

Miljøprojekt nr. 162

1991

Renere teknologi i eksisterende galvanovirksomheder

Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Miljøprojekt

- Nr. 62 : Luftforurening med kvælstofoxider i Danmark
- Nr. 63 : Anvendelse af analyseresultater ved vandkontrol
- Nr. 64 : Kosmetik - bivirkninger
- Nr. 65 : Miljøfremmede stoffer i kommunalt spildevand
- Nr. 66 : Undersøgelser af blødt aggressivt vand
- Nr. 67 : Kilder til grundvandsforurening
- Nr. 68 : Overflade aktiveret iltning af ferrojern i vand fra Hvidmosen
- Nr. 69 : Forbrug og forurening med chlorphenoler
- Nr. 70 : Organiske opløsningsmidler
- Nr. 71 : Kviksølv i havneslam
- Nr. 72 : Organic solvents
- Nr. 73 : Arealanvendelse og geologi - nitrat i grundvand
- Nr. 74 : Kviksølv i danske ferskvandsøkosystemer
- Nr. 75 : Forureningstilstanden i danske svømmebade
- Nr. 76 : Nitrat og pH i drikkevand
- Nr. 77 : Kviksølv i jord
- Nr. 78 : Drænvandskvalitet fra pyritholdige arealer
- Nr. 79 : Leptospirabakterier i rotter ved dambrug og landbrug
- Nr. 80 : Svømmebade og sygdomsrisici
- Nr. 81 : Lokale forureninger og helbredseffekter
- Nr. 82 : QSAR og toksikologi - en ny strategi i kemikalievurdering
- Nr. 83 : Forurening fra gamle affaldsdepoter uden kemikalieaffald
- Nr. 84 : Alternativ lossepladsteknologi - en litteraturgennemgang
- Nr. 85 : Tilførsel af næringsstoffer til vandløb
- Nr. 86 : Genanvendelse af tekstilaffald
- Nr. 87 : Substitution af PVC-plast med andre plastmaterialer
- Nr. 88 : Emballage til mælk og juice
- Nr. 89 : Vandressourcerne og klimasvingninger
- Nr. 90 : Nikkelafgivelse fra metallegeringer
- Nr. 91 : Algetoksicitetstest
- Nr. 92 : CFC-forbrugsmønster i Danmark
- Nr. 93 : Mikrobiel nedbrydning af miljøfremmede stoffer i grundvand
- Nr. 94 : Genanvendelse af madaffald fra storkøkkener i København
- Nr. 95 : Bundfaunaundersøgelser som redskab til overvågning
- Nr. 96 : Svovlbrintedannelse og -kontrol i trykledninger
- Nr. 97 : Renere teknologi i fiskeindustrien
- Nr. 98 : Renere teknologi i træ- og møbelbranchen
- Nr. 99 : Kompostering af haveaffald i Frederiksborg amt
- Nr. 100 : Hazard Assessment of 1,1,1-Trichloroethane
- Nr. 101 : Organiske opløsningsmidler i husholdningsprodukter
- Nr. 102 : Fuglefaunaen på konventionelle og økologiske landbrug
- Nr. 103 : Sprøjtefri randzoner i kornmarker
- Nr. 104 : Miljøforbedring ved hovedseparation i rejepilleindustrien
- Nr. 105 : Forbrug af og forurening med bly i Danmark
- Nr. 106 : Haloner - forbrugsmønster i Danmark
- Nr. 107 : Galvanisk overfladebelægning uden affald og spildevand
- Nr. 108 : Madaffald fra storkøkkener - organisation af indsamling og oparbejdning
- Nr. 109 : Erstatningsstoffer for fosfat - spredning og effekter i miljøet
- Nr. 110 : Olie/kemikalieaffald - en spørgeskemaundersøgelse
- Nr. 111 : Undersøgelser af vejledende pyritgrænseværdier
- Nr. 112 : Kvantitative og kvalitative kriterier for risikoaccept
- Nr. 113 : Storskrald og haveaffald
- Nr. 114 : Papirindsamling via specialcontainere og genbrugsstation
- Nr. 115 : Vandmiljøplanens overvågningsprogram

Fortsættes på omslagets side 3.

Miljøprojekt nr. 162

1991

Renere teknologi i eksisterende galvanovirksomheder

Kristian Løkkegaard
Instituttet for Produktudvikling (IPU),
Danmarks Tekniske Højskole

**Miljøministeriet
Miljøstyrelsen**

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

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

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

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

Resume.

Formålet med nærværende arbejde er at udvikle såvel metoder som midler til at afhjælpe miljøproblemer i eksisterende galvaniske virksomheder. Renere teknologi konceptet anvendes som indfaldsvinkel til problemkomplekset, hvilket fra IPU's side har affødt et ønske om at udvikle et løsningskoncept, der i størst muligt omfang omsætter reduktion af tab til deciderede driftsbesparelser. Ligeledes har det været IPU's mål, at minimere investeringsomkostningerne, så udbredelse og implementering i dansk galvanoidindustri kan opnås med rentabilitet som drivkraft.

Det kan konstateres, at det i rapporten anviste koncept til afhjælpning af miljøproblemer i eksisterende galvanovirksomheder til fulde har indfriet vores forventninger med hensyn til teknisk formåen. Rentabiliteten vil som oftest være god, men er dog underlagt specielt forhold vedrørende produktionsmængde og afgifter.

Det står dog klart, at en systematisk analyse af produktionsforholdene i virksomheden set ud fra en renere teknologi synsvinkel vil afdække indsatsområder, hvor en organisatorisk ændring vil føre til driftsbesparelser. (Eks optimering af skyllesystemerne). Denne indsats er altid rentabel og bør gennemføres. En dybgående undersøgelse er nødvendig for generelt at kunne vurdere økonomien i renere teknologi projekter. Sådanne undersøgelser bør gennemføres, idet lønsomheden af renere teknologi som regel er god.

Projektet er udført af Instituttet for Produktudvikling under ledelse af Kristian Løkkegaard og blev fulgt af en styregruppe bestående af :

Peter Gammeltoft, Miljøstyrelsen
Karsten Skov, Miljøstyrelsen
Torben Riemer, Dansk Galvanisør Union
Erik Boje Rasmussen, Chembo Production Ltd. A/S
Jan Laursen, Kolding Hårdkrom A/S
Per Møller, IPU
Leo Alting, IPU

	<u>Indholdsfortegnelse :</u>	<u>Side :</u>
0.	Resumé	3
1.	Indledning	8
2.	Generelle forhold omkring virksomhederne tilhørende den galvaniske branche	8
	2.1 Miljøpolitiske forhold	9
	2.2 Interne organisatoriske forhold	10
	2.3 Pladsmæssige forhold	12
	2.4 Produktionstekniske forhold	12
	2.5 Økonomiske forhold	12
	2.6 Branchens fremtidsudsigter	13
3.	Konceptafgrænsninger som følge af de generelle forhold i branchen	13
4.	Generelle forureningsmæssige forhold i de galvaniske virksomheder	14
	4.1 Forureningskilder	15
	4.2 Transportmekanismer	16
	4.3 Ekstern forurening	19
5.	Konceptafgrænsninger som følge af de generelle forureningsmæssige forhold i de galvaniske virksomheder	19
6.	Generelt koncept for afhjælpning af miljøproblemer i eksisterende galvanovirksomheder	23
7.	Den overordnede løsningsstruktur	27
8.	Generelle enhedsoperationer til løsning af aktuelle problemstillinger	30
	8.1 Opsamling af spild	30
	8.2 Fjernelse af aerosoler	31
	8.3 Oprensning af skyllevand	33
	8.4 Vedligeholdelse af procesbade	34
	8.5 Genvinding af kemikalier	34
9.	Forzinkning	34
	9.1 Opsamling af spild	35
	9.2 Fjernelse af aerosoler	35
	9.3 Oprensning af skyllevand	35
	9.3.1 Surt zink	35
	9.3.2 Cyan zink	36
	9.4 Vedligeholdelse af procesbade	38
	9.4.1 Surt zink	38
	9.4.2 Cyan zink	38
	9.4.3 Saltsyrebejdse	38
	9.4.4 Kromateringsbade	39
	9.4.5 Alkaliske affedtere	40

9.5	Genvinding af kemikalier	41
9.5.1	Surt zink	41
9.5.2	Cyan zink	42
10.	Forkromning og fornikling	42
10.1	Opsamling af spild	43
10.2	Fjernelse af aerosoler	43
10.2.1	Krom - generelt	43
10.2.2	Nikkel - generelt	43
10.2.3	Cyan kobber	44
10.3	Oprensning af skyllevand	44
10.3.1	Krom - generelt	44
10.3.2	Nikkel - generelt	45
10.3.3	Cyan kobber	46
10.4	Vedligeholdelse af procesbade	47
10.4.1	Glanskrom	47
10.4.2	Duplex nikkel	48
10.4.3	Cyan kobber	49
10.5	Genvinding af kemikalier	50
10.5.1	Krom - generelt	50
10.5.2	Nikkel - generelt	52
10.5.3	Cyan kobber	52
11.	Kemiske udfældninger	53
11.1	Opsamling af spild	54
11.2	Fjernelse af aerosoler	54
11.3	Oprensning af skyllevand	54
11.3.1	Kemisk kobber	54
11.3.2	Kemisk nikkel	56
11.3.3	Ammoniumklorid ætser	56
11.4	Vedligeholdelse af procesbade	57
11.5	Genvinding af kemikalier	57
11.5.1	Kobber - generelt	57
11.5.2	Kemisk nikkel	57
11.5.3	Ammoniumklorid ætser	58
12.	Gulbrænding af messing	58
12.1	Opsamling af spild	59
12.2	Fjernelse af aerosoler	60
12.3	Oprensning af skyllevand	60
12.4	Vedligeholdelse af procesbade	61
12.5	Genvinding af kemikalier	62
12.6	En substituerende proces	62

13.	Konceptafprøvning i praksis	65
13.1	Aktuelle demonstrationsprojekter	66
13.2	Sønderborg Fornikling A/S	67
	13.2.1 Projektbaggrund.	67
	13.2.2 Teknisk vurdering.	72
	13.2.3 Økonomisk vurdering.	74
13.3	Chemitalic A/S	76
	13.3.1 Projektbaggrund.	76
	13.3.2 Teknisk vurdering.	79
	13.3.3 Økonomisk vurdering.	82
13.4	KJ-Hårdkrom A/S	84
	13.4.1 Projektbaggrund.	84
	13.4.2 Nøgletal for projektet.	84
13.5	Helhedsvurdering af demonstrationsprojekterne	88
14.	Alternative løsningskoncepter	89
15.	Konklusion	91

1.

Renere teknologi giver :

- forbedret indtjening.
- konkurrence muligheder.
- rentabilitet, der som oftest er god selv på kort sigt.

1. Indledning.

Miljødebatten har indenfor det sidste årti været stadigt tiltagende. Såvel befolkningen samfundets alvorlige miljømæssige problemer. Problemer, der kun kan løses, hvis samfundets adfærd ændres, så der tages hensyn til miljøet. Miljødebatten mellem myndigheder og industri er desværre ikke altid saglig, hvilket ofte skyldes et manglende tekniskøkonomisk grundlag tillige med den menneskelige aversion mod brud af rutiner. Et generelt argument fra industrien er, at miljøinvesteringer er urentable. IPU's erfaringer viser, at dette ikke nødvendigvis er tilfældet. Et andet argument er, at miljøkrav er konkurrenceforvridende. Dette argument er i skrivende stund sandt, idet de forskellige kommuner autonomt fastsætter udledningsværdier. Der er behov for en harmonisering af sådanne værdier. Men selv efter en harmonisering vil virksomhedens konkurrencesituation være ændret. Hvorvidt virksomheden kommer til at stå stærkere eller svagere i fremtidens konkurrence er imidlertid et åbent spørgsmål. Svaret herpå afhænger stærkt af blandt andet virksomhedsledelsens indstilling, idet ændrede miljøkrav kan opfattes som nye muligheder i stedet for trusler.

Som det fremgår af ovenstående er det nødvendigt med en mere dybgående behandling af de generelle forhold omkring de eksisterende galvanovirksomheder. En sådan undersøgelse skal sikre, at et generelt koncept til afhjælpning af miljøproblemer i eksisterende galvanovirksomheder kan udvikles og implementeres i eksisterende industrier.

Definition af de vigtigste miljøbegreber :

- forurening
- affald
- giftstof

Paradigmaet for nærværende arbejde skal søges i IPU's opfattelse af begreberne forurening, affald og giftstoffer. IPU mener således, at FORURENING er ET UØNSKET TRANSPORTFÆNOMEN. AFFALD betragtes endvidere som ET UØNSKET PRODUKT, DER ANSES FOR VÆRDILØST ELLER TILLÆGES EN NEGATIV VÆRDI. Sluttelig skal det påpeges, at GIFTSTOFFER IKKE EKSISTERER. Der er i stedet tale om STOFFER MED GIFTVIRKNING VED EN GIVEN MÆNGDE OG KONCENTRATION. Ydermere varierer giftvirkningen alt afhængig af modtageren (mennesker, dyr, planter, mv.).

2.

Basis for afhjælpning af miljøproblemer i galvanobranchen.

2. Generelle forhold omkring virksomhederne tilhørende den galvaniske branche.

Formålet med dette afsnit er at belyse den typiske galvanovirksomheds holdning til miljøet for at kunne vurdere, hvilke kriterier der nødvendigvis må tages højde for i forbindelse med udvikling af det generelle løsningskoncept

til afhjælpning af miljøproblemer i eksisterende galvanovirkksomheder. Ligeledes behandles virksomhedens praktiske forhold for at sikre at løsningskonceptet bliver generelt realiserbart.

2.1

2.1 Miljøpolitiske forhold.

Stadigt stigende miljøkrav.

Såvel emissionsgrænser som udledningsværdier er blevet skærpet betragteligt indenfor de seneste år. Det er sandsynligt, at denne trend vil vare ved fremover, idet kravene gradvis vil blive tilpasset de nye teknologiske landvindinger. Det er realistisk at tro, at såvel mængder som koncentrationer reguleres, hvilket for den enkelte virksomhed vil betyde øgede omkostninger (udledningsafgifter, deponeringsafgifter, mv.) ved videreføring af den nuværende rensningsteknologi. Hvorvidt fremtidige tilladelser gives i form af kvoter eller maksimalværdier er for så vidt ligegyldigt. Dog må et sæt rimelige maksimalværdier være påkrævet, idet sådanne sikrer en minimums rensning inden spildevand/forurenede luft videregives til det eksterne miljø.

Hvorledes har den galvaniske branche hidtil reageret på myndighedernes miljøtiltag ?.

Kravene er opfyldt ved installation af konventionelle metalhydroxidfældningsanlæg.

Det er en kendsgerning, at langt den overvejende del af virksomhederne har installeret et konventionelt anlæg til afgiftning af spildevand. Sædvanligvis omfatter rensningsanlægget en kromatreduktion, en cyanidoxidation samt et udfældningssystem, hvor tungmetallerne fældes som hydroxider, sedimenteres, filtreres og sluttelig presses til fast affald i en filterpresse.

Mange anlæg fungerer dårligt på grund af kompleksdannende stoffer.

Det er ligeledes en kendsgerning, at mange af disse anlæg ikke fungerer tilfredsstillende, hvilket skyldes, at galvaniske bade i stor udstrækning indeholder kompleksdannende additiver netop med henblik på at øge opløsningens stabilitet. Sådanne kompleksdannende stoffer hindrer ofte selve metalhydroxidfældningen. Driften af spildevandsanlæg skal derfor overvåges nøje, idet dosering af kemikalier til at bryde komplekserne er nødvendig.

Kravene er efterkommet af nød og ikke af lyst.

På basis af ovenstående kendsgerninger kan der udledes følgende :

- en negativ holdning må påregnes.

- 1) Der ligger ikke driftsøkonomiske overvejelser til grund for installation af et konventionelt anlæg til spildevandsrensning, idet en nøje overvågning med deraf følgende muligheder for genbrug af skyllevandet ikke synes at finde sted.

- 2) Da installation af et konventionelt spildevandsrensingsanlæg ikke giver driftøkonomiske fordele, kan anlægget ikke forventes. For virksomheden er der altså tale om en dårlig investering - en udgift. Det er da troligt, at disse anlæg er blevet etableret som følge af påkrav fra myndighederne.

Holdningen er skeptisk, men interesseret.

Det må således generelt forventes, at virksomhedernes holdning overfor nye miljøtiltag er negativ. En holdning, der sædvanligvis også mødes i praksis. Den generelle holdningen er dog ingenlunde så negativ, som det muligvis kunne forventes. Dette hænger sandsynligvis sammen med den individuelle erkendelse af, at det er nødvendigt at gøre noget ved miljøforhold i al almindelighed.

Motivation bør være mulig.

Det er derfor realistisk at tro, at virksomhederne i en vis udstrækning kan motiveres til at implementere ny miljøvenlig teknologi, især hvis teknologien samtidig bedrer virksomhedens driftsøkonomi. Den implementerede teknologi skal naturligvis overvåges for at virke optimalt. Overvågningen foretages i praksis bedst ved at føre driftsjournal baseret på visuelle iagttagelser, idet specielt driftsændringer herved observeres. Driftsjournaler er således hjælp til selv-hjælp, idet virksomheden forurener mindst, når teknikken kører optimalt.

2.2

2.2 Interne organisatoriske forhold.

Virksomhedernes størrelse og økonomiske formåen varierer meget.

Den galvaniske branche i Danmark omfatter virksomheder i alle størrelser. Således har virksomheder som Danfoss, Brüel & Kjør, Micro Matic, mfl. deres egne galvanofabrikker. I den modsatte side af spektret findes løngalvanisørerne med kun ganske få medarbejdere. De organisatoriske, beslutningsmæssige samt produktionsmæssige forhold er vidt forskellige i disse virksomhedstyper. Ligeledes stiller sagen sig med hensyn til viden og økonomiske ressourcer.

Faktorer, der er af betydning for en motiverende miljøindsats :

Den lille galvanovirksomhed har typisk 5-10 ansatte inklusiv ejeren, der selv har startet firmaet. Ejeren er 'enevældig' beslutningstager med indsigt i såvel den daglige produktion som i firmaets økonomi. Ejeren er oftest en iværksættertype uden akademisk baggrund, hvilket bevirker, at den grundlæggende viden omkring galvanoprocesserne mangler. Sædvanligvis besidder ejeren dog en solid praktisk erfaring omkring egne processer. Iværksættere, der overlever, udmærker sig ved at have en sund kritisk sans i almindelighed, hvilket naturligvis smitter af på holdningen overfor miljøinvesteringer. Iværksætterens manglende

- rentabilitet
- minimum af ændringer i de eksisterende processer.

teoretiske baggrund bevirker imidlertid, at innovationstakten er lav, idet ny teknik alt andet lige medfører nye rutiner. Den typiske holdning er derfor, at iværksætteren er interesseret, men dog gerne ser, at der ikke kommer nyudviklinger overhovedet. Det må forventes, at de vigtigste nøglepunkter for et positivt udfald af beslutning omkring frivillige miljøinvesteringer er : rentabilitet og tilpasning til det eksisterende anlæg uden ændring i procesforhold. Det bør fremhæves, at mange sådanne virksomheder tør gennemføre uprøvede teknologiske løsninger, såfremt beslutningstageren overbevises om ideen.

- garantier
- referencer

Beslutningsprocessen i de store danske virksomheder med egen galvanisafdeling er ganske anderledes. Miljøinvesteringer er investeringer på linie med alle andre typer anlægsinvesteringer. Sædvanligvis træffes sådanne beslutninger på direktionens niveau. Basis for beslutningen er de for ledelsen forelagte informationer angående : rentabilitet, økonomisk formåen, driftssikkerhed, mv. Detailinformationerne kommer imidlertid ofte fra forskellige afdelinger med hver deres interesser, der ikke altid er i overensstemmelse med virksomhedens hovedmål. Informationerne, der forelægges ledelsen er derfor farvede og ikke objektive. Således må det forventes at økonomiafdelingens redegørelse ofte er mere pessimistisk end nødvendig, idet det er denne afdelings opgave at opnå størst muligt overskud (på kort sigt). Endvidere vil produktionsafdelingen tit være negativ overfor den ny teknik, idet den umiddelbart betyder en ændret rutine med deraf følgende mere besvær for afdelingen. De økonomiske resultater registreres jo ikke i produktionsafdelingen. Ledelsen er naturligvis klar over disse forhold, men kan ikke tillade sig at ignorere afdelingernes skepsis. Det udmønter sig i, at nøglepunkterne for ledelsen i store firmaer er : rentabilitet af investeringen, garantier med hensyn til kvalitet og kvantitet af produktet, garantier med hensyn til udstyrets levetid samt endelig referencelister, der dokumenterer, at den købte teknologi virker.

De ovenfor skitserede beslutningsprocesser antyder, at det vil være lettest at få implementeret ny teknologi i de mindre galvanovirksomheder, idet de større virksomheder først skal forvisse sig om, at teknologien virker. Aversion mod teknologiske nyskabelser vil dog bevirke, at udbredelse nok skal sikres både ved 'stok og gulerod'.

2.3

2.3 Pladsmæssige forhold.

- decentral placering af nyt udstyr.

Fælles for såvel store som små virksomheder er, at det eksisterende produktionsareal ikke rummer plads til nyt udstyr i større omfang. Det er således nødvendigt at udvikle et løsningskoncept, hvor eventuelle nye apparater kan opstilles uafhængigt af de eksisterende produktionslinier.

2.4

2.4 Produktionstekniske forhold.

- forbedring af produktkvalitet

Med hensyn til de produktionstekniske forhold adskiller de små virksomheder (løngalvanisører) sig fra galvanofabrikkerne på flere punkter. For der første er løngalvanisørernes produktsortiment bredt og uspecificeret, mens galvanofabrikkerne producerer ensartede og stærkt specialiserede. Løngalvanisørernes kundekreds er at finde 'ude i byen', mens galvanofabrikkerne sædvanligvis indgår som et forarbejdningsled i forbindelse med fremstilling af den store virksomheds færdige produkt. Kundemassen flygter altså ikke fra galvanofabrikken, hvis produktkvaliteten er for dårlig. Fra ledelsesniveau iværksættes der derimod foranstaltninger til at forbedre kvaliteten. Alt andet lige bevirker dette faktum, at overvågningen af produktkvalitet i en stor virksomheds galvanofabrik ofte er ringere end hos den lille producent. En virksomhed med galvanofabrik vil typisk føre kvalitetskontrol af slutproduktet (Taguchi-statistik) og ikke af halvfabrikata fra galvanofabrikken.

Det mere ensartede produktsortiment hos galvanofabrikker vil bevirke, at graden af automatisering stiger i sammenligning med løngalvanisørens produktion. I visse tilfælde kunne man tænke sig at erstatte de eksisterende galvanofabrikker med specialsyede overfladebelægningsmaskiner, der kunne designes i et miljømæssigt rigtigt perspektiv (Jævnfør Miljøstyrelsens rapport : Forureningsfri galvanomaskiner til værkstedsbrug).

2.5

2.5 Økonomiske forhold.

- modulstruktur, der giver mulighed for gradvis implementering.

Virksomhedernes økonomiske formåen er vidt forskellig, idet den typiske løngalvanisør med en årlig omsætning på 3-4 millioner naturligvis ikke kan overkomme en investering af samme størrelse som den store virksomhed med egen galvanofabrik. Dette forhold bør prioriteres højt ved valg af løsningskoncept, idet de små virksomheder ellers lades i stikken.

De væsentligste faktorer, der påvirker branchens fremtid, er de skærpede miljøregler samt etablering af det indre marked i EF. Det indre marked vil utvivlsomt kræve en kvalitetsstandard, der bliver gældende for hele EF. Opfyldelse af standarden bør give ret til at mærke sine produkter med et unikt kvalitetsmærke. I Vesttyskland findes allerede en sådan standard. Det kan forventes, at denne standard vil danne udgangspunkt for diskussionen omkring en fælles standard for branchen i Europa.

- markedsfremmende tiltag så som miljømærkning.

Fra et miljøsynspunkt vil det muligvis være hensigtsmæssigt, hvis standarden udvides med en sektion vedrørende udledning af spildevand og tungmetaller. Såfremt mislighold finder sted, fratages producenterne retten til at bruge det til standarden knyttede kvalitetsmærke.

Myndigheder og brancheforening bør overveje at indføre en dansk norm med tilhørende kvalitetsmærke, idet dette konkurrencetiltag vil tilgode såvel eksport som miljø i hvert fald på kort sigt.

3.

3. Konceptafgrænsninger som følge af de generelle forhold i branchen.

Nogle kritiske nøgleparametre :

Før vi overhovedet har identificeret selve kernen i problematikken omkring forurening af det eksterne miljø, har konceptet fået afstukket de første rammer.

- genvinding af kemikalier.
- recirkulation af vand.
- oparbejdning af affald.

Belært af tidligere erfaringer betragter virksomhederne miljøinvesteringer som udgifter og ikke rigtige investeringer. Denne holdning vil kun ændres, hvis det bliver driftsøkonomisk tiltrækkende at indføre ny miljøvenlig teknik. Det vil sige, at konceptet skal medføre reduktion af driftsudgifterne. I miljøøjemed er de væsentligste driftsudgifter kemikalieforbrug samt vand- og deponeringsafgifter. Nøgleord for konceptet bliver derfor genvinding af kemikalier, recirkulation af vand samt genoparbejdning af affald til værdifulde produkter.

- mindst mulig ændring i de eksisterende processer.

Når virksomhederne er blevet overbevist om den driftsøkonomiske gevinst ved installation af renere teknologi, vil disse dernæst fokusere på den økonomiske risiko ved ombygning af det eksisterende produktionsapparat. Konceptet bør således forsøge at minimere denne risiko. Her skal to faktorer tages i betragtning. For det første skal ændringer i de eksisterende processer undgås i størst mulig udstrækning, idet der altid er en chance for at procesændringer medfører uforudsete problemer. For det

- uafhængig funktionstest.

- færrest mulige tilkoblingspunkter.

andet må selve montage- og indkøringsperioden af den renere teknologi være så kort som mulig, idet nedlukning af kørende anlæg medfører tabt produktion, der i værdi udgør enorme beløb. Konceptet skal udtænkes, så der er mulighed for at afprøve funktionerne før tilkobling til den eksisterende produktion. Endvidere bør antallet af tilkoblingspunkter holdes på et absolut minimum, idet den faktiske tilkobling da kan finde sted hurtigst muligt.

- modulstruktur.

- decentral placering af nyt udstyr.

På dette tidspunkt bør virksomhederne være overbevist om de driftsøkonomiske fordele ved den renere teknologi samt om den begrænsede risiko for produktionstab ved installation af samme. Firmaernes næste spørgsmål vedrører derfor anlægsudgifterne. Hvor meget koster det? Svaret herpå bør ikke være afskrækkende, men tillokkende, hvilket det vil være, hvis investeringen har en kort tilbagebetalingstid. Imidlertid er der stor forskel på de forskellige galvanisørers økonomiske formåen. Det er derfor hensigtsmæssigt at tilføre konceptet en modulstruktur, hvor nye moduler kan integreres senere i takt med den økonomiske ydeevne.

- fleksibilitet.

De eksisterende virksomheder udnytter sædvanligvis produktionsarealet fuldt ud. Det betyder, at nye apparater bør kunne placeres decentralt i forhold til selve produktionslinierne. Konceptet skal tage højde herfor.

Den danske galvanoidindustri arbejder med et utal af forskellige galvaniske processer, hvor der hos den lille virksomhed endog kan forefindes ganske mange typer under samme tag. Det generelle koncept bør tage højde herfor, således at det kan anvendes på alle eksisterende galvanovirksomheder. Det er altså nødvendigt at udvikle et koncept med en fleksibel struktur.

4.

4. Generelle forureningsmæssige forhold i de galvaniske virksomheder.

I afsnit 2 og 3 er miljøinvesteringer bleve diskuteret ud fra virksomhedernes synsvinkel. Disse betragtninger har pålagt konceptet til afhjælpning af miljøproblemer i eksisterende galvanovirksomheder visse krav, der nødvendigvis må opfyldes, hvis det skal lykkes at få virksomhederne til frivilligt at investere i renere teknologi.

Dette afsnit tager fat på selve kernen i galvanobranchens miljøproblemer. Hvori består problemerne og hvordan kan disse løses ?

Betragtes fabrikken som en lukket kasse, gælder

Overordnet mål :

- styring af de uønskede stoftransporter.

myndighedernes udledningstilladelse mængder, koncentrationer og art af stoffer, der passerer ud gennem kassens overflade som tab medførende en øget belastning af omgivelserne. Stoffer, der føres ud i form af produkt eller kontrolleret affald er pt. ikke inkluderet. Mere specifikt fokuseres der på tungmetaller samt fosfater og nitrater. Miljøproblemerne opstår således som følge af ukontrollerede tab af tungmetal, fosfater og nitrater. Problemerne kan således kun løses ved at eliminere tabene eller nedbringe tabene til et for omgivelserne acceptabelt niveau. I begge tilfælde bliver nøgleordet : styring af de uønskede stoftransporter. En sådan styring vil ydermere medføre, at det rensede spildevand kan genbruges samtidig med at de genvundne kemikalier kan genanvendes fortrinsvis i egen produktion eller om nødvendigt sælges som et nyt biprodukt fra fabrikken.

For at opnå et generelt koncept for styring af de uønskede stoftransporter er det nødvendigt at identificere de vigtigste tungmetalkilder samt klarlægge, hvorledes stofferne transporteres rundt i virksomheden.

4.1

4.1 Forureningskilder.

Forureningskilderne :

Galvanoindustrien beskæftiger sig med overfladebelægningsprocesser, hvor et grundmateriale af metal, plast eller keramik påføres et eller flere overfladelag af metal eller metalkomponenter. Procesteknik kan erhvervet karakteriseres som en industri, hvis processer er giftige, korrosive, trykløse og kolde. Processerne udføres i traditionelle anlæg ved ned-sænkning af emnerne i åbne kar. Hver proces har sit kar. Det typiske anlæg består af en sekvens af kar i rækkefølgen : proces 1 - skyl - proces 2 - skyl - proces 3 - skyl ... osv. Emnerne flyttes i en bestemt rækkefølge fra kar til kar ved hjælp af et kranbaseret transportørsystem.

- proceskarrene.

De enkelte proceskar indeholder således tit meget store koncentrationer af såvel tungmetaller som cyanider, fosfater, nitrater og lignende. Disse bade udgør den væsentligste kilde til forurening af omgivelserne, idet stofferne på forskellig vis transporteres bort fra proceskarret.

- kemikalielagre.

Under selve produktionen forbruges kemikalier fra badene, idet eksempelvis metal elektrolytisk udfældes på produktemnerne. Dette forbrug skal kompenseres, hvilket finder sted dels med metalanoder og dels ved direkte kemikaliedosering til procesbadene. I praksis kræver dette, at virksomheden ligger inde med et kemikaliela-

ger, der i sagens natur også udgør en potentiel forureningskilde.

- råvarerne.

Foruden kemikalierne i procesbadene bidrager emnerne også med tungmetal. Det er nemlig nødvendigt at rense og aktivere emneoverfladerne før metaludfældning kan finde sted. I modsat fald opnås en uacceptabel dårlig vedhæftning. Nedfaldne emner, der som følge af manglende overvågning ikke fjernes, vil ligeledes langsomt gå i opløsning. Jernemner vil eksempelvis afgive jern, mens opløsning af messing vil resultere i grundbestanddelene kobber, zink samt bly (automatmessing). De opløste metaller vil videretransporteres på samme måde som anden badvæske.

- apparaturet.

Endelig skal det erindres, at mange af badene er voldsomt korrosive, hvilket betyder at produktionsudstyret langsomt nedbrydes under afgivelse af forskellige stoffer, herunder blandt andet tungmetaller (fra rustfrit stål for eksempel jern, krom og nikkel). Denne opløsning af udstyret er naturligvis klart uønsket og de fleste producenter har derfor et anlæg, der er konstrueret i korrosionsbestandige materialer.

4.2

4.2 Transportmekanismer.

Transportmekanismerne :

Typisk transporteres 95 -99 % af tungmetallerne bort fra proceskarrene i form af den ønskede metalbelægning på emnerne. Metallerne findes her i fast fase, og bidrager ikke til intern forurening. Under den elektrolytiske plettering pletteres dog også strømførende kontakter og ophæng. Genopløsning af dette 'faste udsløb' i andre bade vil give et bidrag til den ukontrollerede stoftransport.

- udsløb.

Generelt vil udslæbet være den dominerende stoftransportmekanisme i et galvanisanlæg. Ved udsløb forstås i almindelighed den væskemængde, der sidder på emneoverfladerne og videretransporteres til det næste kar. Sammensætningen af væsken er den samme som i procesbadet. Udslæbet resulterer således i en uønsket stoftransport i væskefase. Det 'faste udsløb' skal dog ikke glemmes.

- fast udsløb.

Galvaniske processer udføres sædvanligvis i åbne kar, hvor der ofte er luftomrøring samt gasudvikling ved elektroderne (brint eller ilt). Gas og/eller luft, der suges bort fra proceskarret af arbejdsmiljøhensyn, vil tit indeholde medrevne dråber af procesvæske. Dråberne vil være meget små og danne en tåge med dampene fra procesbadet. Fænomenet kaldes aerosoldannelse og de medrevne dråber (aeroso-

- aerosoler.

ler) vil resultere i en uønsket stoftransport i gasfase. Ydermere kan gasfasen også indeholde metal eller metalforbindelser på gasform (eksempelvis kviksølv eller nikkelfcarbonyl). Tab af den sidstnævnte art er dog uden betydning i forureningsmæssig forstand så længe, at der er tale om galvaniske processer.

- stænk og sprøjt.

Foruden udslib og aerosoler kan tungmetallerne også transporteres på anden vis, idet stænk og sprøjt kan føre til et uønsket metaludslip. Stænk og sprøjt forekommer hyppigt i forbindelse med luftomrøring i proceskarrene. Således ses ofte, at transportørsystemet ikke er hensigtsmæssigt skærmet for stænk og sprøjt, hvorved der transporteres en ikke ubetydelig mængde procesvæske rundt med selve kranen. Ligeledes kan karadskillelserne være uhensigtsmæssigt lavet, hvilket betyder en øget tungmetalbelastning på nabokarrene. Også gulvet modtager tungmetaller som følge af stænk og sprøjt.

- dryp.

Sluttelig skal dryp af procesvæske på 'parke-rede' varestænger nævnes som transportmekanisme. Hvis opholdstiden i procesbadet er tilstrækkelig stor, bygges automaterne med flere positioner til samme proces. Det betyder, at der finder kørsel med varestænger sted, samtidig med at tidligere nedsænkede stænger er under bearbejdning. Dryp på låget af de nedsænkede varestænger forekommer. Den neddryppede væske tørrer ind, og der dannes tungmetalsalte, der senere drysser af andre steder i anlægget.

- menneskelig aktivitet, herunder

De ovenfor nævnte transportmekanismer er alle af den håndterbare type, idet de ikke er udsat for menneskelig indblanding. I praksis bidrager mennesket også som transportmekanisme, dels direkte men også inddirekte, idet visse organisatoriske procedurer mangler, ikke bliver fulgt eller netop følges med merproduktion for øje.

Den direkte transport som følge af mennesket kommet tydeligst til udtryk i de gamle hånddypperier, hvor medarbejderne transporterer varestængerne manuelt mellem forskellige kar. Selve transportvejen er i detaljer ukendt og individuel, men man må gå ud fra, at medarbejderen går den letteste vej fra et kar til det næste. Det vil sige, at transporten kan antages at foregå på et begrænset område (eksempelvis inde i produktionshallen).

En anden form for direkte transport er transport af kemikalier i forbindelse med vedligehold af procesbadene.

Inddirekte viser mennesket sig at påvirke de allerede beskrevne transportmekanismer. I det følgende beskrives de almindeligste organisatoriske følgevirkninger på stoftransporten.

- produktionsforøgelse.

Galvanoanlæg er fra designerens side lagt ud til en given kapacitet. Imidlertid projekteres anlæg sædvanligvis ret konservativt, hvilket betyder, at anlægget kan presses til yderligere produktion. Under forudsætning af at producenten har kunder nok, ønsker denne at udnytte hele kapaciteten af sit anlæg. Dette sker ved at hæve belastningen til producenten møder på den første uoverstigelige flaskehals. En sådan produktionsforøgelse kan eksempelvis opnås ved at fjerne dryppetider, hvilket så medfører et væsentlig større udsløb af tungmetal.

Andre driftstekniske ændringer forekommer sandsynligvis med det formål at øge produktionen. Producenterne er virkelig kreative i den retning.

Intet kemisk anlæg er intelligent. Det er altid og vil altid være nødvendigt at overvåge anlægget, idet al automatik ikke er bedre end den primære måling. Graden af automation kan imidlertid være utrolig stor, hvilket kan lette overvågningen.

- manglende overvågning.

Overvågning i en typisk galvanisk virksomhed bør være kontrol af bade, kontrol af processer, produktkontrol, kontrol af måleinstrumenter, mv. Den galvaniske produktion udviser imidlertid en så langsom dynamik, at resultaterne af manglende overvågning først viser sin efter en lang driftsperiode. Eksempelvis resulterer opløsning af nedfaldne emner i en langsom forgiftning af badet, såfremt de efterlades på bunden af karrene. Et sådant forgiftningsforløb kan let strække sig over en måned eller mere. En systematisk overvågning kunne forhindre dette, men foretages ofte ikke. I stedet betragtes badet som en driftudgift og afhændes til Kommune Kemi.

- manglende vedligehold.

Intet kemisk anlæg er vedligeholdelsesfrit. Som ovenfor foregår nedbrydning af anlægget som følge af manglende vedligehold kun langsomt. Der er derfor en tendens til, at der kun vedligeholdes, når produktionen går i stå som følge af mekaniske fejl. Undertiden resulterer det manglende vedligehold i, at kar med stort indhold af tungmetal, lud eller syre revner med et stort udslip til følge. Mere almindeligt er det dog nok, at utætte kar over en lang periode vedvarende lækker kemikalier ud på gulvet. Vedligehold i almindelighed medfører spild af kemikalier på gulvet, som for eksempel når rørsystemer skilles og renses.

4.3 Ekstern forurening.

Eksterne kilder : De ovenfor nævnte transportmekanismer er ingenlunde ukendte. Forurening af omgivne bade resulterer ofte i et dårligt og uacceptabelt produkt. Netop derfor er galvanioanlæg opbygget med sekvensen : proces - skyl - proces - skyl ... osv. Alle for processen ubehagelige stoffer fjernes således med skyllevandet, der oprindeligt blev ledt direkte til omgivelserne som spildevand med et stort indhold af tungmetaller.

I kølvandet på den øgede viden om tungmetallernes skadelige virkning på omgivelserne fulgte en periode, hvor mængden af tungmetal i spildevandet blev reduceret kraftigt. Den mest almindelige metode hertil var en efterbehandling af det oprindelige skyllevand, idet tungmetallerne blev udfældet som metalhydroxidslam. Resultatet af denne teknik er, at der i dag udledes samme spildevandsmængde som før, dog kun med et beskedent indhold af tungmetal. Desforuden transporteres den samme tungmetalmængde som tidligere nu, ikke til omgivelserne men til Kommune Kemi, hvor metallerne deponeres i form af fast (men ikke uopløselig) affald.

Langsom forgiftning af bade er heller ikke et ukendt problem. Tværtimod er holdningen, at et bad kun har en given levetid, hvorefter det brugte bad leveres til Kommune Kemi eller anden aftager som flydende affald.

Opsummeres de udgående materialestrømme fra en galvanisk virksomhed identificeres samtidig potentielle forureningskilder til det eksterne miljø, idet alle strømme indeholder tungmetaller i større eller mindre grad :

- - Spildevand
- - Aerosoler
- - Metalhydroxidslam
- - Brugte galvaniske bade
- - Slutproduktet

5.

5. Konceptafgrænsninger som følge af de generelle forureningsmæssige forhold i de galvaniske virksomheder.

I foregående afsnit blev såvel de interne forureningskilder som transportmekanismerne beskrevet. Dette afsnit beskæftiger sig med disse fænomeners indflydelse på det generelle koncept.

Forureningskilderne er blevet identificeret som følger : procesbadene, kemikalielager, emner

(herunder nedfaldne emner) samt anlægsudstyret. Det er i sagens natur meget begrænset, hvad der kan gøres ved kilderne, idet alle er en nødvendig forudsætning for at kunne producere. Dog kan øget overvågning og øget vedligehold reducere kildernes bidrag til forureningen. Her tænkes specielt på nedfaldne emner og anlægsudstyret. Såfremt helt uacceptable stoffer forefindes i kilderne, kan disse kun fjernes ved at introducere substituerende processer eller nedlægge produktionen.

Det generelle koncept til afhjælpning af de eksisterende galvanovirksomheders miljøproblemer forudsætter, at kilderne opfylder lovgivningens sikkerhedsbestemmelser med hensyn til brand, oversvømmelse og lignende force majeure.

Kilderne bør imidlertid være genstand for en omhyggelig vurdering ud fra en renere teknologi synsvinkel. Det er karakteristisk for kilderne, at disse lagrer tungmetaller med videre. Det er således af vital betydning, at der lægges betydelig vægt på at bevare kilderne på de planlagte lokaliteter. Uønskede stoftransporter fra kilderne skal minimeres og kontrolleres i størst mulig omfang. Ydermere bør kilderne sikres mod uheld af enhver art i den udstrækning, det er muligt.

Nøgleord for konceptet :

- styring af transportmekanismerne

ved optimering af driften.

ved indførelse af ny og renere teknologi.

Da kilderne til forureningen generelt ikke kan elimineres, bliver nøgleordet for konceptet at kunne kontrollere transportmekanismerne. De i afsnit 4 identificerede mekanismer er : udslib, aerosoler, stænk og sprøjt, dryp og den menneskelige aktivitet. Fælles for disse mekanismer er, at de i stor udstrækning er uundgåelige. For hver enkelt mekanisme afhænger transporteffektiviteten imidlertid af en række parametre, der hver især kan optimeres for at opnå den mindste effekt af mekanismen. Ydermere vil det være nødvendigt at indføre nye enhedsoperationer på passende steder for at opnå en veldefineret styring af stoftransporterne. Ved et 'passende sted' forstås en lokalitet, hvor typen af de uønskede stoffer er kendt, og hvor samspillet mellem de uønskede stoffer ikke forhindrer genoparbejdning af de uønskede stoffer til et brugbart produkt.

I det følgende fremhæves de vigtigste parametre, der influerer på transportmekanismernes effektivitet. Der skal fremhæves, at indenfor det generelle koncept er der plads til individuel optimering af de enkelte parametre.

Tungmetaltransporten med emner og ophæng (udslæbet) er underlagt følgende parametre :

- areal af den 'elektrisk synlige' del af kontakter og ophæng
- emnernes form
- emnernes samlede areal
- måden hvorpå emnerne er monteret
- viskositeten af badvæsken
- koncentrationen af badvæsken
- afskylning over badet (luft- eller væskeskyl)
- afdrypningstid over badet

Disse parametre er ikke alle genstand for optimering, idet emnets form og delvist badkemien (koncentration og viskositet) er låst. Koncentrationen kan dog undertiden styres, hvis anlægget åbner mulighed for indførelse af modstrømsskyl. Afskylning over badet vil af procesmæssige årsager heller ikke altid være muligt, idet overfladerne derved passiveres. Afskylning med vand er dog altid muligt over og i skyllekarrene, hvilket der skal tænkes på i forbindelse med det generelle koncept.

Tungmetaltransporten til luften i form af aerosoler er underlagt parametre som :

- badkemien
- badets temperatur
- omgivelsernes temperatur
- lufthastighed over badoverfladen
- afskylning over badet
- væskebevægelsen i badet
- processens strømudbytte

Den eneste virkelige styrbare parameter er lufthastigheden over badet, idet de øvrige parametre af procestekniske årsager er mere eller mindre fastlåst. Det betyder, at der generelt skal forudses punktudsugning fra karrene. Den udsugede luft indeholdende aerosoler skal passere et separationssystem før udblæsning til omgivelserne, således at aerosolerne kan fjernes. Det generelle koncept skal inkludere denne løsning.

Transporten af tungmetal ved stænk og sprøjt påvirkes af følgende faktorer :

- væskebevægelsen i badet
- lufthastigheden over badet
- afskylning over badet
- varestangens sænke/hæve tid
- afskærmning af badet
- kranens faktiske udformning
- krangennemløbet

Alle disse parametre kan optimeres. Imidlertid vil optimum være individuelt fra anlæg til

anlæg, idet parametrene også influerer på andre transportmekanismer.

Tungmetaltransporten ved dryp afhænger af :

- antal ens positioner
- krangennemløbet
- afdrypningstid over badet
- afskylning over badet

Generelt må det siges, at parametrene er af den individuelle type. Dog bør konceptet inkludere mindst en afskylning af varestangslåget på et for anlægget hensigtsmæssigt sted.

Den menneskelige aktivitet er svær at styre. Generelt må det antages, at mennesket vælger den nærmeste transportvej, hvilket bevirker, at aktiviteten udfoldes på et begrænset areal. Dette areal bør dækkes med en modstandsdygtig membran og eventuelt inddeles i delområder med hver sit afløb. Samtlige afløb føres til opsamlingsstanke (sumpe), hvorfra væskerne ledes gennem et veldefineret separationssystem før eventuel udledning eller genbrug. Det generelle koncept bør inkludere denne løsning.

I de foregående afsnit er de ved metaltransporterne aktive parametre behandlet. Når alle sådanne parametre er tildelt de optimale værdier, vil den uønskede transport af tungmetal være mindst mulig. Der vil dog stadig finde en transport sted. Fysisk vil metallerne forefindes i skyllevandet, udsugningssystemet, diverse sumpe samt procesbadene. Konceptet skal tage højde herfor ved på passende steder at inkludere separationsenheder, der opsamler tungmetallet. Tungmetallækagen fra separationsenhederne må generelt være af en sådan størrelse, at den ikke generer genbrug eller udledning af de rensede medier. Det skal fremhæves, at nærværende konceptdel tillader vedligehold af procesbadene ved kontinuert fjernelse af de forurenende stoffer. Badene vil således altid konceptuelt være funktionsdygtige, hvilket indebærer, at der ikke skal afhændes bade til Kommune Kemi i fremtiden.

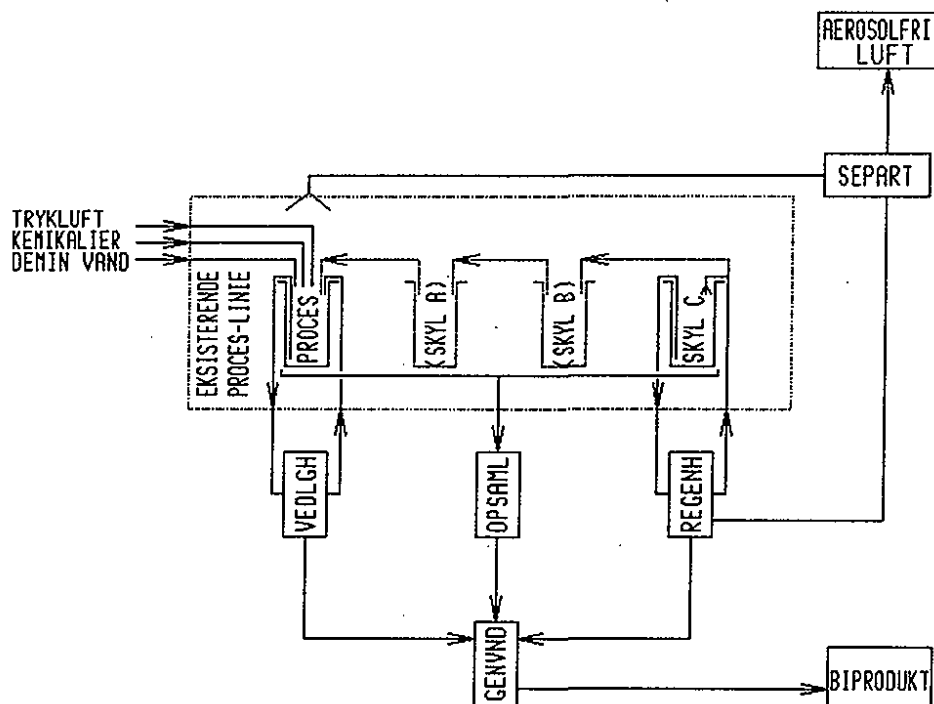
De separerede metaller forefindes herefter på veldefinerede lokaliteter, hvilket muliggør en videre forarbejdning, der bør resultere i salgbare produkter eller produkter der kan anvendes i virksomheden. Konceptet skal således give mulighed for at inkludere udstyr til genoparbejdning af metaller og lignende.

6.

6. Generelt koncept for afhjælpning af miljøproblemer i eksisterende galvanovirksomheder.

Det generelle løsningskoncept til afhjælpning af miljøproblemer i den galvaniske industri.

Som nævnt i afsnit 5. ligger nøglen til løsning af galvanoidindustriens miljøproblemer i at kunne kontrollere stoftransporterne. Figur 1. er en grafisk anskueliggørelse af det generelle løsningskoncept.



Figur 1.

Det generelle løsningskoncept.

5 forskellige
enhedstyper :

Regenh : Enhed, hvor skyllevand regenereres.
Vedlgh : Enhed, der vedligeholder procesbadet.
Opsaml : Enhed, hvor spild på gulv behandles.
Separt : Enhed, hvor aerosoler fjernes.
Genvnd : Enhed, hvor opsamlede urenheder genvindes som biprodukt.

Figur 1. viser et udsnit af en eksisterende produktionslinie. Emnerne tænkes først behandlet i positionen mærket 'proces', idet en varestang fyldt med emner nedsænkes i dette kar. Efter endt overfladebehandling flyttes varestangen til skylning i skyl A, skyl B og

skyl C. Ofte eksisterer der kun en skylleposition svarende til skyl C. Den skyllede vare-stang er nu færdig eller viderebehandles i sekvenser af samme type som ovenstående.

Det er karakteristisk for det nævnte procesforløb, at der finder en transport af tungmetal sted samtidig med flytningen af varestangen. Transportmekanismerne er som angivet i afsnit 4.2. Tungmetallerne er indenfor den viste anlægsdel artsspecifikke, hvilket vil sige, at de forskellige tungmetaltyper er kendte. Mængder og koncentrationer er ukendte, idet det dog er muligt at estimere niveauet af de forskellige stoffer. Såfremt der i sidste skyl (skyl C) skylles til ligevægt med demineraliseret vand vil den udslebte væskemængde herfra ikke indeholde tungmetaller. Hvis kran plus låget på varestangen også skylles, elimineres stoftransporten ved stænk og sprøjt samt dryp ligeledes. Skyl med demineraliseret vand er muligt, hvis sidste skyl kontinuert regenereres ved passage gennem en regenererings-enhed (eks. et ionbyttersystem). Det demineraliserede skyllevand foreligger efter regenerering ved forhøjet tryk, hvilket muliggør såvel sprayskyl af varestangen som kontinuert skyl af kran og varestangslåget.

- regenererings-enhed.

Såfremt der eksisterer flere skyllepositioner (skyl A og skyl B) vil det være hensigtsmæssigt at introducere et modstrømsskyl, idet den herved opnåede stofkoncentrationsgradient mindsker belastningen på regenereringsenheden ganske betragteligt, samtidig med at de udslebte kemikalier umiddelbart kan tilbageføres til procesbadet.

Den menneskelige aktivitet samt stænk og sprøjt vil resultere i, at der kommer tungmetalholdige kemikalier på gulvet. Disse må opsamles, hvilket resulterer i et krav om en opsamlingsenhed, der muliggør recirkulation og genanvendelse af dettespild. Det bør her fremhæves, at den menneskelige aktivitet øger usikkerheden med hensyn til sammensætningen af gulvspildet, hvilket vanskeliggør (måske umuliggør) genoparbejdningen. I værste fald må gulvspildet afgiftes eventuelt ved metalhydroxid- eller bedre ved sulfidfældning for derefter at blive sendt til Kommune Kemi.

- opsamlings-enhed.

Galvaniske processer med gasudvikling og/eller luftgennemblæsning vil resultere i dannelse af aerosoler. Disse forlader processen med udsugningsluften, hvilket bevirker, at det er påkrævet med en separationsenhed, hvori tungmetallerne fjernes til et for omgivelserne acceptabelt niveau.

- separations-enhed.

De tre anviste enheder vil sikre, at tungmetallerne opsamles og ikke ukontrolleret ledes til omgivelserne. Metallerne forsvinder dog ikke og må med jævne mellemrum fjernes fra de nævnte enheder, idet måtningsfænomener ellers vil resultere i tungmetallækager til omgivelserne. De opkoncentrede tungmetaller kan i værste fald sendes til Kommune Kemi. Ligeledes må brugte procesbade sendes til Kommune Kemi, såfremt der ikke tages skridt til løbende at fjerne uønskede stoffer fra badene.

- vedligeholdelsesenhed.
- genvindingsenhed.

Set fra en renere teknologi- (og driftsøkonomisk) synsvinkel er en deponeringsløsning naturligvis uacceptabel. Derfor arbejder det generelle koncept med yderligere to typer enhedsoperationer, nemlig en vedligeholdelsesenhed, der har til opgave at holde procesbadene fri for urenheder, og en genvindingsenhed, der skal sikre at de opsamlede stoffer i størst mulig grad genanvendes i processen eller omdannes til et salgbart biprodukt. Disse to enheder bør tilsammen med regenerationsenheden (sparet vandforbrug) sikre, at konceptet resulterer i en driftsøkonomisk tillokkende løsning.

I visse særtilfælde er badvedligehold og kemikaliegenvinding ikke økonomisk attraktiv. Det drejer sig specielt om forbehandlingsprocesser som ludkogning og affedtning. Den miljømæssige konsekvens heraf er dog håndterbar, da kemikalierne er uskadelige for miljøet. Den umiddelbare kemikaliegenvinding, der opnås ved modsstrømsskyl, er dog oftest lukrativ. (Jævnfør demonstrationsprojektet hos DISA udført af DTI vedrørende miljøvenlig affedtning i jernindustrien, Marianne Rachlitz).

Hvorledes opfylder konceptet iøvrigt de i afsnit 3. opstillede krav ?

Det generelle løsningskoncept griber ikke direkte ind i den eksisterende produktion, da proceskemien ikke ændres. Imidlertid kan der komme følgevirkninger på længere sigt, idet tungmetalltransporten til omgivelser og andre proceskar ophører. Dette er umiddelbart et gode, men uforudsete og uhensigtsmæssige følger kan ikke udelukkes. Ligeledes bevirker vedligehold af badene, at tidligere ikke kendte akkumulationsproblemer risikerer at opstå. Dog er man i dette tilfælde ikke ringere stillet end tidligere, idet et eventuelt ødelagt bad så må afhændes til Kommune Kemi.

Ej heller det eksisterende anlægslayout behøver at blive ændret af det skitserede koncept. Principielt skylles blot i recirkulerende demineraliseret vand i stedet for gennemstrøm-

mende vandværksvand. Der bør indføres modstrøms-skyl, hvor det er muligt, eksempelvis ved at inddrage tomme positioner til skyllepositioner. Minimale ændringer i rørføringen kan blive en konsekvens heraf.

Som det fremgår af figur 1 vil tilkoblingspunkterne til det eksisterende anlæg være ganske få. Der vil fysisk kun være tale om til- og afgang af henholdsvis skyllevand og procesbad. Med hensyn til skyllevandet bør til- og afgang laves ved at føre rørforbindelserne over karkanten og ned i karret. For procesbadets vedkommende er den optimale sikkerhedsmæssige løsning at holde badet i proceskarret og oprense badet på stedet ved at nedsænke vedligeholdelsesenheden i proceskarret. Hvis dette ikke er muligt må badet cirkuleres, idet forbindelserne da naturligvis føres over karkanten.

De recirkulerende systemer (skyllevand hhv. procesbad) kræver pumpning. Dette faktum betyder, at det nye miljøudstyr godt må placeres decentralt, idet pumperne da blot dimensioneres herfor. Alt for store afstande er dog uheldigt med hensyn til cirkulation af procesbad, idet der altid er en potentiel fare for, at pumper og rørføring ødelægges, hvilket i dette tilfælde ville give et udslip af procesbadvæske indeholdende tungmetaller. Der skal indføres en rørbrudssikring på cirkulationssystemet for at ødelægge en eventuelt forekommende hævertvirkning.

Med hensyn til funktionstest af det nye udstyr kan dette praktisk talt gennemføres 100 % før tilkobling til det eksisterende anlæg, idet antallet af de fysiske tilkoblingspunkter er så få. Dette betyder, at den 'tabte produktion' holdes på et absolut minimum. Funktionstesten udføres for at sikre at instrumentering og anlægskonstruktion er korrekt udført. Langtidseffekter, der opstår på grund af samspillet mellem det eksisterende anlæg og nyinstallationen, kan naturligvis ikke afprøves før ibrugtagning.

Hvorledes er strukturen af det i figur 1 anskueliggjorte koncept sammenholdt med de tidligere identificerede behov ?

Som det fremgår af skitsen opererer konceptet med fem forskellige typer enheder, hvoraf kun tre er generelt nødvendige for at kunne klare dagens miljøkrav. Ydermere vil enhver galvanisk virksomhed allerede nu have et system til opsamling af gulvspild samt til en vis udstrækning have et system, der forhindrer at dannede aerosoler slippes ud til omgivelserne. Dette betyder, at et eksisterende anlæg gradvis

kan udbygges til et spildevands- og affaldsfrit anlæg, idet de resterende tre enheder [regenerering af skyllevand, vedligehold af procesbade samt genvinding af kemikalier (herunder tungmetaller)] alle tilbyder driftsøkonomiske fordele som modvægt mod anlægsudgiften. Det er således i en vis udstrækning muligt at tilpasse anlægsudgifterne til virksomhedens økonomiske formåen.

Såfremt virksomheden har flere ens processer, der tilhører hver sin produktionslinie, eller arbejder med processer, der kemisk set er forenelige, skal det være muligt at anvende de samme enheder til styring af de i anlæggene forekomne, men uønskede stoftransporter. Dette kan opnås ved at parallelkoble kar med foreneligt indhold. Det gælder teoretisk såvel skyllekar som proceskar. De enkelte kar skal forsynes med egen niveaustyring. Alternativt kan enheden på tale dubleres, hvis der hersker usikkerhed om foreneligheden af badvæskerne. Det skitserede koncept tillader parallelkobling af kar, selv om det ikke klart fremgår af figur 1. Rørsystemerne fra recirkulationsenheden hhv. vedligeholdelsesenheden skal da opfattes som fordelingsnet med flere brugere, der er placeret parallelt.

7.

Løsningsstrukturen i relation til det udviklede koncept.

7. Den overordnede løsningsstruktur.

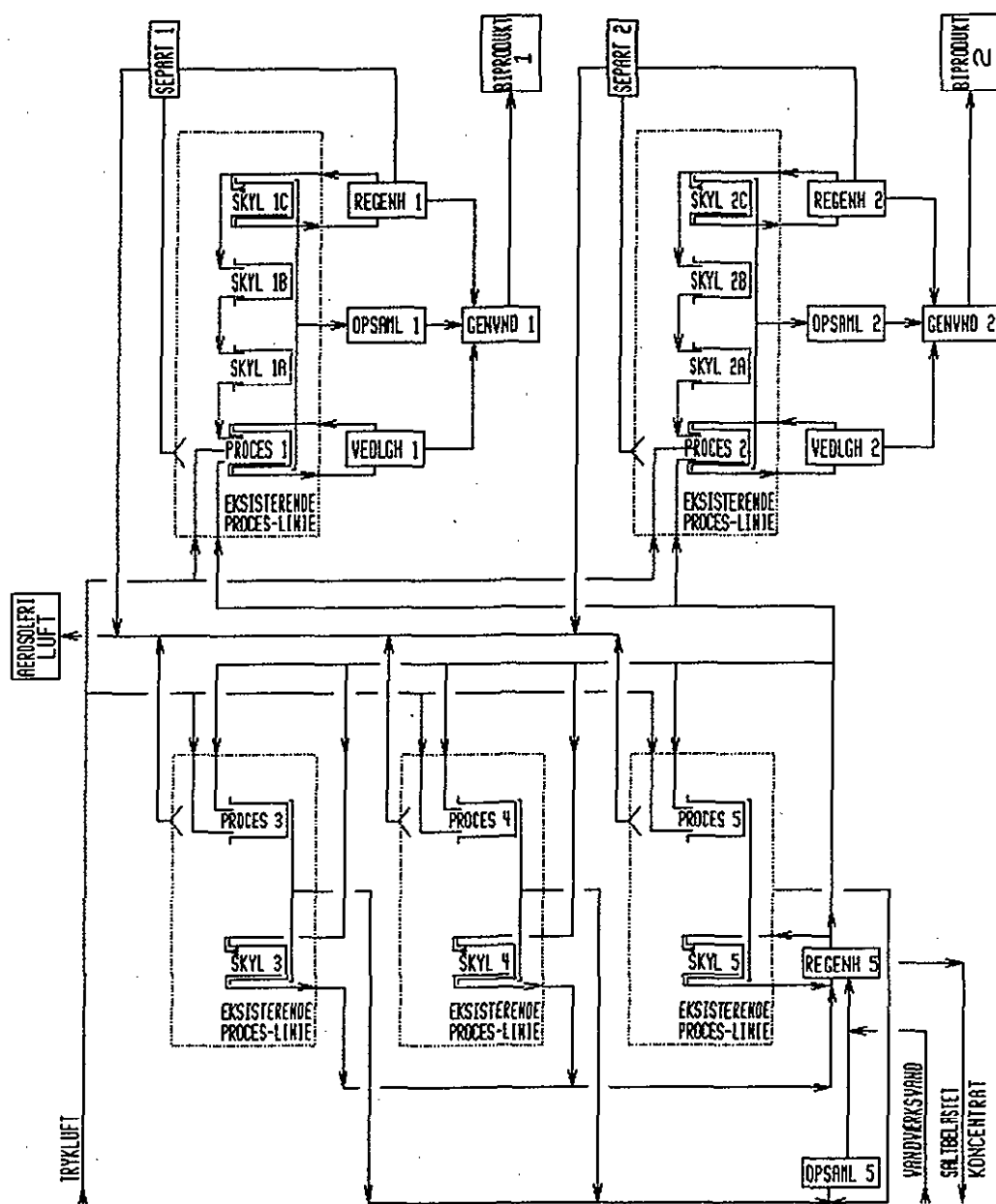
Som det blev nævnt i afsnit 6. skal modellen (Figur 1.) anvendes på alle processer, der ikke er kemisk forenelige. De enkelte systemer er sædvanligvis tungmetalspecifikke. Undertiden kan modellen simplificeres, idet en eller flere af enhederne 'vedlgh', 'genvnd' og 'separt' kan falde bort. Et typisk eksempel er ikke-aerosol-dannende bade, idet 'separt' da er overflødig. Hyppigt kan skyllebadene i forbehandlingen serie- og parallelkobles så opsamlingsenheden og regenereringsenheden kan laves fælles for disse bade. Ligeledes kan udsugningen tilsluttes et eksisterende udsugninganlæg (punkt- eller rumudsugning).

Skyllekriteriet i et sådant 'åbent' og tungmetalfrit system bør være, at badudslæbet fortyndes med en faktor 100, idet skyllevandet introduceres i skyllekarret før den mest følsomme proces.

Opsamlingsenheden bør opsamle spild fra hele fabrikkens gulvareal, idet den dog kun skal virke som en sekundær opsamling (sikkerhed) fra tungmetalspecifikke arealer, idet sådanne arealer er forsynet med egen primær opsamlingsenhed.

Fra opsamlingsenheden sendes den opsamlede væske (hovedsageligt vand) til regenereringsenheden, der kunne være en omvendt osmose. Koncentratet herfra vil sædvanligvis indeholde store mængder af vandværkssalte, der må ledes i kloaken. Den aktuelle vandmængde vil være ganske lille. Analyse af koncentratet for tungmetaller bør gøres til rutine, idet det ikke kan udelukkes, at de primære opsamlingssystemer har svigtet (eks. udstyrskollaps ol.). Det skal samtidig erindres, at kemikaliedosering af procesbadene normalt foretages diskontinuert og manuelt, idet de fornødne kemikalier transporteres fra et centralt beliggende kemikaliedepot og til procesbadene. Fornøden bufferkapacitet bør derfor installeres i afløbet til omgivelserne.

Figur 2. viser en typisk løsningsstruktur, der vil kunne anvendes til afhjælpning af miljøproblemer i eksisterende galvanovirkksomheder.



Figur 2.

Den typiske løsningsstruktur til afhjælpning af miljøproblemer i galvanovirksomheder.

8. Generelle enhedsoperationer til løsning af aktuelle problemstillinger.

Aktuelle tiltag til styring af tungmetaltransporten.

I de efterfølgende afsnit gennemgås aktuelle metoder til styring af tungmetaltransporten. De specificerede metoder og apparater repræsenterer et godt værktøj til løsning af helt specifikke situationer. Det skal dog påpeges, at det galvaniske område er overmåde stort, hvilket bevirker, at andre enhedsoperationer sagtens kan tænkes anvendt, ovenikøbet undertiden med bedre resultat.

Den rigtige løsning i forbindelse med indførelse af renere teknologi er først at få overblik over sin egen produktion. Dernæst (evt. sideløbende med) kontakte et specialistfirma, der på basis af problemidentifikationen laver et skitseprojekt, der sidenhen danner grundlag for den teknisk/økonomiske vurdering af projektet.

Indsatsområderne, der behandles i de efterfølgende afsnit, er udvalgt på anbefaling af Per Møller (Instituttet for Produktudvikling), idet de hævdes at dække de mest gangse galvanotekniske områder.

8.1

8.1 Opsamling af spild.

Produktionsarealet forsynes med en eller flere sumpe.

- primær og sekundær sump.

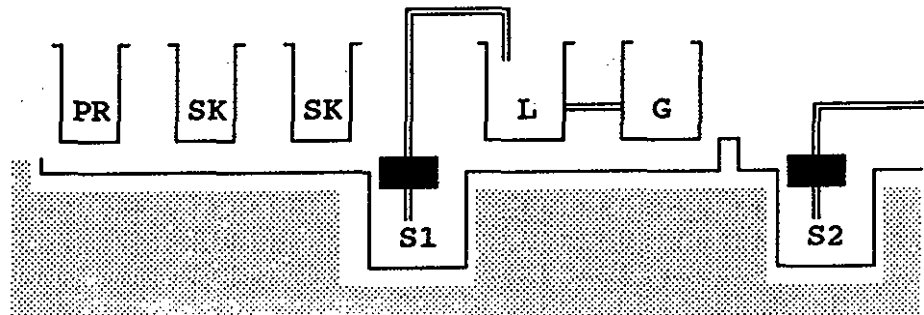
Alle processystemer bestående af et procesbad med tilhørende skyllekar skal placeres i en grav (eller evt. et indelukke, der bygges på fabriksgulvet) så tab af kemikalier kan opsamles. Sådanne primære opsamlingsenheder består derfor af et opsamlingsareal med hældning mod en tilgængelig sump, hvori der sidder en sumppumpe. Tabet pumpes til genvindingsenheden evt. via et bufferreservoir, hvor det vil være muligt at analysere og justere væskesammensætningen. For cyanholdige systemer må buffertanken være påkrævet, idet det skal være muligt at foretage en cyanidafgiftning i tilfælde af store udslip. Opsamlingsenheden bør have kapacitet til at kunne klare kollaps af det største proceskar. Tilsvarende betragtninger gælder kromatholdige systemer, idet en kromatreduktion skal være mulig i nødstilfælde.

- sure og basiske sumpe.

Hvis fabrikken arbejder med såvel sure som cyanidholdige alkaliske processer, bør der indføres to sekundære opsamlingsenheder, idet den ene enhed opsamler sure væsketab, mens den anden opsamler basiske udslip. Herved sikres, at der ikke dannes blåsyre, der er dødelig i ganske lav koncentration. Det almindelige skyllevand til renholdelse af fabrikken opsamles i den/de sekundære opsamlingsenhed(er). Iøvrigt bør eventuelle buffertanke forsynes med

udsugning eller placeres så afdunstning ikke er til fare for mennesker.

Figur 3. viser det generelle layout til opsamling af spild.



Figur 3.

PR ; Procesbad
SK ; Skyllekar
L ; Buffertank
G ; Genvindingsenhed
S1 ; Primær sump
S2 ; Sekundær sump

■ ; Pumpe

8.2

Punktudsugning ved balanceret ventilation.

8.2 Fjernelse af aerosoler.

Punktudsugning fra såvel procesbade som skyllebade vil i mange tilfælde være påkrævet. Undertiden vil udsugningsluften indeholde aerosoler, der må fjernes og genvindes, før den rensede luft sendes til atmosfæren.

Selve udsugningen bør laves som et balanceret indblæsnings- og udsugningssystem, idet det er væsentlig lettere at blæse end at suge. Den indblæste luft blæses derfor henover badoverfladen mod udsugningsspalten. Lufthastigheden bør være ca. 0.5 m/sec, idet denne hastighed sikrer en fornuftig udsugning. Udsugningsluften indeholder vanddamp og undertiden aerosoler, alt afhængig af badets sammensætning og drift.

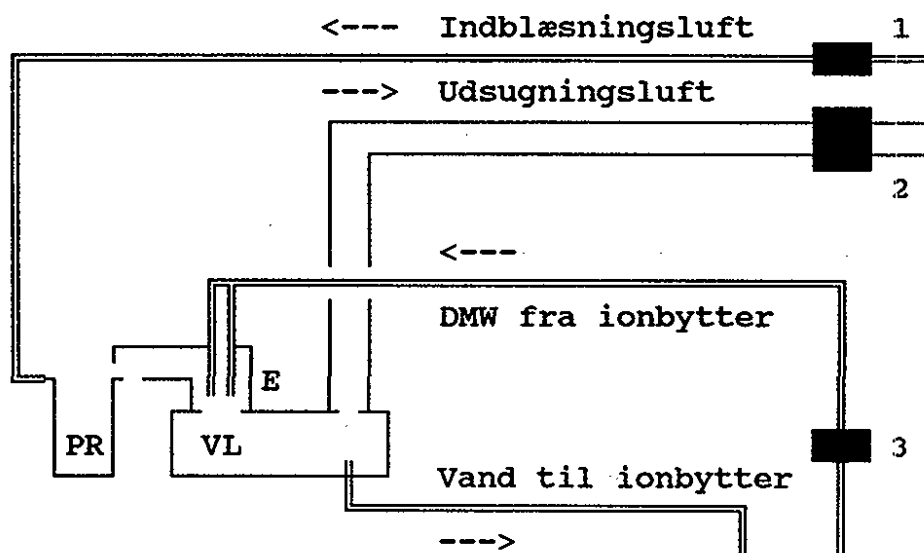
Fjernelse af aerosoler ved :

Er udsugningsluften aerosolfri, kan den ledes direkte til atmosfæren, idet vanddamp muligvis vil genkondensere som følge af lavere temperatur. Udsugningskanalerne må derfor altid forsynes med dræn fra kanalernes laveste punkter.

- adsorption
- absorption
- gasskrubning

Indeholder luften uønskede aerosoler må den renses før emission til atmosfæren. En sådan rensning kan gennemføres ved adsorption, absorption, gasskrubning og lignende. Hvilken

enhedsoperation, der skal vælges, afhænger af de aktuelle forhold. Vandkrævende enhedsoperationer vil dog altid kunne kobles parallelt med ionbyttersystemer til skyllevandsgenvinding (se afsnit 8.3), idet demineraliseret vand herfra bruges som vaskemedium. Figur 4. illustrerer en typisk punktudsugning, hvor aerosoler fjernes ved venturiskrubning.



Figur 4.

PR ; Procesbad
VL ; Vandtank
E ; Vandstrålepumpe

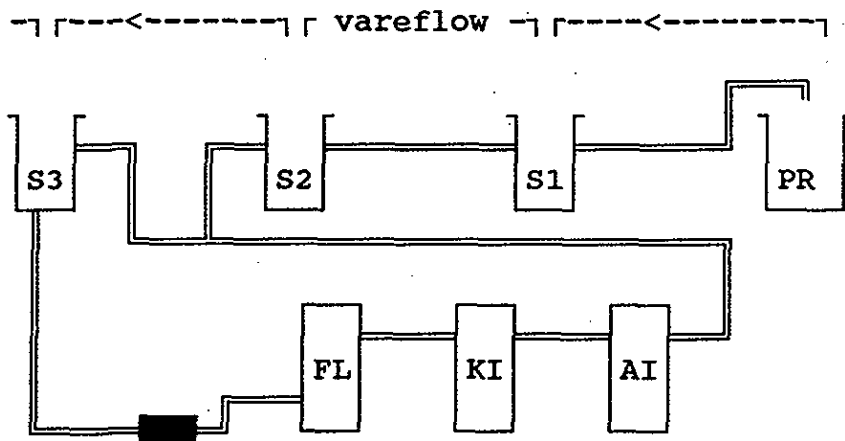
■ ; Pumpe el. blæser

- venturiskrubber

Figur 4. viser en mulig løsning på fjernelse af aerosoler. Indblæsningsventilatoren/kompressoren (1) sikrer, at der blæses luft hen over badoverfladen. Blæseren er sædvanligvis fælles for alle bade. Udsugningsventilatoren (2) suger fra badoverfladen via separationsenheden, der i det viste eksempel er en venturiskrubber, og emitterer til atmosfæren. Også udsugningsventilatoren kan være fælles for flere kar. Ved dimensionering af udsugningsventilatoren skal der tages højde for tryktabet over separationsenheden. Anvendes en venturiskrubber fås faktisk en trykstigning over skrubberen, idet vandtrykket (pumpe 3) omsættes til bevægelsesenergi i venturidysen E. Aerosoler og vanddamp blandes i ejektorkammeret med det demineraliserede vand, der således bringer aerosolerne tilbage på flydende form. Luften, der forlader venturiskrubberen, vil være mættet med vanddamp svarende til det demineraliserede vands temperatur. Det forurenede vand sendes til ionbytning og genbruges.

Rensning og
genvinding af
skyllevand ved
- ionbytning
- omvendt osmose

Skyllevandet i det sidste skyllekar holdes demineraliseret ved ionbytning, omvendt osmose eller lignende. Sædvanligvis anvendes ionbytning, idet ionbytterkonfiguration samt type af ionbyttermasse afhænger af den aktuelle proces. Figur 5. viser et typisk system til oprensning af skyllevandet.



Figur 5.

PR ; Procesbad
S1 ; Første skyllekar (20 % - 30 % af PR-konc.)
S2 ; Andet skyllekar (2 % - 3 % af PR-konc.)
S3 ; Demineraliseret vand
FL ; Filter
KI ; Kationbytter
AI ; Anionbytter
■ ; Pumpe

Figur 5. viser et udsnit af en eksisterende produktionslinie. Emnerne tænkes først behandlet i positionen mærket proces PR, idet en varestant fyldt med emner nedsænkes i dette kar. Efter endt overfladebehandling flyttes varestanten til skylning i skyl S1, skyl S2 og skyl S3. I sidste skyl (skyl S3) skylles der til ligevægt med demineraliseret vand. Den udslebte væskemængde herfra vil således ikke indeholde tungmetaller. Hvis kran plus låget på varestanten også skylles, elimineres stoftransporten ved stæk og sprøjt samt dryp ligeledes. Skyllevandet holdes demineraliseret ved passage gennem et ionbyttersystem, der består af en pumpe, et filter samt mindst to ionbyttersøjler alt afhængig af den aktuelle proces. Det demineraliserede skyllevand foreligger efter regenerering ved forhøjet tryk, hvilket muliggør såvel sprayskyl af varestanten som kontinuert skyl af kran og varestangslåget.

For at reducere belastningen på ionbyttersystemet sendes en lille vandmængde i modstrøm med varestangsretningen. Mængden balanceres så den svarer til den fra systemet fordampede vandmængde. Dette modstrømsflow sikrer en umiddelbar genvinding af de udslæbte kemikalier på sædvanligvis 90 - 95 %.

8.4

Et emne for design af specialudstyr.

8.4 Vedligeholdelse af procesbade.

Traditionelt betragter galvanobranchen procesbade som havende en begrænset levetid. Bade nedslides, som man siger. De brugte bade afhændes dernæst til Kommune Kemi. Dette er naturligvis miljømæssigt u hensigtsmæssigt, og i mange tilfælde driftsmæssigt unødvendigt.

Fænomenet 'badnedslidning' skyldes jo, at de implicerede bade løbende forurenes af stoffer, der er uønskede, samtidig med at kemien ændres som følge af drift.

I sagens natur kan der ikke gives generelle retningslinier for, hvorledes procesbade vedligeholdes, idet vedligehold, badtype og drift er meget tæt relateret. De senere kapitler giver opskrifter på vedligehold af udvalgte procesbade.

8.5

Genvinding af kemikalier ved
- modsstrømsskyl
- elektrolyse
- membranproces

8.5 Genvinding af kemikalier.

Enhedsoperationer til genvinding af kemikalier er ligeledes tæt knyttet til proces og drift. Imidlertid kan der skelnes mellem to former for genvindingsmetodik afhængig af 'kunden', der skal aftage de genvundne kemikalier.

Den bedste økonomi vil ligge i genvindingsenheder, der genvinder med intern recirkulation for øje. Her er kunden altså producenten selv. Typisk vil ionbyttere kunne regenereres, så eluatet med de tabte kemikalier kan anvendes til spædning i procesbadene. Aktuelle løsninger er her stærkt procesafhængige.

Hvis der genvindes med henblik på at få et salgbart biprodukt, vil genvindingsenheden typisk være en elektrolysecelle, hvor metalioner kan elektrolyseres til frit metal og sælges som skrot.

9.

9. Forzinkning.

Der findes adskillige forskellige zinkholdige baddtyper, der anvendes til forzinkning. Det drejer sig om såvel cyanfri- som cyanholdige

alkaliske bade samt sure zinkbade, hvor pH varierer i betragtelig grad. Det er ikke muligt at gennemgå alle badtyper detaljeret og ej heller nødvendigt, idet de svagt sure bade og de stærkt basiske cyanholdige bade udgør de processer, der helt dominerer den industrielle anvendelse.

9.1

9.1 Opsamling af spild.

Der henvises til afsnit 8.1.

9.2

9.2 Fjernelse af aerosoler.

Punktudsugning er tilstrækkelig for sure bade.

De sure zinkbade danner ikke farlige aerosoler. Hvis processen kører varmt, vil der ske en pæn vandfordampning, der fjernes ved punktudsugning. En egentlig separationsenhed er ikke nødvendig, hvis udsugningssystemet ellers designes korrekt med hensyn til dræn af kondenseret vand.

Punktudsugning med vask af luft i tynd natronlud anbefales.

De cyanidholdige bade afgiver giftige aerosoler i forskellig mængde, alt afhængig af strømdybte og skumdannelse. Aerosolerne vil typisk indeholde NaOH og cyanider. Hovedparten af aerosolerne vil fanges i kondensatet, men undertiden vil det dog være nødvendigt at installere et filter eller en gasskrubber for at fjerne den giftige cyanid. Gasskrubberen kobles parallelt med regenereringsenheden, idet vaskevandet holdes rent i regenereringsenheden og genbruges. I svære tilfælde må der vaskes med en tynd natriumhydroxidopløsning (0.03 %).

9.3

9.3 Oprensning af skyllevand.

9.3.1

9.3.1 Surt zink.

Zink fra surt skyllevand opfanges på en sur kationbytter.

Genvinding af udslåbte kemikalier maksimeres med modstrømsskyl

De udslåbte zinkioner findes som regel som kationer (Zn^{++}), idet klorholdige bade dog indeholder anionkomplekset $Zn(Cl)_4^{--}$. Dette kompleks er stærkt pH afhængigt, og dissocierer med stigende pH. Hvis vandet i det sidste skyllekar holdes demineraliseret ved kraftig væskecirkulation gennem en kationbytter efterfulgt af en anionbytter, vil zink foreligge som Zn^{++} , idet pH vil nærme sig neutral. Zinken vil derfor bindes i kationbytteren. Syreresterne, der bindes i anionbytteren, er klorider (svagt sure bade) eller sulfater (stærkt sure bade).

Ionbyttersystemet til de kloridholdige skyllebade (svag sur zink) regenereres med saltsyre, hvorved zinken kompleksbindes som $Zn(Cl)_4^{--}$. Andre kationer forbliver positivt ladede. Dette eluat sendes gennem anionbytteren, hvor de

negativladede zinkkomplekser ionbyttes, idet anionbytteren vil findes på kloridform som følge af vandoprensningen. Sidenhen regenereres anionbytteren med vand, hvorved zinkkomplekset spaltes. Dette eluat kan sendes tilbage til procesbadet eller videreforbejdes i andre typer genvindingsenheder.

For sulfatholdige bade gælder, at kationbytteren regenereres med svovlsyre, idet det herved fremkomne eluat sendes til genvinding. Anionbytteren regenereres med lud, og eluatet, der hovedsageligt er en natriumsulfatopløsning, sendes til neutralisation og udledes. Eluatet kan eventuelt også oparbejdes til natriumhydroxid og svovlsyre, hvis det er økonomisk rentabelt. Vandet kan naturligvis genvindes med omvendt osmose.

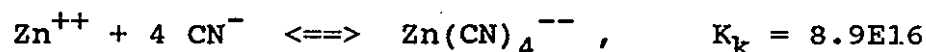
9.3.2

Cyanidisk zink opfanges på en svag basisk anionbytter.

Frie cyanidioner fanges på en stærk basisk anionbytter.

9.3.2 Cyan zink.

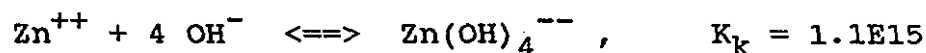
Udslæbet fra cyanidholdige zinkbade indeholder foruden cyanider også zink og natriumhydroxid. Cyanid er en stærk kompleksdanner og binder derfor zinken i zinkcyanidkomplekser i henhold til følgende reaktion :



hvor K_k er reaktionens kompleksitetskonstant. Så længe cyanid er i overskud vil den viste reaktion være skubbet helt til højre. Reaktionen er dog inddirekte pH afhængig, idet cyanidkoncentrationen vil falde som følge af blåsyreafdampning i tilfælde af en pH sænkning. Følgende ligevægt vil indtræde :

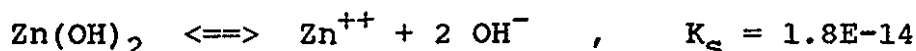


hvor forskydning mod højre tager fart med pH lavere end 9.4. Blåsyren, HCN, er fuld opløselig i vand, men vil uddrives, hvis der anvendes luftgennemblæsning. Partialtrykket af blåsyren er 0.81 atm. ved 25 °C. Eventuelle frie zinkioner vil straks bindes i hydroxidkomplekser under forudsætning af, at procesvæsken er tilstrækkelig basisk, idet også hydroxid optræder som kompleksdanner. Reaktionen er som følger :



hvor K_k er denne reaktions kompleksitetskonstant. Også denne reaktion vil være skubbet til helt til højre så længe opløsningen er basisk nok. Denne reaktion er direkte pH afhængig, dels på grund af OH^{-} koncentrationen, men også på grund af bundfældning af zinkhydroxidslam.

Denne reaktion finder sted således :



hvor K_s viser, at bundfældning begynder ved ganske lave koncentrationer af frit zink. Antages systemet at være i ligevægt, kan det beregnes, at bundfældning starter omkring pH = 9.5. Sænkes pH under 7 går bundfaldet igen i opløsning. Bundfald eksisterer ikke, hvis pH er stærkt basisk.

Den begrænsende mekanisme i dette reaktions-system vil øjensynligt være henfaldstiden af zinkkomplekserne, hvoraf specielt dekomponering af zinkcyanid er interessant. Det viser sig i praksis, at zinkcyaniddekomponering er en særdeles langsom proces.

Mængden af skyllevand beregnes efter en fortyndingsfaktor.

I traditionelle gennemstrømningsskyl anvendes en skyllevandsmængde svarende til en fortynding på en faktor 200 til 1000. En sådan fortynding vil give et pH på ca. 9 - 10, hvilket bevirker, at hverken afdunstning af blåsyre eller zinkhydroxidbundfald vil forekomme indenfor virksomhedens mure. Bundfald samt blåsyreafgivelse vil først finde sted, når pH falder yderligere, hvilket sker ved fortsat fortynding.

I et cirkulerende skyllesystem af typen, der er beskrevet i afsnit 8.3 er fortyndingsfaktoren typisk en faktor 10000 eller større. Det vil sige, at pH falder til omkring 8, hvilket muliggør såvel blåsyreafdunstning som zinkhydroxidbundfald. Imidlertid udgør afgasning af blåsyre ikke nogen risiko, idet fortyndingen bevirker, at selv om den totale cyanidmængde skulle afgives som hydrogencyanid så vil koncentrationen maksimalt blive 0.05 ppm i gasfasen under forudsætning af, at punktudsugningen er fornuftigt designet. Skyllevand fra et højcyanidisk zinkskyl er sammensat så zinkcyanidkomplekset sikrer, at ca. 2/3 af det totale cyanidindhold er kompleksbundet. I værste fald bør koncentrationen af frit cyanbrinte i udsugningsluften ikke kunne overskride 0.05 ppm og vil sædvanligvis være omkring 0.01 ppm, hvis ligevægtene når at indtræde

Et skyllesystem, der er bygget efter konceptet skitseret i afsnit 8.3, sikrer imidlertid, at denne ligevægt ikke indtræder, idet zinkcyanidkomplekserne løbende fjernes i en svag basisk anionbytter. Figur 5. skal således udbygges med en svag basisk anionbytter, der indsættes mellem filtret og kationbytteren. Forsøg hos IPU har demonstreret, at det er muligt at fange de zinkholdige kompleksforbindelser i den svagt basiske anionbytter, natrium + zinkioner i ligevægt med komplekserne (størrelse 0.01 ppm)

fanges i kationbytteren, mens en stærkt basisk anionbytter virker som 'politifilter', hvor eventuelle undslupne cyanidioner genfanges.

Eluatet fra anionbytterne kan anvendes til spødning.

Regenerering af anionbytterne foretages ved at eluere den stærkt basiske og den svagt basiske anionbytter i serie, idet der anvendes en natriumhydroxidopløsning, der efter passage af den sidste anionbytter i sammensætning svarer til et fortyndet procesbad. Eluatet bruges derfor til spødning i cyanzinkbadet.

Den stærkt sure kationbytter regenereres med svovlsyre, der under regenerering omdannes til en natriumsulfatopløsning med spor af zink. Opløsningen kan genoparbejdes eller sendes til neutralisation og bortledes.

9.4

9.4 Vedligeholdelse af procesbade.

9.4.1

9.4.1 Surt zink.

Særlige tiltag er unødvendige.

Vedligehold af sure zinkbade er relativt problemfrit, idet badene er zinkforbrugende. Badene behøver ikke udskiftning eller særligt vedligehold.

9.4.2

9.4.2 Cyan zink.

Karbonater kan udfryses.

Vedligehold af cyanzinkbade er ligeledes ukompliceret. Det må dog forventes, at der under drift dannes karbonater, der resulterer i et mindsket strømudbytte. Sådanne karbonater kan fjernes ved køling af badet efterfulgt af en filtrering, idet natriumcarbonat udfældes som bundfald. Vedligeholdelsesenheder af nævnte type er kommercielt tilgængelige. Badene kan altså vedligeholdes og behøver ikke udskiftning.

9.4.3

9.4.3 Saltsyrebejdse.

Zink kan fjernes fra saltsyrebejdser ved ionbytning.

Saltsyrebejdser anvendes som aktivering i forbehandlingen før zinkplettering. Som sådan burde den ikke indeholde zink, men i praksis vil zinken alligevel opbygge, idet zink på kontakter og ophæng vil genopløses i saltsyrebejdsen (fast udsløb). Sidenhen udslæbes zinken til det åbne skyl og ender i omgivelserne som

Badet vedligeholdes ved at cirkulere en delstrøm gennem en anionbytter, hvor zinken selektivt bindes som zinkkloridkomplekser. Når anionbytteren med zinkklorid er mættet, skal den regenereres. Hertil anvendes vand, idet eluatet indeholdende zink normalt ikke genvindes, men sendes til neutralisering og

fældning (zinkhydroxid). Zinken vil dog kunne genvindes elektrolytisk om nødvendigt (se afsnit 9.5.1).

9.4.4

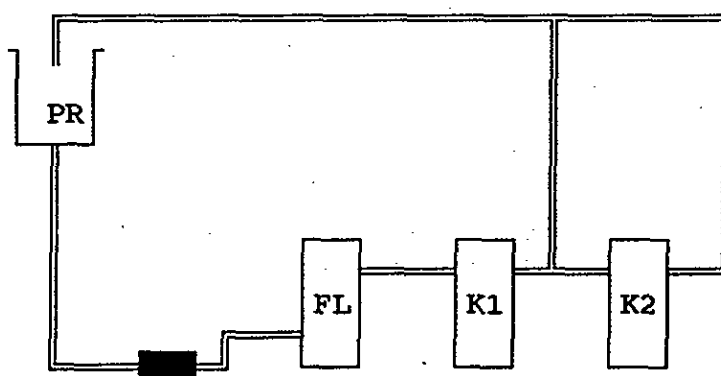
9.4.4 Kromateringsbade.

Kromateringsbade kan vedligeholdes ved balanceret ionbytning.

Forzinkede emner efterbehandles tit ved kromatering, sædvanligvis for at øge korrosionsbestandigheden men undertiden også for at ændre overfladens farve.

Kromateringsbadene består hovedsageligt af kromater samt forskellige anioner så som sulfater, chlorider og lignende. Badenes levetid er traditionelt proportional med det areal der behandles, hvis der ikke installeres en badvedligeholdelsesenhed. Badene forgiftes under drift, idet der under selve processen opløses jern og zink under samtidig reduktion af seksgyldigt krom. Der forbruges brintioner, hvorfor en løbende pH justering af badet er nødvendigt.

IPU har udviklet et system til vedligehold af kromateringsbade. Princippet bygger på styret ionbytning og fremgår af figur 6.



Figur 6.

PR ; Kromateringsbad

FL ; Filter

K1 ; Kationbytter (Na^+ -form)

K2 ; Kationbytter (H^+ -form)

■ ; Pumpe

Systemet består af en passende kationbytter på Na^+ -form efterfulgt af en stærk sur kationbytter på H^+ -form. Badet pumpes kontinuert gennem K1, hvorved de forurenende kationer Zn^{++} , Cr^{+++} samt Fe^{+++} fjernes. Disse ioner erstattes af den ækvivalente mængde Na^+ -ioner, hvilket

bevirker at pH holdes konstant i relation til ionbytningen. Da selve driften imidlertid bevirker en pH stigning, sendes en sidestrøm af badet gennem K2, hvorved natriumionerne udskiftes med brintioner. Herved falder pH. Sidestrømmen styres, så badets pH holdes konstant. Når den tungmetalholdige ionbytter er mættet regenereres den med syre og kommer på H^+ -form. K2 vil nu være på Na^+ -form som følge af tidligere pH justeringer. K1 og K2 køres derfor i svingoperation. Det tungmetalholdige eluat vil ikke på rentabel vis kunne oparbejdes af den enkelte producent og må derfor bortskaffes via Kommune Kemi. Teknisk vil det dog være muligt at genvinde kemikalierne, hvis det er påkrævet.

Systemet har været prøvekørt hos IPU og fungerer fint. Der er blevet kromateret emner i bade vedligeholdet efter dette princip. Resultaterne i salttågetest har vist, at kvaliteten af belægningerne er fuldt på højde med (og sandsynligvis bedre end) tilsvarende belægninger udført på nye kromateringsbade. Som kuriosum kan det oplyses, at resultaterne er 70 % bedre end kravene i den tyske bilindustri.

9.4.5

Alkaliske affedtere kan vedligeholdes ved mikro- eller ultrafiltrering.

9.4.5 Alkaliske affedtere.

Betydningen af en perfekt forbehandling kan ikke fremhæves tydeligt nok, idet såvel vedhæftning som udseende af slutproduktets overflade på altafgørende måde er et resultat af rense- og aktiveringsprocesserne udført under forbehandlingen.

Affedtningsprocesserne, der anvendes i forbindelse med forzinkning, adskiller sig ikke fra andre forbehandlingsprocesser, hvilket medfører, at den efterfølgende beskrivelse er generel.

Snavs, fedt og olie fjernes fra ræmmerne for at opnå en ensartet fordeling af procesvæskerne på metaloverfladen, hvilket sikrer, at senere behandling bliver så effektiv som mulig. Affedtningen sker i flere trin, idet emnerne først renses med lud, hvorefter de gennemgår en elektrolytisk slutaffedtning i et alkalisk medium.

Ved ludkogning hydrolyseres fedt og delvis olie under dannelse af carboxylsyresalte (såbe) og glycerol. Begge komponenter går i opløsning i luden, hvilket bevirker, at luden faktisk forbruges. Ydermere afvaskes olie ved væskebevægelse, hvilket resulterer i, at en oliefilm dannes på væskeoverfladen. En del af olien emulgeres i opløsningen på grund af tilsatte detergenter. Ludkogerens er alkalisk, arbejder

varmt og indeholder ofte stoffer (builders) så som pyrofosfater, silikater, polyfosfater samt natriumhydroxid. Generelt forbedres affedtningen med stigende temperatur, stigende pH samt øget opløsningskoncentration.

Elektrolytisk affedtning opdeles i to operationer, nemlig katodisk- og anodisk affedtning. Rensemekanismen ved denne form for affedtning er kemisk/mekanisk, idet overfladen 'skrubbes' af de ved elektroderne udviklede gasarter (brint hhv. ilt) dannet ved spaltning af vand. Katodisk affedtning er dobbelt så effektiv som anodisk affedtning, idet der volumenmæssigt dannes dobbelt så meget gas ved katoden (brint) som ved anoden (ilt). Imidlertid kan katodisk affedtning ikke altid anvendes, idet den udviklede brint i nogen grad reagerer med metallet, hvilket i f.eks. hårdet stål kan give anledning til passivering og/eller brintskørhed. Effektiviteten af affedtningen kan øges ved øget strømstyrke, øget temperatur samt øget koncentration af opløsningen.

Hvis der generelt forarbejdes meget olierede emner, kan det være en fordel at vedligeholde specielt kogeaffedterne, dels fordi disse så ikke skal udskiftes og dels fordi oliebelastningen på resten af linien mindskes. Herved opnås også en længere levetid af elaffedterne. En ultrafiltrering vil være i stand til at fjerne oliepartikler ned til 5-10 μ 's størrelse. Koncentratet vil være en brandbar blanding af olie og vand i samme mængdeforhold.

Ved meget store oliemængder kan en ultrafiltrering blive påkrævet, hvis metalhydroxidmængden bliver kraftigt reduceret på grund af andre renere teknologi tiltag. Metalhydroxid absorberer nemlig olien, der så fjernes med filterkagen. Ved stor oliebelastning kan filtrering blive vanskelig eller umuliggjort.

9.5

9.5 Genvinding af kemikalier.

9.5.1

9.5.1 Surt zink.

Eluatet kan anvendes til spødning.

Undertiden kan ionbyttereluatet bruges direkte til spødning af zinkbadet. I andre tilfælde fremkommer eluater bestående af en svovlsur zinksulfat-opløsning, en saltsur zinkklorid-opløsning eller en basisk natriumhydroxid/natriumsulfat blanding.

Frit zink kan udvindes ved elektrolyse.

Zinken kan elektrolyseres ud af de sure bade som frit zink ved moderat pH, idet der dog muligvis vil udvikles klor ved elektrolyse på det saltsure bad. Dette kan forhindres ved at indsætte en kationmembran mellem opløsning og

katoden, idet katoderummet fyldes med svovlsyre. Zinken vandrer således fra den saltsyreholdige opløsning gennem svovlsyren og udfældes på katoden. Zinkionerne erstattes af brintioner, hvorved saltsyren regenereres og kan genbruges til eluering. Analogt regenereres svovlsyren, hvis der elektrolyseres på den svovlsure zinksulfat-opløsning.

Restindholdet af zink efter elektrolyse vil være i niveauet omkring 100 ppm, hvilket klart overskrider udledningsgrænserne. Den sidste zinkrest kan midlertidig fældes som hydroxid ved en pH justering til ca. 8-9. Efter at bundfaldet har sat sig, kan den klarede væske udledes, eftersom zinkindholdet heri vil være omkring 1-2 ppm. Bundfaldet forbliver i elektrolysecellen, idet det vil gå i opløsning i forbindelse med den næste elektrolyse.

Den basiske natriumsulfatopløsning kan separeres i natriumhydroxid og svovlsyre under anvendelse af elektrodialyse. Hvorvidt økonomien heri retfærdiggør denne genvinding, vides ikke.

9.5.2

Frit zink kan udvindes ved elektrolyse.

Cyaniden destrueres ved anoden, idet der dannes cyanat, som senere henfalder til CO₂ og NH₃.

9.5.2 Cyan zink.

Det cyanidholdige ionbyttereluat kan direkte anvendes til spødning af badene. Det er dog også muligt at genvinde zinken elektrolytisk. IPU har tidligere vist, at zink kan udfældes af en sådan blanding, idet zinkrestindholdet ligger omkring 100 ppm. Den samme forsøgsserie afslørede, at cyaniden afgiftes ved anoden, idet cyaniden oxideres til cyanat, der ved tilsætning af syre hydrolyseres til kuldioxid og ammoniak. Cyanidkoncentrationen efter elektrolyse vil være omkring 130 ppm, hvilket kræver, at elektrolyseremanensen skal afgiftes med hypochlorit (eller evt. brintperoxid) før udledning.

Foruden det cyanidholdige eluat vil der fremkomme en svovlsur natriumsulfatopløsning med spor af zink. Denne opløsning kan igen skilles i natriumhydroxid og svovlsyre under anvendelse af elektrodialyse. Spor af zink vil følge natriumionerne, hvorved zinken forbliver opløst som zinkkationer og ikke generer genanvendelse af luden evt. til eluering af anionbytterne. Den genvundne syre kan ligeledes genbruges.

10.

10. Forkromning og fornikling.

I forbindelse med en forkromning vil det sædvanligvis være nødvendigt at lade emnerne

gennemgå flere delprocesser, der har til formål at øge vedhæftning, spartle overfladen, øge korrosionsbestandigheden og lignende. En typisk produktionsproces til forkromning af jern- eller messingemner omfatter forbehandling (herunder affedtning og aktivering), forkobring for at sikre vedhæftning, duplex nikkel for at opnå en maksimal korrosionsbeskyttelse samt endelig glansforkromning, der giver emnerne det attraktive udseende.

10.1

10.1 Opsamling af spild.

De enkelte delprocesser indeholder elementerne: proceskar - skyl. Opkoblingen i figur 3. bør anvendes på hver enkelt metalspecifikke delproces. Den detaljerede beskrivelse fremgår af afsnit 8.1.

For cyankobberprocessen er egen opsamlingsenhed påkrævet, idet der er en potentiel risiko for udvikling af blåsyre, hvis cyanholdigt spild blandes med andet spild.

10.2

10.2 Fjernelse af aerosoler.

10.2.1

10.2.1 Krom - generelt.

Aerosoler kan fjernes ved gasskrubning.

De fleste krombade er kendetegnet ved et lavt strømudbytte med deraf følgende kraftig udvikling af ilt og brint (inert elektroder). Denne gasudvikling fører til dannelse af ret store mængder aerosoler på grund af, at kromsyren har en høj viskositet.

Den kraftige aerosoldannelse har været kendt i årevis og løses traditionelt ved tilsætning af fluortensider til badet. Tensiderne danner et skumtæppe ovenpå badets væskeoverflade, hvori aerosolerne fanges og genvindes. Små aerosolmængder må dog forventes at undslippe skumtæppet. Sådanne aerosoler vil genkondensere i udsugningskanalerne, hvorfra kondensatet kan drænes tilbage til badet.

Skulle slippet til omgivelserne stadig have en uacceptabel størrelse, kan udsugningsluften skrubbes som angivet i afsnit 8.2, fig 4.

10.2.2

10.2.2 Nikkel - generelt.

Punktudsugning er normalt tilstrækkeligt.

Aerosoldannelse fra nikkelbade finder sted som følge af luftomrøring. Mængden er sædvanligvis beskeden, men kan dog udgøre et problem ved processer med forhøjet driftstemperatur. Gasudvikling ved elektroderne finder ikke sted, idet strømudbyttet ligger omkring 100 pct.

De undslupne aerosoler genkondenserer i udsugningskanalen, hvorfra de kan drænes. Om ønsket, kan også sådanne aerosoler fjernes ved skrubning (8.2, fig 4).

Alternativt kan luftomrøring erstattes af varestangsbevægelse, hvorved årsagen til aerosoldannelse falder bort.

10.2.3

Punktudsugning med luftvask i tynd natronlud anbefales.

10.2.3 Cyan kobber

Cyanidiske kobberbade har typisk et strømudbytte på 40 - 70 pct, hvilket bevirker, at gasudvikling finder sted. Der er altså mulighed for aerosoldannelse. I praksis er aerosoldannelsen dog yderst beskeden, hvorfor der ikke synes at være basis for særlige foranstaltninger. Den manglende aerosoldannelse hænger sammen med badets anvendelse som 'strike', idet procestiden (opholdstiden i badet) er lille.

Er foranstaltninger påkrævet kan udsugningsluften skrubbes. (Se iøvrigt cyanzink, afs. 9.2).

10.3

10.3 Oprensning af skyllevand.

10.3.1

10.3.1 Krom - generelt.

Skyllevand kan genvindes ved ionbytning.

Trivalent krom fanges i kationbytteren, mens kromat fanges i anionbytteren.

Det i figur 5, afsnit 8.3 viste ionbytningslayout kan anvendes til oprensning af kromholdigt skyllevand. Undertiden indsættes tre spareskyl i skyllesekvensen. Krom kan forekomme som kationen (Cr^{3+}) eller som anionen (CrO_4^{--}), alt afhængig af procesforholdene. Det er af vital betydning, at kroms iltningstrin vælges og fastholdes, idet valensen er afgørende for, i hvilken ionbytter kromen fanges. Hovedparten af kromen findes normalt som kromat (CrO_4^{--}).

Kromskyllesystemet inkluderer normalt karret med demineraliseret vand, cirkulationspumpe, et mekaniske filter, kulfilter samt ionbyttersøjlerne (kation + anion). Ved normal drift holdes vandet i DMW-karret helt rent ved at cirkulere 5-10 m³/time gennem karret. Vandet pumpes fra skyllekarret via filtrene og gennem ionbyttersøjlerne for derefter at blive genintroduceret i DMW-karret som sprayskyl.

Fordampningen fra systemet udlignes ved diskontinuert at tilsætte en lille vandmængde som spray til det sidste spareskyl (S3). Vandet løber via karrets overløb ind i spareskyl S2 og videre til spareskyl S1, der sikres mod overløb via et overløbsrør med udløb i kromsystemets lukkede drænsystem. Niveauet i krombadet holdes med en trykluftdrevet

niveaupumpe ved pumpning af væske fra spareskyl S1 og til badet. Hvis fordampningen fra krombadet er for lav, kan den øges ved vacuuminddampning.

Efter en vis driftstid er anionbytteren mættet med kromationer, hvorved ledningsevnen af det recirkulerende vand stiger. Ionbyttersystemet giver alarm og regenereres. Kationbytteren forventes først mættet efter lang tids drift, idet kationbelastningen er meget lav, da kromatens modioner er H^+ -ioner samt forurenninger så som Cr^{3+} og lignende. Eluatet fra regenerering af kationbytteren må på grund af det tregyldige krom ikke sendes direkte i kloaken. Eluatet vil kunne oparbejdes til kromsyre om nødvendigt (se 10.5.1), men økonomien heri vil øjensynligt være dårlig.

10.3.2

Udslæbt nikkel opsamles ved kationbytning.

10.3.2 Nikkel - generelt.

Nikkelskyllesystemet omfatter karret med demineraliseret vand, cirkulationspumpe, et mekanisk filter, et kulfilter samt to ionbyttersøjler. Ved normal drift holdes vandet i DMW-karret helt rent (mindre end 1 ppm tungmetal) ved at cirkulere 5-10 m³/time gennem karret. Vandet pumpes fra skyllekarret med pumpen via filtrene og gennem ionbyttersøjlerne for derefter at blive genintroduceret i karret med demineraliseret vand i form af et sprayskyl. Proceslayout følger i store træk figur 5.

Fordampningen fra systemet udlignes ved diskontinuert at tilsætte nogle få liter vand pr. varestang som spray til spareskyl S2. Vandet løber via karrets overløb ind i spareskyl S1, der sikres mod overløb via overløbsrøret, der munder ud i nikkelsystemets lukkede drænsystem. Makeup væske til glansnikkelpositionerne pumpes fra det mest koncentrede spareskyl og til procesbadet ved hjælp af en trykluftdrevet niveaupumpe. Vandtilsætning til halvglansnikkelpositionerne klares direkte ved spædning med osmosevand eller lignende.

Efter en vis driftstid er ionbyttersøjlerne mættet med ioner, hvorved ledningsevnen af det recirkulerende vand stiger. Ionbyttersystemet giver alarm og regenereres. Kationbytteren er stort set mættet med nikkelioner, mens anionbytteren indeholder syrerester så som klorid, sulfat samt borat. Anionbytterens indhold er harmløst set fra en miljøsynsvinkel og sendes derfor i kloaken efter neutralisation.

Cyanidkomplekser
opsamles i svag
basisk anionbytter

Frie cyanider
fanges på en
stærk basisk
anionbytter.

Cyankobber skyllesystemet består af et skyllekar med demineraliseret vand, en cirkulationspumpe, to filtre, samt tre ionbyttersøjler (svagt basisk anionbytter, stærk sur kationbytter og stærk basisk anionbytter). Figur 5 er således udbygget med en ionbyttersøjle. Ved normal drift cirkuleres vandet gennem DMW-karret, idet cirkulationspumpen pumper fra karret og via det mekaniske filter, gennem kulfiltret, gennem ionbyttersøjlerne og tilbage til DMW-karret, hvor vandet permanent doseres i form af spray, idet trykket haves som følge af cirkulationen. Cirkulationsflowet er 5-10 m³/time, hvilket afstedkommer, at totalindholdet af ioner i vandet er omkring 1 ppm.

For at styre systemets fordampning doseres demineraliseret vand til spareskyl S2, hvorfra det via et overløb flyder til spareskyl S1. Dette kar kan ikke overfyldes, idet et overløb sikrer at niveauet holdes. Overløbet er forbundet til skyllesystemets lukkede drænsystem, hvorfra det pumpes gennem ionbytterne. Normalt skal der ikke flyde væske gennem overløbet på kar S1. Niveauet i procesbadet holdes med en trykluftdrevet niveaupumpe ved at pumpe 10-50 liter væske/time tilbage til badet. Hvis fordampningen fra cyankobberbadet er for lav, kan den øges ved vacuuminddampning. Vandmængden, der skal doseres til spareskyl S2, skal modsvare fordampningen i cyankobberbadet (10-50 liter vand/timer). Vandmængden doseres diskontinuert, idet kranstyringen aktiverer magnetventilen på vandtilgangen til spareskyl S2.

Efter en vis driftstid er ionbytterne mættet med ioner og skal regenereres. Kationbytteren vil hovedsagelig indeholde natrium og kalium. Øjensynligt findes også kobberioner omend i små koncentrationer, idet der kemisk eksisterer diverse ligevægte mellem kobberioner og kompleksbundet kobber. Det næsten tungmetalfri kationeluat må ikke sendes direkte i kloaken. Hvis det er påkrævet, kan kobberet fjernes elektrolytisk til under 1 ppm, hvorefter det kobberfri eluat kan udledes efter neutralisation.

Det kompleksbundne kobbercyanid ($\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$) bindes til ionbyttemassen i den svagt basiske anionbytter. Kun en beskedne mængde af kobbercyanidkomplekset vil slippe igennem til den stærkt basiske anionbytter, hvor den til gengæld bindes meget hårdt. Kobbertatratkomplekset vil opfanges i den svagt basiske anionbytter så længe ionbyttermassen ikke er mættet med $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. Andre anioner så som bikarbonat o.l. vil sætte sig i den stærkt basiske anionbytter.

Eluatet recirkuleres til procesbadet.

Anionbytterne bør regenereres i serie, idet luden introduceres i den stærkt basiske bytter, og eluatet herfra sendes gennem den svagt basiske bytter. Dette eluat kan genbruges til spødning af cyankobberbadet.

Seriel regenerering af anionbytterne er mulig

Undertiden er seriel regenerering ikke mulig på grund af ionbytterudstyrets udformning. Anionbytterne regenereres da hver for sig, idet eluatet fra den svagt basiske anionbytter vil indeholde den alt overvejende mængde af kobberkomplekserne. Eluatet pumpes derfor tilbage til cyankobberbadet efterhånden som kemikalietilsætning er påkrævet.

Eluatet fra den stærkt basiske anionbytter sendes fra ionbytteren til et eluatreservoir. Efter hver regenerering analyseres eluatet for cyanid. Såfremt dette skulle forekomme, afgiftes cyaniden ved at tilsætte natriumhypoklorit (NaOCl) eller brintperoxid (H_2O_2), hvorefter blandingen ledes til kloaken. Blandingen vil være på natriumhydroxidbasis og indeholde carbonater, bicarbonater samt tatratrester.

10.4

10.4 Vedligeholdelse af procesbade.

10.4.1

10.4.1 Glanskrom.

Badet vedligeholdes ved fældning af urenhederne.

De forniklede emner pålægges som sidste proces et lag glanskrom for at opnå det ønskede produktudseende. Processen finder sted i krombadet, der hovedsagelig består af kromsyre. Det er dog påkrævet, at trivalent krom samt diverse katalysatorer (SO_4^{--} , F^- , mfl.) også er til stede i badet omend i små mængder. De forniklede emner kobles katodisk, og der udfældes af elektrolytisk vej et tyndt lag krom ($0.3-1 \mu$) på nikkeloverfladen. Kromudfældningen udføres ved to forskellige strømstyrker, idet processen udmærker sig ved at give en dårlig materiale fordeling. Først påtrykkes emnerne en strømstyrke på 25 A/dm^2 for at sikre, at kromen udfældes overalt. Strømstyrken sænkes derefter til omkring 11 A/dm^2 for at fuldføre forkromningsprocessen. Katodeeffektiviteten er omkring 12 %, men varierer stærkt med faktorer så som badkoncentration, strømtæthed, temperatur og badsammensætning. Generelt falder effektiviteten med stigende koncentration, stigende temperatur samt stigende koncentration af trivalent krom, jern og nikkel. Effektiviteten stiger med øget strømtæthed.

Badet opereres ved 38° C og med et pH omkring 0. Som anode anvendes en tin-bly legering (4 % tin), der er uopløselig i kromsyren. Dette medfører, at kromforbruget skal balanceres ved

tilsætning af mere kromsyre. Anoden tjener to formål, idet den foruden at virke som positiv elektrode også hjælper til at opretholde en tilfredsstillende balance af trivalent krom (2-5 g/l). Badet er således i stor udstrækning selvregulerende. Anoden kan dog forvitre ved drift under dannelse af meget tykke oxidlag, hvorved badets effektivitet falder. Anoden skal derfor kunne fjernes og renses evt. ved behandling med en blanding af NaOH og Rochellesalt. (100 g/l NaOH og 100 g/l Rochellesalt ved 20° C.).

Badet slides under drift, idet opløst materiale fra nedfaldne emner (eks. nikkel, kobber, jern, mv.) forgifter badet. En del af badet kasseres derfor, hvorefter det genfyldes med demineraliseret vand og justeres mht Cr^{3+} , SO_4^{2-} og CrO_3 . Ligeledes kan det trivalente kromindhold blive for højt, hvilket medfører mangelfuld dækkeevne. Det trivalente kromindhold kan sænkes ved at mindske katodearealet eller øge anodearealet. Sluttelig skal det nævnes, at badet er meget følsomt for klorid, hvorfor dette udfældes som sølvklorid i tilfælde af forgiftning.

10.4.2

Badet kan renses ved filtrering gennem aktivt kul

10.4.2 Duplex nikkel

Selve processen består i elektrolytisk at pålægge to lag nikkel, hvoraf det inderste er halvglansnikkel, mens det yderste er glansnikkel. Den svovlfattige halvglansnikkel har en søjlestruktur og er mere ædel end den laminære svovlrige glansnikkel. Tilsammen danner de to nikkellag en helt tæt og porefri overfladebelægning, hvilket sikrer at basismetaller beskyttes. Ydermere virker glansnikkellaget, som offeranode overfor halvglanslaget i tilfælde af korrosion. Lagtykkelsen af halvglansnikken er som oftest mellem 50% og 70% af den totale belægningstykkelse.

Under plettering kobles emnerne katodisk. Som anode anvendes små stykker af kemisk rent nikkel (nikkel rounds) eller svovllegeret nikkel, der anbringes i badet i anodeposer, der holdes på plads i titankurve. Anodeposerne må renses fra tid til anden ved skylning i eksempelvis et af spareskylle. Ved brug af nikkel som anodemateriale balanceres nikkelforbruget i stor udstrækning automatisk. Badenes sammensætning er i store træk ens, da de begge består af en opløsning af nikkelsulfat, nikkelklorid samt borsyre. Forskellen mellem badene ligger i additiverne, idet indholdet af svovl i halvglansnikkelbadet er lavere end svovlindholdet i glansnikkelbadet. Foruden det svovlholdige additiv (sakkarin) tilsættes undertiden også formaldehyd. Fælles for begge

nikkelprocesser er, at de organiske additiver nedbrydes og ender i uønskede stoffer, der virker som gift på badet og derfor må fjernes. Dette kan gøres ved filtrering gennem et aktivt kulfilter. Ydermere er badene følsomme for forurening af zink, kobber og bly, idet disse stoffer inhiberer nikkeludfældningen. Småpartikler (svæv) fra anodeposerne kan medudfældes og ødelægge belægningen. En kontinuert filtrering gennem et mekanisk filter er derfor nødvendig. Badet skal igennem filtersystemet mindst engang pr. time.

Når den organiske forurening er for stor renses badet diskontinuert med aktivt kul, således at nikkelbade faktisk ikke kasseres.

10.4.3

10.4.3 Cyan kobber

Såfremt kobberstrike er nødvendig, anvendes der et cyanidisk kobberbad, idet bade af denne type resulterer i langt den bedste materialefordeling og sikrer god vedhæftning på de fleste grundmaterialer. Processen er nødvendig for at kunne opnå eksempelvis en ordentlig vedhæftning på blylegerede messingemnerne, hvorimod den er mere luksuriøs med hensyn til jern.

Karbonater kan udfryses.

Der findes flere typer cyanidiske kobberbade, hvoraf bade af Rochelletypen anbefales, idet disse bade udmærker sig ved at have et lavt indhold af frit cyanid. Dette sikrer en hurtig elektrolytisk udfældning af kobberet, idet emnerne kobles som katode. Som anode anvendes kobberelektroder af højeste renhed, idet forbruget af kobber herved balanceres. Strømodbyttet (den strømmængde, der går til metaludfældning) vil for et nyt og opvarmet bad være ca. 70 %, mens det vil falde jo ældre badet bliver. Dette forhold hænger sammen med, at cyaniden hydrolyseres til carbonat, der forgifter badet. Det forventes at badet vil være operationsdygtigt med et strømodbytte ned til 40 %. Efterhånden vil der i badet udfældes krystaller af natriumkarbonat, der bliver indbygget i overfladebelægningen, hvis de ikke fjernes. Sådanne krystaller kan fjernes ved 'udfrysning'. Som det fremgår af ovenstående forbruges såvel cyanid som kobber, hvilket medfører, at badets tilstand skal overvåges med jævne mellemrum efter f.eks amperetimedforbrug eller m² behandlet overflade. Cyanidindholdet styres ved tilsætning af natriumcyanid.

Kobberbadet er et alkalisk bad med pH = 12.6 og opereres med en temperatur på 40° C. Temperaturen kan hæves, hvis en hurtigere udfældning ønskes. Det skal fremhæves, at badet ikke på nogen måde må tilsættes syre, idet dette vil

medføre en kraftig udvikling af blåsyre, der er dødelig giftig.

Badene vedligeholdes altså løbende, idet driften ellers bliver uacceptabel.

10.5

10.5 Genvinding af kemikalier.

10.5.1

10.5.1 Krom - generelt.

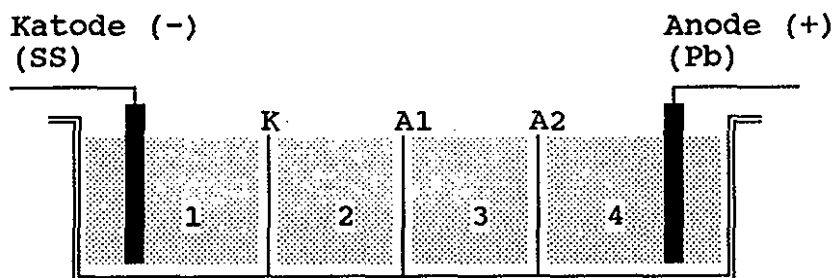
Koncentration af procesbadet kan holdes ved indampning.

Det nødvendige skumtæppe på krombadet (se afsnit 10.2.1) nedsætter fordampningen fra væskeoverfladen. Dette bevirker, at mulighed for tilbageføring af udslæbt bad mindskes, og tabet af kemikalier fra procesbadet øges. Det er dog muligt kunstigt at øge fordampningen, for derigennem at maksimere 'spareskylsgenvindingen'. Fordampningen hæves eksempelvis ved at installere en vacuuminddamper, der opererer på krombadet. Kapaciteten af en sådan inddamper skal være ca. 10-20 liter fordampet vand pr. time. Den afkogte damp kan dog indeholde krom, og bør derfor genkondenseres og ledes gennem kromionbyttersystemet før genbrug.

Kromsyre og natriumhydroxid kan genvindes fra eluatet ved elektrodialyse.

Kationeluatet er i hovedtræk en svovlsur natriumsulfatopløsning, der desuden indeholder tungmetalforureninger som Cr^{3+} , Zn^{2+} samt Fe^{3+} . Denne opløsning er ikke økonomisk interessant, men må på den anden side heller ikke udledes. I øjeblikket er det derfor nødvendigt, at deponere dette eluat hos Kommune Kemi eller finde anden aftager. Teknisk kan eluatet sandsynligvis oparbejdes og genbruges, hvis det kræves.

Anionbytteren indeholder i mættet tilstand kromater (CrO_4^{--}). Søjlen regenereres automatisk med lud. Eluatsammensætningen er herefter en kromatholdig natriumhydroxid opløsning, der kan skilles i kromsyre (H_2CrO_4) og natriumhydroxid (NaOH) ved elektrodialyse. IPU har demonstreret denne enhedsoperation i følgende opstilling :



Figur 7.

Katodemateriale : Rustfri stål (SS)
 Anodemateriale : Bly (Pb)
 K : Kationbyttermembran
 A1 : Anionbyttermembran
 A2 : Anionbyttermembran
 1 : Katodekammer
 2 : Fødekammer
 3 : 1. anodekammer
 4 : 2. anodekammer

Forsøgsopstillingen er en plastkasse, hvori der er indsat en kationbyttermembran og to anionbyttermembraner. Kationbyttermembranen tillader passage af kationer (Na^+ , ol_2^+), mens anionerne holdes tilbage. Disse (CrO_4^{2-}) kan imidlertid uhindret passere anionbyttermembranerne, der til gengæld tilbageholder alle kationer

Ionbyttereluatet påfyldes fødekammeret (2), mens katodekammeret (1) påfyldes fortyndet lud. Anodekamrene (3+4) påfyldes kromsyre i forskellige koncentrationer. Dernæst påtrykkes cellen en konstant strømstyrke (0.1 Amp), hvorved kromationer starter deres vandring mod anoden, mens hydroxidionerne går til katoden. Under denne proces fjernes ioner fra fødekammeret, hvorved kammerets indhold går i retning af demineraliseret vand. Som bekendt er demineraliseret vand ikke elektrisk ledende, hvilket bevirker, at spændingen over cellen stiger, indtil processen stopper. IPU's resultater viser, at 90 % af kromsyren kan genvindes, idet restindholdet af kromat i kammer 2 vil være ca. 200 ppm. Strømodbyttet vil være ca. 20 %. Fødeopløsningen kan således ikke ledes bort, men skal sendes tilbage gennem ionbyttersystemet og genbruges. Efter endt elektrodialyse indeholder katoderummet en koncentreret natronlud, der kan genbruges til eluering, mens anoderummet indeholder udissocieret kromsyre, der kan bruges til spædning af krombadet.

10.5.2

Frit nikkel kan genvindes fra kationeluat og nedslidte bade ved elektrolyse.

10.5.2 Nikkel - generelt.

Kationeluatet indeholder store mængder nikkel, der foruden at være miljøskadeligt også er værdifuldt. Kationeluatet er en svovlsur nikkelsulfatopløsning, hvorfra nikkel kan udvindes som frit metal ved elektrolyse. Under elektrolyse falder pH ret hurtigt, hvorved elektrolyseprocessen stopper. Surhedsgraden skal derfor holdes omkring $\text{pH} = 4.5$.

Foruden oparbejdning af eluatet ved elektrolyse åbner processen også mulighed for oparbejdning af nedslidte procesbade samt genvinding af nikkel fra badportioner, der fjernes i forbindelse med badvedligehold.

Forsøg hos IPU har vist, at der kan elektrolyseres til et restindhold af nikkel på ca. 80 ppm med en god rentabilitet. Strømodbyttet vil være omkring 30 %, mens strømstyrken holdes konstant på 4 Amp. Der kan udvikles klorgasser under elektrolysen, hvis fødeblandingen indeholder klorider. Dette vil være tilfældet ved elektrolyse på nedslidte bade eller badportioner. Den nikkelfattige føde skal sendes tilbage til nikkelsystemet gennem ionbytterne, idet nikkelinholdet er for højt til udledning. Alternativt udfældes restnikkelindholdet som nikkelhydroxid, der ved stilstand bundfældes i elektrolysecellen. Den klarede væske vil indeholde omkring 1-2 ppm Ni og kan udledes under forudsætning af, at den lille væskemængde fortyndes med en faktor 2 svarende til 50 - 100 liter nikkelfrit spildevand pr. charge. Nikkelhydroxidslammet opløses igen, når cellen påfyldes ny sur føde.

10.5.3

Koncentrationen i cyankobberbadet kan øges ved vacuuminddampning

10.5.3 Cyan kobber

Cyankobberbadet udmærker sig ved at have et lavt damptryk, hvilket bevirker, at en kunstig fordampning er nødvendig for at opnå den maksimale 'spareskylsgenvinding'. IPU har udviklet en vacuuminddamper i kunststof specielt egnet til dette formål. Princippet i inddamperen er som følger. En delstrøm af procesbadet cirkuleres kontinuerligt gennem inddamperens vacuumkammer, hvorved væsken udkoges. Niveauet i kammeret holdes konstant ved at pumpe det udkogte procesbad tilbage til cyankobberkarret. Inddamperen er selvansugende under drift og stopper øjeblikkeligt, hvis kammeret opnår omgivelsernes tryk. Trykket i kammeret er ca. 0.05 bar abs. (95% vacuum) svarende til et kogepunkt for rent vand på 30 °C. Trykket genereres/holdes ved hjælp af en vandstrålepumpe, der drives med vand fra et reservoir i vacuuminddamperens bund. Den

afkogte damp samt eventuelle aerosoler genkondenserer i vandstrålepumpens vacuumkammer under frigivelse af varme. Fordampningsenergien tages fra procesbadet, der derved køles til 30 °C. Den frivgivne varme skal fjernes, hvorfor det er nødvendigt at udskifte vandet i inddamperens reservoir, hvilket opnås med reservoirpumpen, idet inddamperens vandside sammenkobles med det lukkede cyankobber skyllesystem. Varmen overføres herefter reelt til skyllevandet i dmw-skyllekarret, hvorfra den tages til omgivelserne. Vacuuminddamperen opereres fuldautomatisk, og startes ved at trykke på startknappen på inddamperens styrepanel.

De fra cyanbadet tabte anioner genvindes som beskrevet i afsnit 10.3.3, idet det ludholdige eluat bruges til spødning af badet.

11.

Strømløse
pletteringsbade
indeholder altid
kompleksdanner.

11. Kemiske udfældninger.

Ved kemiske udfældninger forstås en strømløs udfældning af frit metal (primært Cu og Ni) på emneoverfladen. Emnet behøver ikke at være ledende for at plettering kan finde sted, hvorfor kemisk udfældning sædvanligvis anvendes på plast, keramik og lignende. Såfremt ledende emner har en kompleks geometri vil det ofte være nødvendigt at anvende kemiske udfældninger, idet visse emneområder kan 'skygge' for andre, således at en elektrolytisk plettering vil resultere i en uacceptabel dårlig overfladebelægning.

Strømløs udfældning foretages hyppigt af kobber og nikkel. Fælles for kemiske bade er, at de indeholder store mængder kompleksdanner så som EDTA, ammoniak, citronsyre, mv. Badenes surhedsgrad bliver derfor en kritisk faktor, idet surhedsgraden influerer på selve kompleksdannelsen. Ligeledes bliver badtemperaturen en væsentlig parameter. Endelig tilsættes badene et reduktionsmiddel, der sikrer at udfældning kan finde sted. Det skal til sidst fremhæves, at badene er særdeles følsomme overfor forureninger, hvorfor de nedslides ganske hurtigt.

Som det fremgår, kan bade og skyllevand ikke behandles ved almindelig metalhydroxidfældning, idet de kompleksdannende stoffer hindrer hydroxidfældning af tungmetallerne. I de følgende afsnit studeres forhold omkring kemisk kobber, kemisk nikkel og ammoniumklorid ætsevæsker nærmere. Ammoniumkloridætsning er medtaget, fordi processen spildevandsteknisk har store ligheder med de kemiske udfældninger.

11.1

11.1 Opsamling af spild.

Kemiske bade skal have egen sump. Tab må ikke udløses via metalhydroxidfældning.

Kemiske udfældninger foretages i enheder, der inkluderer proces og skyl. En opsamlingsenhed som vist i figur 3 skal installeres for hver enhed. Det skal fremhæves, at hvis det opsamlede spild ikke økonomisk lader sig genvinde, må indholdet muligvis afhændes til Kommune Kemi eller lignende, idet komplekserne forhindrer, at metalhydroxidfældning kan anvendes.

11.2

11.2 Fjernelse af aerosoler.

Ingen aerosoldannelse.

Alle bade, hvor metaludfældningen sker kemisk, opereres strømløst. Aerosoldannelsen er derfor manglende eller yderst beskeden. Sædvanligvis er det ikke nødvendigt at tage skridt til en egentlig aerosolfjernelse.

11.3

11.3 Oprensning af skyllevand.

11.3.1

11.3.1 Kemisk kobber.

Udslæbt kemisk kobber fjernes fra skyllevandet ved reduktion. Kobberet opsamles på aktivt kul.

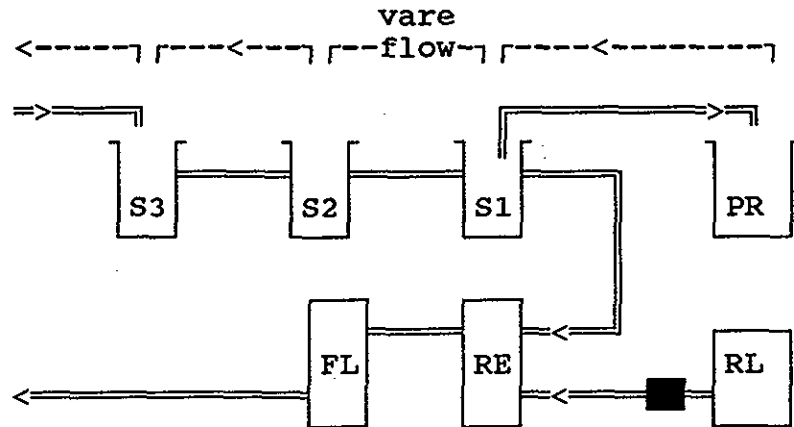
Kemiske kobber systemer består typisk af kemiske kobberbade, der er karakteriseret ved et pH på ca. 13, et højt indhold af kompleksdanner (EDTA) og indhold af reduktionsmidlet formaldehyd. Der udover indeholder badene op til 2 g kobber/l badvæske. Ved brug vil der desuden danne myresyre ved oxidation af formaldehyden.

Udslæbet bør reduceres mest muligt ved at introducere sprayskyl, hvor det er muligt. Den resterende væskemængde afskylles i de respektive skyllekar, idet der introduceres modstrømskyl. Væsken sendes i modstrøm retur til proceskarret fra det mest koncentrerede skyl, hvorved kemikalier direkte genvindes. Det sidste kar i en skyllesekvens indeholder demineraliseret vand, der løbende tilføres fra DMW-nettet.

Det ideelle ville være at anvende systemet i figur 5 til rensning af skyllevandet. Forsøg hos IPU viser imidlertid, at dette ikke er muligt. Som alternativ forsøgte IPU at udreducere kobberet med reduktionsmidler så som natriumborhydrid og formaldehyd. Denne metode var brugbar, idet kobberindholdet let reduceres til 0.5 - 1 ppm. Andre reduktionsmidler vil sandsynligvis kunne anvendes med samme effekt. Det udreducerede kobber opsamles i et filter, som siden kan renses ved genopløsning af kobberet i sure opløsninger, hvorfra kobberet elektrolytisk kan udfældes på en mere håndterbar form. Den kobberfri opløsning indeholdende EDTA, der er uskadeligt for naturen, men

ødelæggende for metalhydroxidfældningsprocessen, skal udledes separat.

Figur 8 viser en opkobling, der vil kunne fungere til fjernelse af kobber fra skyl efter kemiske kobber bade.



Typisk tal: Udslib = 3 l/h; Bleed = 50 l/h

Figur 8.

PR ; Procesbad (Kemisk kobber)
S1 ; Første skyllekar (ca. 5 % af PR-konc.)
S2 ; Andet skyllekar (ca. 0.5 % PR-konc.)
S3 ; Tredje skyllekar (ca. 0.02 % PR-konc.)
RE ; Udflædningsreaktor
RL ; Lager med reduktionsmiddel ■ ; Pumpe
FL ; Filter

Figur 8 viser den 'sædvanlige opkobling', idet det demineraliserede vand dog kan erstattes af vandværksvand, da skyllesekvensen nu er åbnet. Spareskylsystemet med tilbageføring af udslibet virker som tidligere, idet det dog er nødvendigt at tage en bleed fra det mest koncentrerende skyl for at opnå en tilstrækkelig stejl koncentrationsprofil henover skyllene. Den bleedede væske tilføres en strøm af formaldehyd og risles gennem eksempelvis en sandkaskade. Herved udreduceres kobberionerne som frit kobber på sandpartiklerne. Den rensede væskes indhold af kobber vil være meget beskeden, typisk omkring 1 ppm, hvorfor strømmen kan føres direkte til udledningen, hvor den opblandes med vand fra forbehandlingen før udledning. Strømmen indeholder kompleksdannere og kan derfor ikke sendes gennem et metalhydroxid fældningsanlæg. Når sandkaskaden er mættet med kobber, tilbagevaskes den med svovlsyre, persulfat eller lignende. Det opløste kobber kan herefter genvindes elektrolytisk.

EDTA kan udfældes ved pH < 2.

11.3.2

Udreduceres på
aktivt kul

11.3.2 Kemisk nikkel.

Der eksisterer et utal af forskellige badrecepter på kemiske nikkelbade. Fælles er indholdet af kompleksdannende stoffer som citronsyre, ammoniak med flere.

Et skyllesystem som vist i figur 5 kunne tænkes anvendt til rensning af skyllevandet. Litteraturen er dog ikke enig om, hvorvidt ionbytning virker eller ej. Dette kan forklares med, at ionbytning undertiden virker alt afhængig af stofkoncentrationerne i skyllevandet. Store koncentrationer af kompleksdannere vil alt andet lige medføre, at skyllevandets surhedsgrad og andre egenskaber vil minde om procesbadet, hvor opløsningen er relativ stabil. Ionbytning herpå vil sædvanligvis ikke være succesfuld med hensyn til nikkel. I fortyndede opløsninger er kompleksitetsgraden meget mindre, da såvel pH som den lave stofkoncentration fremmer dannelse af frie ioner. Ionbytning kunne meget vel tænkes at fungere her. Forsøg udført hos IPU har eftervist, at dette faktisk er tilfældet. En generel løsning som foreslået i figur 5 kan imidlertid ikke anbefales, idet kompleksdannernes art vil have afgørende indflydelse på om systemet vil virke eller ej.

En bleed fra systemet (figur 8) skønnes at være nødvendig for at kunne opnå et robust og pålideligt skyllesystem. Som hos kemisk kobber kan kemisk nikkel udreduceres med natriumborhydrid, hydrazin, ol. til under 1 ppm. Niklen udfældes som frit metal, der frafiltreres, genopløses i en evt. elektrolysecelle, hvorefter det udfældes som frit nikkelfolie.

11.3.3

Udslæbte ioner
opsamles ved
ionbytning.

11.3.3 Ammoniumklorid ætser.

Ammoniumchloridætsning anvendes indenfor printpladeindustrien. Ved denne proces opløses der store mængder kobber. Processes varetages af en lukket maskine, der producerer en strøm af skyllevand med et lavt kobberindhold, og en strøm af brugt procesvæske. Hovedbestanddelene i en typisk ætser er kobberioner samt ammonium- og kloridioner. Kobber findes i en frisk ætser som divalente kobberioner, der ved reaktion med frit kobber opløser dette under dannelse af monovalente kobberioner (kobber(I)diamin-komplexer). Herved nedsættes ætserens effektivitet. For at reetablere badets ætseevne dumpes typisk 200 l badvæske pr. arbejdsdag med et kobberindhold på ca. 160 g kobber pr. liter. Skyllene efter ammonium-ætseren vil blive forurenede med kobber-ammonium-komplexer. Kobberkoncentrationen vil typisk være 10 - 50 ppm.

Forsøg hos IPU har vist, at skyllevandet kan renses ved cirkulation gennem et ionbyttersystem. En ionbytteropkobling som vist i figur 5, afsnit 8.3 vil være brugbar, idet skyllekarrene S1, S2 og S3 dog er integreret med ætsemaskinen. Ionbytningen er dog ikke ukompliceret, idet kobber vil fælde ud som kobberhydroxid i pH området 5 - 9. Dette pH-område skal der tages hensyn til, idet området passerer som følge af fortynding med vand med deraf faldende ammonium aktivitet. Kobberhydroxiden genopløses ved lavt pH. Ved korrekt ionbytning ender kobber og ammonium på kationbytteren, mens klorid ender i anionbytteren. Eluatet fra kationbytteren sendet til elektrolyse, hvor kobber genvindes samtidig med at ammoniakken destrueres. Det kloridholdige anioneluat må udledes.

11.4

11.4 Vedligeholdelse af procesbade.

Badvedligehold
ved filtrering

Kemiske bade skal vedligeholdes ved eksempelvis filtrering, idet urenheder i badet vil blive pletteret i lighed med emnerne. Der eksisterer i dag flere kommercielt tilgængelige systemer til vedligehold af badene. Mulighederne for nyudviklinger er mangfoldige og de økonomiske vilkår for sådanne vedligeholdesenheder er gunstige. Emnet behandles derfor ikke nærmere i denne rapport.

11.5

11.5 Genvinding af kemikalier.

11.5.1

11.5.1 Kobber - generelt.

Kobber kan udvindes som metal ved elektrolyse.

Det er generelt muligt at udvinde kobber ved elektrolytisk udfældning. IPU har eftervist dette faktum gennem flere forsøg. Elektrolysen forløber med et strømudbytte på ca. 100 % og kan nedbringe kobberindholdet i væsken til under 1 ppm. Den behandlede og tungmetalfri syre kan genbruges eller udledes efter neutralisering. Kobbergenvinding i tromle kan bruges med stor fordel på grund af kuglernes indbyrdes mekaniske bearbejdning.

Kasserede procesbade kan dumpes til elektrolysecellen, hvor kobber kan genvindes før badene bortskaffes. I mange tilfælde kan syren genbruges til opsætning af nye bade. Alternativt kan syren bruges til neutralisering og udledes.

11.5.2

11.5.2 Kemisk nikkel.

Elektrolytisk nikkel udfældning er mulig.

Nikkel kan genvindes fra kasserede bade og ionbyttereluat ved elektrolyse på samme måde som kobber. Surhedsgraden er mere kritisk for

nikkelelektrolyse og bør ligge omkring i det svagt sure område.

11.5.3

Substitution fra ammoniumklorid til ammoniumsulfat muliggør regenerering af ætsevæske samt produktion af metallisk kobber.

11.5.3 Ammoniumklorid ætser.

Det er i følge litteraturen muligt at regenerere en ammoniumsulfatætser ved elektrolyse (Metaloberfläche 38 (1984), 309). Det hævdes, at kobber kan udvindes elektrolytisk samtidig med, at ætseopløsningen regenereres. IPU har forsøgt at anvende samme teknik til regenerering af en ammoniumkloridætser, men desværre uden held. Tværtimod er det ikke muligt direkte at udfælde kobber fra den brugte ætsevæske. Det er nødvendigt at sænke pH til omkring 4 før en udfældning forløber problemfrit. Ved pH-sænkningen udfældes et grønligt kobberhydroxid bundfald, der dog automatisk genopløses ved yderligere pH-sænkningen. Ved tilsætningen af syre dannes ammoniumioner, der ikke danner komplekser med kobber. For at opnå den ønskede pH-sænkning skal svovlsyre (40 wt%) doseres i forholdet 1.5 : 1, hvilket giver et ganske betragteligt syreforbrug. IPU anbefaler derfor virksomhederne at undersøge muligheden for substitution fra ammoniumchlorid- til ammoniumsulfatættsning.

12.

12. Gulbrænding af messing.

Varmpresning af messing (ofte blylegeret) er en bearbejdningsproces, der giver materialet en høj formgivningsgrad. Overfladen oxideres imidlertid kraftigt under procesforløbet, hvorfor en virkelig grundig afrensning af oxiderne er påkrævet før en evt. videre behandling.

De varmpressede messingemner kan rengøres i forskellig grad alt afhængig af det videre procesforløb.

Såfremt emnerne ikke efterbehandles, renses disse sædvanligvis ved en ren mekanisk bearbejdning eller ved en mekano/kemisk behandling. Rensekravene er ganske lave. Den mekaniske behandling består hyppigt i blæsning af overfladen med messingspåner eller andet passende blæsemiddel. Overfladen bliver ikke blank, men nærmest matteret. Miljømæssigt set kan en sådan blæsning ikke gennemføres, uden at der opstår støv og støvaffald. Hvorledes dette håndteres falder uden for denne rapport. Den mekano/kemiske behandling foregår i en vibrator med abrasive fyldlegemer tilsat et surt kemikalium, eksempelvis natriumhydrogensulfat eller svovlsyre. Overfladen kan blive pæn blank og fri for oxider (tilsyneladende), hvis geometri-

en på emnerne tillader de abrasive fyldlegemer at nå ind i hjørnerne. Spildevandet herfra indeholder både messingspåner, opløste ioner og oxider af mere eller mindre kolloid art. Filtrering efterfulgt af ionbytning kan sandsynligvis anvendes til rensning af spildevandet, hvorefter det nu demineraliserede vand kan recirkuleres. Spåner og andet filterstøv vil kunne opløses i sure væsker, hvorefter det vil kunne genvindes ved elektrolyse i en mere håndterbar form.

gulbrænding vs.
peroxidætsning.

Såfremt emnerne skal pletteres, vil det være nødvendigt at fjerne oxider samt evt. bly fra overfladen ved bortætsning. Der kan anvendes flere metoder, idet ætsningen kan foretages som en gulbrænding eller som en peroxidætsning (en svovlsyre-peroxidblanding) efterfulgt af en dekapering i fortyndet salpetersyre, hvor en eventuel blyulfatfilm genopløses. I begge processer bortættes der typisk et overfladelag på omkring 5 μ , der således resulterer i dannelsen af frie kobber- og zinkioner samt evt. blyioner. Tungmetalindholdet kan i begge brændertyper akkumulere til høje koncentrationer og resulterer i betragtelige slammængder ved fældning med lud.

Substitution vil
ofte være mulig.

Miljømæssigt set er forskellen mellem de to processer, at gulbrænding, der finder sted i en koncentreret syreblanding af salpetersyre, svovlsyre og fosforsyre eller evt. eddikesyre tilsat få procent saltsyre, giver anledning til en kraftig udvikling af nitrose gasser, mens peroxidbrænding ikke har dette minus. Teoretisk set vil peroxidbrænding kunne anvendes generelt i stedet for gulbrænding, idet peroxidætsning af blandede metaller dog ikke er teknisk muligt (eksempelvis ætsning af kobber, der er slagloddet på messing). Ligeledes giver peroxidætsning anledning til en kraftig varmeudvikling, hvorfor køling er påkrævet. Det bør også fremhæves, at peroxidætsnerne indeholder ligninsulfonat, der kan virke kompleksdannende på specielt kobber. Driftsteknisk er gulbrænding at foretrække.

12.1

12.1 Opsamling af spild.

Gulbrænding foretages i stærkt oxiderende væsker, hvilket der skal tages højde for ved valg af materialer til opsamlingstanke, rør og pumper. En opsamlingsenhed som vist i figur 3, afsnit 8.1 vil kunne anvendes til opsamling af spild.

12.2

Aerosoler og nitrøse gasser udvaskes fra udsugningsluften med natronlud.

12.2 Fjernelse af aerosoler.

Der vil forekomme aerosoldannelse ved både peroxidatsning og gulbrænding, idet begge processer udvikler anseelige gasmængder ved anoden. Ved peroxidatsning udvikles ren ilt, hvorimod gulbrænding resulterer i dannelse af nitrøse gasser (hovedsageligt NO_2).

Det anbefales, at forsyne begge procestyper med et balanceret udsugningssystem, idet det dog er påkrævet for gulbrændingens vedkommende. Selve udsugningsluften fra gulbrændingen skal renses for aerosoler før emission. Nitrøse gasser er fuldstændige opløselige i vand og bør derfor kunne udvaskes med dette medium. Alternativt kan vaskes med en 2% NaOH-opløsning, der ifølge japanske kilder kan reducere NO_x indholdet til 80 ppm eller lavere. Det bør påpeges, at vaskeeffektiviteten er meget apparatafhængig. Flere forskellige typer luftvaskere findes på markedet. Figur 4 viser et sådant vaskesystem, hvor en delstrøm af det reneste skyllevand bruges til luftvaskeren.

12.3

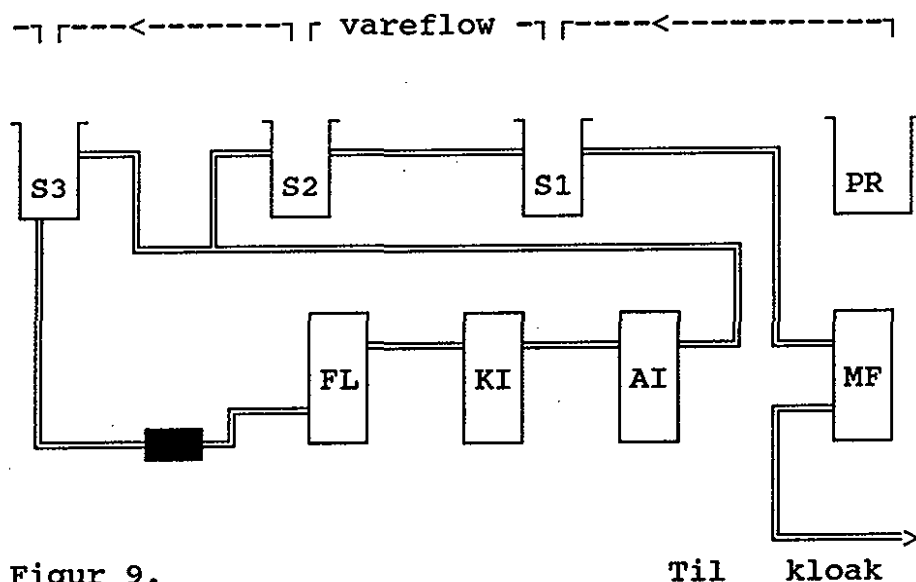
Ionbytning af skyllevand er mulig.

12.3 Oprensning af skyllevand.

Skyllesystem med tilbageføring som vist i figur 5 kan sandsynligvis anvendes til oprensning af skyllevand fra peroxidbrænderen, idet dette bad i forvejen indeholder 50 % vand. Udslæbet til ionbyttersystemet vil indeholde tungmetalioner af kobber og zink, idet blyet med stor sikkerhed vil udfælde som blyulfat undervejs. Skyllevandet fra dekaperingen, der nødvendigvis hører til peroxidatsersystemet, kan kobles over samme ionbyttersystem, idet evt. genopløst bly udfældes ved dosering af svovlsyre og frafiltres før ionbytning. Blyulfaten kan muligvis sælges direkte, mens kobber og zink kan genvindes ved elektrolyse. Økonomien heri anses for dårlig.

Tilbageføring af udslåbt procesbad er ikke mulig.

Det i figur 5 foreslåede skyllesystem kan ikke uden videre anvendes til oprensning af skyllevand efter gulbrænding, idet syrestyrken er essentiel. En tilbageføring af udslæbet vil fortynde procesbadet, hvorved syrekonzentrationen vil falde. Vand i gulbrænderen vil forårsage pitting på produktets overflade. Figur 9 viser et skyllesystem, der vil kunne anvendes i forbindelse med gulbrændingsprocesser.



Figur 9.

Til kloak

- PR ; Procesbad (Gulbrænding)
 S1 ; Første skyllekar (20 % - 30 % af PR-konc.)
 S2 ; Andet skyllekar (2 % - 3 % af PR-konc.)
 S3 ; Demineraliseret vand
 MF ; Metalhydroxidfældning incl. filtrering
 FL ; Filter
 KI ; Kationbytter
 AI ; Anionbytter
- ; Pumpe

Figur 9. viser et udsnit af en eksisterende produktionslinie, hvor procesbadet er en gulbrænding. Udslæbet kan ikke tilbageføres til procesbadet pga vandfortyndingsproblemer. Det bleeders derfor til en fældningsenhed (MF), hvor der tilsættes base indtil pH=9. Derved udfældes kobber og zink som hydroxider, der frafiltreres sammen med blyulfat i et posefilter. Det rensede vand kan derefter udledes. Vandmængden vil kunne holdes på under 50 liter pr. time.

Ionbytterne, der holder sidste skyllekar rent, vil mættes med kobber og zink (samt syrerester), idet blyet undervejs vil være udfældet som blyulfat.

12.4

12.4 Vedligeholdelse af procesbade.

Vedligeholdelsesenhed er pt. ikke udviklet. Emnet bør have kommerciel interesse.

Såvel gulbrænding som peroxidbrænding resulterer i opløsning af den yderste emneoverflade. Dette betyder, at det opløste metal vil bygge op i procesbadene. Det er derfor påkrævet at vedligeholde badene for at undgå nedslidning. Badene nedslides hyppigt i løbet af få dage, hvorfor der burde være en kommerciel basis for udvikling af velegnet vedligeholdelsesudstyr.

IPU har ikke afprøvet koncepter på badvedligehold, men har dog flere ideer. Ionbytning efter samme retningslinier som for vedligehold af

kromateringsbade vil muligvis kunne anvendes (se afsnit 9.4.4, figur 6).

12.5

12.5 Genvinding af kemikalier.

Oprenses skyllevandet som beskrevet i afsnit 12.3, vil de opsamlede kemikalier dels være bundet i ionbytterne og dels være fældet som hydroxidslam.

Anionbytterne kan elueres med lud, og eluatet, der vil være en opløsning af natriumsalte (NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , NaNO_3), kan sendes til kloaken. Kemikalierne kan naturligvis også genvindes ved elektrodialyse, idet anoderummet da fyldes med en syreblanding af svovlsyre, saltsyre og fosforsyre, mens katoderummet fyldes med natriumlud.

Det kobber-zink holdige eluat giver mulighed for elektrolytisk udfældning af messing.

Kationbytterne kan elueres med svovlsyre, hvorved eluatet fremstår som en sur opløsning af kobber og zink sulfat. Kobberet kan selektivt fjernes fra denne opløsning ved elektrolyse, idet kobberet udfældes som frit kobber ved lavt pH. Efter en justering af surhedsgraden til $\text{pH} = 5-6$ kan zinken elektrolytisk udfældes.

Metalhydroxidslammet ($\text{Cu}[\text{OH}]_2$, $\text{Zn}[\text{OH}]_2$) kan opløses i cyanid eller pyrofosfat, hvorved der fremkommer en alkalisk kobber-zink blanding, hvor metalionerne godt nok er kompleksbundet. Opløsninger af denne type svarer til messingbade, hvorfra det er muligt udfælde messing ad elektrolytisk vej. Det vil ydermere være muligt at styre kobberindholdet i messingen om ønsket.

Blyulfaten vil forblive som slam og vil være økonomisk uinteressant for producenten.

12.6

12.6 En substituerende proces.

Gulbrænding er ikke den eneste vej.

Nærværende beskrivelse omtaler de kemiske principper i en substituerende proces til gulbrænding, idet en teknisk fremragende kvalitet kan opnås ved at 'lægge på' (plettere) i stedet for at 'trække af' (gulbrænde). Processen kan erstatte gulbrænding, hvor selve gulbrændingen ikke er den endelige proces, men blot en overfladeaktivering for at sikre den bedst mulige vedhæftning. I dette tilfælde består det yderste overfladelag af en nikkeltin belægning, men kunne for den sags skyld også blot have været nikkel alene.

12.6.1

12.6.1 Forbehandling og aktivering.

Betydningen af en perfekt forbehandling kan

ikke fremhæves tydeligt nok, idet såvel vedhæftning som udseende af slutproduktets overflade på altafgørende måde er et resultat af rens- og aktiveringsprocesserne udført under forbehandlingen.

For at sikre en ensartet fordeling af procesvæskerne på metaloverfladen gennemgår emnerne først en elektrolytisk affedtning i stærk alkalisk væske. Den ens væskefordeling er påkrævet for at opnå en ensartet effekt af de efterfølgende processer. Rensemekanismen ved elektrolytisk affedtning er kemisk/mekanisk, idet overfladen 'skrubbes' af de ved elektroderne udviklede gasarter. Der anvendes katodisk affedtning, idet der herved udvikles dobbelt så meget gas (brint) sammenlignet med anodisk affedtning (ilt). Gasserne dannes ved vands-paltning. Effektiviteten af affedtningen kan øges ved øget strømstyrke, øget temperatur samt øget koncentration af opløsningen.

Efter endt affedtning skal overfladen aktiveres. Ydermere skal de sidste spor af alkalisk materiale fjernes. Denne aktivering foretages ved ætsning i en varm fortyndet saltsyre, hvilket desforuden sikrer, at eventuelle alkaliske rester neutraliseres. Ved ætseprocessen opløses ca. 1μ af overfladen. Messingens grundbestanddele forurener derfor aktiveringsbadet under drift. Forureningen sker ganske hurtigt, hvorfor det er påkrævet at vedligeholde badet ved kontinuert fjernelse af de opløste metaller (Hovedsagelig Cu, Zn og Pb). Badet vil være følsomt overfor specielt kobber, idet CuCl_2 virker stærkt ætsende på messing. Kobberniveauet i badet skal derfor styres, idet ætsehastigheden ellers vil stige ukontrolleret.

Badet vedligeholdes ved at cirkulere en delstrøm gennem en anionbytter, hvor zinken selektivt bindes som zinkkloridkomplekser. Den nu zinkfri badstrøm cirkuleres derefter gennem en elektrolysecelle, hvor kobberioner udfældes som frit metallisk kobber. Udfældningshastighed og mængde kan styres ved at styre strømningshastighed og ensretterens driftsparametre. Sluttelig fjernes den opløste bly som blyulfat, idet blyet udfældes med svovlsyre i underskud og frafiltreres.

Når anionbytteren med zinkklorid er mættet, skal den regenereres. Hertil anvendes vand, idet eluatet indeholdende zink ikke genvindes, men sendes til neutralisering og fældning (zinkhydroxid). Blyulfaten betragtes ligeledes som affald, mens det udfældede kobber kan sælges som kobberskrot.

Efter endt aktivering skylles emner samt ophæng

i et modstrømskaskadeskyl. Det sikres herved, at eventuelle spor af tungmetaller ikke transporteres videre til de resterende proceskar. Det sidste kar i modstrømskaskadeskyllet indeholder demineraliseret vand, idet det holdes rent ved ionbytning. Kationbytteren skal ikke regenereres, idet belastningen er utrolig lille. Anionbytteren regenereres med lud, og eluatet sendet til kloaken via neutraliseringstanken.

12.6.2

12.6.2 Kobber plettering.

Den nu aktiverede overflade forkobres herefter i et surt kobberbad. Processen er nødvendig for at sikre en ordentlig vedhæftning af den ønskede nikkeltin overflade. Ydermere giver det sure kobberbad mulighed for at 'udspartle' små ridser og hakker i råemnet, idet kobberbadets nivellerende evne er fremragende.

Kobberbadet tilhører typen med højt kobberindhold og opereres koldt med et strømodbytte på 100 pct. Strømtætheden vil være omkring 3 A/dm², mens spændingen vil være ca. 6 volt. Der anvendes kobberanoder. Det kobberbelagte emne vil fremstå med en spejlblank overflade, der dog anløber let.

Dette minus tages der højde for i skyllesekvensen efter kobberbadet, idet varestang med emner første sprayskylles i en 'lukket' kabine. Herved afspules ca. 90 % af den udslibte badvæske med et meget beskedent vandvolumen. Sprayskyllet efterfølges af et dyppekyl i ionbyttet vand. Ionbyttersystemet sørger for demineraliseret skyllevand til såvel dyppe- som sprayskyl. Tilbageførsel af udslibt procesbad er desværre ret beskedent, idet kobberbadet opererer koldt. Det er derfor nødvendigt at elektrolysere kobberet ud som frit metal.

Elektrolysen finder sted i to trin, idet der elektrolyseres direkte på det stærkt kobberholdige skyllevand fra sprayskyllet. Der elektrolyseres til et restindhold på ca. 100 ppm kobber. Det nu kobberfattige skyllevand sendes gennem ionbytterne, hvorved den sidste rest kobber bindes. Når kationbytteren er mættet, elueres den med den sure væske i elektrolysecellen eller evt. svovlsyre. Eluatet sendes til elektrolysecellen, hvor kobberet elektrolyseres ud som metal, der kan sælges som skrot. Anionbytteren regenereres med lud og det sulfatholdige eluat sendes via neutralisationstanken til kloaken.

De forkobrede emner pletteres sluttelig med nikkeltin i et svagt surt nikkeltinbad. Efter endt behandling vil nikkeltinlaget typisk indeholde 65 % tin og 35 % nikkel.

Nikkeltinbadet indeholdet kompleksbindere i form af ammoniumioner, der tilsættes badet som ammoniumdihydrogenfluorid og ammoniumhydroxid. Desforuden indeholder badet nikkelklorid og tinklorid som de væsentligste bestanddele. Badet arbejder med et strømodbytte på 100 pct. under anvendelse af nikkelanoder. Driftstemperaturen er 65 °C. Der pletteres med en strømstyrke på ca. 5 A/dm² og en spænding på 10 volt. Badet er relativt følsomt for organiske forureninger.

Når emnerne er færdigbehandlede skylles de i et modstrømskaskadeskyl, der som sidste position har et demineraliseret skyl. Såvel emner som varestang skylles. Skyll vandet i sidste skyl holdes demineraliseret ved ionbytning.

Når ionbytterne er mættede, skal de regenereres. Kationbytteren elueres med saltsyre. Herved fremkommer et ammonium- og tungmetaltholdigt eluat (Ni, Sn), der teoretisk har en sammensætning, så eluatet kan anvendes til spædning af nikkeltinbadet. Det skal fremhæves, at langtidseffekterne af en sådan spædning ikke kendes. På grund af ammoniumionerne kan metallerne ikke fældes, hvilket kun levner Kommune Kemi som alternativ, hvis spædning viser sig umulig.

De nu færdigbehandlede emner føres til tørrestationerne via det varme skyl før det færdige produkt forlader automaten.

13.

Afprøvning af konceptet i praksis.

13. Konceptafprøvning i praksis.

Nærværende projekt kan betragtes som værende delt i 3 faser, idet første fase (konceptudvikling) og anden fase (udvikling af teknologiske løsninger) er afrapporteret i de foregående afsnit. Tredje fase er demonstrationsprojekter, der har til formål

- at dokumentere konceptets anvendelighed.
- at demonstrere renere teknologi løsninger anvendt i praksis.
- at danne basis for vurdering af den teknisk-økonomiske side af renere teknologi.

3 demonstrationsprojekter.

- Sønderborg
Fornikling A/S
- Chemitalic A/S
- Kolding Hård-
krom A/S

IPU har i samarbejde med interesserede danske virksomheder gennemført 3 demonstrationsprojekter. De to virksomheder er løngalvanisører (Sønderborg Fornikling A/S og KJ- Hårdkrom A/S), der arbejder med forzinkning, forkromning, fornikling samt gulbrænding. Den sidste virksomhed er en printvirksomhed (Chemitalic A/S), der arbejder med blandt andet forkobring, kemisk kobber samt ammoniumkloridætsning. Disse overfladebelægninger dækker et bredt udsnit af det sortiment, der udbydes på det danske marked. Med hensyn til størrelse er der tale om to små virksomheder (Sønderborg Fornikling A/S, KJ-Hårdkrom A/S) samt en stor (Chemitalic A/S).

Projektet hos Sønderborg Fornikling A/S blev skrinlagt efter forprojektets afslutning, idet virksomhedens bestyrelse vurderede, at den teknisk-økonomiske risiko var for stor. Projektet hos Chemitalic A/S forløber som planlagt og er under implementering, mens projektet hos KJ-Hårdkrom A/S er afsluttet planmæssigt.

Forprojekterne er afrapporteret i fortrolige og ikke-tilgængelige rapporter. Detaljer vedrørende Chemitalic-projektet findes i artiklen : "Renere teknologi i eksisterende virksomheder", K. Løkkegaard (1990). I nærværende rapport fremdrages essensen fra disse rapporter med henblik på at belyse de forhold, der er fremhævet i det foregående afsnit (13). Demonstrationsprojekterne, der alle har fået tilskud fra Miljøstyrelsens renere teknologi kontor, er gennemført som selvstændige projekter, idet projekterne hos Sønderborg Fornikling A/S og Chemitalic A/S fra IPU-side har været ledet af Civ. ing., HD., Kristian Eg Løkkegaard. Projektet hos KJ-Hårdkrom A/S har fra IPU-hold været styret af erhvervsforsker Per Møller. Fra virksomhedssiden har de ansvarlige medarbejdere været for

Sønderborg Fornikling A/S :

- Direktør Hans Frederik Jürgensen
med god støtte fra konsulenterne
- Frede Tuesen (fra Rambøll & Hannemann)
- Bent Juhl (fra Danfoss)

Chemitalic A/S :

- Laboratoriechef Poul Erik Skakke

KJ-Hårdkrom A/S :

- Direktør Erik Boje Rasmussen (fra Chembo)

IPU vil her benytte lejligheden til at takke de velvillige virksomheder for godt samarbejde.

13.2

13.2 Sønderborg Fornikling A/S.

13.2.1

13.2.1 Projektbaggrund.

Sønderborg
Fornikling A/S

- en lille virksomhed
- forkromning, fornikling, forzinkning, mv.
- produktion for lille til at forrente investeringen.
- projektet for risikofyldt.

Produktionen hos Sønderborg Fornikling A/S er meget blandet og alsidig. Således overfladebehandles mange forskellige emnetyper i forskelligt materiale, så som jern, stål, messing, aluminium, mv. Hovedprocestrinene er affædtning, forbehandling, plettering samt efterbehandling. Metalbelæggningerne udføres i materialerne nikkel, krom, tin, zink (udfældet fra såvel sure som alkaliske bade) samt kobber. Ydermere aluderes aluminium.

Badene er fordelt på 7 proceslinier og består af ialt ca. 90 kar med et karvolumen fra 0.6 til 2.4 m³. Kemikalierne til procesbadene holdes opbevaret i et aflåseligt rum inde i bygningen, mens selve kemikalietransporten sker på løftevogn. Processkyllevandet ledes til virksomhedens afgiftnings- og neutraliseringsanlæg, der er installeret i kælderen.

Proceslinierne kan mest simpelt klassificeres som følger :

- Hængeautomat til nikkel/krom plettering
- Hængeautomat til zink plettering (cyanzinkbad) efterbehandlet ved kromatering (blå-eller gul)
- Tromleautomat til zink plettering (surt zinkbad efterbehandlet ved kromatering (blå-eller gul)
- Tromleautomat til kobber/nikkel/tin plettering
- Hængeautomat til kobber/nikkel/tin plettering
- Hånddypperi til gulbrænding af messing
- Tromleautomat til aludering af aluminium

- projektet stoppet efter skitseprojektet

De eksisterende proceslinier er fra starten af halvfjerdserne og bærer tydeligt præg heraf, idet bærende konstruktionsdele er stærkt angrebet af korrosion. Det vil således være uforsvarligt at ændre direkte i proceslinierne. Muligvis vil selve processen kunne ændres ved udskiftning af badvasker. Dette vil dog også blive undgået om muligt, idet der altid er en chance for at procesændringer medfører uforudsete problemer.

Som nævnt tidligere arbejder Sønderborg Fornikling med mange forskellige galvaniske processer, hvilket afstedkommer, at samme tungmetal findes i flere forskellige proceslinier. Det er altså nødvendigt at udvikle vandopberednings- og kemikaliegenvindings systemet så der tages højde for dette faktum.

Det eksisterende procesanlæg udfylder hele produktionsarealet, hvorfor det er nødvendigt at installere det nye udstyr i lokaler, der ligger en etage under procesanlægget. Også her

er pladsen trang, hvilket der skal tages højde for i størst mulig udstrækning.

Sønderborg Fornikling ønsker at projektet skal inkludere et metalhydroxidfældningsanlæg, idet de foreslåede tekniske løsninger er uprøvede i industriel skala. Miljøstyrelsen og IPU har forsøgt at overtale Sønderborg Fornikling til at droppe metalhydroxidfældningsanlægget. Det er ikke lykkedes og fældningsanlægget er blevet taget til efterretning. Dette afføder endvidere, at nedbringelse af zink skal foregå på konventionel vis, idet systemet dog skal kunne udbygges, så lukning af zinksystemet vil være muligt på et senere tidspunkt.

Designparametre.

Designbasis blev aftalt med Sønderborg Fornikling A/S som følger, hvor nærværende liste giver overskrifterne for de systemer, der skal bringes i anvendelse ved løsning af delemnerne :

Nedbringelse af kromudledning.

Kromforbindelser forekommer i Ni/Cr-stel linien. Dette system kan lukkes ved ionbytning med et system som vist i figur 5, afsnit 8.3. Udsløb til deminkarret bør kunne blive lille pga. de eksisterende 3 skyllekar.

Kromforbindelser forekommer i kromateringsbadene med dertil hørende skyl. Badene tilhører zink-stel linien og zink-tromle gaden. Kromateringsbadene kan vedligeholdes ved selektiv ionbytning, idet forureningerne [Fe(3+), Cr(3+), Zn(2+)] fjernes (jævnfør afsn. 9.4.4). Udslæbet indeholder således hovedsageligt Cr(6+). Skyllevandet kan derfor inkluderes i det lukkede krom skyllesystem.

Kromforbindelser forekommer i bejdse og dekaperingsbadene, hvis der køres emner af rustfrit stål. Udslæbet fra disse bade indeholder store mængder syre med dertil hørende syrerester. Det vil sige, at anionbelastningen er stor. Sammenkobling med det lukkede krom skyllesystem vil være mulig, men ikke hensigtsmæssig pga. anionbelastningen. I stedet ledes skyllevandet til fældningsenheden.

Nedbringelse af nikkeludledning.

Nikkelforbindelser forekommer i Ni/Cr-stel linien samt i tin-tromle linien. Systemet kan lukkes efter modellen vist i figur 5.

Nikkelforbindelser forekommer i bejdse og dekaperingsbadene, hvis der køres emner af rustfrit stål. Udslæbet fra disse bade indeholder store mængder syre med dertil hørende syrerester. Det vil sige, at anionbelastningen er stor. Sammenkobling med nikkelskyllesystemet vil ikke genere, idet niklen i forvejen opsamles i kationbytteren sammen med andre metalioner (tin). Imidlertid bør dette skyllevand sendes direkte til metalhydroxidfældningen, idet syren herved bruges til neutralisation.

Muligvis kan skyllevandet fra fortinning (tin-stel linien samt tin-tromle gaden) kobles sammen med nikkalionbyttersystemet. Indledningsvis bør også dette skyllevand sendes til metalhydroxidfældning for ikke unødigt at komplicere situationen.

Nedbringelse af zinkudledning.

Zinkforbindelser forekommer i zink-stel gaden og i zink-tromle linien. Zink-stel badet er et mellemcyan bad, mens zink-tromle er et svagt surt zinkbad. Det vil sige, at pH kontrol med tilhørende sikkerhedssystem er påkrævet, hvis systemerne skal forenes. I de indledende faser lukkes dette system ikke (ønske fra Sønderborg Fornikling A/S), idet anlægsinvesteringen ikke kan forrente sig (skøn), når fabrikken alligevel har et fældningsanlæg til sin rådighed (se afsnit 13.2.1). Zinken skal fjernes som zinkhydroxidslam på konventionel vis. Der skal dog installeres en svagt basisk anionbytter til opsamling af cyanid og cyanidholdige komplekser, idet anioneluatet med de cyanidholdige forbindelser kan bruges direkte til spødning af de cyanidholdige zinkbade (jævnfør afsnit 9.3.2).

Nedbringelse af kobberudledning.

Kobber forefindes i tin-stel og tin-tromle linien. Cyanid og cyanidkomplekser skal igen opsamles i en svag basisk anionbytter, da også dette eluat kan bruges til spødning i badene.

Vedligehold af affedterbadene.

Disse bade bør vedligeholdes ved ultrafiltrering, idet olieudslæbet til skyllevandet da elimineres. Det skal endvidere erindres, at den relative olieforøgelse i vandmængden til metalhydroxidfældning sammenholdt med den mindre tungmetalmængde kan resultere i et ikke-sammen-

presseligt olieholdigt tungmetalslam. Denne erfaring er indhøstet i forbindelse med et privat-financieret projekt hos Velskin i Juelsminde. Den udvundne olie vil sandsynligvis kunne sælges til Kommune Kemi som støttebrændsel.

Det blev besluttet ikke at indføre ultrafiltre-ring fra start, idet zinkfældningen muligvis bevirker, at der ikke opstår problemer med presning af slammet.

Reduktion af skyllevandsforbruget.

Fyrre procent af skyllevandet stammer fra forbehandlingen. Dette skyllevand indeholder affedter og olie, men er fri for tungmetaller. Skyllevandsmængden skal reduceres ved optimering med sprayskyl samt anvendelse af seriekobling af skyllekarrene. Det samme skyllevand tænkes anvendt til skyl både efter ludaffedter og efaffedter. Hovedparten af vandet (ca. 95%) kan genvindes og recirkuleres, hvis der installeres en omvendt osmoseenhed efter metalhydroxidfældningen. Spødevand kan ligeledes osmoseres med samme enhed.

Genvinding af kromsyre.

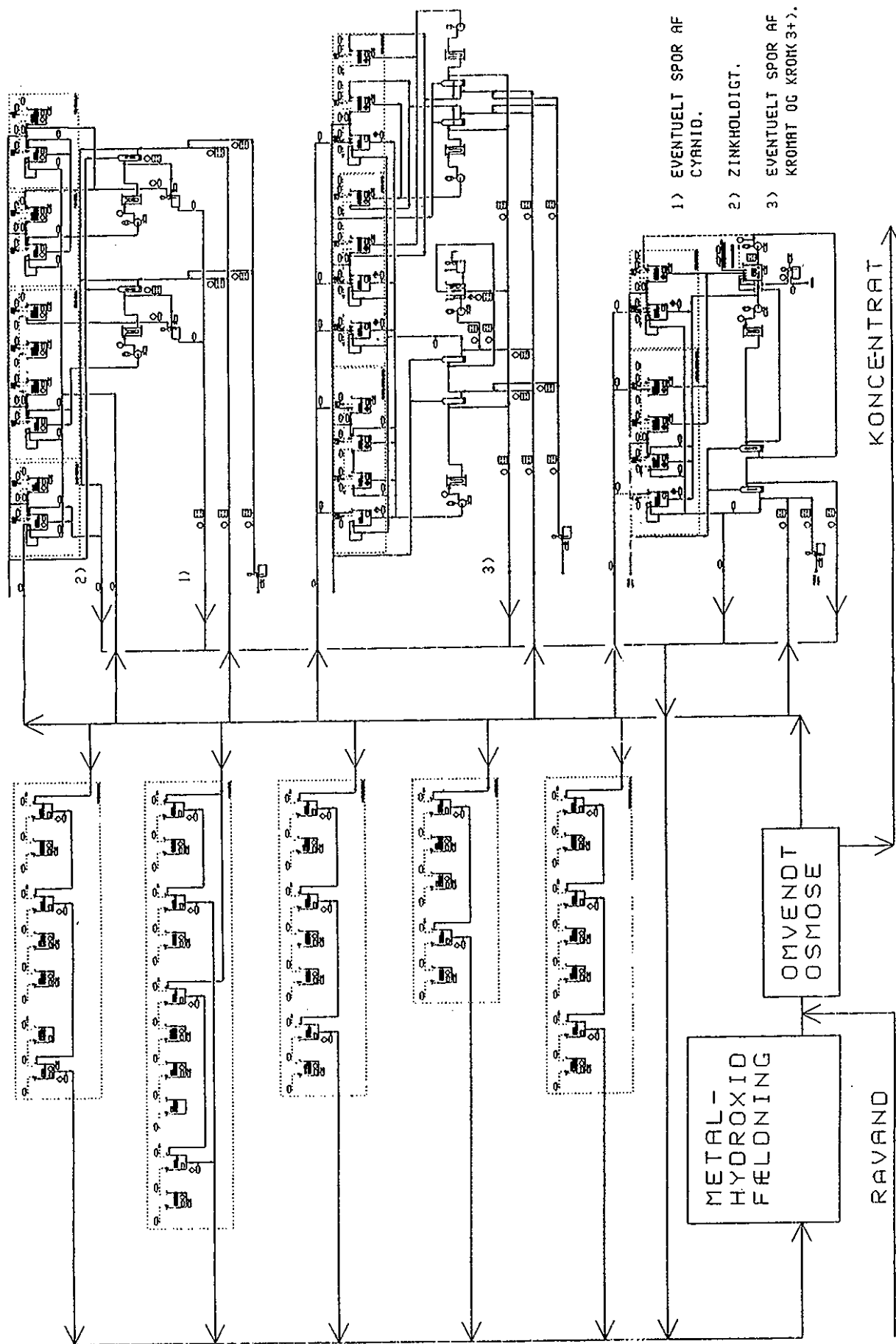
Genvindingsenheden til kromsyre skal projekteres, idet lab. undersøgelser har vist, at processen er rentabel. Den genvundne kromsyre kan bruges i kromateringsbadene og muligvis i glanskrombadet. Det vil være muligt at genvinde 98% af den udslåbte kromat (jævnfør 10.5.1).

Genvinding af nikkel.

Elektrolytisk udfældning af nikkel (se 10.5.2) skal projekteres, da et passende kar til elektrolytisk udfældning haves i huset. Nikkefoliet vil være forurennet med andre metaller.

Løsningsstruktur.

Den totale løsning er vist i figur 10. Strukturen er den samme som anvist i den generelle løsning i afsnit 7. Modellen er tilpasset de faktiske forhold hos Sønderborg Fornikling samtidig med, at de generelle enheder er erstattet af aktuelle enhedsoperationer.



Figur 10.

Løsningsstrukturen til afhjælpning af miljøproblemer hos Sønderborg Forsikling A/S.

De i figur 11 angivne nøgletal er udregnet på årsbasis.

Sønderborg Fornikling A/S	reduktion ved anvendelse af renere teknologi, (%)			
System :	A	B	C	D
Kemikalietab fra procesbade	25	57	0	
Nettoforbrug af skyllevand	98.5	99.2	90.9	62.2/ 98.2
Produktion af hydroxidslam	100	97	17/ 100	
Nettoforbrug af NaOH (100% fast)	-110	97	-110	
Nettoforbrug af H ₂ SO ₄ (96 %)		-110		
Nettoforbrug af NaHSO ₃ / NaOCl		99.2	100	
Nikkelsystemet :				
Produktion, salgbart nikkel kg/kg produkt-Ni				
- uden renere teknologi, 0				
- med renere teknologi 0.10				
- energiforbrug til genvinding, kwh/kg Ni 18				
Kromsystemet :				
Produktion, kromsyre kg/kg produkt-Cr				
- uden renere teknologi, 0				
- med renere teknologi 2.93				
- energiforbrug til genvinding, kwh/kg CrO ₃ 8				
Zinksystemet :				
Produktion, cyanzink, kg Zn/kg produkt-Zn				
- uden renere teknologi 0				
- med renere teknologi 0.005				
- energiforbrug til genvinding, kwh/kg Zn 2				
Produktion, cyankobber, kg Cu/kg produkt-Cu				
- uden renere teknologi 0				
- med renere teknologi 0.087				
- energiforbrug til genvinding, kwh/kg Zn 2				

- A = Nikkelsystemet
 B = Kromsystemet
 C = Zinksystemet (zink/kobber)
 D = Det åbne skyl (uden osmose/med osmose)

Figur 11.

Nøgletallene er opdelt på de enkelte moduler og viser den forventede procentvise driftsbesparelse ved inførelse af renere teknologi. Kun produktions/forbrugstal der påvirkes ved introduktion af renere teknologi er medtaget. Tabellens nederste del viser de specifikke produktionstal, hvor den renere teknologi resulterer i nye biprodukter. Detaljerne for beregning af tallene fremgår ikke af nærværende rapport af hensyn til Sønderborg Fornikling A/S.

Kemikalietafet fra procesbadene er et nettotal, der fremkommer som forskellen mellem mængden af udslebte kemikalier og tilbageførte kemikalier. Reduktion af kemikalietafene fremkommer som følge af modstrømsskylning, hvor tilbageføringen til procesbadet styres af badets fordampning. Antallet af skyllepositioner i skyllesekvensen er afgørende for den maksimalt opnåelige reduktion af kemikalietafet. Følgende typiske reduktioner opnås for et varierende antal af skyllepositioner (incl. evt demineraliseret skyl) :

antal skyllepositioner :	reduktion i kemikalietaf fra procesbade, (%)
1	5
2	50
3	80
4	95

Nettoforbruget af skyllevand kan omtrent elimineres. Det nødvendige forbrug anvendes som spædevand til kompensation af det vand, der fordamper fra anlægget samt til skyl af ionbyttermasser i forbindelse med regenerering.

Tallene for produktion af hydroxidslam er noget misvisende, idet en betydelig del af slamproduktionen i et metalhydroxidfældningsanlæg stammer fra tilsætning af læskecalcium i forbindelse med pH-justeringen. Den faktiske slammængde vil typisk blive halveret, mens tungmetalslammet kan elimineres. Design uden fældningsanlæg og med anden pH-justering kan eliminere al slammet.

Nettoforbruget af hjælpekemikalier så som natriumhydroxid og svovlsyre kan variere meget alt afhængigt af det aktuelle projekt. Kemikalierne bruges som regenerant til ionbyttersystemer, og kan genvindes, hvis der er økonomisk incitament herfor. Forbruget af afgiftningskemikalierne natriumbisulfit og natriumhypochlorit kan elimineres ved introduktion af henholdsvis kromsyregenvinding og elektrolytisk cyanafgiftning.

Figur 12 viser de økonomiske resultater, der forventes ved installation af renere teknologi hos Sønderborg Fornikling A/S. Enheden kr/kg overflade skal forstås som årsbesparelsen i kroner relateret til årsforbruget af metal, der forlader fabrikken siddende på diverse produkt-overflader. Hvis zinksystemet lukkes med hensyn til tungmetal, vil det være muligt at projektere et anlæg uden metalhydroxidfældning. Investeringen til et lukket zinksystem er skønnet. Det skal sluttelig fremhæves, at en vandbesparelse på op til 50 % opnås relativt let, dels ved ændring af de organisatoriske rutiner og dels ved optimering af skyllesystemerne.

Sønderborg Fornikling A/S	introduktion af renere teknologi			
System :	A	B	C	D
Driftsbesparelse ved renere tekn. (kr/kg overflade)	10	422	2/ 1	*) 10
investering i renere teknologi udstyr, (1000 kr)	270	620	290/ 700	180/ 680
besparelse i rensnings udstyr, (1000 kr)	1000			0
merinvestering i renere teknologi udstyr, (1000 kr)	590			180/ 680
tilbagebetalingstid baseret på design- kapacitet, (år)	**) 3/ 2	**) 8/ 4	**) 8/ 6	2/ 7

* enhed = kr/m³ vand

** hydroxidfældning med/uden

A = Nikkelsystemet

B = Kromsystemet

C = Zinksystemet (åbent/lukket system)

D = Det åbne skyl (uden osmose/med osmose)

vandpris = 10 kr/m³

elpris = 0.40 kr/kwh

deponi = Kommunekemipriser, 1.3.89

kemikalier = dagspriser pr. 1.3.89

salgspris, nikkel = 50 kr/kg

Figur 12

Investerings-tallene for såvel renere teknologi-udstyr som konventionelt rensningsudstyr er relativt ufølsomme for produktionskapaciteten så længe der er tale om små produktionsmængder. Det vil i praksis sige for hovedparten af den galvaniske branche. Dette hænger sammen med udstyret er 'small size' standard varer, hvor materialeudgifterne ved fremstilling er beskedne sammenholdt med lønomkostninger. Hvis tallene i figur 12 kan tages som almentgyldige, er det muligt at beregne tilbagebetalingstiden for investering i renere teknologi for en given produktionsmængde. Formlen hertil vil være :

Tilbagebetalingstid (år) =

$$\frac{(\text{investering i r.t.} - \text{besparelser i rens})}{(\text{årlig driftsbesparelse} \cdot \text{årsproduktion})}$$

Det er IPU's skøn, at tallene i tabel 12 giver et groft fingerpeg vedrørende rentabiliteten af renere teknologi investeringer. Naturligvis er individuelle undersøgelser nødvendige for at afdække de faktiske forhold.

Forholdene hos Sønderborg Fornikling resulterer i de viste tilbagebetalingstider under forudsætning af, at designkapaciteten udnyttes. Tilbagebetalingstiderne for en ombygning med metalhydroxidfældningsenhed har været brugt i forbindelse med evaluering af projektet hos Sønderborg Fornikling A/S. En evaluering, der som bekendt førte til skrinlægning af projektet. Dog vil opstramning/optimering af det åbne skyl blive gennemført.

13.3

13.3 Chemitalic A/S.

13.3.1

13.3.1 Projektbaggrund.

Chemitalic A/S

- en relativ stor virksomhed

Formålet med projektet er at nedsætte vandforbruget samt genvinde kobber. Kobbergenvinding skal også foretages fra skrot om muligt. Endvidere er projektet et demonstrationsprojekt, der skal vise, at også spildevand fra kompleksholdige bade kan behandles.

- surt kobber, kemisk kobber, ammoniumklorid-ætsning, mv.

Metoden, der tænkes anvendt, er at nedbringe tungmetaludledningen ved lukning af skyllesystemerne ved kilderne i den udstrækning, det er muligt (jævnfør afsnit 11), idet det antages, at metaludslippet hovedsageligt stammer fra badudsløb. Endvidere skal vandforbruget reduceres ved recirkulation af skyllevand i den grad, det er muligt (se afsnit 7).

- projektet blev gennemført med godt resultat.

- elektrolytisk genvinding af kobber og svovlsyre.

Metoder til vedligehold af procesbadene kan foreslås, såfremt det skønnes økonomisk interessant. Samme holdning lægges til grund for oparbejdningssenheder (11.5) til genvinding af kemikalier. Det bemærkes, at oxiderende bade (f.eks. brugt persulfatætser) vil være i stand til at opløse metallisk kobber fra eksempelvis skrot.

- genvinding fra skrot, brugte bade og eluat.

- recirkulation af ionbyttet vand.

Det eksisterende procesanlæg udfylder hele produktionsarealet, hvorfor det er nødvendigt at installere det nye udstyr i lokaler, der ligger en etage under procesanlægget. Også her er pladsen trang, hvilket der skal tages højde for i størst mulig udstrækning. Der eksisterer i dag et metalhydroxidfældningsanlæg, der fremover kun vil blive brugt til fældning af tin og bly.

- genvinding af EDTA.

- substitution af ætsevæske.

Produktionen hos Chemitalic A/S omfatter fremstilling af print, herunder belægning med galvanisk kobber, kemisk kobber samt tin/bly. Produktionen kan naturligt inddeles i følgende linier:

- GP-linien (Kemisk kobber)
- MP-linien (Sur kobberbad)
- Ammoniumklorid-ætseren

- god økonomi.

Det er samtidigt procesfølgen i printfremstillingen.

GP-linien (Kemisk kobber).

Ved denne behandlingslinie gennemgår printkortene en række af affedtninger, ætsninger, aktiveringer inden belægningen med kemisk kobber. Ved behandlingen pletteres gennembo-ringerne. De kobberholdige bade i denne linie

er kemisk kobber I og kemisk kobber II samt skyllede efter. Desuden forefindes der kobber i persulfatætserne samt i skyllede efter disse.

Procesbadene behandles efterhånden som de nedslides, hvorimod skyllede skal behandles løbende. Desuden er der kobber i nogle af de indledende behandlinger.

MP-linien (Sur kobberbad).

Hovedprocesserne i denne linie er affedtning, aktivering og metalbelægning. Emnerne belægges med kobber og dernæst med tin/bly. Kobberbelægningen skal give kraftigere lederbaner. Tin/bly-belægningen tjener til at beskytte lederbanerne i ammoniumklorid-ætseren. På denne linie findes kobberet især i pre-etch'en, dekaperingen, det galvaniske kobberbad og etch'en. Desuden vil der findes kobber i skyllede efter disse processer. Selve procesbadene skal først behandles, når de dumpes, mens skyllede skal behandles løbende.

Ammoniumklorid-ætseren.

Efter behandlingen i MP-linien ætzes det overskydende kobber af. Ved denne proces opløses der store mængder kobber. Processen varetages af en lukket maskine, der producerer en strøm af skyllevand med et lavt kobberindhold (ca. 30 ppm), og en strøm af brugt procesvæske. Kobber fra printkortene opløses under dannelse af Kobber(I)diamin-komplekser. Herved nedsættes ætserens effektivitet. For at reetablere badets ætseevne dumpes ca. 200 l badvæske pr. arbejdsdag med et kobberindhold på 160 g kobber pr. liter. Skyllede efter ammoniumklorid-ætseren vil blive forurenede med kobberammoniumkomplekser.

Fælles for disse tre behandlingslinier er, at der benyttes meget skyllevand for at hindre udsløb til de øvrige procesbade. Da en række af de indledende behandlinger indeholder tungmetaller (især kobber), betyder det, at der med skyllevandet udslæbes store mængder tungmetaller til spildevandsbehandlingen. Pga. procesbadenes forskelligartede sammensætninger er det ikke muligt at behandle alle spildstrømmene ved hydroxidfældningen. Spildevandshåndteringen omfatter således det traditionelle fældningsanlæg, særskilt neutralisering (som ætser eller "andet"), direkte udledning til kloak eller transport til Kommunekemi.

Designparametre.

Designbasis er aftalt med Chemitalic A/S som følger, hvor nærværende liste giver overskrifterne for de systemer, der skal bringes i anvendelse ved løsning af delemnerne.

Surt kobber, skyl og badvæske.

Dette system omfatter de svovlsure bade der indeholder kobber som det eneste metal. Systemet omfatter genvinding af kobber fra kasserede bade (jævnfør 11.5.1), og genvinding af vand fra skyllene (jævnfør 8.3).

Kobberet i de kasserede badvæsker genvindes elektrolytisk som frit metal. Badvæsker fra etch-badene bør inden elektrolysen benyttes til at opløse kobber fra printskrot. Efter endt elektrolyse vil den kobberfrie badvæske være svovlsyre (ca 20 %) med ukendte forureninger. Syren vil blive genanvendt, hvis kvaliteten tillader dette. Alternativt bruges den til neutralisering.

Kemisk kobber, skyl og badvæske.

Dette system omfatter de komplexdanner-holdige bade, og skyllene efter dem. Procesbadene behandles ved elektrolyse (11.5.1), hvorved badets kobberindhold udvindes som frit metal. Kobberindholdet i badet efter elektrolyse er mindre end 1 ppm, hvorimod indholdet af EDTA er stort. EDTA'en vil blive forsøgt genvundet før væsken udledes.

På grund af EDTA-indholdet er det ikke muligt at fjerne skyllevæskens kobberindhold ved ionbytning. Det vil derfor ikke være muligt at genbruge skyllevandet. Istedet må skylleprocessen optimeres, for at nedbringe vandforbruget. Kobberindholdet udreduceres med et passende reduktionsmiddel (jævnfør 11.3.1). Efter denne behandling udledes væsken direkte til kloaken.

Ammoniumklorid-ætseren, skyl og badvæske.

Ammoniumkloridætseren vil blive substitueret med en ammoniumsulfatætser, der i konceptuel sammenhæng er en vedligeholdelsesenhed. Skyllevandet herfra vil blive behandlet ved ionbytning.

Figur 13 viser de materialemæssige konsekvenser af projektet. Der regnes på årsbasis.

Chemitalic A/S	reduktion ved anvendelse af renere teknologi, (%)			
System :	A	B	C	D
Kemikalietab fra procesbade	0	0	0	0
Nettoforbrug af ætsevæske			100	
Nettoforbrug af skyllevand	95.8	82.6	98.9	44.4/ 91.2
Produktion af hydroxidslam	50			
Nettoforbrug af NaOH (100% fast)	vil stige pga ionbytning (ca. 1 ton)			
Nettoforbrug af H ₂ SO ₄ (96 %)	vil falde pga genvinding (ca. 8000 l 20% H ₂ SO ₄)			
	Produktion som følge af renere teknologi, (kg)			
Elektrolytisk kobber	2160 *)	10	8000	2000 **)
EDTA		0.2		
energiforbrug til Cu-genvinding, kw/kg Cu				6

*) 160 kg fra surt kobberbad; 2000 kg fra 'ikke-produceret' slam.

**) genvundet fra kobberskrot.

A = Surt kobber system

B = Kemisk kobbersystem

C = Ammoniumkloridætseren

D = Det åbne skyl (organisatorisk/optimeret)

Figur 13.

Som det fremgår af figur 13 er der ikke gjort forsøg på at minimere kemikalietabet fra de forskellige procesbade. Dette skyldes, at produktionen allerede er optimeret med hensyn hertil. Naturligvis kan et evt. nyt anlæg designes med et lavere kemikalietab ved introduktion af flere skyllepositioner, der arbejder efter principperne i afsnit 8.3.

Ammoniumkloridætsning erstattes af ammoniumsulfatætsning, idet den brugte ætsevæske ikke kan regenereres elektrolytisk uden et voldsomt forbrug af svovlsyre. Hos Chemitalic var årsforbruget førhen omkring 50 m³ ætsevæske indeholdende ca. 8 ton kobber. Den brugte væske blev returneret til leverandøren. Ved substitution til ammoniumsulfatætsning er det muligt direkte at genvinde kobberet ved elektrolyse samtidig med, at ætseren regenereres. Spædning med ammoniak vil være påkrævet på grund af forskellige tab såsom fordampning og dannelse af ammoniumsulfat. Forbruget vil skønsmæssigt være 3 tons ammoniak/år, mens ammoniumsulfatproduktionen anslås til 700 kg/år. Energiforbruget vil være 3600 kwh.

Skyllevandsmængden, der direkte er påvirket af projektet, er omkring 18000 m³/år. Dette tal er sænket til 10000 m³/år ved en rent organisatorisk indsats, idet skyllekriteriet er ændret. Førhen blev der skyllet 'rent', hvilket i praksis vil sige, at det var muligt at se bunden i skyllekarrene. Det ny kriterium er som angivet i afsnit 7, nemlig at badudslæbet fortyndes med en faktor 100 ved justering af vandflowet. De 10000 m³/år forventes skåret yderligere ned til 1600 m³/år under anvendelse af ionbytning. Som kuriosum kan det nævnes, at Chemitalic også har nedsat skyllevandsmængden i resten af fabrikken ved en organisatorisk indsats.

Slammængderne hos Chemitalic har hidtil ligget på omkring 40 ton/år og forventes reduceret til cirka 20 ton/år ved introduktion af renere teknologi. Slammet vil herefter kun indeholde spor af kobber. Tilsætning af læsekalk samt tin og bly vil blive de store bidragsydere i slamproduktionen fremover.

Elektrolytisk behandling af nedslidte galvaniske kobberbade (surt kobber, 8000 l/år) vil producere 160 kg Cu/år og 8000 l 20% H₂SO₄, der i værste fald kan neutraliseres i rensningsanlægget og udledes. Syrens kvalitet vil blive undersøgt med genbrug for øje. Førhen blev de galvaniske kobberbade sendt til Kommune Kemi, idet det eksisterende rensningsanlæg ikke kunne klare behandling af en så stor mængde.

Kemiske kobberbade (2500 l/år) blev tidligere sendt til Kommune Kemi pga det store indhold af kompleksbinderen EDTA. EDTA er harmløs overfor mennesker (anvendes mod åreforkalkning), men forhindrer (som andre kompleksbindere) den kvantitative fældning af tungmetallerne som metalhydroxider. Brugte bade af kemisk kobber vil fremover blive behandlet internt, idet kobberet kemisk udreduceres som metal og genvindes. Det

EDTA-holdige vand kan herefter blandes med overskydende syre fra kobberelektrolysen, hvorved surhedsgraden falder. EDTA-en bør fælde ved $\text{pH} = 2$, hvorefter det kan frafiltreres og genbruges. Det sidste aspekt er kommet til under projektet og derfor ikke undersøgt i detaljer.

Mængden af kobberskrot hos Chemitalic A/S er væsentlig større end antaget ved projektets start. Det viser sig, at der ved opklip af basisprint er et spild på 15 - 20 %. Disse plader, som består af en glasepoxy-kerne med elektrolytkobber på begge sider, sendes i øjeblikket til industrirenovation. Det har vist sig muligt, at anvende brugte ætseres overskudskapacitet til at opløse dette kobber. Herved spares kemikalier til neutralisation af brugte ætsere samtidig med at kobberet kan genvindes elektrolytisk. Mængden af kobberskrot anddrager i øjeblikket ca 22 ton/år, hvoraf 2 ton er kobber og 20 ton er glasepoxy.

De specifikke tal i figur 14 er relateret til årsproduktionen, der estimeres til printpladeproduktion af 150 ton basisprint (bp) pr. år.

Chemitalic A/S	introduktion af renere teknologi			
System :	A	B	C	D
Driftsbesparelse ved renere tekn. (kr/ton bp)	272	33.3	1067	*) 12 eller 720
Produktion af elektrolyt Cu (kr/ton bp)	259	1.2	960	**) 240
Årlig intjening ved renere tekn. (kr/ton bp)	531	34.5	2027	720 + 240
investering i renere teknologi udstyr, (1000 kr)	350	20	750	50
tilbagebetalingstid baseret på designkapacitet, (år)	4	4	2	< 1

*) enhed = kr/m³ vand

**) fra kobberskrot

A = Surt kobber system

B = Kemisk kobbersystem

C = Ammoniumkloridætseren

D = Det åbne skyl (organisatorisk/optimeret)

vandpris = 12 kr/m³

elpris = 0.30 kr/kwh

deponi = Kommunekemipriser, 1.3.89

kemikalier = dagspriser pr. 1.3.89

salgspris, kobber = 18 kr/kg

Figur 14.

Som det fremgår af tabel 14 er renere teknologi en god forretning for Chemitalic A/S. Det hænger naturligvis sammen med, at kobberet kan genvindes og sælges. Dagens prisen for elektrolytkobber ligger på op mod 30 kr/kg, hvorfor den anslåede pris på 18 kr/kg er konservativ. Når Chemitalic får erfaring med produktion af elektrolytkobber skal kvaliteten undersøges med henblik på at sælge kobberet med kvalitetsmærke.

Investeringerne er relative ufølsomme overfor anlægskapaciteten, hvorfor tilbagebetalingstider kan estimeres på basis af tabellen (se 13.2.3). Som for Sønderborg Fornikling A/S skal tallene tages med forbehold og kan kun anvendes som en grov indikation af den renere teknologiske bonitet.

13.4

13.4 KJ-Hårdkrom A/S.

13.4.1

13.4.1 Projektbaggrund.

KJ-Hårdkrom A/S

- en lille virksomhed

- forzinkning, hårdkrom, mv.

- projektet blev gennemført på tilfredsstillende vis.

- projektets ambitionsniveau tilpasset økonomien.

I 1989 blev der, af firma Chembo-overfladeteknik A/S, gennemført af en række foranstaltninger til nedbringelse af vandforbrug og emission hos virksomheden KJ-Hårdkrom A/S i Kolding. På basis af den indvundne viden og de erfaringer projektet gav, er der beregnet, hvilke omkostninger og besparelser, der kan forventes, hvis virksomheder med en lignende produktprofil er interesseret i tilsvarende foranstaltninger.

Projektet er gennemført som en helhed, dvs. at opdelingen i delprojekter er sket efter projektets gennemførelse. Dette indebærer, at der er en vis usikkerhed på talmaterialet i form af, at visse samlede omkostninger er fordelt mellem de opdelte projekter efter bedste skøn.

Det samlede projekt er opdelt i fire delprojekter, idet det skønnes, at hver enkelt af disse kan have interesse dels som enkeltprojekter, eller sammen med en eller flere af de øvrige.

Projektopdeling.

Projektet blev opdelt i fire delprojekter :

1) Forbehandlingssystemet.

Systemet omfatter affedtning af emnerne med efterfølgende skylning.

2) Cyanzinksystemet.

Systemet omfatter forzinkning med efterfølgende skyllesystem og cyanidoxidation.

3) Kromatsystemet.

Systemet omfatter kromatbehandling med efterfølgende skyllesystem, kromatreduktion og filterpresser.

4) "God husholdning".

Dette er et tværgående projekt, der sigter mod en general nedsættelse af vandforbruget og emissionerne ved "god husholdning".

13.4.2

13.4.2 Nøgletal for projektet.

- god økonomi.

Der er i beregningerne anvendt dagspriser for de indgående ressourcer, herunder også dagsprisen for kapital, der er sat efter sparekassers og bankers udlånsrente for årsskiftet 1988-89, der var 12% p.a. Der regnes med en 10 årig afskrivningsperiode.

Forbehandlingssystemet består af affedtning af emner med efterfølgende skylleprocesser. Systemændringerne består i :

- 1) Procesvandet anvendes efter chromreduktion som skyllevand.
- 2) Syre og lud anvendes til forbehandling, før de anvendes til miljøbehandling.

Konklusion og nøgletal :

Produktionsvolumen, m ² /år	=	380.000
Besparelse, kr/år	=	165.690
pay-off periode, år	=	0.3
Reduktion i vandforbrug :		
- mængde, m ³ /år	=	9.660
- procentvis, (%)	=	76
Reduktion i affaldsproduktion :		
- omkostninger, kr/år	=	54.900
- procentvis, (%)	=	78

Cyanidsystemet er ændret på tre områder :

- 1) Skyllsystemet er ændret med henblik på en opkoncentrering af zink. Dette sker ved, at første skylletrin erstattes med et sprayskyl.
- 2) Det opkoncentrerede skyllevand ledes til en elektrolysecelle, hvor zinken genvindes og en del af cyaniden oxideres.
- 3) Vandet fra elektrolysecellen ledes til reaktionsbeholder for oxidation. Fra reaktionsbeholderens filter ledes zinkhydroxid tilbage til zinkbadet og vandet genanvendes som skyllevand i kromatsystemet.

Konklusion og nøgletal :

Produktionsvolumen, m ² /år	=	380.000
Besparelse, kr/år	=	140.000
pay-off periode, år	=	1.7
Reduktion i vandforbrug :		
- mængde, m ³ /år	=	11.960
- procentvis, (%)	=	95
Reduktion i zinkforbrug :		
- mængde, kg/år	=	2.990
- procentvis, (%)	=	93

Reduktion i kemikalieforbrug :		
- mængde, l/år	=	18.400
- procentvis, (%)	=	47

Reduktion i affaldsproduktion :		
- mængde, m3/år	=	14.030
- procentvis, (%)	=	78

Emmisioner til kloak :	zink	cyanid
- før, kg/år	125	24,0
- efter, kg/år	6	0,3
- reduktion, kg/år	119	23,7
- reduktion, %	95	98

Kromatsystemet er ændret på fire områder :

- 1) Skyllevandet kommer fra cyanzinksystemet, dvs. vandet genbruges.
- 2) Sidste skyllekar er tilkoblet en kromation-bytter til reduktion af kromat fra overslæb.
- 3) Ombygning af et spareskyl til sprayskylning.
- 4) Vandet fra kromatreduktion/filterpresse genanvendes i stor udstrækning til skyl ved forbehandlingsprocesserne.

Konklusion og nøgletal :

Produktionsvolumen, m2/år	=	380.000
---------------------------	---	---------

Besparelse, kr/år	=	-18.635
pay-off periode, år	=	9.6

Reduktion i vandforbrug :		
- mængde, m3/år	=	2.921
- procentvis, (%)	=	93

Reduktion i affaldsproduktion :		
- mængde, m3/år	=	3.680
- procentvis, (%)	=	80

Emmisioner til kloak :	chrom
- før, kg/år	78,2
- efter, kg/år	3,9
- reduktion, kg/år	74,3
- reduktion, %	95

God husholdning. Denne del af projektet har primært haft til formål at begrænse vandspild og emmision gennem information, skriftlige instruktioner, omgruppering af kar til en mere logisk sammenhæng, indkøb af sprøjtepistoler, anskaffelse af justerbare pumper samt genanvendte skyllevand. Systemændringen har derfor mere karakter af opdragelse til gode vaner og bedre

styring, samt de nødvendige indkøb for at dette kan gennemføres.

Konklusion og nøgletal :

Produktionsvolumen, m ² /år	=	380.000
Besparelse, kr/år	=	2.537
pay-off periode, år	=	5.3
Reduktion i vandforbrug :		
- mængde, m ³ /år	=	2.392
- procentvis, (%)	=	76

Økonomisk oversigt.

KJ-Hårdkrom A/S	introduktion af renere teknologi			
System :	A	B	C	D
Driftsbesparelse ved renere tekn. (kr/m ² overflade)	0.46	0.50	0.09	0.04
Årlig intjening ved renere tekn. (kr/m ² overflade)	0.44	0.37	-0.05	0.01
investering i renere teknologi udstyr, (1000 kr)	58	323	335	89
tilbagebetalingstid baseret på designkapacitet, (år)	0.3	1.7	9.6	5.3

A = Forbehandlingssystemet
 B = Cyanzinksystemet
 C = Kromatsystemet
 D = God husholdning

vandpris = 7 kr/m³
 deponi = dagspriser 1989
 kemikalier = dagspriser 1989

Figur 15.

Den samlede investering hos KJ-Hårdkrom A/S var kr. 805.355, der med dagens økonomiske forhold ville være tjent hjem på knap 2 år. Alt i alt en udmærket investering.

Erfaringer fra demo-projekterne

- en fleksibel og modular struktur er påkrævet.
- mulighed for decentral placering af nyt udstyr er nødvendig.
- let ind- og udkobling af ny processer er påkrævet.
- grænsefladerne mellem nyt og eksisterende udstyr må være veldefineret.
- De omtalte forureningskilder og transportmekanismer er dækkende for problemkomplekset.
- produktion og ambitionsniveau må afvejes for at få en sund investering.
- teknologien for renere teknologi i galvano er til stede.
- renere teknologi indføres ved blandt andet organisatoriske tiltag.
- renere teknologi virker motiverende på medarbejderne.

Konceptet, der er udviklet i kapitlerne 1 - 7, er blevet anvendt på demonstrationsprojekterne og har vist sig at være et nyttigt og godt værktøj. Den modulære opbygning har resulteret i en fleksibel struktur, der kan tilpasses produktioner af væsentligt forskellig karakter. (jævnfør Chemitalic A/S og Sønderborg Fornikling A/S). Anlæg, der er bygget/ombygget efter de angivne retningslinier, vil endvidere være fremtidssikret, idet implementering af ny teknik (enhedsoperationer i modulform) lader sig gennemføre relativt let. Det minimale antal tilkoblingspunkter tillader også i praksis, at de nye anlægsdele kan gennemtestes inden tilkobling. Samtidig åbner det lille antal tilkoblinger mulighed for installation af nødsystemer, der sikrer, at driften ikke stopper, hvis den ny teknik svigter. Demonstrationsprojekterne har endelig bekræftet, at mulighed for decentral placering af nye apparater er absolut påkrævet. Ingen af projekterne kunne være gennemført, hvis konceptet ikke havde taget højde herfor.

Det er naturligtvis umuligt at beskrive alle detaljer i forbindelse med demonstrationsprojekterne. Det skal dog fremhæves, at identifikationen af forureningskilderne (4.1) samt klarlægning af transportvejene (4.2) har været en stor hjælp til optimering af de eksisterende processer og skyllesystemer.

Demonstrationsprojektet hos Chemitalic har vist, at renere teknologi løsninger også virker i praksis. Det er naturligvis for tidligt at udtale sig om langtidseffekten af renere teknologi løsninger, men der er grund til optimisme.

Økonomien i de gennemførte demonstrationsprojekter giver ikke et entydigt billede. Således blev projektet i Sønderborg stoppet, mens Chemitalic A/S tilsyneladende får en fin økonomi i projektet. Der kan dog uddrages visse generelle træk.

For det første viser det sig, at renere teknologi tiltag af organisatorisk art medfører betydelige besparelser uden egentlige udgifter. Samtidig giver den renere teknologi synsvinkel nyt liv i virksomheden, idet 'manden på gulvet' faktisk har et fortræffeligt kendskab til den daglige rutine i fabrikken. Renere teknologi ideer fra disse mennesker er værdifulde, idet ideerne ofte er letgennemførlige samtidig med at medarbejderaccepten virker motiverende.

For det andet tyder meget på, at investeringsomkostningerne er ufølsomme overfor kapacite-

- renere teknologi indført ved organisatoriske tiltag er altid en god forretning. ten, idet anlægsudstyret er så småt, at det reelt er lønomkostninger, der er bestemmende for prisen på udstyret. Det betyder, at produktionen skal have en vis størrelse for at få rentabilitet i investeringerne. En del danske galvanovirksomheder har nok en for lille produktion til at kunne forrente en sådan investering. Det betyder alt andet lige, at en frivillig implementering af renere teknologi vil forløbe trægt. Afgifter på vand og deponi vil forbedre grundlaget for den renere teknologis udbredelse.
- på længere sigt giver renere teknologi en voldsom dynamik i virksomheden.

For det tredje er rentabiliteten af grundenhederne (regenh, vedlgh, opsaml, separt, genvnd ; se figur 1) meget uensartet. Betragtes de enkelte grundenheder isoleret er vedligeholdsenhederne (vedlgh) og genvindingsenhederne (genvnd) de økonomisk mest interessante, mens skyllevandsregenerationsenheden (regenh) følger derefter. Isoleret set kan enhederne 'opsaml' og 'separt' næppe tjene sig selv hjem igen. Substansen i nærværende betragtninger er, at enheder til badvedligehold tjenes hjem i kraft af, at badet ikke skal udskiftes. Opsætning af et nyt bad koster hyppigt i størrelsesorden omkring 100.000 kroner. Genvindingsenhederne har til formål af producere nye biprodukter, der enten genanvendes internt (sparet råstofudgift) eller sælges. Værdien af biproduktet skal altså betale enheden, hvilket antyder, at produktionen af biprodukter skal have en vis størrelse for at være interessant. Regenerationsenheden producerer rent vand, hvorfor vandpris og vandforbrug er en afgørende faktor for rentabiliteten i disse enheder. Opsamlingsenhederne for spild af væske (opsaml) og for separation af medrevne væskedråber (separt) leverer så at sige blot 'råstof' til genvindingsenheden, hvorfor det igen er værdien af biproduktet, der skal betale disse enheder ud fra en økonomisk betragtning.

14.

14. Alternative løsningskoncepter.

Alternative muligheder for at nedbringe anlægsinvesteringerne.

Det generelle koncept underkastes i dette afsnit en analyse, der tager sigte på at nedbringe investeringerne for den lille producent, så udbredelse af renere teknologi af frivillighedens vej fremmest mest muligt.

Betragtes funktionen af grundenhederne (regenh, vedlgh, opsaml, separt, genvnd ; se figur 1) ud fra en renere teknologi synsvinkel, kan det konstateres, at de fire første enhedstyper har til formål at opsamle, opkoncentrere og separere urenheder fra de respektive primære medier. Kun genvindingsenheden har andet formål, idet det er hensigten at enheder af denne type skal

videreforarbejde de opsamlede urenheder til værdifulde biprodukter.

Producenten må derfor nødvendigvis installere enheder, der kan klare opsamling af urenhederne for at undgå ekstern forurening. Genvindingsenheder behøver derimod ikke være installeret hos den enkelte producent. Såfremt de opsamlede urenheder er transporterbare kan genvindingsanlægget godt betjene mange virksomheder og være placeres på en anden lokalitet. Dette faktum betyder, at udstyr til grundoperationerne badvedligehold, skyllevands regenerering samt opsamling af spild fra gulv og luft (aerosoler) kan konstrueres meget enkelt, idet regenerering af grundenhederne (frigivelse af de opsamlede urenheder) kan foretages centralt på en anden lokalitet under forudsætning af at de opsamlede urenheder er transporterbare. Eksempelvis vil anvendelse af ionbytterteknik kunne medføre, at beholdere med ionbyttermasse efter mætning kunne fjernes for regenerering andet steds, samtidig med at producenten kunne indsætte en tilsvarende beholder med frisk ionbyttermasse, hvor regenerering havde fundet sted på genvindingscentralen.

Et koncept af denne type vil sandsynligvis kunne nedbringe den enkelte producents investeringsomkostninger drastisk. Et nøjere studium er dog påkrævet for at belyse de forskellige aspekter i et sådant projekt. Således vil transportudgifterne spille en væsentlig rolle for rentabiliteten.

I Japan anvendes i dag et koncept, der minder noget om det netop skitserede. Allerede i 1970 arbejdede Tokyo Urban Area Reformation Committee på en plan for 'Cooperation of electroplating industries in the city for prevention of environmental pollution'. Dette førte gennem en række forhandlinger på lokalplan til, at der blev oprettet et center bestående af 9 galvaniske virksomheder med fælles behandlingsfaciliteter for spildevand og affald. Centeret blev taget i brug i 1975. Bofællesskabet blev stimuleret af billige 15 års lån fra regeringen dækkende 65 % af etableringsomkostningerne. Egentlige fusioner mellem virksomheder kunne opnå 20-årige lån på op til 85 % af etableringsomkostningerne. Indtil dato er der oprettet 30 bofællesskaber efter denne model.

Teknologisk set anvendes konventionel hydroxidfældningsteknik som metode til opkoncentrering og separation af tungmetaller, idet de enkelte metaller dog holdes adskilt i hver sin fældningsenhed. Metalhydroxiderne genanvendes sidenhen som råstoffer til minedrift og stålproduktion.

I 1976 indførte japanerne en ny type centre, der fungerer som genvindingscentraler helt i tråd med det først anførte koncept. De vitale opsamlingssystemer i de galvaniske virksomheder er ionbytning, hvilket åbner mulighed for transport af mættede ionbyttersøjler til centralen med efterfølgende returnering af de regenererede ionbyttere til virksomhederne. Centralen regenererer ionbytterne og eluaterne oparbejdes ved elektrolyse, inddampning, fældning og lignende.

15.

15. Konklusion.

Formålet med nærværende arbejde har været at udvikle såvel metoder som midler til at afhjælpe miljøproblemer i allerede eksisterende galvanovirksomheder. Renere teknologi konceptet, der anvendes som indfaldsvinkel til problemanskuelser, medfører altid en reduktion af tabte kemikalier, hvilket fra IPU's side har affødt et ønske om at udvikle et løsningskoncept, der i størst muligt omfang omsætter reduktion af tab til deciderede driftsbesparelser. Ligeledes har det været IPU's mål, at minimere investeringsomkostningerne, så udbredelse og implementering i dansk galvanoidustri kunne opnås med rentabilitet som drivkraft.

Det kan konkluderes, at det i rapporten anviste koncept til afhjælpning af miljøproblemer i eksisterende galvanovirksomheder til fulde har indfriet vores forventninger med hensyn til teknisk formåen. Erfaringer fra demonstrationsprojekterne har vist, at anvendelse af konceptet i praksis er en simpel sag på grund af den modulære opbygning og den fleksible struktur. Ligeledes har praktisk anvendelse af specifikke enhedsoperationer så som ionbytning, elektrolyse mv. demonstreret, at fuldskala anvendelse af sådanne enheder er mulig. Det vil ved komplet ombygning efter det anviste koncept være teknisk muligt, at eliminere tungmetaltabet til omgivelserne. Ligeledes vil vandtabet kunne reduceres til et absolut minimum, idet det dog altid vil være nødvendigt at udlede vandværkssaltene i form af en minimal vandstrøm fra osmoseenheden.

Med hensyn til rentabiliteten i projekter, der gennemføres under anvendelse af det udviklede koncept, er sagen desværre ikke entydig. Driftsbesparelser opnås altid under forudsætning af, at nyansættelser ikke er nødvendig. Denne forudsætning er sædvanligvis opfyldt, idet ansatte ved slamfældningsanlægget får til opgave at overvåge den ny teknologi. IPU's erfaring fra demonstrationsprojekterne tyder

endvidere på, at følgende forhold gør sig gældende :

- En systematisk analyse af produktionsforholdene i virksomheden set ud fra en renere teknologi synsvinkel vil afdække indsatsområder, hvor en organisatorisk ændring vil føre til driftsbesparelser. (Eks. optimering af skyllesystemerne). Denne indsats er altid rentabel og bør gennemføres.

- Den aktuelle produktionsmængde påvirker rentabiliteten i ikke uvæsentlig grad, idet anlægsudgifterne er relativt ufølsomme overfor den faktiske anlægskapacitet. Virksomhedens produktion skal således have en vis størrelse for at kunne forrente investeringen. Det skal her fremdrages, at løsningskonceptet tillader en modular udbygning i takt med økonomien. Alt andet lige bør virksomhederne i samråd med branchekonsulenter udfærdige et skitseprojekt, der kan danne beslutningsgrundlag for prioritering af det videre forløb. De typiske reduktionsmål vil være en vandbesparelse på 90 pct samt en maksimal tungmetalemission på 1 ppm alt afhængig af tungmetalart. Elimination af tungmetaludledning er teknisk mulig, men sædvanligvis meget kostbart.

- Det er klart, at vand- og deponeringsafgifter påvirker projektrentabiliteten i betragtelig grad. Hæves vandprisen med en faktor 3 og prisen på deponi med en faktor 5, vil langt den overvejende del af projekterne blive rentable.

Som det fremgår af ovenstående afsnit vil indførelse af renere teknologi i galvaniske virksomheder ofte være en god forretning. Beslutningsprocesserne hos såvel store som små virksomheder (afsnit 2.2) vil imidlertid bevirke, at udbredelsen vil forløbe langsomt, hvis der ikke anvendes både 'stok og gulerod'. Forholdene kompliceres ydermere af modstridende interesser på markedet, idet udbydere af 'renseudstyr' bevidst vil søge at beskytte forretningsgrundlaget ved hjælp af informationsformidling med fokus på renseudstyr, fokus på den renere teknologiske 'skyggesider', (hvis sådanne findes) samt bagatellisering af den renere teknologiske fordele.

IPU mener således, at den renere teknologi på trods af indiskutable fordele kun langsomt vil vinde indpas i dansk erhvervsliv, hvis der ikke iværksættes en aktiv formidlingsindsats under en eller anden form.

Registreringsblad

Udgiver: Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K

Serietitel, nr.: Miljøprojekt, 162

Udgivelsesår: 1991

Titel: Renere teknologi i eksisterende galvanovirksomheder

Undertitel:

Forfatter(e): Løkkegaard, Kristian

Udførende institution(er):

Miljøstyrelsen, Rådet vedr. genanvendelse og mindre forurenende teknologi (spons); Danmarks Tekniske Højskole. Institut for Produktudvikling

Resumé:

Denne rapport er en parallelrapport til Miljøprojekt nr. 107, "Galvanisk overfladebelægning uden affald og spildevand", der gennemgik muligheder for renere teknologi ved nye anlæg. Den foreliggende undersøgelse gennemgår de muligheder, eksisterende anlæg har for at anvende integreret genanvendelse af spildstrømme. Konceptet er afprøvet på 3 demonstrationsanlæg, og der foreligger teknisk og økonomisk dokumentation for de opnåede resultater.

Emneord:

renere teknologier; galvanoidindustri; anlægsteknik; spildevand; tungmetaller; overfladebehandling; affald; økonomi

ISBN: 87-503-8960-2

ISSN: 0105-3094

Pris: 70,- kr. (inkl. 22% moms)

Format: A4

Sideantal: 96

Md./år for redaktionens afslutning: december 1990

Oplag: 700

Andre oplysninger:

Tryk: Notex-Grafisk Service Center-as



Trykt på miljøpapir

- Nr. 116 : Renere teknologi i svine- og kreaturslagteribranchen
- Nr. 117 : Dioxinmission ved affaldsforbrænding
- Nr. 118 : Klorkilders betydning for dioxindannelse ved forbrænding
- Nr. 119 : Okkerrensning i forbindelse med landbrugsmæssig dræning
- Nr. 120 : Kontrol af køretøjer med katalysator
- Nr. 121 : Forurenede industrigrunde
- Nr. 122 : Indsamling af papir og pap fra erhvervsvirksomheder
- Nr. 123 : Risikovurdering af forurenede grunde
- Nr. 124 : Vedligeholdelse af køle-smøremidler
- Nr. 125 : Fugleføde i kornmarker - insekter og vilde planter
- Nr. 126 : Miljøvenlige malematerialer i jernindustrien
- Nr. 127 : Miljøfremmede, organiske stoffer i kommunalt spildevand
- Nr. 128 : Nedsivning fra byggeaffald
- Nr. 129 : Genanvendelse af bygge- og anlægsaffald - del 1
- Nr. 130 : Forureningsfri galvanomaskiner til værkstedsbrug
- Nr. 131 : Miljøvurdering af PVC og udvalgte alternative materialer
- Nr. 132 : PVC i kontorartikler, sundhedssektor, m.v.
- Nr. 133 : PVC i byggeri og anlæg
- Nr. 134 : PVC i emballage
- Nr. 135 : Hjemmekompostering
- Nr. 136 : Bearbejdning af danske måledata af regn og afstrømning
- Nr. 137 : Regulering af forurening fra afløbssystemer under regn
- Nr. 138 : Renere teknologi på energiområdet
- Nr. 139 : Afvask af trykpresser med sojaolie
- Nr. 140 : Vandige malematerialer til korrosionsbeskyttelse
- Nr. 141 : Det grønne affaldssystem i AFAV
- Nr. 142 : Det grønne affaldssystem i Høng
- Nr. 143 : Katodisk elektrodypemaling
- Nr. 144 : Reparationsmaling af automobiler
- Nr. 145 : Genanvendelse af nedknust tegl
- Nr. 146 : Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding 1
- Nr. 147 : Blæserensningsmetoder
- Nr. 148 : Storskraldsordninger med genanvendelse
- Nr. 149 : Emissionsundersøgelse for pejse og brændeovne
- Nr. 150 : Prognose for bygge- og anlægsaffald - hovedrapport
- Nr. 151 : Prognose for bygge- og anlægsaffald - bilagsdel
- Nr. 152 : Kemikalier i husholdningen
- Nr. 153 : Danmarks udledning af industrielt spildevand
- Nr. 154 : Miljømærkning af produkter
- Nr. 155 : Spredning af forurening i moræner
- Nr. 156 : Drikkevandskvalitet i Danmark
- Nr. 157 : Anvendelse af nedknust beton i ny beton
- Nr. 158 : Bortskaffelse af havneslam
- Nr. 159 : Miljøvenlig affedtning i jernindustrien
- Nr. 160 : Genanvendelse af bygge- og anlægsaffald - del 2
- Nr. 161 : Arbejdsmiljøforhold ved genanvendelse af affald
- Nr. 162 : Renere teknologi i eksisterende galvanovirksomheder

Renere teknologi i eksisterende galvanovirksomheder

Denne rapport er en parallelrapport til Miljøprojekt nr. 107, "Galvanisk overfladebelægning uden affald og spildevand", der gennemgik muligheder for renere teknologi ved nye anlæg. Den foreliggende undersøgelse gennemgår de muligheder, eksisterende anlæg har for at anvende integreret genanvendelse af spildstrømme. Konceptet er afprøvet på 3 demonstrationsanlæg, og der foreligger teknisk og økonomisk dokumentation for de opnåede resultater.

Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

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

Pris kr. 70,- inkl. 22% moms

ISSN nr. 0105-3094
ISBN nr. 87-503-8960-2