganiske behandlingsanlæg; men slutproduktet er slam, som deponeres på Kommunekemis depot. Metoden kan næppe siges at være en ren BAT-løsning, selv om de kasserede bejdsebade har deres mission på Kommunekemis uorganiske behandlingsanlæg.

Et brugt bejdsebad kan også anvendes i forbindelse med afgiftning af chromatholdigt spildevand på de varmforzinkningsvirksomheder, der også udfører elektrolytisk overfladebehandling med chromater. Også denne anvendelse har sin mission, selv om det ikke er en ren BAT-løsning.

6.4 Skylning

6.4.1 Skylning efter forbehandling

Der bør skylles efter de enkelte overfladebehandlingsprocesser for at minimere forureningen af de efterfølgende procesbade, medmindre denne forurening kan forhindres eller fjernes på anden vis. For at begrænse skyllevandsforbruget bør der anvendes modstrømsskyl eventuelt i kombination med statiske skyl, der kan føres retur til procesbadene. Også andre vandbesparende skyllemetoder kan komme på tale.

Skylning efter alkalisk affedtning kan foretages med postevand, renset spildevand eller med surt skyllevand fra bejdsning. Anvendes surt skyllevand fra bejdsning, opnås både vandbesparelser og en forneutralisering af affedterbadet, før det indslæbes med godset i bejdsebadet.

Skylning efter bejdsebadet vil minimere indslæb af saltsyre og jern i flusbadet. Jo bedre skylning, jo mindre forurening af flusbadet. Hvis skyllevandet iltes med brintperoxid og neutraliseres med ammoniakvand, kan det recirkuleres efter fraseparering af slampartikler. Vandet vil efterhånden indeholde store mængder ammoniumchlorid og en del zinkchlorid - afhængig af bejdsebadets zinkkoncentration - og disse flussalte vil slæbes med godset ind i flusbadet, hvor de udnyttes som fluskemikalier. Neutraliseres skyllevandet med natronlud, kan vandet fra den kemiske rensning også recirkuleres; men herved slæbes natriumchlorid ind i flusbadet i stedet for ammoniumchlorid. Mindre mængder natriumchlorid vil dog ikke give problemer i flusbadet.

Skylning efter bejdsning kan undgås; men uden skylning får man en meget hurtigere forurening af flusbadet. Det kan klares, hvis der etableres kontinuert rensning af flusbadet, hvorved en stor del af de indslæbte kemikalier omdannes til flusmidler, mens jernforureningen fjernes. Denne metode er lige så god som skylning ud fra en BAT vurdering, og den vil ofte være mere økonomisk.

Nogle varmforzinkningsvirksomheder har måttet etablere grundvandsrensning, fordi grundvandet er blevet forurenet med zinkchlorid, jernchlorid og saltsyre, der er sivet ud fra utætte bejdsekar. Dette vand kan genbruges til skylning efter forbehandling og renses derefter før udledning.

6.4.2 Minimering af overslæb

Man kan minimere udslæb af væske med godset fra procesbadene og dermed overslæbet til næste kar ved at sørge for en god afdrypning af emnerne, når de er trukket op af et proceskar. Derved reduceres forureningen af de efterfølgende procesbade, og behovet for skyllevand mellem de enkelte forbehandlingsprocesser minimeres.

6.4.3 Genbrug af skyllevand

Modstrømsskylning efter en alkalisk affedter bruger så lidt vand, at alt vandet kan føres tilbage til affedterbadet som kompensation for fordampningstabet i det varme affedtningsbad. Metoden er primært velegnet, hvis affedterbadet løbende oprenses og genbruges, så man på den måde får fjernet olie og fedt fra systemet. Alternativt kan man skylle i et standskyl efterfulgt af et rindende skyl og benytte det halvkoncentrerede standskyl til opspædning af affedterbadet.

Der kan også anvendes et eller flere standskyl efter bejdsning. Når bejdsebadet udskiftes, kan man anvende det mest koncentrerede standskyl sammen med frisk koncentreret saltsyre til opblanding af en ny bejdse. De efterfølgende standskyl bruges til opspædning af de foregående, så man med mellemrum får tilsat frisk vand og derved holder en passende fortynding i skyllekarrene.

6.5 Flusning

6.5.1 Kontrol af temperatur

Badtemperaturen bør være mindst 70 °C for at sikre, at emnerne blive gennemvarme i flusbadet, så emnerne hurtigt tørrer, når de kommer op igen. Det er med til at sikre en optimal forzinkning. Ved tørring efter flusbadet er kravet betydeligt lavere: 35 – 40 °C.

6.5.2 Kontrol af badkemi

Den kemiske sammensætning af flusbadet påvirker forzinkningsprocessen. Flusbadet skal både indeholde tilstrækkelig flussalt (ammoniumchlorid + zinkchlorid), og forholdet mellem ammoniumchlorid og zinkchlorid skal afpasses efter produktionsforholdene for at give den optimale effekt. Ammoniumchlorid er den mest aktive komponent, og den er vigtig, hvis forbehandlingen ikke har været perfekt. Zinkchlorid er mindre aktiv og beskytter overfladen, og den er vigtig, hvis der er lang tørretid. Sammensætningen bør kontrolleres jævnligt, så badkemien kan fastholdes på de optimale værdier, der kan variere efter produktionsforholdene. Det kan forhindre overforbrug af flussalt og dermed holde luftforureningen fra zinksmelten så lav som mulig.

6.5.3 Rensning og genvinding

Jern er den værste forurening i et flusbad. Jern indslæbes i flusbadet som ferrochlorid sammen med syre og eventuelt zinkchlorid. Jern vil i første omgang foreligge som opløst jern, da flusbadets pH typisk ligger mellem 3,0 og 4,5. Efterhånden iltes noget jern af luftens ilt, og det udfælder som brune ferrihydroxidpartikler. Badets pH-værdi vil falde på grund af syreindslæb og udfældning af ferrihydroxid. Ved rensning af flusbadet skal man dels neutralisere syren og dels fjerne jern. Badet kan neutraliseres med ammoniakvand, hvor-

ved der dannes ammoniumchlorid. Badet kan også neutraliseres med aske, hvor zink og zinkoxid reagerer med saltsyre og danner zinkchlorid. Begge de dannede stoffer er grundbestanddele af flusbadet.

Jern kan iltes med luft, med brintperoxid eller elektrolytisk. For at fremme iltning med luft kan der etableres en særlig luftindblæsning og et filter til fjernelse af det udfældede jernhydroxid. Denne simple løsning er kun egnet ved små forureninger. Ved store forureninger (uden skylning efter bejdsning) anbefales etablering af et egentligt flusrenseanlæg med kemisk eller elektrolytisk oxidation samt styring af pH ved tilsætning af ammoniakvand efterfulgt af fraseparering af jernhydroxid. Det vil normalt kunne svare sig at afvande jernhydroxidslammet i en filterpresse efter separering.

De kemiske processer ved flusbadsrensning er vist nedenfor. Først foretages samtidig en neutralisation med ammoniakvand (1) og en oxidation med brintperoxid (2), hvorved jern(III) udfældes som slam (3). Ved de processer dannes ammoniumchlorid (NH_4Cl), som sammen med tilstedeværende zinkchlorid ($ZnCl_2$) udgør flussalt. Mangler man zinkchlorid, kan det udvindes fra aftrækssyre, støv eller aske som beskrevet i beskrevne cases 2, 5 og 6.

Neutralisation og oxidation:

(1) $HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O$

(2) $2\,Fe^{+2} + H_2O_2 + 2\,H^{+} \rightarrow 2\,Fe^{+3} + 2\,H_2O$

Bundfældning af jern(III):

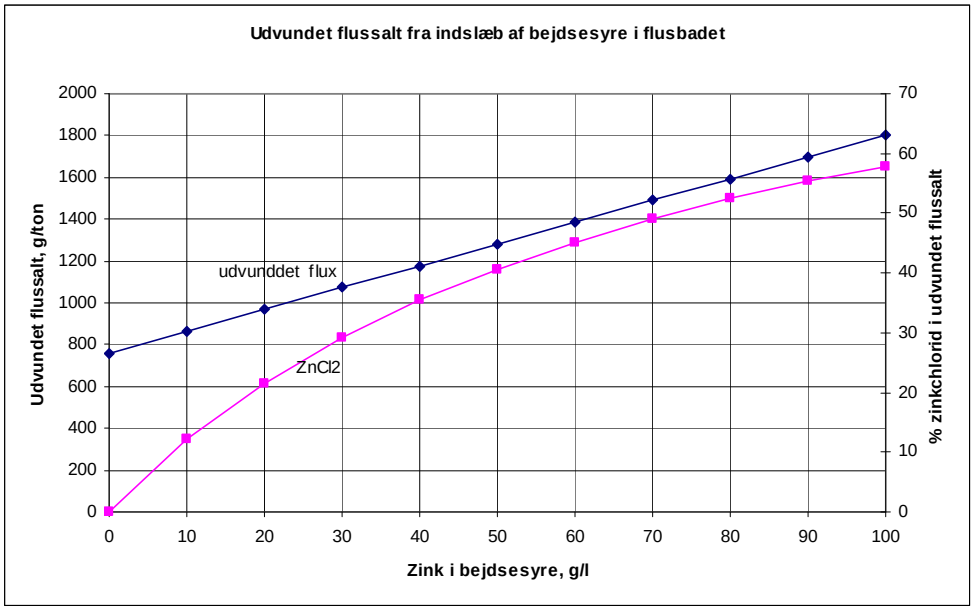
(3) $FeCl_3 + 3\,NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\,NH_4Cl$

I Tabel 6 er vist en realistisk beregning af, hvor meget flussalt der kan udvindes, når overslæb af bejdsebad til flusbad er 5 liter pr. ton gods uden mellemliggende skylning. Beregningerne viser, at der pr. ton gods dannes 1281 g flussalt med en sammensætning på 40,7 % zinkchlorid ($ZnCl_2$) og 59,3 % ammoniumchlorid (NH_4Cl). Ved beregningerne er der forudsat en sammensætning af bejdsebadet på 50 g/l zink, 90 g/l jern og 80 g/l saltsyre. Ændret sammensætning af bejdsebadet og overslæbets størrelse vil influere på, hvor meget flussalt der kan udvindes.

Tabel 6. Udvinding af fluskemikalier ved direkte udslæb af bejdsesyre fra bejdsebad til flusbad uden mellemliggende skyl.

	g/l	Udslæb l/ton	g/ton gods		g/ton gods		%
Zink	50	5	250	Zn	521	$ZnCl_2$	40.7
Saltsyre	80	5	400	HCl	587	NH_4Cl	59.3
Jern	90	5	114	Cl	172	NH_4Cl	
Flussalt					1281	Flussalt	100

Da man normalt anvender 1 - 2 kg flussalt pr. ton gods er det tæt på, at man med denne metode kan udvinde nok flussalt til at være "selvforsynende". Ønskes mere zinkchlorid, kan man udnytte zink fra aftrækssyre, støv eller aske for at få det ønskede blandingsforhold af ammoniumchlorid og zinkchlorid. I Figur 2 er der foretaget en grafisk afbildning af, hvorledes zinkkoncentrationen i bejdsebadet vil påvirke mængden og sammensætningen af det udvundne flussalt i eksemplet Tabel 6



Figur 2. Beregning af udvundet mængde flussalt for en indslæbt bejdsesyre med HCl = 80 g/l, Fe= 90 g/l og variabel indhold af zink. Zinkkoncentrationen i det udvundne flussalt stiger fra 0 til 58 %, når zinkkoncentrationen i bejdsesyren stiger fra 0 til 100 g/l. Ved et zinkindhold på 70 g/l dannes der 1500 g flussalt pr. ton gods med et indhold af zinkchlorid på 50 % i flussaltet.

6.6 Forzinkning

6.6.1 Udsugning

Når emnerne dyppes i smeltet zink, udvikles der røg, der primært stammer fra flussaltet på emnernes overflade. Ammoniumchlorid giver en meget synlig røg; men det er røgens indhold af zink og zinkforbindelser, der udgør den største miljørisiko. Af hensyn til arbejdsmiljøet skal zinkgryden forsynes med en effektiv afsugning.

En total indkapsling af gryden med udsugning i siden eller toppen er det mest effektive, og den forhindrer samtidig, at små zinkklumper sprøjtes ud i lokalet. Udsugningen bør indrettes med variabel hastighed, så der suges særlig kraftigt under og efter dypning.

En transportabel overdækning med udsugning, der følger emnerne, vil også være en effektiv måde til at opfange og fjerne røgen. En kantafsugning er noget mindre effektiv, og den er ikke særlig velegnet på store gryder, hvor der skal suges over en meget stor overflade.

6.6.2 Luftrensning

I en røgsvag flux er en del ammoniumchlorid erstattet med natrium- eller kaliumchlorid. Den giver mindre røg, men ikke mindre zink i røgen, og zinkindholdet er den kritiske faktor. Det antages, at en røgsvag flux giver mere hårdzink. Derfor synes der ikke at være nogen afgørende miljømæssig fordel ved at benytte en røgsvag flux i stedet for en traditionel.

Hovedparten af de forurenende stoffer i luften foreligger som støv, og derfor vil en effektiv støvfjernelse i textilfiltre (posefiltre) normalt være fuldt tilstrækkelig. Luften kan også renses i en vådscrubber, der både fjerner støv og gasser, og det vil give en lidt bedre rensning; men det er normalt også den dyreste

metode. Ifølge BREF-dokumentet kan man med den rette BAT-løsning rense udsugningsluften til et støvindhold < 5 mg/m^3. Det stemmer også godt med danske erfaringer.

Støv fra luftrensning indeholder store mængder zink og ammoniumchlorid. Støvet kan derfor forholdsvis let oparbejdes til flussalt; men virksomhederne kan have svært ved at udnytte de store mængder flussalt, der fås, når man både regenererer selve flusbadet samt oparbejder aftrækssyre og støv til flussalt.

Læs mere om luftrensning i Case 1 og 6.

6.6.3 Aske

Aske er en blanding af zink (60 - 85 %) og zinkoxid. Under dypning af emnerne iltes zinkoverfladen under dannelse af mørkt zinkoxid, som løbende skimmes af og opsamles. Asken er således et spildprodukt, som man skal søge at begrænse. Askedannelsen påvirkes af mange forhold, bla. flusbadets sammensætning, jernforurening i flusbadet og aluminiumindholdet i zinksmelten.

Asken er værdifuld og skal oparbejdes. Dette kan foregå eksternt, men der er også flere muligheder for en intern oparbejdning:

- Smeltning i speciel smelteovn og genanvendelse af zink i gryden (restproduktet er ZnO, som oparbejdes eksternt)
- Kan anvendes til fremstilling eller neutralisering af flusbad
- Zink kan med en særlig teknik udvindes direkte på selve zinksmelten (restprodukt ZnO oparbejdes herefter eksternt)

Zinkoxid kan opløses i saltsyre (1), hvorved dannes zinkchlorid ($ZnCl_2$). Herefter neutraliseres overskud af saltsyre med ammoniakvand (2) og danner ammoniumchlorid (NH_4Cl). På den måde får vi dannet flussalt, som er en blanding af zinkchlorid og ammoniumchlorid

(1) $ZnO + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$

(2) $HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O$

I Tabel 7 findes en beregning af, hvor meget flussalt, der kan dannes af 325 g zinkoxid, som er dannet ved smeltning af 1 kg aske. Ved beregningen er det endvidere forudsat, at der dannes 10 kg aske pr. ton gods. Dette tal er nok i underkanten for en del virksomheder, da flere virksomheder producerer op til 25 kg aske pr. ton gods, idet der er stor forskel på askedannelse ved lav temperatur og centrifugegods..

Tabel 7: Udvinding af flussalt ved behandling af restprodukt fra askesmeltningsproces.

	g/kg aske	kg aske/ton gods	g/ton gods		g/ton gods		%
ZnO	325	10	3250	ZnO	5447	$ZnCl_2$	88.1
HCl	50	10	500	HCl	734	NH_4Cl	11.9
Flussalt					6181	Flussalt	

Ifølge Tabel 7 dannes 6,2 kg flussalt pr. ton gods, hvilket er 3 - 6 gange mere end det normale forbrug af flussalt. Flussaltet indeholder mere zinkchlorid og mindre ammoniumchlorid end et standard flussalt, og der skal derfor tilsættes

mere ammoniumchlorid for at få et blandingsforhold på 50:50. Der kan fx. bruges større overskud af saltsyre, hvorved der dannes mere ammoniumchlorid. Metoden kan også kombineres med andre flusgenvindingsmetoder.

Læs mere om askebehandling i Case 2 og 6.

6.6.4 Hårdzink

Hårdzink dannes, når zinksmelten tilføres jern, der reagerer med zink. Hårdzink indeholder ca. 94 % zink og 6 % jern, så en lille jernforurening i zinksmelten kan binde store mængder zink. Hårdzinken bliver til klumper, der synker til bunds i zinksmelten, og disse klumper er affald, der må fjernes med mellemrum. Det er derfor vigtigt at minimere jernforureningen i zinksmelten, og nøglen hertil er at styre flusbadet optimalt – dvs. med lavt jernindhold og optimalt saltindhold. Også jern fra stålgryden vil efterhånden gå i opløsning og danne hårdzink. Hårdzink oparbejdes eksternt til zink.

6.6.5 Additiver i zinksmelten

I zinksmelten anvendes ofte et eller flere legeringsmetaller i lav koncentration for at opnå bestemte egenskaber, hvilket kan have både produktionsmæssige og miljømæssige konsekvenser. De mest almindelige additiver er:

- Blyindholdet blev tidligere holdt på ca. 1 % for at sænke overfladespændingen af zinksmelten og derved øge afdrypningen af smeltet zink fra emnerne, når de blev trukket op. Ofte tilsatte man bly ud over mætningspunktet (1,4 %), så man fik et lag smeltet bly på bunden af gryden. Hårdzinken vil flyde på dette blylag, så man lettere kan få fat i hårdzinkklumperne og tage dem op. I dag vil man ofte nøjes med et noget lavere blyindhold og eventuelt samtidig benytte andre additiver.
- Ved traditionel varmforzinkning bør aluminiumindholdet ligge på 0,005 - 0,007 %. Herved opnås minimal askedannelse, blank overflade, lavere zinkforbrug, bedre afdrypning og mindre lagtykkelse på reaktive ståltyper. Aluminium bør tilsættes som en zink-aluminium-legering flere gange daglig for at få optimalt udbytte.

6.6.6 Energiforbrug

Zinkgryden kan opvarmes elektrisk eller med en olie/gas-brænder, og begge dele anvendes i Danmark. Generelt er energiforbruget pr. ton gods lavere ved en el-opvarmet gryde (120 - 250 kWh/ton) end ved olie/gas-opvarmning (500 - 800 kWh/ton). I begge tilfælde kan der spares energi ved at minimere varmeafgivelsen fra smelten bla. gennem indkapsling og ventilation.

Der bruges også energi til at holde smelten opvarmet, når der ikke produceres, så derfor vil det specifikke energiforbrug normalt være lavest på virksomheder, der producerer i døgndrift. For en olie/gas-opvarmet gryde skal brænderen være korrekt justeret, og der skal være perfekte varmeovergangsforhold mellem flamme og gryde. Energiindholdet i den varme røggas bør udnyttes andre steder i virksomheden.

7 Teknologisk status

Selv om danske varmforzinkere siden miljøbeskyttelseslovens indførelse i 1974 har lavet mange miljøforbedringer, så er det ikke alle virksomheder, der har indført BAT-løsninger i fuldt omfang. Virksomhederne har generelt fokus på miljøproblemer, og enkelte virksomheder har kvalitetsstyring og miljøstyring, hvilket er med til at sætte fokus på både produktion og miljø.

Produktionen er de seneste år blevet yderligere centreret omkring nogle få store virksomheder. Flere af de mindre virksomheder er blevet lukket, så vi i dag kun har 9 virksomheder i Danmark mod 23 for 10 år siden. Det har givetvis haft en positiv indflydelse på branchens miljøforhold som helhed, idet store virksomheder ofte har bedre råd til at etablere miljøløsninger, og løsningerne er som regel forholdsvis billigere at lave i stor skala.

Selv om det er erkendt i branchen, at affedtning af godset er en vigtig forbehandlingsproces, som giver bedre produkter samt mindre ressourceforbrug og affald, så er det dog langt fra alle virksomheder, der starter processen med en god affedtning. En varm alkalisk affedtning er generelt den mest effektive proces, men også en biologisk affedtning eller en sur affedtning i phosphorsyre eller saltsyre kan anvendes med succes. Da en alkalisk affedtning kræver skylning af emnerne, før der bejdses, vil mange virksomheder helst undgå dette spildevandsproblem, og det er nok hovedforklaringen på, at den alkaliske affedtning ikke er så udbredt i Danmark, hvorimod det er standard i de fleste andre lande.

Flere virksomheder anvender specielle saltsyrebejdsebade med tensider til affedtning af det mest beskidte gods, mens mindre beskidte emner kan gå direkte i det normale bejdsebad, der eventuelt også kan indeholde lidt tensid, så små mængder olie og skidt hurtigt fjernes fra godsets overflade, så bejdseprocessen generes mindst muligt. Der er også et par gode erfaringer med anvendelse af en phosphorsyre affedter, som man kender det fra andre metaloverfladebehandlende virksomheder. Man opnår en god affedtning og kan tilsyneladende undgå skylning mellem affedter og bejdse.

Alle virksomheder bruger saltsyre til bejdsning af emnerne før flusning og forzinkning; men det er ikke alle virksomheder, der konsekvent bruger en separat syre til aftræk af zink fra ophæng og værktøj samt ved omgalvanisering. Der er dog en stigende forståelse for vigtigheden af at anvende en separat aftrækssyre. Tidligere brugte man normalt et kasseret bejdsebad som aftrækssyre; men flere virksomheder anvender i dag en ren saltsyre, hvilket gør det muligt at genanvende kasseret aftrækssyre som flusbad efter neutralisering med ammoniakvand.

Såfremt bejdsebadet bliver kraftigt forurenet med zink, er det vanskeligere at oparbejde. Kemira kan oparbejde brugte bejdsebade med jern, såfremt zinkindholdet er meget lavt; men der findes kun et par danske virksomheder, der kan leve op til dette krav og afleverer affaldssyre til Kemira Miljø. Enkelte danske virksomheder leverer den kasserede affaldssyre til oparbejdning i Tyskland, hvorfra man til gengæld får leveret ny saltsyre til bejdsning.

Luftforureningen fra bejdsebadene er generelt så lav, at man kan holde rumluften under de arbejdshygiejniske grænseværdier, hvis ikke syrekoncentration og temperatur i bejdsebadet er for høj. På trods heraf kender vi alle den stikkende og ubehagelige lugt omring syrekarrene, og flere virksomheder i branchen har da også søgt at forbedre arbejdsforholdene ved bejdsebadene. Det kan gøres ved at samle bejdsekarrene i et lukket rum, ved lokalafsugning eller ved overdækning eller "afspærring" af badoverfladen. Kun i et par tilfælde renses udsugningsluften fra bejdsning. Det er et oplagt område for fremtidige forbedringer i branchen.

Branchen har gennem mange år efterlyst metoder, som den enkelte virksomhed kan bruge til oparbejdning af affaldssyre og zink fra aftræksbade. Selv om der rundt omkring i verden findes udstyr til oparbejdning af bejdsesyre ved destillation og dialyse, så er metoderne åbenbart ikke så alment anvendelige og attraktive, at de har gået sin sejrsgang over hele verden. Derimod har flere store industrilande – heriblandt Tyskland - etableret centrale oparbejdningsanlæg baseret på risteprocesser.

Alternativt kan affaldssyre laves til fældningskemikalier (jernchlorid), som det foregår hos Kemira, eller bruges ved uorganisk affaldsbehandling, som det sker på Kommunekemi, eller på enkelte virksomheder, der også har behov for intern chromafgiftning.

Man har forsøgt at oparbejde aftrækssyre til metallisk zink uden større succes, og den mest oplagte mulighed i øjeblikket synes at være omdannelsen af aftrækssyre til flusbad – en forholdsvis simpel proces, der praktiseres af flere danske virksomheder. Der er dog ingen tvivl om, at endnu flere kunne benytte denne mulighed. Det enkleste er, hvis man bruger frisk saltsyre til aftrækssyre og holder aftrækssyren fri for jern.

Flusning er måske den vigtigste forbehandlingsproces til at sikre et godt produkt med minimalt ressourceforbrug og affald. Der er en stigende erkendelse i branchen for, at flusbadet skal plejes og passes efter alle kunstens regler. Man skal holde minimal saltkoncentration, optimalt blandingsforhold mellem zinkchlorid og ammoniumchlorid, og man skal holde lavt jernindhold (helst < 2 g/l). Flere danske virksomheder laver regelmæssige analyser af flusbadene, og der er en tendens til at køre med lavere saltkoncentration (giver mindre luftforurening) og forholdsvis meget zinkchlorid (mindre aggressiv). Det er vigtigt, at alle virksomheder fremover ofrer de nødvendige ressourcer på at køre optimalt med flusbadet.

Jernforureningen i flusbadet er særlig kritisk, da jern overslæbes med emnerne til gryden, hvor de giver forøget mængde hårdzink og aske, større zinkforbrug og i værste fald flere produktionsfejl. Jernforureningen kan reduceres kraftigt gennem en god skylning mellem bejdsebadet og flusbadet; men kun nogle få virksomheder benytter skylning. På de fleste virksomheder går godset direkte fra bejdsebadet over i flusbadet uden skylning, og det giver en langt hurtigere forurening af flusbadet, end når man skyller.

Virksomheder uden skylning har behov for hyppig oprensning af flusbadet, hvilket kan foregå mere eller mindre automatisk i et flusbadrenseanlæg, hvor man ilter flusbadet med brintperoxid og neutraliserer med ammoniakvand. Herved udfældes jern som ferrihydroxidpartikler, som udskilles, opkoncentreres og afvandes. Mindre virksomheder kan eventuelt klare sig med iltning med luft og efterfølgende filtrering. Alternativt kan man rense hele flusbadet en

gang imellem, når jernindholdet er blevet uacceptabelt højt; men her kan ulempen være, at man i lange perioder ligger med forholdsvis højt jernindhold - betydeligt over 2 g/l, som bør være den maximale jernkoncentration i badet.

Stort set ingen virksomheder har en rigtig tørreovn mellem flusbadet og gryden. Nogle virksomheder har tørrezoner med indblæsning af varm luft, mens andre blot lader emnerne tørre i lokalet på vej til gryden. Her er det vigtigt med en høj flusbadstemperatur til opvarmning af emnerne. Meget tyder på, at specielt dette område vil blive forbedret de kommende år.

Selve forzinkningsprocessen giver en del røg, der kan relateres til forbrug og sammensætning af flussalt. Alle store varmforzinkere har i dag gryden indkapslet, så man effektivt kan udsuge røgen og have et godt arbejdsmiljø omkring gryden. Der er dog stadig nogle af de små virksomheder, der hverken har indkapsling eller afskærmning, hvilket giver meget røg i lokalet under dypning, og det giver uacceptable arbejdsforhold. En kraftig tagventilator kan forbedre forholdene; men det anses ikke for tilstrækkeligt i dag.

Udsugningsluften vil uden rensning typisk indeholde 10 - 100 mg/m^3 støv med ammoniumchlorid, zinkchlorid, zink og zinkoxid som hovedkomponenter. I dag renses luften fra over halvdelen af den danske varmforzinkningsproduktion, hvorved støvindholdet normalt kommer ned på 1 - 2 mg/m^3 eller lavere – altså langt under en grænseværdi på 5 mg/m^3, der er opnåeligt ifølge BREF-dokumentet. Den mest almindelige rensemetode er posefiltre; men enkelte virksomheder anvender også en våd luftscrubber med stor succes.

Selv om luften renses, vil den alligevel kunne give en uacceptabel forurening af omgivelserne, hvis den ikke spredes godt nok. Derfor har næsten alle virksomheder en høj skorsten til afkast af luften fra gryden. Jo bedre luften er renset, jo lavere skorsten kan man klare sig med.

Tidligere anvendte næsten alle virksomheder en del bly i zinksmelten; men det er ikke tilfældet mere. Stort set ingen anvender mere et lag rent bly på bunden af gryden, de fleste holder sig på et blyindhold under 1 %, og enkelte anvender slet ikke bly. Der er en tendens til, at man i højere grad anvender andre legeringskomponenter som nikkel og aluminium, der tilsættes som zinklegeringer.

Da aluminium forsvinder forholdsvis hurtigere end zink, kan det være ret kompliceret at fastholde den optimale aluminiumkoncentration. Ingen danske virksomheder kan selv lave disse aluminiumsanalyser til kontrol af smeltens sammensætning, og dette bør man nok ofre mere opmærksomhed fremover. Udviklingen peger på, at man vil komme til at anvende flere legeringsmetaller i fremtiden.

Flere af de største varmforzinkere har etableret en speciel smelteovn med askegenvinding, hvorved man kan ekstrahere 60 - 80 % af asken som ren zink. Resten er zinkoxid, som først smelter ved 1000 °C, og det leveres som affald til oparbejdning i udlandet. Det må formodes, at flere vil tage idéen op; men de mindste virksomheder vil nok med fordel kunne bruge en simplere metode, hvor zinken smeltes og tilbageføres fra grydens overflade. Selv om zinkoxid kan opløses i syre og derved laves til flussalt efter neutralisering med ammoniakvand, benyttes det ikke på nogen virksomheder, og det bliver næppe aktuelt, da man har andet zinkaffald (aftrækssyre og zinkstøv), som lettere kan oparbejdes til flussalt.

Danske virksomheder producerer stadig store mængder hårdzink (3 - 10 kg pr. ton gods), og selv om der er fokus på problemet, er der ikke sket nogen dramatisk ændring i branchen de sidste 10 år. Det skyldes måske også, at man får refunderet 70 % af prisen på zink i dette affald. Hårdzinkmængden øges blandt andet med en aggressiv flus, med flusbadets jernindhold og med for lidt aluminium i smelten.

Energiforbruget er faldet de seneste år på grund af større energibevidsthed i branchen. De keramiske gryder er de mest økonomiske; men de olie/gas-opvarmede kedler er efterhånden også blevet ganske effektive på grund af bedre brændere og bedre styring af forbrænding og varmefordeling.

8 Casebeskrivelser

Case 1: Våd luftrensning fra zinkgryder og forbehandling

Beskrivelse:
Ved selve varmforzinkningsprocessen opstår der en voldsom røgudvikling i forbindelse med godsets nedsænkning i zinksmelten. På godsets overflade reagerer flusmidler med zinksmelten, og der udvikles en del støv med ammoniumchlorid, zinkchlorid, zinkoxid og zink. Ammoniumchlorid giver især en meget synlig røg (støv); men det er zinkindholdet, der er miljømæssigt mest problematisk. Støvmængden fra varmforzinkning hænger nøje sammen med forbruget af flusmidler.

Bejdsebadene afgiver chlorbrintegas, og det er særlig udtalt under selve bejdseprocessen samt ved optrækning af godset fra bejdsebadet. Chlorbrinteafgivelsen øges med temperaturen og saltsyrekoncentrationen i badet. I Ferritslev er forbehandlingsprocesserne samlet i et lukket rum, hvor processerne betjenes fra en lukket kabine med overtryk. Med denne indretning er der kun behov for et ret begrænset luftskifte i forbehandlingshallen.

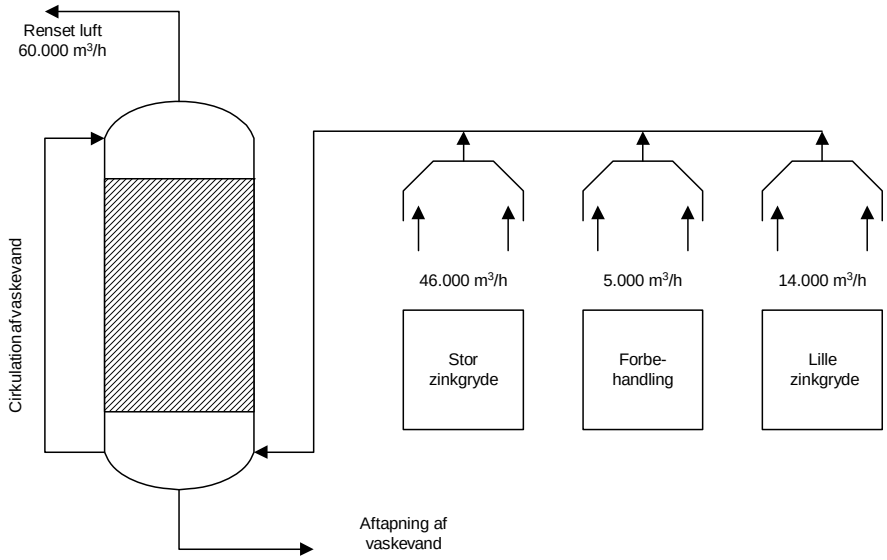
Udsugningsluften fra de to zinkgryder og fra forbehandlingen samles i en luftvasker, hvor støvpartikler og gasser fanges i vaskevandet. Fordelen ved en vådvasker er, at man i modsætning til tørfiltre kan fjerne både partikler og gasser i samme anlæg.

Virksomhed
Dansk Overflade Teknik A/S, 5863 Ferritslev

Anlæg
Luftvaskerens mål: D = 4,0 m og H = 8,0 m
Indhold af vaskevand: ca. 3 m^3
Installeret effekt incl. ventilator: 150 kW
Årligt el-forbrug: 720.000 kWh (incl. ventilator)
Afkastluft udsendes gennem en 20 m høj skorsten efter luftvaskeren
Leverandør: Recyclean, Sverige
Installeret: 1990

Proces
Partiklerne absorberes i små vanddråber, som efterfølgende udskilles. I luftvaskeren (scrubberen) ledes den forurenede luft gennem en tåge af små vanddråber, der lægger sig omkring partiklerne, hvorved partikelstørrelsen øges. Partiklerne bundfældes i keglen i bunden af luftvaskeren, som bundtømmes flere gange ugentligt. Der spædes automatisk op med rent vand. Efter fjernelse af bundfaldet bruges væsken i flusbadet. Syredampe og andre vandopløselige gasser absorberes i vandfasen, der efterhånden bliver sur.

Anskaffelsespris
Pris i 1990 for luftvasker, ventilator og rør: ca. 1 mill. kr (excl. skorsten og montage).



Erfaringer og kommentarer
Anlægget har fungeret konstant siden 1990, og den rensede luft er meget ren, hvilket fremgår af tabellen. Det fremgår, at zinkkoncentrationen i den emitterede luft er ca. 0,5 mg/m^3, hvilket er ca. 10 % af den generelle maksimale tilladelige emissionskoncentration i Miljøstyrelsens luftvejledning 2/2001.

Parameter	Måleresultat, 1993
Luftmængde, Nm^3/h	39.500
Temperatur, °C	15
Støv, mg/Nm^3	1,7
Bly, mg/Nm^3	0,005
Cadmium, mg/Nm^3	< 0,0002
Zinkchlorid, mg/Nm^3	0,34
Zink i øvrigt, mg/Nm^3	0,38
Ammoniumchlorid, mg/Nm^3	0,05

I luftvaskeren tilsættes løbende vand for at kompensere for fordampningstabet. 1 gang pr. måned udskiftes de 3 m^3 vaskevand. Det aftappede vaskevand henstår til sedimentering i 1 - 2 døgn, hvorved der dannes ca. 500 liter bundfald, som afvandes i en filterpresse, hvorfra filterkagerne afleveres som kemikalieaffald. Væsken fra sedimentationen og filtratet fra filterpressen indeholder store mængder ammoniumchlorid og zinkchlorid og kan derfor direkte genbruges i flusbadet.

Ventilatoren var i starten monteret på toppen af luftvaskeren; men det gav kraftige svingninger i hele luftvaskeren. Man har siden placeret ventilatoren på jorden, og det fungerer fint.

Case 2: Oprensning og genvinding af flusbad.

Beskrivelse
Flusbadets sammensætning har afgørende betydning for at opnå pæne zinkbelægninger med lavt zinkforbrug. Flusbadets sammensætning har også stor indflydelse på luftforureningen fra gryden. Et dårligt flusbad vil give flere produktionsfejl og dermed øge mængden af omforzinkning, hvilket er både

bekosteligt og en stor miljømæssig belastning. Jern i flusbadet medfører dannelse af hårdzink og dermed forbundne ekstra omkostninger.

På Middelfart Galvanisering var der en kontinuert oprensning af flusbadet, hvorved jern løbende oxideredes og udfældtes, hvorefter det fjernedes fra badet. Endvidere overvågedes badkemien nøje, så man kunne fastholde den ønskede optimale sammensætning af flusbadet.

Virksomhed
Middelfart Galvanisering A/S, 5500 Middelfart (nu lukket)

Anlæg
Kapacitet: max. 500 l/h, dog max 6 m^3/døgn
1 reaktor á 350 liter
Slamtyknere: Samlet rumfang på 7500 liter
1 slamlagertank á 3000 liter
2 lagertanke á 3 m^3 til renset flusbad
1 filterpresse, 28 plader á 630 * 630 mm, 20 mm kage, 176 liter kammer
Anlægget var installeret i 1989 og senere ombygget og renoveret flere gange

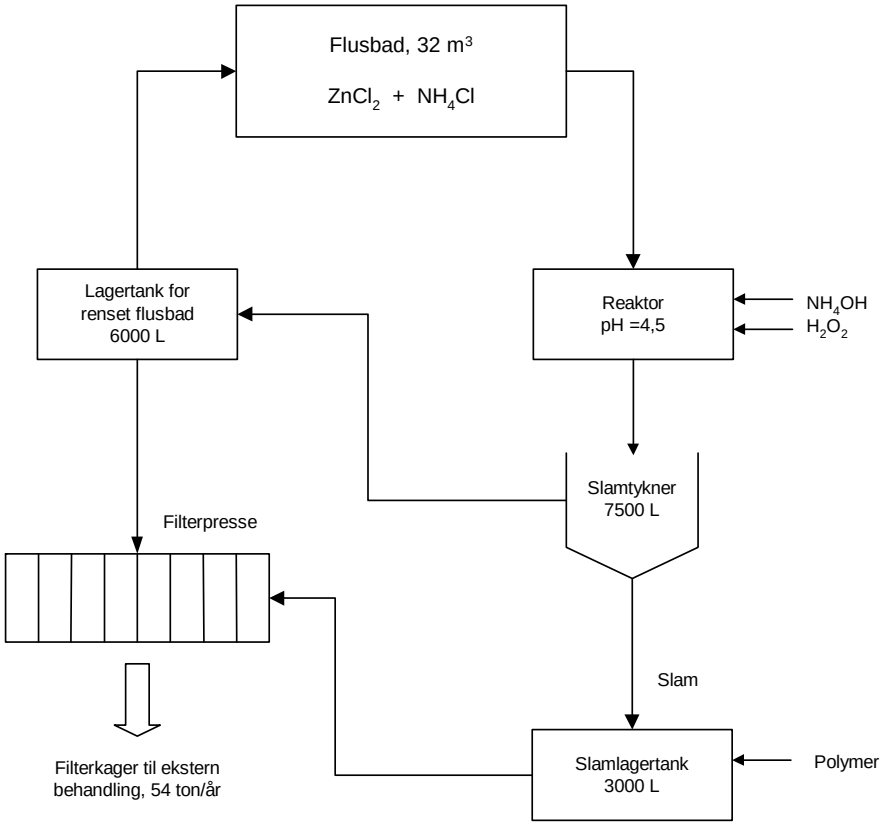
Flusbadet pumpedes fra fluskarret kontinuert til en reaktor, hvor der automatisk doseredes ammoniakvand og brintperoxid styret af en pH-måler og en redox-måler. Væsken opsamledes herefter i en af slamtyknerne, hvor slammet opkoncentreredes ved henstand. Den rene væske pumpedes på lagertanken for renset flusbad, mens slammet pumpedes til slamtanken. I slamtanken tilsattes polymer under omrøring, hvorved der dannedes store slampartikler, som var velegnede til den efterfølgende afvanding i filterpressen. Filtratet fra filterpressen pumpedes til lagertanken for renset flusbad, mens filterkagerne afleveredes til ekstern behandling eller deponering.

Investering
Anskaffelsesprisen for det eksisterende anlæg skønnedes til ca. 400.000 kr incl. montage.

Driftsdata
Kemikalieforbrug:

25% ammoniakvand:	45,85 tons/år eller 3,68 kg pr. ton gods
35% brintperoxid:	4,68 tons/år eller 0,38 kg pr. ton gods
Polymerpulver:	35 kg/år

Produktion af filterkager: 54 tons/år eller 4,3 kg pr. ton gods



Erfaringer og kommentarer

Det oprindelige anlæg havde for lille kapacitet, så man ikke kunne rense den nødvendige væskemængde. Samtidig var filterpressen også for lille, så man heller ikke kunne nå at afvande tilstrækkelig meget slam selv ved 3 daglige presninger. Det blev efterhånden forbedret, så man kunne behandle 6 m^3 flusbad pr. dag, og man fik en større filterpresse, så man kunne klare sig med 1 daglig presning. Pasning af anlægget og analyser tog ca. 3 timer dagligt.

Man havde et gennemsnitligt jernindhold i flusbadet på 6 g/l. Det er acceptabelt, men man ville gerne ned på 2 g/l. Det vil dog kræve, at der dagligt skal renses 18 m^3 flusbad. Det giver ikke mere slam, men det kræver et større anlæg at kunne behandle et flow, der er 3 gange så stort.

Filterkagerne indeholdt ud over jern også store mængder flusvæske, og netop badets indhold af ammoniumchlorid bevirkede, at afleveringsprisen til Kommunekemi var ca. 3 gange højere end for normalt metalhydroxidslam. Derfor var det afgørende for økonomien at få filterkagerne afvandet så godt som muligt, så den afleverede mængde affald var så lav som mulig. Det opnåedes bla. ved, at denne presse lavede 20 mm tykke kager mod normalt 25 mm. Endvidere trykkedes mest muligt flusbad ud af kagerne med trykluft, lige før pressen tømtes.

Forbruget af ammoniakvand var 3,68 kg pr. ton gods, hvilket er 2 - 3 gange højere end typiske forbrug på andre danske virksomheder, der har flusbadsrensning. Der er flere forklaringer herpå. Hovedårsagen er nok, at ammoniakvandet blev brugt både til flusbadsrensningen og til fremstilling af ekstra ammoniumchlorid i flusbadet, hvor indslæb af zinkchlorid var meget stort pga. højt zinkindhold i bejdsebadene.

Forbruget af brintperoxid var på 0,38 kg pr. ton gods, hvilket er 50 – 100 % højere end det typiske forbrug på andre danske virksomheder, der har flusbadsrensning. En af forklaringerne på det høje forbrug er, at jernindslæbet i flusbadet var forholdsvis stort, hvilket er bestemmende for brintperoxidforbruget.

Virksomheden kunne ikke behandle aftrækssyre i dette anlæg, da flusbadet allerede fik tilført for meget zink pga. bejdsebadenes store zinkindhold. Virksomheden var faktisk nødt til engang imellem at kassere noget flusbad for at holde zinkkoncentrationen i badet nede på det ønskede niveau.

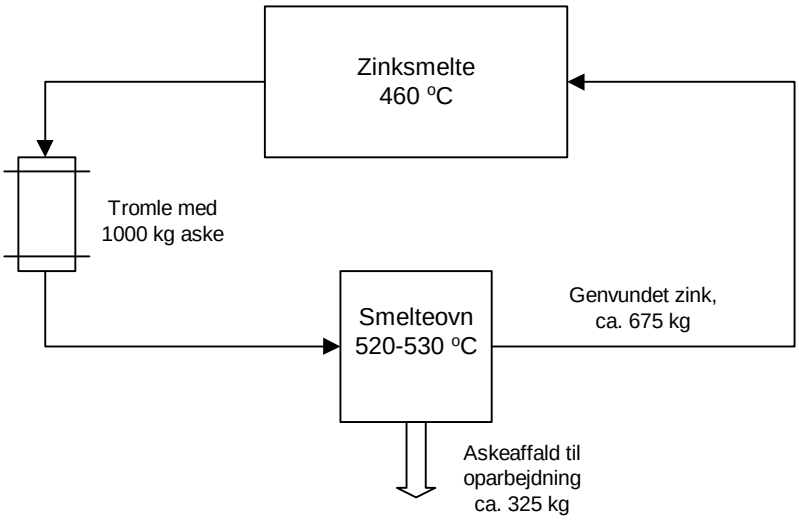
Case 3: Intern oparbejdning af aske

Beskrivelse
I en zinkgryde dannes typisk 10 - 35 kg aske pr. ton forzinket gods afhængig af procesforholdene. Tallene kan variere fra virksomhed til virksomhed. Det har i mange år været gængs praksis at sende asken til oparbejdning i udlandet, hvorved virksomhederne har fået en godtgørelse på ca. 35 % af askens zinkindhold. Flere danske virksomheder har de seneste år installeret en smelteovn til udvinding af zink fra asken, hvilket giver store besparelser i forhold til en ekstern oparbejdning. En sådan løsning blev etableret hos Herning Varmforzinkning i 1998 og har siden været anvendt med stor succes.

Virksomhed
Herning Varmforzinkning A/S, Sandagervej 20, 7400 Herning

Anlæg
Smelteovn til batchvis smeltning af askeportioner på maximalt 1000 kg.
Opvarmning: Oliebrænder
Installeret: 1998.

Proces
Procestid: ca. 2½ time total
Smeltetemperatur: 520 - 530 °C
Under smeltningen roteres asketromlen rundt i ovnen



Investering
Ca. 400.000 kr incl. 20 asketromler (hver til 1000 kg aske)

Driftsøkonomi
Udgifter ved den nye smelteproces for 1000 kg aske:

Mandskab: 0,5 timer á 150 kr =	75,00 kr
Ekstra hårdzinkdannelse: 3 kg hårdzink giver 40% tab af zinkpris	9,00 kr
Fyringsgasolie: 27 liter á 3,80 kr =	102,60 kr
Mistede indtægter fra salg af 1000 kg zinkholdig aske:	1.575,00 kr
Udgifter i alt ved ny smelteproces:	1.761,60 kr

Indtægter ved den nye smelteproces for 1000 kg aske:

Genvundet zink: 675 kg a 7,50 kr =	5.062,50 kr
Godtgørelse for salg af restaske: 325 kg á 0,75 kr =	243,75 kr
Indtægter i alt ved ny smelteproces:	5.306,25 kr

Nettogevinst ved den ny proces: 5.306,25 – 1.761,60 = 3.544,65 kr

Erfaringer og kommentarer
Herning Varmforzinkning har produktionsanlæg for varmforzinkning i Vildbjerg; men smelteovnen til aske findes på virksomheden i Herning ca. 15 fra Vildbjerg. Derfor er man nødt til at have mange asketromler i omløb (man har 20 asketromler), da tromlerne bruges til opbevaring af aske, indtil de kommer i ovnen. Normalt startes smelteovnen dagligt af et urværk kl. 06.00, og man kan på den måde nå at behandle 3 - 4 asketromler inden fyraften.

Virksomheden har selv forsynet ovnen med en større oliebrænder, end den var leveret med fra start, hvilket giver en hurtigere procestid. Man kan dog ikke uden videre sætte kapaciteten op ved at forøge olieforbrændingshastigheden. Den nuværende forbrændingshastighed med 10 - 12 liter olie pr. time er maximum. Ved øget forbrænding kan procestiden ikke reduceres yderligere, da man så ikke får smeltet alt zink, som findes i asken.

Restproduktet fra smelteovnen er i princippet zinkoxid, som først smelter ved ca. 1000 °C; men der vil også være små mængder zink. På grund af det lave zinkindhold sammenlignet med almindelig aske får man ikke så stor godtgørelse ved aflevering af dette affald til ekstern oparbejdning.

Det genvundne zink er af fin kvalitet og kan direkte genbruges. Det indeholder lidt højere legeringskoncentration af andre metaller end i det normale elektrolytzink, som anvendes i zinksmelten. Jernindholdet i det genvundne zink ligger typisk på 0,15 %, og dette jern vil i princippet give ekstra hårdzink sammenlignet med, at man ellers anvender en næsten "jernfri" elektrolytzink i gryden. Derfor har man en ekstra udgift til hårdzinkbortskaffelse, når man oparbejder aske internt i en smelteovn; men det er dog kun 5 % af de samlede udgifter.

De økonomiske beregninger er baseret på en zinkpris på 7,50 kr/kg, hvilket er en forholdsvis lav pris taget over de seneste år. Prisen kan svinge en del, og den afhænger bla. af kursen på US$. Prisen har stor indflydelse på de økonomiske fordele ved metoden. Jo højere zinkpris, jo større økonomisk gevinst. Ser vi på tilbagebetalingstiden, så vil man kunne få en årlig økonomisk gevinst

på ca. 2,3 mio. kr ved behandling af 3 tromler daglig á 1000 kg aske i 220 dage om året. Det svarer til en tilbagebetalingstid på ca. 2 måneder.

Case 4: Tør luftrensning fra zinkgryden

Beskrivelse
Ved selve varmforzinkningsprocessen opstår der en voldsom røgudvikling i forbindelse med godsets nedsænkning i zinksmelten. På godsets overflade reagerer flusmidler med zinksmelten, og der udvikles en del støv med ammoniumchlorid, zinkchlorid, zinkoxid og zink. Ammoniumchlorid giver især en meget synlig røg (støv); men det er zinkindholdet, der er miljømæssigt mest problematisk.

Støvmængden fra varmforzinkning hænger nøje sammen med forbruget af flusmidler. Ved et typisk flusmiddelforbrug på 1 - 2 kg pr. ton gods vil man typisk få en støvemission på 0,1 - 0,5 kg pr. ton gods svarende til 10 - 50 mg/m^3 ved en udsugning på 10.000 m^3/ton. Kraftigere udsugning vil reducere støvkoncentrationen; men emissionen (støvmængde pr. ton gods) vil være den samme.

Hos Herning Varmforzinkning renses luften ved en tør proces i et såkaldt posefilter, der giver en meget effektiv støvfjernelse. Man har med stor succes reduceret støvmængden til det halve siden opstarten i 1999 ved at anvende et tyndere flusbad end tidligere.

Virksomhed
Herning Varmforzinkning A/S, 7480 Vildbjerg

Anlæg
Anlægget indeholder 805 textilposer i kunststof anbragt i 7 lodrette lag
Total effektiv filteroverflade: 1038 m^2
Kapacitet: 60.000 m^3/h
Anlægsdimension: L = 6 m, B = 2 m, H = 6 m
Installeret effekt excl. ventilator: 9 kW (løbende effektforbrug: ca. 50%)
Leverandør: DISA
Installeret: 1999

Proces
Den forurenede luft trænger ind i poserne udefra og efterlader støvet på textilfilterets yderside. Med mellemrum pustes filteret rent med luft ved forholdsvis lavt tryk indefra, hvorved støvet falder ned i bunden af anlægget. Når poserne renses, tages tre hele rækker ud af drift, så man undgår forurening af naboposerne ved rensning. Fra bunden transporteres støvet med en skruetransportør til en "big bag". Trykluftrensningen kører kontinuert på 7 poser ad gangen i samme lodrette søjle, og når alle 805 poser er renset, starter rensningen forfra.

Investering
Ca. 1 mill. kr incl. ventilator, rør og styring.

Driftsøkonomi
Udskiftning af poser: ca. 100.000 kr hver 4. år
El-forbrug: ca. 35.000 kWh/år

Erfaringer og kommentarer
I starten blev der opfanget meget store støvmængder, som man foreløbig opmagasinerer med henblik på senere genbrug. Støvmængden er dog nu blevet reduceret kraftigt ved at anvende et tyndere flusbad med relativt lavt indhold af ammoniumchlorid. Herved er man kommet ned på en støvmængde på 100 g pr. ton gods.

Støvet vil normalt kunne benyttes til fremstilling af flussalt ved opløsning i saltsyre. Det indeholder allerede ammoniumchlorid, og ved syreopløsning får man zink og zinkforbindelser som zinkchlorid. Når virksomheden ikke allerede har etableret denne genvindingsproces, skyldes det, at man i dag fremstiller alt flussalt til eget forbrug ud fra aftrækssyre. Man har simpelt hen ikke mulighed for også at benytte flussalt fremstillet fra støvet.

Renseanlægget anvendes som fælles anlæg for udsugningsluften for to gryder, hvorfra der suges henholdsvis 18.600 m^3/h og 29.700 m^3/h. Målinger viser, at støvindholdet i den rensede luft ligger under 0,5 mg/m^3, hvilket er 10 gange under den gældende grænseværdi (5 mg/m^3) for virksomheden. På grund af den store renseeffekt og lave støvkoncentration i afkastluften behøver virksomheden ingen høj skorsten. Luften udsendes gennem et 2 m højt rør på taget.

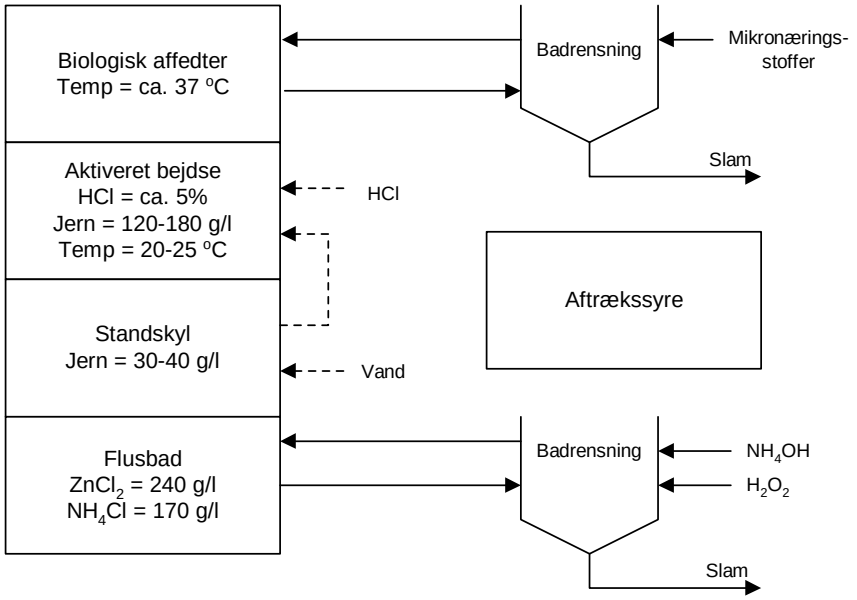
Case 5: Forbehandling efter BAT-principper

Beskrivelse
Hos Dansk Overflade Teknik A/S i Ferritslev har man mange års erfaring i at anvende BAT-principper i forbehandlingen. Affedtningen er en såkaldt biologisk affedtning, hvor affedterbadet løbende oprenses i et anlæg, hvor mikroorganismer omdanner olie til slam, der fjernes fra systemet. Bejdsningen foregår som en såkaldt aktiveret bejdsning ved 20 - 25 °C, hvor bejdsebadet har lavt syreindhold og højt jernindhold. Det giver lang levetid af badet og lav saltsyreemission til omgivelserne. Godset ophænges i sort ståltråd, og al omforzinkning foregår i en særlig aftrækssyre, hvorved man næsten kan holde bejdsebadet fri for zink, så det kan afsættes til oparbejdning hos Kemira. Efter bejdsebadet skylles godset i et standskyl, der benyttes ved opspædning af bejdsesyren, når syren udskiftes.

Standskyllet er med til at reducere indslæb af bejdsebad i flusbadet, men da der ikke findes yderligere skylning, er kontinuert oprensning af flusbadet dog også nødvendigt. Det foregår i et særligt flusrenseanlæg, hvor jern oxideres med brintperoxid, og badet neutraliseres med ammoniakvand. Aftrækssyren er ren saltsyre, som efterhånden bliver ganske rig på zinkchlorid, som slæbes med godset ind i flusbadet efter aftrækning. På den måde får flusbadet tilført både ammoniumchlorid (fra neutraliseringen) og zinkchlorid (fra aftrækssyre), så der ikke er noget behov for tilsætning af flussalt.

Virksomhed
Dansk Overflade Teknik A/S, 5863 Ferritslev

Anlæg
Renseanlæg for biologisk affedter
Rense- og regenereringsanlæg for flusbad
Installeret: 1988



Erfaringer og kommentarer

Ved den biologiske affedtning fjernes olie fra emnerne, så den efterfølgende bejdsning bliver mere ensartet og dermed mere effektiv. Det biologiske affedterbad renses løbende i et renseanlæg, hvor der tilsættes mikronæringsstoffer for at få en optimal biologisk nedbrydningsproces. Under processen opstår der et slamholdigt affaldsprodukt, som aftappes og leveres til deponering. Badet har på denne måde ubegrænset levetid. Godset kan gå direkte i bejdsebadet efter affedtning, hvilket er en fordel sammenlignet med alkaliske affedterbade, hvor man er nødt til at skylle mellem affedter og bejdse.

Virksomheden har 4 bejdsekar á 100 m^3, der alle benytter en såkaldt aktiveret bejdse med lavt saltsyreindhold (ca. 50 g/l) og højt jernindhold (120 - 180 g/l). Når jernindholdet kommer op på maximum, aftappes ca. 15 m^3 af syren, og der spædes op med 10 m^3 frisk syre og 5 m^3 standskyl. I standskyllet tilsættes 5 m^3 vand til erstatning af den fjernede mængde.

Fordelen ved aktiveret bejdse er, at badets levetid bliver ca. 50 % længere end normalt, og det lave syreindhold medfører reduceret afgivelse af syredampe fra badet. Ulempen er, at der udslæbes en større jernforurening til det efterfølgende standskyl og flusbad. På trods af det lave syreindhold på 50 g/l, så er bejdsen stort set lige så hurtig som en normal bejdse med et syreindhold på 80 - 90 g/l. Det skyldes, at det høje indhold af jernchlorid også bidrager til bejdsningen. Med det høje jernindhold kan man rent kemisk ikke få syrekoncentrationen højere op end 50 - 60 g/l, da man så når for tæt på udkrystallisationspunktet for jernchlorid. Hvis en bejdse er for tæt på udkrystallisationspunktet, kan den ikke fungere.

Bemærk i øvrigt, at man holder bejdsebadene næsten fri for zink. Dels anvendes engangstråd til ophængning af godset, og dels anvendes separat aftrækssyre til omforzinkning og rensning af værktøj. Aftrækssyre laves ud fra ren saltsyre, hvor mange andre virksomheder bruger kasseret bejdsebad. Fordelen ved at anvende ren saltsyre er, at aftrækssyren direkte kan bruges som zinkchlorid i flusbadet enten ved overslæb med godset eller ved tilsætning til flusbadet. I flusbadet bliver selve syren neutraliseret med ammoniakvand.

Det næsten zinkfri bejdsebad kan afleveres til Kemira, hvor det oparbejdes til ferrichlorid, som er et almindelig anvendt fældningsmiddel, der bruges på kommunale renseanlæg og i industrien. Det giver store besparelser i forhold til en aflevering til Kommunekemi eller oparbejdning i udlandet. Aftrækssyren bruges i stor udstrækning til fremstilling af flusbad.

Case 6: Produktion af flussalt

Beskrivelse
Herning Varmforzinkning A/S i Vildbjerg fjerner 8.000 kg støv pr. år i et posefilter, hvor man renser udsugningsluften fra zinkgryden. Tidligere blev dette støv bortskaffet som kemikalieaffald; men i 2006 etablerede virksomheden et anlæg til behandling af støv med kasseret aftrækssyre. Ved denne proces dannes flussalt.

Den gennemsnitlige sammensætning af støvet er:

Zinkchlorid, $ZnCl_2$:	32 %
Metallisk zink, Zn:	8 %
Ammoniumchlorid, NH_4Cl:	50 %
Organisk materiale:	5 %
Carbonat fra filterposer:	5 %

Til stripning af zink fra værktøj og gods anvendes ren saltsyre. Kasseret aftrækssyre (stripper) indeholder 40 - 50 g/l jern, 150 - 200 g/l zink og 20 - 40 g/l HCl. Når den kasserede aftrækssyre blandes med støvet fra filterposerne vil zinkchlorid (1) og ammoniumchlorid (2) gå i opløsning, og zink vil reagere med saltsyre (3) og danne zinkchlorid.

Herefter neutraliseres opløsningen med ammoniakvand (4), hvorved der dannes ammoniumchlorid. Endvidere tilsættes hydrogenperoxid (5), der ilter jern(II) til jern(III), der udfældes (6) som $Fe(OH)_3$ ved reaktion med ammoniakvand, hvorved også ammoniumchlorid dannes. Slammet fjernes og afvandes i en filterpresse, og filtratet, der nu indeholder zinkchlorid og ammoniumchlorid, kan herefter sættes til flusbadet, hvor der erstatter fordampningstab og udslæb.

Støv opløses i aftrækssyre:

(1) $ZnCl_2$ pulver $\rightarrow$ opløst $ZnCl_2$

(2) NH_4Cl pulver $\rightarrow$ opløst NH_4Cl

(3) $Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2$

Neutralisation og oxidation:

(4) $HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O$

(5) $2\,Fe^{+2} + H_2O_2 + 2\,H^{+} \rightarrow 2\,Fe^{+3} + 2\,H_2O$

Bundfældning af jern(III):

(6) $FeCl_3 + 3\,NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\,NH_4Cl$

Virksomhed
Herning Varmforzinkning A/S, 7480 Vildbjerg

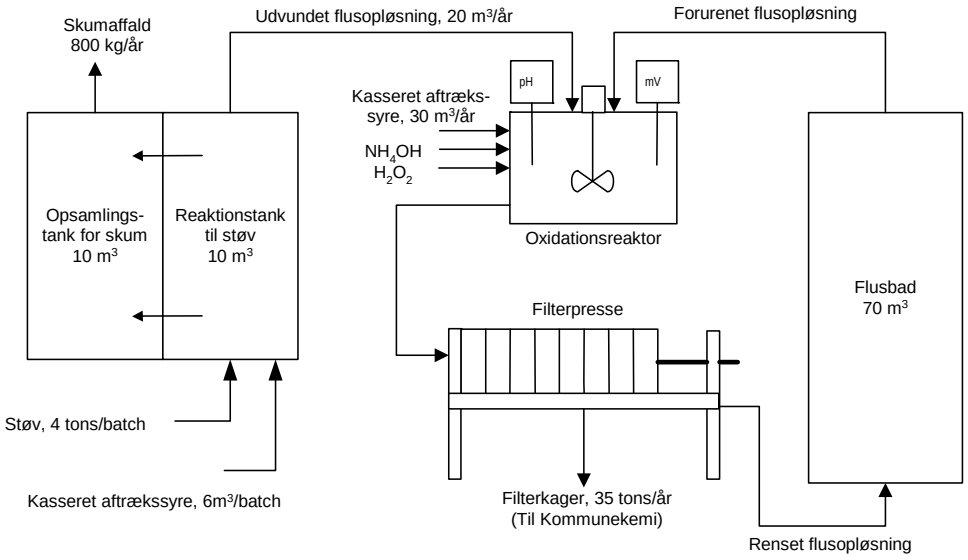
Erfaringer og kommentarer
I praksis blandes 4 tons støv med 6 m^3 aftrækssyre i en 10 m^3 reaktionstank. Blandingen får lov at reagere i 10 dage uden mekanisk omrøring. Skum fjernes med mellemrum fra overfladen med en manuel skraber, og det overføres til nabotanken. Der dannes 5 - 10 % skum, som indeholder organiske stoffer fra støvet. Det bortskaffes som kemikalieaffald. Hvis der stadig er uopløst støv til stede i reaktionstanken efter de 10 dage, tilsættes lidt ren saltsyre under forsigtig omrøring, hvorved støvet går i opløsning.

Når der ikke er mere støv tilbage i tanken, og når alt skum er fjernet, kan opløsningen neutraliseres og oxideres. Tilsætning af ammoniakvand styres med et pH-meter, mens dosering af brintperoxid styres af en redox-måler. Den fuldstændige opbygning af anlægget fremgår af flow-sheetet.

Med den anførte støvsammensætning kan det beregnes, at 1 kg støv giver 500 g ammoniumchlorid og 493 g zinkchlorid efter opløsning i saltsyre. Det svarer rundt regnet til, at 1 kg støv giver 1 kg flussalt. I disse tal er der ikke taget hensyn til bidrag af flussalt fra neutralisation af aftrækssyre og saltsyre med ammoniakvand.

Kun to portioner støv behandles om året, og herved bruges kun 12 m^3 aftrækssyre til behandling af 8 tons støv. På virksomheden behandles der mere kasseret aftrækssyre (30 m^3/år) i flusbadsrenseanlægget. Herved er virksomheden selvforsynende med flussalt. Det kontinuert arbejdende flusbadsrenseanlæg sikrer en konstant sammensætning af flusbadet. Virksomheden kan på den måde udnytte 60 % af sin kasserede aftrækssyre, mens resten bortskaffes som kemikalieaffald.

BREF-dokumentet fra December 2001 har en bemærkning om, at der muligvis kan dannes dioxin ved selve varmforzinkningsprocessen. En dansk ekspert har vurderet risikoen for dioxindannelse ved varmforzinkning, og han konkluderer, at der ikke er risiko for dioxindannelse. Dannelse af dioxin sker ikke ved den aktuelle grydetemperatur (460 °C). Det kræver meget højere temperatur samt tilstedeværelsen af iltoverskud.



Investering

Investering af det originale flusrenseanlæg uden støvbehandling har været ca. 400.000 kr inklusive reaktionstank, filterpresse, pumper, rør, reguleringsudstyr, el-panel og installation. Investering i reaktor til støbehandling og skumlagertank har kun kostet ca. 75.000 kr, da det er et simpelt manuelt anlæg.

Litteratur

EU Kommissionen BREF dokument ”Forarbejdning af jern og metal”, 2001.
http://ec.europa.eu/environment/ippc/brefs/fmp_bref_1201.pdf

Nordisk Ministerråd: BAT examples from the Nordic iron and steel industry, TemaNord 2006:509
http://www.norden.org/pub/miljo/miljo/uk/TN2006509.pdf

Miljøprojekt nr. 1053, 2005: "Ressourceeffektivitet - forslag til definition samt praktiske eksempler på anvendelse af begrebet". Rapporten indeholder et store afsnit om varmforzinkning.
http://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2005/87-7614-879-3/html

Miljøprojekt nr. 559, 2000: "Central oparbejdning af galvanisk affald". Rapporten indeholder prognoser for galvanisk affald inklusive affald fra varmforzinkningsvirksomheder. Den indeholder endvidere et feasibility studium samt forslag til en dansk affaldscentral, som skal oparbejde galvanisk affald.
http://www.mst.dk/Publikationer/Publikationer/2000/10/87-7944-227-7.htm?WBCMODE=P%23

Spildevandsforskning fra Miljøstyrelsen nr. 31, 1992: "Fældningskemikalier af jernindustriens affaldsprodukter". Rapporten indeholder en vurdering af forskellige bejdseopløsninger til brug for fremstilling af fældningskemikalier, som kan anvendes til phosphorfældning på kommunale renseanlæg.
http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/1992/87-503-9574-2/pdf/87-503-9574-2.pdf

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 2, 1990: "Genvinding af flusbade på varmforzinkningsvirksomheder". En anvisning for kemisk oprensning og genbrug af forurenede flusbade.
http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/1990/87-7909-940-8/pdf/87-7909-940-8.pdf

Nyttige links på internettet:

Forening af danske varmforzinkere: http://www.zincinfo.se

European General Galvanizers Association: http://www.egga.com

International Zinc Association: http://www.iza.com

Galvanizers Association (England): http://www.galvanizing.org.uk

Den sydafrikanske varmforzinkerforening: http://hdgasa.org.za

American Galvanizers Association: http://galvanizeit.org

Den australske varmforzinkerforening: http://gaa.com.au

Bilag: BAT checkliste

BAT-cheklisten gennemgår punkt for punkt de enkelte BAT-løsninger fra BREF-dokumentet proces for proces. I kolonnen "Specification of BAT" står helt præcis angivet, hvad BREF-dokumentet forlanger af den konkrete BAT-løsning. Under COWI's kommentarer er angivet nogle praktiske og vejledende kommentarer bl.a. med udgangspunkt i typiske danske produktionsforhold.

BAT issue	BAT description	BREF reference no.	Specification of BAT	COWI comments
Degreasing				
General	Installation of a degreasing step, unless items are totally grease-free which is rarely the case in job galvanizing	C.4.2.1	Customers should reduce oil coating of items	For job galvanizing it is difficult to control oil coating. Sometimes it is sufficient to include degreasing chemicals in the pickling acid.
Optimum operation	Optimum bath operation to enhance efficiency, e.g. by agitation	C.4.2.2	1. Monitor and control of bath chemistry. 2. Movement of items or liquid. 3. Use cascade degreasing	
Extend lifetime of degreasing bath	Cleaning of degreasing solution to extend lifetime (by skimming, centrifuge, etc.) and recirculation; reuse of oily sludge, e.g. thermally	C.4.2.3, C.4.2.5, C.4.2.6 D.4.3.1 D.4.3.1 D.3.2.6, D.4.3.4,	Removal of oil, grease and sludge can be done in several ways: 1. Settling and skimming 2. Separation by centrifuge 3. Separation by ultra- or micro-filtration	Treatment of spent degreasing baths is also an issue for consideration
Biological degreasing	Biological degreasing with in situ cleaning (grease and oil removal from degreaser solution) by bacteria	C.4.2.4	Grease and oil are degraded continuously by micro-organisms. Sludge is separated and removed. Chemicals, micro-organisms and water are added.	Biological degreasing is an alternative to 2 and 3
Pickling and stripping				
General:	Use separate vessels for pickling and stripping	C.4.3.6		To facilitate regeneration of spent acid
Optimum pickling parameters	Close monitoring of bath temperature and concentration parameters and operating within the limits given in Part D/Chapter D.6.1 "Open Pickling Bath Operation".	C.4.3.1, C.4.3.3, D.6.1	Pickling time is depending of acid and iron concentration and temperature. By gradually replacing pickling acid with fresh acid uniform pickling conditions can be maintained	By activated pickling free HCl is 4 - 6% and iron = 120 - 180 g/l.

Extraction from pickling tank	If operation outside the operational range given in D.6.1 is desired, e.g. if heated or higher concentrated HCl-baths are used, installation of an extraction unit and treatment of the extracted air (e.g. by scrubbing) are considered BAT. The associated HCl emission level is 2 - 30 mg/Nm3.	C.4.3.12, C.4.3.13, D.5.1, D.5.2, D.5.3, D.5.4		
Use inhibitors	Special attention to the actual pickling effect of the bath and use of pickling inhibitors to avoid over-pickling	C.4.3.2	Can reduce acid attack on the item surface and this way reduce acid consumption and generation of spent pickling acid	Especially important to use where pickling time is long and out of control
Recovery of acid	Recovery of free acid fraction from spent pickle liquor	C.4.3.4.1, D.5.10.5 D.5.9.2 D.5.9.3 D.5.9.4 C.4.3.5.1, D.5.10.1.1 C.4.3.5.1, D.5.10.1.2 D.5.10.2	The following methods are referred: 1. Evaporation recovery of HCl 2. Recovery of HCl by retardation 3. Recovery of HCl by diffusion dialysis 4. Pyrohydrolysis (fluidised bed process) 5. Pyrohydrolysis (spray roasting process) 6. Electrolytic regeneration of HCl	Alternative to no.5 Evaporation and condensation Ion-exchange technology Membrane technology Mainly external centralised treatment Mainly external centralised treatment
External recovery	External regeneration of pickling liquor			Alternative to internal treatment (no.4). For regeneration of free acid or for preparation of FeCl3 precipitation agent
Zinc removal from mixed pickling liquor	Zn removal from acid	C.4.3.8, C.4.3.7	Extraction of zinc from mixed pickle liquor by an organic extractant (Tributyphosphate). Recovery of pure zinc chloride.	By increasing Fe:Zn ratio by dissolving iron swarft it may be possible to recover the spent acid at an external plant
Use spent pickle liquor for flux	Use spent pickle liquor for flux production	C.4.3.9.1 C.4.3.9.2	1. Oxidation, neutralisation af separation of iron. Reuse of liquid 2. Zinc removal by ion-exchange. Regeneration and neutralisation. Reuse of liquid.	Oxidation of iron by hydrogen peroxide and neutralisation by ammonia. Separation of iron sludge and reuse of liquid as flux. After ion-exchange the pickling bath can be adjusted and reused.
Rinsing				
General	Good drainage between pre-treatment tanks is advocated. Furthermore, rinsing after degreasing and after pickling to avoid carry-over into subsequent process bath and thus to prolong the lifetime of these baths are essential. **BAT** is:	C.4.4		

Static rinse and cascades	Static rinse or rinsing cascades	C.4.4.1	1. Reuse of static rinse for process bath	
		C.4.4.2	2. Water saving technology with reuse potential	
Reuse rinse water	Reuse of rinse water to replenish preceding process baths	C.4.4.1, C.4.4.2		
Wastewater-free operation	Wastewater-free operation (wastewater may be generated in exceptional cases, in which wastewater treatment is then required)	C.4.4.1, C.4.4.2		
Fluxing				
Bath control	Control of flux bath parameters and the optimized amount of flux bath used to reduce emission.	C.4.5.1	Monitor and control concentration of flux salt (ZnCl2 and NH4Cl) and pollution with iron	
Iron removal	Removal of iron to purify and maintain the flux bath properly	C.4.5.2	1. Aeration and precipitation of iron	Simple basic method
		C.4.5.3, D.7.1.1	2. Iron removal by oxidation with H2O2	Classical chemical method
		C.4.5.4, D.7.1.2	3. Iron removal by electrolytic oxi-dation	Electrolytic oxidation of iron
		C.4.5.5, D.7.1.3	4. Removal of iron by ion-exchange	Ion-exchange purification
		C.4.5.6, D.7.2	5. External regeneration of flux bath	External treatment
Hot dipping				
General:	The main problem by hot dipping is emission of fume and dust generated from the flux by dipping the item into molten zinc			
Emission reduc-tion	Capture of emissions by enclosure of the pot or by lip extraction followed by dust abatement (e.g. by fabric filters or wet scrubbers). The dust level associated with this techniques is < 5 mg/Nm3.			By enclosing the pot a lower suction flow is needed. By lip-extraction a very high air-flow is needed.
		C.4.6.1	1. Enclosed galvanizing pot	Low suction flow saving energy
		C.4.6.2	2. Lip extraction at galvanizing pot	Air purification before discharge
		C.4.6.3	3. Smoke-reduced flux agent	Partly substitution of NH4Cl by KCl
Reuse of dust	Internal or external reuse of collected dust for flux production. As this dust may occasionally contain dioxins at low concentrations due to upset conditions in the plant (badly degreased items being galva-nised), only recovery processes yielding fluxing agents free of dioxins are BAT.	C.4.6.4	Dust will contain zinc chloride and ammonium chloride which can be regenerated by an external com-pany.	Dust contains a lot of metallic zinc and need dissolution by HCl to prepare flux salt. For bigger amounts of dust regeneration can be done internal.

Energy saving				
General:	It is good praxis to recover heat from flue gas from the kettle even the flue gas temperature is low (450 oC) and air volume is not very high. The heat can be recovered for hot water or for air drying.	C.4.6.8	Recovery of heat from flue gas by heat exchanger and transferred to air or water.	
Saving	Better utilisation of heat and reduction of energy loss	C.4.6.9	Energy saving can be done by making the transfer of heat from the flue gas to the kettle correctly. Loss of heat can be reduced by covering the zinc surface when not use.	
Zinc containing wastes				
General:	All zinc containing wastes should be separately stored and protected from rain and wind. The wastes should be reused in the non-ferrous industry or recovered in other sectors.			
Reduce dross	Hard zinc or dross should be reduced	C.4.6.5	1. Sufficient rinsing after pickling 2. Continuous regeneration of flux bath 3. Use of fluxing agent with low NH4Cl 4. Avoid local over-heating of the kettle	All methods are based on reduction of iron impurities in the zinc kettle because iron react with zinc and generate dross
Reduce splashes	Splashes should be reduced or recovered	C.4.6.6	1. Sufficient drying after fluxing 2. Areas around the kettle must be kept clean to obtain recoverable zinc with a minimum of impurities	
Reuse zinc ash	Ash contains 60-70% zinc which should be recovered	C.4.6.7	Use special melting pots for collection of ash. The pot is treated in a Zinkof-furnace at 520 ^{o}C by rotation and 60-65 % molten zinc is extracted and reused in the kettle. The residue containing ZnO is sold for external recovery	