

Miljøprojekt Nr. 55 2000

Central oparbejdning af galvanisk affald

Flemming Dahl
Miljø-Kemi A/S

Kristian Løkkegaard
Ernst & Young

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

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

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

Indhold

Forord	5
Sammenfatning og konklusioner	7
Summary and conclusions	9
<u>1</u> <u>INDLEDNING</u>	13
<u>2</u> <u>ERFARINGSINDSAMLING</u>	15
<u>2.1</u> <u>ERFARINGER MED CENTRAL BEHANDLING</u>	15
<u>2.1.1</u> <u>Italien</u>	15
<u>2.1.2</u> <u>Sverige</u>	15
<u>2.1.3</u> <u>Frankrig</u>	16
<u>2.2</u> <u>STUDIETURE TIL UDENLANDSKE GENVINDINGSANLÆG</u>	16
<u>2.2.1</u> <u>Tyskland</u>	16
<u>2.2.2</u> <u>Japan</u>	17
<u>2.2.3</u> <u>Rusland</u>	18
<u>2.3</u> <u>ANDRE UDENLANDSKE KONTAKTER</u>	20
<u>2.4</u> <u>KONKLUSION PÅ ERFARINGSINDSAMLING</u>	20
<u>3</u> <u>BRANCHEORIENTERING OG RENERE TEKNOLOGI KATALOG</u>	21
<u>3.1</u> <u>BRANCHEORIENTERING FOR GALVANOINDUSTRIEN</u>	21
<u>3.2</u> <u>KATALOG OVER RT-METODER OG RT-TEKNIKKER</u>	22
<u>3.3</u> <u>KONKLUSION PÅ BRANCHEORIENTERING</u>	22
<u>4</u> <u>GRÆNSEFLADER MELLEM VIRKSOMHED OG CENTRAL</u>	25
<u>4.1</u> <u>MILJØGENNEMGANG I UDVALGTE VIRKSOMHEDER</u>	25
<u>4.1.1</u> <u>Virksomhed I</u>	25
<u>4.1.2</u> <u>Virksomhed II</u>	25
<u>4.2</u> <u>AFFALDSPROGNOSE</u>	27
<u>4.2.1</u> <u>Beregning af affaldsmængder</u>	28
<u>4.2.2</u> <u>Sammenligning af beregnede og indsamlede mængder</u>	29
<u>4.3</u> <u>EDB SYSTEM</u>	30
<u>4.3.1</u> <u>Systemets funktioner</u>	30
<u>4.3.2</u> <u>Erfaringer fra test af EDB-systemet</u>	32
<u>4.4</u> <u>KONKLUSION PÅ GRÆNSEFLADE MELLEM VIRKSOMHED OG CENTRAL</u>	32
<u>5</u> <u>FEASIBILITY STUDIUM FOR CENTRALEN</u>	35
<u>5.1</u> <u>INDLEDNING</u>	35
<u>5.2</u> <u>PROJEKT IDÉ OG AFGRÆNSNING</u>	35
<u>5.3</u> <u>FORHOLD AF BETYDNING FOR EN DANSK CENTRAL</u>	36
<u>5.3.1</u> <u>Hvem skal eje centralen?</u>	37
<u>5.3.2</u> <u>Centralens geografiske placering</u>	37
<u>5.3.3</u> <u>Centralens aktiviteter</u>	37
<u>5.3.4</u> <u>Logistik vedrørende indsamling og oparbejdning</u>	38
<u>5.4</u> <u>KONTAKT MED ERG ENGINEERING COMPANY</u>	38
<u>5.5</u> <u>ERG'S SKITSEFORSLAG TIL DANSK CENTRAL</u>	39
<u>5.5.1</u> <u>Baggrund og kommentarer</u>	39
<u>5.5.2</u> <u>Affaldstyper og -mængder</u>	39
<u>5.5.3</u> <u>Præsentation af ERG's forslag</u>	41
<u>5.6</u> <u>KONKLUSION PÅ FEASIBILITY STUDIUM FOR CENTRALEN</u>	44
<u>5.7</u> <u>SUPPLERENDE LABORATORIEUNDERSØGELSER</u>	46
Bilag 1; Renere Teknologi Katalog	49

Forord

Dansk Galvanisør Union (DGU) har i samarbejde med MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S og Ernst & Young gennemført nærværende studie af perspektiverne for oprettelse af en dansk central for opsamling og genvinding af galvaniske spildprodukter. Grundtanken i projektet er at de galvaniske affaldsprodukter skal oparbejdes til salgbare produkter så vidt det er muligt.

Projektets overordnede mål er at skitsere et centralt anlæg til behandling og regenerering af eluater, skyllevandskoncentrater, kasserede procesbade og andre affaldstyper fra galvaniske og beslægtede virksomheder. Projektet skal afdække og vurdere de tekniske løsningsmuligheder samt de økonomiske, juridiske og finansielle aspekter ved et sådant centralt behandlingsanlæg.

Den tekniske del af projektet har undervejs vist sig at være betydelig mere kompleks end først antaget. Derfor har det været nødvendigt at bruge mere tid på de tekniske aspekter end oprindeligt planlagt. Dette går igen i det afsluttende feasibility studium, hvor vi koncentrerer os om den tekniske løsning. Det er så op til potentielle investorer at iværksætte yderligere undersøgelser for at belyse om etablering af genvindingscentralen vil være praktisk og økonomisk realiserbart.

Sammenfatning og konklusioner

Projektet er gennemført i 3 hovedblokke, idet første blok (fase 1) har sigtet på at indsamle erfaringer om emnet. Anden blok (faserne 2, 3, 4 og 5) har til formål at identificere en velegnet grænseflade mellem producent og central samt dokumentere, at grænsefladen kan realiseres og kontrolleres i praksis. Sidste blok (fase 6) er et feasibility studium, der har til formål at præsentere et beslutningsgrundlag for, om et centralt behandlingsanlæg kan realiseres inden for givne rammer.

Projektet har undergået en udvikling undervejs, bl.a. som et resultat af interessenternes påvirkning af de oprindelige projektmål samt skiftende ydre omstændigheder. Resultaterne af projektarbejdet falder derfor i følgende dele:

- Indsamling af erfaringer for behandling og genvinding af galvaniske affaldsprodukter. Undersøgelserne dækker bl.a. anlæg i Tyskland, Japan og Rusland, hvor der eksisterer initiativer på området. De undersøgte anlæg er enten udelukkende baseret på markedsøkonomiske principper eller baseret på deponering af galvanisk slam Ingen af de undersøgte modeller kan umiddelbart overføres til danske forhold.
- Udarbejdelse af en branchevejledning for galvanoidindustrien, med tilhørende referenceliste for eksisterende renere teknologi løsninger på galvaniske virksomheder. Referencelisten er siden udgivelsen af branchevejledningen videreudviklet til et renere teknologi katalog, der dækker alle kendte renere teknologier inden for galvanobranchen.
- Inden for projektet er der udviklet et EDB system (prototype), hvor galvanisørerne kan opsamle data for driften med henblik på løbende rapportering til centralen. Prototypen blev testet af såvel virksomheder som konsulenter. Vi fandt, at den oprindelige kravspecifikation ikke var god nok og at matematikken i programmet var for simpel til at programmet kan bringes til det niveau, som brugerne ønsker. Da programudvikleren TotalIT samtidig er ophørt med at eksistere har projektledelsen besluttet at opgive programmets videre udvikling.
- Forslag til den teknologiske basis for en kommende central samt en afdækning af arbejdsgrundlaget for centralen, bestående af en prognose for affaldsmængden i år 2000. Den teknologiske basis bygger på en russisk metode, der er hentet fra Rusland og afprøvet i laboratorieskala samt et par mindre fuldskala anlæg i Rusland. Metoden gør det muligt at adskille de galvaniske affaldsfraktioner (f.eks. blandet slam), som derefter kan oparbejdes til salgbare produkter.

I 1996 fik vi kontakt med det russiske firma ERG, som havde udviklet en metode til oparbejdning af galvanisk affald. Metoderne blev demonstreret i laboratorieskala hos ERG, og det virkede overbevisende. Selv om vi ikke dengang kunne få adgang til det eneste russiske fuldskala anlæg, som anvender ERG-metoden, blev det besluttet, at ERG skulle udarbejde et forslag til dansk genvindingscentral for tungmetalholdigt affald.

I første omgang skulle der først og fremmest lægges vægt på teknologien med særlig vægt på, hvilke produkter der kan fremstilles ud fra de forskellige affaldstyper. Jo flere mulige produkter der kan laves, jo større fleksibilitet vil centralen have, og det kan få betydning for centralens arbejdsområde og økonomi.

Til brug for ERG's arbejde er der lavet en prognose for, hvor store affaldsmængder, der opstår fra den metaloverflade behandlende industri i Danmark. Det er i første omgang den potentielle råvare for centralen. Det er naturligvis ikke sikkert, at centralen får alt dette affald til oparbejdning, og i dag er der faktisk en mindre del af dette affald, som oparbejdes i udlandet. På længere sigt kan man udmærket forestille sig, at centralen også vil modtage tungmetalholdigt affald fra andre brancher. Dette er ikke nærmere overvejet i dette projekt.

Affaldsprognosen for år 2000 viser, at der i Danmark vil være godt 2000 tons tungmetaller pr. år i affaldet fra metaloverfladebehandling omfattende metallerne nikkel, krom, kobber, zink, tin, jern og aluminium. Heraf er ca. 50 % jern, mens zink ikke uventet udgør ca. 25%. Herefter følger kobber, aluminium, krom, nikkel og tin. Affaldsprognosen viser, at varmforzinkningsbranchen frembringer 53 % af tungmetal affaldet, mens galvanobranchen kun frembringer 9 %.

ERG har på baggrund af denne affaldsprognose foreslået en løsning, som udnytter de forskellige affaldsfraktioner optimalt. Oplægget er en forholdsvis simpel proces, der lægger hovedvægten på at udnytte jern, zink, kobber og krom, som alle er tilstede i forholdsvis store mængder. Disse stoffer skal først oparbejdes til nogle ret simple hovedprodukter, som let kan afsættes til en fornuftig pris.

Det påregnes at der kan laves 5900 ton/år af et blandet jern-zink-fosfat pigment til rustbeskyttelsesmaling. Der vil endvidere kunne laves 2700 ton/år af rent ferrihydroxid, der kan oparbejdes til forskellige produkter. Kobber vil let kunne omdannes til kobbersulfat, og her vil kunne laves 700 ton/år. Endelig vil der kunne laves 145 ton/år af kromhydroxid, som kan oparbejdes til andre anvendelige produkter. Det kan dog overvejes fra start eller senere at fremstille mere raffinerede produkter ud fra disse hovedprodukter.

Hvad angår aluminium, nikkel og tin er de til stede i relativ små mængder, som er knap så interessante. ERG foreslår her, at disse i første omgang udvindes som hydroxider med henblik på en yderligere oparbejdning.

ERG's oplæg til, hvordan processen skal laves, og hvordan centralen skal opbygges, er uden detaljer, da man ikke ønsker at afsløre processen i detaljer af frygt for, at andre stjæler idéen. Vi må derfor på nuværende stadium nøjes med en overfladisk beskrivelse. Den viser, at processen er en forholdsvis traditionel uorganisk proces, hvor tungmetallerne successive ekstraheres fra en vandig suspension ved at justere pH og dosere diverse kemikalier.

Udstyret er almindeligt kemisk procesudstyr, og hele anlægget er i det hele taget forholdsvis ukompliceret i sin opbygning. Derfor vil anlægget formentlig vil være betydeligt billigere at etablere, end vi fra start havde forestillet os. ERG anslår, at der til en dansk central skal anvendes ca. 10.000 m² gulvplads til de indendørs aktiviteter ekskl. eventuel indendørs lagerplads.

Den store fordel ved ERG's metode, er at man kan oparbejde både væsker og slam med blandinger af flere metaller. Processen tager udgangspunkt i blandingsslam, men der er så mulighed for at tilføre rene affaldsfraktioner senere i processen, når der er foretaget nogle indledende separationer af udgangsblendingen.

ERG har lavet laboratorieforsøg med 5 typer karakteristisk dansk "galvanoslam", og resultaterne svarer stort set til forventningerne. Der kan opnås produkter med en acceptabel renhed for så vidt angår jern, zink, aluminium, kobber, krom, nikkel og calcium. Prøverne indeholdt imidlertid så lidt tin, at der ikke var basis for at udvinde det.

Hvis der etableres en sådan central i Danmark, giver det en enestående mulighed for at oparbejde blandet metalhydroxidslam fra de mange kemiske fældningsanlæg i den galvaniske industri. Det betyder, at disse virksomheder nu kan indføre renere teknologi løsninger med udgangspunkt i tungmetaltholdigt slam fra deres eget renseanlæg. Der kan så i nødvendigt omfang suppleres med andre RT-tiltag rundt omkring i produktionen, hvor det er økonomisk fordelagtigt og miljømæssigt fornuftigt.

Det kan nævnes, at der netop er igangsat et projekt i Kaliningrad med støtte fra Miljøstyrelsen, hvor der skal bygges en lille genvindingscentral for galvanisk affald efter ERG's metode. Erfaringerne fra dette projekt er en god mulighed for at få dokumentet, om fungerer, og om det kan anvendes på en kommende dansk genvindingscentral.

Det er op til interessenter og potentielle investorer at tage stilling til, om dette projektforslag skal undersøges nøjere med henblik på at etablere en dansk genvindingscentral for tungmetaltholdigt affald på det foreliggende grundlag. Vores anbefaling er en nærmere undersøgelse, da vi tilsyneladende har fat i en unik metode, som ikke hidtil har været kendt.

Summary and conclusions

This present project has been carried out in 3 main steps. Step 1 has aimed at the collection of experiences within the particular field. The purpose of Step 2 (the phases 2,3, 4 and 5) has been to identify a suit-able interface between the producer and the central waste treatment plant and to document that the identified interface is realistic and able to control in practice. Step 3 (phase 6) is a Feasibility Study, the purpose of which has been to define a basis of decision for the implementation of a central treatment plant under the given conditions.

The project has gradually been developed during the projecting phase as a result of the influence from the interesting parties on the original project objectives and as a result of changing outward circumstances. The results of the project work can thus be listed as follows:

- Collection of experiences on treatment and recovery of heavy metal waste products from the metal finishing industry. The investigations comprise plants in Germany, Japan and Russia, where similar initiatives have been taken. The investigated plants are exclusively based on market economical principles or based on depositing of electroplating sludge. None of the investigated models can just like that be applied to Danish conditions.
- Preparation of branch guidelines for the electroplating industry, comprising a reference list of existing CT-solutions for electroplating industries. After the publication of the branch guideline the reference list was developed further to a catalogue on cleaner technology methods, which deals with all known types of cleaner technology within the metal finishing industry.
- New software (prototype) for operational control of electroplating activities has been developed within the project. Several electroplaters and the project consultants tested the prototype. It was recognized that the original specification was unsatisfactory and that the mathematics of the software was too simple as fundament for the required improvements to fulfill the needs of the users. The software designer TotalIT went bankrupt at the same time leading to the decision to give up further improvements of the software.
- Proposals for the technological basis for a future central plant and a definition of the operational foundation for the plant, comprising a prognosis of the waste volume in year 2000. The technological basis originates from Russia, where it has been tested on a laboratory scale plant and some minor full-scale plants as well. The method makes it possible to separate the galvanic waste fractions (e.g. sludge), which subsequently can be recovered as saleable products.

In 1996 we were introduced to the Russian company ERG, which had developed a method for treatment and recovery of galvanic waste. This was demonstrated on laboratory scale at ERG and it was very convincing. Even though we could not gain access to the only Russian full-scale plant, operating after the principals of the ERG-method, it was decided that ERG should prepare a proposal for a Danish recovery plant for heavy metal waste.

In the start emphasis was put on the technology, in particular on the types of products to be produced from the different waste fractions. More products lead to the better plant flexibility, which is of importance for the plant's stakeholders and economy.

To facilitate ERG's work there has been made a prognosis of the total amount of heavy metal waste volume from the metal finishing industry in Denmark. Waste is the potential raw material for the plant. Of course the plant cannot expect to receive all the Danish waste for recovery, as already today a minor part of this waste is sent abroad for recovery. It is

possible that the plant on a long-term basis will receive heavy metal waste from other branches as well, but this aspect has not been covered in the project.

The waste prognosis for year 2000 indicates that from the metal finishing industry in Denmark alone will be approx. 2000 tons of heavy metals in the waste, comprising nickel, chromium, copper, zinc, tin, iron and aluminum. Iron makes up 50% of the total, while zinc not unexpectedly account for 25%. Hereafter copper, aluminum, chromium, nickel and tin. The waste prognosis shows that the hot dip galvanizing industry generates 53% of the heavy metal waste, while the electroplating industry only 9%.

On the basis of this waste prognosis ERG has proposed a solution, which utilizes the various waste fractions the best possible way. It is a comparatively simple process, which concentrates mainly on the utilization of iron, zinc, copper and chromium, which all are present in the waste in rather large amounts. These compounds will have to be re-covered to simple main products, which can easily be sold at a fair price.

It is estimated that approx. 5900 tons of a mixed iron-zinc-phosphate pigment for corrosion protection paint can be produced a year. Furthermore it is estimated that 2700 tons of pure iron (III) hydroxide can be extracted and recovered to various products. The copper is easily transformed into copper sulphate; estimated production 700 tons a year. Finally, 145 tons of chromium hydroxide are predicted to be produced on a yearly basis, which can be recovered to other applicable products. It might be considered before initiation of the plant or at a later point of time to produce more sophisticated products out of these main compounds.

Aluminum, nickel and tin are only present in relatively small quantities, which is less interesting. ERG has suggested that these metals are recovered as hydroxides and then further processed.

ERG has not described the processes and the construction of the plant in details in the draft project, as the company does not want to reveal the process for fear of somebody will steal the idea. Therefore, at this point of time we will have to settle with a rough description. This description shows the process is based on a relatively simple inorganic process, where the metals successively are extracted from an aqueous suspension by adjusting the pH and adding various chemicals.

The equipment is ordinary chemical process equipment and the design and construction of the plant seems rather straightforward. Therefore it will probably be much cheaper to establish the plant than estimated. ERG has presumed that a Danish plant needs 10,000 m² floor for various indoor activities exclusive possible indoor storage space.

The greatest advantage of ERG's method is that it is possible to re-cover both liquid waste and solid sludge with mixtures of several metals. The process is based on a mixed sludge of one or the other com-position, but leaving the possibility of adding pure waste fractions at a later stage in the process, when some preliminary separations of the "starting mixture" has been carried out.

ERG has made laboratory tests with 5 different types of characteristic Danish "galvanic sludge" and the results have roughly met the expectations. It is possible to achieve products with an acceptable degree of purity of iron, zinc, aluminum, copper, chromium, nickel and calcium. The samples contained so little tin that there was no basis for recovering it.

If such a plant is established in Denmark it will provide unique possibilities of recovering mixed metal hydroxide sludge from the many chemical precipitation plants in the metal finishing industry. This will enable each individual enterprise to make CT-solutions on the basis of heavy metal sludge from their own existing wastewater treatment plant. Implementation of other CT-solutions can then be made if necessary in the production where it will be financially or environmentally advantageous.

Construction of a treatment plant for galvanic waste based on ERG's method has just been initiated in Kaliningrad. This project is supported by DEPA. The experiences from this plant will provide us with sound documentation of the concept operating in practice, to be used in the projecting of a future Danish treatment plant.

The project is now in the hands of interested parties and potential investors to determine whether our project proposal shall be scrutinized further, in preparation for a Danish recovery plant for heavy metal waste.

We will clearly recommend that this project is further evaluated, as we obviously here have discovered a unique method, unknown to us until now.

1 Indledning

Da miljøbeskyttelsesloven trådte i kraft i 1974 var det startskuddet til, at mange galvaniske virksomheder måtte i gang med at etablere spildevandsrensning. Myndighederne fokuserede på koncentrationskrav (mg/l) i højere grad end absolutte krav (g/d), og man blandede sig normalt ikke i, hvordan virksomhederne rensede spildevandet.

Efterhånden begyndte både myndigheder og virksomheder at interessere sig for at angribe problemet ved kilden. De forurenende processer kom i centrum, og vand- og ressourcebesparelser blev i stigende grad bragt ind i billedet - ofte fordi der var penge at spare for virksomhederne. Også genvinding af kemikalier samt minimering af affald blev aktuelt, samtidig med at spildevandskravene løbende blev skærpet. Myndighederne begyndte at blande sig i, hvordan spildevandet blev rensat, hvor meget vand der blev brugt, og hvor meget affald der blev produceret.

Dansk Galvanisør Union (DGU) gik allerede i 1972 aktivt ind i miljøarbejdet, og i 1972-75 fik de på Teknologisk Institut lavet den første større undersøgelse af branchens spildevandsforhold. Siden da har DGU generelt været taget branchens miljøforhold, arrangeret møder om branchens miljøproblemer samt deltaget i de mange miljøprojekter. Det var derfor også naturligt, at DGU i 1992 tog initiativ til nærværende projekt, der har til formål at lave billigere renere teknologi løsninger i galvanibranchen. Idéen er, at det galvaniske affald skal kunne oparbejdes på en "genvindingscentral", så det ikke bliver uforholdsmæssigt dyrt for de mindre virksomheder at indføre renere teknologi (= RT).

Miljøstyrelsen har i årene 1986 - 1992 foranlediget en stor indsats for at bedre miljøforholdene i den galvaniske branche ved introduktion af renere teknologi. En række renere teknologi projekter (Miljøprojekter nr. 107, 130, 143, 159, 162 og 225 samt arbejdsrapporterne nr. 2/1990, 27/1991, 56/1994, 25/1995 og 17/1996) dokumenterer, at de tekniske løsninger for en renere drift er til stede. Anlæggene kan i princippet gøres forureningsfri for så vidt angår tungmetal, men det vil dog ofte være urealistisk dyrt at lave en løsning, som er total forureningsfri.

Løsningerne har imidlertid ikke fået den ønskede udbredelse i dansk galvanisk industri på trods af, at renere teknologi løsninger altid medfører en total reduktion i forbruget af ressourcer og dermed bedre driftsøkonomi. Det hænger sammen med, at indtjeningen i form af driftsbesparelser skal forrente investeringen i renere teknologi udstyr og eventuelt ekstra mandskab med viden om udstyrets drift og vedligeholdelse. Den aktuelle produktionsmængde skal være ganske stor, for at regnestykket går op, idet anlægsudgifterne er relativt ufølsomme overfor den faktiske anlægskapacitet.

Det er dog givet, at en systematisk miljøgennemgang af virksomhedernes proces- og produktionsforhold vil afdække indsatsområder, hvor organisatoriske ændringer vil føre til driftsbesparelser. Renere teknologi løsninger af nævnte art vil normalt være særdeles attraktive for virksomhederne. Alt andet lige kan indføring af renere teknologi være en god forretning, hvis det gøres rigtigt.

Den galvaniske branche er da også positiv stemt over for renere teknologi konceptet og ønsker at løse den gordiske rentabilitets-knude ved at indføre simple og billige løsninger ude på de enkelte virksomheder.

Genvinding i større målestok med den nødvendige ekspertise skal foregå på en fælles central. Stordriftsfordele bør kunne sikre, at centralen får rentabilitet i renere teknologi investeringerne. Når en genvindingscentral er etableret, vil de enkelte virksomheder hver især kunne tage stilling til, hvordan de laver den mest optimale RT-løsning, samt i hvilken udstrækning de skal udnytte de muligheder, som centralen tilbyder.

Disse tanker ligger bag formuleringen af nærværende projekt, hvis primære miljømæssige målsætning er at "lukke" tungmetalkredsløbet, der knytter sig til galvanisk produktion, via et fælles centralt behandlingsanlæg. Tungmetallerne i affaldet skal udvindes med henblik på nyttiggørelse i galvaniske virksomheder eller anden industri. Kasserede bade skal renoveres og sælges til galvanovirksomhederne eller evt. tredje part.

Når tungmetalkredsløbet lukkes, eller når udledning af spildevandet fra en galvanisk produktion reduceres kraftigt, vil virksomhederne normalt let kunne opfylde myndighedernes krav til tungmetaludledningen.

Projektet sammenfatter endvidere den eksisterende viden om miljøtiltag i den galvaniske branche samt de danske og udenlandske erfaringer om tekniske muligheder for indførelse af renere teknologi. Det gælder især i mindre virksomheder, hvor decentrale løsninger kombineres med behandling af restfraktioner på en genvindingscentral.

2 Erfaringsindsamling

Erfaringsindsamlingen er foregået både i Danmark og i udlandet. Der er lagt særlig vægt på erfaringer med opsamling og opkoncentrering af forureninger fra galvaniske processer samt den tekniske formåen inden for oparbejdning og genanvendelse af galvanisk affald. Der er dog også indsamlet oplysninger om de nyeste RT-metoder til brug på de enkelte virksomheder med henblik på at få denne viden kanaliseret til danske virksomheder samt for bedre at kunne fastlægge den fremtidige grænseflade for en dansk genvindingscentral.

Undersøgelserne er udført dels som litteraturstudium og dels ved besøg på danske og udenlandske virksomheder. Vi har gennemført studierejser til Tyskland, Japan, Rusland og Frankrig. I den forbindelse har vi besøgt eksisterende genvindingscentraler i Tyskland og Japan. I Rusland har vi fået demonstreret genvindingsmetoder for galvanisk affald, men vi kunne desværre ikke få adgang til et fuldskala genvindingsanlæg, der fungerede efter de metoder, som vi fik demonstreret.

2.1 Erfaringer med central behandling

Vores videnindsamling har primært været rettet mod at afdække den tekniske formåen inden for oparbejdning og genvinding af galvanisk affald, idet teknik til decentral opsamling af forureninger i det væsentlige er en del af vores baggrundsviden.

2.1.1 Italien

Lars Clarin fra Institutet för Verkstadsteknisk Forskning (IVF) i Göteborg har beskrevet den italienske behandlingscentral Nova Spurghi, der ligger i Brescia. Anlægget behandler ca. 110.000 tons flydende affald pr. år. Ti procent heraf kommer fra den galvaniske industri. Rapportens informationer peger på, at centralen i praksis er et fældningsanlæg, hvor det flydende affald neutraliseres og fældes som metalhydroxid, der herefter sendes til deponi.

2.1.2 Sverige

IVF anbefaler, at der i Sverige opføres et tilsvarende anlæg som Nova Spurgi i Jönköpings Län. Det fremgår af rapporten, at dette anlæg skal modtage brugte procesbade, ionbyttereluater samt ionbyttersøjler til regenerering. Produkterne fra anlægget vil være metalhydroxid slam til deponi. Anlægget modtager ikke metalhydroxidslam fra producenterne og løser som sådan ikke alle branchens problemer. IVF estimerer prisen for dette anlæg til 9,9 mio. Skr., hvortil kommer, at producenterne selv skal investere i lagertanke, ionbyttere og lignende udstyr.

Anlæggets miljømæssige effekt er forsigtigt vurderet til at afstedkomme en reduktion på 75 % af tungmetaludslippet til miljøet. I dag udledes ca. 525 kg tungmetal fra branchen alene i Jönköping Län. IVF foreslår, at centralen skal ejes af de tilsluttede virksomheder. IVF har visioner om, at centralen kan blive et udviklingscenter, der også yder rådgivning og service til virksomhederne i forbindelse med anvendelse, genvinding og/eller destruktion af de kemikalier og materialer, som anvendes i den galvaniske branche.

Status i marts 1997 på dette projekt er, at der i dag er dannet et aktieselskab, hvor 32 virksomheder er med. Planerne for et anlæg er klar, med man tøver med at gå i gang med at bygge anlægget. Ved aflevering af affald til anlægget skal betales efter mængde og indhold. Man regner med en gennemsnitspris på ca. 900 Skr./m³. Det tyske firma Hager+Elsässer i Stuttgart har fremsendt et tilbud på anlægget. Hager+Elsässer har bygget et tilsvarende anlæg uden for Leipzig. Dette anlæg er et rent privat anlæg, der kan behandle 10.000 m³ flydende galvanisk affald pr. år. Driftserfaringerne med dette anlæg er meget positive.

2.1.3 Frankrig

Gennem et besøg på SITS messen i Paris, marts 1995, har vi fået kendskab til to virksomheder, der modtager og behandler uorganisk affaldsprodukter, herunder galvanisk slam, regenerering af ionbyttersøjler, kasserede procesbade m.m.

Tredi har 7 centrale anlæg i Frankrig. Anlægget i Hombourgh behandler årligt 35.000 tons affald i form af kasserede bejdsebade, procesbade og lignende samt regenererer 200.000 liter harpiks fra mobile ionbyttere. Kunderne får deres egne ionbytterkolonner tilbage efter regenerering.

Affaldet behandles på traditionel vis ved afgiftning af cyanid, reduktion af krom og derefter fældning som slam. Slammet afvandes og deponeres på et kontrolleret deponi på virksomheden.

Kunderne betaler ca. 15 kr. pr. liter regenereret harpiks plus transport af de mobile kolonner mellem Tredi i Hombourgh og virksomheden. Prisen for modtagelse af andre affaldsfraktioner er typisk: 900 kr./ton for saltsyrebejdse samt 1050 kr./ton for krombade. Enkelte fraktioner kan oparbejdes til salgbare produkter, bl.a. natriumdikromat fra krombade og et ferritholdigt produkt fra nogle slamfraktioner.

SARP Industries har i alt 1.300 ansatte fordelt på 11 behandlingsanlæg i Frankrig og andre lande. SARP modtager ca. 800.000 tons affald årligt hvoraf ca. 1/3 er uorganisk affald. SARP modtager også mobile ionbytterkolonner til regenerering. Eluater herfra samt andet flydende uorganisk affald afgiftes, fældes og afvandes for derefter at blive deponeret som slam.

2.2 Studieture til udenlandske genvindingsanlæg

Ud fra vores kendskab til eksisterende anlæg til behandling og genvinding af galvaniske affaldsprodukter, har vi udvalgt to modeller, som på forhånd så ud til at omfatte elementer, der kan overføres til en kommende dansk central. Disse to anlæg er placeret i hhv. Tyskland og i Japan. Disse besøg blev gennemført i 1993. Vi har siden da fået kendskab til andre centrale anlæg, men ingen af disse anlæg syntes at bringe nye metoder og fordele frem.

I 1996 fik vi dog kendskab til en russisk model, der efter vores vurdering indeholder nogle spændende nye elementer, som umiddelbart ser ud til at passe særdeles fint sammen de krav og ønsker, som vi har til en kommende dansk central. I 1996 aflagde vi derfor et besøg i St. Petersborg, hvor vi fik lejlighed til at besøge nogle virksomheder, hvor enkelte af principperne blev anvendt, og vi fik også præsenteret de fleste af metoderne i laboratoriet.

2.2.1 Tyskland

Tyskland har 4.500 galvaniske virksomheder, der tilsammen producerer ca. 150.000 tons galvanisk slam per år. Producenterne er reguleret ved Rahmen-Abwasser-Vervaltungsvorschrift, 25. november 1992, hvor specielt Anhang 40 indtager en nøgleposition. Anhang 40 har som mål ikke blot at minimere udledning af skadelige stoffer, men også at reducere den producerede affaldsmængde i virksomhederne. Intentionen med Anhang 40 svarer til den danske miljølov, idet Anhang 40 samtidig angiver grænseværdierne for udledning af miljøskadelige stoffer.

Tyskland har flere centrale anlæg, der kan oparbejde metalhydroxid slam. De metallurgiske anlæg kan dog i praksis kun oparbejde metalhydroxidslam, hvis det er fældet som mono metallisk slam (monoslam er slam med kun ét tungmetal). Galvanisøren vil i stor udstrækning kunne efterleve dette krav ved beskedne investeringer.

Siegfried Jacob Metallwerke (SJM) i Ennepetal anvender en hydrometallurgisk proces, hvor separation i monoslam ikke er påkrævet. Det er værd at fremhæve, at SJM er Tysklands største forbruger af kaliumpermanganat. SJM bruger kemikaliet til oxidation af

alle organiske forbindelser; en operation, der muligvis kunne foretages hos producenten. Vi valgte at besøge dette værk for at indsamle flere oplysninger. På virksomheden i Ennepetal behandles metalskrot samt mange typer af tungmetaltholdigt affald. Det skønnes, at SJM behandler ca. 50.000 tons tungmetaltholdigt affald pr. år, hvoraf en stor del oparbejdes og genanvendes.

I princippet kan der modtages både opløsninger, slam og fast stof. Ved særlige affaldstyper, der ikke umiddelbart opfylder specifikationerne, kan der laves særlig aftale. Generelt afhænger priserne af, hvor dyrt og besværligt det er at behandle den pågældende affaldstype. Værdien af det genvundne metal trækker her i modsat retning.

Metallerne oparbejdes generelt på følgende form:

- Kobber udfældes ved elektrolyse.
- Nikkel udvindes som nitrat evt. sulfat eller klorid.
- Zink udvindes som sulfat eller oxid.
- Tin og bly oparbejdes, hvorefter de omsmeltes.
- Jern, aluminium, mangan og krom laves til slagge, som deponeres.

Alt spildevand fra oparbejdningsprocesserne udledes i neutraliseret form. Eventuelle giftige anioner (cyanid, kromat, m.m.) afgiftes dog først.

Ved metalgenvinding anvendes følgende separationsprocesser: Oxidation, reduktion, syreopløsning, kemisk fældning og væskeekstraktion. Vi kunne ikke få detaljer om alle processer.

Generelt kan man sige, at "rene" metalsaltopløsninger normalt kræver lidt forbehandling. Opbejdningemetoden vil afhænge af de anioner, der findes i opløsningen. Metallet kan sluttelig enten udfældes elektrolytisk, udvindes som salt eller indgå i en smelteproces. Ved smeltning må der ikke være væsentlige mængder natriumhydroxid eller kalk til stede. Behandling af metaltholdigt slam foregår ved en syreopløsning ved optimal pH-værdi. Hvis der er jern eller aluminium til stede udfældes disse metaller igen ved passende lav pH-værdi, hvorefter de frasepareres ved afvanding i filterpresse. Filterkagerne smeltes ind i en inert slagge.

Man har også en regenereringsstation for ionbyttere. Fra små firmaer modtages harpiksen på søjler, der alle går retur til det samme firma, som indleverede søjlen. Enkelte kunder indleverer store mængder harpiks i anden emballage i stedet for selve ionbytterkolonnerne. Tilsyneladende blandes alt eluat fra regenereringen, hvorefter der sker en oparbejdning og genvinding af de tidligere nævnte tungmetaller.

Alt i alt var det et meget positivt indtryk, vi havde af besøget, og SJM synes at være længere fremme med central regenerering end de fleste andre centralanlæg, som vi har hørt om. Der er en omfattende kemisk kontrol af det indkomne affald, og SJM råder over betydelig "know how" og teknologi inden for genvinding af tungmetaller. SJM er tilsyneladende parat til at sælge konceptet eller indgå i et nærmere samarbejde med en kommende dansk genvindingscentral.

2.2.2 Japan

Vi har besøgt ca. 15 galvaniske virksomheder under besøget. Den enkelte producent ligner meget en dansk galvanisør. Det tekniske niveau synes at være det samme, om end automatiseringsgraden forekommer at være større i Japan. Logistikken er generelt dårlig, hvilket går ud over pladsforholdene og arbejdsmiljøet. Sidstnævnte er generelt væsentligt ringere end i Danmark. De enkelte fabrikker forekommer generelt renere end tilsvarende danske virksomheder. Producenterne er relativt uspecialiserede med mange forskellige processer.

Centralerne modtog i realiteten kun skyllevand til fældning af monometallisk hydroxidslam samt skyllevand med henblik på cyaniddestruktion. Hertil kom cirkulation og regenerering af ionbytter patronerne hos Sanshin, der som andre blot fældede tungmetallerne som monohydroxider.

De centrale anlæg (Chuo Electroplaters Complex, Higashikojiha Galvanizing Center) tager kun hånd om behandling af spildevand og koncentrat (evt. kasserede procesbade, hvis de dumpes). Luftproblemer løses generelt ved skrubning af gasemissionerne. Gulvspild og vaskevand opsamles i sump og sendes til central behandling. Fast affald samt oparbejdning og regenerering af procesbade hører ikke under centralen.

Centralerne behandler hovedsageligt det tungmetalhøldige affald ved neutralisation og fældning som det kendes fra Danmark hos den enkelte producent. Cyanid blev fjernet både ved traditionel cyanidafgiftning og ved elektrolytisk behandling. Hertil kom en ny proces, der fjernede cyanid ved varmebehandling under tryk i en autoklav. Krom blev enten lavet til slam (kromhydroxid), eller det blev lavet til natriumkromat, som kunne genanvendes. Vedligehold og ”husholdning” på de centrale anlæg er ikke verdens bedste.

Ionbytterpatronerne fra Sanshin bliver anvendt til opsamling af tungmetal fra de individuelle skyllekaskader. Installationen svarer helt til den danske løsning (Miljøprojekt nr. 107), bortset fra at der regenereres centralt hos Sanshin. Sanshins kunder har alle 3-4 skyllepositioner i en modstrømskaskade, hvor flest mulige af de udslæbte badkemikalier returneres til procesbadet fra første skyllekar. Dette er en forudsætning for at Sanshin løsningen kan bruges generelt, idet driftstiden ellers vil blive for kort. Normalt installeres 50 liter ionbyttere, der kan klare en måneds drift.

Skyllevand fra forbehandlingsprocesserne ionbyttes ikke. Ej heller vand fra efterbehandlingen. Sanshin forklarede, at de var ved at udvikle et nyt apparat, der tillod ionbytning med kun en skylleposition. Sanshin ønskede ikke at videregive tekniske oplysninger om løsningen. Problemstillingen blev forelagt for en af Japans førende eksperter, dr. Yabe, der mener, at minimum 1 dyppeskyll i kombination med 1 eller flere sprayskyll generelt er nødvendigt for kunne opnå en tilfredsstillende skylning.

Japanske galvanisører producerer ca. 100.000 tons tungmetalslam pr. år, hvoraf 95 % er blandet slam, mens kun 5 % er monohydroxidslam. De 95 % blandet slam sendes til 'mining companies', der ekstraherer de for dem værdifulde metaller og sender resten til 'cement' industrien. Dvs. at tungmetallerne deponeres i byggematerialer. Hvad der reelt sker er uvist, men med dagens teknologi er det nu mest sandsynligt, at hovedparten af det blandede tungmetalslam bruges til fremstilling af kunstige japanske øer; dvs. dumpes ved kysten.

Alt i alt synes Japan ikke at være længere fremme end Danmark med løsning af galvanobranchens problemer. Den japanske erfaring med organisering og drift af centrale anlæg er naturligvis større. Det samme er tilfældet for oprensning af skyllevand ved ionbytning.

Sanshin har i 1994 fremsendt et feasibility studium med deres forslag til en dansk central. Man foreslår et anlæg til regenerering af ionbytterpatroner, der kun indeholder et enkelt metal. Det drejer sig om ionbytning ved nikkel-krom, el-forzinkning, hårdforkromning, forkobring (print), kemisk nikkel samt forsølvning og forgyldning. Der er ikke lagt op til metaloparbejdning på centralen, og den kan tilsyneladende ikke behandle halvkoncentrat, kasserede bade og metalhydroxidslam. Da forslaget kun tilgodeser en lille del af vore ønsker for en dansk genvindingscentral, har vi ikke i første omgang villet gå videre med den foreslåede løsning.

2.2.3 Rusland

I juni 1996 besøgte vi St. Petersburg, hvor firmaet ERG har arbejdet i flere år med oparbejdning af tungmetalhøldigt affald fra galvanindustrien. ERG's koncept består af en række separationsmetoder, der kan adskille metaller eller gruppe af metaller i forskellige blandinger, hvorefter de enkelte metaller oparbejdes til brugbare produkter af forskellig renhedsgrad afhængig af behovet. Desuden har man udviklet en række enkeltstående metoder, som kan anvendes på de enkelte virksomheder eller på en central.

St. Petersburg har en meget stor galvanisk industri med ca. 200 mindre og ca. 200 større galvaniske virksomheder i regionen. Situationen i Rusland er i øjeblikket den, at mange galvanovirksomheder kører med stærkt reduceret produktion - typisk 25-35% af fuld

kapacitet. Leverancerne til militær og rumfart er faldet drastisk, og der er en generel afmatning efter overgangen til markedsøkonomi. Det afspejles i industriens indsats på miljøområdet, hvor der er vilje men ikke midler til at lave en indsats. Virksomhederne har et vist teoretisk kendskab til renere teknologi, men den praktiske implementering af RT halter meget bagud, fordi ledelsen på alle niveauer ikke har den nødvendige forståelse for, hvad der skal til.

ERG har udviklet en metode til oparbejdning af metaller og metalholdige produkter fra blandet metalhydroxidslam. Slammet må indeholde Cr, Ni, Cu, Zn, Al, Fe, Si, Sn og Bi men ikke As, Cd, Hg og Sb. Afhængig af slammets sammensætning og de ønskede slutprodukter råder man over en række separationsmetoder, som hovedsagelig synes at være baseret på uorganiske kemiske processer. Hvis slammet kun indeholder 1-2 metaller er separationen og oparbejdningen simplere, end hvis der findes flere metaller i slammet. Slutprodukterne kan være rene metaller, metaloxider (fx farvepigmenter) eller metalsalte. Under alle omstændigheder synes metoden dog at være forholdsvis enkel, hvad angår de kemiske enhedsoperationer, og metoden vil være rentabel selv ved forholdsvis små slammængder.

ERG har bygget et anlæg i St. Petersburg, hvor man i dag ejer en del af aktiekapitalen. Dette anlæg er placeret på en virksomhed, der producerer udstyr til militæret, og vi havde derfor ikke mulighed for at se dette anlæg. Dette anlæg behandler galvanisk affald inkl. metalhydroxidslam fra 24 virksomheder. Det har en kapacitet på ca. 1 ton affald pr. 8 timers arbejdsdag (4 portioner á 250 kg). Spildevandet fra genvindingsprocesserne renses på traditionel kemisk vis og udledes derefter til kloak.

Vi fik under besøget demonstreret mange af separationsmetoderne i laboratorieskala på Mandelejev Institutet på Universitetet. Forsøgene virkede overbevisende, men der er stadig mange tekniske spørgsmål om metoden for at få en fyldestgørende dokumentation.

ERG's metoder kan ikke blot anvendes til slam. Man har særlige metoder til rensning og regenerering af ætse- og bejdsebade. Disse metoder kan ofte med fordel anvendes ude på virksomhederne. Vi besøgte således en printvirksomhed, hvor man udvandt metallisk kobber fra de kasserede ætsebade. Ved oparbejdningen får man ud over kobber et restprodukt (en suspension), der kan anvendes som en særdeles effektivt fældningsmiddel ved kemisk rensning af tungmetalholdigt spildevand. Også svovlsyrebejdsebade kan behandles. Her fjernes jern ved tilsætning af et pulver, hvorefter syren kan genbruges efter frafiltrering af fast stof.

Kromater kan fjernes ved en særlig absorptionsteknik, hvor krom(+6) kan tilbageholdes ved en slags selektiv ionbytning. Denne metode er særlig anvendelig i Rusland, fordi man kan anvende eluatet til bejdning af kobber og messing. Eluatet fra regenerering af ionbytteren er en forholdsvis koncentreret svovlsyreholdig kromsyreopløsning, som der i Rusland er tradition for at anvende til bejdning.

ERG har udviklet en fældningsteknik, der bruges i forbindelse med spildevandsrensning. Man tilsætter et bestemt fældningsmiddel, som medfører at man kan opnå restkoncentrationer af tungmetal i spildevandet på ned til 0,1 mg/l. Dette niveau ligger på omkring 1/10 af niveauet i et normalt dansk fældningsanlæg uden slutfiltrering.

Den russiske metode til behandling af galvanisk affald er særdeles perspektivrig, men den skal dokumenteres under danske forhold, før der kan tages en beslutning om, hvor vidt tilsvarende principper kan og bør anvendes i en kommende dansk central. Endvidere skal det nøjere undersøges hvilke konkrete oparbejdede produkter, der kan afsættes i Danmark eller evt. i vore nabolande.

ERG-metoden er meget bredspektret; dvs. i princippet i stand til at oparbejde alle metaller fra blandingslam. Det giver nogle helt nye perspektiver for at lave renere teknologi på galvaniske virksomheder. Med en sådan genvindingscentral vil det være en fornuftig og acceptabel RT-løsning at producere metalhydroxidslam, som senere oparbejdes på centralen. Det betyder, at de mange eksisterende kemiske fældningsanlæg i Danmark udmærket fremover kan fortsætte og være en del af en optimal miljøløsning, der tilgodeser miljølovens hensigt om anvendelse af renere teknologi affaldsbegrænsning.

Hvis en kommende dansk genvindingscentral kan behandle blandet metalhydroxidslam, så vil det også være mulig i et vist omfang efterhånden at behandle noget af alt det slam, som er deponeret hos Kommunekemi. Det er måske også muligt at behandle visse affaldsprodukter fra affaldsforbrændingsanlæg, men der ligger ikke i øjeblikket erfaringer på denne affaldstype.

2.3 Andre udenlandske kontakter

Der er indsamlet en del materiale om tekniske løsninger i galvano-branchen med henblik på at indføre rene teknologi. Her kan henvises til en komplet oversigt over metoder og teknikker, der er samlet i et RT-katalog (bilag 1).

Vi har besøgt danske, tyske og franske udstyrsproducenter og har yderligere haft kontakt med flere amerikanske firmaer.

Mange af metoderne går ud på at rense og regenerere brugte procesbade for at spare kemikalier, formindske affaldsmængderne og forbedre produktionsprocesserne. Her kan nævnes ionbytning, elektrolyse, dialyse, kulfiltrering, udkrystallisering, membranfiltrering (MF, UF, RO og NF) samt forskellige kemiske metoder.

Andre metoder går ud på at opkoncentrere udslæbte proceskemikalier og genbruge dem direkte i processen. Her anvendes avancerede skylleteknikker, omvendte osmose, ionbytning og inddampning.

Endelig er der metoder til oparbejdning af affaldsprodukter. Her er elektrolyse, udkrystallisering, ionbytning, væskeekstraktion samt diverse kemiske metoder blandt de mest aktuelle.

Hertil kommer, at der i de førende lande inden for galvanoteknik foregår en løbende udvikling af nye og mere miljøvenlige processer. Cyanidholdige bade er på vej ud, og i Danmark står de cyanidholdige zinkbade i dag for under halvdelen af el-forzinkningen. Ved printfremstilling er det kemiske kobberbad (indeholder EDTA + formalin) på vej ud til fordel for andre mindre belastende processer. Disse tiltag medfører mindre spildevandsforurening samt eventuelt mindre affald og øget mulighed for genvinding.

2.4 Konklusion på erfaringsindsamling

Helhedsindtrykket fra de indsamlede erfaringer vedrørende central behandling og oparbejdning af galvanisk affald er:

- at teknik til oparbejdning og genvinding af galvanisk affald eksisterer om end ikke på samme virksomhed.
- at metal recirkulation er en gammel veletableret branche.
- at eksisterende centraler arbejder på rene markedsvilkår.
- at centralerne ikke håndterer galvanisk affald som et samlet hele.

Vi antager, at sidstnævnte punkt må tilskrives den manglende økonomi i visse affaldstyper (non-værdi affald). Det er således klart, at økonomien i et centralt anlæg skal skabes ved at håndtere metaller og kemikalier med markedsværdi samt non-værdi affald, hvor skatte- og afgiftssystemet skal bruges som økonomisk løftestang.

Vi kan konstatere, at mange virksomheder i Danmark er fuld på højde med det mest avancerede rundt omkring i verden med hensyn til anvendelse af renere teknologi til løsning af miljøproblemer. Man har i Danmark adgang til den nyeste viden på området, og de danske tanker vedrørende etablering af en genvindingscentral er betydelig mere visionære og perspektivrige end de fleste praktiske udenlandske løsninger og planer, som vi har fået kendskab til under projektarbejdet.

3 Brancheorientering og renere teknologi katalog

3.1 Brancheorientering for galvanindustrien

Miljøstyrelsen har siden 1986 støttet udviklingsprojekter inden for genvinding og renere teknologi, og fra 1992 er renere teknologi indført som et bærende element i miljøloven ved løsning af forureningsproblemer.

For at fremskynde miljølovens intentioner om anvendelse af renere teknologi har Miljøstyrelsen taget initiativ til at udgive to brancheorienteringer:

- Brancheorientering for galvanindustrien, nr. 6/1993
- Brancheorientering for varmforzinkningsindustrien, nr. 3/1993

Galvanindustrien omfatter elektrolytisk belægning, kemisk belægning, printfremstilling, elektroplering og anodisering.

En brancheorientering er en slags "vejledning", hvor branchens miljøforhold gennemgås med særlig vægt på, hvad der kan gøres for at reducere forureningen, spare på ressourcerne, minimere affaldsproduktionen samt anvende de mest miljøvenlige stoffer. Branchens produktionsforhold beskrives ud fra en miljømæssig betragtning, og der gives status og fremtidsperspektiver for miljøforholdene.

Miljøstyrelsens synspunkter og anbefalinger er med til at gøre brancheorienteringen til en meget vigtig informationskilde i det fremtidige miljøarbejde. Den kan inspirere virksomheder ved ansøgning om miljøgodkendelse, og den kan give myndighederne vigtige informationer ved behandling af miljøsager. Den vil naturligvis også løbende kunne inspirere virksomheder, der ønsker at gå i gang med eller videreføre arbejdet med renere teknologi.

Danmark søger at efterleve Paris-konventionen (PARCOM 1992), der tilstræber at minimere emissionen af forurenende stoffer fra galvanindustrien og andre beslægtede industrier. PARCOM opstiller konkrete anbefalinger for, hvorledes forureningsemissionen skal reduceres ved anvendelse af best available technology (BAT) i galvanindustrien.

Anbefalingerne er i vid udstrækning i overensstemmelse med principper i den danske miljølov, hvor renere teknologi i dag er et bærende element. PARCOM har også konkrete anbefalinger vedrørende vandforbrug, genvindingssystemer, rensemetoder, proceskemikalier og meget mere. Det er myndighedernes opgave at sørge for, at alle disse anbefalinger føres ud i livet på de enkelte virksomheder, men det kræver, at de først indarbejdes som en del af virksomhedernes miljøgodkendelse og spildevandstilladelse. Ifølge PARCOM skal nyetablerede virksomheder leve op til disse anbefalinger fra 01.01.1994, mens tidsfristen for bestående virksomheder er 01.01.1999.

Som supplement til brancheorienteringen er der under projektet udarbejdet en række eksempler, som viser hvordan udvalgte danske virksomheder har lavet RT-løsninger, der fungerer. Disse eksempler udleveres sammen med brancheorientering nr. 6/1993.

3.2 Katalog over RT-metoder og RT-teknikker

Brødteksten startes her. Listen over renere teknologi cases, er siden udbygget til et katalog, (bilag 1), hvor relevante "renere teknologier" er gennemgået enkeltvis med henblik på mulige anvendelser i galvanobranchen.

Renere teknologi kataloget er et værktøj, som den enkelte galvanisør kan anvende som en idé-bank i forbindelse med identifikation af renere teknologi muligheder virksomhederne. Kataloget findes i løsbladssystem, som let kan opdateres ved udskiftning af enkelte afsnit.

Kataloger indledes med et afsnit der beskriver forskellige strategier for indførelse af renere teknologi i danske galvanovirksomheder.

Kataloget indeholder for hver teknologi en kort beskrivelse af teknologiens virkemåde, et overblik over nye anvendelsesmuligheder, erfaringer, fordele og ulemper samt en henvisning til danske galvanovirksomheder, som anvender teknologien. Kataloget omfatter tre afsnit som ikke umiddelbart falder ind under begrebet renere teknologi, men som er væsentlige at dække, for at opnå et helhedsbillede af RT i galvanobranchen. Katalogets afsnit omfatter følgende emner:

- Strategi og planlægning ved indførelse af renere teknologi
- Substitution
- Skylleprocesser
- Minimering af overslæb
- Spildevandsrensning
- Ionbytning
- Elektrolyse
- Ultra- og mikrofiltrering
- Nanofiltrering
- Omvendt osmose
- Inddampning
- Kemisk metoder
- Udkrystallisering
- Aktiv kulfiltrering
- Dialyse og elektrodialyse

Kataloget indeholder endvidere en referenceliste over danske virksomheder, der anvender de forskellige metoder. Listen er ikke dækkende, men den er tænkt som en hjælp til de virksomheder, der gerne vil have kontakt med nogen, der har praktiske erfaringer med bestemte RT-løsninger.

Renere teknologi kataloget er medtaget i denne rapport som bilag 1, men kan også rekvireres selvstændigt hos Dansk Galvanisk Union.

3.3 Konklusion på brancheorientering

Brancheorienteringen for galvanoindustrien er et hjælpeværktøj, der skal udgøre en fælles referenceramme for myndigheder og virksomheder til regulering af branchens miljøforhold. De hidtidige erfaringer har vist, at den er blevet flittig brugt af industrien, men mange kommuner - især de mindre - har ikke kendskab til den eller bruger ikke den ikke i forbindelse med udarbejdelse af miljøgodkendelser og spildevandstilladelser.

Case-samlingen har været en nyttig oversigt, der viser, hvilke RT-løsninger der kan laves i praksis. Det har skabt en god dokumentation samt et realistisk indtryk af de praktiske muligheder. Tidligere gik mange myndigheder ud fra, at miljøprojekterne fra Miljøstyrelsen var normgivende, men alt for mange af disse RT-projekter har drejet sig om teoretiske løsninger, som var dyre og vanskelige eller næsten umulige at anvende i praksis.

RT-kataloget er tænkt som en teknisk hjælp for virksomheder, myndigheder og rådgivere, der arbejder med RT-løsningen inden for galvanoindustrien og beslægtede brancher.

Kataloget giver en kort præsentation af de enkelte metoder og teknikker og deres praktiske anvendelse. Læserne kan således få en idé om, hvilke løsningsmuligheder der er på et givet problem, men det vil dog være vanskelig at vælge den bedste løsning uden indgående kendskab til metoderne.

Det er ikke besluttet om, og i givet fald hvordan RT-kataloget løbende skal opdateres.

4 Grænseflader mellem virksomhed og central

Den oprindelige projektansøgning lægger op til kortlægning af i alt otte virksomheder med henblik på identifikation af kritiske aktiviteter og grænseflader mod en kommende central. Projektgruppen erkendte, efter at have gennemført kortlægning af to virksomheder, at yderligere kortlægning ikke ville føre mod repræsentative resultater for branchen som helhed. I stedet udviklede vi et værktøj til selvevaluering (35 siders spørgeskema i word format), hvor den enkelte galvanisør skulle besvare spørgsmål som input til en total kortlægning. Det blev hurtigt klart at et egentligt spørgeskema ikke var operationelt i praksis, hvorfor der i projektgruppen blev taget beslutning om udvikling af et EDB baseret registreringssystem.

4.1 Miljøgennemgang i udvalgte virksomheder

I forbindelse med projektet er to galvaniske virksomheder blevet kortlagt med henblik på identifikation af grænsefladerne mod centrale og miljømæssige indsatsområder samt afhjælpning af disse ved renere teknologi.

4.1.1 Virksomhed I

Virksomhed I er et typisk eksempel på galvanisk produktion, hvor alle aktiviteter i forbindelse med procesgangen foregår manuelt. På virksomhed I er de galvaniske processer ikke placeret i den rækkefølge de anvendes i procesgangen, idet mange processer optræder i flere procesforløb.

I virksomhed I foregår skylning i stor udstrækning i enkelt rindende skyl, der er fælles for flere procesforløb. Alt spildevand blandes i en og samme strøm, hvilket ikke umiddelbart giver mulighed for separation af spildevand i monometaliske strømme.

Fast og flydende affald består af kemikalie emballage og almindelig industrirenovation, der sendes til forbrænding, samt udslidte bade og kemikalier, der afhændes til Kommunekemi.

De primære miljømæssige indsatsområder er:

- minimering af udslæb i forbindelse med skylleprocesser, herunder reduktion af vandforbrug, tilbageføring af udslæb og separation af skyllevand i hhv. krom-, cyanid-cadmium- og en blandet strøm
- registrering af driftsparametre, der muliggør en systematisk styring (= miljøstyring) af driften til gavn for både produktion og miljø
- afskaffelse af tri-klor affedter

Virksomhedens umiddelbare grænseflader mod en kommende genvindingscentral, er kasserede procesbade, som er egnede til central genvinding.

4.1.2 Virksomhed II

Virksomhed II er et eksempel på en galvanisk virksomhed, hvor den største del af produktionen foregår i automatiske anlæg. Virksomheden har to større proceslinier og flere mindre. I 1994 har vi gennemført en traditionel gennemgang af virksomheden for at identificere miljøproblemer og udarbejde en handlingsplan for indførelse af renere teknologi. Denne fremgangsmåde er lang og besværlig at anvende, når man skal fastlægge

en plan for indførelse af RT - herunder fastlægge grænsefladen til den fremtidige genvindingscentral.

I projektet har vi studeret en anden mulighed for at fastlægge spildstrømme og vurdere løsningsmuligheder. Det er et amerikansk koncept "Waste Reduction Audit Checklist for Metal Finishing Plants" udarbejdet af PRC Environmental Management Inc., USA, 1989. Vejledning og skemaer er oversat til dansk med henblik på anvendelse til miljøgennemgang i dette projekt. Dette koncept er omfattende og velegnet for galvanisk virksomheder, fordi mange får det hele med, men det er forholdsvis tidskrævende at anvende.

MILJØ-KEMI har senere uden for projektet udviklet et simpelt EDB-værktøj, som på flere punkter er inspireret af det amerikanske system. Systemet er lavet som et excel regneark, hvor der anvendes 8-15 standard skemaer afhængig af antal proceslinier. Dette værktøj er velegnet til en hurtig og systematisk gennemgang af miljøforholdene på galvaniske virksomheder. Værktøjet sikrer, at vi får alle forhold beskrevet og belyst, og systemet kan selv beregne en vurdering (give karakter for) de enkelte forhold.

Dette EDB-værktøj er i starten af 1997 afprøvet på virksomhed II for at identificere miljøproblemerne og vurdere behov og muligheder for at indføre renere teknologi - herunder finde grænsefladen til centralen.

Værktøjet fokuserer på kemikalieforbrug, kasserede procesbade, spildevandsrensning, intern/ekstern luftforurening samt skylleprocesser og vandforbrug. Sluttelig vurderes mulighederne for indførelse af RT punkt for punkt. Systemet opererer med en række nøgletal, der som udgangspunkt er valgt efter, hvad de bedste virksomheder i branchen kan præstere. Nøgletallene kan ændres, hvis det ønskes. Indlægges fx nøgletal for, hvad man fremover bør kunne præstere, vil systemet lave en vurdering af, hvor virksomheden skal sætte ind for leve op til disse nye mål.

Værktøjet kan identificere problemerne og pege på, hvor der bør sættes ind, og hvilke RT-områder der kan komme på tale. Problemernes størrelse vægtes i forhold til hinanden. Systemet kan imidlertid ikke løse problemerne. Det kræver en dybere gående kendskab til problemløsninger (RT-kataloget kan her være til hjælp), ligesom der må tages hensyn til virksomhedens ønsker og økonomiske muligheder.

Miljøgennemgangen på virksomhed II omfattede en anodiseringslinie og en kobber-nikkel-tin linie. Her skal nævnes et par hovedresultater vedrørende indførelse af RT:

- Der er visse muligheder for intern oprensning og regenerering af affedterbade. En central regenerering er ikke interessant/aktuel
- Kasseret nikkelbad kan oparbejdes eller genvindes på en kommende central. Alternativt skal der indføres interne metoder, så badet ikke behøver at kasseres, men det er ikke umiddelbart simpelt
- Levetiden på anodiseringsbadet kan forlænges ved oprensning og regenerering (ionbytning), men allerede i dag er levetiden forholdsvis lang, fordi der i badet anvendes additiver, der forlænger levetiden noget. Central regenerering eller oparbejdning af badet er også en realistisk mulighed
- Virksomheden har hidtil anvendt et cyanidisk kobberbad, men den har allerede besluttet at udskifte det med et cyanidfrit bad
- Virksomheden anvender i høj grad ionbyttere til recirkulation af skyllevand, og en del metaller opfanges i første omgang i ionbytterne. Belastningen på ionbytterne er høj, og man får meget store eluatmængder (ca. 160 m³/år) ved regenereringen. Det vil derfor være urealistisk at aflevere eluat til centralen. Hvis belastningen på ionbytterne kan nedsættes, kan man eventuel klare sig med mindre ionbytterpatroner, som kan sendes til regenerering på centralen
- Virksomheden har allerede i dag et skyllesystem med forholdsvis lavt vandforbrug. En del skyllevand recirkuleres over ionbyttere. Andet skyllevand bruges flere gange.

Flere skyllesystemer er lavet som modstrømsskyl. Alligevel bør der kunne laves yderligere vandbesparelser. Virksomheder har allerede planer om recirkulering af kemiske rensede vand både direkte samt efter afsaltning i et RO-anlæg

- Virksomheden neutraliserer eluater fra ionbytning i eget renseanlæg, og det dannede slam afleveres til Kommunekemi. Dette slam vil fremover kunne gå til oparbejdning på centralen. Virksomheden er allerede i gang med at etablere rensning af alt spildevandet, så også aluminium fremover bliver fjernet i renseanlægget som slam. Slammængden vil eventuelt kunne reduceres noget, såfremt der laves interne genvindingssystemer, fx elektrolyse af kobber og tin.

Som det fremgår af ovenstående har virksomheden en række muligheder for at indføre renere teknologi. Vores gennemgang er baseret på situationen i 1994, og derfor er virksomheden allerede i dag (1997) i fuld gang med at gøre noget ved de problemer, som vi har peget på ved hjælp af miljøværktøjet. Der er dog stadigvæk behov for yderligere indsats.

Undersøgelsen peger på de forskellige affaldsfraktioner, som en kommende central skal kunne behandle. Gennemgangen afslører, at det er usikkert, hvilke fraktioner centralen vil få. Det vil blandt andet afhænge af priser samt virksomhedens muligheder for at løse problemerne internt, og det afhænger igen af de tekniske muligheder samt økonomien.

Eksemplet viser, at det er meget problematisk at fastlægge grænsefladen mellem virksomhed og central. Grænsefladen er variabel og vil flytte sig med tiden og være meget afhængig af den tekniske udvikling.

4.2 Affaldsprognose

Et af de vanskeligste punkter i dette projektarbejde har været at fastlægge de affaldsmængder og de affaldstyper, som en kommende central skal kunne behandle. Det er naturligt at starte med en opgørelse over de eksisterende affaldsmængder, der kommer fra den metaloverfladebehandlende industri i Danmark. Problemet kommer så, når vi skal lave en vurdering af udviklingen. Her skal vi vurdere de fremtidige mængder, men vi skal også vurdere, om affaldet skifter karakter, så centralen fremover skal modtage og behandle et andet affalds-mix.

Affaldsmængderne stiger umiddelbart, hvis den pågældende produktion stiger. Mængderne kan dog også ændre sig, hvis der indføres RT-metoder, som giver mindre forurening, større genvinding eller mindre affald. Disse forhold vil også påvirke, hvilke affaldstyper virksomhederne vælger at aflevere. Her vil den tekniske udvikling og lovgivningen spille ind, og når centralen kommer, vil den i sig selv være med til at præge virksomhedernes miljøløsninger.

Det har hele tiden været planen, at affaldsprognosen først skulle laves, når vi havde fastlagt, hvordan virksomhederne ville lave deres interne løsninger, og hvilke affaldsfraktioner de vil sende til oparbejdning på centralen. Det var imidlertid vanskeligt at vurdere, så længe vi ikke vidste, hvad centralen kunne lave, og på den måde kørte projektarbejdet midlertidigt fast.

Der kom først en løsning på problemet, da vi fik kontakt med firmaet ERG i St. Petersburg og besluttede os for, at ERG skulle lave oplægget til et feasibility study. Dette oplæg er baseret på, at et anlæg skal kunne behandle og oparbejde såvel metalhydroxidslam som kasserede bade, halvkoncentrater og eluater.

Det er afgørende, at anlægget også kan oparbejde blandingsslam, hvilket betyder, at det eksisterende mønster på spildevands- og affaldsområdet vil bibeholdes. Der vil naturligvis som hidtil ske en gradvis implementering af RT-metoder på virksomhederne, og denne udvikling vil kunne accelereres af myndighederne og den tekniske udvikling.

Affaldsprognosen er lavet i to trin. Først har vi fastlagt affaldsmængderne i 1996, og derefter har vi estimeret udvikling i mængder og typer proces for proces frem til år 2000, hvor vi antager, at en dansk genvindingscentral er i drift.

4.2.1 Beregning af affaldsmængder

Affaldsmængderne er først beregnet for alle relevante overfladebehandlingsprocesser, idet procesbade er medtaget enkeltvis. Kun procesbade med tungmetaller er medtaget i opgørelsen. For hvert enkelt procesbad er opgjort de relaterede affaldsmængder i form af:

- slam
- kasseret procesbad
- ionbyttereluat

Slammængden omfatter både metalhydroxidslam fra virksomhedernes egne renseanlæg og den slammængde, der måtte opstå, når halvkoncentrater neutraliseres eksternt - fx på centralen. Slammængden er ikke en opgørelse over de eksisterende slammængder i Danmark i 1996, men det er en opgørelse over, hvor meget affald der vil opstå ved rensning af forurenede skyllevand og halvkoncentrater fra det pågældende procesbad. Kasserede procesbade og ionbyttereluater er ikke indregnet.

Mængden af kasseret procesbad er beregnet ud fra de vedligeholdelsesrutiner, som branchen anvender i dag. Fx kasseres et saltsyrebejdsebad typisk, når jernindholdet er 120 g/l, mens et anodiseringsbad kasseres, når aluminiumindholdet er på 15-20 g/l. Der tages ved opgørelsen ikke hensyn til, om det kasserede bad i dag neutraliseres internt eller afleveres til Kommunekemi.

Mængden af ionbyttereluat er udregnet separat uden hensyntagen til, at de fleste danske virksomheder i dag selv behandler dette eluat ved en kemisk rensning. Årsagen til denne separate opgørelse er, at man kan forvente, at den kommende central vil komme til at behandle en stor del af dette ionbyttereluat, og den potentielle mængde har derfor interesse at kende. Man vil dog næppe fremsende eluater direkte til centralen men i stedet de brugte ionbytterkolonner, som så kan regenereres på centralen.

Selve beregningen er lavet som en kombination af erfaringsværdier og beregninger, idet vi inden for de forskellige processer har kontaktet de største danske virksomheder:

1. Først finder vi ud af, hvor meget der laves af en bestemt produktion i Danmark ud fra anodeforbrug, kemikalieforbrug, m² overflade og/eller tons gods.
2. Herefter fastlægges, hvor meget der i gennemsnit kasseres af procesbade (m³/år). Når sammensætningen af det kasserede procesbad er kendt, kan metalmængderne beregnes. Dette tal bruges i opgørelsen.
3. Når produktionen kendes udregnes den som m²/år. Heraf kan vi beregne udslæbet til skyllevandet. Når vi samtidig modregner eventuelle tilbageførte kemikaliemængder, finder vi metalmængden i spildevandet.
4. For de enkelte processer udregnes, hvor store mængder badkemikalier der ionbyttes. Dette tal bruges i opgørelsen.
5. Resten af spildevandets metalindhold går til renseanlægget, hvor en lille del findes som restindhold i det rensede spildevand, som ledes til kloak. Denne mængde kan beregnes ud fra metalkoncentration og vandmængde. Dette tal bruges i opgørelsen.
6. Den metalmængde, der ikke ledes til kloak, opfanges som slam i virksomhedens renseanlæg. Dette tal bruges i opgørelsen.
7. På baggrund af opgørelsen for 1996 har vi herefter forsøgt at estimere affaldsmængderne i år 2000. Udvikling i produktion og interne genvindingsmetoder er

taget med i vurderingerne, ligesom vi har forudsat, at der til den tid findes en genvindingscentral.

Ved opgørelsen er der lavet specifikke beregninger for de enkelte metaller: Nikkel, krom, kobber, zink, tin, jern og aluminium. Det betyder, at man kan aflæse, hvor meget der kommer af hvert metal med de forskellige affaldsfraktioner fra de forskellige processer. Disse tal fremgår af tabel 4.1.

Tabel 4.1:
Hovedtal for affaldsprognose.

Metal:	ton/år i 1996	ton/år i 2000	Bemærkning
Nikkel	18,3	25,7	60 % fra rustfri stålbejdning
Krom	64,0	75,6	40 % fra rustfri stålbejdning
Kobber	155,6	190,4	90 % fra printfremstilling
Zink	504,5	502,4	95 % fra varmforzinkning
Tin	6,3	7,1	70 % fra printfremstilling
Jern	980,9	1082,7	95 % fra stålbejdning
Aluminium	143,9	143,9	87 % fra aluminiumbejdning
Total	1873,5	2027,8	

Det er ikke overraskende, at jern udgør ca. halvdelen af metalmængden i affaldet. Ved en central oparbejdning vil det have stor betydning at holde mest mulig jern borte fra affaldet for at gøre oparbejdningen af de mere værdifulde tungmetaller simplere. Allerede i dag sender flere virksomheder brugte bejdsebade til Kemira Miljø i Esbjerg, hvor bejdsebade omdannes til ferrichlorid, der kan anvendes til fældning af fosfor på kommunale rensesanlæg. Kun bejdsebade med lavt indhold af andre tungmetaller kan anvendes hertil.

Den store zinkmængde stammer fra kasserede bejdsebade og aftrækssyre fra varmforzinkere. Der er lavet flere projekter for at finde frem til en anvendelig løsning til oparbejdning af dette zink, men der er indtil nu ikke lykkedes at finde en brugbar økonomisk løsning på dette problem.

Printindustrien genererer store mængder kobberholdigt affald, men en pæn del af dette affald går i dag til Belgien, hvor det oparbejdes.

Halvdelen af det nikkelholdige affald stammer fra bejdning af rustfri stål, mens ca. 30 % stammer fra galvanindustrien. For krom stammer ca. 40 % fra bejdning af rustfri stål, mens ca. 25 % stammer fra galvanindustrien.

4.2.2 Sammenligning af beregnede og indsamlede mængder

Vi har sammenlignet tallene fra vores opgørelse med de mængder af tungmetalholdigt affald, som vi ved samles ind i Danmark i 1996. Sammenligningerne fremgår af tabel 4.2.

Tabel 4.2:
Sammenligning af afleverede affaldsmængder i 1996 med opgørelsen i dette projekt.

Modtager af affald	ton affald pr. år	metal-indhold	ton metal pr. år
Kommunekemi (blandet affald)	10.600	2-20 %	1.165
Kemira Miljø (bejdsebade med	2.000	10 %	200
Tyskland (saltsyrebejdse)	800	10 %	80
Belgien og Tyskland (kobberætse)	470	12 %	56
Ukendt modtager (difference)			373
Opgørelse i dette projekt (1996)		2-20 %	1874

Tallene fra Kommunekemi omfatter kun affald fra metaloverfladebehandling. Tallene er behæftet med nogen usikkerhed, da Kommunekemi ikke selv laver analyser og opgørelser over metalmængderne i det modtagne affald. Man har derimod opgørelser over totalmængder af metalhydroxidslam (40% TS), alkalisk affald, saltsyrebejdser og andet surt affald. Dette affald deponeres før eller efter en neutralisering. Vi har så anslået metalindholdet i de forskellige affaldskategorier for at beregne metalmængderne.

Ud over Kommunekemi er der tre andre afleveringsmetoder, som branchen anvender i betydeligt omfang. Kasserede bejdsebade med jern afleveres til oparbejdning af fældningskemikalier hos Kemira Miljø i Esbjerg. Nogle varmførzinkere afleverer kasserede bejdsebade og aftrækssyrer til oparbejdning i Tyskland. Flere printvirksomheder returnerer kasserede kobberætsebade til leverandøren, der får dem oparbejdet i Belgien eller Tyskland.

Der findes formentlig andre firmaer, der modtager mindre mængder affald af forskellig type, som vi ikke har kendskab til. Sammenholder vi vore affaldsopgørelser med de mængder, som afleveres (tabel 4.2), så er vores opgørelse lidt større, nemlig 373 tons tungemetal pr. år. Det svarer til, at vores opgørelse er ca. 20% større. Dette tal indikerer, at vort beregningsprincip giver resultater, som total set er sandsynlige. Det betyder, at vi roligt kan bruge opgørelsen og prognoserne i det videre arbejde, hvor der skal laves et feasibility studie for en genvindingscentral.

4.3 EDB system

Det oprindelige projekts fase 5 tog sigte på at udvikle et brugervenligt edb-værktøj til dataopsamling, databearbejdning og synliggørelse af miljøbelastningen. Vi brugte erfaringerne fra kortlægningen af de 2 virksomheder og fra selvevalueringskemaet som grundlag for at lave en kravspecifikation til EDB systemet.

Opgaven blev løst i underleverance af TotalIT ved Nicolai Fox Maule og Uffe Andersen, da ingen af projektets konsulenter havde den fornødne ekspertise på området. Det var tanken, at værktøjet blandt andet skulle generere input til affaldsprognosen, men dette lod sig ikke gøre pga. sideløbende aktiviteter.

EDB systemet er udarbejdet således at det i størst mulig udstrækning afspejler de driftsforhold, der er centrale for galvanisk produktion. Ved at knytte systemet tæt til de galvaniske processer, har vi opnået, at de data der anvendes i forbindelse med systemets miljømæssige funktioner, kan genbruges ved styring af driften. Denne dobbeltfunktion bunder i erkendelsen af, at dataregistrering i et rent miljøsystem vil føles som en daglig belastning, med deraf følgende risiko for at systemet ikke anvendes i praksis. Desuden er det en kendsgerning, at kun meget få galvanisører anvender systematisk opsamling af driftsdata som redskab til styring af miljøpåvirkninger samt ikke mindst produktionsforhold.

Den fremherskende metode ved udvikling af systemet har været såkaldt "prototyping", hvor systemets vigtigste funktioner er blevet præsenteret for galvanisørerne i form af skærmdialog billeder. Galvanisørerne har derved straks fået et visuelt indtryk af systemets funktioner, hvilket har givet en god dialog under udviklingsarbejdet.

4.3.1 Systemets funktioner

Det udviklede system er opbygget, så der i systemet findes en række standardprocesser, der fungerer som byggesten. Den enkelte galvanisør kan selv indbygge sin anlægsstruktur i systemet med udgangspunkt i standardprocesserne. Dermed reduceres arbejdet med implementering af systemet i praksis.

Oprettelse af et galvanisk anlæg i systemet

Galvanisøren starter med at nedbryde sin virksomhed i mindre enheder (afdelinger eller grupper af galvanisk linier, f.eks. tromle- og hængevareproduktion). Nedbrydningen slutter med, at samtlige galvaniske linier findes på nederste niveau i hierarkiet. Resultatet er en

træ-struktur, der minder om et traditionelt organisationsdiagram, hvor blot personer er erstattet af processer.

På alle niveauer i træstrukturen, er det muligt af indlægge et antal specifikke nøgletal for driften. Nøgletallene indgår i beregninger af nøgletal der afspejler virksomhedens drift og som indgår i EDB systemets rapporteringsdel.

Hver linie bygges derefter op enkeltvis ved at "plukke" fra systemets pulje af indlagte standard processer. Standard processerne er inddelt i fire kategorier: For-, hoved- og efterbehandling processer samt skylle processer. Komplette galvaniske processer fremstår derfor i systemet som en linie, der angiver dybde rækkefølge. Også selvom den fysiske placering af karrene er anderledes i virkeligheden.

For hver standardproces findes en række driftsparametre, som galvanisøren selv kan ændre, i det omfang hans processer ikke svarer til standardprocesserne. Procesparametrene omfatter bl.a. indhold af forskellige stoffer og deres koncentrationer, volumen, temperatur og pH værdi.

Der er desuden mulighed for at knytte forskelligt udstyr til hver proces, f.eks. pumper, filtre og varmelegemer. Der kan samtidig indlægges service eftersyn for dette hjælpudstyr ved at angive tidsinterval mellem eftersyn. Systemet giver da en alarm og hjælper derved galvanisøren til at vedligeholde sig anlæg.

Når galvanisøren har oprettet sit anlæg i EDB systemet, er systemet tilpasset individuelt og er klar til blive anvendt i daglige drift.

Drift af et galvanisk anlæg i systemet

For hver procesbad er der i systemet en badjournal, hvori det registreres hver gang kemikalier tilsættes det pågældende bad. Samtidig registreres datoen for tilsætning og data gemmes i systemets database. På tilsvarende måde kan også nyansætning af bade registreres.

Under driften registreres antallet af driftstimer, f.eks. ved dagligt at registrere den effektive driftstid pr. hovedproces. For- og efterbehandlings processernes driftstid ligger fast i systemet i forhold til hovedprocessen i den galvaniske linie. Der skal således kun registreres én driftstid pr. linie pr. dag. Driftstiden kan bestemmes ved daglig at foretage en vurdering af driftsbelastningen, men den mest præcise metode er at montere amperetime tællere på alle hovedprocesser.

I systemet angiver galvanisøren, hvor mange driftstimer et procesbad kan være i drift, før badets sammensætning skal analyseres. Gennem de daglige registreringer kan systemet fortælle galvanisøren, hvornår der skal udføres analyser. På den måde husker galvanisøren at få lavet de nødvendige analyser - hverken mere eller mindre

Når der er foretaget en analyse kan analyseresultaterne indtastes i systemet. Resultatet gemmes med datoangivelse på samme måde som ved kemikalietilsætning. Systemet kan ud fra analyseresultaterne beregne den ideelle tilsætning af kemikalier til procesbadet, og frigør derved galvanisøren for denne arbejdsrutine. Denne beregningsfunktion gør det lettere for galvanisøren at holde procesbadene på den optimale sammensætning, ud fra den betragtning, at en optimeret proces - alt andet lige - medfører en mindre miljømæssig belastning end en ikke-optimeret proces.

EDB systemet som rapporteringsværktøj

Edb-systemet indeholder en række standardrapporter, hvor både systemets standarddata og de registrerede driftsdata kan udskrives fra systemet. Rapporterne er inddelt i kategorierne

- Forbrugsoversigter; badjournaler mv.
- Anlæg; oversigt over anvendte procesbade og linier
- Arbejdskemaer; hjælpeskemaer til registrering og senere indtastning i systemet

Forbrugsoversigterne indeholder forskellige sammenstillinger af de registrerede driftsdata. Oversigterne kan udskrives for hele eller dele af virksomheden, helt ned til en detaljeret oversigt for et galvanisk bad. Tidsperioden for rapporterne angives vilkårligt.

Fra systemet kan der udskrives en massebalance, som beregnes på grundlag af de registrerede driftsdata. Den anvendte beregningsmetoder bygger på det registrerede amperetime forbrug som indikator for tungmetalforbruget til selve produkterne. Beregningsmetoden er præcis for tungmetaller, men mindre god for andre kemikalier. De øvrige forudsætninger for beregningen er, at luftemissionerne af tungmetaller kan negligeres i balancen og at driftsdata registreres med største mulige præcision, dvs. dagligt. Beregningen er følsom over for unøjagtig registrering, idet tungmetaltilsætning og -forbruget til produkter er to store talværdier, der subtraheres og anvendes som mål for tungmetalmængden i spildevandet.

Anlægsrapporterne giver et overblik over hvilke processer, der er oprettet i systemet. Rapporterne kan udskrives for hele eller dele af virksomheden.

Arbejdsskemaerne er udelukkende hjælpeskemaer, der kan bruges til indsamling af data i produktionen. Alle skemaer er forsynet med dato og alle data bør overføres til EDB systemet så hurtigt som muligt, eksempelvis en gang dagligt. Afstanden fra overskriften er automatisk defineret.

4.3.2 Erfaringer fra test af EDB-systemet

Prototypen blev sendt til test hos flere virksomheder og senest testet i 1998 under projekt Miljøstyring i galvanobranchen. Den væsentligste kommentar var, at modellen af proceslinien burde afspejle det fysiske anlæg. Total-IT forsøgte uden held at ændre dette og meddelte, at denne ændring betød store modifikationer i programmet.

Vi påpegede, at Total-IT var forpligtet til at gennemføre disse ændringer i henhold til deres kontrakt. Total-IT ophørte siden hen med at eksistere. De projektansvarlige flyttede til Visual Business, men ønskede ikke at færdiggøre arbejdet.

Projektledelsen søgte at få OH EDB ved Ole Haslund til at gøre prototypen færdig. Efter at have undersøgt sagen afstod Ole Haslund herfra. Den vigtigste begrundelse var, at det eksisterende program behandler alle proceslinier som enheder, der har eget udstyr. Det betyder, at produktionsforhold, hvor samme kar anvendes til flere forskellige produktioner, ikke håndteres korrekt i det nuværende program. Dette er en alvorlig mangel, da galvaniske virksomheder typisk bruger samme kar i forskellige produktioner.

Projektledelsen vurderede, at det ikke var forsvarligt at fortsætte udviklingen af edb-programmet, da programmets matematik er alt for simpel til at kunne håndtere samme udstyr brugt i flere produktioner. Hertil kommer, at kravspecifikationen fra galvanisørerne ikke er præcis nok. Vi demonstrerede i projekt Miljøstyring i galvanobranchen at små registreringssystemer opbygget som regnearksmodeller langt hen ad vejen tilfredsstiller virksomhedernes behov.

4.4 Konklusion på grænseflade mellem virksomhed og central

Det fremgår klar af dette kapitel, at det har været et stort problem at få fastlagt grænsefladen mellem virksomhed og central - dvs. fastlægge hvilke affaldsfraktioner centralen skal behandle, og hvad virksomheder selv kan gøre. Vi havde fra start en idé om, at det kunne fastlægges gennem en række standardløsninger for de enkelte processer, og vi skulle så demonstrere i praksis, hvordan disse standardløsninger fungerede.

Det blev dog hurtigt klart, at problemet var langt mere kompleks. Vi har at gøre med et dynamisk system, hvor der ikke er mange standardløsninger, der vil kunne holde ret længe. Virksomhederne vælger deres egne løsninger ud fra den aktuelle situation under hensyntagen til økonomien og de tekniske muligheder. Mange virksomheder vil vælge én

løsning i dag men en anden, når centralen er der til at modtage og behandle de forskellige affaldstyper.

Det har derfor været vanskeligt at forudse, hvad virksomheder ville aflevere til centralen, og vi har heller ikke haft noget endeligt bud på, hvordan den mest universelle og ideelle central ser ud. Vi har, som det fremgår, forsøgt at nærme os en løsning på dette problem ad flere veje.

Vi har udviklet nogle metoder til at lave en miljøgennemgang på galvaniske virksomheder for derigennem at identificere de forskellige affaldsfraktioner, der opstår ved galvaniske processer. En test på to virksomheder viser tydeligt, at der ikke er noget entydigt svar på, hvilke affaldsfraktioner der opstår og i hvor store mængder. Der findes én type affald i dag, men den kan være ændret ganske meget i løbet af kort tid, fordi virksomhederne til stadighed får nye tekniske muligheder for at indføre renere teknologi. Ofte vil løsningerne også være forskellige for en stor produktion i forhold til en lille produktion.

De mange værktøjer og redskaber (EDB-system, audit tjekliste, RT-katalog, nøgletal) gør det lettere for virksomhederne fremover at opstille handlingsplaner for indførelse af renere teknologi, og de har givet os et langt klarere billede af situationen. Udviklingsarbejdet har samtidig givet os den nødvendige baggrund for at kunne udarbejde de affaldsprognoser, som ligger til grund for udarbejdelse af et forslag til genvindingscentral.

Det afgørende gennembrud for projektarbejdet kom, da vi blev præsenteret for en russisk metode til oparbejdning og genvinding af galvanisk affald. Denne metode kan klare både blandings slam, kasserede procesbade og halvkoncentrater, og det stille lige pludselig mulighederne i et nyt perspektiv. Vi behøver nu ikke nødvendigvis at holde tungmetallerne adskilte i separate ionbyttere, hvilket det længe så ud til. Da blandings slam nu kan oparbejdes, kan virksomhederne fortsætte med et kemisk renseanlæg som grundelement og udvide med en række supplerende RT-teknikker ved kilden.

Vi har valgt at gå videre med den russiske metode. Kapitel 5 udgør et feasibility studium for denne metode. Udgangspunktet er affaldsprognosen, som vi har lavet. Den forudsætter, at også blandings slam kan oparbejdes til brugbare kemikalier og produkter.

5 Feasibility studium for centralen

5.1 Indledning

Der var oprindeligt lagt op til, at projektet skulle afsluttes med at udarbejde et større feasibility studium for centralen, hvor man afdækkede alle relevante forhold for en kommende affaldscentral. Vi tænker her på markedsforhold, geografisk placering, selskabsform, juridiske forhold, finansiering, økonomi, teknisk løsning samt en gennemgang og vurdering af centralens mulige ydelser.

Den tekniske del af projektet har imidlertid taget betydelig mere tid en forventet, og derfor har vi efter aftale med miljøstyrelsen reduceret omfanget af feasibility studiet. Vi har koncentreret os om den tekniske løsning baseret på et oplæg fra ERG i St. Petersburg.

ERG's rapport er ikke så detaljeret, som man kunne ønske sig. Det skyldes at ERG ikke på nuværende tidspunkt vil afsløre hemmeligheder om metoden, før man fra dansk side har besluttet sig for at gå ind i et nærmere samarbejde om etablering af en dansk genvindingscentral for tungmetalholdigt affald. Metoden er ikke patenteret eller beskyttet på anden vis, og det har derfor været vanskeligt for os at få tilstrækkelig dokumentation for, hvordan og hvor godt metoden virker.

Selv om vi ikke har set en russisk central efter ERG's principper i funktion, så har vi dog gennem vores omfattende kontakt og besøg i Rusland blevet overbevist om, at her er noget at bygge videre på. En mindre central for 24 virksomheder findes allerede i nærheden af St. Petersburg, og en større central for St. Petersburg er ved at blive etableret. Hertil kommer, at vi har set nogle af delprocesserne i funktion på russiske virksomheder. Endvidere har vi set hovedprocessen demonstreret ved laboratorieforsøg i St. Petersburg.

I maj 1997 er påbegyndt et spændende projekt i Kaliningrad i Rusland, hvor der med støtte fra Miljøstyrelsens Østeuropa støtteprogrammet skal etableres en central til behandling af galvanisk affald. Det drejer sig om en lille central til behandling af 100 tons galvanisk affald om året. MILJØ-KEMI står for projektet og samarbejder med et nyetableret lokalt miljøcenter - ECAT-Kaliningrad. Projektet har fuld opbakning og økonomisk støtte fra de russiske myndigheder.

Centralen i Kaliningrad etableres efter ERG's koncept, og den skal tages i brug i sommeren 1999. Det bliver en god mulighed for at se ERG-metoden i funktion og på den måde tilvejebringe den nødvendige dokumentation. Nogle af erfaringerne fra Kaliningrad vil formentlig kunne overføres til en dansk genvindingscentral og være en del af beslutningsgrundlaget.

5.2 Projekt idé og afgrænsning

Dansk Galvanisør Union fik i 1992 idéen til, at der i Danmark skulle etableres en central til modtagelse og oparbejdning af galvanisk affald. På den måde skulle det blive økonomisk overkommeligt for branchens medlemmer at indføre renere teknologi. Centralen skulle nemlig oparbejde affaldet til anvendelige produkter og kemikalier, hvilket ofte kan ske mere rationelt og økonomisk i stor skala end i lille skala ude på den enkelte virksomhed.

Hvis der bliver etableret en sådan genvindingscentral for tungmetalholdigt affald, vil virksomhederne kunne vælge mellem selv at indføre RT-løsninger eller opsamle affaldet og lade centralen oparbejde det. Virksomhederne kan så ud fra tekniske og økonomiske overvejelser selv afgøre, hvilken løsning de ønsker. Miljøstyrelsen har i forbindelse med

projektet tilkendegivet, at man også betragter central oparbejdning af affaldet som en miljømæssig fornuftig løsning.

De oprindelige tanker omkring centralens arbejdsområde var:

- Udlejning og regenerering af ionbyttere
- Rensning og regenerering af procesbade
- Behandling og oparbejdning af metalhydroxidslam, eluater og halvkoncentrater
- Formidling af affaldsprodukter til potentielle brugere (affaldsbørs)
- Udlejning af udstyr til rensning af procesbade - herunder service og rådgivning
- Udvinning af tungmetaller fra visse typer fast affald - fx returgoods
- Vejledning af gamle og nye kunder

I starten så det ud til, at udlejning og regenerering af ionbyttere ville blive en væsentlig aktivitet for centralen, da man på den måde kunne holde metallerne adskilte, hvilket har stor betydning for en senere oparbejdning. Man kunne forudse, at mange virksomheder ville gå over til at anvende ionbyttere i stedet for som i dag at behandle alt spildevandet ved en kemisk rensning, hvor der produceres et blandingsslam af tungmetaller.

I 1996 kommer ERG-metoden ind i billedet, og det ændrer visionerne for en dansk genvindingscentral. ERG-metoden er man i stand til at oparbejde blandet metalhydroxidslam, hvilket ellers længe så umuligt ud. Det vil ændre forudsætninger fundamentalt, hvis der etableres en dansk genvindingscentral efter ERG-metoden. Det vil nu være fuldt muligt at aflevere blandet metalhydroxidslam til oparbejdning på centralen. Her oparbejdes tungmetallerne til produkter, som samfundet kan bruge.

Det betyder, at virksomhederne fortsat kan beholde deres kemiske renseanlæg som fundamentet i spildevandsrensningen og affaldshåndteringen. Det kemiske renseanlæg kan så suppleres med individuelle RT-løsninger, som kan spare skyllevand og nedsætte affaldsmængderne. Det bliver herefter i høj grad de økonomiske forhold, der afgør hvilken RT-løsning, der vælges – og dermed, hvilke affaldstyper og hvor store affaldsmængder, som centralen modtager.

Det er den grænseflade, som er så vigtig at få identificeret, men det er vanskeligt, før man ved, hvilke ydelser centralen kan tilbyde og til hvilken pris. Med oplægget fra ERG kombineret med vort galvanoplastiske EDB-system og RT-kataloget er vi dog kommet meget tættere på at kunne fastlægge grænsefladen.

Ovenfor er listet mange aktiviteter, som vi mener kunne være et naturligt arbejdsområde for en dansk genvindingscentral. Vi ser centralen som et samlingspunkt ikke blot for galvanobranchen og dens miljøproblemer, men for hele den metaloverfladebehandlende industri. På længere sigt kan aktiviteterne måske endda sprede sig til andre beslægtede områder med tungmetallholdigt affald - fx affald fra røggasrensning.

Det helt afgørende vil naturligvis være, om der er økonomisk basis for at etablere en central, og om det præsenterede koncept baseret på ERG-metoden er det rigtige. Det vil kræve betydelig flere undersøgelser og mere dokumentation, end vi har gennemført i dette forprojekt, og det er op til potentielle interessenter og investorer at tage stilling til, om man ønsker at gå videre med projektet.

5.3 Forhold af betydning for en dansk central

Mange forhold har betydning for en dansk genvindingscentral for galvanisk affald, og vi kan ikke på nuværende tidspunkt vurdere og kvantificere alle faktorer. Her skal dog kort

nævnes nogle vigtige punkter for at give et indtryk af, hvad der skal overvejes og vurderes, hvis der skal arbejdes videre med planerne om etablering af en dansk central.

5.3.1 Hvem skal eje centralen?

For DGU har det stor betydning, at centralen bliver en selvstændig virksomhed, fx et aktieselskab. Det er imidlertid helt afgørende, at centralen ikke blot er en kommerciel virksomhed, der arbejder for at få størst muligt overskud. I så fald kunne man nemlig frygte, at centralen kun vil modtage det mest værdifulde affald, og der vil også være risiko for, at centralen lukker, hvis økonomien ikke kan hænge sammen.

For danske galvaniske virksomheder er det helt afgørende at centralen er en stabil og levedygtig virksomhed, der kan modtage og oparbejde alle typer galvanisk affald både nu og fremover. Man skal have sikkerhed for, at virksomheden ikke pludselig lukker, da det kan have katastrofale følger for de virksomheder, der har baseret deres miljøløsninger på de ydelser, som centralen laver. Dette sikres bedst ved både at have privat, offentlig og halvoffentlig kapital i centralen. Som private investorer kan man i første række tænke sig brugerne og/eller andre virksomheder. Som offentlige og halvoffentlige investorer kan man forestille sig staten, kommunerne samt pensionskasser, forsikringselskaber, finansieringsinstitutter samt forskellige fonde.

5.3.2 Centralens geografiske placering

Der kan fremføres mange argumenter for centralens geografiske placering, og der er næppe tvivl om, at mange kommuner vil finde det attraktivt at have en sådan virksomhed liggende, såfremt den ikke forurener eller frembyder nogen sundhedsfare eller risiko for befolkningen. Under projektførelsen har Kommunekemi og Stignæs Industripark været nævnt som realistiske muligheder, da man i forvejen modtager og behandler industri- og kemikalieaffald begge steder. Også andre muligheder bør dog overvejes.

Når man skal vælge den geografiske placering, er der mange faktorer, der spiller ind. Hvor er tyngdepunktet for produktion af denne type affald? Hvordan skal affaldet indsamles? Hvordan transporteres affaldet til centralen? Hvilke processer anvendes i centralen? Hvordan registreres affaldet og hvordan indkalder centralen affaldet? Skal virksomhederne selv opbevare affaldet, til centralen er klar til at modtage og behandle det? Skal der være regionale centre til forbehandling af visse affaldstyper?

I Danmark findes i dag et velfungerende indsamlingssystem for kemikalieaffald, og det kan umiddelbart synes logisk at koble den nye central sammen med dette system. Det må dog vurderes nærmere, når man kender opbygningen af en dansk central med tilhørende regionale centre til forbehandling af visse affaldstyper. Dette kunne måske tale for at placere centralen under Kommunekemi. Det ville samtidig være en fordel, hvis man skal oparbejde det tungmetaltholdige slam, som i dag findes deponeret hos Kommunekemi.

5.3.3 Centralens aktiviteter

Det ligger klart, at centralens hovedaktivitet skal være behandling og oparbejdning af tungmetaltholdigt affald fra metaloverfladebehandling, men det synes umiddelbart oplagt, at centralen skal have nogle supplerende aktiviteter, der logisk er knyttet sammen med hovedaktiviteten.

Centralen skal inden for sit område kunne fungere som en affaldsbørs, der formidler affald videre til potentielle brugere med eller uden oprensning. Det er her afgørende, at centralen har ekspertise til at vurdere og raffinere affaldet og kan forsyne det med et analysecertifikat, som tilfredsstiller køberne. Det kan fx være:

- Oprensning af procesbade, som returneres til kunderne eller sælges til 3. part
- Salg af affald fra én virksomhed til en anden virksomhed, der kan bruge affaldet i sin produktion

Centralen vil efterhånden få opsamlet en meget stor ekspertise vedrørende affaldsbehandling og genvinding. Denne viden skal naturligvis bruges til en hurtig gratis rådgivning af kunderne i forbindelse med affalds aflevering, men den vil formentlig også kunne sælges på konsulent basis til de virksomheder, der selv etablerer RT-løsninger. Vi forestiller os her, at det kan kombineres med udlejning af udstyr til regenerering af procesbade og lignende.

Man kunne også forestille sig centralen som en videnbank for så vidt angår renere teknologi og affalds oparbejdning inden for metaloverfladebehandling. Alle aktuelle informationer og litteratur om affald, affaldsoparbejdning og renere teknologi opsamles og systematiseres på EDB, hvor centralens kunder og andre får adgang. Man kunne eventuelt vælge at bruge Internettet.

Der er også interessante perspektiver for et organiseret samarbejde mellem forskellige europæiske centraler vedrørende affaldsbehandling. Man kunne forestille sig, at forskellige centraler specialiserede sig i nogle affaldstyper og sendte andre til oparbejdning hos andre centraler. Det vil her være naturligt, at centralerne specialiserer sig i de affaldstyper, som de får meget af og overlader de mere sjældne affaldstyper til centraler, der har meget af dette affald. På den måde kan man få bedre økonomi i affaldsbehandlingen, men det forudsætter, at man frit kan udveksle affald til oparbejdning på tværs af landegrænserne.

5.3.4 Logistik vedrørende indsamling og oparbejdning

Under projektarbejdet har der været mange idéer om, hvordan man skulle indsamle, sortere, oplagre og kontrollere affaldet, for at man kunne få en så rationel oparbejdning af affaldet som muligt. Før vi fik kendskab til ERG-metoden var det oplagt, at man skulle forsøge at indsamle mono metallisk affald til oparbejdning, fordi der ikke fandtes metoder, der kunne separere alle gængse tungmetaller. Nu er ERG-metoden inde i billedet, og så stiller det sig noget anderledes, da man nu er i stand til at oparbejde blandingslam.

ERG-metoden kan som udgangspunkt behandle blandingslam, som successive ekstraheres og separeres i enkelte metaller eller metalgrupper. Koncentreret affald med kun ét metal kan dog tilsættes senere i processen uden forbehandling, og det kan derfor også med ERG-metoden være en fordel at modtage mono metallisk affald. Afhængig af hvilke slutprodukter, der fremstilles ud fra affaldet, kan det også være en fordel at anvende bestemte affaldstyper eller affaldsblandinger som udgangspunkt.

Alt dette kræver en nøje styring af affaldet. Det skal være et system, som holder styr på, hvor affaldet befinder sig og hvor meget affald, der findes. Det kan være hos kunden, på et regionalt center eller på en modtagestation eller på selve centralens nærlager. Man skal også kende affaldets sammensætning ud fra nye eller tidligere analyser. På den måde kan man hele tiden sørge for, at centralen har de nødvendige råvarer (dvs. affald) til den planlagte produktion samt at nærlageret ikke bliver overfyldt. Det er logistik, som helt oplagt skal laves ved hjælp af et passende EDB-system.

5.4 Kontakt med ERG Engineering Company

I april 1996 fik vi kontakt med firmaet ERG Engineering Company i St. Petersburg. Firmaet arbejder med renere teknologi løsninger inden for galvanindustrien og har særdeles stor ekspertise vedrørende udvinding og oparbejdning af tungmetaller fra spildevand og affald. ERG havde udviklet en metode til ekstrahering og separation af tungmetaller fra galvanisk affald, så man på den måde kan oparbejde blandet metalhydroxidlam og udnytte næsten alle stoffer i slammet. Metoden er tilsyneladende så tilpas enkel og billig i drift, at det er en oplagt mulighed at anvende den på en dansk genvindingscentral.

Vore hidtidige undersøgelser havde ikke ført frem til en brugbar metode til metaludvinding fra blandet metalhydroxidlam. Vi havde derfor efterhånden indstillet os på, at man kun kunne oparbejde mono metallisk affald eller eventuelt blandinger med kobber, nikkel, zink,

tin og bly, hvis man fulgte den metode, som Siegfried Jacobs anvender i Tyskland. Med ERG-metoden kom der nye perspektiver ind i billedet.

Der blev etableret adskillige møder og besøg med ERG i både Rusland og Danmark, hvor vi efterhånden blev overbevist om, at metoden var noget særligt. Det store problem for os var den manglende dokumentation, fordi vi ikke i første omgang har kunnet se en affaldscentral i funktion baseret på ERG-metoden. Da ERG ikke har beskyttet sin proces, kan vi ikke på nuværende tidspunkt få så detaljerede tekniske oplysninger, som vi gerne vil have. Vi har dog set og hørt så meget, at vi har bestilt ERG til at udarbejde et skitseforslag til en dansk genvindingscentral baseret på de affaldsmængder, som vi har kunnet specificere og kvantificere.

ERG's skitseforslag er oprindeligt lavet på russisk, og det findes i en engelsk udgave.

5.5 ERG's skitseforslag til dansk central

5.5.1 Baggrund og kommentarer

ERG's skitseforslag er lavet ud fra den affaldsprognose, som er præsenteret i afsnit 4.2, idet vi i første omgang har forudsat, at centralen skal kunne behandle alt det tungmetalholdige affald, der opstår fra den metaloverfladebehandlende industri i Danmark.

I forslaget beskrives og diskuteres de produkter, som kan fremstilles ud fra affaldet, og ERG har givet sin anbefaling på, hvilke produkter der bør sættes på. Der er anført specifikationer for produkterne, da produkternes renhed er afgørende for, hvad de senere kan bruges til, og hvilken pris man kan få for dem.

Forslaget indeholder også en kort proces gennemgang af ERG-metoden, og der er en overordnet beskrivelse af, hvilket og hvor meget procesudstyr der skal anvendes. Der er også et bud på pladsbehov for centralen. Der er endvidere skitseret nogle idéer for, hvorledes centralen bør suppleres med nogle regionale centre, hvor flydende affald laves om til slam, der senere leveres til oparbejdning på centralen.

Forslaget giver således en idé om, hvad der skal til for at bygge en dansk central efter ERG's koncept. Det skal dog nævnes, at ERG's forslag ikke udgør en komplet central, som vi forestiller os den. Der er således ikke lavet forslag til aktiviteter vedrørende udlejning og regenerering af mobile ionbyttere, og der er heller ikke taget stilling til, hvordan man kan oprense og regenerere procesbade. Det er med andre ord kun en grov beskrivelse af nøgleprocessen, hvor blandet tungmetalholdigt affald ekstraheres og separeres og oparbejdes til brugbare produkter.

Efter ERG-metoden kan ekstraktionsprocessen udføres på forskellig vis alt efter, hvilke produkter man ønsker at fremstille. ERG har lagt hovedvægten i arbejdet på at undersøge og vurdere de forskellige muligheder for at oparbejde dansk galvanisk affald, som på mange måder er forskelligt fra russisk.

5.5.2 Affaldstyper og -mængder

Den affaldsprognose, som ligger til grund for ERG's procesvalg og dimensionering af procesanlægget på centralen, er allerede omtalt i afsnit 4.2. Prognosen omfatter affald fra følgende aktiviteter og brancher:

- el-galvanisering
- el-polering
- bejdning af stål og rustfrit stål
- printfremstilling
- varmforzinkning
- fosfatering

Affaldet indleveres skønmæssigt fra 400-500 danske virksomheder, hvoraf hovedparten er specialvirksomheder med 1-2 af ovennævnte aktiviteter. Kun få danske virksomheder udføre mere end 3 af de nævnte aktiviteter. Både det faste og flydende affald er derfor ensartet og karakteristisk for de enkelte virksomhedstyper, hvilket står i skarp modsætning til ERG's erfaringer fra Rusland. Her er der tradition for store virksomheder, der ofte har mange forskellige processer. Derfor ser alt slam fra russiske virksomheder ens ud. Russisk slam indeholder altid jern, hvilket giver slammets en brun farve. Det er derimod langt fra altid tilfælde i Danmark, hvor der er mange virksomheder, som ikke har jern i slammets. Det gælder fx printindustrien samt virksomheder, der kun arbejder med kobber og messing.

I Rusland har alle virksomheder meget calcium i slammets, fordi spildevandet normalt neutraliseres med kalk. I Danmark bruges for det meste natronlud til neutralisering, og derfor er calciumindholdet i slammets ikke så højt. Det høje calciumindhold i dansk postevand bidrager dog med et betydeligt calciumindhold.

I Rusland bejdser man oftest metaller i svovlsyre. I Danmark er saltsyre mest anvendt. Derfor har dansk slam generelt et højere chloridindhold end sulfatindhold. I Rusland er det lige omvendt.

Alle disse forskelle indgår i ERG's vurderinger og procesvalg, og man har allerede lavet nogle mindre laboratorieforsøg for at undersøge, at den planlagte proces kan gennemføres på dansk slam. I vores affaldsprognoсе har vi delt affaldet op i fast affald (slam), kasserede procesbade og eluater fra ionbyttere. Slammets omfatter både slam fra renselanlæggene samt de kasserede halvkoncentrater, som virksomhederne eller centralen vil neutralisere og derved lave om til slam.

Kasserede procesbade omfatter alle de procesbade, som virksomhederne kasserer. Badene vil figurere i denne kategori, uanset at virksomhederne eller Kommunekemi i dag neutraliserer disse bade og derved laver dem om til slam. I vores opgørelse er det vigtigt at holde dem adskilt fra slammets, så vi kan vurdere mulighederne for separat behandling af de kasserede bade.

Eluater fra ionbyttere omfatter dels de nuværende eluater fra virksomhedernes egne ionbytningsanlæg og dels eluater der vil fremkomme fra de mobile ionbyttere, som centralen vil udleje og regenerere. Ved at holde denne kategori for sig, har vi det totale sandsynlige potentiale for ionbytning, hvilket har betydning for design og dimensionering af centralen. Det slam, som i dag opstår på de virksomheder, der selv neutraliserer eluat, figurerer ikke under kategorien "slam".

De totale affaldsmængder opdelt på affaldskategori og metaller fremgår af tabel 5.1. Det er de totale mængder i Danmark estimeret for år 2000. Disse tal omfatter alt affald i Danmark fra de pågældende processer uden hensyntagen til, at en del af dette affald allerede oparbejdes i dag og måske derfor ikke vil ende på en kommende dansk central. Det bliver formentlig et spørgsmål om, hvad det kommer til at koste på centralen.

Tabel 5.1
Affaldsprognoсе opdelt på affaldskategorier og metaller

Metal:	Slam	Kasserede bade	Eluater	Total
Nikkel, kg/år	5.332	18.849	1.556	25.738
Krom, kg/år	20.158	51.725	3.667	75.550
Kobber, kg/år	14.578	175.000	822	190.420
Zink, kg/år	85.090	412.895	4.428	502.413
Tin, kg/år	3.618	2.284	1.192	7.095
Jern, kg/år	212.164	866.800	3.730	1.082.693
Aluminium, kg/år	14.927	128.750	225	143.902
Total, kg/år	355.867	1.656.303	15.620	2.027.811

Tallene i tabel 5.1 vil blive anvendt til ERG's forslag til dansk genvindingscentral.

5.5.3 Præsentation af ERG's forslag

Vi vil her give en kort præsentation af ERG's forslag til en dansk genvindingscentral. Præsentationen er dels baseret på ERG's rapport (bilag 10) og dels baseret på de oplysninger, som vi har fået gennem vore drøftelser med ERG.

ERG's metode er baseret på hydrokemiske reaktioner, hvor metaller eller gruppe af metaller separeres og oparbejdes. Som udgangspunkt kan anvendes blandingslam af metalhydroxider, monoslam eller koncentrerede opløsninger med et eller flere metaller. Der anvendes overvejende gængse uorganiske kemikalier. Vi ved ikke på nuværende tidspunkt, om der også anvendes mere specielle kemiske forbindelser i mindre omfang. Ved separationsprocesserne spiller pH-styringen en væsentlig rolle.

Hvilke produkter kan fremstilles?

Afhængig af affaldsmængderne og sammensætningen kan ERG anviser flere mulige procesveje, der fører til forskellige slutprodukter. For det danske affald har ERG overvejet følgende muligheder:

- Fremstilling af grundkemikalier og farvepigmenter frembyder mange muligheder. Kobber kan udvindes som kobbersulfat, mens nikkel, krom, tin og aluminium med fordel kan udvindes som hydroxider med henblik på videre raffinering eller salg. Kobber kan også laves til kobberpulver eller kobberoxid, der kan anvendes som pigment i skibsmaling (antifouling). Zink og jern kan laves til et blandingsfosfat, der kan anvendes som pigment i rustbeskyttelsesmaling. Jern kan også omdannes til ferrioxid, der er et meget anvendt pigment i maling. Kromhydroxid kan omdannes til kromsyre eller kromatsalte. Zink kan også udvindes som hydroxid, der kan omdannes til zinkoxid (hvidt pigment)
- Fremstilling af metaloxider til emaljer er også en mulighed, men det kræver konstant sammensætning af affaldet for at opnå de ønskede farver
- Fremstilling af metallurgiske produkter i form af rene metaller eller speciallegeringer. Det kan være ferrokrom (Fe + 60-64%Cr + 4%Si + 8,5%C + lidt S og P), legeringsstål til tandhjul (90%Fe + 5%Cu + 5%Ni), metaller til sintrede produkter (Fe + Ni + Co + W), kobber til pulvermetallurgi samt ultra rent nikkel (Ni > 99,95%). Flere af produkterne kan fremstilles med bedre kvalitet efter ERG-metoden end normalt.

ERG har efter en grundig gennemgang og vurdering af det danske affald og oparbejdningsprocesserne samt markedsmulighederne for de fremstillede produkter valgt den første proceskæde hvor man fremstiller kemikalier og pigmenter. Det har ifølge ERG flere fordele:

- Simple processer og udstyr
- Alle metaller i affaldet udnyttes
- Lavt energiforbrug
- Metoden er meget lidt følsom over for svingninger i affaldets sammensætning
- Stabil kvalitet af de fremstillede produkter

ERG vurderer, at kun jern, zink, kobber og krom er til stede i passende store mængder, og derfor skal metoden fokusere på først og fremmest at udnytte affald med disse metaller. Disse metaller udgør godt 90 % af den totale metalmængde i affaldet.

ERG foreslår, at der fremstilles følgende hovedprodukter af disse metaller:

$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	kobbersulfat, (700 t/år)
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	chromhydroxid, (145 t/år)
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	anti-korrosions pigment, (5900 t/år)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	jernhydroxid, (2700 t/år)

I det omfang, der er nok zink til stede i affaldet, bør der fremstilles anti-korrosions pigment, såfremt der er et godt marked for dette produkt. I Rusland er der et kæmpe marked, men vi kender ikke i øjeblikket markedssituationen i Danmark og Vesteuropa. Hvis der ikke er nok zink i affaldet, kan der fremstilles jernhydroxid ud fra det overskydende jern. En spændende mulighed er at tilsætte yderligere zinkaffald (fx zinkaske eller hårdzink fra varmforzinkning) for at få alt jern omdannet til det værdifulde anti-korrosions pigment.

Det er muligt at lave andre kobberprodukter end kobbersulfat, men det stiller større krav til processen. Fremstilling af kobberpigment til skibsmaling kræver strenge produktspecifikationer, men det er absolut et realistisk alternativ. På længere sigt må man dog forvente at kobber erstattes af andre produkter til skibsmaling. Det er også muligt at lave en dispersion af metallisk kobberpulver, som kan sælges.

Krom kan også udvindes som kromsyre eller kromater, der kan anvendes i galvanoidindustrien eller til træimprægning. Krom til træimprægning er dog ikke mere tilladt i Danmark, men det vil formentlig fortsat være tilladt i mange andre lande i lang tid endnu. Kromhydroxid kan også bruges til fremstilling af kromisulfat, der kan anvendes i garverindustrien.

Zink kan også oparbejdes til zinkoxid, der er et almindelig anvendt hvidt pigment. Afhængig af markedssituationen for dette produkt kan det måske blive et interessant alternativt produkt for centralen.

Jernhydroxid kan omdannes til ferrioxid, der anvendes i store mængder som malingspigment (rødt/rødbrunt pigment). Fremstilling af dette produkt vil kræve en høj produktkvalitet, hvis det skal kunne sælges til en fornuftig pris.

Aluminium, nikkel og tin er til stede i relativ små mængder, som gør disse tre metaller mindre interessante. Disse metaller bør derfor ifølge ERG udvindes som rene metalhydroxider. Der vil være mulighed for at udvinde andre brugbare produkter fra disse hydroxider, hvis afsætningsmulighederne og økonomien taler herfor. Yderligere raffinering vil altid være muligt, men det vil være mere kompliceret og kræve investering i ekstra procesudstyr. Såfremt der kommer andre europæiske centraler, vil det være oplagt, at sende disse 3 metalhydroxider til en af dem til videre raffinering.

Man kan udmærket forestille sig, at centralen i første omgang laver de simpleste produkter og eventuelt senere udvider processen, så man kan fremstille mere komplekse produkter af høj renhedsgrad, hvis det er en økonomisk fordel. På den måde vil centralen være dynamisk og til enhver tid kunne tilpasse sig markedsforholdene - både hvad angår affaldsmængder og sammensætning samt de fremstillede produkter.

Processer og udstyr på centralen

Grundprocesserne ved oparbejdning af tungmetalholdigt slam er:

1. Ekstraktion af metaller eller metalgrupper
2. Selektiv udfældning af metaller
3. Separation af sediment fra moderlud
4. Vask af fraseparerede partikler

5. Omkrystallisering og raffinering (om nødvendigt)

6. Tørring af partikler (om nødvendigt)

Det er alt sammen klassiske kemiske enhedsoperationer som er simple, billige og sikre i drift. ERG har udviklet en særlig reaktor til ekstraktionsprocessen, hvori er indarbejdet ERG's know-how med processen.

Processen starter med at opslemme slam i vand, hvortil der bruges 3-5 m³ vand pr. ton tørt slam. Opslemningen ekstraheres ved at justere pH og tilsætte forskellige kemikalier. På den måde får man successivt de forskellige metaller eller metalgrupper adskilt, og disse ekstrakter kan videre behandles afhængig af, hvilket slutprodukt man skal opnå. Ekstrakterne behandles separat, og her kan eventuelt tilsættes yderligere "rene" affaldsfraktioner med de pågældende metaller.

Nu foretages typisk en udfældning af de rene metalsalte eller metalblandinger. Sedimentet isoleres, vaskes og tørres. Omkrystallisering kan eventuelt være nødvendigt for at opnå en passende renhedsgrad.

Overskydende vand fra processen vil indeholde forholdsvis store koncentrationer af anioner fra slammet som klorid, sulfat, fosfat og nitrat. Endvidere vil der kunne forekomme små koncentrationer af andre tungmetaller. Vandmængden vil for en dansk central udgøre 60.000-100.000 m³/år. Dette vand skal renses før udledning til kloak. Det vil formentlig betyde, at tungmetallerne skal fjernes, men det bliver næppe nødvendigt at fjerne saltresterne. Tungmetallerne vil sandsynligvis med fordel kunne fjernes ved en selektiv ionbytning, men ERG har ikke nogen sikker anbefaling. Calcium kan eventuelt fjernes som gips fra vandet.

Noget taler for, at man alligevel også bør lave en rensning af vandet for at fjerne saltrester, da man så kan genbruge det rensede vand i processen til opslemning af nyt slam. Den mest egnede rensningsmetode vil nok være omvendt osmose. ERG anslår, at man på den måde kan reducere vandforbruget med 80 % svarende til, at netto vandforbruget nedsættes til 12.000 - 20.000 m³/år. Man bliver efter vores vurdering nok nødt til først at fjerne tungmetallerne ved selektiv ionbytning, før vandet renses ved omvendt osmose.

ERG foreslår, at der etableres et central anlæg som kan behandle hele den danske affaldsmængde (fra vores prognose) i 1 skift pr. dag i 5 skift pr. uge. Der er så mulighed for øge produktionen ved at arbejde i flere skift pr. døgn. Til et sådant anlæg skal der ifølge ERG anvendes følgende hovedkomponenter af udstyr og apparatur:

- Reactorer forsynet med pH-meter, ion-meter og doseringspumper
- 12 stk. 200 m³ tanke
- 4 stk. centrifuger med en output kapacitet på 7 t/h
- 5 stk. standard tørreanlæg til partikler med en kapacitet på 2 t/h
- 6-8 stk. mindre special apparatur
- ca. 20 stk. pumper

ERG anslår, at der skal anvendes ca. 2.000 m² gulvplads i til centralens indendørs aktiviteter. Det omfatter ikke plads til lager eller infrastruktur. Vi vil groft anslå, at der er behov for et grundareal på ca. 10.000 m² til centralen.

ERG har ikke nærmere redegjort for behovet til kemikalielager, affaldslager og produktlager. Kemikalierne vil formentlig kunne opbevares udendørs i store lagertanke, palletanke eller tromler afhængig af mængderne. Det daglige forbrug bør formentlig tages fra nogle mindre indendørs lagertanke.

Hvad angår lager for affald, har denne problematik tidligere været diskuteret i afsnit 5.3. Vi forestiller os, at der findes et begrænset lager på selve centralens område, men at tilgangen af affald styres over et EDB-system, så affaldet kan tilkaldes i den takt, det skal behandles. Det kræver en nøje registrering af og kontrol med det affald, man har stående klar til behandling ude på virksomhederne og på de regionale modtagestationer og behandlingscentre.

Denne problematik har været drøftet med ERG, og det var nyt for dem. Det skyldes nok, at deres erfaringer med russisk affald er, at det ikke varierer særlig meget i sammensætning. I Danmark har vi derimod meget varierende affaldssammensætning i de forskellige brancher, men inden for samme branche er affaldet ganske ensartet. Det betyder, at man med fordel kan udnytte denne situation til at slippe lettere igennem selve separationsprocessen på centralen. Flere affaldstyper behøver ikke at blive behandlet helt fra grunden, men de kan sluses ind i behandlingsprocessen undervejs.

Den komplette systemløsning

I ERG's forslag kan selve centralen ikke stå alene, hvis man skal have en økonomisk og rationel behandling af alt det danske affald. ERG foreslår, at der også skal laves nogle små regionale centre. På disse centre kan ionbyttersøjlerne regenereres, og eluaterne kan forbehandles, før de indgår i selve centralens oparbejdningsproces. Visse kasserede procesbade kan neutraliseres og slammet kan indgå i centralens oparbejdningsproces. Andre procesbade vil kunne afleveres direkte fra de regionale centre for direkte at indgå i centralens oparbejdningsprocesser.

I flere tilfælde vil kasserede procesbade med fordel kunne behandles ude på virksomhederne, enten med virksomhedernes eget udstyr eller med mobilt udstyr fra centralen. Det gælder fx kasseret aftrækssyre og bejdsebade fra varmforzinkning. Her foreslår ERG, at disse neutraliseres ude på virksomhederne, og slammet herfra afleveres direkte til centralen, hvor det kan oparbejdes direkte sammen med zink- og jernholdigt ekstrakt fra hovedprocessen.

ERG foreslår endvidere, at kobberholdige ætseopløsninger fra printfremstilling kan behandles ude på de enkelte virksomheder. Ved denne behandling dannes enten metallisk kobber eller andre kobberprodukter samt en biprodukt (Hydrogent L), der kan anvendes til fældning af tungmetaltholdigt spildevand, hvor der skal opnås meget lave restkoncentrationer.

5.6 Konklusion på feasibility studium for centralen

Projektet er ikke som planlagt afsluttet med et fyldestgørende feasibility studium. Det skyldes dels, at der i slutfasen ikke var midler nok og dels, at vi ikke har haft tilstrækkelige tekniske oplysninger til at gennemføre detaljerede tekniske og økonomiske beregninger, som er nødvendige for at kunne lave et feasibility studium.

Vi har valgt at præsentere projektforslag fra det russiske firma ERG Engineering Company, der har udviklet en metode til oparbejdning af tungmetaltholdigt galvanisk affald. Metoden kan i modsætning til andre kendte metoder behandle blandet metalhydroxidslam til brugbare produkter. Det drejer sig om en forholdsvis simpel og billig teknik, som vi vurderer som meget velegnet til en dansk genvindingscentral under hensyntagen til typer og mængder af dansk affald.

Projektforslaget viser, at det er muligt at lave et koncept, som fuldt ud lever op til de forventninger, som den galvaniske branche havde på forhånd. Affaldsprognoserne viser dog, at den galvaniske branche kun bidrager med knap 10 % af det tungmetaltholdige affald fra metaloverfladebehandling i Danmark, og derfor forudsættes det, at andre brancher skal sluttes til. Det gælder varmforzinkning, printfremstilling, el-polering, fosfatering samt bejdning af stål. På længere sigt kan man forestille sig, at en sådan central også modtager andet tungmetaltholdige affald til oparbejdning som fx returgoods og restprodukter fra røggasrensning.

Såfremt der bliver etableret en dansk central, der kan oparbejde brugbare produkter af blandet metalhydroxidslam, kan virksomheder med kemiske fældningsanlæg fortsætte med at bruge disse anlæg og lave tungmetalholdigt slam. Når blot dette slam sendes til oparbejdning, vil det være en miljømæssigt tilfredsstillende løsning. Virksomhederne kan så ud fra både tekniske og økonomiske overvejelser vurdere, om det er optimalt for dem stadig at genere slam, eller man hellere skal indføre forskellige interne foranstaltninger for at nedbringe forureningen ved kilden - herunder reducere forbrug af råstoffer og hjælpestoffer. Dette taler unægteligt for at få etableret en dansk central efter ERG's koncept.

ERG's projektforslag er ikke særlig godt dokumenteret, da man ikke har kunnet fremvise tilsvarende fuldskala anlæg i drift. Vi har dog fået præsenteret smagsprøver på metoden, dels i form af demonstrationer i laboratoriet, dels i form af enkeltprocesser i drift på russiske virksomheder. Hertil kommer, at ERG har lavet enkelte laboratorieforsøg med dansk slam. På den baggrund tør vi dog godt anbefale projektforslaget til videre vurdering og undersøgelser.

Det kan nævnes, at der netop er igangsat et projekt i Kaliningrad med støtte fra Miljøstyrelsen, hvor der skal bygges en lille genvindingscentral for galvanisk affald efter ERG's metode. Erfaringerne med dette projekt vil være en utrolig gunstig mulighed for at få dokumentet, hvordan konceptet fungerer, og om det kan anvendes på en kommende dansk genvindingscentral.

Det er nu op til interessenter og potentielle investorer at tage stilling til, om vort projektforslag skal undersøges nøjere med henblik på at etablere en dansk genvindingscentral for tungmetalholdigt affald på det foreliggende grundlag. Vores anbefaling er helt klart, at det bør undersøges nøjere, da vi her tilsyneladende har fat i en unik metode, som ikke hidtil har været kendt.

Såfremt det ender med, at der etableres en dansk central, vil der formentlig være mulighed for at indgå et nærmere samarbejde med ERG for at sælge konceptet til andre lande. ERG er interesseret i at levere og sælge den procesmæssige know-how, og der er næppe tvivl om, at danske ingeniører og entreprenører kan lave et anlæg af teknisk høj kvalitet samt en komplet systemløsning. Det vil efter vores opfattelse være et særdeles salgbart produkt ikke bare i Europa men over hele verden.

5.7 Supplerende laboratorieundersøgelser

Efter udarbejdelse af feasibility studiet har vi indsamlet nogle karakteristiske slamprøver fra 5 danske virksomheder. Disse prøver har ERG anvendt til en række laboratorieforsøg, hvor de enkelte metaller er udvundet og oparbejdet til færdige produkter. Resultaterne af disse undersøgelser er vist nedenfor.

Tabel 5.2:

Grundstofanalyse af 5 danske slamprøver. Grundstofanalysen er lavet som en røntgenanalyse på en tørret prøve. Kun grundstoffer fra nr. 11 (natrium) og opefter kan detekteres ved metoden.

Resultater i mg pr. kg TS (tørstof), Resultat = 0 svarer til < 50 mg/kg TS

Metal	Slam fra aluminium anodisering	Slam fra varmforzinkning	Slam fra printplade fremstilling	Slam fra el-forzinkning	Slam fra Ni-Cr + messingbejdsning mv.
Tørstof	36,1 %	53,3 %	31,2 %	68,5 %	27,3 %
Element	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
Fe	3.100	245.000	8.700	148.000	1.580
Al	277.000	0	0	0	44.900
Zn	56	57.600	790	235.000	14.400
Cu	61	0	173.000	680	9.200
Ni	111	70	112	110	85.700
Cr	530	270	250	7.900	55.800
Sn	5.400	133	33.900	96	200
Ca	6.800	1.660	174.000	17.300	148.000
Na	15.700	0	4.400	39.000	15.000
Mg	2.090	0	7.300	940	1.610
Mn	114	400	8.600	1.210	0
K	0	8.500	220	2.700	550
Cl	1.110	119.000	3.300	24.900	1.220
S	33.900	470	3.900	5.500	10.800
P	5.500	1.040	43.000	2.290	102.000
Si	1.730	0	4.800	1.900	850
Br	0	0	3.100	0	0
Pb	70	125	9.400	1.220	0
Co	0	80	0	40	0
Ti	63	60	80	35	0
Pd	0	0	260	0	0
Sr	93	0	4.300	121	510
Hg	0	0	0	0	0
Cd	51	0	0	0	0
Mo	0	47	380	40	0
As	0	0	0	0	0
Sum I	353.479	434.455	483.792	488.982	492.320

Der er ikke målt indhold af lette elementer (Be, B, C, N, O og F) i de 5 prøver. Ved analysen har laboratoriet også bestemt glødetabet, der typisk vil være krystalvand og eventuelle karbonater. Laboratoriet har endvidere beregnet, hvor meget ilt, der er bundet til de grundstofferne. På den baggrund er i tabel 5.3 anført sammensætningen af tørstoffet.

Tabel 5.3:

Sammensætning af tørstof i de 5 slamprøver baseret på analyser og beregninger.

	Slam fra aluminium anodisering	Slam fra varmforzinkning	Slam fra printplade fremstilling	Slam fra el-forzinkning	Slam fra Ni-Cr, messingbejdsning mv.
Sum I (tabel 5.2)	35,3 %	43,4 %	48,4 %	48,9 %	49,2 %
Glødetab (krystalvand)	32,8 %	44,0 %	31,2 %	35,4 %	19,0 %
Ilt som oxider (beregnet)	31,9 %	12,5 %	20,4 %	16,0 %	31,1 %
Total	100,0 %	99,9 %	100,0 %	100,3 %	99,3 %

Slamprøvernes sammensætning er stort set som forventet.

Slam fra aluminium anodisering vil indeholde store mængder aluminium samt forholdsvis meget sulfat, der stammer fra svovlsyren i anodiseringsbadet. Tin stammer fra en elektrolytisk indfarvningsproces, mens fosfor skyldes fosfatholdige affedtningsmidler.

Slam fra varmforzinkning (flusbadsslam) er karakteriseret ved stort indhold af jern og zink samt chlorider fra flusbadet.

Slam fra printplade fremstilling indeholder som ventet meget kobber samt noget tin og bly fra galvanoprocesserne.

Ved el-forzinkning vil vi først og fremmest få zink og jern i slammet og i mindre omfang krom fra kromeringsprocesserne.

Slam fra fornikling-forkromning og messingbejdsning bidrager som ventet med nikkel, krom, zink og kobber. Fosfor stammer fra fosfater og fosforsyre i procesbadene.

De 5 udvalgte slamtyper vil kunne blandes i passende forhold, så man kan få et blandingssslam, der ligner det blandingssslam, som vi har fundet frem til ud fra vores affaldsprognoser.

Ud fra de foreliggende analyser har ERG har anvendt slamprøverne enkeltvis eller i blanding til at fremstille syv produkter med hovedindhold af:

Produkt 1: Kromholdigt produkt, $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Produkt 2: Nikkelholdigt produkt, $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Produkt 3: Jernholdigt produkt, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Produkt 4: Kobberholdigt produkt, $\text{Cu}(\text{SO})_4, 5\text{H}_2\text{O}$

Produkt 5: Aluminiumholdigt produkt, $\text{Al}(\text{OH})_3$

Produkt 6: Zink-jernholdigt produkt, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$

Produkt 7: Calciumholdigt produkt, $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$

Prøver af de 7 produkter er afleveret til analyse i Danmark. Resultaterne ses i tabel 5.4

Tabel 5.4:

Grundstofanalyse på 7 produkter (mærket P1-P7) fremstillet af ERG ud fra de 5 danske slamprøver. Produktanalyserne er lavet af FORCE Institutet ved energi dispersiv røntgenfluorescens, som giver den relative sammensætning for grundstoffer fra nr. 11 (Na) og opefter. Det absolutte indhold er herefter bestemt ud fra en ICP-analyse af hovedkomponenten lavet af MILJØ-KEMI. Metoden kan generelt påvise grundstoffer > 0,01%.

	Produkt 1 Cr(OH) ₃	Produkt 2 Ni(OH) ₂	Produkt 3 Fe(OH) ₃	Produkt 4 Cu(SO) ₄ , 5H ₂ O	Produkt 5 Al(OH) ₃	Produkt 6 Zn ₃ (PO ₄) ₂ Fe ₃ (PO ₄) ₂	Produkt 7 CaSO ₄ , ½H ₂ O
Tørstof	98,8 %	96,8 %	98,9 %	89,3 %	91,7 %	89,1 %	99,7 %
Element	% af P1	% af P2	% af P3	% af P4	% af P5	% af P6	% af P7
Fe	0,260	0,035	56,385	0,081	1,372	11,583	0,109
Al	0,000	0,000	0,000	0,000	22,597	0,000	0,000
Zn	0,030	0,000	0,349	0,000	0,161	15,331	0,000
Cu	0,017	0,000	0,000	29,477	0,048	0,065	0,033
Ni	0,013	29,477	0,233	0,081	0,121	0,068	0,098
Cr	38,636	0,000	0,000	0,000	0,161	0,014	0,060
Ca	0,260	5,042	0,000	0,000	0,000	0,000	32,637
Mn	0,000	0,000	0,076	0,000	0,000	0,020	0,054
S	1,650	0,000	0,814	10,095	14,123	0,238	19,582
P	2,648	2,831	0,000	0,000	1,211	5,792	0,979
Si	0,000	1,125	0,116	0,525	0,565	0,681	0,163
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,218
Sr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,076
Sum	43,516	38,510	57,972	40,258	40,359	33,792	54,008

Prøvernes renhed svarer stort set til ERG's forudsigelser. Ønskes lavere koncentrationer af urenheder vil det i de fleste tilfælde kunne opnås gennem en mere omfattende raffinering af produkterne. Det er dyrere, men det kan måske være ønskeligt i nogle tilfælde, for at kunne afsætte produkterne til en højere pris.

Indholdet af hovedkomponenter svarer i store træk til forventningerne. Her var ventet 36-47 % Cr i P1, 52-60 % Ni i P2, 39-56 % Fe i P3, 23-25 % Cu i P4, 26-33 % Al i P5, 9-31 % Fe og 9-31 % Zn i P6 samt 18-22 % Ca i P7.

Renere Teknologi Katalog

Indhold

<u>1.</u>	<u>Indledning</u>	4
<u>2.</u>	<u>Strategi for indførelse af renere teknologi</u>	5
2.1.	<u>Prioritering af RT-løsninger</u>	5
<u>3.</u>	<u>Substitution</u>	9
3.1.	<u>Generelt</u>	9
3.2.	<u>Bejdsning af metaller</u>	10
3.3.	<u>Affedning</u>	10
3.4.	<u>Substitution af cyanid</u>	10
3.5.	<u>Substitution af chromsyre</u>	11
3.6.	<u>Printfremstilling</u>	11
3.7.	<u>Flusning ved varmforzinkning</u>	12
<u>4.</u>	<u>Skylleprocesser</u>	13
4.1.	<u>Hvorfor skal der skylles?</u>	13
4.2.	<u>Skyllevandskvalitet</u>	13
4.3.	<u>Skyllemetoder og vandbesparelser</u>	14
<u>5.</u>	<u>Minimering af overslæb</u>	21
5.1.	<u>Erfaringstal for overslæb</u>	21
5.2.	<u>Afdrypningstiden</u>	22
5.3.	<u>Andre muligheder for overslæbsminimering</u>	22
<u>6.</u>	<u>Spildevandsrensning</u>	25
6.1.	<u>Problemstilling</u>	25
6.2.	<u>Love og bestemmelser</u>	25
6.3.	<u>Kemisk spildevandsrensning</u>	26
6.4.	<u>Forbedret rensning og efterrensning</u>	28
<u>7.</u>	<u>Ionbytning</u>	31
7.1.	<u>Praktiske anvendelsesområder</u>	31
7.2.	<u>Nye anvendelsesområder</u>	31
7.3.	<u>Hvad er ionbytning?</u>	31
7.4.	<u>Erfaringer, fordele og ulemper</u>	32
<u>8.</u>	<u>Elektrolyse</u>	35
8.1.	<u>Oversigt over dokumenterede praktiske løsninger</u>	35
8.2.	<u>Nye anvendelsesområder</u>	36
8.3.	<u>Elektrolyseprocesser</u>	36
8.4.	<u>Erfaringer, fordele og ulemper</u>	37

9. Ultra- og mikrofiltrering 39

- 9.1. Praktiske anvendelsesområder 39
- 9.2. Nye anvendelsesområder 39
- 9.3. Hvad er membranfiltrering? 39
- 9.4. Erfaringer, fordele og ulemper 41

10. Nanofiltrering (NF) 43

- 10.1. Praktiske anvendelsesområder 43
- 10.2. Nye anvendelsesområder 43
- 10.3. Hvad er nanofiltrering? 43
- 10.4. Erfaringer, fordele og ulemper 44
- 10.5. Afsaltning af skyllevand 44
- 10.6. Regenerering af anodiseringsbad 44

11. Omvendt osmose (RO) 47

- 11.1. Praktiske anvendelsesområder 47
- 11.2. Nye anvendelsesområder 47
- 11.3. Hvad er omvendt osmose? 47
- 11.4. Erfaringer, fordele og ulemper 48

12. Inddampning 51

- 12.1. Praktiske anvendelsesområder 51
- 12.2. Nye anvendelsesområder 51
- 12.3. Inddampningsmetoder 51
- 12.4. Erfaringer, fordele og ulemper 52

13. Kemiske metoder 55

- 13.1. Praktiske anvendelsesområder 55
- 13.2. Nye anvendelsesområder 55
- 13.3. Lidt om de kemiske muligheder 55
- 13.4. Erfaringer, fordele og ulemper 56

14. Udkrystallisering 59

- 14.1. Praktiske anvendelsesområder 59
- 14.2. Nye anvendelsesområder 59
- 14.3. Udkrystalliseringsteknik 59
- 14.4. Erfaringer, fordele og ulemper 60

15. Aktiv kulfiltrering 63

- 15.1. Praktiske anvendelsesområder 63
- 15.2. Nye anvendelsesområder 63
- 15.3. Hvad er aktiv kul? 63
- 15.4. Erfaringer, fordele og ulemper 64

16. Dialyse og elektrodiolyse 65

- 16.1. Praktiske anvendelsesområder 65
- 16.2. Nye anvendelsesområder 65
- 16.3. Hvad er dialyse og elektrodiolyse? 65
- 16.4. Erfaringer, fordele og ulemper 66

1. Indledning

2. Strategi for indførelse af renere teknologi

Ved renere teknologi (RT) forstår vi en produktionsmetode, som adskiller sig fra den traditionelle metode ved, at den totalt set forurener mindre. Den nye miljøbeskyttelseslov, der trådte i kraft den 1. januar 1992, indfører princippet om renere teknologi som et bærende element.

Det betyder:

- at spild af råstoffer og andre ressourcer skal begrænses
- at genanvendelse skal fremmes
- at affaldsmængderne skal minimeres

De fleste virksomheder har siden miljøbeskyttelseslovens indførelse i 1974 været vant til, at man skulle overholde de gældende udledningskrav ved udledning af spildevand til kloak eller recipient. Kravværdierne var oftest givet som koncentrationsgrænser, men undertiden var de suppleret en total stofmængde. Normalt blandede myndighederne sig ikke i, hvorledes virksomhederne rensede spildevandet, når blot de gældende krav blev overholdt.

Sådan er det ikke mere. I dag skal myndighederne sørge for, at virksomhederne indfører renere teknologi, og det skal fremgå af krav og vilkår i spildevandstilladelser og miljøgodkendelser.

Det er altså ikke mere nok at have et velfungerende rensesanlæg, der overholde udledningskravene. Virksomhederne må ikke bruge miljøfarlige stoffer, hvis det er uproblematisk at erstatte dem. Der må ikke bruges mere skyllevand end højst nødvendigt - ellers må skylleprocesserne lægges om. Procesbade må ikke kasseres som affald, hvis det er teknisk og økonomisk muligt at regenerere dem. Der må ikke produceres metalhydroxidslam, hvis det let kan undgås. Ofte vil slammængden kunne reduceres betydeligt uden alt for store omkostninger.

Endelig skal virksomhederne fortsat søge at minimere emissionen af tungmetaller og andre giftstoffer med spildevandet gennem forbedret rensning. Her vil en stor reduktion af den udledte spildevandsmængde automatisk give en tilsvarende stor reduktion af de total udledte forureningsmængder.

I Paris-konventionen (PARCOM), som Danmark har skrevet under på, er der ret præcise retningslinier for, hvad alle disse ting betyder i praksis. Paris-konventionen har været gældende for alle nyetablerede "galvanovirksomheder" siden 01.01.1994, og den skal senest være opfyldt den 31.12.1998 for alle eksisterende. Der er derfor al mulig grund til, at "galvanovirksomheder" laver en plan for indførelse af renere teknologi, hvad enten der allerede er stillet krav om det eller ej.

Det skal understreges, at det er myndighedernes ansvar, at Paris-konventionens anbefalinger indføres på danske virksomheder. Det sker i praksis ved, at de relevante anbefalinger indarbejdes som krav og vilkår i spildevandstilladelser og miljøgodkendelser.

2.1. Prioritering af RT-løsninger

Den enkelte virksomhed bør indledningsvis laves en massestrømsanalyse over alle de enkelte processer. Den skal indeholde art og mængde af de anvendte råstoffer, kemikalier og hjælpestoffer samt art og mængde af de frembragte forureninger.

På baggrund af massestrømsanalysen kan man finde frem til, hvor de største problemer ligger - både hvad angår ressourceforbrug og affaldsproduktion. Normalt bør man tage fat på at løse det største problem først, og her bør man lave følgende overvejelser i nævnte rækkefølge:

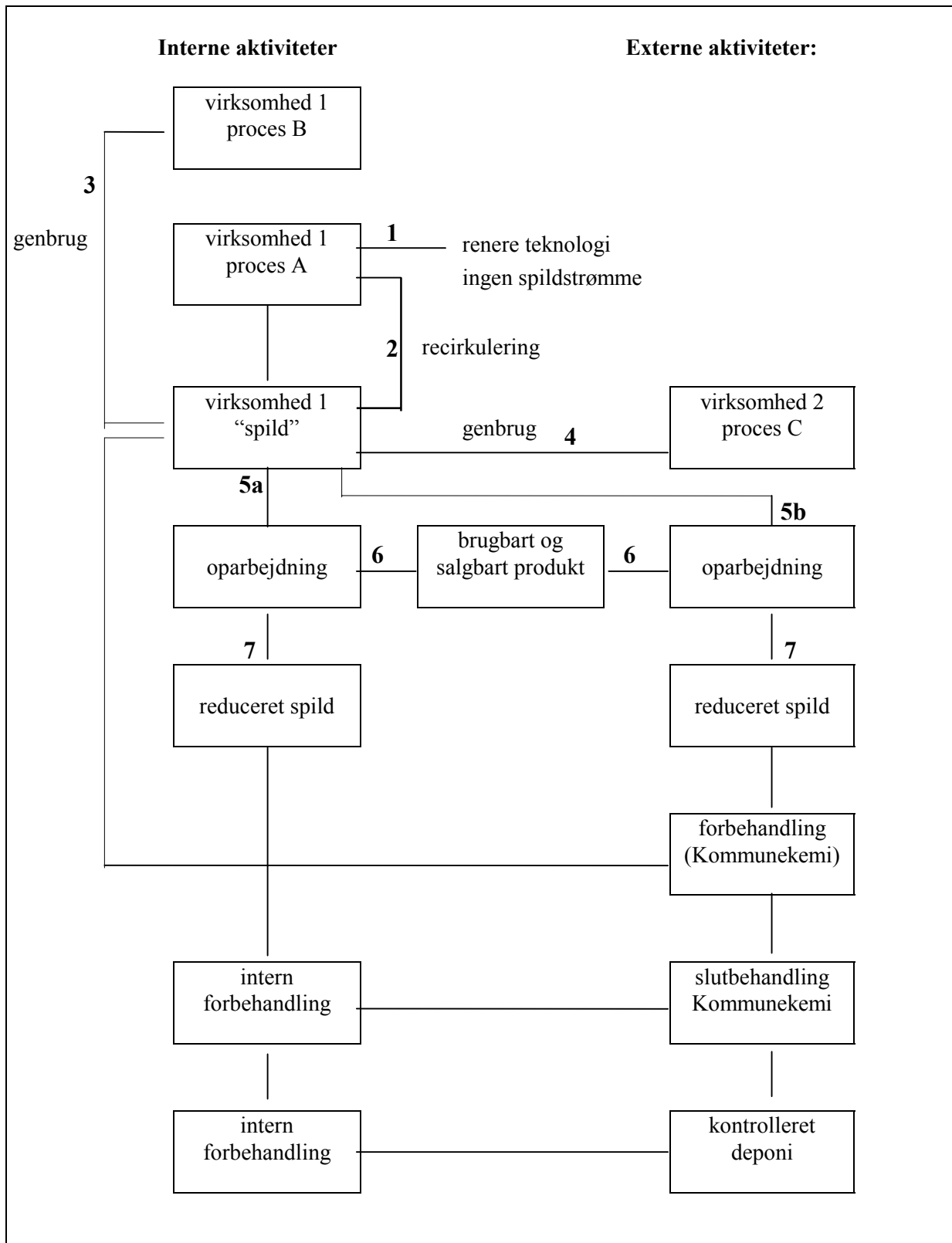
1. Kan man anvende mere miljøvenlige kemikalier og hjælpestoffer i processen (substitution)?
2. Kan levetiden af procesbadet forlænges?
3. Kan udsløb af kemikalier fra procesbadet reduceres?
4. Kan skyllevandsmængden reduceres gennem vandbesparende foranstaltninger og/eller recirkulation?
5. Kan de reducerede kemikalieudsløb tilbageføres, genbruges eller oparbejdes?
6. Kan spildevandsrensningen laves med mere miljøvenlige kemikalier eller metoder?
7. Kan emissionen af forurenende stoffer med spildevandet begrænses (bedre rensning)?

I Paris-konventionen er der mange konkrete anvisninger på de enkelte områder. Her skal nævnes:

- Der bør anvendes alkaliske af svagt sure zinkelektrolytter i stedet for cyanidiske.
- Der bør anvendes zinkelektrolytter i stedet for cadmium.
- Komplekxfri bade bør anvendes i stedet for kompleksholdige.
- Processer med hexavalent chrom bør så vidt muligt erstattes med trivalent chrom eller endnu bedre med chromfri kemikalier.
- Der skal anvendes 3-trins modstrømsskylning efter hvert procesbad eller en skyllemetode med tilsvarende lavt vandforbrug.
- Kontinuert spildevandsrensning bør være undtagelsen og skal i videst mulig omfang erstattes med batch rensning.

Der er utroligt mange hensyn at tage, og det kræver grundighed og indsigt at lave en RT-handlingsplan. Overordnet kan man følge de principper, som er trukket frem i fig. 1. Den skal her kort kommenteres.

Alternative behandlingsmetoder for spildstrømme fra proces A:



Nr. på de enkelte flow angiver den prioritering, der bør lægges til grund for valg af alternative behandlingsmetoder.

Figur 1 Alternative behandlingsmetoder for spildstrømme fra proces A

Den ideelle situation (1. prioritet) er den, hvor en virksomhed har lavet så meget renere teknologi, at der ikke forekommer spildstrømme (vand, luft, affald) ud af virksomheden. Det er en situation, som ofte trækkes frem som forbillede, men det er samtidig en situation, der som regel er urealistisk dyr at gennemføre.

Det er undertiden muligt at reducere affald samt forbrug af hjælpestoffer med 90-99% med en rimelig økonomiske indsats, men det kan være ekstremt dyrt at lave et lukket produktionsanlæg uden spildstrømme. Samfundsmæssigt er det ikke så vigtigt at eliminere alle spildstrømme på en enkelt virksomhed. Det er vigtigere at få størst mulig reduktion af industriens samlede spildstrømme for det beløb, der totalt anvendes på miljøforbedringer i industrien.

I praksis er det ofte således, at man har mulighed for delvis at recirkulere vand og kemikalier i visse processer (2. prioritet). Tilbageføring af sparskyl til et nikkellbad er et godt eksempel på, at man uden alt for store omkostninger direkte kan genanvende 50- 75% af de udslebte badkemikalier i det samme procesbad, som kemikalierne kommer fra.

Hvis ikke man direkte kan recirkulere spildstrømmene, så kan de måske genbruges i en anden proces på virksomheden (3. prioritet). Undertiden kan det heller ikke lade sig gøre, men en anden virksomhed kan i visse tilfælde genbruge spildstrømmen (4. prioritet).

Hvis ikke stoffet umiddelbart kan genbruges, kan det komme på tale at oparbejde det - dvs. lave det om til brugbare/salgbare produkter (5. prioritet). Opbejdningen kan foregå internt på virksomheden (5a) eller eksternt (5b) på en anden virksomhed (genbrugscentral). Ved opbejdningen vil der som regel blive en vis mængde spild, men den mængde bør begrænses mest muligt (7. prioritet). Dette spild kan forbehandles og slutbehandles internt eller eksternt, før sluffaffaldsproduktet deponeres på kontrolleret deponi hos Kommunekemi.

I dette katalog er der givet en kort gennemgang af, hvorledes man kan lave overslæbsminimering og vandbesparelser. Disse to tiltag er udgangspunktet for enhver genvindingsløsning. Med et givent procesbad gælder det først og fremmest om at beholde flest mulige badkemikalier i proceskarret i stedet for at slæbe dem ud med emnerne.

Herefter skal man søge at genvinde eller oparbejde de kemikalier, der trods udslebsminimering alligevel slæbes med emnerne ud af badet. Der er mange forskellige teknikker til rådighed, men fælles for alle teknikker er, at de helst skal have så koncentrerede opløsninger som muligt, for at det bliver praktisk og økonomisk muligt. Derfor gælder det om at anvende de mest vandbesparende skylleprocesser, hvilket er modstrømsskylning, ionbytning og omvendt osmose.

Kataloget indeholder en kort gennemgang af de forskellige genvindings- og oparbejdningemetoder. Her er det op til de enkelte virksomheder nøjere at vurdere, hvad der er det optimale i hvert enkelt tilfælde. Det kan være vanskeligt at lave den endelige vurdering, og her kan man eventuelt få råd og vejledning fra rådgivere, udstyrsleverandør og andre virksomheder i branchen.

3. Substitution

Substitution kan være:

- erstatning eller udskiftning af et farligt stof med et mindre farligt stof
- udskiftning eller ændring af en proces for at reducere den miljømæssige belastning

Substitution kan således være rettet mod materialer (råvarer og hjælpestoffer) eller processer.

3.1. Generelt

Ved metaloverfladebehandling bør man vælge proceskemikalier, der gør det muligt at etablere et lukket system med tilbageføring af udslebte procesbadkemikalier. Herved bliver spildevandsforureningen mindst mulig - både hvad angår affaldsproduktion og udledning af giftstoffer og kemikalier til kloak. I et sådant system skal procesbadet kunne renses (regenereres), så det får meget lang levetid. På den måde opstår der mindst mulig kemikalieaffald.

De anvendte proceskemikalier og hjælpestoffer skal endvidere så vidt muligt være uden miljømæssige gener. De må ikke give anledning til problemer med arbejdsmiljøet eller det eksterne miljø. Miljøbelastningerne fra en given proces skal holdes så lav som mulig, hvilket er en afgørende faktor, når man skal erstatte gamle miljøbelastende kemikalier og processer med nye "miljøvenlige".

Når man prøver at afskaffe de meget miljøbelastende kemikalier får man undertiden en række nye mindre problemer. Her må man forsøge at lave en miljømæssig helhedsvurdering. Det gælder om at få de giftige kemikalier og stoffer elimineret uden at indføre nye farlige stoffer og processer i stedet for, men det er ikke altid lige let.

Det er ikke altid, at "galvanisøren" selv kan bestemme, hvilke kemikalier og processer der skal anvendes. Hvis kunden (producenten) bestiller en el-forzinket overflade, kan man ikke bare levere en lakeret overflade i stedet for. Derimod vil galvanisøren ofte selv kunne vælge, om den el-forzinkede overflade er lavet i et cyan-zinkbad, i et surt zinkbad eller i et alkalisk cyanidfrit zinkbad, når blot overfladen overholder de stillede specifikationer (fx. lagtykkelse og korrosionsbestandighed).

Inden for produktion af flydele skal nogle emner cadmieres for at overholde de foreskrevne Military Standards. Her kan galvanisøren ikke levere en el-forzinket overflade i stedet for, selv om den korrosionsmæssig måske er lige så god. Skal dette ændres, skal standarden laves om, eller flyproducenten skal ændre på sine specifikationer, og det kan tage mange år endnu.

Producenter kan eventuelt gå endnu mere drastisk til værks, når det gælder om at lave mere miljøvenlige produkter. I stedet for at vælge en hel ny overfladebehandling af emnerne, kan man nogle gange med fordel skifte konstruktionsmateriale. Et forzinket stålemne kan måske erstattes med et anodiseret aluminiumsemne. Et forchromet stålemne kan måske erstattes med et forchromet plastemne osv. Sådanne løsninger kan ikke umiddelbart kaldes substitution, da man ændrer afgørende på produktet, men det kan være fornuftigt ud fra en renere teknologi betragtning. De miljømæssige konsekvenser må nøje overvejes, og det forudsættes naturligvis, at det nye emne kan opfylde alle de samme funktioner som det gamle.

I det følgende vil vi illustrere substitutions begrebet ved en række eksempler. Det er ingen dækkende fremstilling af de eksisterende muligheder, men det kan være en inspirationskilde for virksomheder, der arbejder inden for metaloverfladebehandling.

3.2. Bejdsning af metaller

Bejdsning af kobber og messing foretages ofte i stærke syreopløsninger med salpetersyre for at få en fin blank overflade. Salpetersyre afgiver nitrose gasser, som kan være et problem både for arbejdsmiljøet og det eksterne miljø. Normalt kan opnås en lige så god bejdsning i svovlsyre med brintperoxid. Det har den fordel, at denne bejdse afgiver færre farlige gasser, og bejdsebadet kan forholdsvis let regenereres, så metallerne genvindes.

Bejdsning af stål til varmforzinkning foregår normalt i en 10% kold saltsyre. Syren afgiver chlorbrinte til stor gene for arbejdsmiljøet og det eksterne miljø. Flere danske virksomheder har ændret på bejdsebadrecepten. Ved at anvende en let opvarmet bejdse (25°C) med lavt syreindhold (4-5%) og højt jernindhold kan chlorbrinteafgivelsen reduceres betydeligt. Det nye bejdsebad (aktiveret bejdse) arbejder lige så hurtigt og effektivt som en traditionel 10% saltsyrebejdse.

3.3. Affedtning

Affedtning af metaller med organiske opløsningsmidler - specielt trichlorethylen - har været meget udbredt i forbindelse med metaloverfladebehandling. De organiske opløsningsmidler giver imidlertid anledning til en række miljøproblemer såvel internt som eksternt. Derfor går man i dag over til vandbaserede affedtningsmidler.

En varm affedter til fjernelse af olie og fedt fra metalemner vil efterhånden blive så forurenede, at den må udskiftes. Levetiden af affedteren kan forøges meget (en faktor 5- 10) ved en jævnlig oprensning, hvor olie og fedt fjernes ved ultra- eller mikrofiltrering. Langt fra alle affedtningskemikalier er velegnede til en sådan regenereringsproces, og derfor skal man vælge egnede kemikalier, hvis denne løsning skal benyttes. Det vil normalt sige kemikalier uden silikater og med lavmolekylære tensider og additiver.

Affedterbadene vil ofte indeholde kompleksdannere, der kan forstyrre tungmetaludfældningen i virksomhedernes renseanlæg. Det kan i visse tilfælde volde problemer ved den løbende spildevandsrensning, og det vil næsten altid volde problemer, hvis de kasserede affedterbade neutraliseres i eget renseanlæg. Derfor bør kompleksdannere så vidt muligt undgås i affedtningskemikalier.

3.4. Substitution af cyanid

Cyanid er et meget giftigt stof, som kan give mange miljøproblemer. Cyanid er akut giftig over for mennesker, og i selv svagt sure cyanidholdige opløsninger afgives giftige dampe af cyanbrinte. Derfor bør cyanid så vidt muligt substitueres.

Tidligere anvendte man ofte cyanidholdige affedtningsbade, men det er man stort set gået væk fra overalt i Danmark. Det er i dag intet problem at finde effektive cyanidfri affedtningskemikalier til ethvert formål.

Cyanidholdige zinkbade er stadig meget populære til el-forzinkning, og disse zinkbade har nogle gode procesmæssige egenskaber, der kan være vanskelig at erstatte. Der findes i dag flere zinkelektrolytter uden cyanid. Her skal nævnes et alkalisk cyanidfrit elektrolytter samt sure elektrolytter, der både kan køre koldt og varmt. Anvendes en varm sur zink elektrolyt vil det være simpelt at opsange en stor del af de udslæbte badkemikalier i et sparskyl og føre dem tilbage til procesbadet, hvor sparskyllet bruges til erstatning af fordampningstabet. Systemet kan let laves helt lukket, hvis det ønskes.

Cyanidholdige kobberbade anvendes i dag stadig til en række formål, hvor man ikke kan anvende sure kobberbade. Det drejer sig specielt ved forkobring af emner en stål, støbejern og messing. Der findes i dag alkaliske kobberbade, som kan erstatte de cyanidholdige bade, men disse bade har endnu ikke vundet større udbredelse. I visse tilfælde vil man også kunne anvende pyrosulfat kobberbade i stedet for cyanidiske.

Anvendelse af cyanidholdige proceskemikalier giver særlige problemer ved spildevandsrensningen. Cyanid i spildevand destrueres normalt ved oxidation med chlor i form af natriumhypochlorit. Ved chloreringen nedbrydes cyanid, og der dannes som biprodukter en række organiske chlorforbindelser (AOX), der er miljømæssigt meget farlige. Da det samtidig er forbundet med arbejdsmiljømæssige problemer at håndtere chlor, er der al mulig grund til at finde andre oxidationsmidler eller -metoder, såfremt man ikke kan substituere cyanid. Brintperoxid er et muligt alternativt oxidationsmiddel, som dog endnu ikke har vundet større udbredelse herhjemme til cyaniddestruktion.

3.5. Substitution af chromsyre

Chromsyre og chromater har udbredt anvendelse inden for metaloverfladebehandling. Disse 6-gyldige chromforbindelser er meget miljøbelastende, og de er uhyre farlige for mennesker og andre levende organismer. Der har derfor været mange bestræbelser for at erstatte chromsyre og chromater med mindre farlige kemikalier.

I nogle tilfælde har man kunnet erstatte chromsyre med 3-gyldige chromforbindelser, som er mindre farlige. I andre tilfælde har man helt kunnet erstatte chrom, men så bliver det selvfølgelig et andet produkt, der laves. Det kan man naturligvis ikke acceptere, hvis man ønsker en chrombelægning. Det kan imidlertid være acceptabelt, hvor chrom anvendes for at opnå passivering og dermed en bedre korrosionsbestandighed af en metaloverflade.

Forchromningsbade og hårdforchromningsbade indholder meget store koncentrationer af chromsyre (200 g/l), og fra disse bade udsendes chromsyreaerosoler til stor gene for arbejdsmiljøet og det eksterne miljø. Forchromningsbade kan i dag fremstilles på basis af 3-gyldig chrom, men det har foreløbig kun vundet ringe udbredelse herhjemme.

Chromateringsbade til zink indeholder kun små koncentrationer af chromsyre (1-10 g/l). Badene bruges til passivering af især el-forzinkede emner, så de bliver mere korrosionsbestandige. Blåchromateringsbade kan i dag laves på basis af 3-gyldig chrom, og det er ved at vinde frem.

Passivering af aluminium som forbehandling til lakering kan i dag foregå helt uden chrom. I visse tilfælde kan man lave en zinkphosphatering, og i andre tilfælde anvendes chromfri passiveringskemikalier. Her findes flere forskellige typer fra de førende kemikalieleverandører på området.

3.6. Printfremstilling

Ved fremstilling af gennempletterede printkort skal hullerne i laminatpladerne belægges med kobber og tin-bly. Det foregår ved elektrolytiske processer, der forudsætter, at materialet er elektrisk ledende. Derfor belægges laminaten i "hullerne" normalt først med et lag kemisk kobber. Ved denne proces dyppes printpladerne i et procesbad, som bl.a. indeholder kobber, EDTA og formalin. Da EDTA og formalin er nogle miljømæssigt meget belastende stoffer, har der længe været forsket i at erstatte disse kemikalier med andre eller lave processen om.

Der er i dag flere muligheder på markedet, og flere danske printvirksomheder er i gang med at substituere den kemiske kobberproces.

Det er i dag muligt at gøre "hullerne" (laminaten) ledende på en anden måde. Ved "Black-hole" processen pålægges et kullag i stedet for et "kemisk" kobbelag. Samtidig bliver hele procesrækken noget simplere med færre procesbade og færre skyllekar. Ved "Crimson"

processen belægges laminaten med et tin-palladium lag, der er elektrisk ledende. Selve procesbadet er langt mindre miljøbelastende end kemisk kobber, og hele procesrækken er samtidig noget enklere.

3.7. Flusning ved varmforzinkning

Ved varmforzinkning dyppes emnerne normalt i et flusbad, der består af ammoniumchlorid og zinkchlorid, før dypning i smeltet zink. Flussaltene giver anledning til røg, som først og fremmest består af ammoniumchlorid. På et tidspunkt blev det moderne at anvende såkaldte røgsvage flussalte, hvor ammoniumchlorid var delvis erstattet med kaliumchlorid.

Denne substitution er dog aldrig rigtig slået igennem, og det anvendes stort set ikke mere herhjemme. Luftforureningen bliver ikke væsentlig nedsat, selv om der er mindre synlig røg. Det er røgens zinkindhold, der er afgørende for røgens farlighed, og den er stort set uændret, selv om der bruges røgsvagt flusmiddel. Samtidig kan det være vanskeligere at lave lige så pæne produkter med den røgsvage flus, og de færdige emner synes undertiden at være mere tilbøjelige til at danne hvidrust.

Substitution af fluskemikalier blev indført af miljøhensyn, men de indhøstede erfaringen skulle efterhånden vise, at det var en dårlig idé. Den miljømæssige forbedring var meget begrænset, og de produktionsmæssige og kvalitetsmæssige ulemper var ofte for store.

4. Skylleprocesser

Skylleprocessen spiller en helt afgørende rolle inden for metaloverfladebehandling samt ved mange andre processer. Ved afskylning af de behandlede overflader bliver skyllevandet forurenet med proceskemikalier. Det brugte skyllevand kaldes også for spildevand. Hvis spildevandet skal udledes til kloak, skal det normalt renses først. I dag er det dog mere almindeligt, at man forsøger at udnytte de forurenende stoffer i vandet. Det kan f.eks. foregå ved opkoncentrering og tilbageføring af kemikalier til processen eller ved oparbejdning og udvinding af brugbare stoffer.

Vand er i dag blevet dyrt, og på grund af de stadig stigende miljøafgifter vil vandprisen stige voldsomt de kommende år. Det er i sig selv et godt argument for at spare på skyllevandet, men der er mange andre vigtige grunde. Hvad enten det brugte skyllevand (spildevandet) skal renses, eller det skal anvendes til en eller anden form for genvinding, så har det meget stor økonomisk betydning at holde skyllevandsforbruget lavt.

Små vandmængder kan renses i små billige renseanlæg, mens store vandmængder kræver større og dyrere anlæg. Endvidere er kemikalieforbruget også forholdvis lavere ved små vandmængder med en mere koncentreret forurening.

Miljømæssigt er det også vigtigt at holde skyllevandsforbruget lavt. Det giver nemlig mindre spildevand og dermed mindre totaludledning af tungmetaller til kloak, idet restkoncentrationen af metaller normalt er den samme efter en kemisk fældning, hvad enten startkoncentrationen er høj eller lav.

Hvis man skal genanvende de udslæbte badkemikalier, vil det normalt altid være fornuftigt at opkoncentrere kemikalierne mest muligt først. Ved direkte tilbageføring er det helt afgørende, at opnå en høj kemikaliekoncentration først, og en vandbesparende skylleproces er normalt den billigste metode. En høj stofkoncentration er normalt også påkrævet, når kemikalier eller metaller i spildevandet skal oparbejdes. Her er en vandbesparende skylleproces igen et vigtigt grundlag.

4.1. Hvorfor skal der skylles?

Der er flere grunde til, at emnernes overflade skal skylles mellem de enkelte processer. Det er blandt andet for:

- at stoppe kemiske reaktioner på emnets overflade
- at fjerne forureninger fra overfladen
- at minimere indslæb af kemikalier og forureninger i næste procesbad
- at undgå saltbelægninger på de færdige emner

I visse tilfælde kan skylning eventuelt udelades. Det gælder f.eks. skylning efter svovlsyredekapering før fornikling samt skylning efter saltsyrebejdelse før flusbadet ved varmforzinkning. I sidstnævnte eksempel bliver flusbadet kraftigt forurenet med syre og jern fra den overslæbte bejdelse, når der ikke skylles, og det kræver da en hyppig oprensning af flusbadet.

4.2. Skyllevandskvalitet

Har man først gjort sig formålet med skylningen klart, er det også lettere at specificere, hvor godt der skal skylles.

Skylle kvaliteten kaldes ofte for skyllekriteriet eller fortyndningsfaktoren (F). Det er den procesbadsfortynding, der kræves i det sidste skyllevand, før emnet går videre til næste procestrin.

Er $F = 1000$, skal koncentrationen i det sidste skyllevand være $1/1000$ af koncentrationen i det procesbad, som skylles af emnet. Ved et dyppeskyll skal koncentrationen således være $1/1000$ i sidste hold skyllevand. Ved et sprayskyll skal koncentrationen være $1/1000$ i det sidste skyllevand, som drypper af emnet.

Når vi ser på kvaliteten af skyllevandet, må vi også se på kvaliteten af det "råvand", som anvendes til skylleprocessen. I de fleste tilfælde er det postevand, men det kan også være blødgjort vand (natrium erstatter calcium og magnesium), afsaltet eller ionbyttet vand (alle salte er fjernet) eller kemisk rensset spildevand (højt saltindhold).

Fortyndningsfaktoren tager ikke umiddelbart hensyn til, hvilken type råvand der anvendes til skyllingen. Den fortæller blot, hvor mange liter vand der skal anvendes pr. liter overslæb.

Slutskyllning kræver vand med lavt saltindhold for at undgå saltbelægninger på de færdige emner. I sparskyll, der føres tilbage til et procesbad, kræves normalt vand med lavt saltindhold for at undgå akkumulering af skadelige salte i procesbadet. I sidste nikkelskyll før et chrombad bør der være et lavt indhold af chlorid og nikkel, som begge er skadelige, hvis de føres ind i chrombadet. Omvendt opstår der ofte en passivering af emnerne, hvis der skylles i afsaltet vand før forchromning.

Saltindholdet i dansk postevand er generelt højt. Saltindholdet er typisk $400-700$ mg/l, og ledningsevnen er $500-800$ μ S/cm. Vandets hårdhed kan variere fra $10-30$ H forskellige steder i Danmark. Dette vand vil kunne bruges til de fleste skylleprocesser. Der er erfaringer, som viser, at man kan bruge kemisk rensset spildevand med et 20 gange højere saltindhold til skyllning efter affedter- og bejdsebade og endda efter cyan zink.

Det er et generelt indtryk, at danske virksomheder ofte bruger unødvendigt meget skyllevand. Man åbner hellere for meget for vandhanen end for lidt, så skyllevandet kommer til at se "rent" ud. Hvis man har problemer med overfladebehandlingsprocessen, skyder man ofte skylden på skylleprocessen, og man åbner lidt mere for vandhanen.

Der findes ingen generelle standard krav for skyllevandskvalitet. Kravene må formuleres i hvert enkelt tilfælde ud fra ønsker og behov som beskrevet ovenfor. I enkelte tilfælde findes der krav til skyllevandskvaliteten. Det gælder f.eks. sidste skyllevand efter aluminiumchromatering før lakering ved produktion efter en bestemt standard.

Tabel 1 Typiske fortyndingsfaktorer (F) ved forskellige procesbade er:

Skylleprocesser	Typisk fortyndingsfaktor
Efter affedtning og bejdsning	100 - 1.000
Før galvaniske metalbelægningsbade	500 - 2.000
Efter diverse kemiske bade	200 - 2.000
Slutskyllning efter frochromning	5.000 - 10.000
Slutskyldning efter andre galvaniske bade	1.000 - 5.000

4.3. Skyllemetoder og vandbesparelser

Vi skelner teknisk mellem dyppeskyllning og sprayskyllning. Ved dyppeskyllning dyppes emnet i et kar med vand. Under denne proces bliver væskefilmen på emnet gradvis udskiftet, og efterhånden er koncentrationsforskellen mellem saltindholdet i væskefilmen og i skyllevandet blevet udlignet. Når emnet trækkes op af skyllevandet og transporteres videre, sidder der nu en ny væskefilm på overfladen med samme saltkoncentration som i skyllekarret.

Det tager noget tid, inden denne koncentrationsudligning har fundet sted, og i praksis er opholdstiden i skyllekarret ofte for kort, til at der kan opnås en ideel skyllning. Ved for korte

skylninger bliver vandforbruget unødvendigt stort, og så er det endda ikke sikkert, at man opnår en tilfredsstillende skylning. Man kan accelerere skylleprocessen betydeligt ved at bevæge emnerne (tromlevarer) eller ved at få væsken i bevægelse ved luftindblæsning i karret eller ved en kraftig rundpumpning.

Ved sprayskylning sprøjtes vandet på emnerne som en fin vandtåge. Den bedste og mest økonomiske sprayskylning opnås, når mest muligt vand træffer emnerne som en fin vandtåge. Endvidere skal skylningen være længe nok til at få tilstrækkelig salt skyllet af emnerne. Plader og tilsvarende plane emner er bedst egnede til sprayskylning.

4.3.1. Sparskyl

Ved et sparskyl forstår vi her et skyllekar med stillestående vand uden til- og afløb (standskyl). Sparskyllet er placeret umiddelbart efter procesbadet, og vandet fra sparskyllet føres ofte retur til procesbadet, hvor det skal erstatte fordampningstabet. På den måde har man fra gammel tid sparet kemikalier i forbindelse med varme procesbade (deraf navnet). Metoden er dog også i dag en vigtig brik i forbindelse med indførelse af renere teknologi.

Anvendelse af sparskyl med tilbageføring til procesbadet kan udvides til at omfatte 2 eller 3 sparskyl. Første sparskyl bruges til opspædning af procesbadet. Andet sparskyl bruges til opspædning af første sparskyl osv. Denne opspædning kan automatiseres, så der i virkeligheden bliver en konstant lille gennemstrømning i systemet. Dette kendes inden for den fotografiske industri, hvor skylle kaldes "low flow" skyl - et navn der fortæller om en lille vandgennemstrømning i skyllekarrene.

Sparskyl, der ikke tilbageføres, udtømmes sædvanligvis helt eller delvis med passende mellemrum til bortskaffelse eller intern behandling.

4.3.2. Rindende skyl

Den mest almindelige skyllemetode har fra gammel tid været skylning i et enkelt skyllekar med rindende vand. Denne skylleproces er meget vandkrævende, og den er derfor efterhånden blevet erstattet med mere vandbesparende processer.

Vandforbruget kan beregnes efter formlen:

$$Q/V = C_0/C_1 = F$$

Her er Q = vandflowet (l/h), V = overslæbet (l/h), F = fortyndingsfaktoren, C_0 = koncentrationen i procesbadet, C_1 = koncentrationen i skyllevandet.

I denne skylleproces skal der anvendes 1000 liter vand pr. liter overslæb ved $F = 1000$, og det er urealistisk meget i dag. Det forudsætter endda, at der kun tilføres skyllevand, når der produceres, og det kan i sig selv være vanskeligt at styre.

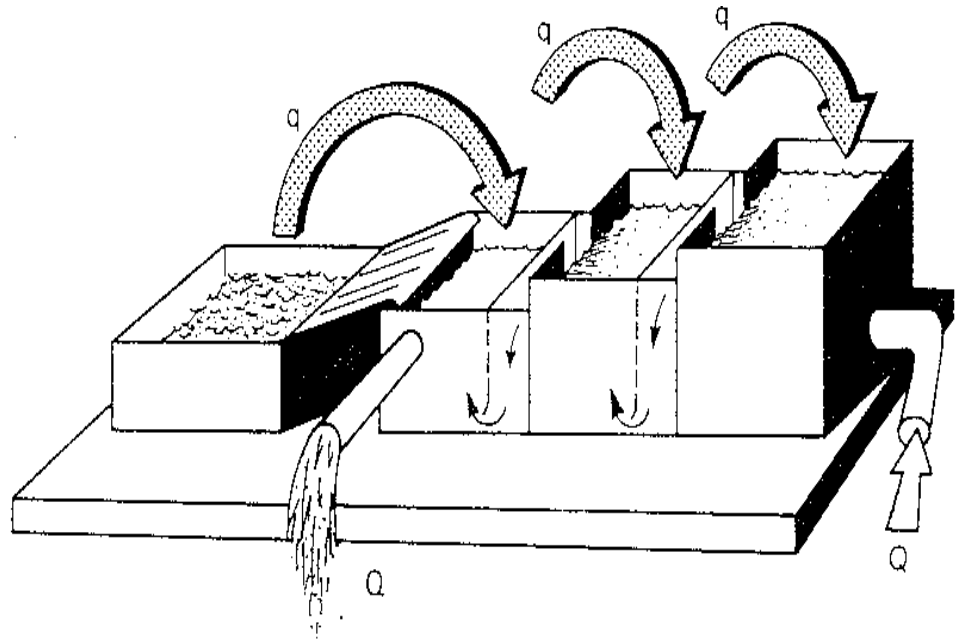
4.3.3. Rækkeskylning

Vandforbruget kan reduceres betydeligt ved at udvide skylleprocessen til 2 eller flere rindende skyl efter hinanden. Dette system kaldes flertrins skylning eller rækkeskylning. Her har man separat tilførsel af skyllevand og separat afløb i hvert enkelt kar.

Ved 2 rindende skyl i række vil vandforbruget være 62 liter pr. liter overslæb ved $F = 1000$, hvilket er 6,2% af forbruget ved 1 trins skylning.

4.3.4. Modstrømsskylning

Modstrømsskylning er en flertrins skylleproces, hvor det samme skyllevand løber igennem alle trin (dvs. alle skyllekar). Vandet tilsættes i sidste skyllekar og løber i modsat retning af emnerne (modstrøms) videre til første skyllekar, hvorfra det løber ud til videre behandling. Metoden kaldes også kaskadeskylning.



Figur 2 Modstrømsskylning. Rent vand tilledes i 3. skylning og bliver efterfølgende brugt i 2. og 1. skyllekar

Ved denne skylleproces nedsættes saltkoncentrationen gradvist i de enkelte skyllekar, og vandforbruget falder, jo flere skyllekar man anvender. Da hvert skyllekar tager plads, og da det tager tid at skylle, vil der i praksis sjældent blive anvendt mere end 3- trins modstrømsskyl.

Formlen for vandforbruget ved modstrømsskylning er:

$$C_0/C_n = (Q/V)^n = F$$

Her er Q = vandflowet (l/h), V = overslæbet (l/h), n = antal skyllekar, F = fortyndingsfaktoren, C_0 = procesbadets koncentration, C_n = skyllevandets koncentration i n'te skyllekar.

Ved $F = 1000$ er vandforbruget 31 liter pr. liter overslæb ved 2-trins modstrømsskylning og 9,6 liter pr. liter overslæb ved 3-trins modstrømsskylning.

4.3.5. Sprayskylning

Ved sprayskylning sprøjtes vandet på emnerne som en fin vandtåge. Finheden afgøres af vandtryk og vandflow samt dysernes størrelse og udformning. Der kan fås dyser med såvel cirkulære som kvadratiske sprøjtemønstre med en ønsket sprøjtevinkel. Man kan kort og godt opbygge det sprøjtemønster, man ønsker, hvorved så lidt vand som muligt sprøjtes ved siden af emnerne og går tabt.

Sprayskylning er velegnet til plader og andre ukomplicerede emner, der kan træffes af vandet. Hvis rammerne med emner har forskellig størrelse fra gang til gang, så er systemet mindre velegnet til sprayskylning, da sprøjtemønsteret må indstilles efter det største ramme.

Forsøg har vist, at vandflowet gennem dyserne ikke må være for kraftigt, så udnyttes vandet dårligere. Også selve vandtrykket spiller en rolle. Det vil ofte kunne spare vand at have intermitterende drift. Det vil sige, at vandet ikke tilføres konstant, men der indlægges nogle små pauser, hvor det beskidte vand drypper af emnerne, før der atter kommer rent vand på.

Erfaringer viser, at man med en optimal udformning af et sprayskyllesystem vil have et vandforbrug, der groft set svare til vandforbruget ved 2-trins modstrømsskylning med samme F-værdi.

Sprayskylning kan også laves som en slags modstrømsskylning i et enkelt skyllekar, som benævnes skyllestation. For 3-trins modstrømsskylning med sprayskyl i en skyllestation er systemet følgende:

I første fase (1. trin) skylles med beskidt skyllevand fra anden fase ved den foregående skylning. Dette vand føres til videre behandling. I anden fase (2. trin) skylles med beskidt vand fra tredje fase ved den foregående skylning. Dette vand gemmes til første fase i næste skylning. I tredje og sidste fase skylles med rent vand, som gemmes til anden fase i næste skylning.

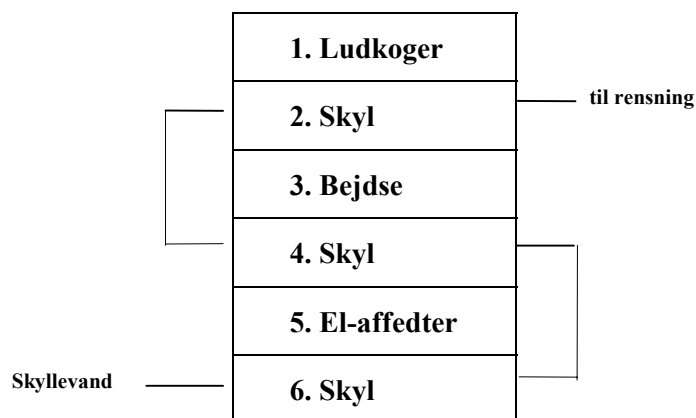
Systemet kræver to skyllevandstanke til opbevaring af det brugte skyllevand samt et effektivt drænssystem i skylletanken, så vandet hurtigt kan løbe bort, og en ny skyllefase kan påbegyndes. Systemet er meget vandbesparende.

Sprayskylning kan også anvendes i kombination med et dyppeskyl. Her skal dyserne anbringes over dyppeskyllet, så emnerne sprayskylles, når de hænger over skyllekarret efter dyppeskylningen. Alt det brugte skyllevand fra sprayskylningen opsamles i skyllekarret, hvor det bruges til næste skylning. Skyllekarret har normalt overløb. Hele systemet, optager kun en enkelt position (karplads) i proceslinien. Det vil med et velfungerende sprayskyl have samme vandforbrug som et 3-trins modstrømsskyl.

4.3.6. Skyllevand anvendes flere gange

Undertiden kan brugt skyllevand fra en skylleproces anvendes i en anden skylleproces. I mange tilfælde vil det endda være en fordel, når man på den måde kan forskylle emnerne i noget vand, der indeholder de samme kemikalier som det efterfølgende procesbad. Det gælder dog her som mange andre steder, at denne metode skal anvendes med omtanke.

Følgende eksempel illustrerer denne metode:



Figur 3 Genanvendelse af skyllevand

4.3.7. Recirkulation af kemisk rensset vand

Recirkulation af rensset spildevand fra et kemisk renseanlæg er efterhånden blevet ret udbredt. Denne type cirkulations vand vil fra start have et højere saltindhold end postevand, og saltindholdet vil stige i takt med, at vandet genbruges gennem længere tid. Til sidst nåes en ligevægtstilstand, hvor tilførsel af nye salte modsvares af den saltmængde, der fjernes fra systemet med det udledte spildevand.

Kemisk rensset vand kan bruges til skylning, hvor saltindholdet ikke har betydning. Det er f.eks., når det efterfølgende procesbad ikke ødelægges af de mange salte, der indslæbes med emnerne. Skyl efter ludkoger, el-affedter og bejdse samt eventuelt dekapering vil normalt kunne anvende genbrugsvand. Dog kan det undertiden være nødvendigt at skylle saltene af emnerne i et rentvands skyl før metalbelægningsbadet, hvis dette er følsom over for de aktuelle salte.

Der er en tendens til, at virksomhederne bruger særlig meget vand i de skyllekar, der anvender genbrugsvand. Det er fornuftigt ud fra en vurdering af skyllekar kvaliteten. Vandet indeholder nemlig meget salt, og derfor er der behov for mere vand, end når der fortyndes med postevand. Genbrugsvandet er i princippet gratis, fordi det recirkuleres, og derfor koster det ikke noget at bruge lidt rigeligt i disse skyllekar.

For at sikre et passende lavt spildevandsflow gennem renseanlægget, vil det ofte være fornuftigt at etablere 2-trins modstrøms skylning alle steder, hvor der anvendes genbrugsvand. På den måde kan den cirkulerede vandmængde holdes på et acceptabelt lavt niveau.

Man kan aldrig lave et total lukket system med kemisk rensset skyllevand. Man er nødt til at holde saltindholdet passende lavt, og det opnås ved hjælp af det rene skyllevand, der stadig benyttes ved nogle andre skylleprocesser.

En enkelt dansk virksomhed anvender mere end 90% genbrugsvand til skylning efter el-forzinkning. Man anvender genbrugsvand efter bejdseaffedter, el-affedter, saltsyredekapering, cyan-zink samt chromatering i tromlelinien. Kun efter chromatering i hængevarelinien anvender postevand. I alt anvendes genbrugsvand i 22 ud af 26 skyllekar. Der anvendes 150-200 m³ skyllevand pr. døgn, hvoraf kun ca. 20 m³/døgn er postevand. Resten er genbrugsvand fra det kemiske renseanlæg.

4.3.9. Sammenligning af skyllemetoder

I tabel 2 er lavet en sammenligning af vandforbruget ved de forskellige skyllemetoder, som er præsenteret ovenfor. Sammenligningen er lavet ved tre forskellige skyllekriterier, nemlig $F = 100$, $F = 1000$ og $F = 10.000$.

Vandforbruget ved ionbytning kan kun angives for et bestemt procesbad, for en bestemt ionbytter og med en bestemt regenereringsteknik. I tabel 2 er ionbytningen knyttet til skyl efter et gulchromateringsbad til el-forzinkning. Ionbytteren er et standard 2-søjleanlæg af middel størrelse, og der anvendes normal medstrømsregenerering.

Vandforbruget ved et optimalt sprayskyl er systemafhængigt. Vi forudsætter, at der skylles ensartede plane emner, som er egnede til sprayskylning.

Vandforbruget ved recirkulation af kemisk rensed vand svarer til den nødvendige opspædning med postevand. Såfremt dette postevand er brugt skyllevand fra andre skylleprocesser, er der ikke noget ekstra vandforbrug, når der skylles med kemisk rensed vand. På den måde holdes saltindholdet i det recirkulerede vand på et passende niveau. Nettovandforbruget til skylning med kemisk rensed vand er i princippet nul.

Tabel 2 Sammenligning af råvandsforbrug ved forskellige skylleprocesser.

Skylleproces	Q/V (F=100)	Q/V (F=1.000)	Q/V (F=10.000)
1-trins rindende skyl	100	1.000	10.000
2-trins rækkeskylning	18,5	62	195
2-trins modstrømsskylning	9,6	31	100
3-trins rækkeskylning	10,7	27	65
3-trins modstrømsskylning	4,2	9,6	20,5
Ionbytning efter gulchromatering	2-3	2-3	2-3
Ionbytning efter sur zink	60-90	60-90	60-90
Optimal sprayskylning	10-15	30-45	100-150
Recirkuleting, 2-trins kemisk skyl	1-2*	3-6	10-20

Q/V = Vandforbrug i liter pr. liter overslæb

* Vandforbruget svarer til opspædning af det kemiske skyllevand med 10% postevand. Såfremt opspædning foregår med brugt skyllevand fra andre processer, er der ikke noget ekstra vandforbrug til den "kemiske" skylleproces.

5. Minimering af overslæb

Overslæbet er en vigtig faktor ved kemisk og elektrolytisk overfladebehandling. Overslæbet er den væskemængde, der følger med et emne fra et kar til det næste. Når et emne har været dyppet i et procesbad eller i skyllevand, sidder der en væskefilm tilbage på emnet, når det trækkes op. Jo hurtigere emnet trækkes op af væsken, jo mere væske følger der med emnet. Højviscose væsker giver den tykkeste væskefilm, og den er lang tid om at dryppe af.

Er overslæbet stort, skal der bruges meget skyllevand for at skylle emnet rent, og det er derfor forholdsvis svært og bekosteligt at genvinde de udslæbte kemikalier fra skyllevandet. Skal skyllevandet renses, betyder det også, at der går uforholdsmæssig mange kemikalier tabt, og der dannes meget affald ved spildevandsrensningen.

Ud fra både en miljømæssig og en økonomisk betragtning er det derfor uhyre vigtigt, at overslæbet reduceres mest muligt. I dette afsnit skal vi se nærmere på, hvilke faktorer der har betydning for overslæbets størrelse, og hvordan overslæbet kan minimeres.

5.1. Erfaringstal for overslæb

Overslæbet angives ofte i ml pr. m² overflade, da det først og fremmest er overfladen størrelse, der afgør overslæbets størrelse for frithængende emner (hængevarer). Emnernes geometri spiller dog også en betydelig rolle, ligesom ophængningsmetoden spiller ind.

De store flader skal helst hænge lodret for at minimere overslæbet, og det skal undgås, at der dannes "lommer", hvor væsken kan ligge. Er der spidser eller hjørner på emnerne, bør disse hænge nedad, da det letter afdrypningen. Rør og andre hule genstande skal hænge, så væsken kan løbe ud. Om nødvendigt kan der bores huller i emnerne, så væsken kan komme ud. I tabel 3 er anført nogle erfaringstal for overslæb for forskellige emner ved forskellig afdrypning.

Tabel 3 Erfaringstal for overslæb fra forskellige emner

Emneophæng og afdrypning	Overslæb ml/m²
Lodret hængende emne, god afdrypning	25-50
Lodret hængende emne, dårlig afdrypning	160
Vandret hængende emne, god afdrypning	50-100
Vandret hængende emne, dårlig afdrypning	200-400
Bægerformede emner, dårlig afdrypning	300-1000
Typisk "normalværdi"	100-150

I praksis skal der også tages hensyn til den væskemængde, der overslæbes med det stativ (varestag), som emnerne hænger på, og det kan give et betydeligt bidrag. Stativet har normalt vandrette tværstænger, men undersøgelser har vist, at disse giver et betydeligt overslæb sammenlignet med skrå tværstænger. Skrå tværstænger vil typisk kunne reducere stativets overslæb med ca. 50%.

Hvis rør eller metalslanger ikke kan hænges skråt eller lodret under processen, kan afdrypningen forbedres ved, at stativet drejes på lidt på skrå, når det hæves op af karrene. Herved løber væsken hurtigere ud af rørene, og overslæbet reduceres betydeligt.

Galvanisering af småemner foregår som regel i tromler med 25-100 kg emner pr. tromle. Overslæbet kan variere fra 0,5 til 3 liter pr. tromle afhængig af tromlestørrelse, godsmængde, emnetype og afdrypningstid. Tromlen bidrager selv betydeligt til overslæbet. Overslæbet kan reduceres ved at rotere tromlen, mens den hænger til afdrypning over karret.

Der er for nylig i Tyskland udviklet et særligt system til reduktion af overslæbet ved tromler. I tromlen indbygges en drænrende, som dels giver en bedre blanding af emnerne inde i tromlen og dels en bedre afdræning af vandet fra emnerne. Med en normal afdrypningstid vil overslæbet typisk kunne reduceres 25-50% med denne drænrende. Drænrenden er billig og kan indbygges i alle nye tromler. Systemet er patenteret.

5.2. Afdrypningstiden

Afdrypningstiden er måske den vigtigste faktor, der bestemmer størrelsen af overslæbet, og det er normalt også den, man lettest kan regulere i praksis.

Erfaringen viser, at en afdrypningstid på 10-20 sekunder normalt er tilstrækkelig med de fleste procesbade og skyl. Nøjes man med 5 sekunders afdrypning, er der stor risiko for, at man kun får afdryppet 50% af, hvad der er muligt, og det er uacceptabelt. Efter 20 sekunders afdrypning vil der sædvanligvis ikke kunne afdryppes væsentlig mere.

Med meget højviscose væsker (f.eks. elektropoleringsbade) har man dog konstateret, at der først opnås en fuldstændig afdrypning efter 2-3 minutter. Afspændingsmidler og tensider i væsken vil normalt kunne fremskynde afdrypningen.

I praksis vil man normalt nøjes med 15-20 sekunders afdrypning for at få en rimelig hurtig produktionshastighed på en given proceslinie.

På moderne automatiske anlæg kan afdrypningstiden indstilles individuelt for hvert kar, og det er en stor fordel. På ældre automatiske anlæg vil ændring af afdrypningstiden ofte kræve et nyt programkort, og det kan være kostbart.

På manuelle kranbetjente anlæg kan afdrypningstiden bestemmes af operatøren, men det kræver god instruktion og disciplin at overholde det. På manuelle anlæg, hvor operatøren flytter varestængerne manuelt, bør der etableres ophængningssystem over karret, så varestængerne kan hænges til afdrypning. Erfaringen viser, at operatøren ellers straks flytter stativet videre til næste kar, fordi det er tungt og besværligt at holde, mens det drypper af.

5.3. Andre muligheder for overslæbsminimering

Der er en række andre muligheder for at minimere overslæbet, men flere af disse muligheder kræver særlige forhold for at kunne anvendes.

Skrabesystem

Selv om hele væskefilmen ikke kan dryppe af et emne af sig selv, så kan filmen måske næsten fjernes mekanisk, før emnet flyttes til næste kar. Plader eller pladelignende emner kan skrubes tørre med valser eller gummiskrabere, men det kræver, at emnerne ikke hænger på et stativ.

Princippet benyttes til printplader samt andre plader, der ætzes i ætsemaskiner, hvor pladerne transporteres på rullebånd. Metoden er også velegnet, hvor emnet er et endeløst bånd.

Afblæsning

Det vil principielt være muligt at blæse en stor del af væskefilmen af ophængte emner, mens de hænger over karret til afdrypning.

Blæsesystemet bør af praktiske grunde være indbygget i transportøren, og det skal være forbundet med et udsugningssystem.

Dråbebakker

Ved mange anlæg ender de sidste dråber fra afdrypningen i det næste kar. Det kan delvis undgås ved at anbringe en skråstillet opsamlingsplade mellem karrene, så væsken kan løbe tilbage. Dette løser ikke problemet ved dråbespild på de efterfølgende kar, hvis emnerne skal transporteres over større afstand, og de stadigvæk drypper. Her kan eventuelt indbygges en bakke i transportøren under varestativet.

Optrækning

Den hastighed, hvormed emnerne trækkes op af badet, har stor indflydelse på oversløbet. Når emnerne trækkes hurtigt op, følger der meget væske med emnerne. Det kræver længere afdrypning, end når emnerne trækkes langsomt op.

Holder man sig under en optrækshastighed på 6-8 cm/s, er det normalt acceptabelt. Her er den medfølgende væskemængde lav, og hastigheden er så tilpas høj, at det giver en rimelig produktionshastighed. Ved større hastigheder kan der i visse tilfælde trækkes dobbelt så meget væske med op som ved lav optrækningshastighed.

6. Spildevandsrensning

6.1. Problemstilling

Industrien skal i dag så vidt muligt anvende renere teknologi for at reducere miljøbelastningen i omgivelserne. Det medfører blandt andet, at der bliver stadig mindre spildevand, og indholdet af forurenende stoffer i spildevandet falder. Herved bliver der mindre affald fra en given produktion.

Den absolutte udledning af tungmetaller og andre giftstoffer fra galvanindustrien falder automatisk, når vandmængden reduceres forudsat, at rensningseffektiviteten er uændret - dvs. samme restkoncentration af tungmetaller i det rensede vand. På trods heraf oplever man i dag, at myndighederne alligevel stiller stadig strengere krav til spildevandets indhold af forurenende stoffer, og det må industrien indrette sig efter.

Spildevandsrensning kan næppe i sig selv betegnes som renere teknologi, men en forbedret spildevandsrensning i forhold til gængs praksis er i princippet renere teknologi, når det reducerer forureningen. Også anvendelse af færre og mindre miljøbelastende renskemikalier er renere teknologi og bør derfor prioriteres højt.

6.2. Love og bestemmelser

Miljøbeskyttelsesloven lægger op til:

- at begrænse anvendelse og spild af råstoffer og andre ressourcer
- at fremme anvendelse af renere teknologi
- at fremme genanvendelse og begrænse problemer i forbindelse med affaldsbortskaffelse

I praksis skal myndighederne indarbejde disse punkter i form af krav og vilkår i den miljøgodkendelse, som enhver galvanisk virksomhed skal have. Miljøgodkendelsen gives i henhold til miljøbeskyttelseslovens kap.5, men hertil kommer også en spildevandstilladelse efter kap.4. Den indarbejdes normalt i godkendelsen. Kap.5 godkendelsen vil normalt være gyldig i mindst 8 år, mens myndighederne kan ændre spildevandstilladelsen med kort varsel, når det måtte være påkrævet.

Galvanobranchens miljøforhold er beskrevet i Miljøstyrelsens "Brancheorientering for galvanindustrien" nr.6, 1993. Den vedrører ikke blot galvanovirksomheder men også virksomheder, der laver kemisk belægning, printfremstilling, elektropolering og anodisering. Det er en orientering til virksomheder og myndigheder, hvor de fleste miljøproblemer er beskrevet og kommenteret i relation til lovgivningen. To af de væsentligste principper er indførelse af renere teknologi samt anvendelse af bedst tilgængelige teknologi (BAT).

Danmark har tilsluttet sig Paris-konventionen (PARCOM). Den giver nogle meget præcise anbefalinger for, hvordan galvanbranchen skal løse sine miljøproblemer - specielt for spildevand og affald. Princippet svarer i store træk til intentionerne i den danske miljølov. Samspillet med den danske miljølovgivning er berørt i brancheorienteringen. PARCOM har været gældende for nyetablerede virksomheder og proceslinier siden 1. januar 1994, og den vil blive gældende for alle eksisterende fra 31. december 1998.

Det er myndighedernes opgave at sørge for, at Paris-konventionens anbefalinger efterleves herhjemme. Derfor skal miljøgodkendelser udformes, så de tager hensyn til PARCOM. Virksomhederne skal dog fortsat blot overholde den gældende miljøgodkendelse og spildevandstilladelse. Så er det myndighedernes ansvar, at disse er i overensstemmelse med PARCOM.

Generelt opstilles spildevandskrav med udgangspunkt i Miljøstyrelsens spildevandsvejledning "Tilslutning af industrispildevand til kommunale spildevandsanlæg", nr.6, 1994. Denne vejledning har noget lavere koncentrationsgrænser for tungmetaller, end vi tidligere har været vant til herhjemme. Koncentrationskravene er i enkelte tilfælde noget lavere end dem, der står anført som vejledende i "Brancheorienteringen".

Tabel 4 Sammenligning af koncentrationsgrænser for udvalgte metaller fra Branche-orienteringen og spildevandsvejledningen.

Parameter	PARCOM, 1992	Danske retningslinier 1994	USA, 1984 (daglig max.)
pH		6,5-9,0	6,5-9,0
Zink, mg/l	0,5	3,0	2,61
Nikkel, mg/l	0,5	0,25	3,98
Chrom, total, mg/l	0,5	0,30	2,77
Chrom VI, mg/l	0,1	ingen grænse	ingen grænse
Kobber, mg/l	0,5	0,50	3,3
Bly, mg/l	0,5	0,10	0,6
Sølv, mg/l	0,1	0,25	0,43
Tin, mg/l	2,0	ingen grænse	ingen grænse

Brancheorienteringens vejledende grænseværdier er baseret på, hvad der er praktisk opnåeligt for en galvanovirksomhed, der indfører renere teknologi og anvender den bedst mulige spildevandsrensning.

Spildevandsvejledningen er generel, og de anførte grænseværdier gælder i princippet for tilløb til kommunalt renselanlæg. Vejledningen siger, at disse værdier som udgangspunkt bør overholdes ved udledning fra den enkelte virksomhed. I vejledningen åbnes dog også for den mulighed, at myndighederne kan lave en mere individuel vurdering af, hvor meget af hvert enkelt tungmetal, der kan accepteres i kloaknettet.

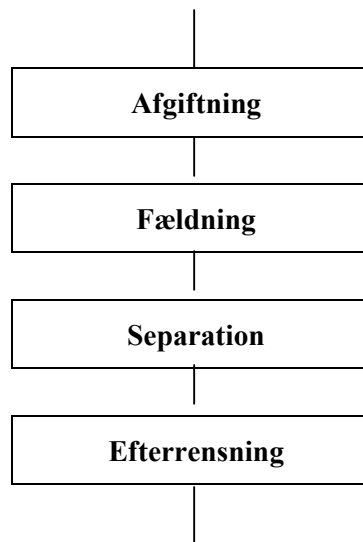
Det er Miljøstyrelsens synspunkt, at myndighederne bør tage udgangspunkt i brancheorienteringen, når der opstilles spildevandskrav for galvaniske virksomheder. Her er branchens miljøforhold vurderet, og der er taget hensyn til mulighederne for at indføre renere teknologi og lave de bedst mulige spildevandsrensning i praksis.

6.3. Kemisk spildevandsrensning

Selv om virksomhederne laver alle mulige interne tiltag for at indføre renere teknologi, så er der endnu et stykke vej til, at man helt kan undgå spildevandsudledning i den galvaniske branche. PARCOM forudsætter imidlertid, at spildevandsmængden reduceres så meget, at der fremover kun skal laves batch rensning, og det er vel også realistisk, hvis man kun har 1-5 m³/dag.

Mange danske virksomheder genbruger i dag en stor del af deres kemisk rensede spildevand til skylning, og her vil det naturligvis være urealistisk med batchvis rensning af 10-100 m³/dag, hvoraf kun en lille del udledes til kloak.

Hovedprincippet i en konventionel kemisk rensning er, at tungmetallerne udfældes som slampartikler, der kan frasepareres. Kompleksdannere og andre giftstoffer skal i nogle tilfælde først fjernes eller omdannes ved en såkaldt afgiftningsproces. I visse tilfælde kan det også være nødvendigt at efterrense vandet for at opnå en tilstrækkelig god rensning. Princippet er:



Figur 5 Grundlæggende principper for kemisk spildevandsrensning

Afgiftning	Det kan være destruktion af cyanider, reduktion af chromater samt destruktion eller fjernelse af kompleksdannere.
Fældning	Normalt neutraliseres med natronlud eller kalk, hvorved tungmetallerne udfælder som metalhydroxider. Tilsætning af specielle svovlholdige fældningsmidler kan undertiden være nødvendigt for at opnå tilstrækkelig lav restkoncentration af opløste tungmetaller.
Separation	Fraseparering af udfældet metalhydroxidslam sker normalt ved sedimentering i tanke eller bassiner. Separationen kan også foretages i hydrocycloner eller forskellige former for filtre.
Efterrensning	Formålet med en efterrensning er at fjerne mere tungmetal eller giftstof, end man har opnået ved afgiftning + udfældning + separation. Det kan være selektiv ionbytning på syntetiske ionbytterharpiks eller på specialprodukter. Det kan også være en membranfiltrering eller omvendt osmose. Det kan være efterfældning og filtrering, eller det kan være en absorptions- eller udreduktionsproces.

Hvis man skal opnå en effektiv tungmetalfjernelse med et kemisk fældningsanlæg, så er det helt afgørende, at selve den kemiske udfældning af metallerne er optimal. Det forudsætter, at der ikke er kompleksdannere i vandet, og at alle afgiftningsprocesser fungerer perfekt. Så kan man ved en hydroxidfældning ved optimal pH typisk komme ned på et indhold af opløst metal på 0,1-0,2 mg/l for hver enkelt metal. Det sætter derfor grænsen for, hvor langt man kan komme ned ved en kemisk rensning.

I praksis kommer man normalt ikke så langt ned, fordi man ikke kan fraseparere slam-partiklerne fuldstændigt. Jo bedre separationsmetode, jo bedre rensning. En traditionel bundfældning er ikke altid nok, og de fleste virksomheder anvender i dag også et sandfilter efter bundfældningstanken. En endnu bedre filtrering kan opnås med et mikrofilter, og det vinder efterhånden indpas på de kemiske fældningsanlæg.

Tabel 5 Praktiske erfaringer med konventionel kemisk rensning til fjernelse af tungmetaller. Der forudsættes optimale driftsforhold uden væsentlige kompleksdannere i vandet.

Slutrenseproces	Restkoncentration pr. tungmetal
Settling tank	1-4 mg/l
Sand filter	0.5-1.0 mg/l
Micro filter	0.2-0.5 mg/l

6.4. Forbedret rensning og efterrensning

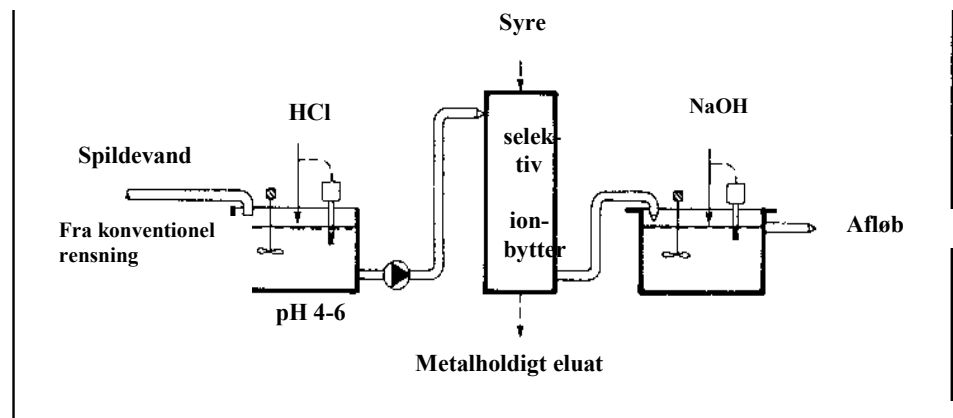
Med de nye skærpede krav har industrien stadig sværere ved at overholde de meget lave koncentrationsgrænser for tungmetaller. Slammet fra de kommunale renselanlæg må kun udbringes på landbrugsjord, hvis tungmetalindholdet er passende lavt. Man har specielt problemer med forhøjede indhold af chrom og nikkel, og derfor vil mange kommuner stille særlig strenge krav til disse to metaller.

Hvis industrien skal klare kravværdier i området 0,1-0,5 mg/l pr. tungmetal, så vil en forbedret rensning være nødvendigt. Løsningen vil ofte være at etablere en efterrensning af det kemisk rensede spildevand.

6.4.1. Selektiv ionbytning

Selektiv ionbytning vil normalt kunne fjerne tungmetaller til under 0,1 mg/l, såfremt tungmetallerne ikke er kompleks bundet. En selektiv harpiks (ionbyttermasse) binder kun tungmetaller, men f.eks. ikke natrium, calcium og magnesium. Derfor vil ionbyttermassen have lang levetid pr. regeneration, hvilket gør processen billig i drift.

Metoden er dog forholdsvis dyr i investering. Spildevandet skal normalt filtreres først, så ionbyttermassen ikke stopper til. Det kan endvidere være nødvendigt at justere pH- værdien til 5-6 for at få det optimale resultat. Det betyder, at spildevandets pH-værdi endnu engang skal justeres til 7-9 før udledning til kloak.



Figur 6 Selektivt ionbytningsanlæg med pH-justering

6.4.2. Ionbytning med aluminiumsilikat

Der findes også billigere selektive ionbytningsmetoder på markedet. Man kan f.eks. benytte et aluminiumsilikat granulat i stedet for en syntetisk harpiks. Anlæggene kan opbygges ret simpelt i plastbeholdere med gennemstrømning og ca. 30 minutters opholdstid. Renseeffektiviteten kan variere efter spildevandets basis sammensætning, men man vil typisk opnå en restkoncentration af tungmetal på 0,05-0,2 mg/l pr. metal - afhængig af opholdstid og spildevandstype. Anlæggene er betydeligt billigere end rigtige ionbytningsanlæg med syntetisk harpiks.

Granulatet virker over et bredt pH-område fra 3 til 12, men vandet skal være fri for partikler for at undgå tilstopning af granulatmassen. Kompleksbundne metaller vil normalt ikke kunne fjernes ved denne metode. Granulatet kan ikke regenereres, men en fyldning vil typisk kunne holde 1-1½ år, før det er mættet med tungmetal og skal udskiftes. Det brugte granulat kan afleveres til Kommunekemi.

6.4.3. Udreduktion af metaller

Det er muligt at udreducere ædle metaller som sølv og kobber ved en kemisk proces, så der opnås meget lave restkoncentrationer. Ved hjælp af natriumdithionit i sur væske kan kobber fjernes ned til 0,1 mg/l i stærkt kompleksholdigt spildevand. Samme metode vil formentlig kunne anvendes på sølvholdigt spildevand.

Udreduktion kan også foretages ved hjælp af andre metaller. Sølv kan udskilles som metallisk sølv på ståluld, hvorfra en tilsvarende mængde jern går i opløsning. Kobber kan udskilles på aluminiumspåner, hvorfra en tilsvarende mængde aluminium går i opløsning.

Ståluld har i øvrigt været prøvet herhjemme til generel efterrensning af tungmetaller fra et kemisk renseanlæg. Umiddelbart fungerer ståluld kun over for de ædle metaller, hvor der sker en udbytning af jern med det ædle metal (kobber eller sølv) fra spildevandet.

Erfaringer tyder dog på, at rust kan absorbere tungmetaller. Derfor vil et ståluldsfilter formentlig efterhånden blive i stand til at absorbere tungmetaller, når det er blevet godt rustent.

6.4.4. Efterfældning af tungmetaller

Når spildevandet indeholder kompleksdannere fra affedterbade og visse procesbade, så kan det være nødvendigt at anvende stærkere fældningsmidler. En sulfidfældning vil normalt være noget af det mest effektive man har, men en traditionel sulfidfældning giver normalt kraftige lugtproblemer på grund af svovlbrinte.

På markedet findes et stort antal kommercielle svovlholdige fældningsmidler, som er velegnede til at udfælde kompleksbundne tungmetaller. Nogle af midlerne går for at være mere effektive end sulfider og de giver normalt ingen lugtproblemer. Det drejer sig om forbindelser som carbamater, polysulfider og merkapto forbindelser. Der skal normalt kun doseres små mængder af disse stoffer - typisk 50-200 g/m³. Normalt kan man nå ned på 0,1 til 0,2 mg/l pr. metal ved optimal udnyttelse, og det er vel at mærke på spildevand, som kan indeholde 3-5 mg/l opløst metal efter en hydroxidfældning alene.

I visse tilfælde kan fældningsmidlerne tilsættes i neutraliseringsreaktoren sammen med base. I andre tilfælde anbefales, at dosering af fældningsmiddel først foretages som en efterrensningsproces, når metalhydroxiderne er separeret fra. Forbruget af fældningsmiddel afhænger af spildevandets metalindhold. Derfor skulle man tro, at forbruget er noget større, når doseringen foretages under selve neutraliseringen, hvor alle metalhydroxiderne stadig er til

stede i vandet. Dette forhold er dog ikke særlig godt belyst, og det anbefales, at man følger de anvisninger, som man får fra leverandøren af fældningsmidler.

Anvendes fældningsmidlerne til efterrensning kræver det investering i nye renseprocesser ud over det kemiske fældningsanlæg. Der skal etableres reaktionstank, hvor fældningsmidlet doseres, og hvor pH eventuelt justeres. Herefter skal der være en separationsproces, hvor de udfældede partikler frasepareres. Det vil typisk være en eller anden form for filter.

7. Ionbytning

7.1. Praktiske anvendelsesområder

I tabellen nedenfor er listet dokumenterede anvendelsesområder for ionbytning inden for metaloverfladebehandling og andre tungmetallforurenende processer.

Tabel 6

Princip	Anvendelsesområder
Med vandgenbrug	<ul style="list-style-type: none">• Total ionbytning af alt skyllevand
Uden vandgenbrug	<ul style="list-style-type: none">• Fjernelse af metaller fra chrombad med selektiv kationbytter• Selektiv ionbytning af tungmetaller i kemisk rensset spildevand• Selektiv fjernelse af aluminium fra anodiseringsbade• Selektiv fjernelse af sølv i fotografisk spildevand• Rensning og regenerering af chromateringsbad• Selektiv fjernelse af metaller fra rustfri stålbejdsebade

7.2. Nye anvendelsesområder

Der findes mange ønsker og idéer om anvendelse af ionbytning inden for metaloverfladebehandling. Nogle af idéerne er allerede prøvet i praksis eller i laboratoriet, men visse tekniske problemer mangler endnu at blive løst, før metoderne kan anbefales bredt.

- Rensning og regenerering af saltsyrebejdsebade med zink og jern.
- Selektiv ionbytning af specifikke tungmetaller i blanding med flere tungmetaller.
- Selektiv ionbytning af chromater

7.3. Hvad er ionbytning?

Visse kemiske forbindelser er i stand til at tiltrække og binde opløste ioner i vand. Disse stoffer kaldes ionbyttere. Mange af disse stoffer kendes fra naturen (f.eks. zeolit, kitosan og aluminiumsilikat), men i dag fremstilles de fleste dog syntetisk.

Ionbyttermaterialet kan være på fast eller flydende form. Det mest almindelige i dag er, at ionbytteren coates på små polystyren kugler (harpiks), der har en meget store indre overflade (50-100 m²/g). Disse aktive harpikskugler kaldes ofte ionbyttermasse eller simpelt hen harpiks. De aktive kemiske grupper er typisk:

Kationbytter: -OH, -COOH, -PO₃H₂, -CH₂SO₃H og -SO₃H

Anionbytter: -NH₂, =NH, =N-, -N(CH₃)₂

I praksis har man ionbyttermassen i nogle kolonner. Ved fremstilling af demineraliseret vand blander man ofte kation- og anionbyttermasse i den samme kolonne (en såkaldt mixed bed). Ved spildevandsrensning anvendes normalt 2- eller 3-kolonne anlæg. Første kolonne er en

kationbytter, mens anden kolonne er en anionbytter. Hvis der er cyanid i vandet anvendes normalt to anionbyttere - både en stærk og en svag anionbytter.

I kationbytteren optages de positive ioner (kationerne). Det kan være simple metalioner som Cu^{+2} og Zn^{+2} eller mere komplekse metalioner som $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4^{2+}$. Normalt udbyttes metalionerne med brintioner. I specielle tilfælde kan kationbytteren være opladet med andre kationer, som frigives ved ionbytningsprocessen. F.eks. afgives ofte natriumioner, når der som slutrensning laves en selektiv ionbytning af kemisk rensset spildevand.

I anionbytteren optages de negative ioner (anionerne). Det er normalt saltrester som CN^- og Cl^- , men det kan også være mere komplekse ioner som $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$. Anionerne udbyttes normalt med hydroxylioner, når ionbytteren regenereres.

Som omtalt får vi ved ionbytningen brintioner og hydroxylioner i vandet i stedet for metalioner og saltrester. Da brintioner og hydroxylioner danner vand, får vi med andre ord vand uden ioner. Dette vand kaldes afsaltet vand, deioniseret vand eller demineraliseret vand. Vandet har lav ledningsevne (typisk 1-5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) og er normalt meget velegnet til skylning.

Når den ene af ionbytterkolonnerne i et 2-søjle anlæg er ved at være mættet, fjernes ionerne ikke mere så effektivt som i starten. Der registreres en stigning i ledningsevnen, og søjlerne skal regenereres. Kationbytteren regenereres normalt med saltsyre, og anionbytteren regenereres med natriumhydroxid. Man er nødt til at anvende regenereringskemikalier i overskud for at få en fuldstændig regenerering af ionbyttermasserne. Disse kemikalier skylles bagefter ud med vand.

Skyllevand, overskudskemikalier samt tilbageholdte ioner samles i eluatet, der senere kan behandles kemisk eller oparbejdes til genbrug, hvis der er muligt. I forbindelse med genbrug kan det undertiden være nødvendigt at anvende specielle regenereringskemikalier. I visse tilfælde kan metaller genvindes direkte ved elektrolyse af kationeluatet, og elektrolytten kan bagefter bruges til regenerering igen.

7.4. Erfaringer, fordele og ulemper

7.4.1. Vandrecirkulation

Der kan normalt opnås store vandbesparelser, når skyllevand recirkuleres over et ionbytningsanlæg. I princippet benyttes der kun postevand ved regenereringen og til at erstatte fordampningstab. Vandbesparelserne skal ses i forhold til vandforbruget før etablering af ionbytning, og derfor vil besparelser naturligvis være mindre, hvis man tidligere har anvendt vandbesparende skylleprocesser.

En god skylleproces vil ofte være et sparskyl efterfulgt af 2-trins modstrømsskylning i ionbyttet vand. Hvis sparskyllet kan genbruges ved tilbageføring, kan to sparskyl undertiden være en fordel. Hvis sparskyllet ikke kan genbruges, skal det behandles kemisk. Alligevel kan det være en stor fordel at benytte det, da man i sparskyllet kan opfange 80-90 af de udslæbte badkemikalier og derved nedsætte belastningen på ionbytteren tilsvarende. Vandforbruget bliver heller ikke større på den måde, idet en sparskylkoncentration på 10-20% af procesbadets saltkoncentration er lige så meget, som kan opnås i eluatet.

Da ionbytningsystemerne vandt deres udbredelse i Tyskland i 70'erne og 80'erne, var det meget almindeligt, at alle typer skyllevand blev blandet sammen og ført igennem et 3-søjleanlæg. Først blev mekaniske urenheder dog fjernet i et sandfilter, mens tensider og andre organiske stoffer blev fjernet i et filter med aktiv kul.

Et blandingseluat afgiftes normalt kemisk portionsvis efter traditionelle principper. Portionerne vil typisk være fra 1 til 5 m^3 . Først oxideres cyanid med chlor i basisk væske, hvorefter

chromater reduceres med bisulfit i sur væske. Sluttelig fældes metallerne ud som hydroxider ved $\text{pH} = 9$. Forbruget af afgangkemikalier er forholdsvis stort, og der vil ofte være problemer med cyanidafgiftningen, når der er jern og nikkel til stede i vandet. Mulighederne for genvinding af metaller og kemikalier er begrænsede. Kun få danske virksomheder kører efter dette princip.

Adskillige danske virksomheder anvender ionbytning mere specifikt på de enkelte skyl, så afgiftningen bliver mere optimal, eller fordi man ønsker genvinding af eluaterne. Anvendes ionbytning f.eks. på sidste skyl efter flere sparskyl, der føres tilbage til procesbadet, bliver ionbytteren meget lidt belastet. Her kan anvendes en meget lille ionbytter, som i mange tilfælde med fordel vil kunne regenereres "ude i byen".

Det vil være en oplagt mulighed for en kommende danske genvindingscentral for tungmetaller. Dels kan man her samle større mængder monometalholdigt eluat til oparbejdning, og dels kan selve regenereringsproceduren nærmest foregå på samleband, hvis man har et stort antal kolonner, der skal regenereres samtidig og på samme måde.

Det må i dag generelt frarådes, at man ionbytter det beskidte skyllevand efter en ludkoger, da det giver en høj belastning af både kulfilter og ionbytter. Det må her anbefales, at der etableres rensning og regenerering af selve affedtningsbadet samt tilbageføring af skyllevand og kemikalier via 2-trins sparskyl.

Et særligt problem er registreret ved fornikling-forchromning. Når der skylles i rent deioniseret vand før forchromning, har man ofte konstateret, at forchromningen ikke bliver tilfredsstillende. Dette problem kan som regel løses ved først at dykke i et chromaktiveringsbad, der er en let fortyndet udgave af selve badet. Eventuelt kan man benytte et fordyp i chromsparskyllet, hvilket samtidig er med til at give større chromtilbageføring til badet. Flere danske virksomheder har dog opgivet at anvende deioniseret vand til skylning efter fornikling før forchromning, fordi de har haft dårlige erfaringer hermed.

7.4.2. Særlige anvendelser af ionbytning

Selektiv rensning Selektiv ionbytning af kemisk rensset spildevand for fjernelse af tungmetaller kan være påkrævet for at overholde meget lave grænseværdier. Ved denne metode vil man kunne komme ned på restindhold på 0,1-0,2 mg/l af hvert enkelt tungmetal, såfremt der ikke foreligger tungmetalionkomplekser på anionform.

Spildevandet skal normalt filtreres først, og pH skal justeres til 5-6. Ved metoden er man i stand til at fjerne tungmetalioner, mens vandets normale ioner (natrium, kalium, calcium og magnesium) ikke fjernes. Da det er en ren kationbytning bliver vandet ikke afsaltet, og det kan derfor ikke anvendes til en total recirkulation. Vandet er at betragte som kemisk rensset vand, og det kan derfor eventuelt anvendes til forbehandlingsskyl.

Der skal anvendes relativ store ionbyttere i forhold til den beskedne metal mængde, der skal fjernes. Det skyldes, at det er vandflowet, som bestemmer kolonnernes størrelse. Man anvender ofte 2 søjler i serie. Når den første søjle er mættet, skal den regenereres, og rækkefølgen af de to søjler byttes herefter om. En driftstid på 1-3 måneder pr. regeneration er meget normalt.

Chrombade Chrombade forurenes efterhånden med fremmedmetaller, og når koncentrationen af disse bliver for høj, må badet kasseres.

Fremmedmetaller kan dels stamme fra emnerne (Cu, Zn, Fe), og de kan dels skyldes indslæb fra foregående procesbad (Ni).

Ved rensning med en særlig kationbytter kan fremmedmetallerne fjernes, og badets levetid kan forlænges betydeligt. Metoden kræver en effektiv udtømning af kemikalier og skyllevand (vacuum), da man ellers vil miste for meget chrombad, hvis søjlerne regenereres og skylles på normal vis. Der skal også anvendes en særlig ionbyttermasse, der kan tåle den kraftige chromsyre.

Chromatering

Chromateringsbade forurenes efterhånden med Cr⁺³ og metalioner fra belægningen (Zn eller Al). Ved ionbytning af det brugte bad, kan metalionerne optages på kationbytteren, mens chromsyren bindes som chromationer på anionsøjlen. Ved regeneration af anionsøjlen får man natriumchromat, som kan laves om til chromsyre i en kationbytter, hvor natrium erstattes med brintioner. På den måde får man rensset chromsyreopløsningen, der kan genbruges i chromateringsbadet.

Anodiseringsbad

Anodiseringsbade forurenes løbende med aluminium. Når aluminiumsindholdet kommer over et vist niveau (15-20 g/l), må badet udskiftes, hvorved store mængder svovlsyre går tabt. Det er muligt at fjerne sulfaten fra dette bad i en speciel anionbytter (syreretardation), som bagefter kan regenereres med demineraliseret vand. Herved genvindes svovlsyren, og den kan atter bruges i anodiseringsbadet. Kun en lille del af svovlsyren går tabt og udledes sammen med aluminium fra ionbytningen.

Rustfri stålbejdse

Til bejdning af rustfri stål anvendes en blanding af salpetersyre og flussyre. Denne bejdse får efterhånden et stigende indhold af jern, chrom og nikkel, som opløses fra de bejdsede emner. Badet må til sidst kasseres, hvorved en del bejdsesyre går tabt. Det er muligt at fjerne overskydende nitrat og fluorid fra dette bad i en speciel anionbytter (syreretardation), som bagefter kan regenereres med deioniseret vand. På den måde er det muligt at regenerere ca. 90% af den fri syre, som ellers ville gå tabt, når badet kasseres.

Sølv

Sølv i fotografisk spildevand vil ofte være komplekbundet til thiosulfat. Dette sølv kan fjernes enten ved selektiv bytning i en kationbytter, eller man kan fjerne anionkomplekset i en anionbytter. Effektiviteten afhænger dog af thiosulfatkoncentrationen, og erfaringen viser, at det kan være vanskeligt at komme ned under 1 mg/l.

8. Elektrolyse

8.1. Oversigt over dokumenterede praktiske løsninger

Tabel 7

Udfældning af metaller:	
1. Kobber	<ul style="list-style-type: none">• Fra surt kobberbade• Fra cyanidisk kobberbad (Cu + CN)• Fra svovlsyrebejde til kobber• Fra kobber-brintperoxid bejdse• Fra alkalisk kobberbad
2. Zink	<ul style="list-style-type: none">• Fra cyanidisk zinkbad (Zn + CN)
3. Sølv	<ul style="list-style-type: none">• Fra fikserbad (evt. membran)• Fra cyanidisk sølvbad
4. Nikkel	<ul style="list-style-type: none">• Fra kemisk nikkelbad• Fra Watts nikkelbad (membran)
5. Tin	<ul style="list-style-type: none">• Fra surt tinbad
6. Cadmium	<ul style="list-style-type: none">• Fra cyanisk cadmium bad (CD + CN)• Fra surt cadmium bad
Andre katodeprocesser:	
7. Chromat	<ul style="list-style-type: none">• Reduktion af chromat til chrom+3 (spildevandsrensning)
Anodisk oxidation (spildevandsrensning):	
8. Cyanid	<ul style="list-style-type: none">• Spildevand fra cyanidholdige procesbade
9. EDTA	<ul style="list-style-type: none">• Spildevand fra EDTA-holdige procesbade
10. Nitrit	<ul style="list-style-type: none">• Nitrit fra nitritholdige procesbade
11. Org. stoffer	<ul style="list-style-type: none">• Organisk belastet spildevand
Andre anodeprocesser:	
12. Chrombad	<ul style="list-style-type: none">• Chrom+3 til chromsyre (+fremmedmetaller til katoden)
13. Ætsebad	<ul style="list-style-type: none">• Oxidation af ferro til ferri (membran)
14. Desmear	<ul style="list-style-type: none">• Oxidation af Mn+2 (membran)

8.2. Nye anvendelsesområder

Her skal nævnes nogle nye områder for anvendelse af elektrolyse. Det er processer, som enten er prøvet eller foreslået, men hvor dokumentationen for den praktiske anvendelse endnu ikke er god nok ifølge vore oplysninger.

- Udfældning af zink fra chloridholdige procesbade
- Regenerering af chromateringsbade til zink og aluminium
- Regenerering af anodiseringsbade (syregenvinding, -Al)
- Regenerering af saltsyre-brintperoxid ætsebade til kobber
- Regenerering af flusbad (oxidation af ferro)

8.3. Elektrolyseprocesser

Anbringes to elektroder i en vandig saltopløsning vil der gå en elektrisk strøm gennem vandet, når elektroderne forbindes med en jævnstrømskilde.

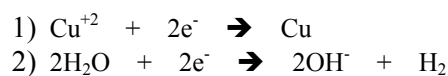
Elektrolyse er mest kendt i forbindelse med katodisk udfældning (reduktion) af rene metaller fra vandige opløsninger. De enkelte metaller kræver en bestemt spænding for at kunne udreduceres. Metallerne kan opstilles i en spændingsrække, der viser metallernes tilbøjelighed til at udfældes fra ioner til metaller. Spændingsrækken for en række almindelige metaller og brint er:

Al, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Au, Pt

Det kræver mindre spænding at udreducere ædle metaller som sølv og guld end uædle metaller som zink og nikkel. Bemærk, at de uædle metaller ligger før brint i spændingsrækken, mens de ædle metaller ligger efter brint.

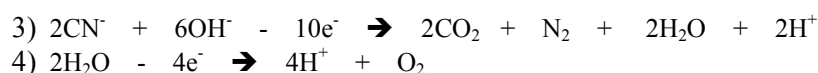
Ved elektrolyseprocessen sker der elektrokemiske processer både ved katoder og anoden. Ved katoden foregår reduktionsprocesser og ved anoden oxidationsprocesser (iltning). Anodeprocesserne kan i visse tilfælde have teknisk interesse, idet processerne kan anvendes ved spildevandsrensning eller andre interne foranstaltninger.

Katodeprocesser



Strømmen går primært til udfældning af metal ifølge (1), men en del af strømmen vil gå til sønderdeling af vand under brintudvikling (2).

Anodeprocesser



Såfremt der er oxiderbare stoffer i vandet, vil en del af strømmen bruges til en anodisk oxidation af disse stoffer, men der vil også være et vist strømforbrug til sønderdeling af vand under iltudvikling (4).

Såfremt man ved elektrolysen vil undgå bestemte anode- eller katodeprocesser, kan anodekammer og katodekammer holdes adskilt af membraner, der kun tillader passage af

bestemte ioner. På den måde kan man f.eks. undgå anodisk oxidation af chlorid til frit chlor i et nikkelbad, hvis der i anoderummet anvendes svovlsyre i stedet for nikkelbad. Med denne teknik er det mulig at lave elektrolyse på et utal af forskellige typer spildevand og procesbade.

Elektrolyse kan anvendes på forskellig vis i forbindelse med spildevandsrensning og renere teknologi løsninger på de enkelte virksomheder.

8.4. Erfaringer, fordele og ulemper

Ved elektrolyseprocessen er man ofte tilbøjelig til at fokusere på metaludfældningen ved katoden, men også andre katode- og anodeprocesser kan have interesse:

Katodeprocesser	<ul style="list-style-type: none">* Udfældning af rene metaller* Ændring af iltningstrin (fx. Cr⁺⁶ til Cr⁺³)
Anodeprocesser	<ul style="list-style-type: none">* Oxidation af uønskede stoffer* Ændring af iltningstrin (fx. Fe⁺² til Fe⁺³)

Elektrolyseprocesser kan anvendes på procesbade, skyllevand og spildevand, og problematikken er nærmere beskrevet i det følgende.

Procesbade Mange procesbade må kasseres, fordi de efterhånden kommer til at indeholde urenheder i form af omsatte proceskemikalier, urenheder fra emnerne eller indslæbte kemikalier fra de foregående behandlingstrin. Der er udviklet en række løsninger til regenerering af procesbade ved hjælp af elektrolyse. Det er typisk løsninger, hvor fremmedmetaller fjernes, eller hvor nogle af badets ioner oxideres tilbage til deres oprindelige aktive form. Eksempler herpå, er iltning af ferro til ferri i en jernchlorid ætse samt iltning af chrom⁺³ til chromat i et forchromningsbad.

Skyllevand Udslæbte badkemikalier - herunder tungmetaller - kan opsamles og opkoncentreres i et skyllekar umiddelbart efter procesbadet. En løbende elektrolytisk rensning af dette vand vil ofte være den bedste genvindingsløsning, når direkte tilbageføring til procesbadet ikke er teknisk muligt.

Såfremt visse stoffer i skyllevandet giver problemer ved elektrolysen (fx. chlorudvikling fra chlorid), kan man i mange tilfælde med fordel først udfælde metallerne i et lille separat udfældningssystem, hvor det kemisk rensede vand recirkulerer over det pågældende skyllekar. Det udfældede slam kan herefter genopløses i en syre (fx. svovlsyre), der ikke giver generende salte, og der kan laves elektrolyse på denne opløsning.

Metallerne kan udvindes (90-99%), og visse giftige stoffer (fx. cyanid, AOX og EDTA) kan destrueres. På den måde kan koncentrationen af tungmetaller og andre giftige stoffer holdes passende lav i dette skyl. Det reducerer belastningen af disse stoffer på det efterfølgende renseanlæg.

Spildevand Elektrolytisk udvinding af metaller fra en blandet spildevandsstrøm kan være problematisk. Dels er koncentrationen ofte lav, og dels er der ofte blandet flere metaller sammen. Hvis man skal lave

elektrolyse på spildevand, bør det være spildevandsstrømme med kun ét metal i så høj koncentration som mulig. En sådan opkoncentrering kan opnås ved anvendelse af vandbesparende skylleprocesser.

Der kan eventuelt også anvendes ionbytning, hvor metallet efter regenerering af ionbytteren ender i et forholdsvis koncentreret eluat. Her har man mulighed for at undgå salte, der generer elektrolysen. Kationbytteren kan fx. regenereres med svovlsyre, så man på den måde undgår chlorid i det eluat, som skal bruges til elektrolyse.

Når det gælder oxidation af organiske forbindelser, er situationen lidt anderledes. Her må vandet normalt godt være blandet, men en høj koncentration og dermed en lille vandmængde vil næsten altid være at foretrække.

Udformningen af elektrolysecellen har stor betydning for effektiviteten, og de forskellige celletyper har hver deres force. Det er vigtigt, at elektrolytten og/eller katoden bevæges, når der skal opnås en pæn metaludfældning, og det har også betydning for strømudbyttet. Bevægelsen sker på forskellig vis i praksis, og nogle eksempler skal her nævnes: Rotation i tromle, svævende glasperler eller en roterende katode. Det bør nøje vurderes ved valg af elektrolyseanlæg til forskellige specialopgaver.

9. Ultra- og mikrofiltrering

9.1. Praktiske anvendelsesområder

Tabellen indeholder de dokumenterede anvendelsesområder for ultra- og mikrofiltrering inden for metaloverfladebehandling.

Tabel 8

Metode	Anvendelsesområde
Ultrafiltrering	<ul style="list-style-type: none">• Rensning og evt. reciklering af olieholdigt vand• Rensning og regenerering af olieholdige affedterbade• Finfiltrering af spildevand og procesbade
Mikrofiltrering	<ul style="list-style-type: none">• Rensning og evt. recirkulering af olieholdigt vand• Rensning og regenerering af olieholdige affedterbade• Fraseparering af udfældet metalhydroxidslam• Finfiltrering af spildevand og procesbade

9.2. Nye anvendelsesområder

Der findes mange idéer om anvendelse af UF og MF inden for metaloverfladebehandling. Nogle af idéerne er prøvet i praksis, men visse tekniske problemer mangler endnu at blive løst, før metoden kan anbefales bredt. Andre anvendelsesområder er endnu kun på idéstadiet.

Her skal nævnes nogle fremtidige muligheder:

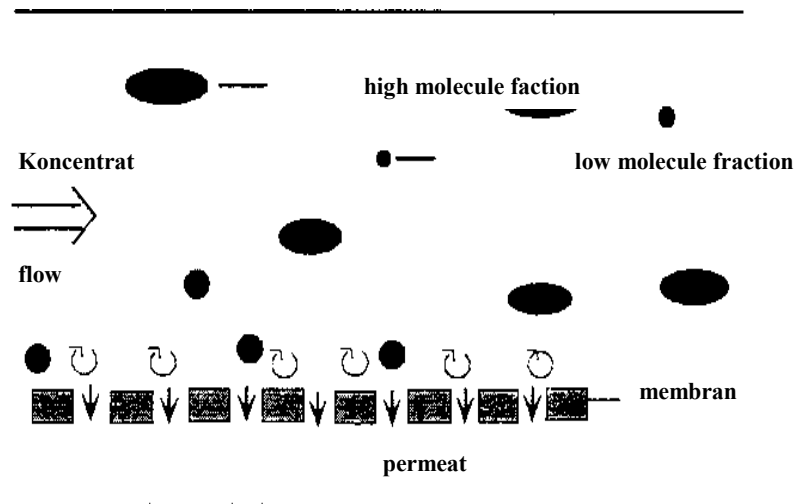
- Regenerering af fremkalderbade og resiststripningsbade til fremstilling af printkort.
- Rensning og recirkulering (kombineret med RO) af skyllevand i den fotografiske industri.
- Rensning og recirkulation (kombineret med RO) af spildevand fra kemiske fældningsanlæg for tungmetaller.
- Rensning og regenerering af phosphateringsbade.
- Rensning og regenerering af vibrationspoleringsvand.

9.3. Hvad er membranfiltrering?

Ultra- og mikrofiltrering benævnes også membranprocesser. Her anvendes filtre med meget fine "huller", som gør det muligt at adskille små molekyler fra store. Membranerne er oftest af kunststof, men også keramiske membraner samt membraner af kulstof kendes. Membranerne kan være formet som rør, plader eller spiralvundne baner. En hyppig anvendt type består af små strenge (spaghetti rør), der samles i et større rør, som kaldes et modul.

Ved ultrafiltrering (UF) kan porestørrelsen i membranen variere fra $0,001\mu\text{m}$ til $0,1\mu\text{m}$. Ved UF kan frasepareres stoffer med molekylvægte fra 500-300.000. MCT- værdien (Molecule cut-off) for en membran er den molekylstørrelse, som netop holdes tilbage af membranen. Porestørrelsen ved mikrofiltrering (MF) er typisk $0,1-0,5\mu\text{m}$. Ved MF kan frasepareres stoffer med molekylvægte fra 300.000 til 1.000.000. Erfaringen viser, at man kan fraseparere mineralolie ved både UF og MF.

Normalt passerer væsken hurtigt hen over membranen (cross flow), hvorved en del vand med opløste salte presses igennem membranens porer. Dette vand kaldes permeatet. Vand med tilbageholdte partikler løber tilbage til det oprindelige reservoir og bliver filtreret endnu engang. Dette vand kaldes koncentrat. Flowet tilvejebringes af en pumpe, der kan yde det nødvendige tryk. Ved UF arbejdes typisk med tryk på 2-15 bar, og ved MF anvendes typisk 2-6 bar.



Figur 7 Princip for membranfiltrering

Den hurtige væskehastighed hen over membranen har blandt andet til formål at forhindre partikler i at sætte sig fast på membranens inderside. Hvis der bliver for kraftige belægnings på membranen eller i porerne, reduceres permeatflowet, og til sidst risikerer man, at membranen stoppe helt til.

Den store hastighed er som regel ikke nok til at forhindre tilstopning. Derfor kan de fleste anlæg lave backflush - en slags returskyl, hvor man kortvarigt (1-5 sekunder) trykker permeat den modsatte vej gennem membranen. Ved passende hyppig backflush kan man løsne de begyndende belægnings og derved opretholde et højt permeatflow i lang tid.

Tilstopninger skyldes ikke altid tilstedeværende partikler i vandet. Undertiden dannes partiklerne først i membranen ved en kemisk udfældning. Dette fænomen kan være særlig vanskeligt at løse selv ved høj cross flow og hyppig backflush.

Når man ikke mere kan holde det ønskede permeatflow, vil en kemisk rensning af membranen være påkrævet. Ved rensning af membraner, der benyttes til olie separation, skal der normalt anvendes en passende sæbeopløsning. Hvis membranen derimod anvendes til partikelseparering, vil det ofte være nødvendigt at anvende kemiske midler, der kan opløse og/eller løsne partiklerne. F.eks. anvendes syre til opløsning af metalhydroxider. Trinvis rensning med flere forskellige typer kemikalier kan undertiden være nødvendigt for at få fjernet al belægning.

9.4. Erfaringer, fordele og ulemper

9.4.1. Olieseparation

Både UF og MF kan anvendes til fraseparering af olie i spildevand og procesbade. Metoden er specielt egnet til fraseparering af emulgeret olie, hvor oliepartiklerne kan være så små som 1-5µm. Metoden har vundet stor praktisk udbredelse til rensning af olieemulsioner, hvor mange andre metoder volder problemer.

Affedterbade

Ved rensning af affedterbade kan olien fjernes fra badet, når det filtreres i et UF eller et MF. Badets øvrige komponenter som phosphater, carbonater og natriumhydroxid løber igennem membranen, og disse stoffer føres derfor med permeatet tilbage til affedterbadet.

Silikaterne udgør et særligt problem, da de løbende vil udfældes i membranen. Silikater er normale bestanddele i de grove affedterbade (f.eks. i en ludkoger), er anvendes til fjernelse af olie, fedt og andet skidt fra emnerne. Silikaternes opgave er at være bærer for smudspartiklerne.

Noget tyder på, at silikatudfældninger kun forekommer i affedterbade, der blandes op af postevand. Disse bade udfælde calcium- og magnesiumsilikater, idet calcium og magnesium tilføres med postevandet. Det må derfor frarådes at etablere regenerering af affedterbade med silikater, hvis badene opblandes med postevandet. Silikater kan også godt undværes i affedterbade, der løbende renses. Smudspartiklerne fjernes nemlig fra badet sammen med olien ved membranfiltrering.

Tensider udgør et problem, idet nogle tensider tilbageholdes af membranen. Derfor bør så vidt muligt vælges en tensidblanding, der kan gå igennem membranen og genvindes. Det kan afprøves på forhånd ved et laboratorieforsøg med den aktuelle membran og tensidopløsning.

Selv om de rene tensider kan passere membranen, vil der alligevel gå nogle tensider tabt, når man renser et forurenede bad, fordi de bindes til den olie, som tilbageholdes. Alligevel er det en fordel af regenerere et affedterbad, fordi badet holdes rent, og de inaktive (forbrugte) tensider fjernes. Affedtningen bliver herved mere effektiv og ensartet, og man slipper for at kassere store mængder brugt affedterbad. Samtidig bliver olieudslæbet til skyllevandet reduceret svarende til det lavere olieindhold i selve badet. Affedterbadets levetid vil normalt kunne forlænges med 5-10 gange eller endnu mere på denne måde.

Hvis tensiderne er næsten 100% regenererbare med den aktuelle membran, vil en løbende rensning og regenerering af badet kunne anbefales. Hvis tensiderne delvis fjernes af membranen, bør badet renses portionsvis, når et passende forureningsniveau er nået i badet. Herefter skal badet spædes op med de manglende tensider, før det atter tages i brug.

Også ved den løbende regenerering vil det være nødvendigt at spæde op med tensider i takt med, at tensider fjernes med olien. Dette vil normalt kunne styres rutinemæssigt i forhold til produktionens

størrelse. Når der regenereres, har man behov for at kunne dosere tensider og uorganiske affedtningskemikalier hver for sig. Anvendes 1-komponent affedtningsmidler, vil man efterhånden få en overdosering af uorganiske kemikalier, hvis der doseres, når badet mangler tensider. En dosering ud fra ledningsevnen er således ikke mulig.

Et stort antal undersøgte tensider og affedtningskemikalier bekræfter, at man som ventet opnår bedre regenerering af tensiderne ved MF end ved UF. Det skyldes de større porer, der tillader passage af større molekyler end i et UF. Derfor må man generelt anbefale MF til regenerering af affedterbade.

Spildevand

Olieholdigt spildevand kan renses ved UF og MF, og vandet kan genbruges i et vist omfang. Da man ikke kan fjerne opløste salte ved denne rensemetode, må vandet yderligere renses ved omvendt osmose eller ionbytning, hvis vandet skal kunne recirkuleres fuldt ud. Anvendes omvendt osmose er det principielt muligt at anvende koncentratet til opspædning af selve affedterbadet.

9.4.2. Filtrering

Når det gælder filtrering med det formål at fjerne en større mængde partikler, er MF normalt at foretrække frem for UF, men til visse opgaver har UF dog vist sig at være bedst i praksis.

Procesbade

Mikrofiltrering af procesbade er principielt muligt, men metoden har til dato ikke fået nogen større udbredelse, da den er forholdsvis dyr sammenlignet med mere traditionelle filtreringsmetoder.

Spildevand

Mikrofiltrering af skylle- og spildevand er et oplagt område, som allerede har vundet betydelig udbredelse mange steder i industrien. Der findes i dag special MF til fraseparering af udfældede tungmetaller. Med et sådant MF kan man på én gang erstatte en traditionel bundfældningstank, et sandfilter og en slamtykner. Alle tre funktioner klares af dette specielle MF.

Når man anvender mikrofiltrering i forbindelse med kemiske fældningsanlæg for tungmetaller, kan det filtrerede vand også anvendes til skylning efter forbehandlingsbade. Det filtrerede vand kan eventuelt bagefter renses ved omvendt osmose og genbruges til skylleprocesser, hvor der kræves meget rent vand.

10. Nanofiltrering (NF)

10.1. Praktiske anvendelsesområder

Tabellen indeholder nogle udvalgte dokumenterede anvendelsesområder for nanofiltrering (NF) inden for metaloverfladebehandling og andre tungmetalforurenende industrier.

- delvis afsaltning af skyllevand
- fjernelse af aluminium fra anodiseringsbad
- opkoncentrering af chromateringskemikalier i skyllevand

10.2. Nye anvendelsesområder

Nanofiltrering er en ganske ny membranfiltreringsproces, der utvivlsomt vil vinde stadig større udbredelse inden for området "tungmetaltholdigt spildevand". Metoden giver nye muligheder for at fjerne og separere stoffer og ioner. Det giver mulighed for at lave en mere eller mindre fuldstændig afsaltning af vand. Tungmetaller og proceskemikalier kan opkoncentreres i skyllevand, og de koncentrerede kemikalier kan føres tilbage til procesbadet, og det rensede skyllevand vil ofte kunne genbruges til skylning.

Man vil i flere tilfælde med fordel kunne kombinere NF med RO eller UF. Det giver nye muligheder for at løse problemer, som hidtil ikke har kunnet løses.

10.3. Hvad er nanofiltrering?

Nanofiltrering er ligesom omvendt osmose en filtreringsteknik, hvor man anvender en meget fin organisk polymer membran (0,001-0,01 μ). Polymermaterialet har en sådan sammensætning, at membranen principielt tilbageholder divalente og trivalente ioner (fx. MgSO₄) samt store molekyler. Monovalente ioner og små molekyler med en molvægt under 200 vil typisk kunne gå igennem en nanofilter membran.

Divalente ioner kan under visse omstændigheder også passere membranen sammen med monovalente ioner af modsat elektrisk ladning, såfremt der ikke er monovalente ioner til at ledsage den monovalente ion. Det forholder sig således, at der altid vil passere lige mange positive og negative ionladninger igennem membranen, så der er elektrisk neutralitet på begge sider af membranen. Derfor kan det undertiden være vanskeligt helt præcis at forudsæ, hvilke ioner der holdes tilbage af en NF-membran i en given vandig opløsning.

Afhængig af membrantypen vil en vis brødel af salte og organiske molekyler tilbageholdes af membranen. Ønskes en stor tilbageholdelsesgrad, må man enten finde den rette membran til opgaven, eller man kan blive nødt til at anvende flere membraner i serie. Det må normalt tilrådes at afprøve forskellige membraner til en opgave, før der etableres et fuldskalaanlæg.

NF-membraner består typisk af "udfældede" polymeroverflader på materialer af polysulfon eller polyethersulfon. Disse materialer kan tåle pH-værdier fra 0,5 til 13. Membranerne kan være spiralvundne, rørmembraner eller plader.

NF kræver betydeligt lavere pumpetryk end RO. En opløsning med 2000 mg/l ved 5 bar vil typisk give 60% tilbageholdelse af natriumchlorid, 80% tilbageholdelse af calciumbicarbonat samt 98% tilbageholdelse af magnesiumsulfat og glucose. NF arbejder ved betydeligt lavere tryk en RO med betydelig større flux (l/m².h). Derfor er NF normalt en væsentlig billigere proces at anvende.

10.4. Erfaringer, fordele og ulemper

Der findes kun få NF-anlæg installeret på danske virksomheder endnu. Et af de største driftsproblemer er membrantilstopning (fouling), som altid er en risiko ved alle typer membranfiltreringsprocesser. Derfor skal man på forhånd prøve at gardere sig imod tilstopninger, og man skal have en kemiske renseproces til rådighed, så membranerne kan renses med passende mellemrum, inden de stopper helt til.

Ligesom ved omvendt osmose skal en række forhold være i orden, når man skal anvende NF:

- Membranen skal være modstandsdygtig over for de aktuelle kemikalier i vandet. Det kan få betydning for, hvor stor opkoncentringsgrad, der kan accepteres.
- Det må ikke udfældes kemiske forbindelser i membranen under opkoncentringsprocessen. Konditionering af vandet kan derfor være påkrævet.
- Der må ikke være partikler i vandet, så membranen stopper til. Forfiltrering kan være nødvendigt.

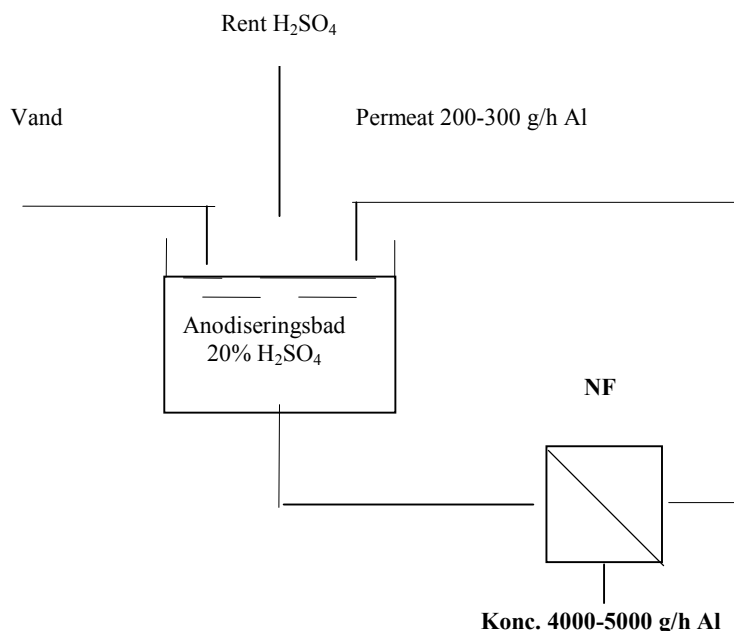
10.5. Afsaltning af skyllevand

Postevand og skyllevand fra en galvanisk proces kan normalt ikke afsaltes fuldt ud ved NF, idet man hovedsagelig fjerner de divalente og trivalente ioner, mens de monovalente ioner (fx. NaCl) løber igennem membranen. Derfor kan det være nødvendigt at kombinere NF med RO, hvis der ønskes lavt satindhold (lav ledningsevne) i det behandlede vand. I visse tilfælde vil vandet fra NF dog kunne bruges til skylning uden efterbehandling. Det må nøje overvejes i hvert enkelt tilfælde.

10.6. Regenerering af anodiseringsbad

NF kan anvendes til løbende fjernelse af aluminium fra et svovlsyre anodiseringsbad. NF tilbageholder hovedparten af badets aluminium og kun lidt svovlsyre. En lille smule aluminium løber igennem membranen sammen med det meste svovlsyre. På den måde genvinder man størstedelen af svovlsyren, og man undgår at skulle kassere hele badet. Det fjernede aluminium opsamles i en halvkoncentreret opløsning, der kan behandles i virksomhedens eget renseanlæg eller afleveres til Kommunekemi.

Figur 8 Rensning og regenerering af svovlsyre anodiseringsbad



10.6.1. Opkoncentrering af chromateringskemikalier

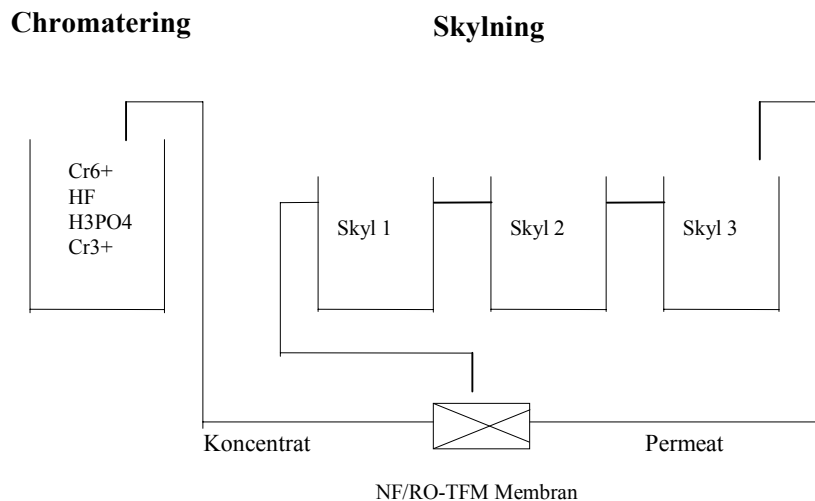
Det er normalt en god renere teknologi praksis at opsamle udslæbte badkemikalier i et sparskyl eller ved modstrømsskylning i flere trin og føre det opkoncentrerede skyllevand tilbage til procesbadet. Ved chromateringsbade kan det være vanskeligt at anvende denne teknik, fordi chromateringsprocessen fortsætter i skyllevandet, hvis det bliver alt for koncentreret. Det kan derfor være vanskeligt at styre selve chromateringen, når processen fortsætter, når emnerne nedsænkes i skyllekarret.

Et andet problem er, at chromateringsbadet ikke i det uendelige kan tåle tilførsel af de opsamlede badkemikalier, da koncentrationen af urenheder vil stige (Zn^{+2} og Cr^{+3}). Derfor må man enten acceptere en hyppigere kassering af badet, når der er tilbageførsel, eller der må etableres en eller anden form for badrensning, for at fjerne urenhederne. Det optimale er, at regenerere badet ved at fjerne fremmedmetaller og oxidere Cr^{+3} tilbage til chromat.

Ved forzinkning og gulchromatering kan udslæbet fra procesbadet været meget stort - specielt når der køres tromlevarer. Udslæb af chrom til skyllevandet kan være helt oppe på 65%, mens kun 15% ender på varerne. Det viser betydningen af at opfange og genanvende det udslæbte chrom.

I fig 9 er vist et koncept fra Union Filtration, hvor der først sker en opkoncentrering af udslæbte chromateringskemikalier i et 3-trins modstrømsskyl, hvorefter det koncentrerede 1. skyl renses ved NF/RO. Koncentratet føres retur til chromateringsbadet (inddampning kan måske blive nødvendigt), mens permeatet bruges som skyllevand i systemet. Systemet har dog ikke indbygget nogen form for badrensning, så badlevetiden vil være forholdsvis kort.

Et særlig problem er membranernes modstandsdygtighed over for chromateringskemikalier. Man har i dag membraner, der kan modstå chromsyreopløsninger af moderat styrke, men de holder ikke så længe som normalt. Det sætter en overgrænse for, hvor stor opkoncentrering, der bør anvendes ved denne løsning. Man kan risikere, at der må skiftes membran med 3-6 måneders mellemrum mod normalt 2-4 år. Det er en driftsudgift, der må medtages ved en total vurdering af metodens anvendelighed.



Figur 9 Lukket skyl med genvinding af udslæbte kromateringskemikalier.

11. Omvendt osmose (RO)

11.1. Praktiske anvendelsesområder

Nedenfor er listet de dokumenterede anvendelsesområder for omvendt osmose (reverse osmosis = RO) inden for metaloverfladebehandling og andre tungmetalforenende industrier.

- Opkoncentrering af nikkelskulle vand (vandcirkulation + kemikaliegenvinding)
- Afsaltning af kemisk rensset spildevand med vandcirkulation.

11.2. Nye anvendelsesområder

Omvendt osmose har mange potentielle anvendelsesmuligheder i forbindelse med recirkulation af skyllevand samt opkoncentrering og tilbageføring af udslæbte kemikalier fra procesbadene. Nogle fremtidige løsninger kunne være:

- Tilbageføring af kemikalier fra el-zinkbade, forchromningsbade og kobberbade
- Recirkulation af skyllevand med fotokemikalier
- Recirkulation af skyllevand fra tekstilfarvning.

11.3. Hvad er omvendt osmose?

Omvendt osmose er en filtreringsteknik, hvor man ved hjælp af en meget fin membran (0,001-0,0001 μ m) kan frafiltrere både ioner og opløste stoffer i vand. Membranen kan vælges med specificeret en pore størrelse. Det gælder for alle ioner, at de ikke kan tilbageholdes 100%. En vis del (1-6%) vil gå igennem membranen, og det afhænger såvel af molekylstørrelsen som af membranen. Ønskes en lav restkoncentration af ioner, kan det derfor være nødvendigt at anvende flere RO-anlæg i serie.

Membraner fremstilles i dag oftest af polyamid eller polysulfon, der kan arbejde i pH-området 2-12. Den filtrerede væske kaldes for permeatet, mens den tilbageholdte opkoncentrerede væske kaldes for koncentratet. I praksis opnås typisk et forhold mellem permeat- og koncentratmængden på 2:1 afhængig af saltkoncentration og membran.

En saltopløsning udøver et osmotisk tryk. Dette tryk skal overvindes, for at man fra en saltopløsning kan presse rent vand igennem en osmosemembran. Jo større saltkoncentrationen er, jo større osmotisk tryk skal overvindes for at få vand igennem membranen. I et RO-anlæg har man en højtrykspumpe, der kan give et nødvendigt tryk (20-60 bar). Fluxen (permeatflowet) vil typisk være 50-100 l/m²/h.

Omvendt osmose har først og fremmest vundet udbredelse ved fremstilling af drikkevand ud fra saltvand samt ved fremstilling af afsaltet vand.

11.4. Erfaringer, fordele og ulemper

I dag anvendes RO-anlæg i stort antal til fremstilling af afsaltet vand i industrien. Det kører uproblematisk og er i dag billigere i drift end ionbytnings, når der er behov for store mængder afsaltet vand. Som regel blødgøres råvandet først for at undgå kalkudfældninger i membranen.

Omvendt osmose har mange potentielle anvendelsesmuligheder inden for genvinding af kemikalier fra skyllevand ved metaloverfladebehandling og andre lignende processer. Derfor er det bemærkelsesværdigt, at der herhjemme er så få installationer. Forklaringen er nok, at omvendt osmose er en følsom proces, hvor der er stor risiko for, at noget kan gå galt. Hvis vi skal anvende omvendt osmose, skal anlægget kunne klare følgende krav:

- Membranen skal være kemisk modstandsdygtig over for de aktuelle kemikalier.
- Der må ikke udfældes kemiske forbindelser i membranen under opkoncentreringsprocessen.
- Den opkoncentrerede væske må ikke have for stort osmotisk tryk.
- Der må ikke være partikler i væsken, så membranen stopper til.

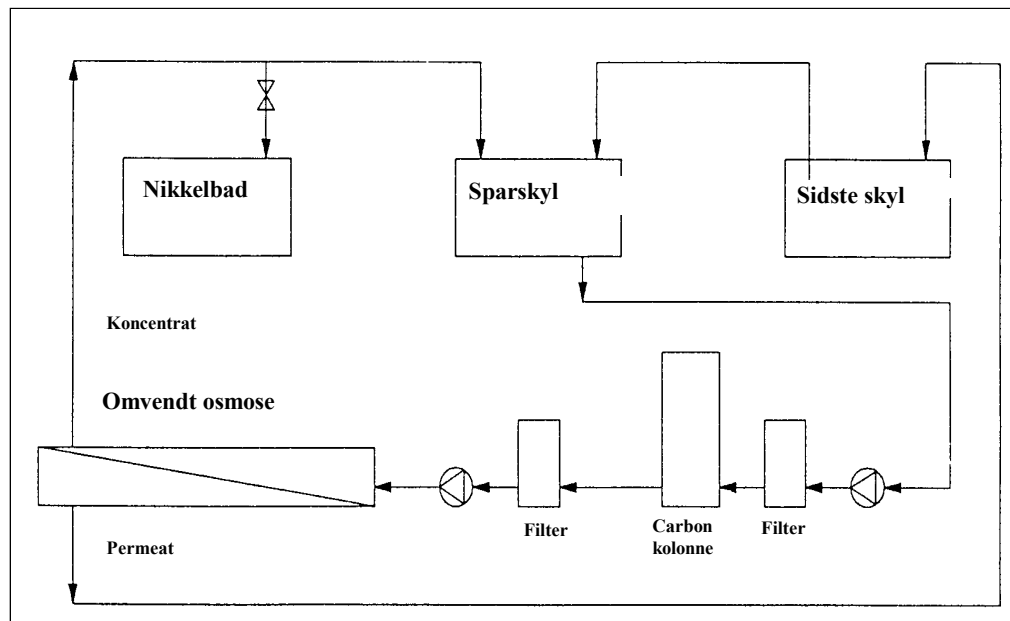
I praksis skal der være en effektiv forfiltrering før et RO-anlæg, men det er ikke nok til at forhindre tilstopning af membranen. Vandet vil kunne indeholde stoffer, der udfælder ved opkoncentrering, og dette må forhindres, hvis RO-anlægget skal fungere. Det kan f.eks. være udfældning af kalk, silikater eller tungmetalloxider. Løsningen kan eventuelt være en pH-justering til under 6, fjernelse af tungmetaller ved selektiv ionbytnings før RO eller dosering af kemikalier, der forhindrer udfældninger.

Visse procesbade er aggressive over for membraner. Det gælder f.eks. et chrombad, som ikke kan opkoncentreres med de membraner, der er på markedet i dag. De kan simpelt hen ikke tåle chromsyre.

Et cyanidisk zinkbad har så stort osmotisk tryk, at det ikke kan opkoncentreres med de gængse RO-anlæg. Derfor er metoden ikke anvendelig til genvinding af cyan-zinkbade, men den vil formentlig kunne anvendes på et surt zinkbad.

11.4.1. Genvinding af nikkelbad

Langt de fleste erfaringer er indhøstet ved opkoncentrering af kemikalier fra et nikkelbad. Badet består af nikkelsulfat, nikkelchlorid, borsyre og glansmidler. Alle disse komponenter kan tilbageholdes mere end 99%, og der er under normale forhold ingen tilstopningsproblemer med membranen. Et typisk genvindingssystem er vist på figuren.



Figur 10 Lukket skyllesystem efter nikkelbad med kemikaliegenvinding

Størstedelen af de udslæbte kemikalier fra nikkelbadet opsamles i sparskyllet, som løbende renses i et RO-anlæg. Permeatet bruges i det efterfølgende rindende skyl, hvorfra det løber videre til sparskyllet. Koncentratet bruges til opspædning af nikkelbadet til erstatning af fordamningstabt fra det varme bad (60°C). Overskydende koncentrat føres retur til sparskyllet.

Når man på den måde tilbagefører alle udslæbte kemikalier fra nikkelbadet vil man ofte få et problem med nikkelinholdet i badet. Erfaringen viser nemlig, at nikkelinholdet kan stige ud over den optimale værdi, selv om vi ikke tilsætter nye nikkelkemikalier. Det skyldes en stor opløselighed af nikkelanoder på grund af badets forholdsvis høje chloridindhold. Dette problem kan løses på flere måder.

I de fleste tilfælde kan man køre med lavere chloridindhold i badet, og det vil ofte være nok. En anden mulighed er at udfælde nikkel i en lille elektrolysecelle, der kører på en delstrøm af badet. En tredje mulighed er at kassere en mindre del af badet med passende mellemrum.

11.4.2. Afsaltning af kemisk rensset spildevand

Det er muligt at anvende kemisk rensset spildevand til skylleprocesser, hvor et højt saltindhold ikke spiller nogen afgørende rolle. Det vil f.eks. være ludkogerskyl, affedterskyl og bejdseskyl samt eventuelt dekaperingsskyl. I mange skylleprocesser kræves imidlertid vand med lavt saltindhold. Her er det muligt at afsalte vandet fra et kemisk rensanlæg ved hjælp af omvendt osmose, hvilket kan give betydelige vandbesparelser.

Såfremt en virksomhed både recirkulerer kemisk rensset vand og afsalter noget af det kemisk rensede vand ved omvendt osmose, vil saltindholdet efterhånden blive højt i det kemisk rensede vand, som recirkuleres. Et indhold af opløste salte på 10-30 g/l vil kunne forekomme. Kun vand i form af koncentrat fra RO-anlægget behøver at udledes til kloak.

Når det meget saltholdige vand skal renses i et RO-anlæg, vil det som regel ikke være nok med et enkelt RO-anlæg, da permeatet ikke kan blive rent nok. Det vil stadig indeholde 100-300 mg/l. Derfor vil endnu en afsaltning af permeatet i et andet RO-anlæg være påkrævet.

Før afsaltning i RO-anlægget skal det kemisk rensede vand filtreres effektivt. Her vil en mikrofiltrering være særlig velegnet, men også filtrering med et hydroanthrasitfilter vil ofte være tilstrækkeligt. Herefter skal vandet konditioneres, før det ledes ind i RO- anlægget. Det kan være en pH-justering til under 6 eventuelt kombineret med en selektiv ionbytning af tungmetallerne. I stedet for ionbytningen kan eventuelt anvendes en kemisk konditionering med kompleksdannere, der forhindrer tungmetallerne i at udfælde som hydroxider.

RO-løsningen kan også kombineres med ionbytning. RO-anlægget kan f.eks. bruges til afsaltning af vandet fra eluatafgiftningen, og permeatet kan direkte genbruges, eller det kan eventuelt finrenses i ionbytningsanlægget før genbrug. Det vil give en meget lav belastning af ionbytteren. På den måde kan man lave kombinerede RO-løsninger på eksisterende virksomheder, der har kemisk rensning og ionbytning.

12. Inddampning

12.1. Praktiske anvendelsesområder

Nedenfor er listet de dokumenterede anvendelsesområder for inddampning inden for metaloverfladebehandling og andre tungmetallforurenende processer:

- Opkoncentrering af skyllevand og tilbageføring til procesbad
- Inddampning af procesbad og tilbageføring af koncentreret skyllevand
- Inddampning af spildevand og aflevering som kemikalieaffald
- Opkoncentrering af flydende affald før bortskaffelse eller destruktion

12.2. Nye anvendelsesområder

På trods af stigende energipriser har inddampningsteknikken vundet stadig større udbredelse, fordi det er en vigtig opkoncentreringsteknik, der finder bred anvendelse i forbindelse med genvinding af kemikalier fra skyllevand. Det må forventes, at inddampning vil blive anvendt på flere områder, hvor det hidtil har været teknisk problematisk eller uøkonomisk. Inddampningsanlæg kan i dag laves med et meget lavt energiforbrug (50 Wh pr. kg vand), hvilket vil åbne vejen for helt nye anvendelsesområder.

12.3. Inddampningsmetoder

Ved inddampning af en vandig opløsning opvarmes væsken til kogepunktet, hvor vandet gradvis fordamper og bliver til vanddamp. Til fordampning af 1 kg vand ved 100°C anvendes 2300 kJ (0,64 kWh). Energien findes i vanddampen, og hvis ikke den genvindes ved at kondensere vanddampen, vil det være meget dyrt at fordampe større vandmængder.

Den mest almindelige inddamper til brug ved galvaniske processer er en atmosfærisk inddamper. Den fungerer ved, at væske og luft mødes i modstrøm i en zone, hvor der skabes en stor væskeoverflade og dermed en stor kontaktflade, hvilket fremmer fordampningen. Luften mættes med vanddamp ved den pågældende temperatur (20-30°C), hvorefter den udsendes til atmosfæren eventuelt via en dråbeudskiller. Denne type inddamper er normal billig i anskaffelse men dyr i drift. Den er ikke særlig energioekonomisk, med mindre man har overskudsvarme, der kan benyttes til fordampningen.

En vacuum inddamper har normalt betydelig lavere energiforbrug. Den er normalt forholdsvis dyr i anskaffelse. Væsken inddampes ved et lavere tryk. Vanddampen bortsuges med en vacuum pumpe og kan let kondenseres. Der skal altså ikke tilføres store mængder luft som ved den atmosfæriske inddamper. Det har en stor fordel, såfremt luften danner uønskede forbindelser med væsken.

En vacuum inddamper laves ofte med flere fordampningstrin, hvilket reducerer energiforbruget. Den kan også laves som en "tyndfilmfordamper", hvor væsken kondenseres på varmepladerne, så kondensationsvarmen udnyttes til opvarmning og fordampning.

En særlig variant af tyndfilmfordamperen er udviklet af et dansk firma. Den har roterende børster på varmepladen, hvilket dels styrer væskefilmens tykkelse og dels holder varmepladen fri for belægninger. Det er en robust inddamper med god varmeøkonomi (under 50Wh pr. liter fordampet vand), og den er velegnet til snavsede væsker.

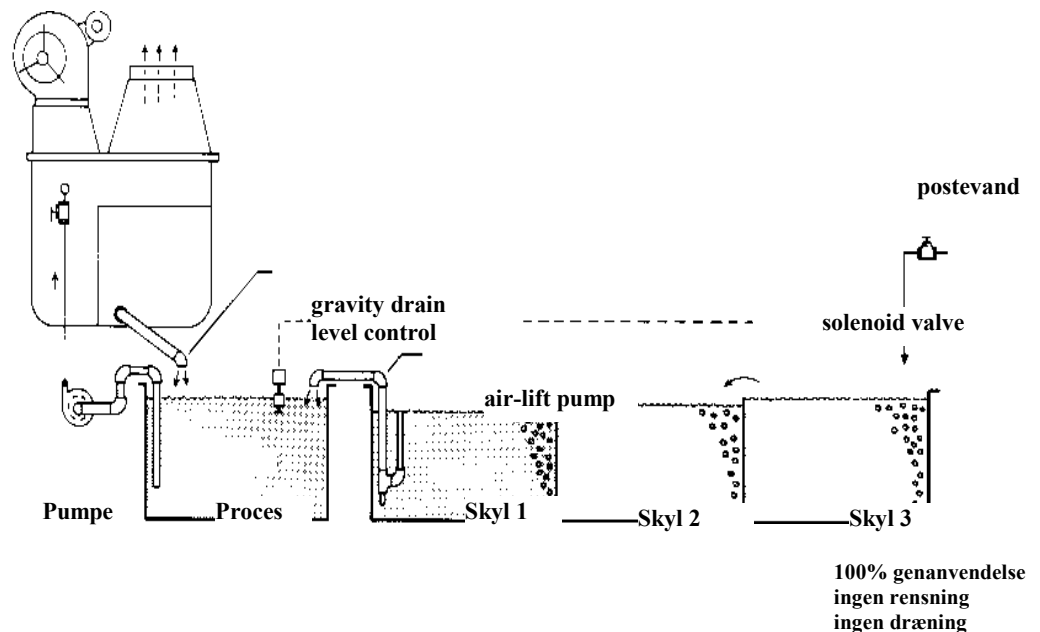
12.4. Erfaringer, fordele og ulemper

12.4.1. Inddampning af skyllevand og tilbageføring

Da inddampning bruger meget energi, skal en inddampningsløsning normalt altid kombineres med andre

opkoncentringsmetoder. Ønsker man at føre opkoncentreret skyllevand tilbage til et varmt procesbad som erstatning for fordampningstab, så vil der normalt kun være plads til nogle få liter pr. time. Fordampningen fra et nikkelbad ved 60°C er f.eks. 2-6 l/m²/h afhængig af luftbevægelsen over badoverfladen.

Skyllevandsmængden bør holdes så lavt som muligt. Det er normalt den billigste måde til opkoncentrering af de udslæbte badkemikalier. Anvendes flertrins modstrømskylning kan skyllevandsmængden holdes på et meget lavt niveau. Vandet kan så opkoncentreres yderligere ved inddampning, hvis der er behov. I visse tilfælde vil opkoncentrering ved omvendt osmose eventuelt være mere økonomisk. Disse inddampningsløsninger har været en del anvendt ved dekorationsforchromning og hårdforchromning.



Figur 11 Skyllevandet og overslæbet løber modsat gennem flere skyl til procesbadet. Det overskydende vand fjernes fra procesopløsningen i inddampningstanken. Varme til brug for inddampningen genbruges fra processen. ????? A level control and solenoid valve kan kontrollere vandet til 3. skyl. ??

12.4.2. Inddampning af procesbade og tilbageføring af skyllevand

En del procesbade kører ved stuetemperatur, hvor fordampningstabet er meget lille. Her er det urealistisk at opkoncentrere skyllevandet så meget, at det kan føres direkte tilbage til procesbadet. Det vil normalt kunne svare sig at inddampe selve procesbadet og føre det opkoncentrerede skyllevand tilbage i badet.

Inddampning af cyanidholdige zinkbade har stået øverst på ønskesedlen hos mange virksomheder, og det har også været forsøgt i praksis. Inddampningen bør foregå ved lav temperatur og uden luftkontakt for at undgå optagelse af luftens kuldioxid.

Derfor bør anvendes en vacuum inddamper til et cyan zinkbad, og systemet skal være forsynet med en udkrystallisationsenhed. På den måde kan man løbende fjerne det natriumcarbonat, der under alle omstændigheder dannes ved den elektrolytiske proces. Udfældning af natriumcarbonat i selve vacuum fordamperen bør undgås, da det giver driftsproblemer. Metoden har været anvendt i stor skala herhjemme, men den er senere opgivet.

Inddampning på selve procesbadet vil formentlig også kunne anvendes på et surt zinkbad og på et tinbad, men der foreligger ingen danske erfaringer med disse bade.

Generelt kan inddampning af bejdse- og ætsebade med tilbageføring af opkoncentreret skyllevand ikke stå alene. I disse bade akkumuleres metaller, og det er netop indholdet af disse metaller, der gør, at badene må kasseres med jævne mellemrum. Derfor skal et lukket tilbageføringssystem for bejdse- og ætsebade også indbefatte en proces, som løbende fjerner metallerne fra badene. I modsat fald, bliver man fortsat nødt til at kassere badene med mellemrum.

12.4.3 Inddampning af spildevand til kemikalieaffald:

Metoden praktiseres normalt kun, hvor man har små spildevandsmængder, fordi inddampning er en forholdsvis dyr metode. Det kan især være attraktivt at inddampe spildevand, hvis man på den måde helt kan slippe for at etablere et spildevandsrens anlæg. Det inddampede spildevand afleveres normalt til Kommunekemi eller til oparbejdning.

Den mest økonomiske løsning vil normalt altid starte med, at skylleprocesserne optimeres, så vandforbruget bliver passende lavt før inddampningen. I visse tilfælde kan skyllevandet opkoncentreres så meget, at inddampning ikke kan svare sig.

Her skal nævnes nogle typiske områder, hvor man benytter inddampning af skyllevand som en opkoncentreringsproces før aflevering som kemikalieaffald:

- Inddampning af ionbytningseluater
- Inddampning af sparskyl med fotokemikalier
- Inddampning af sparskyl efter galvaniske procesbade

12.4.3. Inddampning af procesbade til kemikalieaffald

En del procesbade og flydende affald indeholder så små kemikaliekoncentrationer, at de kan med fordel inddampes betydeligt, før de afleveres som kemikalieaffald. På den måde vil virksomhederne normalt kunne spare en hel del. Der bliver herved mindre affald at transportere bort og betale afgift for. Det reducerer dog ikke den forureningsmængde, som virksomheden skaffer sig af med, og det er derfor tvivlsomt, om man kan kalder metoden for renere teknologi.

I visse tilfælde vil inddampningen også være en fordel, hvis man efterfølgende skal destruere de forurenende stoffer ved en intern renseproces.

Metoden kan f.eks. anvendes til:

- Chromateringsbade
- Fotografiske bade
- Affedterbade
- Dekaperingsbade

13. Kemiske metoder

13.1. Praktiske anvendelsesområder

Nedenfor er listet nogle dokumenterede anvendelsesområder for en række kemiske metoder inden for metaloverfladebehandling og andre tungmetalforurenende processer.

- Selektiv kemisk fældning af tungmetaller i spildevand (til genvinding)
- Rensning og genvinding af flusbade med brinperoxid og ammoniak
- Forlængelse af levetiden for anodiseringsbad med kemiske additiver
- Udfældning og oparbejdning af EDTA fra kemisk kobberbad
- Fotokemisk oxidation af cyanid og organiske stoffer

13.2. Nye anvendelsesområder

De kemiske metoder har i flere år stået i skyggen af de mange nye apparat-metoder, der kommer frem. Kemien byder dog på et utal af muligheder for at isolere og separere forskellige tungmetaller. Man kan udnytte syre-base opløselighed, redoxprocesser, sulfidfældning og kompleks-dannelse. Det åbner et væld af nye muligheder.

I Rusland har man udviklet nye kemiske separationsmetoder, der gør det muligt at behandle blandet metalhydroxid, så man kan separere og udvinde rene metaller eller kemikalier. Også forskellige bejdse- og ætsebade kan regenereres på denne måde, så metallerne kan udtrækkes og oparbejdes.

13.3. Lidt om de kemiske muligheder

Ser vi på tungmetallernes kemi, så har vi mange strenge at spille på, når vi ønsker at separere metallerne.

Alle tungmetaller kan udfældes som hydroxider, men de forskellige metaller udfælder ikke alle ved samme pH-værdi. F.eks. udfælder jern+3 (ferri) som ferrihydroxid ved pH = 3-14, mens nikkel udfælder som nikkelfydroxid ved pH = 9-14 og zink ved pH = 8,5-11. Generelt udfældes alle tungmetaller godt ved pH = 9-10, hvilket normalt benyttes ved kemisk rensning af tungmetalholdigt spildevand.

Mange tungmetaller kan også udfældes som andre tungtopløselige forbindelser. Udfældning med sulfater, carbonater, phosphater, sulfider, carbamater og merkaptaner er nogle af de mange muligheder, der er for at lave en selektiv udfældning og på den måde for isoleret enkelte metaller.

Visse metaller (Fe, Cr, Mn, Sn, Cu) kan optræde i flere iltningstrin, hvilket kan undertiden udnyttes. Ferro udfælder ikke som hydroxid ved pH = 4, men oxideres ferro til ferri udfældes ferrihydroxid. Chrom+3 vil være udfældet som chromhydroxid ved pH over 6,5. Oxideres chrom+3 til chromat (chrom+6) går chrom i opløsning. Ædle metaller som kobber og sølv kan med visse kraftige reduktionsmidler udreduceres som rent metal fra en vandig opløsning.

Visse kompleksdannere laver metalkomplekser med nogle metaller men ikke med andre. Ammoniak danner f.eks. stærke komplekser med sølv, kobber og nikkel men noget svagere komplekser med zink og cadmium. En række andre kompleksdannere som EDTA, NTA, gluconsyre, vinsyre, oxalsyre og citronsyre danner metalkomplekser af varierende styrke med de forskellige metaller, og det kan i visse tilfælde udnyttes.

13.4. Erfaringer, fordele og ulemper

13.4.1. Fældning og genvinding

Det er muligt at genanvende visse metaller i de respektive procesbade efter kemisk fældning. I andre tilfælde kan udfældede metaller oparbejdes ved elektrolyse efter opløsning i syre.

Zinkhydroxid kan f.eks. føres direkte tilbage i et alkalisk zinkbad og genanvendes i processen. På grund af det begrænsede fordampningstab i alkaliske bade, bør zinkhydroxid opkoncentreres ved afvandning først.

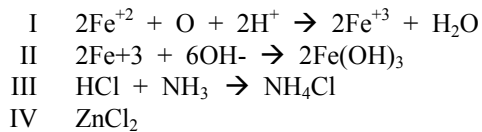
Nikkelhydroxid kan derimod ikke føres direkte tilbage i et nikkelbad. Det skal først opløses i svovlsyre. I mange tilfælde vil nikkelkoncentrationen i et nikkelbad med tilbageføring dog stige uacceptabelt meget på grund af den store anodeopløselighed. Derfor kan denne tilbageføringsløsning ikke altid anvendes. I så fald kan man udvinde nikkel ved elektrolyse fra den svovlsure nikkelopløsning. Her har man ikke problemet med chlorudvikling, som man ellers har ved elektrolyse på et sparskyl.

Kobberhydroxid kan opløses i svovlsyre, og kobber kan udvindes ved elektrolyse fra den svovlsyreholdige opløsning. Systemet er f.eks. velegnet ved kobberætsevæske med oxidationsmidler eller chlorid.

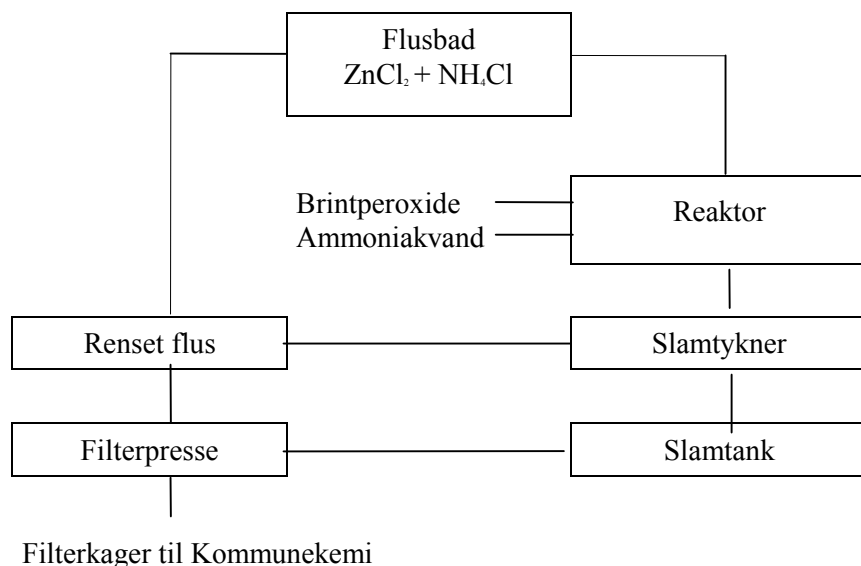
13.4.2. Regenerering af flusbade

Ved varmförzinkning dyppes emnerne i et flusbad bestående af zinkchlorid (ca. 200- 350 g/l) og ammoniumchlorid (150-300 g/l) før de dyppes i smeltet zink, hvor der pålægges et lag metallisk zink. Flusbadet forurenes løbende med overslæbt bejdse (ferrochlorid, zinkchlorid og saltsyre) fra bejdsebadet, og herved tilføres en uønsket jernforurening samt en syreforurening til flusbadet.

Flusbadet kan renses ved tilsætning af brintperoxid (iltningmiddel) og ammoniakvand. Herved iltes ferro til ferri (I), som udfælder ved pH = 4-5 (II), som er flusbadets normale pH-værdi. pH-værdien holdes på den ønskede værdi ved dosering af ammoniakvand, hvorved saltsyren omdannes til ammoniumchlorid (III), som er en bestanddel af flusbadet. Endvidere indholder bejdsebadet normalt også en del zinkchlorid, og det overslæbte zinkchlorid kan direkte anvendes i flusbadet (IV).



Ved den kemiske regenererings proces får man således tilført hovedparten af de flusbadskemikalier, der skal anvendes i flusbadet. Hvis der mangler at tilføres lidt zinkchlorid, kan zinkchlorid doseres direkte, eller man kan dosere lidt "aftrækssyre" (brugt saltsyre med 200-300 gZn/l og 100 gFe/l) til den væske, som skal oprenses. En typisk systemløsning fremgår af efterfølgende figur.



Figur 12

13.4.3. Længere levetid for anodiseringsbade

Dicoma-E er en miljøvenlig anodiseringsproces, hvor man ved hjælp af et additiv til anodiseringsbadet kan køre med et højere aluminiumsindhold i et svovlsyre anodiseringsbad end normalt. Med denne proces er strømforbruget 30% lavere end for et traditionel svovlsyre anodiseringsbad, og man kan køre op til 24°C, hvilket betyder mindre kølebehov (20% besparelse). Ifølge leverandøren (DICO Galvanotechnik i Tyskland) opnås endvidere en mere ensartet lagtykkelsesfordeling på store emner, og overfladekvaliteten er lige så god som normal.

Det optimale strømudbytte opnås ved et aluminiumindhold på 16-18 g/l, men badet kan ifølge leverandøren køres i det uendelige uden udskiftning, idet aluminiumindholdet stabiliserer sig på 25-30 g/l. Ved denne værdi kører badet stadig udmærket, men strømudbyttet er lidt lavere end normalt.

13.4.4. Genvinding af EDTA

Kemiske kobberbade indeholder store mængder EDTA. Ved fremstilling af printplader er der behov for at kassere store mængder kemisk kobberbad samt eventuelt også sparskyl.

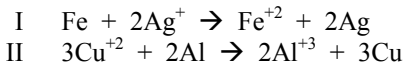
Det er muligt at udfælde et rent EDTA produkt fra disse koncentrerede opløsninger. Først fjernes kobber ved en kemisk udreduktion med formalin. Dette findes allerede i badet, men der må tilsættes mere for at opnå det korrekte forhold mellem natriumhydroxid og formalin (1,5). Kobberet kan f.eks. udreduceres på sandkorn eller aktiv kul ned til et restindhold på 1 mg/l.

Herefter justeres pH til ca. 2, hvorved EDTA udfælder ved reaktion over nogle timer. Praktiske erfaringer viser, at man kan komme fra 25-35 g/l ned på 50-500 mg/l. Det udfældede EDTA kan sedimenteres eller frafiltreres, og der kan opnås en renhed på mindst 99%. Det udvundne EDTA kan genanvendes til passende formål, og man undgår på den måde udledning af et meget miljøbelastende stof til omgivelserne.

13.4.5. Kemisk udreduktion af kobber og sølv

De mest elektronegative metaller (ædle) kobber, sølv og guld har stor tilbøjelighed til at overgå fra ionform til metalform. Derfor er det muligt at få de fri metaller udfældet fra en opløsning med passende stærke reduktionsmidler.

Sølv kan udfældes fra en sølvopløsning (f.eks. thiosulfatkompleks) ved kontakt med ståluld, hvorved jern går i opløsning (I). Kobber kan udfældes fra ætsevæsker og komplekse opløsninger ved kontakt med aluminiumsspåner, hvorved aluminium går i opløsning (II).



Kobber kan udreduceres som metallisk kobber fra en opløsning med kobberioner og kobberkomplekser ved hjælp natriumdithionit i sur opløsning. Metoden kan i praksis anvendes til rensning af printspildevand med kobberkomplekser. Metoden er dyrere og mere besværlig end en traditionel hydroxidfældning, og den bør derfor kun bruges, hvor den normale proces ikke er mulig. Metoden har dog den fordel, at der dannes mindre slam end ved hydroxidfældningen, og der er mulighed for genanvendelse af kobberet efter omsmelting.

13.4.6. Fotokemisk oxidation

Brintperoxid og ozon kan aktiveres med UV lys og danne hydroxylradikaler, som er i stand til at ilte næsten alle organiske stoffer til vand og kuldioxid. Også fri og kompleksbundet cyanid kan oxideres. Metoden er en særdeles miljøvenlig rensemetode, da den ikke giver anledning til affald, og den giver heller ikke giftige restprodukter (f.eks. AOX-forbindelser), som dannes ved oxidation med chlor.

Metoden kan i praksis anvendes til:

- Fjernelse af organisk opløsningsmidler fra spildevand og grundvand
- Oxidation af cyanid i spildevand (metoden kan destruere alle cyanidkomplekser)
- Oxidation af organiske kompleksdannere, hvorefter tungmetaller let kan udfældes som hydroxider

14. Udkrystallisering

14.1. Praktiske anvendelsesområder

Nedenfor er listet de dokumenterede anvendelsesområder for udkrystallisering inden for metaloverfladebehandling:

- Regenerering af svovlsyrebejdesebad ved udkrystallisation af jernsulfat
- Regenerering af svovlsyreætsebad ved udkrystallisation af kobbersulfat
- Fjernelse af carbonat fra cyanidbade ved udkrystallisering
- Regenerering af rustfri stålbejdse ved udkrystallisering af jernfluorid

14.2. Nye anvendelsesområder

Udkrystallisering er en klassisk kemisk enhedsoperation, som kan have en række fremtidige anvendelsesmuligheder. Her skal nævnes nogle idéer, hvoraf kun enkelte har været prøvet eller undersøgt:

- Rensning og genbrug af NaOH ætsebade til aluminium
- Regenerering af saltsyre bejdsebade

14.3. Udkrystalliseringsteknik

Metalioner kan udfældes som metalsalte fra en opløsning, når saltets opløselighedsprodukt overskrides. Opløseligheden er afhængig af temperaturen - jo højere temperatur, jo mere salt kan holdes i opløsning. Ved udkrystallisering vil man normalt sænke temperaturen så meget, at en del af saltet udskilles som krystaller. Metoden er derfor først og fremmest velegnet til salte med forholdsvis begrænset opløselighed i vand.

Metalchlorider er generelt lettere opløselige end sulfater, og derfor vil de fleste praktiske anvendelser dreje sig om udkrystallisering af metalsulfater eller andre metalsalte med begrænset opløselighed. Dette princip udnyttes f.eks. ved udkrystallisering af jern fra en saltsyrebejdse ved tilsætning af svovlsyre. Metoden kræver, at man anvender en blandingsbejdse af saltsyre og svovlsyre, hvilket er teknisk muligt, da denne blanding har de fleste af saltsyrebejdseens fordele. Metoden har været problematisk at færdigudvikle, og den anvendes ikke i Danmark.

Ser vi på et ætsebad med svovlsyre og brintperoxid, kan de forskellige faktorerers indflydelse belyses. Et sådant ætsebad indeholder typisk 20% svovlsyre og 35 g kobber pr. liter. Arbejdtemperaturen kan være 45°C. Sænkes temperaturen i dette bad f.eks. til 10°C, kan der kun være 12 g/l kobber i opløsning. Man kan altså ved nedkøling fjerne 23 g/l. Hvis svovlsyreindholdet er højere, kan der være endnu mindre kobber opløst.

Selve krystaldannelsen har stor betydning for processens effektivitet. Også kølesystemet og afvandingsystemet for krystallerne har afgørende betydning for effektiviteten.

14.4. Erfaringer, fordele og ulemper

Ved udkrystalliseringen fjerner man ikke alene metallerne fra opløsningen, men man fjerner også syreresten, og det kan være en ulempe. I et bejdse- eller ætsebad ville det ideelle være, at man kun fjerner metalforureningen samtidig med, at syreresten laves om til den oprindelige syre. Det er dog ikke muligt, når procesbade regenereres ved udkrystallisering. Derfor må vi tilføre ny syre i takt med, at metalsaltet fjernes.

Situationen er lidt anderledes i de cyanidholdige procesbade, hvor vi skal fjerne carbonat ved udkrystallisering. Her er det syreresten, vi ønsker at fjerne, og med den fjernes også natrium. Her er det natriumhydroxid, der skal tilsættes badet, når vi udkrystalliserer natriumcarbonat.

Svovlsyrebejdse

Svovlsyre har fra gammel tid været den foretrukne syre til bejdsning af stål. I dag anvendes oftest saltsyre til bejdsning af stål. Svovlsyre anvendes typisk i en 10-20% opløsning. Badet er ofte opvarmet (max. 60°C) for at opnå hurtigere bejdsning. Syren anvendes til opløsning af rust og glødeskaller, men også selve ståloverfladen angribes. Efterhånden kommer den til at indeholde en del opløst jern (ferro). Der suppleres jævnligt med ny svovlsyre for at holde en passende syrestyrke. Når jernkoncentrationen er kommet op på 80-100 g/l, må syren kasseres.

Når syren kasseres, indeholder den stadigvæk en hel del fri svovlsyre, og denne syre kan genvindes ved udkrystallisation af jernsulfat. Samtidig kan den udvundne jernsulfat udnyttes. I praksis nedkøles svovlsyren til 0-5°C, hvor det meste jern udkrystalliserer som ferrosulfat heptahydrat. Varmepumpe og varmeveksler sørger for et lavt energiforbrug. Metoden anvendes som regel til løbende rensning af et bejdsebad.

En anden metode er baseret på udkrystallisering af ferrosulfat monohydrat. Denne forbindelse dannes først over 65°C, og metoden kræver her opvarmning, fordampning og kondensation.

Kobberætsebad

Svovlsyre + brintperoxid er en hyppig anvendt ætseopløsning inden for printindustrien. Badet anvendes også i stigende grad til erstatning af salpetersyre til gelbbrænding.

Normalt må ætsebadet kasseres, når kobberindholdet kommer op på ca. 40-50 g/l. Det er muligt at fjerne kobber løbende ved udkrystallisering. Væsken nedkøles til 10-15°C i en krystalliseringsstank, hvor der tilsættes ny svovlsyre. Herefter udskilles kobbersulfat pentahydrat, som fjernes via en transportsnegl, hvorefter krystallerne afdrænes.

Cyanidbade

I cyanidholdige galvaniske bade dannes der løbende carbonat i forbindelse med en anodisk oxidation af cyanid. Når carbonatindholdet kommer op over 60 g/l bliver badet mærkbart dårligere, og det må kasseres eller renses for carbonat.

Ved nedkøling af badet til 0-5°C kan en stor del af carbonaten udfældes som natriumcarbonat med 10 krystalvand. På større anlæg kan det være nødvendigt at indføre kontinuerte udkrystallisationsanlæg. På mindre anlæg kan man nedkøle badene enkeltvis og tage dem i brug igen, når krystallerne er fjernet.

Metoden er almindeligt brugt på de fleste galvaniske virksomheder, hvor den simpleste løsning er at sætte badet udendørs i frostvejr om vinteren.

Rustfri bejdse

Til bejdsning af rustfri stål anvendes ofte en blanding af salpetersyre og flussyre. Badet kommer efterhånden til at indeholde så store mængder jern, chrom og nikkel, at det må kasseres.

Badet kan delvis regenereres ved nedkøling, hvorved man får udkrystalliseret fluorider af jern, chrom og nikkel. Efter fraseparering af krystallerne kan badet genbruges, og man kan på den måde genvinde ca. 90% af salpetersyren og ca. 55% af flussyren.

15. Aktiv kulfiltrering

15.1. Praktiske anvendelsesområder

Nedenfor er listet dokumenterede anvendelsesområder for aktiv kulfiltrering inden for metaloverfladebehandling og andre tungmetalforurenende processer.

- Fjernelse af glansmidler og tensider fra skyllevand før ionbytning
- Fjernelse af nedbrudte glansmidler i galvaniske bade
- Fjernelse af organiske opløsningsmidler fra spildevand og grundvand

15.2. Nye anvendelsesområder

Undersøgelser viser, at visse organiske metalkomplekser kan fjernes ved en aktiv kulfiltrering. Metoden er endnu ikke dokumenteret tilstrækkeligt, og den har derfor ikke vundet praktisk udbredelse. Visse andre tungmetalforbindelser kan sandsynligvis også fjernes med aktiv kul, men dette er heller ikke undersøgt tilbundsående. Dette er to spændende potentielle anvendelser i fremtiden.

15.3. Hvad er aktiv kul?

Aktiv kul er et adsorptionsmiddel, som kan binde upolære molekyler. Aktiv kul har en meget stor indre overflade (300-3000 m²/g), og ved fremstillingsprocessen kan man få de ønskede specifikationer. En overflade på ca. 1000 m²/g er meget almindelig, hvilket svarer til en porestørrelse på 0,003-0,015 µm. Det er den store overflade, der giver aktiv kul en enorm kapacitet til at binde upolære molekyler. Aktiv kul vil typisk kunne optage en mængde trichlorethylen på 8% af sin egen vægt.

Kuloverfladen bliver ofte svagt polær på grund af en autooxidation, hvorved dannes forskellige kuloxidkomplekser. Det betyder, at aktiv kul i praksis også kan fjerne svagt polære molekyler, hvilket giver et bredere anvendelsesområde. Den nævnte autooxidation er også årsagen til, at f.eks. brintperoxid spaltes til vand og ilt ved passage af aktiv kul, og det kan udnyttes i visse situationer.

Ved fremstillingsprocessen kan man få ændret egenskaberne i aktiv kul, så adsorptionsevnen bliver mere specifik og selektiv. Dette kan opnås ved iltning og imprægnering af overfladen.

Den mest almindelige er at anvende aktiv kul i kolonner. Kun her får man den fulde udnyttelse af kullenes renseevne. I starten mættes kolonnens øverste lag med polære molekyler. Derfor bliver renseeffektiviteten meget stor, når der er mindre og mindre forurening i den væske, der løber igennem kolonnen. I den nederste del af kolonnen er kullene næste rene, og der er derfor meget stor affinitet til upolære molekyler. Man opnår en meget lav restkoncentration i den rensede væske.

15.4. Erfaringer, fordele og ulemper

15.4.1. Forfiltrering ved ionbytning

Ved recirkulation af skyllevand over et ionbytningsanlæg er det nødvendigt at fjerne organiske glansmidler og tensider, da disse stoffer ikke tilbageholdes i ionbytteren. Ellers vil der ske en akkumulering af disse stoffer i vandet, hvilket vil give urent vand og skumningsproblemer.

Derfor vil der i disse tilfælde altid indsættes et aktiv kulfilter foran ionbytningsanlægget. Kullene må udskiftes med passende mellemrum, når de er mættede, hvilket afhænger af den udslebte mængde glansmidler og tensider samt størrelsen af kulfilteret.

15.4.2. Rensning af galvaniske bade

Nedbrudte glansmidler kan give problemer i visse galvaniske bade, og det kan nedsætte badets levetid. Problemet kan normalt løses med en effektivt filtrering med aktiv kul. Ved denne filtrering fjernes kun de nedbrudte glansmidler.

Aktiv kulrensning anvendes først og fremmest på nikkelbade, men også de varme sure zinkbade bør lejlighedsvis renses med aktiv kul for at fjerne nedbrudte glansmidler. Den mest anvendte metode er, at badet renses batchvis. Rensningen foregår ved ca. 60°C, hvor der tilsættes en passende mængde aktiv kul (5 g/l) under omrøring. Herefter frasepareres kullene. Rensningen kan også foregå ved pumpning gennem kulpræparerede filtre, men denne metode er mindre effektiv.

Ved nikkelbade kan kulrensningen eventuelt kombineres ved en rensning med brintperoxid eller kamliumpermanganat. Disse iltningsmidler tilsættes for at ilte jern(II) til jern(III), som herefter udfældes som ferrihydroxid ved pH = ca. 5.

15.4.3. Fjernelse af organiske opløsningsmidler

Mange organiske opløsningsmidler - f.eks. chlorerede opløsningsmidler - kan fjernes fra vand ved rensning med aktiv kul. Metoden kan ikke ligefrem kaldes for renere teknologi, men det kan være en nødvendighed for at lave andre renere teknologi løsninger.

Aktiv kul kan f.eks. anvendes i forbindelse med rensning eller genbrug af spildevand og forurenede grundvand. Anvendes en kolonne med aktiv kul til fjernelse af chlorerede opløsningsmidler, kan vandet renses ned til under 5 µg/l for de enkelte stoffer.

16. Dialyse og elektrodialyse

16.1. Praktiske anvendelsesområder

Nedenfor er listet dokumenterede anvendelsesområder for dialyse og elektrodialyse inden for metaloverfladebehandling og andre tungmetalforurenende processer.

- Genvinding af syre fra brugte bejdsebade ved dialyse
- Genvinding af metaller (opkoncentrering) fra skyllevand ved elektrodialyse
- Regenerering af procesbade ved elektrodialyse

16.2. Nye anvendelsesområder

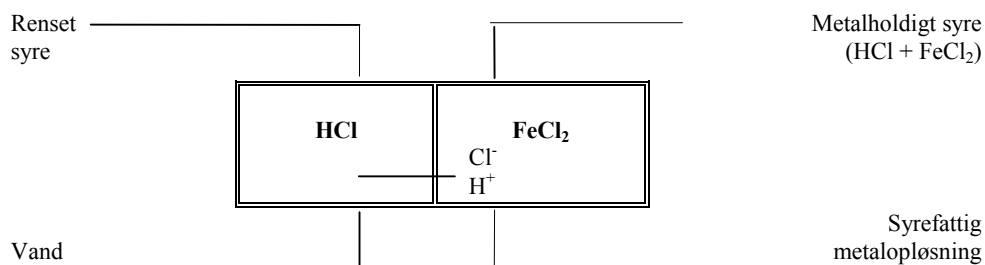
Der er utvivlsomt store perspektiver i disse nye processer, som til dato kun har vundet meget begrænset udbredelse inden for dette felt. Det er en opkoncentrings- og rensemetode, der principielt kan anvendes på alle uorganiske saltopløsninger.

16.3. Hvad er dialyse og elektrodialyse?

Det er membranprocesser, hvor man udnytter ionernes forskellige ladning. Membranerne kan være anionmembraner, der kun tillader passage af anioner, eller det kan være kationmembraner, der kun tillader passage af kationer. Ved dialyse bestemmes ionernes vandringshastighed af diffusionen - dvs. koncentrationsforskellen over membranen. Ved elektrodialyse bestemmes ionernes vandringshastighed af et elektrisk felt, idet kationer tiltrækkes af katoden (-), og anioner tiltrækkes af anoden (+).

Princippet for dialyse er vist på fig. 13, hvor en brugt saltsyrebejdse renses. Cellen er opdelt i to kamre af en selektiv membran, der kun tillader passage af anioner og brintioner. I venstre kammer tilsættes rent vand, og i højre kammer tilsættes brugt saltsyrebejdse, der indeholder store mængder ferrochlorid.

Diffusionskræfter trækker chloridioner og brintioner ind i venstre kammer, hvor man efterhånden får en rent saltsyreopløsning. Den væske, der forlader højre kammer indeholder stadigvæk den samme jernmængde, men syreindholdet er blevet kraftig reduceret. Metoden kan derfor anvendes til at rense og genvinde en brugt saltsyrebejdse.

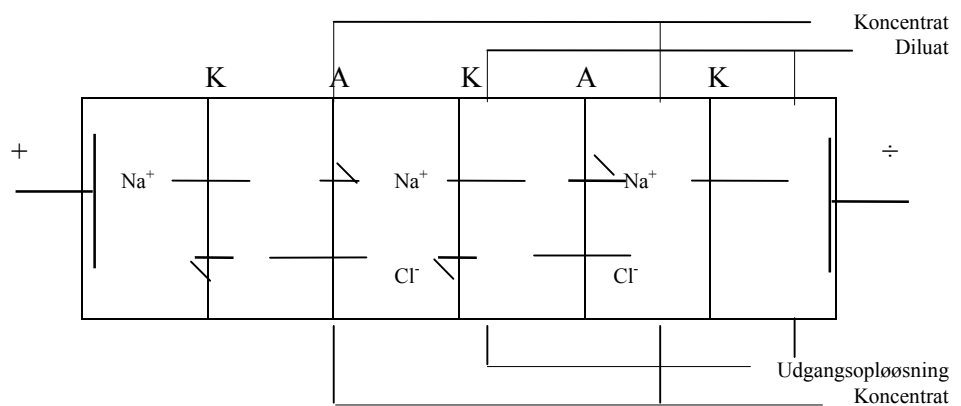


Figur 13 Princip for rensning af brugt saltsyrebejdse ved dialyse

Princippet for dialyse er vist på fig. 14, hvor rensning af en NaCl-opløsning er vist i en flerkammercelle. I hver ende af cellen er anbragt henholdsvis en katode (-) og en anode (+). Udgangsløsningen tilføres i to af kamrene. Fra disse kamre vandrer natriumioner og chloridioner efterhånden over i hver sit nabokammer. Den NaCl-fri opløsning, der forlader cellen, kaldes for diluat. Der dannes en koncentreret NaCl-opløsning (koncentrat) i de to kamre, hvor natriumioner og chloridioner opsamles. Ved anoden dannes brintioner og ved katoden dannes hydroxylioner.

Metoden kan anvendes til opkoncentrering af salte. Det kan f.eks. være opkoncentrering af metalsalte fra spildevand eller sparskyl med henblik på tilbageføring til procesbadet eller oparbejdning.

Anvendes celler med kun 1 membran, vil man ved hjælp af en kationmembran kunne opkoncentrere og isolere kationer (f.eks. tungmetaller), mens man ved hjælp af en anionmembran vil kunne opkoncentrere og isolere anioner. Det giver en række spændende muligheder for rensning, genvinding og oparbejdning.



Figur 14 Princip for rensning af en NaCl-opløsning ved elektrodialyse

16.4. Erfaringer, fordele og ulemper

Dialysen kan først og fremmest anvendes til syregenvinding fra brugte bejdsebade og ætseopløsninger. Et fuldskala anlæg består af et stort antal meget tynde dialysekamre. Anlægget er ofte indrettet således, at der opnås en gradvis opkoncentrering af den rene syre, som møder de brugte bejdsebad i modstrøm for at få størst mulig syregenvinding. I praksis opnås typisk 80-85% syregenvinding ved dialyse.

De specifikke anvendelsesområder er:

- Genvinding af flussyre og salpetersyre fra rustfri stålbejdning
- Genvinding af svovlsyre/salpetersyre eller svovlsyre/saltsyre fra bejdning af ikke-jernmetaller
- Genvinding af saltsyre og svovlsyre fra bejdning af stål
- Genvinding af svovlsyre fra anodiseringsbade

Metoden er forholdsvis billig sammenlignet med de store bortsaffelseskostninger, der er ved aflevering af de kasserede bejdsebade til Kommunekemi. Der spares endvidere syre, og

der opnås en hurtigere og mere ensartet bejdsning, hvis bejdsbadet regenereres løbende og dermed holdes på en konstant sammensætning.

Elektrodialyse har først og fremmest vundet anvendelse ved afsaltning af vand - f.eks. afsaltning af havvand og fjernelse af nitrat fra drikkevand. Inden for metaloverfladebehandling er der i dag følgende aktuelle anvendelsesområder:

- Opkoncentrering og tilbageføring af metaller fra skyllevand og sparskyl
- Oprensning og regenerering af phosphateringsbade
- Opkoncentrering af koncentratet fra omvendt osmose
- Recirkulation af vand og salt (nitrit/nitrat) ved hærkning

En af de store fordele ved metoden er, at man kan opnå en meget høj opkoncentreringsgrad. Metoden har endvidere meget lave driftsomkostninger, et højt strømudbytte, intet kemikalieforbrug, lav driftstryk, lang membranlevetid og fuldautomatisk drift.

Filnavn: Bilag 1.doc
Bibliotek: X:\NYEPUBLIKATIONER01072000\Decentral opsamling af galvanisk
affald med.zip
Skabelon: C:\Programmer\Microsoft Office\Skabeloner\Normal.dot
Titel: Cleaner Technology
Emne:
Forfatter: Vibeke
Nøgleord:
Kommentarer:
Oprettelsesdato: 02-05-00 10:27
Versionsnummer: 2
Senest gemt: 02-05-00 10:27
Senest gemt af: Ernst & Young
Redigeringstid: 3 minutter
Senest udskrevet: 21-09-00 15:27
Ved seneste fulde udskrift
Sider: 67
Ord: 20.674 (ca.)
Tegn: 117.844 (ca.)

Filnavn: final-rep.doc
Bibliotek: X:\NYEPUBLIKATIONER01072000\Decentral opsamling af galvanisk affald
med.zip
Skabelon: C:\WINDOWS\TEMP\a4.dot
Titel: Indhold
Emne:
Forfatter: Ernst & Young
Nøgleord:
Kommentarer:
Oprettelsesdato: 17-04-00 15:33
Versionsnummer: 69
Senest gemt: 18-04-00 11:54
Senest gemt af: Ernst & Young
Redigeringstid: 250 minutter
Senest udskrevet: 21-09-00 15:25
Ved seneste fulde udskrift
Sider: 46
Ord: 18.488 (ca.)
Tegn: 105.386 (ca.)