

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen

Nr. 2 1990

Genvinding af flusbade på
varmforzinkningsvirksomheder

Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

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

621.79 : 628.4777

B4

ex. 2

Genvinding af flusbade på
varmforzinkningsvirksomheder

Miljø-kemi, Dansk Miljø Center A/S

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
STRANDGADE 29
1401 KØBENHAVN K

Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

INDHOLDSFORTEGNELSE

Resumé

1. INDLEDNING	side 1
2. SPØRGESKEMAUNDERSØGELSE	side 3
2.1 Planlægning og udsendelse	side 3
2.2 Besvarelser	side 3
2.3 Overslæbsberegninger	side 6
2.4 Konklusion på spørgeskemaundersøgelsen	side 8
3. LABORATORIEFORSØG	side 9
3.1 Det kemiske grundlag	side 9
3.2 Oxidationsforsøg i laboratoriet	side 10
3.3 Mikrofiltrering	side 14
3.4 Vurderinger og konklusioner	side 17
4. KONKLUSION PÅ SPØRGESKEMAUNDERSØGELSE OG LABORATORIEFORSØG	side 18
5. PRAKTISKE FORSØG I STOR SKALA	side 19
5.1 Forsøgsanlæg	side 19
5.2 Forsøg og resultater	side 23
5.3 Slamafvanding i filterpresse	side 26
5.4 Diskussion og kommentarer	side 34
6. LØSNINGSFORSLAG OG ØKONOMI	side 41
Virksomhed A - Mikrofilterløsning	side 42
Virksomhed A - Bundfældningsløsning	side 44
Virksomhed B - Bundfældningsløsning	side 47
7. SAMMENDRAG, KONKLUSION OG ANBEFALING	side 50

Resumé:

Det er velkendt i varmforzinkningsbranchen, at flusbade kan renses for jernsalte ved en iltning med brintperoxid efterfulgt af en udfældning med ammoniakvand. Denne metode har kun været sporadisk anvendt på danske varmforzinkningsvirksomheder. Her har man i stedet for nøjes med den rensning, der under alle omstændigheder opnås, når badet langsomt ilttes af kontakten med atmosfærisk luft. De iltede jernsalte fælder herefter selv ud, og på virksomhederne fjerner man så lejlighedsvis bundslammet fra karret og sender det til Kommunekemi.

Som oplæg til dette projekt har vi foreslået et automatisk styret anlæg, hvor jernforbindelserne udfældes kemisk efter kendt teknik, hvorefter slammet løbende fjernes ved en passende slamudskilningsmetode. På den måde kan et flusbad renses løbende, hvorved man opnår et flusbad med optimal sammensætning og funktion. Det vil give bedre produkter, mindre hårdzinkaffald samt mindre affald i form af kasserede flusbade og bundslam. Samtidig opnår man en betydelig genvinding af flusbadskemikalier.

Problematikken vedrørende drift og kassering af affald fra flusbadet har sammen med vort projektoplæg været forelagt branchen i form af en spørgeskemaundersøgelse. Undersøgelsesresultatet suppleret med oplysninger fra brancheforeningen viser følgende:

Der varmforzinkes skønsmæssigt 100.000 tons gods pr. år herhjemme på 22 virksomheder, hvoraf 20 anvender flusbad. 65% af produktionen laves på virksomheder, der skylder mellem bejdsebad og flusbad, og her får man kun en minimal forurening af flusbadet.

Af spørgeskemaerne fremgår det, at 13 virksomheder, der laver 85% af produktionen, årligt kasserer 13.700 liter flusbad og 72 tons bundslam. Vore beregninger og skøn viser, at hele branchen har behov for at bortskaffe 7,4 tons jern pr. år i form af kasseret flusbad eller bundslam. Det svarer til 370.000 liter flusbad med 20 g jern pr. liter eller 296.000 liter bundslam med 25 g jern pr. liter.

11 ud af 15 besvarelser ønskede det skitserede projekt gennemført, medens de resterende 4 ikke tog stilling.

Sammenhængen mellem pH og redoxpotential ved kemisk behandling af et flusbad er fastlagt ved laboratorieforsøg for varierende doseringer af brintperoxid ved pH-værdier mellem 4 og 5. Det dækker det normale driftsområde for flusbade. Også funktionen af et mikrofilter til opkoncentrering af slam og rensning af flusbadet er undersøgt i laboratorieskala med positivt resultat.

Den kemiske iltnings- og fældningsproces er undersøgt i stor skala i et forsøgsanlæg, som har været opstillet hos FJ Varmforzinkning i Herlev. Det konstateres her, at processen vil kunne styres automatisk ved en brintperoxidtilsætning og en ammoniaktilsætning, der regulerer henholdsvis redoxpotential og pH-værdien. Herved kan man justere til flubadets optimale pH-værdi samt bringe badets indhold af opløst jern ned på et passende lavt niveau. Ved forsøgene har opholdstiden ved processen været 45-60 minutter. Det vurderes dog, at 15-30 minutter vil være tilstrækkelig i praksis.

Som slamudskilningsproces har vi både undersøgt en traditionel bundfældning og et mikrofilter. Bundfældningstanken giver en lav opkoncentrering af slam, hvilket stiller krav om yderligere opkoncentrering. Herved kan man nå op på et jernindhold på ca. 25 g/l i slammet. Mikrofilteret gav ved forsøgene et rent permeat og et opkoncentreret slam med et jernindhold på ca. 13 g/l svarende til en opkoncentreringsfaktor 5.

Det opkoncentrerede slam blev sluttelig afvandet både i en laboratoriefilterpresse og i en fuld skala presse. Det kunne kun lade sig gøre ved dosering af et passende polymert flokkuleringsmiddel. Herefter forløb afvandingen helt normalt med en filtreringstid på ca. 2 timer på fuld skala pressen. Der opnåedes filterkager med 44,7% tørstof (ca. 22% slam-tørstof) og et jernindhold på godt 8%.

På baggrund af forsøgsarbejdet kan vi anbefale etablering af automatisk anlæg i fuld skala på store og middelstore danske virksomheder. Som udgangspunkt bør anlæggene bygges op omkring en automatisk styret iltnings- og fældningsproces. Slamudskilningen kan herefter enten laves ved en mikrofiltrering eller ved en bundfældning.

Ved bundfældningen foreslår vi, at man kører batchvis og dekanterer rent flusbad fra overfladen efter henstand natten over. Det opkoncentrerede slam samles i en slamlagertank, hvor det konditioneres med polymer før afvanding i en filterpresse. I begge tilfælde genbruges rensed flusbad direkte i flusbadet, medens filterkager samles i tromler eller containere og afleveres til Kommunekemi.

Det er beregnet, at et stort anlæg vil koste 350.000-600.000 kr afhængig af udformning og kvalitet. Der vil være en årlig nettobesparelse på godt 300.000 kr i forhold til at køre uden genvinding, og det vil give en tilbagebetalingstid på 1-2 år. Tilsvarende vil et lille anlæg koste 170.000-250.000 kr afhængig af udformning og kvalitet. Den årlige nettobesparelse i forhold til i dag vil være ca. 47.000 kr svarende til en tilbagebetalingstid på 3-5 år.

1. INDLEDNING

Ved varmforzinkning af stålemner påføres emnerne et korrosionsbeskyttende zinklag ved dypning i smeltet zink. For at opnå den bedst mulige belægning skal emnerne først rengøres grundigt. En affedtning for olie kan være nødvendigt, og under alle omstændigheder skal rust og glødeskaller fjernes ved en bejdsning i saltsyre.

Før selve forzinkningen skal emnerne påføres et flusmiddel på overfladen for at opnå den bedst mulige reaktion mellem zink og stål. Det giver både den bedste og den pæneste belægning. Som flusmiddel anvendes normalt en blanding af zinkchlorid og ammoniumchlorid. Sædvanligvis opløses flus-saltet i vand, hvorved man får et såkaldt flusbad, som emnerne dyppes i umiddelbart før dypning i zinksmelten.

Flusbadet forurenes til stadighed med jern og saltsyre, som indslæbes i badet fra det forudgående bejdsebad. Det vil derfor være nødvendigt for virksomhederne, at rense badet med jævne mellemrum for jern, og det kan endda blive nødvendigt engang imellem at kassere hele badet. Under alle omstændigheder skal der løbende tilsættes nye flusbadskemikalier i stedet for dem, der forbruges. Der skal endvidere tilsættes kemikalier til neutralisation af den indslæbte syre og til udfældning af de opløste jernsalte.

Det er formålet med dette projekt at udvikle og afprøve et oprensningssystem for flusbade baseret på kendte kemiske principper. Systemet skal være simpelt og økonomisk, og det skal helst være opbygget til kontinuert drift med løbende oprensning og regenerering af flusbadet. Dette forudsætter en automatisk styring af den kemiske iltnings- og fældningsproces samt en effektiv slamseparering og slamafvanding, der kan fungere med et minimum af arbejdsindsats. Det endelige affaldsprodukt skal være så koncentreret, at bortskaffelsen blive både økonomisk og praktisk overkommelig.

Projektarbejdet startes med en kortlægning af problemets omfang gennem udsendelse af spørgeskemaer til alle danske varmforzinkningsvirksomheder. Herefter undersøges den kemiske iltnings- og fældningsproces i laboratorieskala samt mulighederne for at anvende mikrofiltrering til slamseparering efter den kemiske proces. Endelig afprøves alle metoder i et forsøgsanlæg ude på en virksomhed med henblik på at indhente en række praktiske erfaringer til brug for en fremtidig opbygning af anlæg i stor skala.

Til at følge projektets udvikling og resultater er nedsat en projektfølgegruppe med følgende sammensætning:

- Miljøstyrelsen (formand)
- MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S (sekretær)
- AEC (mikrofilterleverandør)
- Foreningen af Danske Varmforzinkere

Efter spørgeskemaundersøgelse og indledende laboratorieforsøg skal følgegruppen tage stilling til, om projektet skal gennemføres i sin helhed, samt hvilke ændringer der eventuelt skal indføres.

2. SPØRGESKEMAUNDERSØGELSE

2.1 Planlægning og udsendelse:

Der er udsendt 37 spørgeskemaer efter en gammel adresseliste fra "Foreningen af Danske Varmforzinkere". Spørgeskema og følgebrev findes i bilag 1. Ud fra de modtagne svar har vi i samarbejde med formanden fra foreningen opgjort, at der i øjeblikket findes 22 virksomheder, der laver varmforzinkning herhjemme (heraf én på Færøerne). De øvrige udsendelser vedrører kontakadresser eller gamle medlemmer, som ikke laver varmforzinkning mere.

Af disse 22 varmforzinkningsvirksomheder anvender de 20 et flusbad (tørforzinkning), medens de to sidste tilsætter flussalt direkte ved dypning i zinksmelten (vådforzinkning).

2.2 Besvarelser:

Af de 20 virksomheder, som anvender flusbad, har de 13 indsendt et udfyldt spørgeskema, medens to virksomheder har udfyldt det under en telefonsamtale med os. Der er således ialt indkommet svar fra 15 ud af 20 danske virksomheder, der anvender flusbad, og de repræsenterer ca. 90% af den samlede varmforzinkningsproduktion i Danmark. Denne skønnes til ca. 100.000 tons gods pr. år, idet ca. 85.000 tons laves som lønarbejde på 18 virksomheder.

De 5 virksomheder, som ikke har svaret, er flere gange telefonisk blevet rykket for svar, og disse telefonsamtaler har da også givet nogle nyttige oplysninger, som vil kunne bruges i det videre arbejde. Der blev kun i et par tilfælde konstateret en vis modvilje mod projektet eller måske snarere mod at give os konkrete oplysninger om produktionsforhold.

Inden vi går over til en gennemgang af besvarelserne på de enkelte spørgsmål, skal det nævnes, at 6 ud af de 20 virksomheder anvender skylning i vand mellem saltsyrebejdsen og flusbadet. Det nedsætter overslæbet af jern til flusbadet meget betydeligt (ca. 100 gange). For disse virksomheder, der tilsammen laver ca. 65% af al varmforzinkning herhjemme, vil forureningen med jern i flusbadet blive meget begrænset. De vil normalt kunne undgå en total kassering af badet, og der vil kun være behov for lejlighedsvis at fjerne små slam-mængder fra fluskarret.

Ad. spørgsmål 2:

14 af 20 virksomheder har tilsammen 20 flusbade, der varierer i volumen fra 600 til 110.000 liter. Det samlede volumen af de 20 bade kan opgøres til 443.000 liter. De 14 virksomheder laver ca. 87% af den samlede danske produktion, hvilket indikerer et samlet flusbadsvolumen på ca. 510.000 liter på alle 20 danske virksomheder med flusbad.

Ad. spørgsmål 3:

15 af 20 virksomheder med flusbad giver disse oplysninger:

- 2 virksomheder afleverer tilsammen 8.000 liter flusbad årligt som kemikalieaffald.
- 2 virksomheder kassserer årligt tilsammen 5.700 liter flusbad, som behandles i eget renseanlæg.
- 10 virksomheder afleverer årligt tilsammen 72 tons bundslam fra flusbadene.
- 2 virksomheder kan ikke oplyse mængden af bundslam.

Det betyder, at der fra 13 virksomheder, der laver ca. 85% af den danske varmforzinkning, tilsyneladende kun kasseres 13.700 liter flusbad og 72 tons bundslam pr. år. Det skal dog bemærkes, at hovedparten af denne produktion sker med skylning mellem bejdsebad og flusbad, hvilket giver en del af forklaringen på det forbavsende lave tal.

Ad. spørgsmål 4:

14 af 20 virksomheder anvender følgende procedure ved oprensning af deres flusbade:

4 virksomheder kasserer hele badet (ingen oprensning).

4 virksomheder suger regelmæssigt bundslam op fra fluskarret. En enkelt af disse virksomheder gør det dog højst 1-2 gange om året.

4 virksomheder oprenser badet ved kemikalietilsætning efterfulgt af aftapning af bundfældet jernslam.

2 virksomheder har et kontinuert arbejdende oprensningssystem, hvor jernurenhederne udfældes ved kemikalietilsætning, og slammet separeres fra, så det rensede bad kan føres retur og genbruges.

Ad. spørgsmål 5:

14 virksomheder giver følgende oplysninger om kontrolanalyser på flusbad:

	pH	°Be	Fe	NH ₄ Cl	ZnCl ₂
Daglig	2	1	-	-	-
2 gange pr. uge	1	3	1	1	1
1 gang pr. uge	7	4	2	1	1
2 gange pr. måned	2	1	1	-	-
1 gang pr. måned	1	2	2	2	2
6 gange pr. år	-	-	1	-	-
2 gange pr. år	-	-	4	2	2
1 gang pr. år	-	-	1	1	1
Virksomheder ialt:	13	11	12	7	7

Ikke uventet er det de simple bestemmelser som pH og massefylde, der laves hyppigst, og herefter kommer jern i erkendelse af, at det spiller en vis rolle. Det er dog forbavsende, at der ikke laves flere jernanalyser, og det samme kan man sige om analyse af ammoniumchlorid og zinkchlorid, der er badets hovedkomponenter.

Ad. spørgsmål 6:

15 ud af 20 virksomheder svarede således på, om projektet bør gennemføres:

11 svarede: Bør gennemføres

0 svarede: Bør ikke gennemføres

4 svarede: Ved ikke

Ad. spørgsmål 7:

15 ud af 20 virksomheder svarede på, om de kunne tænke sig at investere i et flusbadsgenvindingssystem, hvis økonomien og de driftsmæssige fordele bliver gunstige:

8 svarede: Ja

5 svarede: Måske

0 svarede: Ved ikke

1 svarede: Næppe

1 svarede: Nej

2.3 Overslæbsberegninger:

Det springer umiddelbart i øjnene, at de faktiske jernholdige affaldsmængder fra flusbade er så små. Vi vil derfor forsøge at regne os frem til, hvor store jernmængder, der slæbes fra saltsyrebejdsen over i flusbadet. Det springende punkt ved sådanne beregninger er at fastlægge jernkoncentrationen i bejdsebadet samt overslæbets størrelse. Vi vil her gøre nogle overvejelser og antagelser.

Traditionel kasserer man først et bejdsebad, når jernkoncentrationen når op på 120 g/l. Det skal sammenholdes med, at et nyt bad altid blandes op med ved at iblande en vis mængde gammelt bad. Det betyder, at jernkoncentrationen aldrig ligger under 25 g/l. Som gennemsnit over badets levetid bliver jernkoncentrationen således ca. 70 g/l.

Nogle virksomheder kører aktiveret bejdsning med opvarmet bejdsebad og noget højere jernindhold. Endvidere er det ikke ualmindeligt at blande en ny bejdse op ved at beholde halvdelen af den gamle i karret, og det giver en højere startkoncentration end forudsat ovenfor. Begge disse forhold trækker gennemsnitskoncentrationen opad, men ved beregningerne vil vi dog i første omgang anvende 70 g/l, hvilket er en forsigtig beregningsform, der næppe overdriver branchens affaldsmængder fra flusbadene.

Den væskemængde, der følger med godset, når det tages op af bejdsebadet, varierer med emnets form og overfladeareal samt ophængningsmåden og afdrypningstiden. Der findes os bekendt ingen pålidelige gennemsnitstal for overslæbet ved varmforzinkning, men et tal på 3 liter pr. ton gods har tidligere været anvendt på en dansk virksomhed.

En mere teoretisk måde at finde frem til overslæbet på er at gå ud fra et gennemsnitligt overslæb på 70 ml pr. m², som er en "normalværdi" inden for elektrogalvanisering. Herefter gælder det så om at anslå den gennemsnitlige overflade pr. ton gods. Regner vi her groft med, at 1 ton gods i gennemsnit optager 10% zink svarer det til 100 kg zink. Med en gennemsnitslagtykkelse på 90 μ og en massefylde for zink på 7,14 kan den gennemsnitlige overflade udregnes til 156 m² pr. ton gods svarende til et overslæb på 10,9 liter pr. ton gods.

Der er imidlertid ikke tvivl om, at tallene for overslæb er for store, når vi går ud fra talværdier fra elektrogalvanisering, hvor emnerne er mindre og har betydelig større overflade pr. vægtenhed. Et realistisk tal for branchen som helhed skønnes herefter at være 3-5 liter pr. ton gods.

Med et overslæb på 3 liter pr. ton gods og en jernkoncentration på 70 g/l vil der ved en total årlig produktion på 100.000 tons udslæbes:

Udslæbt jern: $100.000 \text{ t/år} \times 3 \text{ l/t} \times 70 \text{ g/l} = \underline{21 \text{ tons/år}}$

98-99% af dette jern vil blive skyllet af i et eventuelt skyllekar før flusbadet. Hvis der ikke findes skyllekar, vil det allsammen slæbes ind i flusbadet, hvor det dels vil findes i opløsning som ferrochlorid og dels efterhånden udfældes som slam, der bundfældes. En del jern vil slæbes ud med godset, når det transporteres videre til selve forzinkningsprocessen i zinkgryden. Her vil jern bevirke dannelsen af hårdzink, idet 1 ton jern giver 9 tons hårdzink.

Da hårdzink ikke kan bruges til selve forzinkningsprocessen, må "grødklumper" fjernes og sendes til oparbejdning, og det koster virksomhederne penge. Dette forhold taler for at holde jernindholdet i flusbadet lavt. Hertil kommer, at et for-
kert sammensat flusbad med mange urenheder giver en dårlig forzinkning med forholdsvis mange fejlforzinkede emner. Det er endnu et argument for at styre flusbadets sammensætning nøje.

Hvis de 21 tons jern blev lavet om til jernhydroxidholdigt bundslam i flusbadene ville det andrage ca. 1000 tons slam årligt med et anslået jernindhold på 21 kg/ton. Da ca. 65% af produktionen herhjemme laves på virksomheder, der skyller mellem bejdse og flusbad, og da en del jern (15-20%) slæbes ud af flusbadet igen, må vi forvente 250-300 tons bundslam årligt fra de danske varmforzinkningsvirksomheder ved en forsigtig konservativ beregning.

2.4 Konklusion på spørgeskemaundersøgelsen:

Af den gennemførte spørgeskemaundersøgelse fremgår det, at slammængden for hele branchen tilsyneladende kun ligger på ca. 80 tons/år. Beregninger giver dog grundlag for at forvente langt større affaldsmængder. Der kan ikke gives nogen umiddelbar forklaring på denne forskel. Denne kendsgerning har naturligvis betydning, når der skal tages stilling til det videre projektarbejde, for tilsyneladende er problemet noget mindre for branchen, end vi på forhånd havde regnet med. De ovenfor gennemførte overslagsberegninger støtter dog vore oprindelige skøn over slammængderne, som vi i vor ansøgning anslog til 200-400 tons pr. år.

Spørgeskemaundersøgelsen viser også, at de kasserede flusbadmængder er noget mindre end først antaget, og enkelte virksomheder behandler selv de kasserede flusbade i eget renseanlæg. Det er dog ikke uden problemer på grund af det store indhold af ammoniumchlorid, der kan give kompleksdannelse og deraf følgende dårlig tungmetaludfældning i et sådant renseanlæg. Det bør efter vor opfattelse helst undgås.

3. LABORATORIEFORSØG

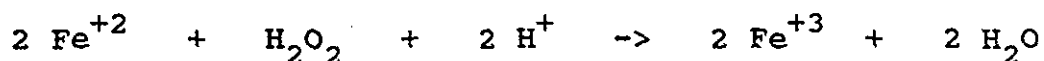
3.1 Det kemiske grundlag:

Et flusbad til varmforzinkning har typisk følgende sammensætning:

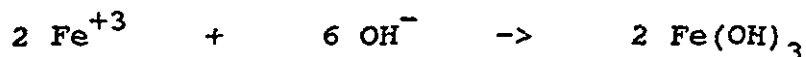
Zinkchlorid, ZnCl_2	160 g/l
Ammoniumchlorid, NH_4Cl ..	240 g/l
Massefylde.....	1,15 g/ml eller 21,5 °Be
pH.....	4-5

Hertil kommer varierende mængder af overslæbt jernchlorid (FeCl_2) fra saltsyrebejdsebadet. Jern vil være til stede som opløst ferrochlorid, indtil det bliver oxideret til ferri-chlorid af luftens ilt. Ved den aktuelle pH-værdi i flusbadet vil ferriionerne udfældes næsten kvantitativt til ferrihydroxid.

Oxidation af ferro til ferri kan også foregå med brintperoxid direkte i flusbadet efter reaktionen:



De dannede ferriioner udfældes straks som ferrihydroxid:



Det betyder, at der bliver et nettoforbrug af 4 mol hydroxid til udfældning af 2 mol jern. I praksis bruges med fordel ammoniakvand (ammoniumhydroxid) som base, idet man herved får dannet ammoniumchlorid, som i forvejen er en del af selve flusbadet. I praksis vil forbruget af ammoniakvand være endnu større, da man også skal neutralisere den overslæbte saltsyre for at holde pH konstant.

Ud fra de anførte reaktionsligninger kan forbruget af brintperoxid og ammoniakvand beregnes, idet der ikke tages hensyn til forbruget af ammoniakvand til saltsyreneutralisation:

1,0 g ferro bruger:

Brintperoxid: 0,304 g (100%) eller 0,87 g (35%, mf=1,13)

Ammoniakvand: 0,609 g (100%) eller 2,44 g (25%, mf=0,91)

3.2 Oxidationsforsøg i laboratoriet:

Med henblik på anvendelse af den kemiske oxidation med efterfølgende udfældning er gennemført nogle orienterende laboratorieforsøg. Formålet har været:

- at undersøge oxidationsprocessens forløb
- at undersøge mulighederne for at styre oxidationsprocessen efter redoxpotential
- at undersøge udfældningseffektiviteten

Der er i laboratoriet gennemført tre oxidationsforsøg på et flusbad fra en varmforzinkningsvirksomhed. Til 500 ml flusbad er trinvis tilsat en 7% brintperoxidopløsning under fastholdelse af pH ved tilsætning af 25% ammoniakvand. Redoxpotential (målt med platinelektrode og sølv/sølvchlorid reference) er aflæst efter 5 minutters reaktionstid og forsøget er fortsat, indtil der er konstateret et stort spring i redoxpotential som følge af overskud af brintperoxid. Der er undervejs udtaget prøver, som er filtreret og derefter undersøgt for indhold af jern. Resultatet af denne analyse er et udtryk for den tilstedeværende ferromængde.

En analyse af det undersøgte flusbad viser:

Zinkchlorid = 140 g/l, Ammoniumchlorid = 153 g/l, pH = 5,3

Massefylde = 1,15 g/ml, opløst jern (ferro) = 6,2 g/l

Der er lavet oxidationsforsøg ved tre forskellige pH-værdier, nemlig 4,0 - 4,5 - 5,0. Resultaterne fremgår af skema 1 og 2 samt af de optegnede kurver i fig. 1.

Skema 1: Sammenhæng mellem redoxpotential og pH ved forskellig brintperoxiddosering.

ml H_2O_2 7%	pH = 4,0		pH = 4,5		pH = 5,0	
	mV	ferro mg/l	mV	ferro mg/l	mV	ferro mg/l
0	158	-	60	6750	1	-
2	165	-	108	5900	39	-
4	173	-	98	5200	16	-
6	179	-	105	-	-	-
7	-	-	101	3800	-	-
8	181	-	102	3100	30	-
9	-	-	105	-	-	-
10	190	-	103	2300	62	-
11	-	-	114	-	-	-
12	201	-	125	1300	126	-
13	206	-	138	800	-	-
14	224	450	157	360	293	3
15	419	1340	325	3	388	3
16	484	4	416	1	402	4
17	493	-	450	2	405	-
18	494	-	457	3	-	-

- Betyder, at analyse ikke er foretaget.

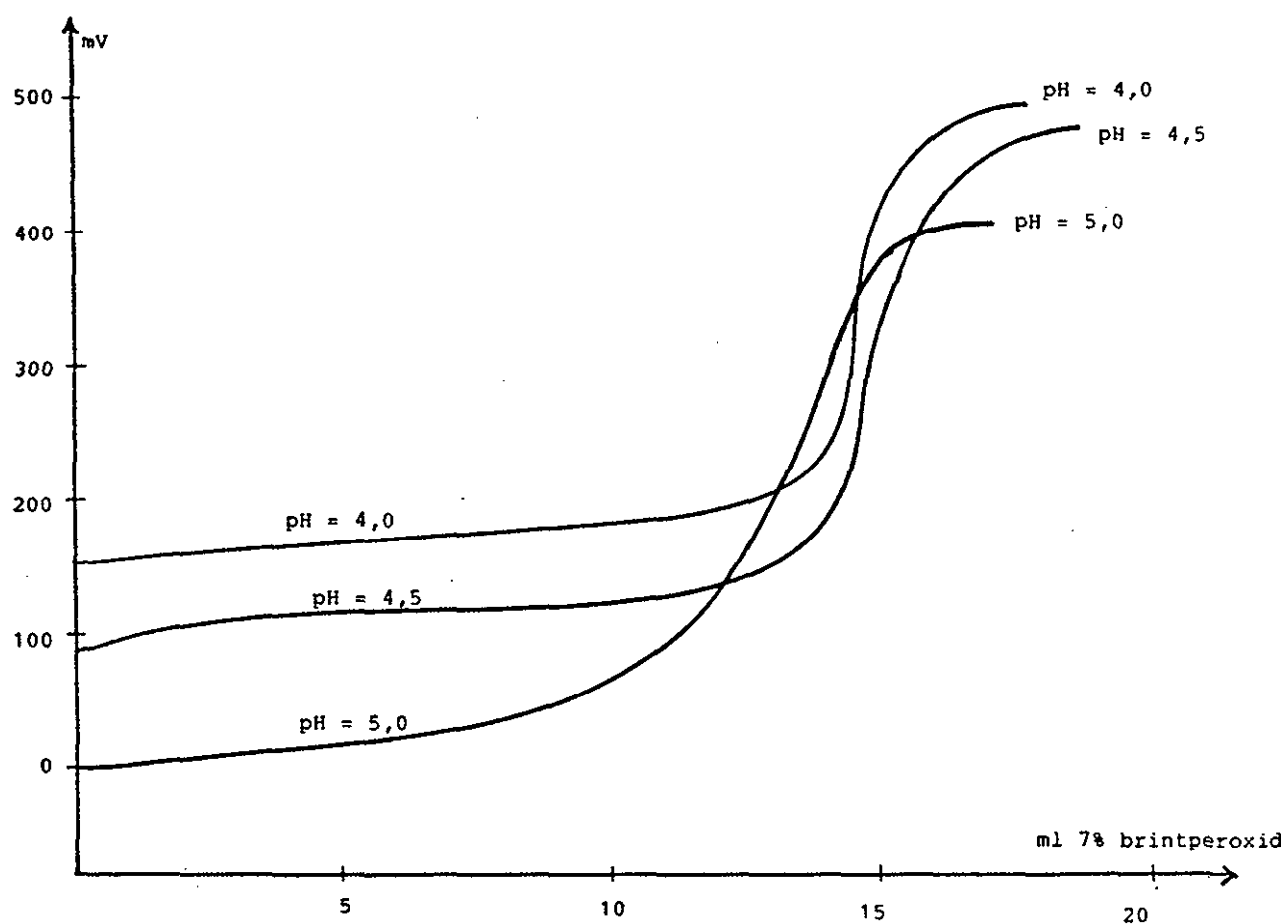


Fig. 1: Laboratorieforsøg med oxidation af 500 ml flusbad med en 7% brintperoxidopløsning. Redoxpotential (mV) er afbildet som funktion af brintperoxidtilsætningen ved tre forskellige pH-værdier. Der er under forsøget tilsat ammoniakvand for at fastholde pH på den ønskede værdi.

Skema 2: Forbrug af ammoniakvand ved oxidation og fældning:

pH = 4,0:	105% af teoretisk mængde
pH = 4,5:	136% af teoretisk mængde
pH = 5,0:	149% af teoretisk mængde

Det fremgår af resultaterne, at redoxpotentialet ændres som ventet, idet udsvingene er ret små, indtil der opnås overskud af brintperoxid. Indtil dette punkt udfældes ferro som ventet, således at indholdet af ferro kun er på et par mg/l, når den nødvendige mængde oxidationsmiddel er tilsat.

Redoxpotentialet afhænger som ventet en del af pH-værdien. Redoxpotentialet er højest ved pH = 4,0, lidt lavere ved pH = 4,5 og igen lidt lavere ved pH = 5,0.

Ud fra målinger af redoxpotentialet samt de tilhørende jernanalyser kan det ses, at det i praksis vil være muligt at styre oxidationsprocessen til det ønskede trin (og dermed sikre den ønskede jernudfældning) ved at dosere så meget brintperoxid, at man holder sig på en forud valgt redoxværdi. Det vil dog være helt afgørende at holde pH konstant ved processen, hvis det ønskede resultat skal opnås.

I praksis vil det efter vore observationer betyde, at oxidationsprocessen kan gennemføres med en automatisk styring af pH-værdien og redoxpotentialet, idet der via signaler til doseringspumper tilsættes henholdsvis ammoniakvand og brintperoxid. Opholdstiden i oxidationsreaktoren skal formentlig ligge på 20-30 minutter for at opnå et tilfredsstillende resultat. Selv om selve oxidationen næsten er momentan, så kræver fældning og flokkulering af jernhydroxid en vis tid, hvis den skal være så kvantitativ som mulig, og det vil være afgørende for dimensionering af reaktoren.

3.3 Mikrofiltrering:

AEC har gennemført et forsøg med mikrofiltrering af oxideret flusbad i laboratorieskala.

Forsøgsdata:

Mikrofilter:

Apparatur: 1,5 m flytbar rørlaboratoriemodul.

Filteroverflade: 0,025 m²

Porestørrelse: 0,2 μ

Membranmateriale: Polypropylen

Forsøgsdata:

Tilgangstryk P_1 : 1,2 bar

Afgangstryk: P_2 : 0,8 bar

Gennemstrømningshastighed: 2,8 m/s

Returskylning: 2,5 sek hvert 3. minut ved 2,4 bar

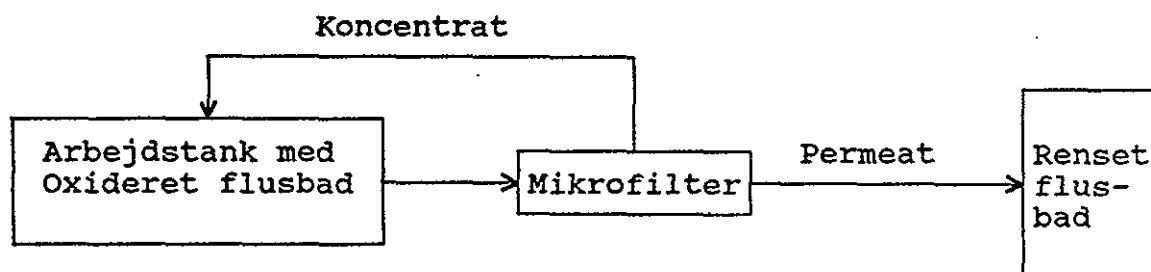
Temperatur: 24 °C

Prøvemængde: 20 liter

Prøveart: Oxideret og neutraliseret flusbad ved pH på ca. 5

Flow: Forholdsvis konstant 200 l/m² h

Forsøgsprincip:



Resultater:

Efter ca. 90 minutters forsøgskørsel stoppede filteret til, og ydelsen faldt kraftigt. Der var på dette tidspunkt nået en opkoncentrering af slamindholdet med en faktor 5. Efter rensning af membranen i syreopløsning var filteret atter oppe på normal ydelse.

Permeatet fremtrådte som en klar lys gul væske, medens koncentratet var farvet kraftigt brunt på grund af opslemmet ferrihydroxid partikler. Efter længere tids henstand udfældede der atter lidt jernhydroxid i permeatet, fordi oxidationen ikke havde været fuldstændig fra start. Derfor forløb oxidationen langsomt videre uden indvirkning af luftens ilt.

Analyse af flusbad før oxidation med brintperoxid:

Ferro (opløst jern):	13,0 g/l
Zink.....	130 g/l

Analyse af permeat og slut-koncentrat fra forsøget:

	Permeat	Koncentrat
Susp. tørstof	0,102 g/l	151 g/l
Ferro (opløst jern)	6,7 g/l	6,8 g/l

Diskussion:

Det fremgår af analyseresultaterne, at halvdelen af flusbadets jernindhold er blevet oxideret og udfældet, idet vi har ca. halvdelen af jernet tilbage i såvel permeat som koncentrat. Ved mikrofiltreringen kan man naturligvis kun fjerne den del af jernindholdet, som er blevet oxideret.

Permeatets indhold af suspenderet stof er lavt. Egentligt burde der slet ikke være suspenderet materiale efter en mikrofiltrering, men det skyldes givet vis efterudfældning af ferrihydroxid i prøveflasken, hvor der er sket en langsom oxidation af ferroioner med luftens ilt. Mikrofiltreringen har været meget effektiv ved forsøget, men oxidationen forud for forsøget har derimod været utilstrækkelig.

Et indhold af suspenderet tørstof i koncentrattanken på 151 g/l (ca. 15%) er udmærket, og yderligere opkoncentrering vil kræve afvanding i en filterpresse, hvor man bør kunne opnå 30-35% TS.

I praksis vil man normalt køre således, at der løbende tilføres nyt oxideret/udfældet flusbad til arbejdstanken. Samtidig udtages en passende koncentration fra mikrofilteret og hver returskylning. Koncentratet opsamles i en lagertank og kan sluttelig afvandes i en filterpresse. Efter dette princip vil man typisk opnå en opkoncentreringsgrad på en faktor 5-10 afhængig af startkoncentrationen af slam. Jo større opkoncentreringsgrad man vælger at køre med, jo lavere bliver filterydelsen. Det er således et spørgsmål om, hvor det optimale niveau ligger i hvert enkelt tilfælde.

Sammenfattet kan man sige, at mikrofiltrering rent teknisk synes at give gode resultater ved filtrering af et flusbad med ferrihydroxidslam. Det forudsætter dog, at den indledende oxidation og jernudfældning har været tilfredsstillende. Det er dog ikke muligt på det foreliggende grundlag at forudse, om der vil blive problemer med tilstopning af membranen under praktiske driftsforhold.

3.4 Vurderinger og konklusioner:

De gennemførte forsøg med oxidation af flusbadet er første trin i den principløsning som vi har skitseret i vort oplæg af 24.03.1988 (se bilag 2). Oxidationen vil være nødvendig uanset, om vi vælger en efterfølgende slamreduktion ved mikrofiltrering eller et andet princip. Det er derfor helt afgørende, at vi nu har slået fast, at processen vil kunne køres fuldautomatisk med enkelt og billigt måle- og styringsudstyr. Man kan sige, at det kemiske og styringsmæssige grundlag er blevet afklaret.

Hvad angår mikrofiltreringsforsøgene, er disse forløbet tilfredsstillende. Filtreringen giver et permeat uden partikler samt et koncentrat med 5-10 gange mere slam end i det oxiderede og udfældede flusbad. Permeatet kan genbruges i selve flusbadet.

I næste fase bliver det herefter afgørende at finde frem til de optimale separationsmetoder. Selv om mikrofiltrering har vist sig som en meget effektiv metode, så vil økonomien i denne proces nok være for ugunstig i de fleste tilfælde. De mest oplagte muligheder synes i dag at være enten en direkte filtrering i filterpresse eller en løbende forseparering i en bundfældningstank eller hydrocyklon. Ved forseparering skal der slutaftvandes i en filterpresse.

Ved en forseparering med direkte tilbageføring af det rensede flusbad til proceskarret kan man godt leve med en lidt dårligere udskillelsesgrad for de jernholdige slampartikler, end når man renser spildevand, idet badet under alle omstændigheder indeholder en vis jernmængde. Her vil jernindholdet i flusbadet kunne holdes lavt, hvis man cirkulerer en passende stor væskemængde, og det optimale ligevægtsniveau kan beregnes i hvert enkelt tilfælde. Der bør ikke bruges polymere flokkuleringsmidler for at opnå en bedre udskillelse, da polymerrester vil forurene flusbadet. Man bør i stedet sikre sig, at partikeldannelsen er optimal i oxidationsreaktoren.

De samme forhold gør sig også gældende ved en direkte filtrering i filterpresse, hvor polymere flokkuleringsmidler helst skal undgås. Der må tilstræbes dannelsen af partikler med gode afvandingsegenskaber af hensyn til kapacitet og økonomi ved denne proces. Det gælder generelt, at man ved afvanding i filterpresse tilstræber størst mulig opkoncentrering af tyndslammet på forhånd, og dette opnås netop ikke, hvis man kører direkte filtrering. Erfaringer fra Nordvestjysk Galvanisering i Holstebro viser imidlertid, at en direkte filtrering i filterpresse er praktisk mulig, hvilket kan gøre det interessant at forfølge denne mulighed eventuelt i samarbejde med virksomheden.

4. KONKLUSION PÅ SPØRGESKEMAUNDERSØGELSE OG LABORATORIEFOR- SØG

Alt i alt må det nøje overvejes, om den planlagte løsning med kemisk oxidation efterfulgt af separation ved mikrofiltrering og slutaftvanding af slammet i en filterpresse er den optimale, når vi har med så små affaldsmængder at gøre. Vi har konstateret, at den kemiske oxidation kan styres automatisk på simpel vis, men den kunne eventuelt kombineres med en anden separationsmetode. Det ville specielt være interessant, da de mere simple separationsmetoder vil kræve noget mindre investering end mikrofiltrering.

En mulighed ville være at fraseparere slammet ved en simpel bundfældning eller i en hydrocyklon, hvilket ville være noget billigere end ved mikrofiltrering. Man kunne også overveje, om en kombineret separation og aftvanding direkte i en filterpresse efter den kemiske oxidation ville være det optimale. Denne proces køres i dag på Nordvestjysk Galvanisering i Holstebro, hvor man tilsyneladende har gode erfaringer, men processen kører her uden automatisk styring og overvågning af oxidationen.

En direkte filtrering af det oxiderede flusbad i en filterpresse kan dog være en dyr løsning for store virksomheder, idet kapaciteten af en filterpresse er lav, når man afvander slam, der ikke er forkoncentreret. Det er dog alltsammen forhold, der bør nøjere undersøges med henblik på at nå frem til løsninger, der er optimale såvel teknisk som økonomisk, hvilket de enkelte virksomheder da også har lagt vægt på i deres positive bedømmelse af projektet.

For de store virksomheder spiller det desuden en afgørende rolle, at få flusbadet styret og kontrolleret regelmæssigt med mest mulig automatik, og det synes der at være gode udsigter til vurderet ud fra de laboratorieundersøgelser, som der foreløbig er lavet.

Resultaterne er blevet fremlagt på et møde i følgegruppen den 25.01.1989. Der var i gruppen enighed om, at der var tilstrækkelig basis for at gennemføre resten af projektet med forsøg i stor skala på en varmforzinkningsvirksomhed. MILJØ-KEMI anbefalede, at man også prøvede at fraseparere slammet i en hydrocyklon og eventuelt også en bundfældningstank. Også ultrafiltrering som alternativ til mikrofiltrering skulle undersøges, hvis det kunne nås. MILJØ-KEMI forventede, at de supplerende undersøgelser kunne gennemføres inden for det vedtagne budget. Disse ændringer blev vedtaget af følgegruppen.

5. PRAKTISKE FORSØG I STOR SKALA

Det blev aftalt at køre praktiske forsøg i stor skala hos FJ Varmforzinkning i Herlev, hvor man velvilligt stillede faciliteter til rådighed.

5.1 Forsøgsanlæg:

På fig.2, side 21 er vist et flow-sheet over anlægget, og det skal kort gennemgås her.

Princip:

Flusbadet pumpes med pumpen P1 til en reaktor forsynet med mekanisk omrøring. Fra P1 er etableret et returløb, så man ved en passende indstilling af to ventiler kan få det ønskede flow til reaktoren.

Ved hjælp af et pH-meter måles pH-værdien, og der doseres automatisk ammoniakvand med en doseringspumpe, så væsken hele tiden ligger på den ønskede pH-værdi. Ved hjælp af mV-meter måles redoxpotential, og der doseres automatisk brintperoxid med en doseringspumpe, så væsken holder den ønskede mV-værdi (redoxpotential).

Når det behandlede flusbad forlader reaktoren er jernsaltene helt eller delvis blevet fældet ud som slampartikler afhængig af det indstillede redoxpotential. Det næste procestrin er en slamseparation (slamudskillelse), hvor vi i forsøgsanlægget dels har anvendt et mikrofilter og dels en bundfældningstank. I begge tilfælde opnås noget rensset flusbad uden slampartikler og noget opkoncentreret slam.

Det rensede flusbad opsamles i en lille buffertank, hvorfra det pumpes tilbage til flusbadet med pumpen P2.

Det opkoncentrerede jernhydroxidslam fyldes succesive på en slamtank, hvor det får lov at henstå til yderligere opkoncentrering. Herefter dekanteres den rene overfladevæske fra, og den returneres til selve flusbadet. Det tyknede slam fyldes sluttelig på tromler, idet slammet senere afvandes på filterpresse - dels på en laboratoriefilterpresse på TI og dels på en fuld skala filterpresse på Ferritslev Jernvarefabrik.

Opbygning:

Anlægget blev anbragt udendørs under et halvtag, der blev etableret til lejligheden. Der blev trukket de nødvendige rør- og slangeforbindelser, så der blev forbindelse med flusbadet, der var placeret ca. 10 m borte.

Det viste sig dog meget hurtigt, at det ikke var praktisk at køre direkte på selve flusbadet, da det indeholdt for meget opløst jern. Derfor blev der etableret et "miniflusbad" på ca. 2000 liter i et kar umiddelbart ved siden af forsøgsanlægget. Her blev ansat et nyt flusbad med en moderat jernforurening svarende til, hvad man vil skulle rense på i praksis, når et sådant anlæg er i drift.

Anlægget blev i første omgang etableret med en hydrocyklon til slamseparering, men dette forsøg måtte opgives efter et par driftstimer. Hydrocyklonen skal helst have en hydraulisk belastning på 1000-3000 liter/time. Vi havde i første omgang regnet med at kunne komme op på ca. 1000 liter/time, men det var ikke muligt på grund af flusbadets høje jernindhold og doseringspumpernes begrænsede kapacitet. Samtidig var der på grund af forsinkelser med forsøgsarbejdet problemer med at låne hydrocyklonen længe nok, da AEC havde truffet andre udlånsaftaler. Derfor valgte vi at erstatte hydrocyklonen med en simpel bundfældningstank, lejet på Teknologisk Institut.

Specifikationer på udstyr og kemikalier:

Her skal anføres de væsentligste oplysninger og specifikationer for det anvendte udstyr:

Reaktor: Udført i PVC og udvendig forstærket med GAP.
Tvangsløbsplader i PVC danner for- og efterreaktionsrum.
Indvendige mål: 800 x 450 x 700 mm
Reaktionsvolumen ca. 200 liter.

pH-meter: Fabrikat Hanna Instrument udlånt af Zimsen ApS. DP 7916R med proportionalreguleret doseringspumpe med en max-kapacitet på 15 l/h.

mV-meter: Fabrikat Hanna Instrument udlånt af Zimsen ApS. DP 7917R med platinelektrode. Proportional reguleret doseringspumpe med en max-kapacitet på 15 l/h.

Pumpe P1: BADU pool-pumpe 40/7 i PP, 0,25 kW, 1 x 220 V.
Kapacitet: 5000 l/h ved 10 mVS.

Pumpe P2: Lutz fadpumpe B3 med en max-ydelse på 195 l/min.

Bundfæld: Udført i PVC og udvendig forstærket med GAP. Overløbsrende i PVC og bundaftapningshane for slam.
Udvendige mål: 2200 x 480 x 110 mm
Nytterumfang: ca. 500 liter

Mikro- Membranoverflade: $2 \times 1 \text{ m}^2$ med en indvendig
filter: rørdiameter på 5,5 mm.

Porestørrelse: 0,2 μm

Membranmateriale: PP

Anlægget er forsynet med tilløbspumpe og arbejdstank med fødepumpe for filtermodulerne.
Principtegning og forsøgsdata fremgår af bilag 3.

Filter- Laboratoriefilterpresse med filterrammer i trans
presse: parent plast. Fire kamre på hver 196 ml kammervolumen og en filteroverflade på 157 cm^2 pr. kammer.
Fødning fra trykbeholder med maksimalt 6 ato.

Ammoni-
akvand: Koncentration: 25% - Massefylde: 0,91 g/ml

Brint-
peroxid: Koncentration: 35% - Massefylde: 1,13 g/ml

Polymer: Nalco 7863, anionaktiv emulsion.

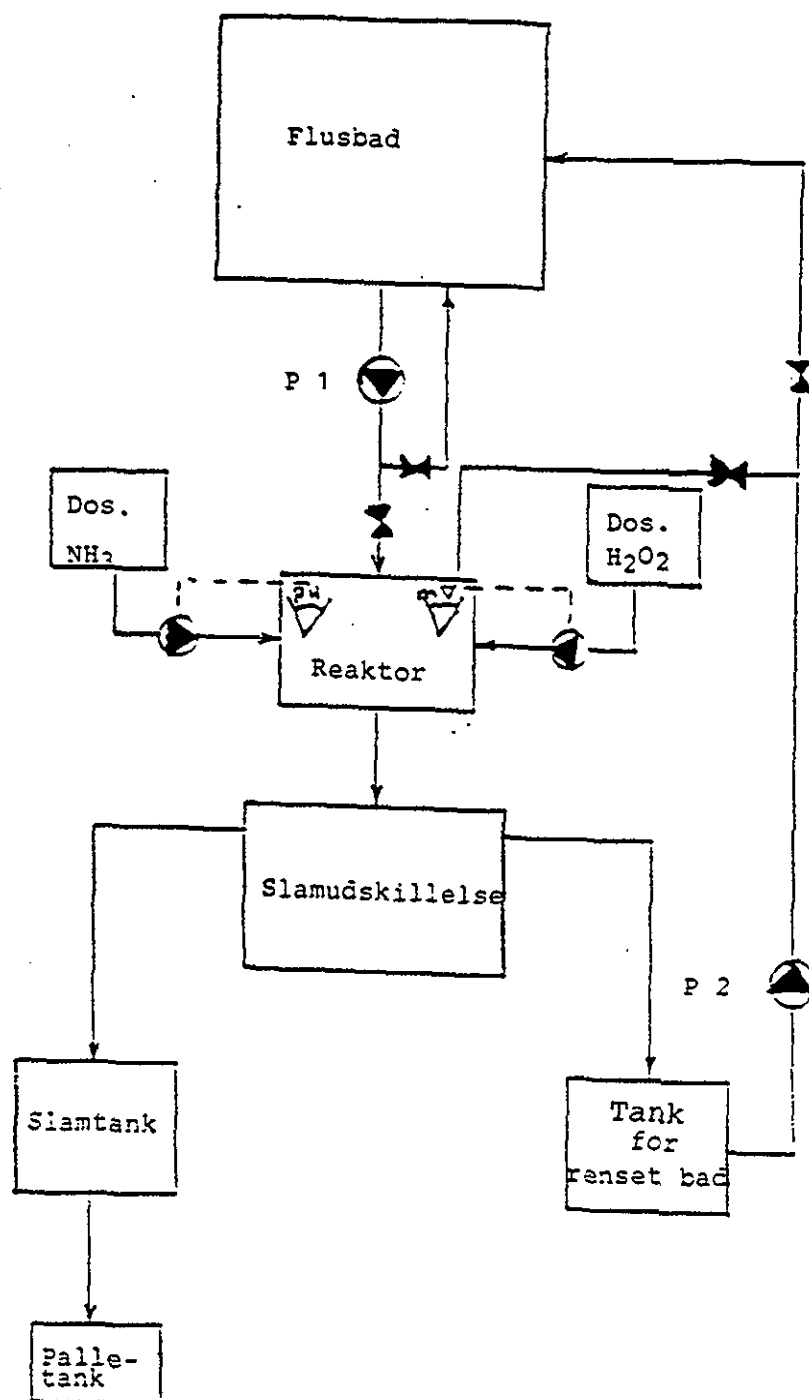


Fig. 2: Flow-sheet over forsøgsanlæg opstillet hos FJ Varmforzinkning i Herlev.

5.2 Kemisk behandling - Forsøg og resultater:

Efter nogle indledende forsøg med varierende flow og forskellige indstillinger af pH og mV i reaktoren fandt vi frem til, at flowet ikke burde være højere end 200-250 l/h under de givne forsøgsomstændigheder. Det er tilstræbt i alle de følgende forsøg. Endvidere er set-punkterne valgt til pH = 4,50 og mV = 200, hvilket efter laboratorieforsøgene burde give en næsten fuldstændig iltning af ferro til ferri og dermed udfældning af alt opløst jern.

Der er én gang daglig udtaget samtidige øjebliksprøver i reaktorens tilløb og afløb samt i udløbet fra slamudskilleren - dvs. bundfældningstank eller mikrofilter. Disse prøver er taget efter nogle timers stabil drift. I de fleste prøver er der senere analyseret for indhold af total og opløst jern. Opløst jern er bestemt som total jern i en prøve, der er filtreret umiddelbart efter prøvetagningen. Venter man med filtreringen, til prøven skal analyseres på laboratoriet, vil man få lavere værdier, idet der udfældes jern, når prøven bliver iltet af luftens ilt i prøveflasken.

Der er lavet en komplet flusbadsanalyse af det flusbad, som FJ Varmforzinkning anvender i den normale produktion. Resultatet fremgår af bilag 4. På grund af et meget højt jernindhold i dette bad blev det nødvendigt at etablere et "mini-flusbad" med lavere jernindhold til de fortsatte forsøg. For dette bad findes ligeledes komplette badanalyser fra før og efter forsøgsserien (bilag 4). Hvad angår "miniflusbadets" jernindhold er dette identisk med tilløbet til reaktoren, og her findes daglige analysetal.

Fra forsøgene skal det i øvrigt bemærkes, at der opstod kraftige skumningsproblemer i reaktoren som følge af brintperoxidtilsætningen. Det gav nogle forsøgstekniske problemer, som der må tages hensyn til ved en eventuel senere opbygning af fuldskala anlæg.

Ved filterpresningen viste det sig nødvendigt at konditionere slammet med en polyelektrolyt. Uden polyelektrolyt stoppede filteret til med det samme. I praksis blev der anvendt 1100 ml 1% af NALCO 7863 til 10 liter slam, hvorved opnåedes meget tykt slam med fine afvandingsegenskaber. Doseringen var ca. 4 gange den normale beregnet efter jernindhold (Normaldosering: 1 mg polymerkoncentrat pr. 100 mg jern).

Skema 3: Flusbadsrensning med bundfældning - Jernanalyser.

Jernindhold, g/l		26.05	29.05	30.05 I	30.05 II	31.05
T = Total jern O = Opløst jern						
Tilløb reaktor	T	6,4	5,4	3,0	6,9	2,5
	O	0,25	4,8	2,9	6,3	2,4
Afløb reaktor	T	5,7	5,8	3,2	-	-
	O	3,9	2,2	0,73	-	0,41
Afløb bundfæld- ning	T	3,9	-	-	-	1,5
	O	3,8	-	-	-	1,4

I: Oprindeligt miniflusbad.

II: Efter tilsætning af mere forurenset flusbad.

Skema 4: Udvalgte driftsdata, 26.05 og 31.05.

	26.05 09.30-15.45	31.05 10.20-15.15
NH ₃ -forbrug	1,04 l/h	0,43 l/h
H ₂ O ₂ -forbrug	0,43 l/h	0,22 l/h
pH i flusbad	4,48	4,34 - 4,48
pH i reaktor	3,7 - 4,26	4,31 - 4,45
mV i reaktor	ca. 180	131 - 193

Skema 5: pH- og mV-målinger fra 31.05.

	pH	mV
Styringsværdi:	4,50	200
<u>Aflæsning:</u>		
kl. 10.45	4,45	-
kl. 11.00	4,33	192
kl. 12.00	4,31	193
kl. 12.45	4,32	190
kl. 13.30	4,34	177
kl. 14.15	4,38	172
kl. 15.15	4,41	131

Skema 6: Mikrofiltreringsforsøg:

	29.05	30.05 I	30.05 II
Indløb, Fe T/O, g/l	5,8/2,2	3,2/0,73	4,9/-
Indløb, SS g/l	-	5,2	7,8
Koncentrat, Fe g/l	-	8,7	13,0
Koncentrat, SS g/l	-	15	23
Arbejdstank, Fe g/l	-	-	13,0
Permeat, Fe g/l	3,3	1,1	-

Driftsdata fra mikrofiltreringsforsøg fremgår af driftsjournalen, bilag 3. Kapaciteten har den 30.05 ligget stabilt mellem 620 og 680 liter/time svarende til ca. 650 l/m²h.

5.3 Slamaftvanding i filterpresse:**Aftvanding på laboratoriefilterpresse.**

Der blev først foretaget et slamaftvandingsforsøg i en laboratoriefilterpresse på Teknologisk Institut. Det viste sig nødvendigt at konditionere slammet med en polyelektrolyt. Uden polyelektrolyt stoppede filteret til med det samme. I praksis blev der anvendt 1100 ml 1% af NALCO 7863 til 10 liter slam, hvorved opnåedes meget tykt slam med fine aftvandingsegenskaber. Doseringen var ca. 4 gange den normale beregnet efter jernindhold (Normaldosering: 1 mg polymerkoncentrat pr. 100 mg jern).

Filterpressedata:

Antal kamre: 4 stk

Kammervolumen: $4 \times 196 \text{ ml} = 784 \text{ ml}$

Filteroverflade: 628 cm^2

Kagetykkelse: 25 mm

Fødesystem: Trykluftbeholder op til maksimalt 10 bar

Resultatet af laboratorieforsøget fremgår af skema 7 samt filtreringskurverne i fig.3.

Skema 7: Resultater fra slamafvanding på laboratoriepresse.

	Susp.stof g/l	Tørstof %	Jern g/l
Opkonc. tyndslam	46	37,3	25,0
Filterkage	-	44,7	108

Massefylde af filterkage er beregnet til: 1,315 g/ml

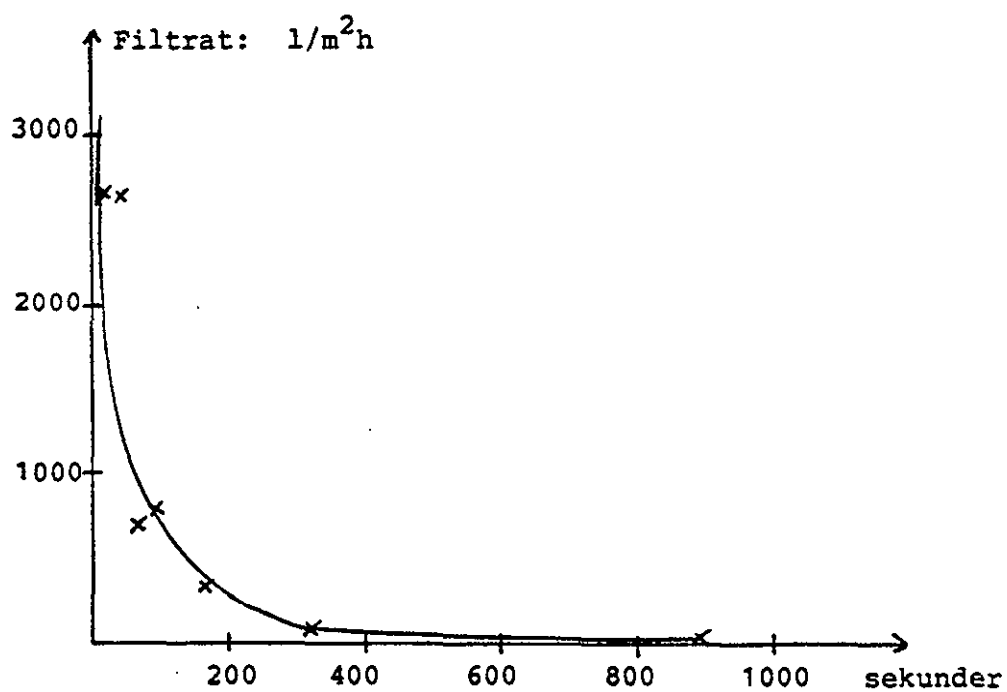
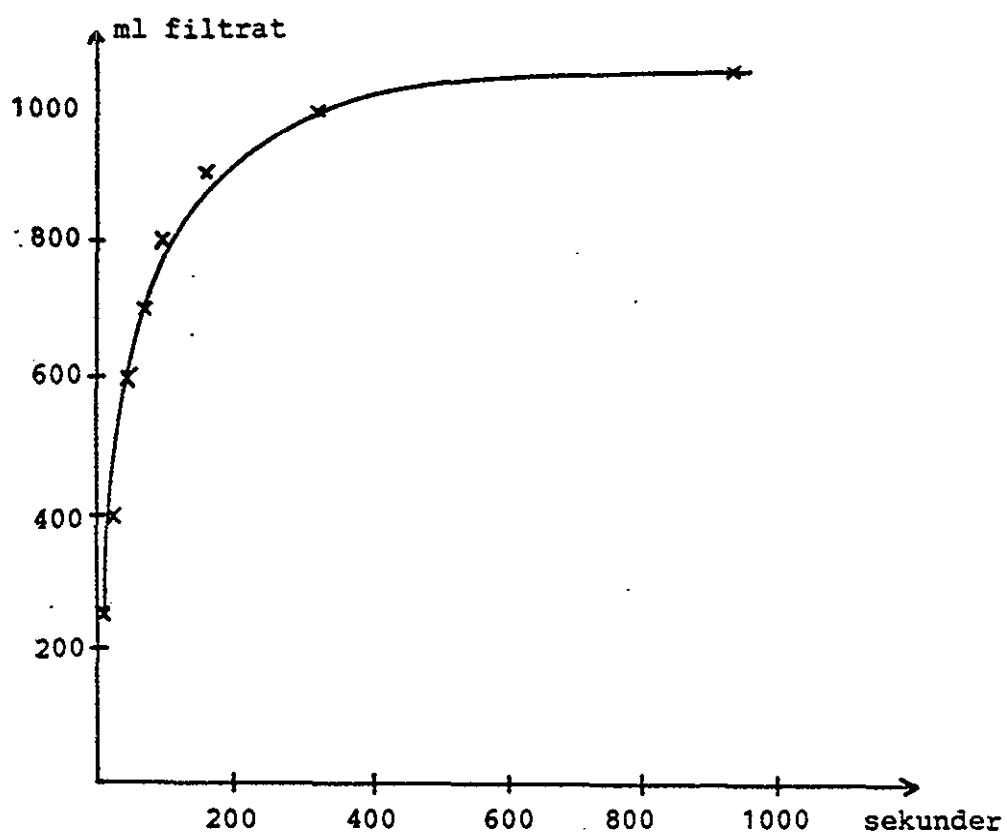


Fig.3: Filtreringskurver fra laboratorie-filterpresning.

Filterpresseforsøg i stor skala:

Det gennemførte afvandingsforsøg på en laboratoriepresse faldt så lovende ud, at der var basis for at lave et forsøg i stor skala. Dette er blevet gennemført på Ferritslev Jernvarefabrik A/S på Fyn, hvor man havde en filterpresse med følgende specifikationer:

Fabrikat: Fazzini (Italien)

Type: F-600-30

Rammestørrelse: 610 mm x 610 mm

Rammeantal: 30 stk

Rammemateriale: Polypropylen

Samlet kammervolumen: 120 liter

Samlet filteroverflade: 10,8 m²

Kagetykkelse: 25 mm

Fødepumpe: Stempelmembranpumpe, type S-60, 1kW - 1400 o/min,
Kapacitet: 800 liter/time

Fødetryk: Max. 10,5 bar, differenstrykstyret fra 8,0 - 10,5 bar

Tyndslammet fra de gennemførte forsøg på pilot-anlæg hos FJ Varmforzinkning i Herlev blev transporteret til Ferritslev i fire 200-liter tromler. Tromlerne blev udtømt i stor cirkulær beholder, men det var nødvendigt at spule det komprimerede slam ud af tromlerne med store mængder postevand. Før filterpresningen kunne der derfor fradekanteres ca. 600 liter klar væske, hvorefter der skønsmæssigt var ca. 1300 liter tyndslam til afvanding.

Der blev udtaget prøver af tyndslammet for at undersøge den optimale dosering af flokkuleringsmiddel. Ved laboratoriepresningen havde vi konstateret, at en dosering af 1100 ml 1% opløsning af Nalco 7863 (anionisk polymer) til 10 liter tyndslam gav fin flokdannelse. Det svarer til en dosering af 1,1 ml koncentrat pr. liter tyndslam. Denne gang fandt vi frem til, at en dosering på 2,7 ml koncentrat pr. liter tyndslam gav meget fin flokdannelse. En mindre dosering kunne nok også gå, men for en sikkerheds skyld valgte vi den høje dosering på 2,7 ml pr. liter tyndslam svarende til 3,5 liter koncentrat til hele portionen på de 1300 liter tyndslam.

Filtreringen forløb planmæssigt, og resultatet fremgår af fig.4, hvor filtratflow (liter pr. m² pr. time) og fødetryk er afbildet som funktion af tiden. Hele filtreringen tog ca. 2 timer, idet fødepumpens kapacitet (800 l/h svarende til 74 l/m²h) i starten var den begrænsende faktor. Fødetrykket steg jævnt, men først efter 75 minutter blev det maximale tryk på 10,5 bar nået. Herefter blev pumpen styret af en differenstrykpressostat, således at pumpen automatsik blev stoppet ved 10,5 bar og startet igen ved 8,0 bar.

Under filtreringen faldt filtratflowet fra 74 l/m²h til 7 l/m²h. Her blev presningen stoppet, da der ikke var mere tyndslam tilbage. Der var på dette tidspunkt opsamlet 825 liter filtrat (opmålt), som var løbet ud af pressen. Hertil kommer de 120 liter slam i pressen, hvilket svarer til et samlet input på 945 liter, hvilket er noget mindre end de 1300 liter tyndslam, som vi skønnede fra start. Vi vurderer, at der højst ville kunne være presset yderligere 50 liter tyndslam endnu, hvorefter filtratflowet ville have været så lavt, at det ikke ville kunne betale sig at fortsætte.

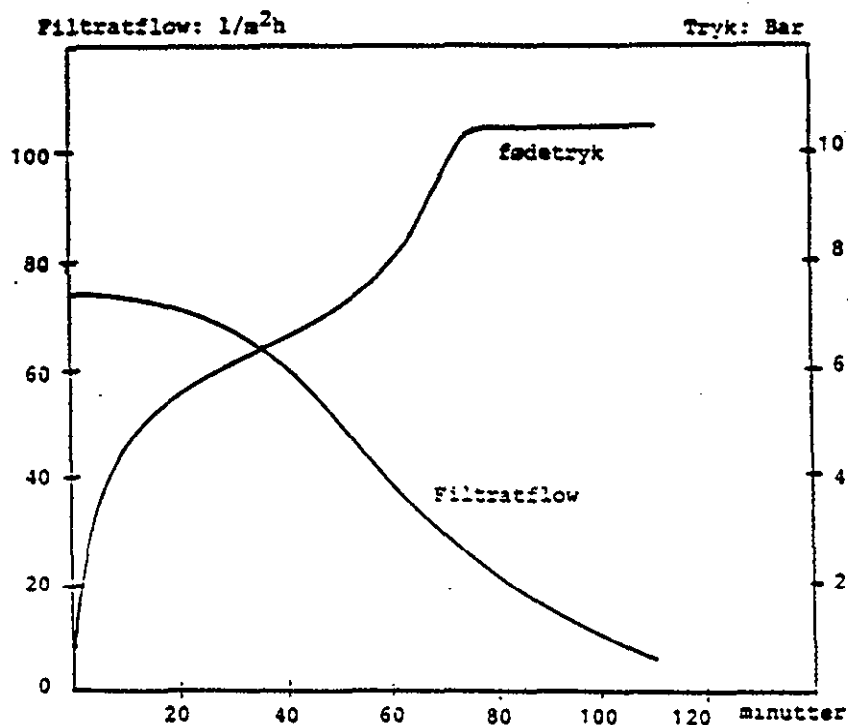


Fig.4: Filtratflow og fædetryk som funktion af tiden ved slamafvanding på filterpresse med med 120 liter kammer.

Der er lavet en række analyser på filtrat, tyndslam og filterkager.

Filtrat:

Filtratet var helt klart under selve filtreringen, men senere er der fældet noget jernhydroxid ud i prøveflaskerne. Det skyldes, at de opløste ferrosalte er blevet iltet i flasken til ferrisalte, der udfælder som brunt ferrihydroxid ved den aktuelle pH-værdi (pH ca. 4). Hvis oxidationen af flusbadet havde været kvantitativt, ville der således ikke finde nogen efterfældning sted.

Skema 8: Filtratanalyse fra filterpresning i stor skala:

Jernindhold i filtrat: 600 mg/liter

Tyndslam:

Der er lavet en analyse af det tyndslam, som fødes ind i filterpressen. Prøven er udtaget før polymertilsætning, hvor rumfanget har været ca. 800 liter baseret på vore målinger af filtratmængde, filterkagevolumen og og polymervolumen.

Skema 9: Tyndslamsanalyse fra filterpresseforsøg i stor skala:

Parameter:	g/kg	g/liter
Jern	21,2	25,4
Suspenderet stof	36,3	43,5

Filterkager:

Der er udtaget 3 prøver af de færdige filterkager. Den ene prøve er taget i den forreste ende af pressen, hvor tyndslammet tilledes. Den anden prøve er taget midt i pressen, og den tredje prøve er taget bagest i pressen længst væk fra føderøret. Der er dels bestemt jernindhold i slamprøverne og dels slamtørstof (susp. stof). Endelig er rumvægten bestemt ved nedsænkning i vand af forud vejede mængder filterkage. Resultaterne fremgår af nedenstående skema, hvor der endvidere er udregnet gennemsnitsværdier for de tre prøver.

Skema 10: Analyse af filterkager fra forsøg i stor skala:

Prøve af filterkager udtaget:	Jern		Slamtørstof (SS)	
	g/kg	g/liter	g/kg	g/liter
Forende	70,9	85	184	221
Midt	94,3	113	261	313
Bagende	82,4	99	216	259
Gennemsnit	82,5	99	220	264

Massefylden af filterkagen er målt til 1,2 g/ml, og det tal er brugt ved omregning fra g/kg til g/liter. Bestemmelsen er ikke særlig nøjagtig, og det korrekte tal er måske tættere på 1,3 g/ml vurderet ud fra beregningsresultater fra laboratoriefilterpresseforsøget.

Jernindholdet i slamtørstoffet kan udregnes til 37,5%, hvilket kan sammenholdes med et rent ferrihydroxid indeholder 52,3% jern. Det viser, at det udfældede stof ikke er rent ferrihydroxid, hvilket svarer udmærket til lignende erfaringstal fra renseanlæg for metaludfældning.

Sammenholdes tallene med de tilsvarende tal fra tyndslammet skulle opkoncentreringsfaktoren på rumfangsbasis være ca. 5. Det betyder, at 1000 liter tyndslam giver 200 liter filterkager. I praksis registrerede vi dog en opkoncentreringsfaktor på ca. 6,7 udregnet ud fra en tyndslamsmængde på 800 liter og en filterkagemængde på 120 liter.

Sammenfatning:

Sammenfattet kan vi sige, at filtreringen i en fuld-skala filterpresse forløb perfekt med en filtreringstid på ca. 2 timer. Med en større fødepumpe kunne det være gået endnu hurtigere. Polymerdoseringen har været så høj som 4,4 ml koncentrat pr. liter tyndslam, idet der dog kun var tilstræbt 2,7 ml. Det vurderes, at man kunne have klaret sig med betydeligt mindre. I praksis vil det være muligt at optimere doseringsmængden. Ved dette forsøg drejede det sig imidlertid om at være sikker på at få et godt resultat første gang, idet der ikke var tyndslam nok til at gentage forsøget.

Ved filterpresning kan opnås en opkoncentrering af forkoncentreret tyndslam på 5-7 gange. Det svarer til, at 1000 liter forkoncentreret tyndslam kan reduceres til ca. 150 liter afvandede filterkager med et jernindhold på 100-110 g/l. Herved opstår der ca. 850 liter jernfrit filtrat, som kan returneres til selve flusbadet.

5.4 Diskussion og kommentarer:

Flusbadet:

Det anvendte flusbad hos FJ Varmforzinkning havde et meget stort jernindhold (26 g opløst jern pr. liter) og en tilsvarende meget lav pH-værdi ($\text{pH} = 2,1$) på grund af overslæbt syre. Skal man etablere et oprensings-/genvindingssystem på et sådant flusbad, skal jernindholdet bringes ned én gang for alle. Der skal endvidere tilsættes de nødvendige badkemikalier så både pH, ammoniumchlorid og zinkchlorid kommer på de optimale værdier.

Forsøgstekniske problemer:

Da badet var på 18.000 liter ville det vare flere måneder med det eksisterende forsøgsanlæg at få badet styret ind. De første erfaringerne med at rense badet viste, at forsøgene skulle gennemføres på en anden måde, hvis programmet skulle nås inden for den afsatte tid og det opstillede budget. Endvidere var forsøgsanlægget ikke opbygget til at håndtere og behandle de meget store slammængder, der ville komme fra så stort et bad med så højt jernindhold.

Hovedproblemerne var:

- Ved oprensning af 18.000 liter flusbad med et jernindhold på 26 g/l ville man få 93.600 liter tyndslam med et jernindhold på 5 g/l. Dette vil ved opkoncentrering og dekantering kunne reduceres til ca. 18.000 liter tyndslam med 26 g jern pr. liter. Ved filterpresning vil det give 4.300 liter (5,7 tons) filterkager med et tørstofindhold på 44,7%.
- Der var ingen filterpresse ved forsøgsanlægget, hvilket ville nødvendiggøre borttransport af meget store slammængder til afvanding andet steds. I denne periode ville man mangle store mængder flusbad i proceskarret, indtil filtratet kom retur fra filterpresningen.
- Med reaktoren kunne man højst køre med 250 liter pr. time under konstant overvågning.
- Slamaftapning fra bundfældningstanken og dekantering foregik manuelt og krævede en stor arbejdsindsats. Skulle hele badet behandles, ville det kræve større slamtanke og transportbeholdere til opkoncentreret slam.
- Det store jernindhold i flusbadet ville kun kunne iltes og udfældes lidt efter lidt (ca. 5 g/l kan fjernes ved hvert gennemløb) på grund af begrænset doseringskapacitet for kemikalier samt skumnings- og omrøringsproblemer i reaktoren.

Ændrede forsøgsplaner:

Stillet over for disse kendsgerninger var det nødvendigt at ændre planer hurtigst muligt for at nå det egentlige mål med projektet:

- at afprøve de kemiske processer i stor skala tillige med den efterfølgende slamudskillelse under normale driftsforhold, hvor man tilstræber at holde et jernindhold på ca. 2 g/l i flusbadet.

Der blev herefter etableret et "miniflusbad" på ca. 2000 liter med en realistisk sammensætning. Her var jernindholdet fra start nede på 8,2 g/l, og dette blev under forsøgene fjernet gradvist ved rensningen. Der blev undervejs tilsat mere forurenat flusbad, og vi endte med et jernindhold på 2,3 g/l.

Styring af de kemiske processer:

Hvad angår den automatisk styring af de kemiske processer kan vi ud fra forsøgene konstatere, at det vil være muligt i praksis at styre processerne på den måde. Det vil dog kræve større doseringskapacitet end de 15 l/time, som det anvendte udstyr maksimalt kunne yde. Da det er en proportionalregulering, vil doseringspumperne nemlig kun kunne give en lille brøkdel af max-ydelsen omkring set-punktet, og det var i nogle tilfælde for lidt ved vore forsøg.

Som det fremgår af laboratorieforsøgene er redoxpotentiallet en funktion af pH-værdien. Den optimale værdi for redoxpotentiallet kan derfor først vælges, når man har lagt sig fast på en pH-værdi i flusbadet. Vi vil anbefale, at man under praktisk drift kører med et brintperoxidunderskud i reaktoren, så indholdet af opløst jern ligger på 0,1 - 0,2 g/l. Man vil normalt foretrække at have et lille underskud af brintperoxid for at undgå opkogning i flusbadet, når den rensede flusvæske føres tilbage til badet. Det skulle være muligt at holde denne værdi, når driften af anlægget er blevet stabiliseret.

Af skema 5 fremgår det, at der er forholdsvis stor fald i redoxpotentialet sidst på dagen. Da instrumenterne alle fungerede, og da der var brintperoxid i dunken, har vi ikke nogen umiddelbar forklaring herpå.

Ved de gennemførte forsøg nåede vi ikke under 0,41 g/l opløst jern. Vi burde således have hævet set-punktet på mV-meteret. Det blev vi først klar over for sent, da vi fik analyseresultaterne for jern, og da var forsøgsserien afsluttet. Vi havde undervejs kontrolleret indholdet af opløst jern (ferro) med indikatorpapir fra Merck, og ifølge dette var der kun 3 mg/l. Noget tyder dog på, at dette papir ikke giver brugbare resultater, når der måles direkte i så koncentreret en saltopløsning som et flusbad. Tidligere målinger i fortyndede opløsninger havde vist sig at give rimelige resultater.

Bundfældning og opkoncentrering:

Bundfældning af udfældet jernhydroxid forløb udmærket, selv om der ikke blev anvendt polymere flokkuleringsmidler, hvad der ellers er normal praksis ved industrispildevandsrensning. Den gennemsnitlige opholdstid i bundfældningstanken var på ca. 2 timer. Ud fra analyser af totalt og opløst jern i den rensede flusvæske kan det konstateres, at der ikke var væsentligt indhold af jernholdige slampartikler.

Den aktuelle bundfældningstank havde ikke noget særlig godt slamafledningssystem. Aftapningen foregik manuelt via en bundventil, og slamkoncentrationen varierede tilsyneladende meget under aftapningen. I praksis blev der tappet af i små portioner, idet aftapningen blev stoppet, når slammet visuelt var blevet for tyndt.

Det aftappede slam fik lov at henstå i et eller flere døgn i en slamlagerbeholder (200 liter), hvorefter der manuelt blev fradekanteret overfladevand ved hjælp af en hævert. Dette skete i flere omgange, idet nyt tyndslam blev fyldt over, når der var blevet plads i beholderen. Dekanteringsvæsken var meget ren, idet bundslammet var samlet som en yderst kompakt masse i bunden. Dekanteringen var meget tidsrøvende ved forsøgene, og denne proces vil kunne mekaniseres og automatiseres i praksis.

Da opkoncentreringsgraden i en bundfældningstank er begrænset, forekommer det mere rationelt at samle bundfældning og slamkoncentrering i én og samme tank. Her kunne man forestille sig én stor tank eller 2-3 mindre slamtanke, som køres i vekseldrift. Alt iltet og fældet flusbad opsamles i en tom tank. Når tanken er fyldt stoppes påfyldningen, og tanken får lov at henstå til opkoncentrering 12-24 timer efter behov. Det rene overfladevand aftappes herefter gennem et passende automatiseret system, hvorefter slammet er klar til afvanding i en filterpresse. Proceduren gentages for en eventuel tank nr. 2 osv.

Filterpresning:

Filterpresning uden brug af organiske polymere viste sig helt umuligt i et laboratorieforsøg. Filteret stoppede straks til. Der blev forsøgt tilsætning af to forskellige organiske polymere - en kationisk og en anionisk. Her viste den anioniske sig mest effektiv, og den blev brugt ved forsøget.

Afvanding på en laboratoriepresse forløb på ca. 16 minutter, hvilket er meget hurtigt for denne type slam, hvor man typisk i praksis regner med 1-3 timer. Det skyldes dels et relativt højt slamtørstofindhold fra start, dels fældning fra trykbeholder og dels anvendelsen af den rigtige polymer.

Afvanding på en filterpresse i stor skala forløb planmæssigt med en filtreringstid på ca. 2 timer, idet fødepumpen kørte på fuld ydelse i de første 75 minutter. Det betyder, at filtreringen kunne have været gennemført på endnu kortere tid med en større fødepumpe. I slutfasen slap tyndslammet op, og det vurderes, at der yderligere kunne have været afvandet 5-7% mere tyndslam svarende til en lignende forøgelse af filterkagernes tørstofindhold.

Normalt opnås et tørstofindhold på 20-30% ved afvanding af metalhydroxidslam i en filterpresse svarende til 8-12% tungmetal i filterkagen.

Ved laboratorieforsøget er opnået så højt et tørstofindhold som 44,7%, men der er ikke opnået et tilsvarende højt metalindhold. Jernindholdet er analyseret til ca. 8,2%, hvilket svarer til de normale erfaringer. Resten af tørstofindholdet skyldes flussalte og hydroxidgrupper bundet til ferriioner. Selve flusbadet indeholder ca. 30% salt, så tørstofbalancen stemmer fint.

Ved afvanding i fuld skala er der ikke målt total tørstof men i stedet slamtørstof (suspenderet tørstof), idet saltene er skyllet ud af filterkagen før tørstofbestemmelsen. Her er indholdet af suspenderet stof 22%, hvilket må betegnes som ganske pænt. 37,5% af slamtørstoffet er jern.

I praksis vil det nok være en god idé at efterskylle filterkagerne med rent vand, før pressen tømmes. Herved vil man kunne få en stor del af flussaltene ud af filterkagerne, så de kan genbruges i flusbadet. Skyllevandsmængden bør dog begrænses af flere grunde. Dels vil det tage lang tid at udskylle den kompakte færdige filterkage, og dels vil der kun være plads til en begrænset væskevolumen i flusbadet. Skyllning af filterkagerne vil give en øget genvindingsgrad af flusbadet, og det vil normalt være økonomisk fordelagtigt.

Går vi ud fra de tidligere beregninger over overslæbsmængder, kan vi beregne, hvor meget jernholdigt affald i form af filterkager, der vil dannes i et flusbad som funktion af den behandlede godsmængde. Ved et overslæb på 3 liter bejdsebad pr. ton gods og et jernindhold på 70 g/l vil flusbadet få tilført 210 kg jern pr. 1000 tons gods. Ved oprensning af dette flusbad vil der opstå 2560 kg filterkager med et jernindhold på 8,2%.

Med en årlig produktion i Danmark på ca. 100.000 tons gods er det kun ca. 35% af produktionen, hvor der overslæbes direkte fra bejdsebad til flusbad uden mellemliggende skyllning. Disse 35% svarer til en samlet filterkageproduktion på ca. 90 tons filterkager (8,2% jern) pr. år, hvis alle de tilhørende flusbade løbende renses for jernsalte.

Mikrofiltrering:

Under stabil drift har mikrofilteret kørt med en koncentration på 45 l/h svarende til ca. 1/5 af det totale flowmængde. Det svarer til en opkoncentrering af slam med en faktor 5, idet alt opløst jern passerer membranen sammen med det rensede flusbad, der føres retur til selve badet. Filterets kapacitet har været på ca. 325 l/m²h, hvilket er noget højere end ved laboratorieforsøget, hvor den var ca. 200 l/m²h. Ønskes en højere opkoncentreringsgrad, kan det formentlig opnås uden tilstopning af membranen, men opkoncentrering ud over en faktor 7-8 vil næppe kunne svare sig.

Ved det aktuelle konzentratflow er opnået 8,7 - 13,0 g jern pr. liter konzentrat afhængig af koncentrationen af udfældet jern i tilgangen. Dette konzentrat vil kunne opkoncentreres yderligere i en slamkoncentreringstank. I praksis vil det formentlig være det optimale at konditionere konzentratet med polymer og afvande direkte i en filterpresse uden yderligere opkoncentrering. Ganske vist vil filterpresningen tage noget længere tid (formentlig 3-5 timer), men det spiller ingen afgørende rolle for dimensionering af filterpressen. Da filterpressen er ganske lille til denne type anlæg, vil man under alle omstændigheder anskaffe den samme størrelse filterpresse. Udgangspunktet er, at man skal kunne gennemføre én afvanding daglig.

6. LØSNINGSFORSLAG OG ØKONOMI.

Etablering af et flusbadsgenvindingssystem vil først og fremmest være attraktivt for virksomheder, der ikke skyller mellem bejdsebad og flusbad.

Her skal anføres vore løsningsforslag med økonomiske beregninger for to realistiske eksempler:

Virksomhed A: Årsproduktion = 10.000 tons gods

Virksomhed B: Årsproduktion = 2.500 tons gods

Virksomhed A må efter danske forhold betegnes som en forholdsvis stor virksomhed, der laver 10% af den danske varmforzinkningsproduktion. Virksomhed B må derimod betegnes som en mindre virksomhed, der kun laver 2,5% af den danske produktion. For virksomhed A vil der både blive regnet på en automatisk løsning med mikrofilter (alternativ 1) og en halvautomatisk løsning uden mikrofilter (alternativ 2). Virksomhed B har så lille produktion, at der her kun vil blive regnet på en manuelt styret anlæg uden mikrofilter. De tre løsningsforslag er skitseret i bilag 5-7.

Forudsætninger:	Driftstid: 2000 h/år
	Jern i bejdsebad: 70 g/liter
	Overslæb: 3 l/ton gods
	Tyndslam: 25 g Fe/liter
	Filterkager: 1) 100-125 g Fe/liter
	2) Massefylde: 1,3 g/ml

Det skal bemærkes, at forholdene på de enkelte virksomheder kan være forskellige fra ovenstående, og det vil kunne have både praktiske og økonomiske konsekvenser i forhold til de gennemregnede eksempler. Virksomheder, der kører aktiveret bejdning, vil have et større jernindhold i bejdsebadet og dermed et større overslæb af jern til flusbadet pr. produceret enhed. Ligeledes vil der kunne være pladsproblemer, så der burde indregnes beløb til bygning, hvor genvindingsanlægget kan placeres.

Virksomhed A - Alternativ 1: Mikrofilterløsning

Kapacitetstal:

Produktion:	10.000 tons/år eller 5 tons/h
Overslæb:	15 l/h svarende til 1050 g Fe/h
Behandlingskapacitet:	420 liter flusbad pr. time
Koncentreret tyndslam:	84.000 liter/år
Filterkager:	17.500 liter/år (22,8 tons/år)

Løsningsprincip:

Der pumpes 420 l/h flusbad ind i en reaktor. Jern oxideres kvantitativt ved tilsætning af brintperoxid og pH fastholdes på 4,5 ved tilsætning af ammoniakvand. Doseringen styres af henholdsvis en redox-regulator og en pH-regulator. Ved reaktionen udfældes ferrihydroxid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Det udfældede jernhydroxidslam frafiltreres i et mikrofilter, og permeatet (filtratet) ledes til lagertank for rensat flusbad. Koncentratet ledes til en lagertank for slam, hvor det henstår til yderligere opkoncentrering. Den klare væske dekanteres fra slamtanken og ledes til et pumpereservoir. Slammet tilsættes polyelektrolyt og filtreres i en filterpresse, rejektet ledes til pumpereservoiret.

En niveaustyret pumpe fastholder niveauet i flusbadet. Anlægget kører helautomatisk bortset fra slamhåndteringen.

Driftsprocedure:

Klar væske tappes fra slam-lagertanken, og der doseres en passende mængde polyelektrolyt til slammet under omrøring. Filterpressepumpen startes.

Presningen varer ca. 2 timer, hvorefter pumpen til filterpressen stoppes, og filterkagerne vaskes med noget rent vand via fødepumpen. Pressen tømmes, og filterkagerne anbringes i containere med hydratkalkpulver strøet ud lagvis. Der skal kun laves en presning daglig.

Resten af anlægget startes en time senere og indstilles til 8 timers drift. - Samme procedure gentages næste dag.

Økonomi:**Anlægsinvestering:**

Reaktor med omrører, doseringspumper (P1+P2), pH-styring og redoxstyring.....	35.000 kr
Pumpetank (200 l) + reservoir (200 l).....	1.200 kr
Mikrofilter (2 m ² filteroverflade).....	120.000 kr
Lagertank for rensset flusbad (1100 l).....	2.500 kr
Slamlagertank (1100 l).....	2.500 kr
Omrører.....	8.000 kr
Filterpresse (120 liter) med fødepumpe.....	150.000 kr
Polymertank (110 l) + doseringspumpe (P3).....	2.500 kr
Dykbar pumpe (P4).....	2.000 kr
2 stk. pool-pumper (P5+P6).....	7.300 kr
Installation og montage samt rør og el.....	75.000 kr
Diverse uforudsete udgifter.....	<u>14.000 kr</u>
Investering ialt excl. moms	420.000 kr. =====

Det udregnede investeringsbeløb må betragtes som et minimumsbeløb for et sådant anlæg. Investeringen vil kunne komme op på 500.000 - 600.000 kr, såfremt der på de enkelte poster vælges større og/eller dyrere udstyr, eller såfremt der vælges yderligere automatisering og en mere avanceret overvågning.

Driftsudgifter:

10.000 kWh á 0,58 kr.....	5.800	kr/år
5200 kg ammoniakvand (25%) á 2,00 kr.....	10.400	kr/år
2000 kg brintperoxid (35%) á 7,50 kr.....	15.000	kr/år
84 kg polymer á 74 kr.....	6.000	kr/år
22,8 ton affald (filterkager) á 1300 kr.....	29.600	kr/år
Drift: 500 mandetimer á 130 kr.....	65.000	kr/år
Afskrivning (10 år).....	42.000	kr/år
Forrentning af investeret kapital (13%).....	<u>54.600</u>	<u>kr/år</u>
Driftsudgifter 1. år:	228.400	kr/år =====

Containerleje og transport er inkluderet i prisen for affaldsbortskaffelse.

Ved denne løsning spares dels genvundet flusbad, og dels sparer man det beløb, som det ellers ville koste at aflevere opkoncentreret bundslam fra flusbadet til Kommunekemi:

Besparelser:

32 tons flussalt á 8.800 kr.....	281.600 kr/år
Affaldsbortskaffelse: 110 tons á 2300 kr...	<u>253.000 kr/år</u>

Besparelser ialt:	534.600 kr/år =====
-------------------	------------------------

Nettobesparelse: 534.600 - 228.400 =	<u>306.200 kr/år</u>
--------------------------------------	----------------------

Ved beregning af de årlige besparelser er der set bort fra besparelser i form af arbejdstimer i forbindelse med bundtømning af flusbadet samt håndtering af det tyndslam, som afleveres til kommunekemi.

Virksomhed A - Alternativ 2: Bundfældningsløsning

Kapacitetstal:

Produktion:	10.000 tons/år eller 5 tons/h
Overslæb:	15 l/h svarende til 1050 g Fe/h
Behandlingskapacitet:	420 liter flusbad pr. time
Koncentreret tyndslam:	84.000 liter/år
Filterkager:	17.500 liter/år (22,8 tons/år)

Løsningsprincip:

Oxidation og neutralisation sker på samme måde som Alt. 1. Det behandlede flusbad pumpes fra reaktoren til en lagertank, som kan rumme en hel dags produktion. Slam/væskeblandingen henstår til næste dag, hvorefter hovedmængden af den klare væske (renset flusbad) pumpes til lagertanken. Det tilbageværende slam pumpes til slamlager og henstår til næste dag, hvor der udføres slampresning som ved Alt. 1. Niveauet i flusbadet fastholdes automatisk.

Driftsprocedure:

Der pumpes 420 l/h flusbad ind i en reaktor. Jern oxideres kvantitativt ved tilsætning af brintperoxid og pH fastholdes på 4,5 ved tilsætning af ammoniakvand. Doseringen styres af henholdsvis en redox-regulator og en pH-regulator. Ved reaktionen udfældes ferrihydroxid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Det behandlede flusbad pumpes fra reaktoren til en lagertank, som kan rumme en hel dags produktion. Væske/slamblandingen henstår til bundfældning og slamkoncentrering til næste dag. Derefter pumpes klar væske til lagertank for flusbad og slam til slamlagertanken.

Presningen varer ca. 2 timer, hvorefter pumpen til filterpressen stoppes, og filterkagerne vaskes med noget rent vand via fødepumpen. Pressen tømmes, og filterkagerne anbringes i container med hydratkalkpulver strøet ud lagvis. Der skal kun laves en presning daglig.

Økonomi:**Anlægsinvestering:**

Reaktor med omrører, doseringspumper (P1+P2), pH-styring og redoxstyring.....	35.000 kr
Pumpetank (200 l) + reservoir (200 l).....	1.200 kr
Lagertank for rensat flusbad (4000 l).....	10.000 kr
Lagertank/reaktor (4000 l).....	30.000 kr
Slamlagertank (1100 l).....	2.500 kr
Omrører.....	8.000 kr
Filterpresse (120 liter) med fødepumpe.....	150.000 kr
Polymertank (110 l) + doseringspumpe (P3).....	2.500 kr
Dykbar pumpe (P4).....	2.000 kr
5 stk. pool-pumper (P5+P6+P7+P8+P9).....	16.800 kr
Niveaustyring.....	5.000 kr
Intsallation og montage samt rør og el.....	75.000 kr
Diverse uforudsete udgifter.....	<u>12.000 kr</u>

Investering ialt excl. moms	350.000 kr.
	=====

Det udregnede investeringsbeløb må betragtes som et minimumsbeløb for et sådant anlæg. Investeringen vil kunne komme op på 400.000 - 450.000 kr, såfremt der på de enkelte poster vælges større og/eller dyrere udstyr, eller såfremt der vælges yderligere automatisering og en mere avanceret overvågning.

Driftsudgifter:

10.000 kWh á 0,58 kr.....	5.800	kr/år
5200 kg ammoniakvand (25%) á 2,00 kr.....	10.400	kr/år
2000 kg brintperoxid (35%) á 7,50 kr.....	15.000	kr/år
84 kg polymer á 74 kr.....	6.000	kr/år
22,8 ton affald (filterkager) á 1300 kr.....	29.600	kr/år
Drift: 500 mandetimer á 130 kr.....	65.000	kr/år
Afskrivning (10 år).....	35.000	kr/år
Forrentning af investeret kapital (13%).....	<u>45.500</u>	<u>kr/år</u>

Driftsudgifter 1. år:	212.300	kr/år
	=====	

Ved denne løsning spares dels genvundet flusbad, og dels sparer man det beløb, som det ellers ville koste at aflevere opkoncentreret bundslam fra flusbadet til Kommunekemi:

Besparelser:

32 tons flussalt á 8.800 kr.....	281.600	kr/år
Affaldsbortskaffelse: 110 tons á 2300 kr...	<u>253.000</u>	<u>kr/år</u>

Besparelser ialt:	534.600	kr/år
	=====	

Nettobesparelser: 534.600 - 212.300 =	<u>322.300</u>	<u>kr/år</u>
---------------------------------------	----------------	--------------

Ved beregning af de årlige besparelser er der set bort fra den besparelser, der er i arbejdstimer i forbindelse med bundtømning af flusbadet samt håndtering af det tyndslam, som afleveres til kommunekemi.

Virksomhed B: Bundfældningsløsning

Kapacitetstal:

Produktion:	2.500 tons/år eller 1,25 tons/h
Overslæb:	3,75 l/h svarende til 260 g Fe/h
Behandlingskapacitet:	840 liter flusbad pr. døgn
Koncentreret tyndslam:	21.000 liter/år
Filterkager:	4.400 liter/år (5,7 tons/år)

Løsningsprincip:

Oxidation og neutralisering sker i en lagertank, som også fungerer som reaktor. Pumpning af flusbad til denne tank kan ske over 1-2 timer. Pumpning af rensset bad til flusbadet sker manuelt.

Oxidation og neutralisering sker på 0,5 - 1 time, hvorefter omrører standses og væske/slamblandingen henstår til bundfældning og slamkoncentrering til næste dag. Derefter pumpes klar væske (flusbad) til lagertanken og slam til slamlager-tanken.

Slammet afvandes herefter i filterpresse. Presningen varer ca. 2 timer, hvorefter pumpen til filterpressen stoppes, og filterkagerne vaskes med noget rent vand via fødepumpen. Pressen tømmes, og filterkagerne anbringes i container ellert tromler med hydratkalkpulver strøet ud lagvis. Der skal kun laves en presning daglig.

Økonomi:**Anlægsinvestering:**

Reaktor/lagertank (1100 l) med doseringspumper (P1+P2), redox- og pH-regulering og omrører.....	20.000 kr
Lagertank til flusbad (1100 l).....	2.500 kr
Slamlagertank (200 l),	600 kr
Polymertank (70 l) + doseringspumpe (P3)....	2.000 kr
Reservoir,	400 kr
Filterpresse (38 l) + fødepumpe.....	80.000 kr
5 pumper (P4+P5+P6+P7+P8).....	10.000 kr
Installation og montage samt rør og el.....	50.000 kr
Diverse uforudsete udgifter.....	<u>4.500 kr</u>

Investering ialt: 170.000 kr
=====

Det udregnede investeringsbeløb må betragtes som et minimumsbeløb for et sådant anlæg. Investeringen vil kunne komme op på 200.000 - 250.000 kr, såfremt der på de enkelte poster vælges større og/eller dyrere udstyr, eller såfremt der vælges yderligere automatisering og en mere avanceret overvågning.

Driftsudgifter:

2.000 kWh á 0,58 kr.....	1.300	kr/år
1300 kg ammoniakvand (25%) á 2,00 kr.....	2.600	kr/år
500 kg brintperoxid (35%) á 7,50 kr.....	3.800	kr/år
21 kg polymer á 74 kr.....	1.500	kr/år
5,7 ton affald (filterkager) á 1300 kr.....	7.400	kr/år
Drift: 230 mandetimer á 130 kr.....	29.900	kr/år
Afskrivning (10 år).....	17.000	kr/år
Forrentning af investeret kapital (13%).....	<u>22.100</u>	<u>kr/år</u>

Driftsudgifter ialt: 85.600 kr/år
=====

Besparelser:

Ved denne løsning spares dels genvundet flusbad, og dels sparer man det beløb, som det ellers ville koste at aflevere opkoncentreret bundslam fra flusbadet til Kommunekemi:

8 tons flussalt á 8.800 kr.....	70.400 kr/år
Affaldsbortskaffelse: 27 tons á 2300 kr....	<u>62.100 kr/år</u>

Besparelser ialt:	132.500 kr/år
	=====

Nettobesparelser: 132.500 - 85.600 =	<u>46.900 kr/år</u>
--------------------------------------	---------------------

Ved beregning af de årlige besparelser er der set bort fra den besparelse, der er i arbejdstimer i forbindelse med bundtømning af flusbadet samt håndtering af det tyndslam, som afleveres til kommunekemi.

Sammenfatning:

Som det fremgår af de tre gennemregnede eksempler, synes økonomien ganske gunstig. Nettobesparelserne står og falder imidlertid med de bundslammængder, som vi har antaget der afleveres fra virksomheder, der ikke har genvindingsanlæg. Affaldsmængderne er udregnet ud fra antagelser om indslæbt jern fra bejdsebad til flusbad, og disse tal er anslået meget forsigtigt.

Store anlæg koster 350.000 - 600.000 kr i investering afhængig af genvindingsanlæggets opbygning, automatiseringsgrad og udstyrskvalitet. De årlige nettobesparelser vil være på godt 300.000 kr i forhold til, at virksomheden afleverer opkoncentreret bundslam til Kommunekemi. Det svarer til en tilbagebetalingstid på 1-2 år.

Små anlæg koster 170.000 - 250.000 kr i investering afhængig af opbygning, automatiseringsgrad og udstyrskvalitet. De årlige nettobesparelser vil være på ca. 47.000 kr i forhold til, at virksomheden afleverer opkoncentreret bundslam til Kommunekemi. Det svarer til en tilbagebetalingstid på 3-5 år.

7. SAMMENDRAG, KONKLUSION OG ANBEFALING

Ved en spørgeskemaundersøgelse til danske varmforzinknings-virksomheder har 15 ud af 22 virksomheder svaret. Ud fra disse besvarelser suppleret med kendskab til de øvrige 7 virksomheder kan det konstateres:

- at 20 ud af 22 virksomheder anvender flusbad.
- at den samlede produktion på de 22 virksomheder skønsmæssigt udgør 100.000 tons gods pr. år.
- at 14 virksomheder, der laver 87% af produktionen, har et samlet flusbadsvolumen på 443.000 liter.
- at 13 virksomheder, der laver 85% af produktionen, kasserer årligt ialt 13.700 liter flusbad og 72 tons bundslam.
- at hele branchen ifølge beregninger anslås at have behov for årligt at bortskaffe 7,4 tons jern i form af kasseret flusbad eller bundslam. Der ses her bort fra de 65% af produktionen, hvor der skylles mellem bejdsebad og flusbad. 7,4 tons jern svarer til 370.000 liter flusbad med 20 g jern pr. liter eller 296.000 liter bundslam med 25 g jern pr. liter.
- at 11 ud af 15 returnerede spørgeskemaer ønskede nærværende projekt gennemført, medens 4 svarede "ved ikke".

I projektarbejdet undersøges en kendt kemisk proces til fjernelse af opløste jernsalte fra flusbade. Først iltes jern med brintperoxid fra ferroioner til ferriioner, og derefter udfældes ferriionerne som ferrihydroxid ved tilsætning af ammoniakvand ved en pH-værdi mellem 4 og 5.

Det er ved laboratorieforsøg undersøgt, hvorledes redoxpotentialet afhænger af pH ved forskellige tilsætninger af brintperoxid til et typisk flusbad. Disse forsøg viser, at det formentlig vil være muligt at styre denne kombinerede iltning- og udfældningsproces ved en automatisk styring af pH og redoxpotential. Ved at afstemme styringsværdierne efter hinanden burde det være muligt at udfælde de opløste jernsalte effektivt ved den ønskede pH-værdi for flusbadet uden overdosering af brintperoxid.

Den kemiske iltnings- og fældningsproces er herefter undersøgt i stor skala i kombination med to forskellige slamudskilningsmetoder. Den automatiske styring forløb næsten planmæssigt ved en opholdtid i reaktoren på 45-60 minutter. En opholdtid på 15-30 minutter synes dog at være tilstrækkelig, men det forudsætter både en effektiv omrøring og en passende stor doseringskapacitet for de tilsatte kemikalier, hvilket tilsyneladende kneb en smule ved de aktuelle forsøg.

Til slamudskillelse er dels anvendt en traditionel bundfældningstank og dels et mikrofilter, der er et membranfilter af PP med en porestørrelse på 0,2 μm .

Bundfældningseffektiviteten var god ved en opholdtid på ca. 2 timer, men det aftappede slam måtte opkoncentreres yderligere for at komme op på et acceptabelt slamtørstofindhold. Ved en effektiv opkoncentrering opnåedes et slamtørstofindhold på ca. 46 g/l eller et jernindhold på ca. 25 g/l.

Ved mikrofiltrering blev forsøgene gennemført med en opkoncentreringsfaktor 5 for slammet. Her opnåedes ved forsøgene et slamkoncentrat med et slamtørstofindhold på 23 g/l eller et jernindhold på 13 g/l. Kapaciteten på filteret var så stor som 325 l/m²h, hvor man ved et laboratorieforsøg kun havde opnået 200 l/m²h. Det vurderes, at opkoncentreringen formentlig kan øges yderligere ca. 50% uden tilstopning af filteret og med en beskedne nedgang i kapaciteten. Filteret vil under alle omstændigheder kunne opkoncentrere det udfældede slam så meget, at en efterfølgende direkte afvanding af slammet i en filterpresse vil være praktisk mulig.

Det udfældede og opkoncentrerede slam blev i første omgang forsøgt afvandet yderligere i en laboratoriefilterpresse. Det var kun muligt at afvande slammet ved tilsætning af en passende anionisk polymer. Det gav en afvandingstid på ca. 16 minutter mod normalt 1-3 timer for metalhydroxidslam. Ud fra opkoncentreret tyndslam med 25 g jern pr. liter opnåedes en filterkage med et tørstofindhold på 44,7% eller et jernindhold på 108 g/l. Det svarer til et jernindhold på 8,2%, hvilket kan sammenlignes med, at man typisk opnår 8-12% tungmetal ved afvanding af metalhydroxidslam fra industri-spildevand i en filterpresse.

I anden omgang blev alt opkoncentreret tyndslam fra forsøgene afvandet i en fuld skala filterpresse med 120 liter kammervolumen. Filtringstiden var her ca. 2 timer, og afvandingen svarer ellers ret nøje til erfaringerne fra laboratorieforsøget.

Erfaringerne fra slamafvanding i filterpresse viser, at man ved rensning af 1000 liter flusbad med et jernindhold på 5 g/l får 200 liter opkoncentreret tyndslam. Ved afvanding i en filterpresse reduceres slammængden til 46 liter filterkage (60,5 kg), hvoraf 5,0 kg er jern. Det vurderes, at man i praksis vil kunne opnå en lidt større opkoncentrering.

Det kan konkluderes, at det er muligt på forholdsvis enkel vis at konstruere et anlæg til iltning, udfældning og fraseparering af udfældede jernsalte. Med en passende automatisering kan opnås en løbende rensning og regenerering af flusbadet, idet de anvendte kemikalier i et vist omfang gendanner flusbadets oprindelige salte. Det giver med andre ord mulighed for at have et flusbad, hvis sammensætning er nogenlunde konstant og optimalt. Det giver alt andet lige en bedre og mere ensartet produktion samt mindre zinkspild, idet dannelsen af affaldsproduktet "hårdzink" eller "zinkgrød" bliver mindre.

Vi kan pege på to forskellige løsningsforslag, som begge er baseret på en automatisk styret kemisk iltning og fældning af opløst jern ved hjælp af brintperoxid og ammoniakvand. I det ene forslag udskilles slammet løbende i et mikrofilter, og i det andet tilfælde bundfældes slammet på traditionel vis ved en batchproces.

Mikrofilterløsningen er kun økonomisk for store anlæg, hvor man imidlertid også kan anvende traditionel bundfældning. Ved mikrofilterløsningen er der mindre manuelt arbejde i det daglige og det genvundne flusbad er lidt renere. Til gengæld skal mikrofilteret syreskylles mindst én gang hver uge, og det kræver ekstra arbejdsindsats. I begge tilfælde genvindes en meget stor del af flusbadet ($\geq 80\%$).

Det udfældede slam er brunt jernhydroxid, som i begge løsningsforslag afvandes yderligere i en filterpresse efter konditionering med et organisk polymert flokkuleringsmiddel. Som affaldsprodukt fås tørre filterkager, som må afleveres til Kommunekemi i container eller tromler.

Store anlæg koster 350.000 - 600.000 kr i investering afhængig af genvindingsanlæggets opbygning, automatiseringsgrad og udstyrskvalitet. De årlige nettobesparelser vil være på godt 300.000 kr i forhold til, at virksomheden afleverer opkoncentreret bundslam til Kommunekemi. Det svarer til en tilbagebetalingstid på 1-2 år.

Små anlæg koster 170.000 - 250.000 kr i investering afhængig af opbygning, automatiseringsgrad og udstyrskvalitet. De årlige nettobesparelser vil være på ca. 47.000 kr i forhold til, at virksomheden afleverer opkoncentreret bundslam til Kommunekemi. Tilbagebetalingstiden er således 3-5 år.

Sammenfattet kan vi konkludere, at varmforzinkningsbranchen i dag alt overvejende afleverer flusbadsaffald som jernholdigt bundslam. Ved en kvalificeret opgørelse af de totale mængder skulle det på landsbasis andrage ca. 300 m³ pr. år, såfremt bundslammet opkoncentreres bedst muligt ved henstand og dekantering. Indføres et genvindingssystem, hvor det opkoncentrerede slam til sidst afvandes i en filterpresse, vil affaldsmængden kunne reduceres til 60-70 m³ filterkager (78-91 tons), som skal afleveres til Kommunekemi.

Genvindingsløsningen har samtidig den fordel, at man altid har et lavt jernindhold i flusbadet og en bedre styring af badets sammensætning. Samtidig vil man undgå at kassere værdifulde flusbadskemikalier med bundslammet, idet mindst 250 m³ ud af de 300 m³ bundslam kan genvindes som koncentreret flusbad. Virksomhederne vil således både kunne spare badkemikalier og afleveringsomkostninger til Kommunekemi.

Man kunne sluttelig overveje, om det ikke ville være simple- re for virksomhederne at skylle godset mellem bejdsbadet og flusbadet. Herved kan jernforureningen i flusbadet holdes på et så lavt niveau, at rense- og genvindingssystemer for flusbadet bliver overflødigt. Hvis virksomhederne indfører skylning, bliver spildevandsrensning imidlertid nødvendigt, og det bliver forholdsvis kostbart, da disse virksomheder normalt ikke har noget renseanlæg i forvejen.

Flusbadsgenvinding vil formentlig kun være økonomisk for de virksomheder, der ikke skyller godset mellem bejdsebad og flusbad. Et genvindingssystem vil generelt være billigere end at etablere skylning og spildevandsrensning.

De miljømæssige aspekter ved genvinding af flusbade er:

- Der opstår mindre end 25% flusbadsaffald i forhold til at køre på traditionel vis med lejlighedsvis oprensning af flusbadet.
- Der opstår mindre hårdzinkaffald og zinkholdig aske, når flusbadet konstant kører med lavt jernindhold.
- Der vil kunne genvindes store mængder koncentreret flusbad ($\geq 80\%$), som hidtil har været kasseret med badet eller bundslammet. Det udgør på landsplan mindst 250 m³ koncentreret flusbad pr. år svarende til 100 tons rent flussalt til en værdi af knap 880.000 kr.
- Varmforzinkningsvirksomheder, der har flusbadsgenvinding kan producere uden at bruge skyllevand. Derved vil de helt kunne undgå udledning og rensning af processpildevand.

MILJØ-KEMI

Dansk Miljø Center A/S

Smedeskovvej 38 - 8464 Galten - Tlf.: 06 94 42 66 - Reg.nr. 111538 - Giro: 1 26 22 38

Ringager 4c - 2605 Brøndby - 02 43 26 22

Brøndby, den 29.11.1988

Til danske varmforzinkningsvirksomheder

Vedr. Rensning og genvinding af flusbade.

Miljøstyrelsen har bevilget MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S 75% støtte til gennemførelsen af et projekt med titlen "Genvinding af flusbade på varmforzinkningsvirksomheder". Firmaet AEC, der har særlig ekspertise i mikrofiltrering, vil blive inddraget i udviklingsarbejdet.

Projektets formål er at udvikle et effektivt system til rensning af flusbade for jernsalte, så flusbadet kan genbruges i produktionen.

Med dette system sikres løbende et rent flusbad, hvilket er af afgørende betydning for kvaliteten af zinkbelægningen, samtidig med at hårdzinkmængden reduceres.

Systemløsning for flusbadsgenvinding:

Det er tanken at udvikle et automatiseret system, hvor flusbadets jernindhold løbende fjernes, og hvor pH-værdien løbende justeres. Systemet er baseret på iltning af jern med brintperoxid efterfulgt af jernudfældning med ammoniakvand. Denne proces er ikke ny, men i den planlagte systemløsning tilstræbes som noget helt nyt en automatisk styret dosering, hvor flusbadet renses i et mikrofilter, der fjerner alt udfældet jern, så det rensede bad kan genbruges i proceskarret. Opkoncentreret jernslam afleveres til Kommunekemi eventuel efter yderligere afvanding i filterpresse.

Den beskrevne systemløsning vil overflødiggøre andre besværlige oprensningsmetoder, og det vil ikke mere blive nødvendigt at aflevere et kasseret flusbad til Kommunekemi. Den indsamlede viden ved projektarbejdet vil blive tilgængelig for alle, og enhver dansk varmforzinkningsvirksomhed vil kunne købe en sådan løsning tilpasset netop dens behov.

På landsplan vil systemet betyde, at der bliver afleveret mindre affald i form af kasserede flusbade eller bundslam fra disse til Kommunekemi. Man kan sige, at flusbadene får længere levetid, og dermed opnås en større genvindingsgrad. Det er en afgørende faktor for, at Miljøstyrelsens Genanvendelseskontor går ind og støtter projektet, som vil komme hele varmforzinkningsbranchen til gode.

Spørgeskemaundersøgelse:

Som en første fase i projektet ønsker Miljøstyrelsen foretaget en undersøgelse af problemets omfang samt branchens ønsker og behov for en sådan systemløsning. Vi har allerede i flere omgange diskuteret projektidéen med repræsentanter fra Foreningen af Danske Varmforzinkere samt udvalgte branchefolk. Miljøstyrelsen ønsker dog også en egentlig spørgeskemaundersøgelse blandt de enkelte virksomheder, og her håber vi på Deres velvilje, så vi kan komme videre med projektet.

I vedlagte spørgeskema har vi stillet en række spørgsmål vedrørende virksomhedens flusbade så som størrelse, oprensningsmetode, kasseret årlig mængde, samt øvrige drift- og vedligeholdelsesrutiner.

De bedes venligst besvare det korte spørgeskema bedst muligt og hurtigst muligt og returnere det til MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S, Ringager 4 C, 2605 Brøndby senest den 08.12.1988. Besvarelsen må gerne være anonym, hvis det foretrækkes.

Vi håber på Deres medvirken. Er der spørgsmål til spørgeskemaet, kan de kontakte undertegnede på tlf. 02-43 26 22 for yderligere oplysninger.

Med venlig hilsen
MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S

Flemming Dahl
afdelingschef

Bilag 1, side 3

MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S

SPØRGESKEMA

Vedr. Flusbadsgenvindingsprojekt.

1. Bruger virksomheden flusbad ved varmforzinkning:

JA: _____

NEJ: _____

Hvis NEJ skal De ikke udfylde resten af skemaet.

2. Opgiv badvolumen i runde tal for hvert flusbad:

1 stk bad på _____ m³

1 stk bad på _____ m³

1 stk bad på _____ m³

1 stk bad på _____ m³

1 stk bad på _____ m³

3. Aflevering af flusbad og bundslam til Kommunekemi omregnet til årlige mængder:

Flusbad: _____ m³/år eller _____ ton/år

Bundslam: _____ m³/år eller _____ ton/år

Bemærkninger: _____

4. Nuværende oprensningsskema for flusbad (sæt kryds):

- a) Hele badet kasseres: _____
 - b) Regelmæssig opugning af slam fra bunden men hele badet kasseres sjældent: _____
 - c) Lejlighedsvis oprensning ved kemikalietilsætning med efterfølgende slamaftapning: _____
 - d) Løbende oprensningssystem med kemikalietilsætning, slamseparatoring og returføring af rensat bad: _____
 - e) Som d) med efterfølgende slamafvanding: _____
Angiv slamafvandingsskema: _____
 - f) Anden procedure: _____
-

5. Driftskontrolanalyser af flusbad. Hvilke badparametre kontrolleres og hvor hyppigt? (sæt kryds).

pH: _____	Hvor ofte: _____
Vægtfylde ($^{\circ}\text{Be}$): _____	Hvor ofte: _____
Jernindhold: _____	Hvor ofte: _____
Ammoniumchlorid: _____	Hvor ofte: _____
Zinkchlorid: _____	Hvor ofte: _____
Andet: _____	Hvor ofte: _____

6. Bør det beskrevne udviklingsprojekt med flusbadsgenvinding gennemføres, eller har det ingen væsentlig betydning for branchen? (sæt kryds)

Bør gennemføres: _____

Bør ikke gennemføres: _____

Ved ikke: _____

7. Kunne Deres virksomhed tænke sig at sig at investere i et flusbadsgenvindingssystem, hvis økonomien og de driftsmæssige fordele bliver gunstige? (sæt kryds)

Ja: _____

Måske: _____

Ved ikke: _____

Næppe: _____

Nej: _____

Firmanavn og adresse (ser vi gerne udfyldt, men det behøves ikke):

Firma: _____

Adresse: _____

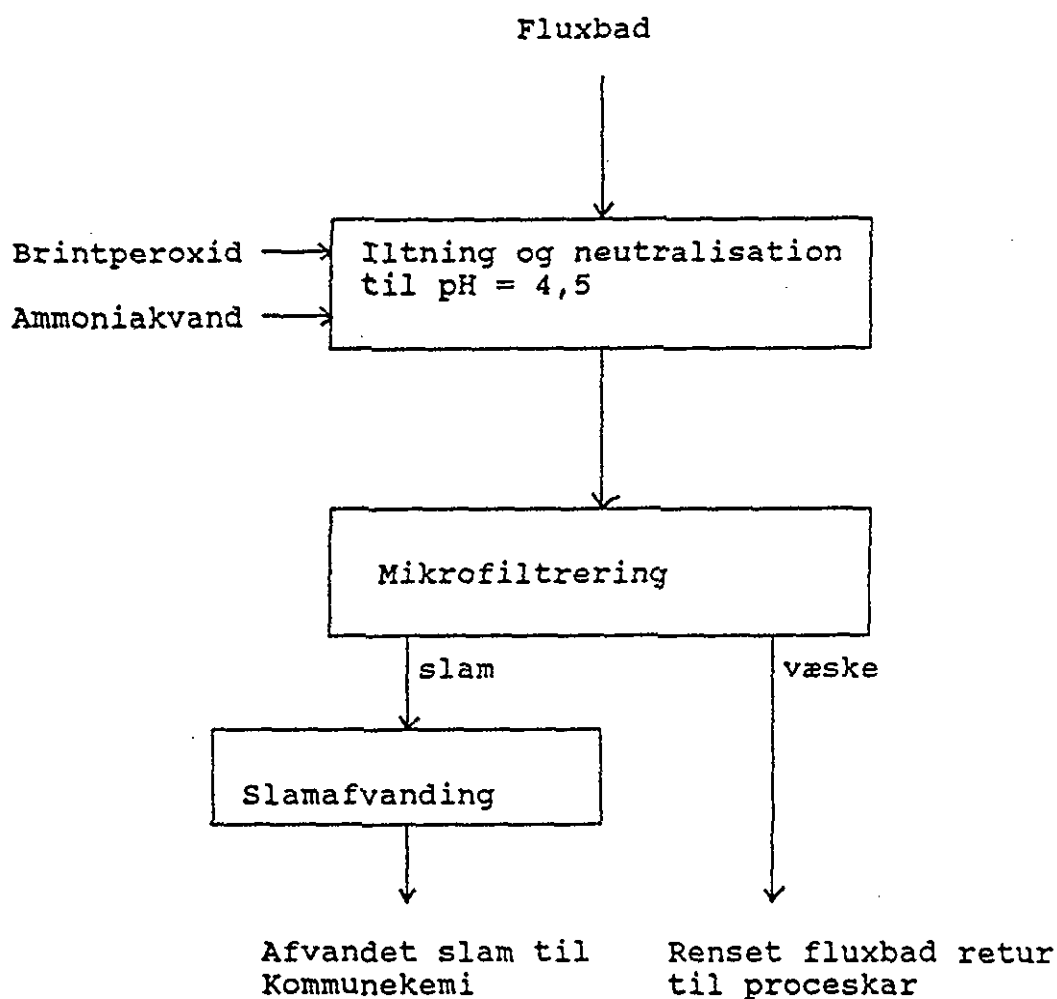
Tlf. _____

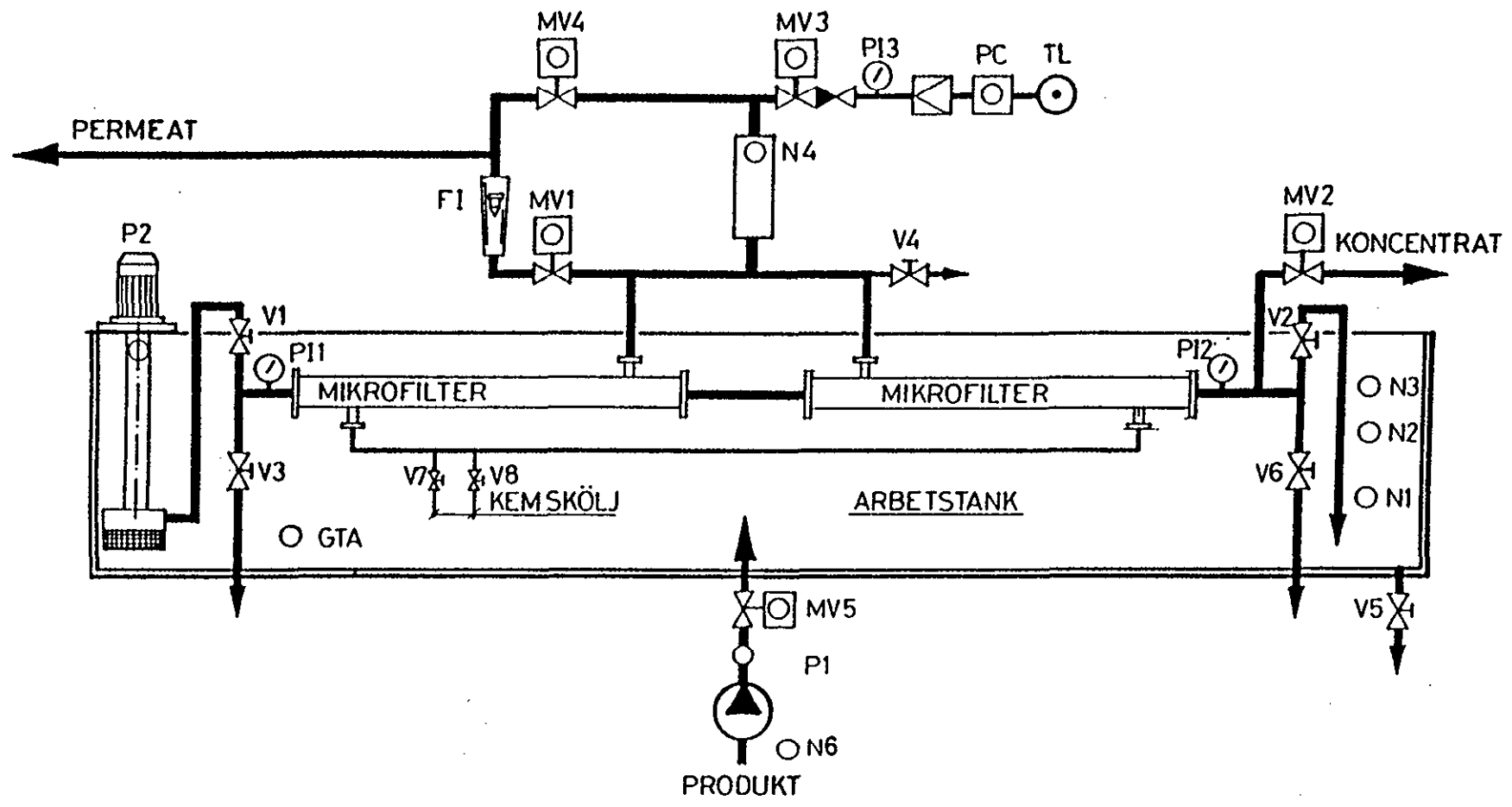
Kontaktperson: _____

Principopløsning for oprensnings- og genvindingssystem for fluxbad til varmforzinkning:

Iltning med brintperoxid: $[O] + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$

Fældning med NH_4OH ved $pH=4,5$: $Fe^{+3} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$





CFM FILTER: D R I F T S J O U R N A L.

Firma: MILJØ-KEMI
Ansvarlig person: Birger Ettrup
Filtermedium: Flusbad
Rensemiddel: 6% saltsyre

Tilløb: 360 l/h
Udtag af koncentrat: 3 l/4.min.

Dato - kl. Start	Dato - kl. Stop	Dato - kl. Kontrol	PI 1	PI 2	PI 3	Kapa- citet	Temp.	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3
30.05.1989	Ved opstart		1,5	0,8	2,7	360	ca.15°			
0930	Efter 2.	returskyl	"	"	"	620				
1030			"	"	"	620				
1130			"	"	"	620				
1230			"	"	"	660				
1330			"	"	"	680				
1430	Stop		"	"	"	660				

Bilag 4

MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S

Flusbadsanalyser.

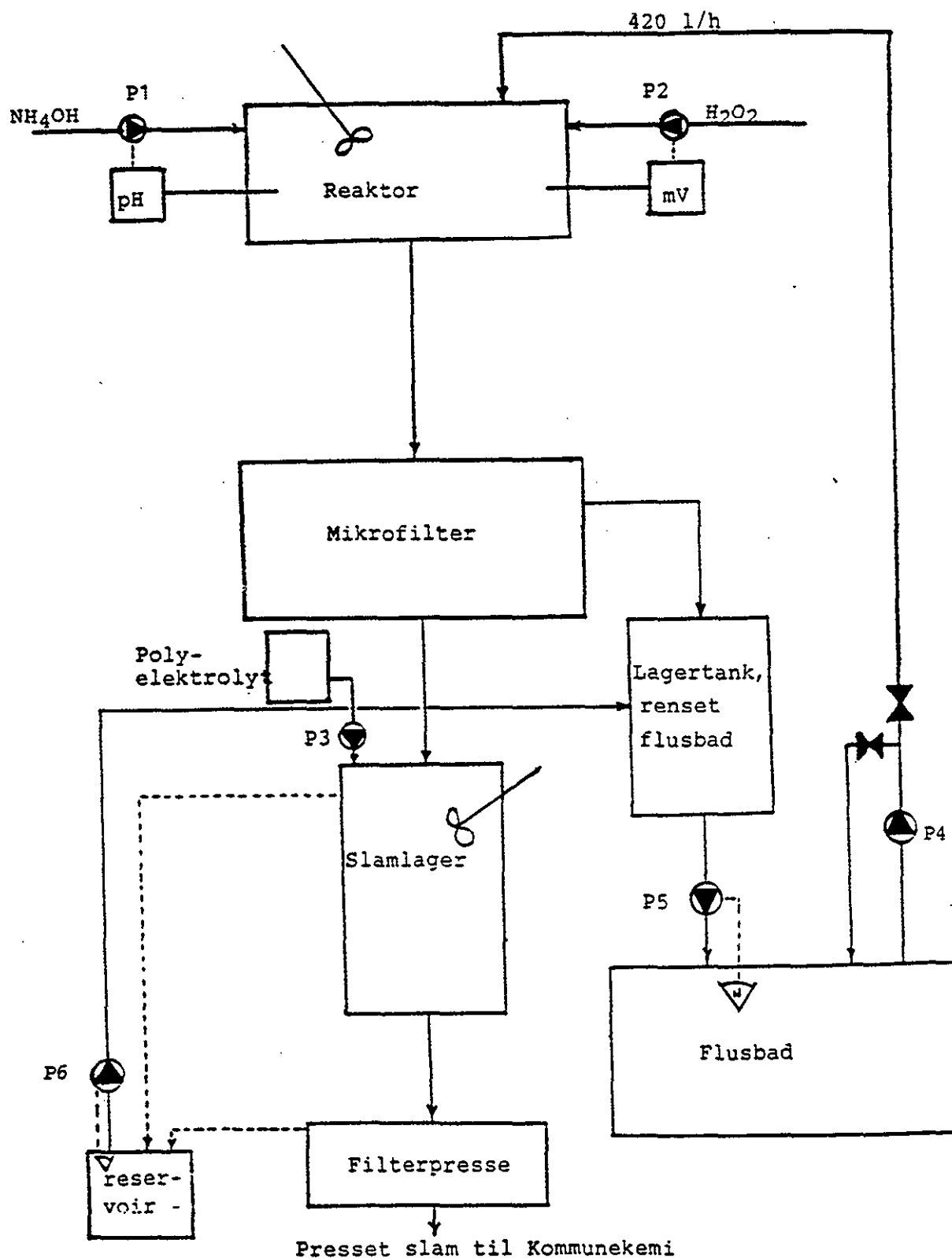
Parameter	16.05.89	24.05.89	01.06.89
<u>Analysedata:</u>			
pH	2,1	4,2	4,4
Massefylde, g/ml	1,24	1,20	1,21
Opløst Fe, g/l	26	8,2	2,3
Zink, g/l	95	97	89
Ammonium (NH ₄), g/l	29	40	48
Chlorid, (Cl), g/l	210	227	241
<u>Beregnete værdier:</u>			
Zinkchlorid, g/l	198	202	186
Ammoniumchlorid, g/l	102	140	170
NH ₄ Cl / ZnCl ₂	34/66	41/59	48/52
Ferrochlorid, g/l	58	18	5
Opløst salt ialt, g/l	358	360	361

16.05.89: Flusbad fra FJ's produktionsanlæg.

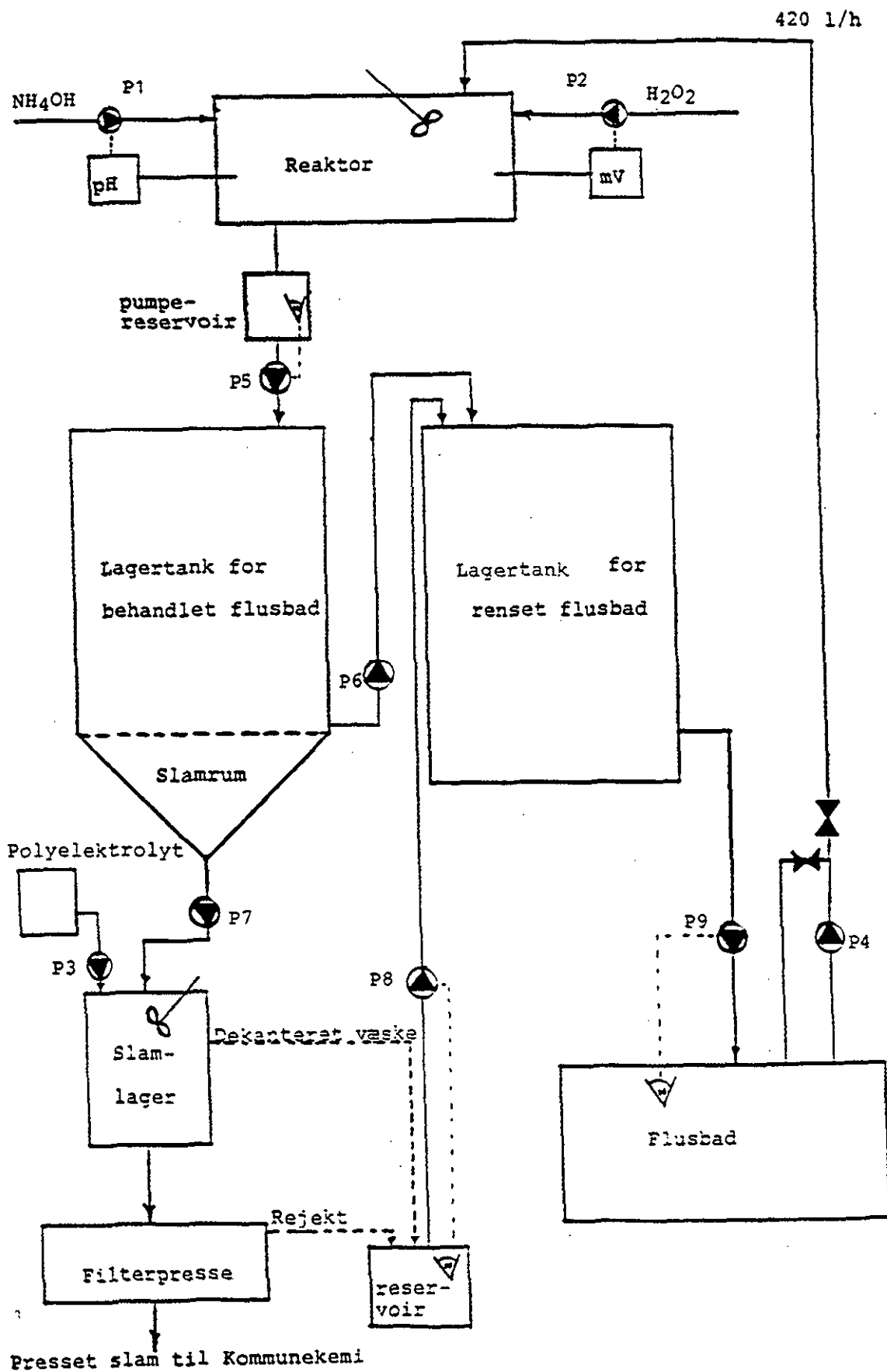
24.05.89: "Miniflusbad" på ca. 2000 liter opblandet af rene flusbadskemikalier tilsat en vis mængde gammelt flusbad fra produktionsanlægget (16.05.89). Prøve taget før opstart af pilotforsøg.

01.06.89: "Miniflusbad" efter afslutning af pilotforsøg. Den 30.05.1989 er der tilsat yderligere gammelt flusbad fra produktionsanlægget.

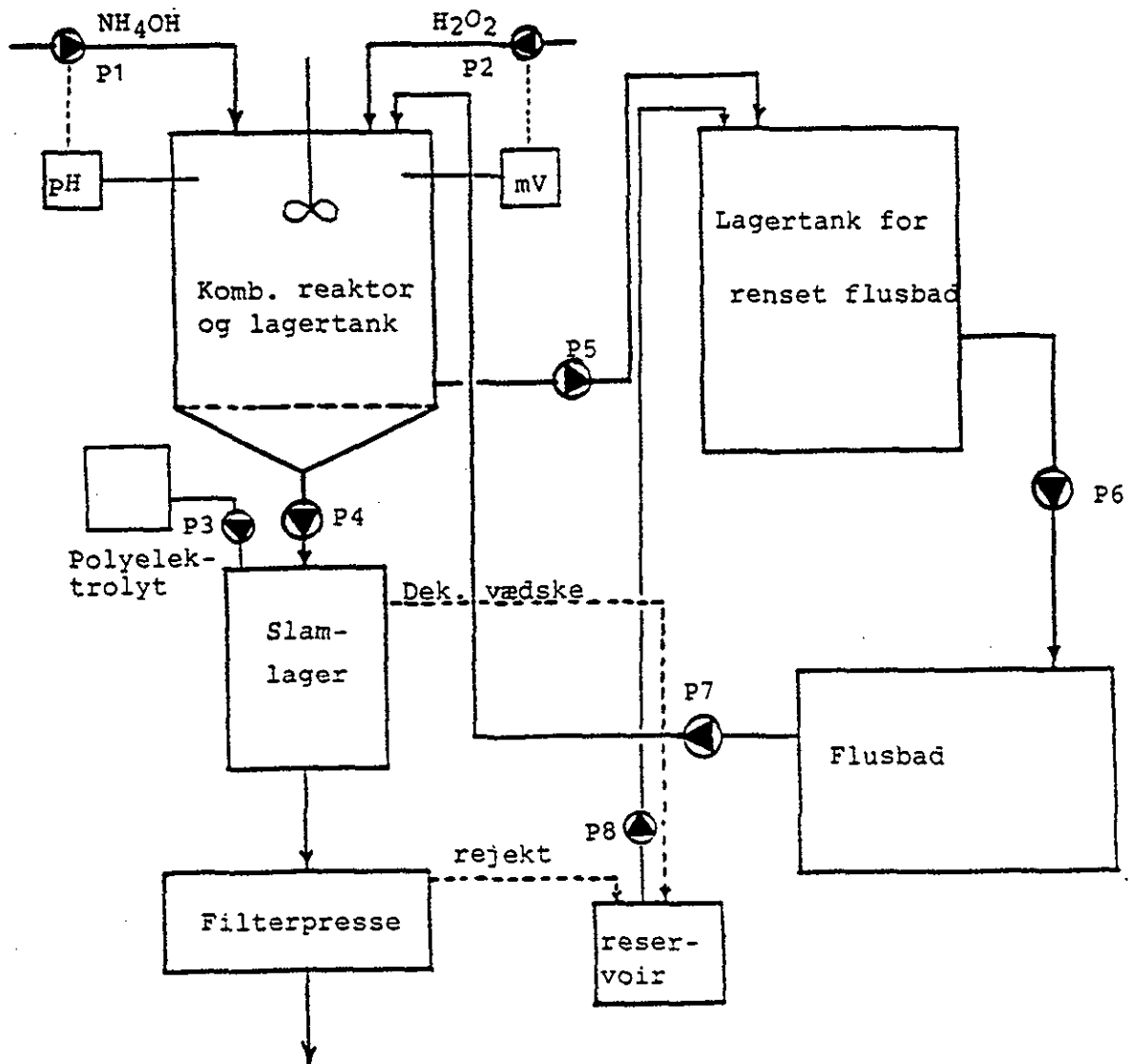
Virksomhed A - Alternativ 1: Mikrofilterløsning.



Virksomhed A - Alternativ 2: Bundfældningsløsning.



Virksomhed B: Bundfældningsløsning.



Presset slam til Kommunekemi

