

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Referentienummer 91-418
Dossiernummer 112322-22358
Datum december 1991
NP

Auteur
Ing. W.G.J.M. van Tongeren

Met medewerking van
G.J. de Vlieger, VOM
J.W. du Mortier, VOM
Ir. H.J. Luggenhorst, TNO Milieu en Energie
Ir. J. Koene, TNO Milieu en Energie

Trefwoorden
– galvanische industrie
– zink(hydroxide)slib
– hergebruik
– preventie

Bestemd voor
Ministerie van VROM,
Directie Afvalstoffen

Samenvatting

Een onderzoek is uitgevoerd naar de mogelijkheden om zink(mono)slib, afkomstig van de galvanische industrie, als grondstof te hergebruiken bij de bereiding van zink en zinkoxide en op deze wijze de problematiek van de zinkbevattende slibben te verminderen.

Tijdens het onderzoek bleek dat via deze route slechts een deel van dit slib kan worden afgezet. Daarom is ook aandacht besteed aan verbetering van de slibkwaliteit ten behoeve van het hergebruik, aan het voorkomen van slib en aan de centrale verwerking van zinkhoudend slib.

Het huidige aanbod van zinkslibben is moeilijk vast te stellen.

Slechts weinig zinkbevattend slib wordt als "monoslib" afgevoerd, in de meeste gevallen is er sprake van een mengslib met meerdere metalen.

Het zinkgehalte van de meeste slibben is laag: slechts een tiende deel van de zinkbevattende slibben bevat meer dan 5% zink.

De totale hoeveelheid puur zink dat via het slib van de galvanische bedrijven wordt afgevoerd, bedraagt naar schatting 100 tot 200 ton.

Er zijn twee bedrijven in Nederland die bereid zijn onder bepaalde condities zinkmonoslib als grondstof bij het productieproces te willen inzetten. Dit zijn Budelco en Zinkwit.

Van het huidige aangeboden slib uit de galvanische industrie blijkt echter geen enkele partij aan de eisen van Budelco en slechts enkele partijen aan de (minder strenge) eisen van Zinkwit te voldoen.

De belangrijkste knelpunten zijn het te lage zinkgehalte en het te hoge gehalte ijzer en – voor Budelco – ook het hoge chloridegehalte. De concentraties van een aantal andere elementen, zoals chroom, silicium, calcium en zwavel zijn in enkele gevallen te hoog.

Door het afvalwater van de verzinkstap gescheiden te zuiveren van het resterende afvalwater (deelstroomzuivering) kan maximaal 40% van de totale zinkemissie van een verzinkreeks als monoslib worden afgescheiden en worden hergebruikt. Andere methoden om de slibkwaliteit te verbeteren, zoals uitwassen van het slib of selectieve verwijdering van zware metalen of ijzer lijken op deze schaal niet haalbaar.

Alternatieven voor het verminderen van de problematiek van de zinkslibben zijn preventie, intern hergebruik en centrale verwerking.

Preventie kan ondermeer worden uitgevoerd via good-housekeeping en met behulp van electrolyse op het spaarbad.

Intern hergebruik van zinkmonoslib, afkomstig van de deelstroomzuivering van spaar- en spoelbaden van het verzinken lijkt mogelijk.

Er is een aantal verwerkingsmethodes ontwikkeld voor grote zinkhoudende afvalstromen. Gezamenlijke verwerking van zinkslib met deze stromen lijkt mogelijk. Er is momenteel geen grootschalig verwerkingssysteem voor zinkhoudende afvalstoffen operationeel.

Om de problematiek van de zinkslibben te verminderen wordt de volgende aanpak aanbevolen:

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

1. Onderzoek de mogelijkheden van deelstroomzuivering bij een aantal bedrijven in de praktijk, maak een hoeveelheid monoslib bij een aantal bedrijven en ga de hergebruiksmogelijkheden na, via karakterisering/samenstellingsanalyse en een experiment bij Zinkwit.
2. Onderzoek de verschillende methoden van preventie, waarbij zowel aan de technische als de economische aspecten aandacht moet worden besteed. Zorg hierna voor voldoende kennisoverdracht over perspectievolle technieken, ondermeer via demonstratieprojecten en publikaties.
3. Ga na welke verwerkingsoptie(s) op korte termijn op praktijkschaal kunnen worden uitgevoerd en onder welke voorwaarden zinkslib hierbij mede kan worden verwerkt.

Het eerstgenoemde onderdeel kan op korte termijn worden uitgevoerd, evenals onderdeel 2, voor zover het good-housekeeping betreft. De overige preventiemethoden dienen voor een deel nader te worden onderzocht.

De termijn waarop centrale verwerking mogelijk is, hangt af van de beslissing over de verwerking van andere afvalstoffen.

Uitvoeren van bovengenoemde onderzoeks- en demonstratieprojecten dragen niet alleen bij tot de oplossing van de zinkslibproblematiek, maar kunnen ook als voorbeeld voor de oplossing van andere afvalproblemen dienen.

Inhoudsopgave

	Samenvatting	2
1	Inleiding	5
2	Inventarisatie van het huidige aanbod van zinkbevattende afvalstromen uit de natte oppervlaktebewerkende industrie	7
2.1	Algemeen	7
2.2	Schriftelijke enquête	7
2.3	Doorlichten Chemisch Afvalstoffenbestand VROM	8
2.4	Doorlichten aanvragen C2-deponie	10
2.5	Analyses slibmonsters	13
2.6	Theoretische benadering	15
2.7	Samenvatting resultaten inventarisatie zinkslibben	16
3	Externe hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib	19
3.1	Algemeen	19
3.2	Hergebruik bij Budelco	19
3.3	Hergebruik bij Zinkwit	21
3.4	Hergebruik van het huidige aangeboden slib	23
4	Vergroting van de externe hergebruiksmogelijkheden van zinkslib door verbetering van de slibkwaliteit	26
4.1	Procesgeïntegreerde maatregelen	26
4.2	Bewerking van slib	28
4.3	Potentiële aanbod van zinkslib voor hergebruik bij Zinkwit en Budelco	29
5	Alternatieve methoden voor vermindering van de problematiek van het zinkslib	32
5.1	Intern hergebruik	32
5.2	Centrale verwerking van zinkslib	32
5.2.1	Hoogovens pressure-leaching-proces	33
5.2.2	Oxysmelt-proces voor de verwerking van Jarosiet (Budelco)	34
5.2.3	TNO solvent-extractie proces	34
5.2.4	Elkem Multi Purpose Furnace	36
5.2.5	Eisen voor haalbaarheid verwerking	37
5.3	Preventie van slib	38
6	Conclusies	41
7	Aanpak problematiek zinkslibben	43
8	Literatuur	46
9	Verantwoording	47

1 Inleiding

De galvanische industrie heeft in de afgelopen 15 jaar veel gedaan om de emissies naar het milieu en met name naar het oppervlaktewater te beperken. De belangrijkste maatregel is voor de meeste bedrijven de aanschaf van een waterzuiveringsinstallatie geweest. Dit betrof voor meer dan 80% van de bedrijven een zogenaamde ONO-installatie (Ontgiftig-Neutralisatie-Ontwatering) waarbij de metalen, na eventuele ontgiftig, omgezet worden in een metaalhydroxydeslib. Eén van de problemen waarmee de bedrijven momenteel worden geconfronteerd is de afzet van dit slib. De toepassings- en verwerkingsmogelijkheden zijn beperkt, evenals de mogelijkheden voor storten. Hierdoor nemen de kosten van afvoer jaarlijks sterk toe.

Door TNO wordt in samenwerking met de Stichting VOM een studie uitgevoerd naar de mogelijkheden om dit probleem te verminderen c.q. op te lossen [1].

Op een door het Ministerie van VROM in samenwerking met de Stichting VOM georganiseerde milieudag is, bij de sessie met als onderwerp "Van mengslib via monoslib naar marktconform produkt", door de firma Budelco een lezing gehouden over de mogelijkheden en voorwaarden voor het toepassen van zinkmonoslib als grondstof bij de primaire zinkwinningsindustrie [2]. Hiermee leek voor een deel van de zinkslibben een mogelijkheid voor afzet te worden geboden. Daarom is naast de eerdergenoemde algemene studie een onderzoeksproject geformuleerd, waarin de betekenis van deze oplossing nader wordt vastgesteld en wordt vergeleken met andere afzetmogelijkheden voor zinkslib. Het onderzoek moet resulteren in een plan voor implementatie van de geboden oplossingen.

Tijdens het onderzoek bleek dat, tengevolge van de gestelde eisen, afzet via de hiervoor genoemde route voor slechts een beperkt aantal bedrijven mogelijk is. Daarom is tijdens de uitvoering van het onderzoek de nadruk ook komen te liggen op andere aspecten, zoals toename van de hergebruiksmogelijkheden door verbeteren van de slibkwaliteit, centrale bewerking van slib gericht op hergebruik en centrale verwerking. Daarnaast zijn ook de mogelijkheden van intern hergebruik en preventie kort belicht.

Door deze enigszins gewijzigde benadering is het opstellen van een implementatieplan voor extern hergebruik van zinkslib, zoals voorgesteld in het onderzoekvoorstel, niet aan de orde. Wel is een aantal suggesties gedaan voor een plan van aanpak met betrekking tot de problematiek van de zinkslibben. Extern hergebruik is hierbij één van de oplossingen.

In hoofdstuk 2 zijn de resultaten van de inventarisatie van de zinkbevattende afvalstromen weergegeven.

In hoofdstuk 3 zijn de externe hergebruiksmogelijkheden besproken, terwijl in hoofdstuk 4 is aangegeven wat moet worden gedaan om de hoeveelheid slib die via deze route kan worden afgezet te vergroten. In hoofdstuk 5 is een aantal alternatieven besproken ter vermindering van de slibproblematiek, zoals intern hergebruik en preventie.

In hoofdstuk 6 zijn de verschillende oplossingsrichtingen met elkaar vergeleken en is aangegeven wat de belangrijkste alternatieven zijn.

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Tenslotte is in hoofdstuk 7 aangegeven hoe deze verschillende mogelijkheden om de problematiek van de zinkslibben te verminderen kunnen worden ingevoerd.

Het onderzoek is uitgevoerd in opdracht van het ministerie van VROM, Directoraat-Generaal voor de Milieuhygiëne, Directie Afvalstoffen en uitgevoerd door TNO-Milieu en Energie in samenwerking met de Vereniging voor Oppervlakte-technieken van Materialen, VOM.

2 Inventarisatie van het huidige aanbod van zinkbevattende afvalstromen uit de natte oppervlaktebewerkende industrie

2.1 Algemeen

De inventarisatie van het potentiële aanbod van natte zinkbevattende afvalstromen is in eerste instantie uitgevoerd via een schriftelijke enquête, voor een deel aangevuld met een telefonische navraag en een bezoek aan een aantal bedrijven die zinkslib produceren. Deze inventarisatie was primair gericht op de externe afzet en het externe hergebruik van dit slib. De resultaten van de enquête waren erg mager, hetgeen voornamelijk werd veroorzaakt door de geringe respons. Bovendien bleek al snel dat de samenstelling van het slib in het algemeen zodanig was dat de directe afzet- en hergebruiksmogelijkheden volgens de voorgestelde routes beperkt waren. Daarom is gekozen voor een andere benadering, waarbij van diverse bronnen gebruik is gemaakt. Via de volgende vijf routes zijn in het kader van de inventarisatie gegevens verzameld:

1. Schriftelijke enquête
2. Doorlichten van het Chemabestand
3. Doorlichten van de aanvragen C2-deponie
4. Analyses van bij bedrijfsbezoeken verzamelde slibmonsters
5. Theoretische benadering

In de volgende paragrafen zijn de resultaten van de inventarisaties volgens de verschillende routes apart besproken. In de laatste paragraaf van dit hoofdstuk zijn de overeenkomsten en verschillen tussen de verschillende bronnen besproken. Daarnaast is in deze paragraaf aan de hand van de informatie van alle voorgaande paragrafen een beeld gegeven van het (potentiële) aanbod van natte zinkhoudende afvalstromen.

2.2 Schriftelijke enquête

Er zijn in Nederland circa 100 bedrijven die galvanisch verzinken. Deze zijn allemaal schriftelijk benaderd met een korte enquête. In bijlage 1 is het enquêteformulier met de bijbehorende bijlage gegeven. Omdat de respons na circa 1 maand nog erg beperkt was, is besloten alle bedrijven telefonisch te benaderen. Hierbij bleek dat de meeste bedrijven niet over de gewenste informatie beschikken en in het algemeen ook weinig inzicht hebben in de eigen afvalsituatie in het algemeen.

Het uiteindelijke resultaat van de schriftelijke enquêtering en de daarop volgende telefonische navraag is samengevat in bijlage 2. Het blijkt dat van slechts 10 bedrijven bruikbare informatie is ontvangen. In de navolgende tabel zijn de meest relevante cijfers uit de tabel samengevat:

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Tabel 1 Samenvatting van de resultaten van de inventarisatie zinkslibben via een schriftelijke enquête

Aantal benaderde bedrijven:			circa 100
Aantal bedrijven met bruikbare informatie:			10
Gegevens hoeveelheid en samenstelling (procent van het totaal)			
	Minimum	Maximum	Gemiddeld
Watergehalte (%)	55	76	63
Zinkgehalte (%)	2,2	10	4,8
Chroomgehalte (%)	0,1	2,5	1,0
IJzergehalte (%)	2,7	24	10 (7 waarden)
Hoeveelheid per bedrijf (ton/jaar)	3,5	110	34

Het aantal bruikbare gegevens is te beperkt om de resultaten te vertalen naar de situatie voor de gehele branche. Bovendien is het niet duidelijk of de 10 bedrijven waarvan de informatie afkomstig is een goede doorsnee zijn van de gehele branche. Bij de interpretatie van de tabellen dient hiermee rekening te worden gehouden.

De volgende aanvullende opmerkingen kunnen worden gemaakt:

- Gemiddeld komt er in de monsters circa 5% zink voor. Dit betekent dat het gehalte aan overige componenten, bij een gemiddeld drogestofgehalte van circa 37%, aanzienlijk hoger is.
- IJzer is in het algemeen het metaal dat in de hoogste concentraties voorkomt in het slib, gemiddeld 10%. De ijzerconcentratie in enkele slibben is volgens tabel 2 meer dan een factor 5 hoger dan het zinkgehalte.
- Naast ijzer komt in de meeste gevallen chroom voor in het zinkslib. Dit kan zowel afkomstig zijn van een verchromreeds als van het passiveren in de zinkreeks.

Samenvatting resultaten schriftelijke enquête

- Het aantal bruikbare gegevens is te beperkt om een goede vertaling naar de gehele branche te maken.
- Het opgegeven zinkgehalte is gemiddeld 5%, hetgeen laag is ten opzichte van de overige componenten.
- Het ijzergehalte van het slib varieert van de zelfde grootte-orde als het zinkgehalte tot meer dan een factor 5 hoger.

2.3 Doorlichten Chemisch Afvalstoffenbestand VROM

In het kader van de Wet Chemische Afvalstoffen (WCA) bestaat er meldingsplicht voor de afgifte en ontvangst van chemische afvalstoffen. Hierbij wordt gebruik gemaakt van meldingsformulieren. Het Bureau Meldingen Wet Chemische Afvalstoffen van het ministerie van VROM controleert alle

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

formulieren en slaat de inhoud ervan op in een bestand. Jaarlijks wordt het meldingenbestand geconverteerd naar een PC-bestand.

Aan de afvalstoffen moet op het meldingsformulier een code worden toegekend aan de hand waarvan kan worden vastgesteld welke afvalstof wordt bedoeld.

Met behulp van de bij deze codes behorende omschrijvingen zijn de belangrijkste metaalbevattende afvalstromen uit de natte oppervlakte-bewerkende industrie geselecteerd. De selectie is in eerste instantie niet beperkt tot de volgens de omschrijving "zinkbevattende" afvalstoffen, omdat er een groot aantal afvalstoffen zijn die wel zink bevatten, hoewel dit niet direct uit de omschrijving blijkt. Bij de selectie zijn daarom alle metaalhoudende afvalstromen uit de natte oppervlaktebewerkende industrie meegenomen, waarvan mag worden verwacht dat ze zink kunnen bevatten.

In bijlage 3 is een overzicht gegeven van deze stromen en van de hoeveelheden die in 1989 zijn aangemeld. Daarna is aan de hand van de naam van het bedrijf en de omschrijving van het afval in het chemafbestand vastgesteld welke van deze stromen afkomstig zijn van de natte oppervlaktebewerkende industrie en bovendien zink zouden kunnen bevatten. In een aantal gevallen is telefonische navraag gedaan.

In de navolgende tabel zijn de belangrijkste resultaten van deze inventarisatie samengevat:

Tabel 2 Hoeveelheid en samenstelling van de belangrijkste zink-bevattende natte afvalstromen uit de natte opp. bewerkende industrie, Chemafbestand VROM 1989

Code	Omschrijving	Hoeveelheid (Ton/jaar)
1.04.102	Zinkhoudend bad, zuur	60
1.04.111	Zoutzuurbeitsbad, galvano	200
1.04.111	Zoutzuurbeitsbad, overige	9.000
1.04.116	Zinkhoudend beitsbad	0
1.04.119	Zure beitsbaden, neg*	1.582
2.04.112	Basisch zinkbeitsbad	0
2.04.201	Zinkhoudend beitsbad, cyanid.	2
5.13.104	Zinkh. filterkoek, fosfateerslib	1.325
5.13.104	Zinkhoudende filterkoek, overige	240 **
5.13.101—		
5.13.107	Cd-, Cr-, Cu-, Ni-houdende filterkoek	3.028
5.13.199	Metaalhoudende filterkoek, neg.*	7.645

*) neg = niet eerder genoemd

**) van deze 240 ton is 150 ton afkomstig van de verwerking van beitsbaden

Uit de tabel en bijlage 3 blijkt dat uit de omschrijvingen alleen, niet kan worden afgeleid welke de belangrijkste zinkhoudende afvalstoffen zijn. De hoeveelheden van de als "zinkhoudend" omschreven afvalstoffen zijn, met uitzondering van het fosfateerslib, klein. De zinkhoudende beitsbaden, onder de codes 1.04.116, 2.04.112 en 2.04.201, worden niet of nauwelijks als zodanig aangemeld.

De belangrijkste zinkbevattende afvalstromen volgens dit bestand zijn:

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

- De zoutzure beitsbaden.
Deze zijn voor het grootste deel (> 90%) afkomstig van de thermische verzinkeringen, en worden voor een deel via een verwerker aangeboden.
- De fosfateerslibben.
Dit slib wordt voornamelijk via één verwerker aangeboden. Het slib is veelal afkomstig van bedrijven die het fosfateren als voorbehandeling toepassen, onder meer bij verftoepassingen.
- De metaalhoudende filterkoek.
Van de metaalhoudende filterkoek is slechts 240 van de meer dan 10.000 ton als zinkhoudende filterkoek aangeboden. De grootste categorie valt onder code 5.13.199, metaalhoudende filterkoek, niet eerder genoemd (neg). Hieruit blijkt dat het grootste gedeelte van de metalen in een mengslib aanwezig zijn.

Voor de zoutzure beitsbaden worden momenteel verschillende verwerkingsopties onderzocht. In hoofdstuk 4 wordt hierop nader ingegaan.

Samenvatting resultaten doorlichten Chemaftbestand 1989

- De belangrijkste natte zinkbevattende afvalstromen uit de natte opp. bewerkende industrie zijn de zoutzure beitsbaden (circa 9200 ton), het fosfateerslib (circa 1300 ton) en de metaalhoudende filterkoek (circa 10.000 ton/jaar).
- Slechts circa 2% van de metaalhoudende filterkoek wordt als zinkhoudende filterkoek aangeboden, het overige zinkslib is voor het grootste deel aangemeld onder de categorie metaalhoudende filterkoek, neg. (niet eerder genoemd).
- In het bestand is geen informatie over de samenstelling van de stromen opgenomen.

2.4 Doorlichten aanvragen C2-deponie

Voor bepaalde soorten afvalstoffen, waarvoor momenteel geen technieken beschikbaar zijn om ze te verwerken tegen acceptabele kosten, geldt dat ze kunnen worden afgevoerd naar de C2-deponie, waar ze worden opgeslagen. Deze afvalstoffen moeten hierbij wel aan bepaalde voorwaarden voldoen met betrekking tot de samenstelling en de hoedanigheid. Slib uit de galvanische industrie kan tot de C2-categorie worden gerekend.

Een onderdeel van de acceptatieprocedure is de verplichte analyse van een monster.

Alle aanvragen voor het storten op de C2-deponie zijn in een bestand opgenomen, met daarbij de analysecijfers. In de periode van november 1989, toen de eerste aanvraag is geregistreerd, tot april 1991 zijn bijna 300 aanvragen ingediend. Uit dit bestand zijn alle zinkbevattende natte afvalstromen geselecteerd. Bijlage 4 geeft hiervan een overzicht.

In bijlage 4a is een lijst gegeven van de zinkbevattende slibben, waarvan de zinkconcentratie meer dan 0,1% bedraagt. Hierbij is, naast de partij-grootte in tonnen,

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

onder meer het watergehalte, het gehalte aan zink en aan overige metalen en het aantal kg zink gegeven. Het betreft in totaal 85 aanvragen.

In bijlage 4b zijn de resultaten van de gegevens van deze 85 aanvragen gerangschikt in oplopende hoeveelheid zink, uitgedrukt als kg puur zink.

In de tabellen is alleen het C2-nummer vermeld. De aanbieders zijn wel bekend bij de auteur.

Bij de interpretatie van de cijfers uit deze bijlage moet er rekening mee worden gehouden dat het slechts aanvragen betreft van bedrijven, met daarbij een opgave van het bedrijf van de verwachte hoeveelheid die het bedrijf wil aanbieden en een analyse van een steekmonster door het bedrijf genomen. De werkelijk geleverde hoeveelheid en samenstelling kan hiervan sterk afwijken. Uit navraag bij een aantal bedrijven is gebleken dat in het algemeen hoge schattingen zijn gedaan met betrekking tot de verwachte hoeveelheden die door het bedrijf zullen worden aangeboden.

Bij de aanvragen zijn ook gegevens van niet galvanische bedrijven, zoals thermische verzinkerijen, beitserijen en bedrijven die alleen fosfateerslib aanleveren.

In de navolgende tabel zijn de belangrijkste gegevens uit bijlage 4 samengevat:

Tabel 3 Gegevens aangeboden zinkslibben C2-deponie

Zinkgehalte slib (%)	Aantal bedrijven	Ton slib totaal	Ton zink totaal
0,1 - 1	31	5825	21,1
1 - 2	9	2170	33,3
2 - 3	15	935	22,6
3 - 4	13	1350	45,1
4 - 5	6	250	12,1
> 5	11	1185	103,1
Totaal	85	11715	237,3

Uit tabel 3 blijkt dat bijna 50% van het slib vermeld in bijlage 4 minder dan 1% zink bevat en slechts circa 10% van de totale hoeveelheid zink omvat. Uit de bijlage blijkt verder dat dit zinkarme slib bijna altijd hogere percentages van een ander metaal dan zink bevat en dat het totale metaalgehalte van dit slib in het algemeen laag is. Van de 5825 ton is meer dan 50% afkomstig van twee bedrijven: 1000 ton is afkomstig van een galvano en 2000 ton van een roestvrijstaalbeitsrij.

In de categorie van 1 - 2% zink is 1500 ton (circa 70%) afkomstig van één verwerker. Het totale zware metalengehalte van dit slib, gebaseerd op het drogestofgehalte, is in de meeste gevallen lager dan 10%.

Slechts circa 10% van de hoeveelheid slib bevat meer dan 5% zink. Deze 1200 ton slib vertegenwoordigt circa 40% van de totale zinkvracht. De helft van dit slib is afkomstig van één bedrijf.

160 ton van het slib uit deze categorie is afkomstig van één verwerker. Dit slib bevat 17,2% zink.

Het zinkgehalte van het slib, op basis van droge stof, is in het algemeen laag.

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

In onderstaande tabel is voor de categorie > 5% zink (nat) weergegeven hoe de verhouding van deze zinkconcentratie op basis van d.s-gehalte is:

*Tabel 4 Hoeveelheid zink per zinkconcentratierange (% Zn op basis van ds)
(Voor slib met > 5% Zn (nat))*

Concentratierange (% Zn van ds)	Hoeveelheid zinkslib aangeboden aan C2- deponie (Ton/jaar)	Percentage van de totale hoeveelheid %
10 - 15%	285	24
15 - 20%	670	57
20 - 30%	40	3
30 - 40%	0	0
40 - 50%	190	16
> 50%	0	0

Uit tabel 4 blijkt dat 80% van het slib uit deze categorie een zinkgehalte op basis van droge stof van minder dan 20% heeft.

Zoals uit de vorige tabel (3) blijkt omvat de categorie slib met meer dan 5% zink slechts een tiende deel van de totale hoeveelheid slib.

Van de totale hoeveelheid slib wordt circa 30% via een verwerker aangeboden, hetgeen betekent dat het totale aantal bedrijven dat zinkhoudend slib produceert aanzienlijk hoger is dan 85.

Het slib bevat in het algemeen naast zink ook diverse andere metalen.

Van meer dan 40% van de 85 aangeboden partijen zinkbevattende slibben is de concentratie van één van de andere geanalyseerde metalen hoger dan de zinkconcentratie; voor de slibben met meer dan 5% zink is dit overigens maar voor één van de 11 partijen het geval.

In het algemeen mag worden geconcludeerd dat het zware metalengehalte van de aan de C2-deponie aangeboden zinkbevattende slibben erg laag is.

In de bijlage is de concentratie ijzer niet vermeld, omdat deze in de meeste gevallen niet is bepaald. Aangenomen mag worden dat veel van de slibben aanzienlijke concentraties ijzer bevatten.

Samenvatting resultaten doorlichten bestand C2-deponie

- De aan C2-deponie aangeboden afvalstromen bevatten in het algemeen weinig zink: Van de 12.000 ton met meer dan 0,1% zink (nat) bevat slechts 230 ton meer dan 20% zink op d.s.-basis. Ook het gehalte aan overige zware metalen is in de meeste gevallen laag.
- Het slib met meer dan 5% zink (nat) omvat slechts 10% van de totale hoeveelheid zinkbevattend slib. Hierin zit echter circa 50% van de totale hoeveelheid zink.

2.5 Analyses slibmonsters

Uit de gegevens van de C2-deponie is een indicatie gekregen van de samenstelling van het slib zoals dat daar aangeboden is. Het betreft hier naast drogestofgehalte en zinkgehalte de metalen Ni, Cr, Cu, Pb en Sn. Omdat dit slechts een beperkte analyse betreft van een steekmonster en omdat voor het beoordelen van de verschillende afvoer- en verwerkingsmogelijkheden meer informatie nodig is, zijn van een aantal verschillende typen bedrijven monsters op een groot aantal elementen geanalyseerd. In bijlage 5 zijn de resultaten van een deze analyses weergegeven.

De monsters 1 tot en met 4, 6 en 9 zijn slibben zoals ze momenteel door galvanische bedrijven worden afgevoerd:

1. Loongalvanisch bedrijf
2. Geïntegreerde galvano: fabricage elektrotechnische onderdelen
3. Loongalvanische verzinkerij
4. Geïntegreerde galvanische verzinkerij: boutenfabricage
6. Geïntegreerde galvano, voornamelijk verzinken
9. Loongalvanisch bedrijf.

De monsters bevatten, met uitzondering van monster 1 naast zink hoge ijzerconcentraties, in twee gevallen zelfs hogere concentraties ijzer dan zink. Ook chroom en silicium komen in hoge concentraties voor, evenals calcium. Dit laatste is afkomstig van de kalkdosering bij de waterzuivering. De hoge chlorideconcentraties zijn in het algemeen voor een belangrijk deel afkomstig van het bij de cyanideontgifting gebruikte chloorbleekloog. In één monster komt veel cadmium voor; in een ander monster veel koper, aluminium, tin en fluor. Deze hogere concentraties aan bepaalde metalen zijn goed te verklaren uit de werkzaamheden die bij de betreffende bedrijven worden uitgevoerd.

De "procesvreemde" metalen zoals germanium, indium, seleen, bismuth en kwik komen niet of nauwelijks in de slibmonsters voor.

De monsters 5, 7 en 8 zijn monsters zoals ze door bedrijven gescheiden kunnen worden afgevoerd:

5. Slib afkomstig van de zuiveringsinstallatie van een thermische verzinkerij. (hemelwater en koelwater)
7. Slib fosfateerafdeling boutenfabricage
8. Fosfateerslib boutenfabricage

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Slibmonster 5 bevat een hoog percentage (> 50%) zink, naast 15% ijzer en 3% chloride. Opvallend in dit monster is het relatief hoge bismuthgehalte van circa 0,1%.

De twee slibmonsters van de fosfateerafdeling bevatten relatief weinig zink en veel ijzer: respectievelijk 2 en 1% zink - en 18 en 28% ijzer. Monster 7 is slib van een aparte ONO waarbij het slib afkomstig van de zuivering van het spoelwater van het fosfateren en het fosfateerslib uit het procesbad worden samengevoegd. Monster 8 is fosfateerslib uit het procesbad.

Monster 10 is een experimenteel bereid slib ten behoeve van een oriënterende proef voor intern hergebruik van het slib. Het bevat veel ijzer en chloor, dit laatste afkomstig van de cyanide-ontgifting.

Samenvatting resultaten slibanalyses

- Bijna alle geanalyseerde slibmonsters bevatten naast zink ook aanzienlijke hoeveelheden ijzer, in een aantal gevallen zelfs in vergelijkbare of hogere concentraties.
- Fosfateerslib bevat veel ijzer en slechts circa één procent zink.
- Het slib van de galvanische verzinkerijen bevat naast zink en ijzer veel chroom, 2 tot 5%. Dit is meestal afkomstig van het passiveren.
- Het chloride gehalte van de slibben varieert sterk. Waarden van 0,2 tot 13,3% zijn gemeten.
- Het gehalte aan “procesvreemde metalen” is in het algemeen erg laag.

De belangrijkste analyseresultaten zijn in navolgende tabel samengevat.

Tabel 5 Samenvatting analyseresultaten zinkslibben
(metaalconcentraties in procenten van de droge stof)

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Analyse ds (gew%)	79,6	33	17	32	9	20	39	51	35
Zn	48	8,2	22	18	51	37	2	1,1	16
Fe	0,5	2,7	3,8	22	15	3,3	18	28	22
Cr	<0,1	0,1	4,8	2,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5
Si	<0,1	0,1	3,4	1,0	0,2	<0,1		<0,1	
Ca	<0,1		5,6	1,9	0,4	2,2	16	0,1	
Cl	4,1	13,3	0,5	1,8	3,2	0,6		0,2	

2.6 Theoretische benadering

In het kader van het eerder genoemde onderzoek naar deelstroomzuivering in de natte oppervlaktebewerkende industrie is een overzicht gemaakt van de belangrijkste afvalwaterstromen uit de galvanische industrie. De resultaten hiervan zijn in een werkrapport "Inventarisatie van de afvalwaterstromen uit de galvanische industrie" weergegeven [1]. In bijlage 6 zijn de belangrijkste tabellen met betrekking tot de zinkhoudend afvalstromen samengevat. Voor al deze stromen is berekend hoe groot de jaarlijkse hoeveelheid zink is die via deze stromen zou worden afgevoerd. Voor de uitgangspunten en de gevolgde rekenmethodiek wordt verwezen naar het eerdergenoemde werkrapport.

Tabel 6 Overzicht berekende zinkemissies uit de galvanische industrie

Type afvalstroom	kg zink/jaar	
	Per stroom	Totaal
Spoelwater ontvetting en zuurdip verzinken	294	
Idem overige processen	434	
Spoelwater beitsen verzinkreeks	1800	
Idem overige stromen	492	
Spoelwater passiveren	1760	
Totaal spoelwater voor- en nabehandeling	4780	4780
Totaal spoelwater verzinken	9400	9400
Concentraten ontvetting en zuurdip verzinken	2680	
Idem overige processen	4810	
Concentraten beitsen verzinkreeks	22500	
Idem overige stromen	5250	
Concentraten passiveren	1800	
Totaal concentraten voor- en nabehandeling	53240	53240
Totaal spaarbaden verzinken	32000	32000
Totale hoeveelheid zink in galvanische afval(water)stromen (kg. zink per jaar)		99420

Volgens bovenstaande tabel wordt vanuit de galvanische industrie circa 100 ton zink als afval geëmitteerd. De belangrijkste bronnen zijn de spaarbaden van het verzinken, de uitgewerkte beits- en passieveerbaden en het spoelwater van het verzinken. De overige spoelwaterstromen dragen maar beperkt bij.

In de huidige situatie wordt het grootste deel van dit zink via de waterzuivering, in de meeste gevallen een ONO, direct omgezet in slib.

Een deel wordt in concentraten en halfconcentraten afgevoerd naar verwerkers die het in veel gevallen ook omzetten in slib. Tenslotte verdwijnt een deel als effluent van de waterzuivering naar het riool.

Bij het berekenen van de hoeveelheid slib die van deze 100 ton zink wordt geproduceerd kunnen verschillende uitgangspunten worden gehanteerd.

Indien al het zink omgezet wordt in puur zinkhydroxydeslib van 40% droge stof wordt uit 100 ton zink circa 375 ton slib gevormd. Omdat voor de vorming van

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

slib hulpstoffen nodig zijn zal de hoeveelheid slib dat wordt gevormd bij het neerslaan van 100 ton zink aanzienlijk groter zijn.

In de praktijk is gebleken dat naast zink aanzienlijke hoeveelheden andere metalen kunnen voorkomen, waarvan ijzer en chroom de belangrijkste zijn. Dit is sterk afhankelijk van het type deelstroom: Afvalstromen van beitsen en ontvetten bevatten relatief meer andere metalen dan de spoelwaterstromen van het verzinkproces zelf. Ook het gehalte aan niet metalen kan sterk variëren.

Afhankelijk van het zinkgehalte van het slib zijn de volgende slibhoeveelheden berekend, uitgaande van 100 ton zink:

Bij 10% zink in het slib: 1.000 ton slib

Bij 5% zink in het slib: 2.000 ton slib

Bij 2% zink in het slib: 5.000 ton slib

Bij deze berekeningen is alleen rekening gehouden met de zinkhoudende afvalstromen uit de galvanische industrie. Bovendien is er van uitgegaan dat al het zink in slib wordt omgezet. Bij de interpretatie van deze cijfers moet hiermee rekening worden gehouden.

Samenvatting resultaten theoretische inventarisatie

- De hoeveelheid zink in afval(water)stromen van de galvanische industrie is berekend op circa 100 ton.
- De emissies van zink via behandeling van de halfconcentraten en concentraten bedragen 85% van de totale zinkemissies van deze branche.
De rest is afkomstig van zuivering van spoelwaterstromen.
- Indien al het zink in slib wordt omgezet betekent dit een slibhoeveelheid van 2.000 ton bij 5% zink in het slib of 5.000 ton bij een gemiddeld zinkgehalte van 2%.
- De afval(water)stromen van de voorbehandelingsstappen bevatten veel andere metalen dan zink, zoals ijzer en koper. De concentraties van deze metalen in deze afval(water)stromen zijn vaak hoger dan de zinkconcentraties.

2.7 Samenvatting resultaten inventarisatie zinkslibben

De belangrijkste resultaten van de in paragraaf 2.2 tot en met 2.6 beschreven inventarisaties die via de verschillende bronnen zijn uitgevoerd, zijn in deze paragraaf samengevat.

Gebleken is dat de gegevens uit de verschillende informatiebronnen niet altijd volledig met elkaar in overeenstemming zijn. Voor een deel is dit te verklaren uit de verschillende uitgangspunten die zijn gehanteerd, zowel bij opzetten van de bestanden c.q. het tot stand komen van de verschillende bronnen als bij het doorlichten ervan. In een aantal gevallen is geen verklaring voor de genoemde verschillen gevonden.

*Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib**Hoeveelheid zinkbevattend slib:*

- De grootste hoeveelheden zinkbevattend slib uit de natte oppervlaktebewerkende industrie die als chemisch afval worden aangeboden, worden gevormd door de metaalhoudende filterkoek (circa 10.000 ton/jaar), voornamelijk afkomstig van de galvano en het fosfateerslib (circa 1.300 ton/jaar).
- De hoeveelheid slib varieert van enkele tonnen tot meer dan 1000 ton per bedrijf. Er zijn circa 100 bedrijven die galvanisch verzinken. Kleine hoeveelheden slib worden vaak via een verwerker aangeboden.
- Slechts weinig slib wordt als zinkslib aangeboden, in de meeste gevallen is het een mengslib met meerdere metalen.

Samenstelling van het slib

- Het zinkgehalte van het slib zoals dat bij de galvanische bedrijven wordt afgevoerd is in het algemeen laag. De verkregen cijfers verschillen wel per bron: Van het zinkbevattend slib dat aan de C2-deponie is aangeboden bevat 50% minder dan 1% zink en slechts 10% meer dan 5%. Deze laatste categorie bevat bijna 50% van de totale hoeveelheid zink. Volgens de analysegegevens bevat het galvanoslib 2,7 tot 6% zink, hetgeen 8 tot 22% is op d.s.-basis. Bij de schriftelijke enquête zijn vergelijkbare waarden opgegeven.
- IJzer is naast zink het meest voorkomende metaal in het zinkslib. De concentraties variëren van enkele procenten tot meer dan 20 procent van de droge stof. In een aantal gevallen is het ijzergehalte hoger dan het zinkgehalte. Chroom komt in veel gevallen voor in de concentratierange van 0,1 tot 5%. Het chroom is afkomstig van de passiveringsstap of van een aparte chroomreeks. De aanwezigheid van andere zware metalen is afhankelijk van de oppervlaktebehandelingen die bij het bedrijf worden uitgevoerd.
- Andere veel voorkomende elementen zijn chloride (afkomstig van de cyanideontgiftiging), silicium en calcium (van de kalkdosering bij de zuivering).
- “Procesvreemde” metalen zoals gallium (Ga), germanium (Ge), arseen (As), antimoon (Sb), seleen (Se), kwik (Hg), etc. komen in het algemeen niet voor of slechts in concentraties van enkele mg/kg ds.
- Fosfateerslib bevat slechts één tot twee procent zink en circa 20% ijzer (op basis van ds)

De hierboven samengevatte resultaten hebben alle betrekking op slib zoals dat momenteel vrijkomt en/of aangeboden wordt. Daarnaast is er aan de hand van een aantal berekeningen beperkt aandacht besteed aan deelstroombehandeling. Volgens berekening komt bij de behandeling van alle zinkbevattende stromen uit de galvano circa 100 ton puur zink per jaar in het slib terecht. Hiervan is meer dan 50% afkomstig van concentraten. Totaal ontstaat ca. 2.000 ton zinkslib, uitgaande van een zinkgehalte in het slib van 5%.

De theoretisch berekende waarde van circa 100 ton is laag ten opzichte van de totale hoeveelheid zink uit de inventarisatie van de gegevens van de C2-deponie, die is berekend op 237 ton. Bij de cijfers van de C2-deponie kunnen enige kanttekeningen worden geplaatst:

- a. Ook slibben van niet galvanische bedrijven zijn meegenomen (max. 25 ton?)
- b. Het betreft slechts opgaven van bedrijven, geen leveringen. Een aantal bedrijven heeft een aanzienlijk hogere opgave gedaan dan wat zij kunnen leveren.
- c. Niet alle bedrijven hebben bij de C2-deponie een aanvraag ingediend.

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Met betrekking tot de theoretische benadering is uitgegaan van gemiddelde badgroottes en badaantallen. Het is mogelijk dat hierbij niet voldoende rekening is gehouden met een vijftal grote bedrijven die volgens opgave aan de C2-deponie samen al circa 75 ton zink in hun slib afvoeren.

Dit kan betekenen dat de theoretisch berekende hoeveelheid zink enigszins te laag is. De verhouding tussen de verschillende bronnen van zink (spaarbad, spoelbad, concentraatbaden) zal waarschijnlijk niet veel verschillen bij grote en kleine bedrijven.

3 Externe hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

3.1 Algemeen

Bij de verkenning van de mogelijkheden zink(mono)slib direct als grondstof te gebruiken zijn 2 bedrijven in Nederland gevonden die hiertoe in principe bereid zijn: Budelco en Zinkwit. Deze bedrijven hebben wel een aantal eisen gesteld, die voornamelijk betrekking hebben op de samenstelling van het slib. Daarnaast speelt ook een aantal andere aspecten een rol die vooral te maken hebben met de uitvoering in de praktijk, zowel in technologisch als in organisatorisch opzicht.

3.2 Hergebruik bij Budelco

Bij Budelco wordt zink geproduceerd via een hydrometallurgische route. De laatste stap is electrolyse van het in een zwavelzure oplossing aanwezige zink. Als grondstof wordt zinkerts gebruikt, circa 400.000 ton per jaar. Door Budelco is de eerste aanzet gegeven met betrekking tot het hergebruik van zinkslib (zie de inleiding). De eisen die Budelco stelt met betrekking tot de samenstelling van het slib zijn in bijlage 7a weergegeven.

Bij deze tabel is door Budelco de volgende toelichting gegeven:
De lijst moet met de nodige voorzichtigheid worden gehanteerd. Als voor een bepaald element een maximale concentratie wordt opgegeven betekent dit niet dat er nooit een partij zou worden geaccepteerd met een hogere concentratie van dit element. Als volgens Budelco “enkele slechte eigenschappen worden gecompenseerd door meerdere goede”, kan deze partij vaak wel worden geaccepteerd. Anderzijds zal de norm voor bijv. chloride worden verscherpt indien alle partijen die worden aangeboden een chloride concentratie hebben die tegen de maximale waarde ligt.
Als eindconclusie wordt gesteld dat elke aangeboden partij op zijn eigen merites wordt beoordeeld, waarbij vooral wordt gekeken met welke partij grondstof deze zal worden opgemengd.

In de navolgende tabel zijn de eisen voor enkele veel in galvanoslib voorkomende elementen weergegeven.

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Tabel 7 Eisen Budelco met betrekking tot hergebruik zinkslib (procenten van de droge stof)

Element	Eis Budelco
Zink	> 40
IJzer	< 8
Koper	< 3
Chloride	< 1
Nikkel	< 0,05
Chroom	< 0,1

Hierna volgt een korte toelichting op de achtergrond van een aantal eisen.

- Zink zal, als belangrijkste element dat wordt teruggewonnen, het hoofdbestanddeel moeten zijn.
- Elementen als koper, maar ook lood, worden in het proces ook teruggewonnen en vormen derhalve geen probleem wanneer hiervan enkele procenten aanwezig zijn.
- IJzer vormt bij het proces het jarosietslib, een ongewenste afvalstof waarin ook zink aanwezig is. De gebruikelijke grondstof, het zinkerts bevat echter ook enkele procenten ijzer.
- Chloride komt bij het proces in het afvalwater terecht. Bij toename van het chloridegehalte zal de lozingseis worden overschreden.
- Met betrekking tot nikkel en chroom is nog weinig bekend in hoeverre deze het proces verstoren. Beide kunnen van invloed zijn op het electrolyseproces.
- Andere elementen, zoals germanium, blijken het rendement van het electrolyseproces sterk negatief beïnvloeden.

Enige aanvullende opmerkingen die door Budelco zijn gemaakt bij een tweetal besprekingen zijn:

- Budelco staat in principe niet afwijzend tegenover hergebruik van zinkslibben, hoewel het financiële voordeel voor hen te verwaarlozen is. Hergebruik van afvalstoffen met name afkomstig van bedrijven waaraan door Budelco zink wordt geleverd, wordt echter uit milieuhygiënisch oogpunt als zeer positief gewaardeerd.
- Budelco wil niet de rol van verwerker spelen. In principe koopt Budelco het slib, al zal dit in de praktijk in de meeste gevallen neer komen op kosteloos afhalen of afleveren bij de poort.
- Elke partij die aan Budelco wordt aangeboden voor verwerking wordt uitgebreid geanalyseerd. Met het oog op de kosten moeten deze hoeveelheden daarom niet te klein zijn.
- Budelco wil een goede controle hebben op de inzameling, opslag, opmenging enz. van de slibben. Dit moet bij voorkeur op het terrein van Budelco plaats vinden, eventueel in samenwerking met een verwerker.

Budelco heeft al een viertal partijen slib verwerkt, echter deze waren niet van de galvano afkomstig. In bijlage 7b zijn de analysecijfers gegeven van deze partijen. Uit de cijfers blijkt dat er voor een aantal elementen wel is afgeweken van de in bijlage 7a gegeven eisen:

Het zwavelgehalte van monster 4 is aanzienlijk hoger dan de eis. Uitgaande van het gebruik (en de winning) van zwavelzuur in het proces lijkt dit geen probleem.

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Budelco is ook nog in onderhandeling met een aantal bedrijven die zinkhoudende afvalstoffen willen leveren. Hierbij is ook een aantal slibben in de sulfidevorm die mogelijk worden geaccepteerd.

Ook het kopergehalte van monster 3, het chloorgehalte van monster 2 en het calciumgehalte van monster 1 uit bijlage 7b zijn hoger dan de eis.

In de periode 1990-1991 is door Budelco ook een aantal monsters afgewezen. Enkele belangrijke oorzaken hiervan zijn:

- Het zinkgehalte is te laag.
- Het organische stofgehalte is te hoog.
- Het produkt heeft een petroleumgeur.
- Het Si-gehalte is te hoog. Het betreffende produkt, afkomstig van een korrelreaktor, bevatte 20% Si.
- Het chloorgehalte is te hoog. De betreffende slibben bevatten 2% en 8% chloor.
- Het produkt is te fijn, waardoor verwerkingsproblemen worden verwacht door stof.

3.3 Hergebruik bij Zinkwit

Zinkwit is een bedrijf dat onder meer zinkoxide (ZnO) produceert. Hierbij worden twee verschillende bereidingswijzen toegepast:

- a. Indirect door omzetting van metallisch zink in zinkoxide
- b. Directe winning uit grondstoffen die 40 - 60% ZnO bevatten (voornamelijk zinkas).

Bij dit laatste proces vindt ondermeer destillatie plaats in een chloride-milieu. Via thermische weg wordt het zink na reductie weer geoxideerd tot zinkoxide. Er vindt geen uitgebreide afgasbehandeling plaats. Jaarlijks wordt circa 15.000 ton zinkas verwerkt. Het bedrijf is onder bepaalde condities bereid zinkslibben als grondstof in te zetten bij het directe ZnO-winningsproces. Momenteel loopt een klein onderzoek of het slib van een, op het terrein van Zinkwit gevestigd, galvanisch bedrijf, in het proces kan worden gebruikt. Bij een positieve uitkomst bestaan er mogelijkheden voor andere slibben.

Er is door Zinkwit een aantal eisen genoemd waaraan het slib zou moeten voldoen als het in aanmerking wil komen voor hergebruik als grondstof.

Het volgende onderscheid is gemaakt:

1. *Elementen met een positieve waarde:*
 - Zink, minimaal ca 40%
 - Chloride, tot maximaal ca 10%
2. *Elementen met een negatieve waarde*

Voor een aantal elementen geldt dat ze in principe niet storend zijn voor het proces, maar ballast vormen. Bij het proces komen deze elementen in het afval, de sintels, terecht en moeten worden afgevoerd.

De belangrijkste elementen uit deze categorie zijn:

- IJzer, maximaal 10%
- Nikkel, maximaal 5%
- Lood, maximaal 1%
- Aluminium, Magnesium, maximaal 5%

De aangegeven maximale concentratie van de hiervoor genoemde elementen is slechts een indicatie. In principe is deze waarde afhankelijk van de totale samenstelling. Het totaal van deze elementen moet aanzienlijk lager zijn dan de zinkconcentratie.

3. Storende elementen

Een aantal elementen heeft een negatieve invloed op het proces. Dit zijn ondermeer:

- Arseen, maximaal 0,1%.
- Cadmium, maximaal 0,05%.
- Calcium, natrium en silicium, maximaal 2%.
Deze elementen kunnen aancoeking in de oven veroorzaken.
- Zwavel, maximaal 0,5%. De uitstoot van SO₂ moet worden beperkt
- Organische verbindingen, maximaal 1%. De installatie beschikt niet over een uitgebreide afgasbehandeling. Daar de oventemperatuur niet boven 700 °C komt zullen niet alle organische verbindingen volledig worden verbrand. De aanwezigheid van organische componenten die in de oven giftige verbindingen, zoals dioxinen kunnen vormen moeten vanzelfsprekend niet aanwezig zijn.
- Koper, mangaan en tin, maximale concentratie 1%. Deze elementen zijn storend in de rubberprodukten, waarvoor zinkoxide wordt gebruikt.

Van een aantal elementen is de invloed ervan onbekend. Dit zal proefondervindelijk moeten worden vastgesteld. Een voorbeeld hiervan is chroom, dat in de meeste zinkhoudende slibben voorkomt.

4. Vochtgehalte

De installatie bij Zinkwit is ingericht voor de verwerking van poedervormige grondstoffen. In eerste instantie is er daarom vanuit gegaan dat de slibben in deze vorm moeten worden aangeleverd. Bij de procesvoering wordt echter water aan de zinkassen toegevoegd tot een d.s.-gehalte van circa 15%. Het lijkt mogelijk een deel van dit vocht toe te voegen via het natte slib. Het slib moet dan in de vorm van een verpompbare slurry worden gedoseerd. Dit betekent dat het slib als slurry kan worden aangeleverd of dat de filterkoek met water moet worden opgemengd. Bij deze keuze spelen onder meer de transportkosten een belangrijke rol.

Ook bij de eisen van Zinkwit, zoals ze hier zijn weergegeven moet een aantal kanttekeningen worden geplaatst.

De geformuleerde eisen zijn in het algemeen slechts richtgetallen. Acceptatie is afhankelijk van de matrix. Belangrijk is dat zink wel het hoofdbestanddeel is.

Door Zinkwit wordt er wel rekening mee gehouden dat er opmenging van het slib met de normale grondstof plaats vindt en dat het slib maximaal slechts enkele procenten van de totale hoeveelheid grondstof inneemt.

Het bedrijf stelt aanvullend als eis dat er voor een bepaalde periode garanties worden gegeven voor de aanlevering van een minimale hoeveelheid slib. Dit omdat voor de implementatie van dit hergebruik bij Zinkwit investeringen moeten worden gedaan, voornamelijk gericht op de opslag en de dosering aan de installatie c.q. opmenging van het slib met de zinkassen.

Deze minimale hoeveelheid is voorlopig vastgesteld op 250 ton/jaar.

Een proef in de praktijk zal zeker moeten worden uitgevoerd, voordat een beslissing zal worden genomen voor de definitieve verwerking.

Bij een eventuele verwerking in de praktijk zal iedere partij slib moeten worden geanalyseerd. Vanwege de kosten van deze analyses zullen de aangeleverde partijen niet te klein kunnen zijn. Voorlopig wordt uitgegaan van een minimale hoeveelheid van 5 tot 10 ton per charge.

3.4 Hergebruik van het huidige aangeboden slib

De hergebruiksmogelijkheden van de slibben, zoals deze momenteel vrij komen, zijn bepaald door de samenstelling van de aangeboden slibben, weergegeven in hoofdstuk 2 en in bijlage 4 en 5, te vergelijken met de eisen van de twee potentiële afnemers, zoals beschreven in de paragrafen 3.2 en 3.3.

In onderstaande tabel zijn de belangrijkste eisen van Budelco en Zinkwit samengevat en vergeleken met de analysecijfers van de eerste zes monsters uit bijlage 5. Dit zijn de slibmonsters die bij verschillende bedrijven zijn verzameld.

In de tabel is geen monster fosfateerslib meegenomen omdat dit slib erg veel ijzer bevat en slechts enkele procenten zink, waardoor direct hergebruik bij Budelco en Zinkwit bij voorbaat niet mogelijk lijkt.

In de navolgende tabel zijn alleen de eisen van de meest relevante metalen opgenomen.

Tabel 8 Vergelijking samenstelling zinkslibben met de eisen voor hergebruik (waarden in procenten van de d.s.)

Component	Eisen		Samenstelling slibmonsters					
	Budelco	Zinkwit	1	2	3	4	5	6
Zink	> 40	> 40	48	8,2	22	18	51	37
IJzer	< 8	< 10	0,5	2,7	3,8	22	15	3,3
Chloor	< 1	< 10	4,1	13	0,5	1,8	3,2	0,55
Chroom	< 0,1	< 1	<<	0,1	4,8	2,1	<<	1,1
Koper	< 3	< 1	<<	1,5	0,01	0,01	0,03	<<
Aluminium	< 1	< 5	0,5	1,6	<<	<<	<<	0,2
Lood	< 5	< 1	<<	0,02	<<	<<	0,04	<<
Nikkel	< 0,05	< 5	0,01	0,1	0,1	<<	0,01	0,02
Silicium	< 1	< 1	0,04	0,14	3,4	1	0,2	0,06
Calcium	< 0,7	< 2	0,03		5,6	1,9	0,4	2,2
Natrium	?	< 2	1,2		0,8	1,1	1,9	0,7
Zwavel	< 1	< 0,5	1,5	3,8	1,3	0,3	0,04	0,3
CZV			29					38,5

<< = aanzienlijk lager dan de eis.

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Uit de tabel blijkt op de eerste plaats dat de eisen die door Budelco aan het slib worden gesteld in het algemeen strenger zijn dan de eisen van Zinkwit. Daarbij moet worden opgemerkt dat de in tabel 8 weergegeven eisen van Budelco maximale waarden zijn, waarbij is aangegeven dat wanneer de concentraties in de meeste slibben deze waarden zouden benaderen de eisen strenger zullen worden.

In bijlage 7a zijn daarom naast maximale waarden ook gemiddelde concentraties gegeven. Deze waarden liggen een factor 2 tot 10 lager dan de waarden in tabel 8. Met name voor de elementen chloor (Cl), gemiddelde eis 0,035%, en ijzer (Fe), gemiddelde eis 2%, worden de verschillen hierdoor nog groter. Voor de elementen lood, koper en zwavel zijn de eisen van Budelco minder streng dan die van Zinkwit.

Wanneer de in tabel 8 vermelde eisen worden vergeleken met de samenstelling van de slibben blijkt dat geen van de geanalyseerde slibben aan alle eisen kan voldoen. De monsters 1 en 6 benaderen de eisen van Zinkwit. Hierbij is er van uitgegaan dat er geen storende componenten in de organische stof aanwezig zijn. Met het oog op de relatief hoge CZV-waarden van respectievelijk 290 en 385 g/kg droge stof is nader onderzoek hiervan gewenst.

De belangrijkste knelpunten worden gevormd door de elementen zink, ijzer, chloor en chroom.

- Het zinkgehalte van de meeste geanalyseerde slibben is te laag. Alleen monster 1, afkomstig van een aparte behandeling van het afvalwater van een verzinkstap, en monster 5, afkomstig van de behandeling van spoelwater en hemelwater van een thermische verzinkerij, bevat meer dan 40% zink.
- Het ijzergehalte van een aantal monsters is te hoog.
- Voor chloor geldt dat de meeste slibben wel aan de eis van Zinkwit kunnen voldoen. Vergeleken met de eisen van Budelco is het chloorgehalte in bijna alle gevallen te hoog.
- Ook voor chroom geldt dat de meeste van de geanalyseerde slibben niet aan de eis van Budelco kan voldoen. Vergeleken met de eis van Zinkwit geldt dit voor de helft van de slibben.

Voor de overige in tabel 8 vermelde elementen geldt dat in één of twee gevallen de concentraties in de slibben hoger zijn dan de gestelde eisen.

Ook voor een aantal niet in tabel 8 genoemde elementen, zoals tin, bismuth, fluor, en magnesium geldt dat niet in alle gevallen aan de eisen kan worden voldaan.

Door Budelco is voor een aantal “procesvreemde” metalen, zoals Germanium, Indium, Thorium, Antimoon en Gallium eisen gesteld, echter deze elementen blijken in de praktijk niet of nauwelijks in het slib voor te komen.

Zoals reeds opgemerkt blijkt dat geen van de geanalyseerde slibben aan de eisen van Budelco te kunnen voldoen en dat de eisen van Zinkwit door twee slibben wordt benaderd. Een van deze twee monsters is afkomstig van een relatief grote galvanisch loonbedrijf dat beschikt over een aparte zuivering voor het spoelwater van het galvanisch verzinken. Het andere monster is afkomstig van een groot geïntegreerde galvano, waar voornamelijk wordt verzinkt.

Hoewel het aantal geanalyseerde slibmonsters slechts beperkt is geweest, lijkt toch een redelijk beeld te zijn verkregen van de slibsamenstelling en de variaties hierin.

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Uit analysecijfers afkomstig van de andere bronnen zoals de C2-deponie blijkt eveneens dat er slechts enkele slibben zijn afkomstig van de natte oppervlaktebewerkende industrie die in aanmerking komen voor hergebruik bij Budelco of Zinkwit.

Uitgaande van deze situatie zal aandacht moeten worden besteed aan de mogelijkheden van verbetering van de slibkwaliteit. In het volgende hoofdstuk zal hierop nader worden ingegaan.

Opmerking: Volgens het Chemafbestand wordt jaarlijks meer dan 1.000 ton fosfateerslib afgevoerd. Dit slib is voor een belangrijk deel afkomstig van verfverwerkende bedrijven. De zinkconcentratie in dit slib is enkele procenten. Daarnaast bevat het ijzer en lage concentraties andere metalen.

Dit slib is als zodanig niet aantrekkelijk met het oog op hergebruik. Daarom zal moeten worden gekeken welke mogelijkheden er bestaan via procesgeïntegreerde maatregelen de hoeveelheid slib te verminderen en/of de kwaliteit ervan te verbeteren. Daarnaast moet aandacht worden besteed aan de mogelijkheden om selectief zink uit dit slib te verwijderen.

4 Vergroting van de externe hergebruiksmogelijkheden van zinkslib door verbetering van de slibkwaliteit

4.1 Procesgeïntegreerde maatregelen

Aan de hand van eisen voor de belangrijkste elementen is hierna een aantal maatregelen besproken die kunnen leiden tot verbetering van de slibkwaliteit.

a. Zink

De zinkconcentratie (op basis van droge stof) van bijna alle geanalyseerde slibmonsters is te laag. Dit wordt veroorzaakt doordat de concentratie van een aantal andere componenten, die hierna worden besproken te hoog is. Wanneer deze concentraties lager worden, betekent dit automatisch een verhoging van de zinkconcentratie, berekend op basis van droge stof.

b. IJzer

De ijzerconcentratie van de meeste monsters is te hoog. Het ijzer is in veel gevallen afkomstig van het beitsproces. Om te voorkomen dat dit ijzer in het slib komt zijn een aantal maatregelen mogelijk:

- De beitsbaden en eventueel de spoelbaden na het beitsen apart behandelen van de spaar- en spoelbaden na het verzinken.
- Niet ontzinken in het beitsbad, maar in een apart bad. Wanneer bovendien niet te lang wordt gebeitst komt in dit bad relatief weinig ijzer, zodat dit bad wel samen met de spaar- en spoelbaden van verzinken kan worden verwerkt. Bovendien wordt de standtijd van het beitsbad hierdoor verlengd.

Bij sommige bedrijven is het gebruikte grondwater een belangrijke bron van ijzer. Vooraf ontijzeren of overschakelen op leidingwater kan het ijzergehalte reduceren.

c. Chloor

Het chloorgehalte van de meeste slibben is aanzienlijk hoger dan de eisen van Budelco. Met betrekking tot de eisen van Zinkwit is het chloorgehalte in het algemeen geen probleem. Chloor is voornamelijk aanwezig in het aanhangende water, waaruit het slib voor 50 tot 90% uit bestaat. Het kan onder meer afkomstig zijn van de cyanide-ontgiftiging met chloorbleekloog, van het beitsproces en van zoutzuur dat bij de waterzuivering worden gebruikt voor regeneratie van de ionenwisselaar en/of het instellen van de juiste pH.

Mogelijke maatregelen om de chlorideconcentratie te verlagen zijn:

- Apart behandelen van de beitsbaden (zie ook bij b. ijzer)
- Gebruik van een ander type zuur.
- Andere wijze van cyanide-ontgiftiging. Een mogelijk alternatief is H_2O_2 of ozon, eventueel in combinatie met UV.
- Het gebruik van niet-cyanidische baden. Hierdoor wordt het gebruik van ontgiftingschemicaliën overbodig, hetgeen onder meer van invloed is op de chlorideconcentratie.

De zure zinkbaden kunnen echter ook chloride bevatten. Daarnaast bestaan er zinkbaden op basis van sulfaat.

*Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib***d. Chroom**

Het chroomgehalte van de helft van de slibben is te hoog. Het chroom kan afkomstig zijn van de passivering na het verzinken of van een eventueel aanwezige aparte verchromreeds. Gescheiden behandeling van de chroombevattende stroom voorkomt de aanwezigheid van chroom in het zinkslib.

Wel bevat de chroombevattende stroom, afkomstig van het passiveren, zink.

e. Calcium en natrium

De belangrijkste bron van Na en Ca is de waterzuivering, waarbij natronloog of kalk wordt gebruikt voor pH-correctie. Een zorgvuldig gebruik van deze chemicaliën kan de hoeveelheid Na en Ca in het slib verminderen.

Natrium is daarnaast aanwezig in de meeste zinkbaden en ontstaat bij het cyanideontgiften. (zie bij c. Chloor)

f. Overige metalen

De meeste van de overige metalen in het slib zijn afkomstig van de specifieke oppervlaktebehandeling met dat metaal. Net als bij chroom is de enige methode om te voorkomen dat deze metalen in het slib terecht komen, het gescheiden behandelen van de afvalwaterstromen afkomstig van deze behandelingen.

g. Silicium

De twee belangrijkste bronnen van silicium zijn de silicaten uit de ontvettingsbaden en zand. Door andere ontvettingsmiddelen te gebruiken en/of te voorkomen dat vuil van de vloer e.d. in het afvalwater terecht komt kan het siliciumgehalte worden gereduceerd.

Uit bovenstaande blijkt dat de procesgeïntegreerde maatregelen ter verbetering van de slibkwaliteit voornamelijk bestaan uit twee typen maatregelen:

1. Wijziging van de procesvoering
2. Aanpassing van de afvalwaterzuivering.

Met betrekking tot de aanpassing van de waterzuivering is naast het gebruik van andere chemicaliën het toepassen van deelstroomzuivering de belangrijkste maatregel. In de praktijk betekent dit dat het afvalwater afkomstig van de verzinkstap, eventueel aangevuld met bad- en spoelvlloeistof van de ontzinkstap, gescheiden behandeld moet worden van de overige afvalwaterstromen. Het slib dat hierbij ontstaat komt als enige in aanmerking voor direct extern hergebruik.

Een voorbeeld hiervan is slibmonster 1, dat op deze wijze is verkregen en dat bijna aan alle eisen voldoet.

Een tweede voorbeeld is monster10 uit bijlage 5.2. Monster 9 is het slib zoals het momenteel bij een loongalvanisch bedrijf vrij komt. Monster 10 is slib dat ontstaat bij de gescheiden zuivering van het spaar en spoelwater van het verzinken. Ook hierbij is de concentratie van de meeste componenten erg laag ten opzichte van zink, echter het ijzer- en chloorgehalte is wel erg hoog. Het hoge chloorgehalte is waarschijnlijk veroorzaakt door een niet optimale ontgiftiging en pH-correctie, waardoor te veel chemicaliën zijn gebruikt. Het ijzer is bij dit bedrijf in (te) hoge concentraties in het procesbad aanwezig.

4.2 Bewerking van slib

Bij bewerking van slib gaat de gedachte in eerste instantie uit naar eenvoudige behandelingsmethoden om de kwaliteit van het slib zodanig te verbeteren dat hergebruik bij Budelco of Zinkwit mogelijk wordt. Bewerking van slib heeft in het algemeen een lagere prioriteit dan de procesgeïntegreerde aanpak, zoals beschreven in 4.1.

Deze bewerking zal centraal moeten worden uitgevoerd, bij een inzamelaar of bij de afnemer van het slib.

De bewerking is er op gericht die elementen uit het slib te verwijderen die hergebruik onmogelijk maken.

Voor het selectief verwijderen van bepaalde componenten uit slib zijn slechts enkele methoden beschikbaar:

a. Uitwassen

Een aantal componenten, zoals natrium, chloride en calcium, zijn voor een belangrijk deel opgelost in het aanhangende water van het slib en kunnen worden verwijderd door het materiaal te wassen met water of een geschikte waterige oplossing. De 'wascondities' moeten zo gekozen worden dat een minimale hoeveelheid hydroxydeslib in oplossing gaat.

Bij het wassen ontstaat naast het slib een waterige zoutoplossing. Door in meerdere stappen te wassen kan deze hoeveelheid worden beperkt. Voor het wassen en na elke wasstap dient het slib zo ver mogelijk ontwaterd te worden.

b. Selectieve uitloging

Metalen als ijzer, chroom en nikkel zijn (hoogst waarschijnlijk) niet eenvoudig selectief uit de slibben te verwijderen. De condities die nodig zijn om deze metalen/metaalionen in oplossing te brengen zijn van dien aard, dat ook het zink in oplossing zal gaan.

Een alternatief voor het selectief verwijderen van de verontreinigingen is het selectief afscheiden van zink. Ook hiervoor geldt dat andere elementen gelijktijdig oplossen, echter de condities kunnen specifieker op één of enkele elementen worden ingesteld.

Een voorbeeld van een dergelijk proces is het AM-MAR-proces [3], waarbij uitloging van koper, zink en nikkel met een ammoniumcarbonaatoplossing wordt uitgevoerd. Nikkel en koper kunnen via solvent-extractie selectief uit de uitloogvloeistof worden verwijderd. Het ammoniak wordt via verdamping uitgedreven, het zink wordt als carbonaat neergeslagen.

Het proces lijkt als bewerkingsstap voor de relatief kleine schaal te complex en te duur. Bovendien lijkt precipitatie van het zink als zinkhydroxyde als eindstap niet de meest aantrekkelijke oplossing.

Voor de overige beschikbare technieken is het noodzakelijk dat het slib in zijn geheel in oplossing wordt gebracht. Deze processen zijn in het algemeen te complex en te kostbaar om op kleine schaal te worden toegepast en komen derhalve niet in aanmerking als bewerkingsstap. In het volgende hoofdstuk, waar enige alternatieve verwerkingsmogelijkheden worden besproken, zal nader worden ingegaan op deze technieken.

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat van de hiervoor beschreven technieken alleen het uitwassen van het slib in aanmerking lijkt te komen als eenvoudige bewerkingstechniek voor verbetering van de kwaliteit van de slibben. De techniek lijkt universeel inzetbaar voor het verwijderen van opgeloste verontreinigingen en kan dus op een grotere schaal worden ingezet. In de meeste gevallen is de aanwezigheid van opgeloste verontreinigingen niet de enige oorzaak voor het niet inzetbaar zijn van de slibben voor extern hergebruik, maar moet ook de concentratie van bepaalde zware metalen worden verlaagd. De hiervoor beschikbare technieken zijn in het algemeen niet selectief genoeg of zijn te complex om als eenvoudige voorbewerkingstechniek te kunnen worden ingezet.

Centrale bewerking van zinkslibben tot een bij Budelco of Zinkwit inzetbare grondstof lijkt derhalve niet haalbaar.

Het is wel zinvol in een aantal specifieke gevallen de mogelijkheden van bewerking bij een individueel bedrijf na te gaan.

4.3 Potentiële aanbod van zinkslib voor hergebruik bij Zinkwit en Budelco

Van de in de vorige paragrafen besproken maatregelen om de kwaliteit van het zinkslib te verbeteren lijkt in de meeste gevallen alleen deelstroomzuivering in aanmerking te komen. Hiermee wordt voorkomen dat een aantal storende componenten in het slib terecht komen. De overige methoden kunnen soms in combinatie met deelstroomzuivering worden toegepast.

Dit betekent dat alleen slib afkomstig van de behandeling van spaar- en spoelbaden van de verzinkstap in aanmerking komt voor hergebruik bij Budelco of Zinkwit. De overige zinkbevattende afvalstromen, voornamelijk afkomstig van het ontvetten, beitsen en passiveren kunnen gezamenlijk worden verwerkt en afgevoerd als mengslib. Eventueel kan het afvalwater afkomstig van een apart ontzinkbad wel gezamenlijk met het afvalwater van de verzinkstap worden behandeld.

Volgens de berekeningen weergegeven in par. 2.5 is slechts ca 40% van het zink in de galvanische slibben afkomstig van de spaar- en spoelbaden van het verzinken. Uitgaande van een totale berekende vracht in het slib van circa 100 ton zink per jaar, 40% zink in het slib en een droge stofgehalte van het slib van 35% kan er per jaar circa 300 ton zinkmonoslib worden gevormd.

Wordt uitgegaan van de totale zinkvracht volgens opgave voor storten bij de C2-deponie dan zou deze waarde maximaal een factor 2 hoger zijn.

Hoe groot het percentage van de potentiële hoeveelheid zinkmonoslib is dat aan Budelco of Zinkwit zal worden aangeboden voor hergebruik, hangt af van een aantal factoren. De belangrijkste vragen zijn:

1. *Welk deel van dit slib voldoet aan de eisen van Budelco of Zinkwit of kan na eenvoudige bewerking aan de eisen voldoen.*

Een indicatie van de samenstelling van slib afkomstig van een deelstroombehandeling wordt gekregen uit de analysecijfers van slibmonster 1, dat op deze wijze is verkregen. Ook monster 10 is, op labschaal, als deelstroom bereidt. De hoge ijzerconcentratie van dit laatste monster vindt voor een deel zijn oorsprong in de bereidingswijze.

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Uitgaande van de samenstelling van de verschillende typen zinkbaden (zie bijlage 12), kunnen te hoge concentraties Na, Cl, SO₄ in het slib aanwezig zijn, alsmede organische stoffen. In de cyanidische baden kan bovendien een aanzienlijke concentratie ijzer voorkomen, terwijl bij zuivering ook veel Na, Ca en Cl wordt ingebracht.

Door een zorgvuldige werkwijze bij zowel de procesvoering als bij de zuivering is een te hoge concentratie van de meeste elementen te voorkomen. Bovendien lijkt in voorkomende gevallen uitwassen van de storende componenten, met uitzondering van ijzer en organische stoffen, mogelijk.

2. Voor welk deel van de bedrijven is het technisch en economisch haalbaar deelstroomzuivering toe te passen

Om het afvalwater van het verzinkproces apart te zuiveren moeten door de meeste bedrijven een aantal voorzieningen worden getroffen. Naast het aanpassen van leidingwerk zal in de meeste gevallen een apart vat voor de behandeling van het afvalwater en een aparte filterpers moeten worden aangeschaft. Bedrijven die over een recirculatiesysteem beschikken zullen voor het zinkhoudend water een apart ionenwisselaar (IW)-systeem moeten aanschaffen of het zinkhoudend afvalwater in een aparte ONO moeten behandelen en dit alleen in de zinkreeks recirculeren. De kosten van deze extra voorzieningen zullen in de meeste gevallen meer dan f 10.000,- bedragen, zeker wanneer een tweede filterpers moet worden aangeschaft.

Deze kosten moeten worden terugverdiend door de lagere kosten van slibafvoer. Uitgaande van de huidige kosten van circa f 500,- per ton lijkt deze mogelijkheid alleen voor de grotere bedrijven aantrekkelijk.

Van de bedrijven die galvanisch verzinken en die zich aangemeld hebben bij de C2-deponie zijn er slechts een twintigtal die, uitgaande van de hiervoor uitgevoerde berekeningen, meer dan 5 ton zinkmonoslib per bedrijf kunnen leveren. Hier van levert de helft in principe meer dan 10 ton.

Deze circa 20 bedrijven kunnen samen echter circa 50% van de potentiële hoeveelheid zink(mono)slib produceren.

Met een aantal van deze bedrijven is contact geweest over de mogelijkheden voor het leveren van zinkslibben.

Een aantal van de bovengenoemde bedrijven ziet mogelijkheden om zinkmonoslib te maken en zal dit ook doen wanneer dit in economisch opzicht haalbaar is. Enkele bedrijven, waaronder het bedrijf dat slibmonster 1 heeft aangeleverd, beschikken al over de mogelijkheid zinkmonoslib aan te leveren.

Voor al deze bedrijven geldt dat er duidelijkheid moet bestaan over de afzetmogelijkheden van het monoslib, voordat verdere acties tot het maken van dit slib worden overwogen. Ook zullen aspecten met betrekking tot de inzameling en de analyse moeten zijn geregeld.

Bij een aantal bedrijven zal in de komende periode eerst aandacht worden besteed aan preventie van slib (zie ook het volgende hoofdstuk). Omdat de maatregelen waaraan wordt gedacht in veel gevallen betrekking hebben op het spaar- en spoelbad van het verzinken, heeft dit direct gevolg voor de hoeveelheid monoslib die nog bij dit bedrijf vrij kan komen.

Naast de galvanische bedrijven is er ook een aantal verwerkers die grotere hoeveelheden zinkslib hebben aangemeld voor storting op de C2-deponie. Deze slibben zullen echter meestal afkomstig zijn van kleinere galvanische bedrijven en zullen derhalve niet voor extern hergebruik in aanmerking komen. Slechts indien aan een verwerker meerdere hoeveelheden halfconcentraten en concentraten

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

worden aangeboden, zoals spaarbaden, regeneraten van I.W. en eventueel procesbaden, kan het voor deze verwerker ook haalbaar zijn deze apart te verwerken.

Het is moeilijk op basis van de beschikbare informatie een schatting te maken van de hoeveelheid slib die als zinkmonoslib beschikbaar zal komen wanneer een goede afzetmarkt en afzetstructuur bestaat. Het aantal onzekerheden is nog erg groot en de mogelijke alternatieven met name in de sfeer van preventie en intern hergebruik zullen de komende jaren waarschijnlijk ook veel aandacht krijgen.

Op basis van de huidige stand van zaken wordt de potentiële hoeveelheid zinkmonoslib geschat op 50 - 200 ton / jaar.

5 Alternatieve methoden voor vermindering van de problematiek van het zinkslib

5.1 Intern hergebruik

Intern hergebruik van het slib, zoals dit momenteel bij de verschillende galvanische bedrijven beschikbaar komt, is in het algemeen niet mogelijk. Door de diverse samenstelling zal verstoring van de processen optreden en zal er ophoping van vervuilende componenten plaats vinden.

Voor deze optie geldt even als bij extern hergebruik dat verbetering van de slibkwaliteit door aanpassing van de procesvoering en via deelstroom-zuivering de mogelijkheden zal vergroten. Omdat de spaar- en spoelbaden in principe verdunde procesbaden zijn lijkt intern hergebruik goed mogelijk mits bij de zuivering van de deelstromen geen storende componenten worden toegevoegd. Voor het precipiteren van het zink is in ieder geval kalk of loog nodig. Vaak moeten ook vlokmiddelen worden toegevoegd.

Hergebruik van het hydroxydeslib kan in zure baden een te grote verandering van de pH veroorzaken. Oplossen in zuur lijkt dan eerst noodzakelijk.

Hergebruik kan ook ophoping van vervuilende componenten tot gevolg hebben. Bij de normale procesvoering worden deze uitgesleept en via het slib afgevoerd.

Ter oriëntatie is door een galvanisch bedrijf een experiment uitgevoerd met het in het procesbad terugvoeren van slib, afkomstig van de deelstroomzuivering van spoelwater van het cyanidisch verzinken. De experimenten zijn uitgevoerd op kleine schaal, met een zgn. Hull-cel. Uit de experimenten is gebleken dat terugvoeren van dit slib niet tot slechtere resultaten heeft geleid bij het verzinkproces. Voor een uitvoerige beschrijving van deze experimenten wordt verwezen naar het verslag van dit onderzoek. [4].

Een andere mogelijkheid van (intern) hergebruik van zinkmonoslib is het zinkaatbeitsbad. Zinkaatbeits bestaat uit een oplossing van ZnO in natronloog. Het bad wordt ondermeer gebruikt als voorbehandeling bij bepaalde oppervlaktebehandelingen van aluminium.

Over de eventuele invloed van storende componenten is niet veel bekend.

5.2 Centrale verwerking van zinkslib

Centrale verwerking van slibben kan separaat worden uitgevoerd of in combinatie met andere zinkhoudende afvalstromen. Omdat de totale hoeveelheid van dit slib maar beperkt is gaat de voorkeur uit naar gezamenlijk verwerking met andere stromen.

In bijlage 9 is een lijst met in aanmerking komende stromen gegeven. Voor enkele van deze stromen zijn processen in ontwikkeling. Hierna worden de belangrijkste processen beschreven.

5.2.1 Hoogovens pressure-leaching-proces

Het pressure-leaching-proces van Hoogovens IJmuiden (zie bijlage 11) is ontwikkeld voor de verwerking van stof afkomstig van de gasreiniging van de blast-furnace van Hoogovens. De hoofdbewerking van het pressure-leaching-proces bestaat uit een selectieve uitloging van zink en lood met behulp van zoutzuur. Om een goede selectiviteit ten opzichte van ijzer te verkrijgen vindt de uitloging plaats in een autoclaaf bij een verhoogde druk; de zuurstofdruk bedraagt 1000 kPa. De uitloging vindt plaats bij een pH van 2,0 tot 2,2. Hierbij gaat 98 - 99,5% van het zink en

90 - 98% van het lood in oplossing. Door na de uitloging de pH kort te verhogen tot 2,8 à 3,0 precipiteert het opgeloste drie-waardige ijzer en bevat de uitloogvloeistof minder dan 1% van het, in de vaste stof aanwezige, ijzer.

Het residu, hoofdzakelijk bestaande uit koolstof, goethite ($\beta\text{-FeOOH}$), hematiet ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en niet opgeloste metalen, kan na filtratie hergebruikt worden in de sintering plant.

Uit het filtraat wordt vervolgens een (verkoopbaar) zink- en loodproduct gemaakt. Hierbij kan gedacht worden aan afscheiding van oververzadigd loodchloride gevolgd door precipitatie van zink en lood, electrodepositie van zink en lood door middel van membraanelectrolyse of precipitatie als carbonaat in een pellet-reactor.

Het proces heeft een grotere toepasbaarheid dan de verwerking van de zinkhoudende blast-furnace-stof alleen. Experimenten hebben aangetoond dat het zoutzuur, benodigd voor de uitloging, vervangen kan worden door afvalbeitszuur op zoutzuur-basis. Wanneer afvalbeitszuren van thermische verzinkerijen, die behalve ijzer ook zink bevatten, worden ingezet, zal het aanwezige ijzer eerst oxyderen tot drie-waardig ijzer. Tijdens het verhogen van de pH tot 2,8 à 3,0 precipiteert (vrijwel) al het ijzer in de vorm van goethite en hematite. Het zink blijft in oplossing.

Verder kunnen in principe ook andere zinkhoudende (vaste) afvallen, waaronder zinkslibben, in het proces verwerkt worden. Uit de inventarisatie is naar voren gekomen dat veel slibben ook nikkel, chroom en/of koper kunnen bevatten. In het pressure-leaching-proces zullen deze metalen, maar ook bijvoorbeeld molybdeen, in het ijzerresidu achter blijven. Het gehalte aan nikkel, chroom, koper en molybdeen in de grondstoffen van de sintering plant van Hoogovens is echter al dermate hoog, dat een verdere verhoging van de concentraties door het verwerken van residuen uit het pressure-leaching-proces door Hoogovens niet toegestaan wordt.

Voorwaarde voor de verwerking van afvalstoffen of zinkhoudende slibben in het pressure-leaching-proces is, afgezien van aanwezige capaciteit en bereidheid van Hoogovens, dat de betreffende stromen weinig nikkel, koper, chroom en/of molybdeen bevatten. Deze eis is waarschijnlijk alleen haalbaar wanneer gewerkt wordt met mono-slibben; zowel ijzer als zinkslibben.

5.2.2 Oxysmelt-proces voor de verwerking van Jarosiet (Budelco)

Tijdens het hydrometallurgisch proces voor de winning van zink wordt als residu jarosiet gevormd. Bij Budelco wordt jaarlijks 120.000 ton jarosiet gevormd, terwijl reeds circa 2 miljoen ton op het bedrijfsterrein ligt opgeslagen.

In de jaren 1986 tot 1990 is uitgebreid onderzoek verricht naar de verwerking van jarosiet met het oxysmelt-proces. Het jarosiet oxysmelt-proces bestaat uit twee thermische stappen. In de eerste stap wordt jarosiet bij een temperatuur van 1600 °C in een oxysmelter behandeld. Onder de gekozen condities verdampen metalen zoals zink, lood, arseen en zilver. Deze metalen worden vervolgens uit het afgas afgescheiden als vlieggas. Het gevormde zwaveldioxide wordt omgezet in zwavelzuur en vervolgens hergebruikt bij de zinkwinning.

In een tweede stap wordt de slak van de oxysmelt verder behandeld om de resten aan vluchtige metalen als oxiden uit de slak te verwijderen. Momenteel wordt de toepasbaarheid van de uiteindelijk geproduceerde slak onderzocht. Mogelijke opties zijn bijvoorbeeld: gebruik als grondstof voor ijzer/staal-productie, de productie van cement of het gebruik als kunstgrind in de weg- en waterbouw.

De vlieggas van beide thermische stappen wordt verder behandeld. De bewerkingsstap levert een zinkoplossing, waaruit zink en cadmium electrolytisch worden gewonnen, en een lood/zilver/arseen residu. Voor de opwerking van dit residu bestaan meerdere opties.

De eindbeslissing over de implementatie van het proces, waarvan momenteel een procesontwerp voor een capaciteit van 200.000 ton jarosiet/jaar wordt gemaakt, wordt midden 1992 verwacht.

Het principe van het oxysmeltproces kan ook toegepast worden voor de verwerking van andere afvalstoffen.

Het oxysmeltproces is in principe geschikt voor de verwerking van zinkslibben. Het proces zal in z'n algemeenheid niet erg gevoelig zijn voor de aanwezigheid van verontreinigingen in het slib, met uitzondering van een aantal componenten (bijvoorbeeld chloride).

Gezien de hoge investeringskosten voor de installatie (ca. 400 Mf voor een capaciteit van 200.000 ton/jaar), het energieverbruik en de complexiteit van de installatie moet rekening worden gehouden met aanzienlijke verwerkingskosten.

5.2.3 TNO solvent-extractie proces

Het TNO solvent-extractie proces is ontwikkeld voor de verwerking van afvalbeitszuren van thermische verzinkerijen. Bij dit proces wordt zink door middel van solvent-extractie afgescheiden uit het beitszuur. Alle niet extraheerbare componenten, zoals ijzer(II), nikkel en chroom, blijven in het raffinaat achter. Bij de verwerking van beitszuur zijn de gehalten aan zware metalen in het raffinaat over het algemeen zo laag dat de stroom, op basis van de metaalconcentraties, niet onder de WCA valt.

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

De kwaliteit van het raffinaat kan waarschijnlijk verbeterd worden door voor de extractie een cementatiestap te plaatsen. Door middel van cementatie met zink of ijzer kunnen koper, lood en tin, en misschien ook nikkel, uit de beitsvloeistof verwijderd worden. Gelijktijdig wordt het aanwezige driewaardige ijzer omgezet in tweewaardig ijzer. Voorwaarde is wel dat het afvalzuur geen hoge concentratie vrij zoutzuur bevat. Aanwezigheid van vrij zuur zal leiden tot waterstof ontwikkeling. Er is nog nader onderzoek nodig om na te gaan of de ijzerchlorideoplossing gezuiverd kan worden tot een afzetbaar produkt. Mogelijk kan de gezuiverde oplossing worden ingezet als vlokmiddel in de waterbehandeling.

De geproduceerde zinkchloride-oplossing bevat behalve zink ook ijzer(III) en vaak een kleine hoeveelheid lood en cadmium. Doordat tijdens de extractie van zink co-extractie van zoutzuur optreedt, bevat de zinkchlorideoplossing bovendien 15 tot 20 g/l vrij zoutzuur. De zinkchlorideoplossing, met 30 tot 35 g/l zink, kan op verschillende manieren opgewerkt worden tot een verkoopbaar produkt. Te denken valt aan concentrering door middel van een tweede extractiestap, elektrodepositie door middel van membraanelectrolyse of concentrering door vacuümverdamming.

Wanneer zinkslibben of andere zinkhoudende afvalstoffen worden uitgelooft met zoutzuur, kan het opgeloste zink uit de verkregen oplossing worden geëxtraheerd in een zelfde extractieproces als toegepast voor het afvalzuur. Doordat in Nederland een overschot aan zoutzuur bestaat, behoeft het uitlogen van de zinkslibben geen kostbare zaak te zijn. Een deel van de begeleidende metalen zal in een residu achterblijven en na uitloging afgefilterd kunnen worden.

Ijzer zal in het slib aanwezig zijn als zowel twee- als driewaardig ijzer. Tijdens de solvent-extractie levert de aanwezigheid van driewaardig ijzer problemen op, aangezien het proces niet in staat is een scheiding tussen driewaardig ijzer en zink uit te voeren. Het zal dan noodzakelijk zijn tussen het uitloogproces en het extractieproces een cementatiestap te plaatsen om driewaardig ijzer te reduceren. Tijdens deze stap kunnen ook koper, lood en cadmium worden verwijderd.

De aanwezigheid van verschillende (zware) metalen in de afvalstoffen behoeft voor het solvent-extractieproces geen bezwaar te zijn. De metalen verdelen zich over de zinkoplossing en het raffinaat. Metalen die eenvoudig chloridecomplexen vormen, kunnen in principe geëxtraheerd worden. Driewaardig ijzer en zink zullen zeker geëxtraheerd worden, terwijl extractie van bijvoorbeeld cadmium, lood, koper, tin en antimoon (III) alleen optreedt als een overmaat aan extractiemiddel wordt toegepast.

Onderzoek heeft aangetoond dat silicaatverbindingen problemen kunnen veroorzaken in het extractieproces. Het is echter niet duidelijk of de problemen worden veroorzaakt door alle siliciumverbindingen of alleen door specifieke silicaatverbindingen, eventueel in combinatie met andere componenten.

Wanneer de samenstelling van de uitloogoplossing sterke gelijkenis vertoont met afvalzuur, kan de oplossing gelijktijdig met afvalzuur verwerkt worden. Als de samenstelling afwijkt, bijvoorbeeld doordat de concentratie aan diverse opgeloste zware metalen, zoals nikkel, chroom en koper, veel hoger is, is een gescheiden (batch-gewijze) verwerking beter. Bij deze handelswijze wordt een relatief zuivere ijzerchlorideoplossing verkregen door verwerking van afvalzuur en monoslibben en een 'vervulde' ijzerchlorideoplossing bij de verwerking van mengslibben en andere zinkhoudende afvalstoffen. Dit vervulde raffinaat kan, op basis van alle niet extraheerbare componenten, onder de WCA vallen.

5.2.4 Elkem Multi Purpose Furnace [5, 6]

Door Elkem Technology (Noorwegen) is een elektrische oven ontwikkeld, de zogenaamde Elkem Multi Purpose Furnace, die geschikt is voor de verwerking van lood en zink-houdende afvalstoffen. Bij een temperatuur van 1400 °C- 1800 °C wordt onder reducerende omstandigheden zink en lood vervluchtigd en vervolgens gecondenseerd in de vorm van hoogwaardige produkten. De condensor, die bestaat uit een bad van gesmolten zink is ontwikkeld door Imperial Smelting Processes Ltd. in Engeland.

De kwaliteit van het gewonnen zink is zogenaamde "Prime Western grade" zink (hoge kwaliteit) en ook het gewonnen lood heeft een hoge zuiverheid (zinkgehalte is kleiner dan 2%).

Door de hoge temperaturen in de oven smelt het aanwezige materiaal en wordt een niet of nauwelijks uitloogbare slak geproduceerd. De uitloogbaarheid kan bovendien verminderd worden door toevoeging van silicaten.

De ontwikkeling van de EMPF-oven bevindt zich in het pilot plant stadium. Op dit moment wordt onderhandeld over een industriële installatie voor de verwerking van electro-oven stof in de Verenigde Staten. Daarnaast worden er door Elkem Technology echter ook plannen gemaakt om in Trondheim, Noorwegen, een installatie te bouwen met een zeer grote capaciteit van 300.000 ton afvalstoffen/jaar. Het voordeel van een installatie in Scandinavië is het lage elektriciteitsstarief (Waterkracht). Grote hoeveelheden afvalstoffen zouden vanuit centraal Europa (Duitsland, Nederland etc.) geïmporteerd worden. Met name zink-, lood-, chroom en nikkelhoudende afvalstoffen komen in aanmerking voor behandeling.

Een groot aantal afvalstoffen is geschikt voor verwerking in het EMPF proces. De voorkeur wordt gegeven aan metaaloxiden en metaalhydroxiden boven metaalzouten. Voorbeelden van geschikte afvalstoffen zijn:

electro-ovenstof (EAF-dust) uit de staalindustrie, zink- en loodhoudende slakken uit de primaire en secundaire zink- en lood- productie, zinkoxide slakken, vliegassen en slakken van de afvalverbranding (huishoudelijk en chemisch afval), maar ook andere zinkhoudende slibben en slakken kunnen verwerkt worden.

De voordelen en nadelen ten opzichte van alternatieve pyrometallurgische processen zijn:

Voordelen:

- Zink wordt geproduceerd als metaal (in plaats van zinkoxide) en de zuiverheidsgraad van het geproduceerde zink is hoog
- Een niet of nauwelijks uitloogbare slak wordt gevormd
- Er is een lage gasstroom en de emissies zijn laag

Nadelen:

- De verwerkingskosten en met name de energiekosten zijn hoog (maar niet in Scandinavië)
- Afvalstoffen met hoge concentraties aan zouten (chloriden, sulfaat) kunnen moeilijk verwerkt worden
 - Het proces is alleen economisch verantwoord op een grote schaal
 - Er is nog geen installatie op industriële schaal gebouwd

5.2.5 Eisen voor haalbaarheid verwerking

Voor de haalbaarheid van verwerking van zinkslibben kunnen de volgende algemene eisen worden gesteld:

- De samenstelling van het slib moet aan de specifieke eisen van de verwerkingsinstallatie voldoen.
- De verwerking moet in milieuhygiënisch opzicht voordelig zijn. Aspecten zijn vermindering van volume van het afval, vermindering van de schadelijkheid van het afval, hergebruik van grondstoffen enz.
- Het proces moet financieel haalbaar zijn.
- Er moet voldoende capaciteit beschikbaar zijn.

Voor de verwerking van afvalstromen in het pressure-leaching-proces van Hoogovens zijn de eisen in principe relatief eenvoudig. Alleen wanneer het ijzerresidu geschikt is om in te zetten in de sinteringplant van Hoogovens, kan een afvalstroom worden verwerkt. Hier komt uiteraard nog bij dat, indien werkelijk een plant gerealiseerd wordt, deze wel voldoende capaciteit moet hebben om, behalve eigen zinkhoudend afval, ook afval van buiten Hoogovens te verwerken.

Het is momenteel niet bekend aan welke eisen zinkhoudende afvalstoffen moeten voldoen om in het oxysmelt-proces verwerkt te kunnen worden. De geplande capaciteit van de installatie van Budelco, 200.000 ton/jaar, is zodanig dat Budelco nog tientallen jaren nodig heeft om al het opgeslagen jarosiet, gelijktijdig met het nieuw gevormde jarosiet, te verwerken. Hierdoor zal de mogelijkheid om op korte of middellange termijn andere afvalstoffen te verwerken waarschijnlijk beperkt zijn.

Bij toepassing van het solvent-extractieproces van TNO zijn de criteria minder eenduidig. Dit wordt vooral veroorzaakt door het feit dat het materiaal (vrijwel) volledig in oplossing gebracht wordt voor de verwerking.

Behalve een verkoopbaar/inzetbaar zinkproduct levert het proces ook een raffinaatstroom. Bij het verwerken van afvalstoffen en slibben met weinig zink maar vele (zware) metalen, zal deze raffinaatstroom in veel gevallen nog onder de WCA vallen. Als dit materiaal alleen in een ONO-installatie verwerkt kan worden, bestaat de kans dat nauwelijks tot geen volumevermindering ten opzichte van het oorspronkelijke materiaal optreedt. Het proces zal dan, zowel milieuhygiënisch als financieel, niet aantrekkelijk zijn.

Interessanter wordt het als ook voor het raffinaat van het extractieproces een nuttige toepassing bestaat, of als door het verwijderen van zink de metaalconcentratie van de oplossing aanzienlijk daalt. Dit laatste heeft bij slibvorming vanuit raffinaat een sterke reductie van het volume van het oorspronkelijke materiaal tot gevolg.

De kosten voor verwerking van een slib met een laag zinkgehalte kunnen worden gereduceerd door zink selectief in oplossing te brengen. Dit is bijvoorbeeld mogelijk door uitloging met een ammoniumcarbonaatoplossing. Hierbij gaat ijzer, meestal één van de hoofdcomponenten, niet in oplossing terwijl zink en koper wel in oplossing gaan. Er worden dus geen chemicaliën verbruikt voor het oplossen van goedkope metalen.

In dit kader moeten eveneens de activiteiten van WRC worden genoemd. Dit bedrijf benadert de meeste bedrijven uit de galvano en doet een aanbieding voor afvoer van het slib naar Amerika, alwaar het zal worden verwerkt. Over de verwerkingsmethode is nog weinig bekend.

Een aantal bedrijven is van plan met dit bedrijf een contract af te sluiten.

De mogelijkheden en beperkingen van deze oplossing moeten nader worden verkend.

5.3 Preventie van slib

Bij het opstellen van het onderzoeksplan en de uitvoering van het onderzoek is in eerste instantie geen aandacht besteed aan preventie van zinkslib. Dit ondanks dat preventie in het algemeen hoger op de ladder staat dan extern hergebruik, wanneer het gaat om het oplossen van milieuproblemen.

De belangrijkste reden hiervan is dat de preventieoptie in een eerdergenoemde bredere studie naar het verminderen van de afvalstoffenproblematiek van de galvano wordt uitgewerkt [1].

Aanleiding voor het uitvoeren van onderhavige studie met betrekking tot de zinkslibben is geweest de mogelijkheden die door Budelco werden aangegeven voor hergebruik van dit slib.

Omdat uit de resultaten van het onderzoek is gebleken dat extern hergebruik slechts voor een deel van het zinkslib een afzetmogelijkheid blijkt te zijn, is in deze paragraaf toch enige aandacht besteed aan de mogelijkheden van preventie.

De verschillende preventie-opties zijn geïnventariseerd aan de hand van bij TNO en VOM beschikbare kennis en via een aantal bezoeken aan galvanische bedrijven en chemicaliënleveranciers.

In bijlage 10 is een overzicht gegeven van bedrijven die in dit kader zijn benaderd.

Preventie van slib kan worden gerealiseerd door toepassing van één of meer van de volgende maatregelen:

- a. Wijziging procesvoering
- b. Deelstroomzuivering
- c. Ander type eindzuivering

ad. a. Mogelijke wijzigingen van de procesvoering zijn:

— Good-housekeeping

Van de veelal bekende maatregelen die onder de term Good-housekeeping vallen, mag worden verwacht dat deze zijn of zullen worden uitgevoerd door de bedrijven. Vaak zijn de inspanningen hiervoor beperkt en het rendement hoog. Voorbeelden hiervan zijn het verminderen van oversleep (o.a. door betere ophanging, langer uitdruipen), toepassing van spaarbaden, beperking van morsverliezen, lagere badconcentraties en een goede procesbewaking.

— Andere badchemicaliën

Mogelijkheden in dit kader zijn cyanidevrije zinkbaden (minder chemicaliën bij de zuivering en hierdoor mogelijk minder slib), cyanidevrije baden bij hogere temperatuur, waardoor meer spaarbadvloeistof kan worden teruggevoerd en andere beits of ontvettingsmiddelen, waarbij minder ijzer in oplossing gaat.

— Niet ontzinken in het beitsbad

Door apart te ontzinken wordt de standtijd van het bad verlengd. Het zure ontzinkbad kan beter worden behandeld, door de relatief lage ijzerconcentratie. Eventueel hergebruik, in het geval van toepassing van zure zinkbaden is mogelijk.

ad. b. Deelstroomzuivering

In bijlage 6 is een overzicht gegeven van de belangrijkste zinkbevattende stromen, zoals ze in het kader van het eerdergenoemde project “Deelstroomzuivering en monoslibverwerking” zijn berekend.

Tijdens een workshop die gehouden is in het kader van dit project met betrekking tot deelstroomzuivering is voor de belangrijkste afvalstromen uit de galvano vastgesteld welke de meest geschikte technieken zijn voor deelstroomzuivering. Van de hiervoor genoemde zinkbevattende stromen komen twee typen stromen in aanmerking voor deelstroomzuivering. Het zijn de spoelbaden van het verzinkproces, aangegeven met deelstroom 4 en de spaarbaden van deze zelfde processen, aangegeven met deelstroom 14A en 14B. De samenstelling van de overige baden is niet zodanig dat deelstroom-zuivering eenvoudig is uit te voeren en de mogelijkheden van hergebruik vergroot of op een andere wijze vermindering van de slibhoeveelheid tot gevolg heeft.

Aan de hand van een aantal criteria is tijdens een workshop een keuze gemaakt welke techniek(en) het meest in aanmerking komen voor de zuivering van deze deelstromen. De resultaten van deze workshop zijn uitgewerkt, waarbij onder meer de invloed van het toekennen van verschillende gewichtsfactoren aan de criteria is vastgesteld. In bijlage 8 is een samenvatting gegeven van de uitwerking van de resultaten van de workshop voor deze twee stromen. Voor een uitvoerige beschrijving van de gevolgde werkwijze wordt verwezen naar de rapportage van deze workshop [7].

Voor de spoelwaterstromen zijn 4 technieken geselecteerd. Uit de bijlage blijkt dat voor deze spoelwaterstromen ionenwisseling voor alle gewichtsfactoren de voorkeur verdient en dat de klassieke ONO steeds slecht scoort.

Voor de spaarbaden van de zure verzinkprocessen scoren electrolyse en verdampen in het algemeen hoog, evenals solvent-extractie en de korrelreaktor. Het verschil in de waardering voor deze technieken voor verschillende gewichtsfactoren is maar klein. Precipitatie scoort ook hier in het algemeen laag.

Voor de spaarbaden van de alkalische verzinkprocessen scoort electrolyse hoog, gevolgd door ultra/microfiltratie. Solvent-extractie, verdampen en ook de korrelreaktor lijken minder aantrekkelijke technieken.

Door één bedrijf zijn, zoals eerder vermeld, enkele oriënterende experimenten gedaan gericht op het hergebruik van zinkslib in het procesbad, na deelstroomzuivering. De eerste resultaten met een Hull-cel zijn bemoedigend.

Enkele bedrijven passen electrolyse toe op de spaarbaden. Het spaarbad wordt op een constante zinkconcentratie van circa 1 gram gehouden. De kathode wordt na een bepaalde periode weer als anode in het procesbad ingezet. Het cyanide wordt eveneens voor een deel afgebroken. Afbraakpercentages van 80% zijn gemeten.

Een stroom die niet zozeer vanuit de terugwinning van zink, maar eerder ten behoeve van de verlenging van de standtijd van het bad of terugwinning van de badinhoud als deelstroom kan worden behandeld, is het beitsbad. Hiervoor komt een aantal methoden in aanmerking. Enkele worden hierna genoemd.

1. Solvent-extractie
Deze methode is reeds in par 5.2 beschreven. De methode lijkt minder geschikt voor toepassing op kleine schaal in de galvanische bedrijven zelf. Centrale verwerking op een schaal van ton/jaar lijkt mogelijk.
2. Retardatie
Onder bepaalde condities kan met anionwisselaars een scheiding tussen zuren en metaalzouten van dit zuur worden verkregen door alternerend de IW-kolom te doorstromen met de te scheiden oplossing en met schoon water. Deze techniek wordt bij het opwerken van zwavelzure beitsbaden afkomstig van het anodiseren reeds in de praktijk toegepast. Voor zoutzure baden kan de vorming van metaalchloride-complexen een nadeel zijn. Nader onderzoek van dit systeem lijkt aan te bevelen. Daarnaast kan in combinatie hiermee het beitsen met zwavelzuur worden overwogen.
3. Selectieve precipitatie
IJzer slaat al bij een pH van circa 3,5 neer wanneer het ijzerion in de 3-waardige vorm is. Indien het mogelijk is het ijzerslib uit het beitsbad te verwijderen kan dit, na eventueel uitspoelen worden afgevoerd (geen chemisch afval?). De standtijd van het beitsbad wordt hierdoor verlengd, terwijl de hoeveelheid chemisch afval wordt verminderd.

ad. c. Andere type zuivering

In een aantal gevallen kan een ander type zuivering een bijdrage leveren aan de vermindering van het slibprobleem. Dit geldt met name voor die gevallen waarbij deelstroomzuivering geen oplossing kan bieden. Enkele mogelijkheden zijn:

- Ionenwisseling via een cassettesysteem. Wanneer de ionenwisselaar is verzadigd wordt deze vervangen door een nieuwe. De verzadigde ionenwisselaar wordt centraal geregenereerd, hetgeen vaak efficiënter kan gebeuren. Kleinschalige toepassing wordt voorlopig economisch niet haalbaar geacht, waardoor het systeem nog niet voor deelstroomzuivering geschikt lijkt.
- Korrelreaktor. Het volume van de korrels die ontstaan bij de zuivering via een korrelreaktor is aanzienlijk kleiner dan het slibvolume.

6 Conclusies

A. Huidige aanbod zinkslibben

- Het aanbod van zinkslibben is moeilijk vast te stellen. De resultaten van de inventarisaties via de diverse bronnen met betrekking tot de hoeveelheden zink-slib lopen sterk uiteen. Voor een deel is dit te verklaren uit de verschillende invalshoeken van waaruit de diverse bestanden en andere informatiebronnen zijn opgesteld.
- Door de galvanische industrie wordt slechts weinig slib als zinkslib afgevoerd. In de meeste gevallen is er sprake van een mengslib (meestal een filterkoek) met meerdere zware metalen. De totale hoeveelheid afkomstig van de galvano wordt geschat op circa 10.000 ton/jaar. Daarnaast wordt jaarlijks circa 1300 ton fosfateerslib afgevoerd.
- De totale hoeveelheid puur zink in het door de galvanische bedrijven afgevoerde zinkbevattende slib, wordt geschat op 100 tot 200 ton/jaar.
- Het zinkgehalte van de door de bedrijven afgevoerde slibben is in het algemeen erg laag. Slechts 10% van het slib dat aan de C2-deponie is aangeboden bevat meer dan 5% zink. In deze 10% zit wel ongeveer de helft van de totale hoeveelheid zink.
- Enkele andere vaak in hogere concentraties voorkomende elementen zijn ijzer en chroom en in een aantal gevallen chloor.

B. Huidige externe hergebruiksmogelijkheden

- Er zijn twee bedrijven in Nederland die zich bereid hebben getoond zinkslib onder bepaalde condities als grondstof in te zetten. Dit zijn Budelco (primaire zinkbereiding) en Zinkwit (producent zinkoxide).
 - De eisen die door Budelco worden gesteld zijn zodanig dat van het huidige slibaanbod niets in aanmerking lijkt te komen voor hergebruik. Slechts enkele partijen slib lijken aan de eisen van Zinkwit te kunnen voldoen.
 - De belangrijkste knelpunten voor hergebruik bij Zinkwit zijn het te lage zinkgehalte en de te hoge concentraties ijzer. Daarnaast komen in een aantal gevallen te hoge concentraties chroom, silicium, calcium en zwavel voor. De invloed van organische componenten is nog onbekend.
 - De eisen van Budelco zijn voor de meeste componenten aanzienlijk strenger dan die van Zinkwit. Behalve voor de eerdergenoemde elementen maakt de te hoge concentratie chloor en in voorkomende gevallen nikkel hergebruik onmogelijk.
- De eisen van Budelco voor lood en zwavel zijn minder streng.

C. Hergebruiksmogelijkheden na verbetering van de kwaliteit van het zink-slib.

- (Centrale) bewerking van slib om dit geschikt te maken voor intern hergebruik bij Budelco of Zinkwit lijkt in het algemeen niet mogelijk. Alleen uitwassen lijkt een geschikte methode, echter dit is alleen zinvol, wanneer alleen de eisen van de opgeloste componenten worden overschreden. Dit is in de meeste gevallen niet het geval.

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

- Door toepassing van procesgeïntegreerde maatregelen kan de hoeveelheid zinkslib die kan worden hergebruikt als grondstof toenemen. De belangrijkste maatregel in dit kader is toepassing van deelstroomzuivering. Alleen het slib afkomstig van de behandeling van het spaar- en spoelbad van het verzinken lijkt in aanmerking te komen voor hergebruik.
- Toepassing van deelstroomzuivering lijkt in technisch en economisch opzicht alleen haalbaar voor bedrijven met een grote slibvracht. Het aantal van deze bedrijven met in potentie meer dan 5 ton zinkslib is maar beperkt, echter deze voeren samen meer dan 50% van de totale hoeveelheid zink in het galvanoslib af.
- De totale potentiële hoeveelheid zinkmonoslib wordt geschat op 50 tot 200 ton/jaar, uitgaande van slib met een ds-gehalte van 35% en 40% zink op basis van ds.

D. Alternatieven voor het verminderen van de zinkslibproblematiek

- De belangrijkste alternatieven voor vermindering van de problematiek van de zinkslibben zijn:
 - Preventie
 - Intern hergebruik
 - Centrale verwerking
- Naast good-housekeeping is deelstroombehandeling van het spaarbad na het verzinken de meest aantrekkelijke preventiemaatregel. Electrolyse lijkt hierbij de meest in aanmerking komende techniek.
- Intern hergebruik van zinkslib lijkt alleen mogelijk na toepassing van deelstroomzuivering. De verwachting is dat het oplossen van zinkmonoslib in de alkalische en cyanidische baden geen probleem geeft. Voor de zure baden kan de pH een probleem zijn.
- Voor de centrale verwerking van zinkslibben lijken een aantal processen in aanmerking te komen. Deze processen zijn vaak ontwikkeld voor de verwerking van een bepaalde afvalstof zoals het pressure-leaching-proces voor hoogovenstof, het oxysmeltproces voor Jarosiet en het solventextractieproces voor zure beitsbaden. Voor al deze processen geldt dat ze alleen op grotere schaal (minimaal enkele duizenden tonnen per jaar) haalbaar zijn, zodat zinkslib alleen samen met andere afvalstromen centraal kan worden verwerkt.

7 Aanpak problematiek zinkslibben

Uit de resultaten van het onderzoek is gebleken dat extern hergebruik als grondstof bij Budelco of Zinkwit slechts voor een deel van de zinkslibben mogelijk is en dat hiervoor nog een aantal maatregelen nodig zijn, zowel op technologisch als organisatorisch terrein.

Om ook voor resterende deel van deze slibben een andere oplossing dan het storten van het slib te bieden is voor een aantal alternatieven aangegeven wat noodzakelijk is om tot implementatie te komen.

Aan welke van de hierna besproken mogelijkheden de voorkeur moet worden gegeven hangt af van de specifieke omstandigheden en de voorkeur van het galvanisch bedrijf enerzijds en van de actuele stand van zaken met betrekking tot het milieubeleid en de hiermee samenhangende eisen en beschikbare voorzieningen. De hierna beschreven aanpak is meer gericht op de korte termijn. De volgorde is voor een deel bepaald door de doelstelling van het onderhavige project. In veel gevallen – en zeker bij nieuw in te richten bedrijven – zal onderzoek naar preventie echter de eerste invalshoek zijn.

A. Hergebruik bij Budelco of Zinkwit

Voor de implementatie van deze oplossing worden de volgende stappen aanbevolen:

1. Selectie van (alle) bedrijven, waarbij deelstroomzuivering haalbaar is.

Bedrijven die in aanmerking komen voor afvoer van hun zinkslib naar Budelco of Zinkwit moeten in de meeste gevallen een aantal maatregelen nemen om het afvalwater van de verzinkstap als deelstroom te kunnen zuiveren. De kosten voor dergelijke maatregelen zijn i.h.a. zodanig dat dit alleen voor bedrijven met een potentiële zinkvracht van minimaal 5 - 10 ton, haalbaar is. Een voorlopige schatting is dat maximaal 20 - 40 bedrijven hiervoor in aanmerking komen. Door alle bedrijven te benaderen die in principe in aanmerking komen kan tevens een beter beeld worden verkregen van de totale hoeveelheid zinkmonoslib.

2. Onderzoek bij een aantal bedrijven naar het maken van monoslib/uitvoeren deelstroomzuivering.

Bij een aantal bedrijven zullen de mogelijkheden van deelstroomzuivering worden onderzocht en waar mogelijk in de praktijk beproefd. Ook andere methoden om de kwaliteit van het slib te verbeteren moeten worden nagegaan.

Er moet er naar worden gestreefd voldoende slib bij een aantal bedrijven te maken om de hergebruiksmogelijkheden te beproeven. Hierbij zal de aandacht in eerste instantie zijn gericht op hergebruik bij Zinkwit, enerzijds omdat de eisen van Zinkwit aanzienlijk milder zijn, anderzijds omdat Zinkwit eerst een proef wil doen alvorens te beslissen om slib als grondstof te gaan hergebruiken.

Budelco neemt de beslissing aan de hand van analysecijfers. Daarom zal van elke partij die bij een bedrijf wordt gemaakt een analyse moeten worden uitgevoerd.

3. *Praktijkbeproeving bij Zinkwit en Budelco.*

Een praktijkproef zal bij Zinkwit worden uitgevoerd. Afhankelijk van de beschikbare hoeveelheid en samenstelling van het slib zal een experiment bij Budelco worden uitgevoerd. Eventueel zal voor Budelco de beoordeling van de hergebruiksmogelijkheden alleen aan de hand van een uitgebreide analyse worden uitgevoerd.

4. *Implementatie hergebruik.*

Indien de resultaten van het bovenstaande onderzoek positief zijn, zal worden nagegaan welke maatregelen verder moeten worden genomen om dit hergebruik in praktijk te brengen. Overleg met diverse partijen, zoals de slibproducenten, de hergebruiker(s) van het slib, de overheid, eventuele verwerkers enz. moet worden gevoerd om alle technische, organisatorische en beleidsmatige knelpunten uit de weg te ruimen. Indien de hoeveelheid slib te beperkt is, moet eventueel contact worden gezocht met bedrijven met zinkhoudend afval van vergelijkbare samenstelling.

B. Preventie en intern hergebruik

De mogelijkheden van de diverse preventie-opties zullen nader moeten worden verkend. De aandacht zal hierbij met name uitgaan naar die maatregelen, die in principe toepasbaar zijn, maar waarvan de haalbaarheid in de praktijk zowel in technisch als economisch opzicht nog niet voldoende duidelijk is. Enkele voorbeelden zijn: electrolyse van het spaarbad, toepassing van cyanidevrije baden - evt bij hogere temperatuur -, gescheiden ontsinken of andere badsamenstelling. Ook de mogelijkheden van intern hergebruik van monoslib moet nader worden verkend. Daarnaast kan intern hergebruik van andere afvalstromen, zoals het neergeslagen zink van de electrolyse of het regeneraat van een ionenwisselaar worden beproefd.

De bovengenoemde preventiemogelijkheden moeten in de praktijk nader worden onderzocht. Bovendien moeten de kosten van de verschillende methoden worden berekend. Stimulering van de meest aantrekkelijke opties moet plaatsvinden via demonstraties, publikaties en eventuele subsidies.

C. Centrale verwerking

Voor die stromen die niet voorkomen kunnen worden en die niet in aanmerking komen voor intern hergebruik moeten de in par. 5.2 genoemde centrale verwerkingsmogelijkheden nader worden onderzocht. Naast de zinkslibben kunnen een tweetal stromen in het bijzonder worden genoemd:

1. Fosfateerslib: Hiervoor moet worden nagegaan in hoeverre dit slib, met een relatief lage metalenconcentratie, niet zodanig kan worden behandeld, dat de zware metalen worden verwijderd en het resterende slib kan worden hergebruikt of gestort als gewoon afval. Een methode die hiervoor in aanmerking komt is ammoniakale uitloging.
2. Beitsbaden: Er loopt momenteel een onderzoek naar het opwerken van beitsbaden van thermische verzinkerijen (zie 5.2.3). Nagegaan moet worden in hoeverre een dergelijke verwerkingsmethode ook toegepast kan worden op beitsbaden van de galvanische verzinkerijen. In eerste instantie gaat de gedachte uit naar een gezamenlijke verwerking van de van de diverse galvanische bedrijven afkomstige

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

baden. Alternatieven zijn verwerking met beitsbaden van de thermische verzinkeringen en verwerking bij de galvanische bedrijven zelf. Dit laatste lijkt alleen voor de grotere bedrijven haalbaar.

Een alternatieve verwerkingsmethode is retardatie (zie 5.3). Deze methode wordt wel toegepast op beitszuren van anodiseerbedrijven. Nader onderzoek naar de mogelijkheden om deze methode ook voor beitszuren van galvanische bedrijven toe te passen is aan te bevelen.

8 Literatuur

- [1] J.W. Assink en W.G.J.M. van Tongeren.
Deelstroomzuivering en monoslibverwerking in de galvanische industrie,
TNO-rapport 91-418, december 1991, in voorbereiding.
- [2] Van Mengslib via monoslib naar marktconform produkt,
Verslag VOM Milieudag 1989,
september 1989.
- [3] Hergebruik van afvalstromen met zware metalen,
NOH-rapport 9106, doss.nr. A 1704.61.001.
- [4] R. Gebuys.
Mogelijkheden tot deelstroomzuivering en monoslibverwerking in de
galvanische industrie.
- [5] Pedersen T., J.A. Aune, R.H. Cundall.
The Elkem Multi Purpose Furnace for the recovery of zinc and lead from
waste materials,
conference Lead and Zinc.
The minerals, Metals and Materials Society, 1990.
- [6] Informatie van Mr. H.G. Rognå.
Elkem Technology, Noorwegen.
- [7] J. Joziase, W.G.J.M. van Tongeren, J.F.J. van der Steen en R. Gebuys.
Deelstroomvoorziening en (mono)slibverwerking in de galvanische
industrie. Fase 1.
TNO-rapport 91-369, oktober 1991.
- [8] R. Gebuys.
Inventarisatie van afvalwaterstromen in de galvanische industrie.
VOM-rapport, januari 1991.

9 Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever
Ministerie van VROM,
directoraat Generaal voor de Milieuhygiëne
Directie Afvalstoffen

Namen en functies van de medewerkers
Ing. W.G.J.M. van Tongeren, onderzoeksleider
G.J. de Vlieger, VOM
J.W. du Mortier, VOM
Ir. H.J. Luggenhorst, TNO Milieu en Energie
Ir. J. Koene, TNO Milieu en Energie
Ir. C. van Deelen, werkgroep leider

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed
Stichting Uitvoeringsorganen VOM, Bilthoven

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad
september 1990 - december 1991

Ondertekening



Ing. W.G.J.M. van Tongeren
onderzoeksleider

Goedgekeurd door



Ing. H.J. van Veen
werkgroep leider

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Bijlage 1 Enquêteformulier en Toelichting



VERMINDERING SLIBPROBLEMATIEK NATTE OPPERVLAKTEBEWERKENDE INDUSTRIE

De afzet van slib en andere concentraten wordt steeds moeilijker en duurder. De VOM zoekt samen met TNO naar oplossingen voor dit probleem.

Een mogelijke oplossing voor een deel van deze afvalstromen is hergebruik ervan (na evt. opwerken) in het bedrijf of bij derden. Om dit hergebruik mogelijk te maken moet het slib aan bepaalde eisen voldoen zowel wat betreft de chemische samenstelling als de wijze waarop het eruit ziet (de fysische eigenschappen).

Wat betreft de chemische samenstelling kunnen door het gescheiden behandelen van verschillende afvalstromen zogenaamde monoslibben ontstaan, die nog maar één of enkele metalen bevat. Afzet en/of hergebruik van deze slibben lijkt beter mogelijk.

Voor een bepaald slib, nl. ZINKSLIB zijn onder bepaalde voorwaarden reeds afzetmogelijkheden. Zie oppervlaktetechnieken nr. 12/89 pagina 5 63.

Om nu na te gaan wat de mogelijkheden van deze alternatieven in de praktijk zijn, willen we graag de mening van een aantal bedrijven weten. Dit willen we doen aan de hand van een vragenformulier, mogelijk gevolgd door een telefonische navraag of - in een beperkt aantal gevallen - met een bedrijfsbezoek.

Omdat voor het ZINKSLIB al een mogelijkheid voor afzet is richten we ons in eerste instantie hierop.

De verkregen gegevens zullen zo worden weergegeven dat afzonderlijke bedrijven niet herkenbaar zijn. De anonimiteit is dus gewaarborgd. Leden van de vereniging VOM kunnen uiteraard met hun vragen betreffende dit onderwerp terecht bij de milieuafdeling van de VOM (G.J. de Vlieger, tel. 030-287111).

De VOM en TNO hechten veel waarde aan de informatie die vanuit de praktijk wordt verkregen. Uw medewerking aan deze enquête wordt derhalve zeer gewaardeerd.

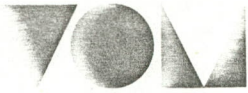
Met vriendelijke groeten,

Hoogachtend,

J.W. du Mortier
VOM milieu afdeling

Behandeld door G.J. de Vlieger

Bilthoven, 18 september 1990
FK11997/500/2



Naam
Adres
Telefoon
Contactpersoon

I. Huidige afval(water)-situatie

I. 1. Hoe wordt momenteel het afvalwater gezuiverd:

- ☐ Geen zuivering, al het afvalwater wordt geloosd
- ☐ Alles wordt in één stroom verzameld en gezamenlijk gezuiverd
- ☐ Een deel van de stromen wordt apart behandeld. Dit zijn de volgende stromen
.....

I. 2. Wat voor type zuiveringsinstallatie wordt toegepast?
.....

II. Mogelijkheden van gescheiden zuivering van verschillende afvalwaterstromen

II.1 Denkt u dat in uw bedrijf gescheiden zuivering mogelijk is?

- ☐ Ja, in de bestaande installatie
- ☐ Ja, na aanpassing van de installatie
- ☐ Alleen na aanschaf nieuwe installatie
- ☐ Neen

II.2 Komt er bij eventuele gescheiden behandeling van de afvalwaterstromen zinkslib of een zinkconcentraat vrij?

- ☐ Neen
- ☐ Ja, geschatte hoeveelheid m^3 / jaar
samenstelling
(geschatte percentage droge stof, zink en overige componenten)

III Hergebruik van Zinkslib

III.1 Hoe denkt u over de toepassingsmogelijkheden van zinkslib

- ☐ Hergebruik binnen het bedrijf is onder bepaalde omstandigheden mogelijk
- ☐ Al het slib moet worden afgevoerd
- ☐ Hergebruik van slib van derden is in mijn bedrijf onder bepaalde omstandigheden mogelijk

IV Wilt u nadere informatie

- ☐ Ja, gaarne nadere toelichting per telefoon
- ☐ ja, eventueel belangstelling voor een bezoek van een deskundige om de mogelijkheden van deelstroomzuivering in het eigen bedrijf te bekijken

Bijlage 2 Resultaten schriftelijk en telefonische enquête

Bedrijf	Samenstelling in %						Hoeveelheid ton/jaar
	H ₂ O	Zn	Cr	Ni	Fe	Cu	
Metaalindustrie Waelbers B.V. Tel: 05222 - 1227	75,9	3,2	0,1	0,03	20	0,09	30
Galvin Tel: 01620 - 58880		2,7	0,2				
Galvame Tel: 010 - 4290727		2,2	1,6	0,1			10
Wentink & Zn Tel: 070 - 850443	60	10	2,5	3,5			3,5
Rogal Tel: 053 - 316159	60	10	1,5		3,5		7 - 8
Duke en Roks Tel: 08384 - 1223	70	5	0,7		16		100 - 120
E.D.G.I. Tel: 08340 - 23456	70	4	1		24		5- 6
G.M.I. J. Ende Tel: 01823 - 2733	70	2,6	0,01	< 0,1		0,01	50 - 60
Zink Weert Tel: 04950 - 37450							50 - 55
Rank Xerox	55	3,5	1,9	0,01	5,9	0,01	20 - 30

Bijlage 3 Metaalbevattende afvalstromen uit de natte oppervlaktebewerkende industrie aangemeld als chemisch afval en opgenomen in het afvalstoffenbestand van VROM in 1989

Code	Omschrijving	Hoeveelheden (ton/jaar)
1.04.101	koperhoudend bad	214
1.04.102	zinkhoudend bad, zuur	60
1.04.103	cadmiumhoudend bad, zuur	21
1.04.104	nikkelhoudend bad	407
1.04.105	loodhoudend bad	148
1.04.109	metaalhoudend (galvanisch) bad, neg*	448
1.04.111	zoutzuurbeitsbad	9176
1.04.112	zwavelzuurbeitsbad	2412
1.04.113	salpeterzuurbeitsbad	312
1.04.114	fosforzuurbeitsbad	93
1.04.115	fluorwaterstofzuurhoudend beitsbad	9
1.04.116	zinkhoudend beitsbad	0
1.04.117	anodiseerbad	6
1.04.119	zure beitsbaden neg.*	1582
1.04.120	anodiseerbad	95
1.04.131	koperetsbad (ijzerchloride)	409
1.04.139	etsvloeistof, neg.	268
1.04.199	oppervlaktebehandeling, neg.* kationen	28
1.04.201	chrom(6)houdend bad	395
1.04.202	chromzuur	523
1.04.299	oppervlaktebehandeling, neg. anionen	0
1.04.300	metaalionen met complexvormers, zuur	0
1.04.400	metaalionen met org. verbindingen, zuur	1
1.04.901	ionenwisselaarconcentraat	2
1.04.999	oppervlaktebehandeling, zuur, neg.*	5
2.04.111	aluminiumbeitsbad	55
2.04.112	basisch zinkbeitsbad	0
2.04.119	basisch beitsbad, neg.*	125
2.04.199	opp. behandeling, kationen van zware met., neg.*	8
2.04.201	zinkhoudend beitsbad, cyanidisch	2
2.04.202	cadmiumhoudend beitsbad, cyanidisch	35
2.04.203	koperhouden beitsbad, cyanidisch	6
2.04.299	opp. behandeling, cyanidebevattende opl., neg.*	26
2.04.901	ontvettingsbad, basisch	268
2.04.902	sulfidehoudend bad	0

* neg = niet eerder genoemd

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Code	Omschrijving	Hoeveelheden (ton/jaar)
2.04.999	opp. behandeling, alkalisch, neg.*	0
5.13.101	cadmiumhoudende filterkoek	27
5.13.102	chrom(3)houdende filterkoek	1376
5.13.103	koperhoudende filterkoek	650
5.13.104	zinkhoudende filterkoek	1565
5.13.105	nikkelhoudende filterkoek	650
5.13.106	edelmetaalhoudende filterkoek	0
5.13.107	chrom(6)houdende filterkoek	450
5.13.199	metaalhoudende filterkoek	7645
5.14.101	cyanidehoudend slib	229
5.14.199	cyanide bevattende stoffen, neg.*	5728

* neg = niet eerder genoemd

**Bijlage 4 Metaalbevattende afvalstromen in de natte
oppervlaktebewerkende industrie waarvoor bij
AVR een aanvraag is ingediend voor storten op de
C2-deponie**

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

**Bijlage 4a Bij de C2-deponie aangemelde natte
zinkbevattende afvalstromen in volgorde van
toenemende zinkconcentratie**

C2 nummer	Prod.omschr.	Hoeveelh.	Water	kgZn/j	Zn %	Ni %	Cr %	Cu %	Pb %	Sn %	kgMet/j	Met.d.s.%
C2 186	Filterkoek filtr.	17	60,0	17	0,1	13,0	1,5	0,0	0,0	0,0	2482	37
C2 174	Me-OH KCA	10	60,0	10	0,1	0,0	0,6	3,0	0,3	0,2	420	11
C2 104	Me-OH fil.k.	120	50,0	120	0,1	0,5	1,8	0,1	0,0	0,0	3000	5
C2 158	Galv.fil.k.	40	60,0	40	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40	0
C2 33	Cu-OH fil.koek pr	10	45,0	10	0,1	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	230	4
C2 117	Filterkoek beh.me	50	75,0	50	0,1	0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	750	6
C2 124	Galv.fil.k. zuiv.	100	65,0	100	0,1	0,8	0,9	0,2	0,0	0,0	2000	6
C2 61	Zn fosfateerslib	20	42,0	20	0,1	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	60	1
C2 207	Galv.slib Maarhee	1000	60,0	2000	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2000	1
C2 212	Filterkoek zuiv a	10	63,8	20	0,2	1,5	0,7	0,3	0,0	0,4	310	9
C2 144	Filterkoek awzi	1	60,0	2	0,2	1,1	0,1	1,0	0,0	0,1	25	6
C2 116	Galv.fil.k. beh.m	125	60,0	250	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	375	1
C2 227	Fosfateerzout	3	45,0	6	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6	0
C2 62	Filterkoek ONO	2000	50,0	6000	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	22000	2
C2 167	Galvanoslib emai	4	30,0	12	0,3	13,0	2,6	0,9	0,0	0,2	680	24
C2 68	Galv. fil.k.	30	35,0	90	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	330	2
C2 34	Zn-OH fil.koek pr	40	50,0	160	0,4	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	400	2
C2 246	ONO-slib	100	65,8	400	0,4	0,0	0,2	0,3	0,1	0,0	1000	3
C2 54	Galv.filterkoek w	100	75,0	400	0,4	0,0	0,4	0,1	0,0	0,0	900	4
C2 2	Me-OH mengsel ONO	40	60,0	160	0,4	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	320	2
C2 44	Galv.fil.k. beh.m	300	45,0	1200	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1200	1
C2 92	Me-OH inzam/opbu	250	60,0	1000	0,4	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	1750	2
C2 265	Filterpersafval g	200	35,0	1000	0,5	2,0	0,0	0,5	0,0	0,0	6000	5
C2 42	Galv.fil.k. pH>13	120	60,0	600	0,5	0,0	0,3	0,0	0,0	0,3	1320	3
C2 175	Filterrestant uit	165	65,0	825	0,5	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	3630	6
C2 115	Filterkoek kleine	100	35,0	500	0,5	0,5	0,7	0,1	0,0	0,2	2000	3

C2 nummer	Prod.omschr.	Hoeveelh.	Water	kgZn/j	Zn %	Ni %	Cr %	Cu %	Pb %	Sn %	kgMet/j	Met.d.s.%
C2 138	Cr-OH neutra	160	53,3	960	0,6	0,3	20,0	0,4	0,0	0,2	34400	46
C2 233	Me-houd.slib ONOp	150	66,0	1050	0,7	0,7	0,0	1,3	0,0	0,0	4050	8
C2 48	Galv. slib Beh.	50	60,0	350	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	350	2
C2 9	Filterkoek ONO	350	40,0	2450	0,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	2800	1
C2 139	Fe-OH neutra	160	51,1	1280	0,8	0,2	0,6	2,8	0,0	0,0	7040	9
C2 47	Sulfide slib	200	62,0	2000	1,0	0,7	0,7	5,4	0,4	1,3	19000	25
C2 166	Galv.slib ONO	100	45,0	1000	1,0	4,5	12,0	1,8	0,9	2,4	22600	41
C2 269	Filterkoek ONO	100	59,6	1100	1,1	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	1600	4
C2 127	Zn fosfateer ONO	60	50,0	660	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	660	2
C2 46	Filterkoek ONO	120	57,2	1440	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1440	3
C2 114	Filterkoek awzi	40	60,0	560	1,4	0,0	2,0	0,2	0,0	0,0	1440	9
C2 74	Me-OH ONO hooger	10	60,0	160	1,6	0,0	2,8	0,0	0,0	0,0	440	11
C2 8	Filterkoek ONO	1500	59,0	25500	1,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	27000	4
C2 112	Zn fosfateerslib	40	30,0	760	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	760	3
C2 133	Filterkoek beitse	40	61,6	840	2,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	880	6
C2 75	Me-OH mengsel ONO	10	69,7	220	2,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	230	8
C2 128	Filterkoek ONO	180	60,0	3960	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3960	6
C2 119	Galvanoslib galv	12	70,0	264	2,2	0,1	1,6	0,1	0,0	0,0	480	13
C2 219	Filterkoek ONO	10	62,1	220	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	220	6
C2 88	Filterkoek spoelw	80	54,0	1760	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1760	5
C2 25	Filterkoek awzi T	80	70,0	1840	2,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	1920	8
C2 45	Filterkoek ONO	125	40,0	2875	2,3	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	4750	6
C2 6	Me-OH mengsel ONO	40	64,0	960	2,4	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	1160	8
C2 23	Me-OH ONO	100	60,0	2600	2,6	0,1	0,7	0,0	0,0	0,0	3400	9
C2 5	Me-OH mengsel ONO	80	69,0	2160	2,7	0,1	0,4	0,0	0,0	0,2	2720	11
C2 19	Me-OH ONO	80	50,0	2160	2,7	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	2320	6

C2 nummer	Prod.omschr.	Hoeveelh.	Water	kgZn/j	Zn %	Ni %	Cr %	Cu %	Pb %	Sn %	kgMet/j	Met.d.s.%
C2 149	galv.fil.k. beh.m	40	55,0	1080	2,7	0,0	0,4	0,1	0,0	0,0	1280	7
C2 130	Galv.fil.k.	30	77,6	840	2,8	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	1170	17
C2 57	Galv. fil.k. beh.	30	70,0	840	2,8	0,8	0,7	4,5	0,0	0,0	2640	29
C2 189	Zn fosfateerslib	12	30,0	360	3,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	396	5
C2 145	Fe fosf slib	60	58,0	1860	3,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	1980	8
C2 26	Filterkoek awzi	100	65,0	3200	3,2	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	3600	10
C2 20	Me-OH mengsel ONO	160	60,0	5120	3,2	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	7040	11
C2 248	Me-OH mengsel awz	300	60,0	9600	3,2	1,4	0,2	0,0	0,0	0,0	14400	12
C2 70	Galv.fil.k.	100	48,0	3200	3,2	4,6	1,2	0,0	0,0	0,0	9000	17
C2 220	filterkoek ONO	10	60,1	330	3,3	0,7	0,3	0,0	0,0	0,1	440	11
C2 51	Galv.filt.koek be	8	60,0	280	3,5	0,0	0,9	0,1	0,0	0,0	360	11
C2 50	ONO fil.koek zuiv	30	80,0	1050	3,5	0,0	0,0	7,6	0,7	0,0	3540	59
C2 245	Filterkoek ONO	500	40,0	17500	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17500	6
C2 63	Galv.fil.k. beh.m	20	80,0	720	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	720	18
C2 80	Me-OH ONO	10	60,0	370	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	370	9
C2 89	Me-OH mengsel zui	40	60,0	1480	3,7	0,0	0,6	0,2	0,0	0,0	1800	11
C2 78	Me-OH ONO hoogers	10	60,0	440	4,4	0,0	0,0	0,3	0,8	0,5	600	15
C2 283	Galv.poeder inzam	10	15,0	450	4,5	0,0	0,0	0,0	5,0	2,1	1160	14
C2 55	Galv. fil.koek aw	40	70,0	1880	4,7	0,0	0,5	0,1	0,0	0,0	2120	18
C2 76	Me-OH mengsel ONO	10	65,0	480	4,8	0,0	2,8	0,0	0,0	0,0	760	22
C2 249	Galv.fil.k. awzi	30	60,0	1470	4,9	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	1500	13
C2 11	Cu h. beits	150	46,0	7350	4,9	0,2	0,0	11,9	0,0	0,0	25500	31
C2 16	Filterkoek awzi T	20	70,0	1000	5,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	1140	19
C2 91	Zn slib Beek&Donk	30	75,0	1530	5,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1530	20
C2 150	Galv. fil.k. beh.	20	60,0	1040	5,2	0,0	0,1	0,0	0,1	2,0	1480	19
C2 268	Me-OH mengsel awz	100	60,0	5400	5,4	0,0	0,9	0,2	0,0	0,0	6500	16

C2 nummer	Prod.omschr.	Hoeveelh.	Water	kgZn/j	Zn %	Ni %	Cr %	Cu %	Pb %	Sn %	kgMet/j	Met.d.s.%
. C2 274	ONO filt.koek zui	50	59,0	3400	6,8	0,0	0,0	13,0	0,3	0,0	10050	49
C2 192	ONO-slib	150	47,5	10350	6,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10350	13
C2 40	Galv. fil.k. beh.	600	60,0	42600	7,1	0,0	6,4	0,0	0,0	0,0	81000	34
C2 142	Filterkoek verzin	15	40,0	1185	7,9	0,0	0,4	0,1	0,0	0,0	1260	14
C2 284	Galv.slib inzam	10	60,0	960	9,6	0,0	0,0	2,4	0,7	0,4	1310	33
C2 140	Zn-OH neutra	160	63,8	27520	17,2	0,2	0,5	0,1	0,4	0,7	30560	53
C2 190	Galv.fil.k. beh.m	30	40,0	8100	27,0	0,1	1,3	0,2	0,0	0,0	8580	48
		11717		237106							452244	

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

**Bijlage 4b Bij de C2-deponie aangemelde zinkbevattende
afvalstromen in volgorde van toenemende
hoeveelheid zink**

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

C2 nummer	Prod. omschr.	Hoeveelheid		Samenstelling			
		Hoev. (t/j)	kg/Zn jaar	Zn %	Ni %	Cr %	Cu %
C2 144	Filterkoek awzi	1	2	0,2	1,1	0,1	1,0
C2 227	Fosfateerzout	3	6	0,2	0,0	0,0	0,0
C2 174	Me-OH KCA	10	10	0,1	0,0	0,6	3,0
C2 33	Cu-OH fil.koek p	10	10	0,1	0,0	0,0	0,0
C2 167	Galvanoslib ema	4	12	0,3	13,0	2,6	0,9
C2 186	Filterkoek filtr	17	17	0,1	13,0	1,5	0,0
C2 61	Zn fosfateerslib	20	20	0,1	0,0	0,2	0,0
C2 212	Filterkoek zuiv	10	20	0,2	1,5	0,7	0,3
C2 158	Galv.fil.k.	40	40	0,1	0,0	0,0	0,0
C2 117	Filterkoek beh.m	50	50	0,1	0,0	1,4	0,0
C2 68	Galv. fil.k.	30	90	0,3	0,2	0,2	0,1
C2 124	Galv.fil.k. zuiv	100	100	0,1	0,8	0,9	0,2
C2 104	Me-OH fil.k.	120	120	0,1	0,5	1,8	0,1
C2 2	Me-OH mengsel ON	40	160	0,4	0,2	0,2	0,0
C2 34	Zn-OH fil.koek p	40	160	0,4	0,0	0,0	0,0
C2 74	Me-OH ONO hoogte	10	160	1,6	0,0	2,8	0,0
C2 75	Me-OH mengsel ON	10	220	2,2	0,0	0,1	0,0
C2 219	Filterkoek ONO	10	220	2,2	0,0	0,0	0,0
C2 116	Galv.fil.k. beh.	125	250	0,2	0,0	0,1	0,0
C2 119	Galvanoslib galv	12	264	2,2	0,1	1,6	0,1
C2 51	Galv.filt.koek b	8	280	3,5	0,0	0,9	0,1
C2 220	filterkoek ONO	10	330	3,3	0,7	0,3	0,0
C2 48	Galv. slib Beh.	50	350	0,7	0,0	0,0	0,0
C2 189	Zn fosfateerslib	12	360	3,0	0,3	0,0	0,0
C2 80	Me-OH ONO	10	370	3,7	0,0	0,0	0,0
C2 54	Galv. filterkoek	100	400	0,4	0,0	0,4	0,1
C2 246	ONO-slib	100	400	0,4	0,0	0,2	0,3
C2 78	Me-OH ONO hooger	10	440	4,4	0,0	0,0	0,3
C2 283	Galv.poeder inza	10	450	4,5	0,0	0,0	0,0
C2 76	Me-OH mengsel ON	10	480	4,8	0,0	2,8	0,0
C2 115	Filterkoek klein	100	500	0,5	0,5	0,7	0,1
C2 114	Filterkoek awzi	40	560	1,4	0,0	2,0	0,2
C2 42	Galv.fil.k. pH>1	120	600	0,5	0,0	0,3	0,0
C2 127	Zn fosfateer ONO	60	660	1,1	0,0	0,0	0,0
C2 63	Galv.fil.k beh.	20	720	3,6	0,0	0,0	0,0
C2 112	Zn fosfateerslib	40	760	1,9	0,0	0,0	0,0
C2 175	Filterrestand ui	165	825	0,5	0,0	1,7	0,0
C2 133	Filterkoek beits	40	840	2,1	0,0	0,1	0,0
C2 130	Galv.fil.k.	30	840	2,8	0,0	1,1	0,0
C2 6	Me-OH mengsel ON	40	960	2,4	0,0	0,5	0,0
C2 284	Galv.slib inzam	10	960	9,6	0,0	0,0	2,4
C2 138	Cr-OH neutra	160	960	0,6	0,3	20,0	0,4

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

			Hoeveelheid		Samenstelling			
C2 nummer		Prod. omschr.	Hoef. (t/j)	kg/Zn jaar	Zn %	Ni %	Cr %	Cu %
C2	92	Me-OH inzam/opb	250	1000	0,4	0,2	0,1	0,0
C2	166	Galv.slib ONO	100	1000	1,0	4,5	12,0	1,8
C2	16	Filterkoek awzi	20	1000	5,0	0,0	0,7	0,0
C2	265	Filterpersafval	200	1000	0,5	2,0	0,0	0,5
C2	150	Galv. fil.k. beh	20	1040	5,2	0,0	0,1	0,0
C2	50	ONO fil.koek zui	30	1050	3,5	0,0	0,0	7,6
C2	233	Me-houd.slib ONO	150	1050	0,7	0,7	0,0	1,3
C2	149	galv.fil.k beh.	40	1080	2,7	0,0	0,4	0,1
C2	269	Filterkoek ONO	100	1100	1,1	0,2	0,3	0,0
C2	142	Filterkoek verzi	15	1185	7,9	0,0	0,4	0,1
C2	44	Galv.fil.k. beh.	300	1200	0,4	0,0	0,0	0,0
C2	139	Fe-OH neutra	160	1280	0,8	0,2	0,6	2,8
C2	46	Filterkoek ONO	120	1440	1,2	0,0	0,0	0,0
C2	249	Galv.fil.k. awzi	30	1470	4,9	0,0	0,1	0,0
C2	89	Me-OH mengsel zu	40	1480	3,7	0,0	0,6	0,2
C2	91	Zn slib Beek&Don	30	1530	5,1	0,0	0,0	0,0
C2	88	Filterkoek spoel	80	1760	2,2	0,0	0,0	0,0
C2	25	Filterkoek awzi	80	1840	2,3	0,0	0,1	0,0
C2	145	Fe fosf. slib	60	1860	3,1	0,1	0,1	0,0
C2	55	Galv. fil.koek a	40	1880	4,7	0,0	0,5	0,1
C2	47	Sulfide slib	200	2000	1,0	0,7	0,7	5,4
C2	207	Galv.slib Maarhe	1000	2000	0,2	0,0	0,0	0,0
C2	19	Me-OH ONO	80	2160	2,7	0,0	0,0	0,0
C2	5	Me-OH mengsel ON	80	2160	2,7	0,1	0,4	0,0
C2	9	Filterkoek ONO	350	2450	0,7	0,0	0,1	0,0
C2	23	me-OH ONO	100	2600	2,6	0,1	0,7	0,0
C2	45	Filterkoek ONO	125	2875	2,3	0,0	1,5	0,0
C2	70	galv.fil.k.	100	3200	3,2	4,6	1,2	0,0
C2	26	Filterkoek awzi	100	3200	3,2	0,0	0,4	0,0
C2	274	ONO filt.koek zu	50	3400	6,8	0,0	0,0	13,0
C2	128	Filterkoek ONO	180	3960	2,2	0,0	0,0	0,0
C2	20	Me-OH mengsel ON	160	5120	3,2	0,0	1,2	0,0
C2	268	Me-OH mengsel aw	100	5400	5,4	0,0	0,9	0,2
C2	62	Filterkoek ONO	2000	6000	0,3	0,1	0,2	0,1
C2	11	Cu h. beits	150	7350	4,9	0,2	0,0	11,9
C2	190	Galv.fil.k. beh.	30	8100	27,0	0,1	1,3	0,2
C2	248	Me-OH mengsel aw	300	9600	3,2	1,4	0,2	0,0
C2	192	ONO-slib	150	10350	6,9	0,0	0,0	0,0
C2	245	Filterkoek ONO	500	17500	3,5	0,0	0,0	0,0
C2	8	Filterkoek ONO	1500	25500	1,7	0,0	0,1	0,0
C2	140	Zn-OH neutra	160	27520	17,2	0,2	0,5	0,1
C2	40	Galv.fil.k. beh	600	42600	7,1	0,0	6,4	0,0
			11717	237106				

Bijlage 5 Analysecijfers zinkbevattende afvalstromen

5.1 Analysecijfers galvanoslibben in mg/kg d.s.

1. Slib loongalvano, deelstroom, 79,6 % d.s.
2. Slib geïntegreerde galvano, 33 % d.s.
3. Slib loongalvano, vnl verzinken, 17 % d.s.
4. Slib galv. verzinkerij, geïntegreerd, 32 % d.s.
5. Slib beh. koelwater en hemelwater therm. verzinkerij, 9 % d.s.

Analyse	1	2	3	4	5
Zink (Zn)	480000	82000	220000	180000	510000
Ijzer (Fe)	5100	27000	38000	220000	150000
Chloride (Cl)	41300	132700	4850	18300	32200
Cadmium (Cd)	<1	3	78	<1	39
Chroom (Cr)	18	1150	48000	21000	3
Koper (Cu)	40	15000	160	140	325
Nikkel (Ni)	135	1050	22	7	120
Lood (Pb)	15	220	50	<10	400
Aluminium (Al)	4550	16000	280	350	145
Cobalt (Co)		58	21	15	21
Mangaan (Mn)	385	1450	330	2400	320
Silicium (Si)	400	1400	34000	9900	1700
Gallium (Ga)		<10	65	40	
Germanium (Ge)		<5	<5	<5	19
Indium (In)		10	<7	<7	105
Thallium (Th)		<1	<1	<1	
Bismuth (Bi)		<2	6	4	880
Tin (Sn)		16000	<10	10	< 8
Arseen (As)		2	7	80	< 1
Antimoon (Sb)		14	1	5	< 1
Seleen (Se)		<2	<2	<2	< 2
Kwik (Hg)	<1	2	<1	< 1	
Zilver (Ag)		100	130	3	2
Zwavel (S)	15000	38000	13000	3200	390
Fluor (F)		7800	<25	250	< 25
Calcium (Ca)	290	56000	19000	4050	
Natrium (Na)	12000		7800	11000	18800
Magnesium (Mg)	490	12000	2200	1300	
CZV	290000				

Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

5.2 Analysecijfers div. zinkslibben

6. Slib geïntegreerde galvano, vnl. verzinken, 20,1 % d.s.
 7. Slib zuivering van de fosfateerafdeling boutenfabricage, 39 % d.s.
 8. Fosfateerslib boutenfabriek, 33 % d.s.
 9. Slib, loongalvano, 35 % d.s.
 10. Slib deelstroombehandeling zinkreeks, 51 % d.s.

Analyse	6	7	8	9	10
Zink (Zn)	370000	20000	11000	160000	270000
IJzer (Fe)	33000	180000	280000	220000	88000
Chloride (Cl)	5500		1550		115300
Cadmium (Cd)	2	<1	<1	9200	<1
Chroom (Cr)	11000	450	225	4850	19
Koper (Cu)	40		<1	3500	74
Nikkel (Ni)	185	195	<1	325	1
Lood (Pb)	30		<10		70
Aluminium (Al)	1800		57		220
Cobalt (Co)			15		14
Mangaan (Mn)	1150		275		19
Silicium (Si)	600		250		650
Gallium (Ga)			35		<10
Germanium (Ge)			42		19
Indium (In)			<7		<7
Thallium (Th)			<1		<1
Bismuth (Bi)			14		4
Tin (Sn)					40
Arseen (As)			22		50
Antimoon (Sb)			18		< 1
Seleen (Se)			<2		<2
Kwik (Hg)					< 1
Zilver (Ag)			14		15
Zwavel (S)	3100		240		1600
Fluor (F)			<25		<25
Calcium (Ca)	22000	160000	485		
Natrium (Na)	7000				
Magnesium (Mg)	2800		60		
CZV	385000				

Bijlage 6 Berekende samenstelling en hoeveelheden van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

(Cijfers uit het werkrapport “Inventarisatie van de afvalwaterstromen uit de galvanische industrie” van de studie Deelstroomzuivering en Monoslibverwerking) [8].

7.1.1.2 Concentratie-indicatie en hoeveelheden SPOELWATER.

Proces	Hoeveelheid spoelwater m3/h.bad	Hoeveelheid spoelwater in de branche m3/jr	Batch/ Continu	Samenstellingsindicatie (mg/l)						
				Zn	CN	Fe	SO4	Cu	olie	pH
afkook ontvetten	0,1 - 1	159000	Continu	0,7		0,1		0,1	20	10-14
kathodisch ontvetten	0,1 - 1	40000	Continu	0,4		0,1		0,1	2	10-14
kath. cyan. ontvetten	0,1 - 1	10000	Continu	1	95	0,2		0,4	2	10-14
anodisch ontvetten	0,1 - 1	121000	Continu	1		0,3		0,6	1	10-14
zuurdip zoutzuur	0,1 - 1	90000	Continu	0,3		0,2		0,2		2-5
zuurdip zwavelzuur	0,1 - 1	30000	Continu	0,3		0,2	200	0,2		2-5
beits zwavelzuur	0,1 - 1	90000	Continu	6		44	300	1		1-3
beits zoutzuur	0,1 - 1	180000	Continu	7		44		1		1-3

7.1.1.3 Concentratie-indicatie en hoeveelheden CONCENTRATEN.

Proces	Omschrijving	Gemiddeld badvolume l/bad	Totaal volume in de branche (l)	Totaal vrij- komende hoeveel- heid (mg/jr)	Batch/ Continu	Samenstellingsindicatie (g/l)						
						Zn	CN	Fe	SO4	Cu	olie	pH
afkook ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	400000	2000000	Batch	0,4		0,1		0,1	10	> 14
kathodisch ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	100000	500000	Batch	0,2		<0,1		0,1	1	> 14
kath. cyan. ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	25000	125000	Batch	0,8	45	0,1		0,3	1	> 14
anodisch ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	300000	1500000	Batch	1		0,3		0,6	1	> 14
zuurdip zoutzuur	afgewerkt procesbad	2500	225000	450000	Batch	0,3		0,2		0,2		< 1
zuurdip zwavelzuur	afgewerkt procesbad	2500	75000	150000	Batch	0,3		0,2	125	0,2		< 1
beits zwavelzuur	afgewerkt procesbad	2500	225000	1125000	Batch	6		44	175	1		< 1
beits zoutzuur	afgewerkt procesbad	2500	450000	2250000	Batch	7		44		1		< 1

7.1.2.2 Concentratie-indicatie en hoeveelheden SPOELWATER.

Proces	Hoeveelheid spoelwater m3/h.bad	Hoeveelheid spoelwater in de branche m3/jr	Batch/ Continu	Samenstellingsindicatie (mg/l)								
				Zn	CN	Fe	SO4	Cu	olie	Ni	Cr	pH
afkook ontvetten	0,1 - 1	140000	Continu	0,4		0,1		0,3	20			10-14
kathodisch ontvetten	0,1 - 1	50000	Continu	0,2		0,1		0,1	1			10-14
kath. cyan. ontvetten	0,1 - 1	35000	Continu	0,6	95	0,2		0,9	3			10-14
anodisch ontvetten	0,1 - 1	110000	Continu	0,9		0,3		0,9	1		0,3	10-14
zuurdip zoutzuur	0,1 - 1	80000	Continu	0,2		0,2		0,2				2-5
zuurdip zwavelzuur	0,1 - 1	30000	Continu	0,2		0,2	200	0,2				2-5
belts zwavelzuur	0,1 - 1	40000	Continu	3		36	300	4				1-3
belts zoutzuur	0,1 - 1	80000	Continu	3		36		4			2	1-3

7.1.2.3 Concentratie-indicatie en hoeveelheden CONCENTRATEN.

Proces	Omschrijving	Gemiddeld badvolume l/bad	Totaal volume in de branche (l)	Totaal vrij- komende hoeveel- heid (l/jr)	Batch/ Continu	Samenstellingsindicatie (g/l)								
						Zn	CN	Fe	SO4	Cu	olie	Ni	Cr	pH
afkook ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	350000	1400000	Batch	0,4		0,1		0,3	20			> 14
kathodisch ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	125000	500000	Batch	0,2		0,1		0,1	1			> 14
kath. cyan. ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	90000	350000	Batch	0,4	45	0,1		0,6	2			> 14
anodisch ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	275000	1100000	Batch	0,9		0,3		0,9	1		0,3	> 14
zuurdip zoutzuur	afgewerkt procesbad	2500	200000	400000	Batch	0,2		0,2		0,2				< 1
zuurdip zwavelzuur	afgewerkt procesbad	2500	75000	150000	Batch	0,2		0,2	125	0,2				< 1
belts zwavelzuur	afgewerkt procesbad	2500	100000	400000	Batch	3		37	175	4				< 1
belts zoutzuur	afgewerkt procesbad	2500	200000	800000	Batch	3		36		4			2	< 1

7.1.3.2 Concentratie-indicatie en hoeveelheden SPOELWATER.

Proces	Hoeveelheid spoelwater m3/h.bad	Hoeveelheid spoelwater in de branche m3/jr	Batch/ Continu	Samenstellingsindicatie (mg/l)						
				Zn	CN	Fe	SO4	Cu	olie	pH
afkook ontvetten	0,1 - 1	135000	Continu	0,6		0,1		0,2	20	10-14
kathodisch ontvetten	0,1 - 1	72000	Continu	0,3		0,1		0,1	2	10-14
kath. cyan. ontvetten	0,1 - 1	18000	Continu	0,6	95	0,1		0,3	3	10-14
anodisch ontvetten	0,1 - 1	102000	Continu	0,9		0,3		0,7	1	10-14
zuurdip zoutzuur	0,1 - 1	78000	Continu	0,2		0,2		0,2		2-5
zuurdip zwavelzuur	0,1 - 1	24000	Continu	0,2		0,2	200	0,2		2-5
belts zwavelzuur	0,1 - 1	12000	Continu	3		36	300	10		1-3
belts zoutzuur	0,1 - 1	24000	Continu	4		36		10		1-3

7.1.3.3 Concentratie-indicatie en hoeveelheden CONCENTRATEN.

Proces	Omschrijving	Gemiddeld badvolume l/bad	Totaal volume in de branche (l)	Totaal vrij- komende hoeveel- heid (l/jr)	Batch/ Continu	Samenstellingsindicatie (g/l)						
						Zn	CN	Fe	SO4	Cu	olie	pH
afkook ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	550000	1700000	Batch	0,6		0,1		0,2	20	> 14
kathodisch ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	300000	900000	Batch	0,3		0,1		0,1	2	> 14
kath. cyan. ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	75000	225000	Batch	0,4	45	0,1		0,2	2	> 14
anodisch ontvetten	afgewerkt procesbad	2500	425000	1300000	Batch	0,9		0,3		0,7	1	> 14
zuurdip zoutzuur	afgewerkt procesbad	2500	325000	1000000	Batch	0,2		0,2		0,2		< 1
zuurdip zwavelzuur	afgewerkt procesbad	2500	100000	300000	Batch	0,2		0,2	125	0,2		< 1
belts zwavelzuur	afgewerkt procesbad	2500	50000	150000	Batch	3		37	175	10		< 1
belts zoutzuur	afgewerkt procesbad	2500	100000	300000	Batch	4		37		10		< 1

Proces	Hoeveelheid spoelwater m3/h.bad	Hoeveelheid spoelwater in de branche m3/jr	Batch/ Continu	Samenstellingsindicatie (mg/l)					
				Zn	CN	Fe	SO4	Cu	pH
alkalisch verzinken	0,1 - 1,5	82000	Continu	13		<0,1		<0,1	8-11
cyanidisch verzinken	0,1 - 1,5	170000	Continu	21	42	<0,1		0,1	8-11
zuur verzinken	0,1 - 1,5	144000	Continu	39		<0,1		<0,1	5-7
sulfaat verzinken	0,1 - 1,5	4000	Continu	18		<0,1	55	<0,1	5-7

7.3.3 Concentratie-indicatie en hoeveelheden HALFCONCENTRATEN.

Proces	Omschrijving	Gemiddeld badvolume l/bad	Totaal volume in de branche (1)	Totaal vrij- komende hoeveel- heid (1/jr)	Batch/ Continu	Samenstellingsindicatie (g/l)					
						Zn	CN	Fe	SO4	Cu	pH
alkalisch verzinken	spaarbad	2500	100000	400000	Batch	6		<0,1		<0,1	10-13
cyanidisch verzinken	spaarbad	2500	225000	1125000	Batch	8	16,0	<0,1		<0,1	10-13
zuur verzinken	spaarbad	2500	225000	1125000	Batch	18		<0,1		<0,1	4-5
sulfaat verzinken	spaarbad	2000	10000	40000	Batch	12		<0,1	35	<0,1	4-5

7.3.4 Concentratie-indicatie en hoeveelheden CONCENTRATEN.

[illegible]

7.6.2 Concentratie-indicatie en hoeveelheden SPOELWATER.

Proces	Hoeveelheid spoelwater m ³ /h.bad	Hoeveelheid spoelwater in de branche m ³ /jr	Batch/ Continu	Samenst. ind. (mg/l)			
				Cr VI	Cr III	Zn	pH
blauw passiveren	0,1 - 1	220000	Continu	8	4	4	5-7
geel passiveren	0,1 - 1	220000	Continu	16	8	4	5-7

7.6.3 Concentratie-indicatie en hoeveelheden CONCENTRATEN.

Proces	Omschrijving	Gemiddeld badvolume l/bad	Totaal volume in de branche (l)	Totaal vrij- komende hoeveel- heid (l/jr)	Batch/ Contin	Samenst.ind. (g/l)			
						Cr VI	Cr III	Zn	pH
blauw passiveren	afgewerkt procesbad	2500	450000	2250000	Batch	0,5	4	4	1-2
geel passiveren	afgewerkt procesbad	2500	450000	2250000	Batch	1	8	4	1-2

Afzet- en hergerbuiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Bijlage 7 Eisen van Budelco

Bijlage 7a Eisen waaraan zinkmonoslib dient te voldoen om als grondstof te kunnen worden ingezet bij Budelco*

* Zie toelichting in paragraaf 3.1

Eisen waaraan aangeboden zink-mono-slib dient te voldoen.
Analyses zijn in procenten op droge stof, dat wil zeggen na drogen op 105°C.

	Gemiddelde	Marges
Zink	48	40 - 60
Cadmium	0.15	0.1 - 0.3
Zwavel	0.3	0.1 - 1.0
Koper	0.4	0.1 - 3.0
Zilver	0.0050	0.0020 - 0.0120
Lood	1.6	0.1 - 5.0
Cobalt	0.0100	0.0010 - 0.0200
Kwik	0.0010	0.0001 - 0.0050
IJzer	2.0	0.2 - 8.0
Arseen	0.01	0.001 - 0.100
Chloor	0.0350	0.0100 - 1.0
Calcium	0.70	0.1 - 1.0
Fluor	0.03	0.01 - 0.3
Mangaan	0.1	0.00 - 0.25
Antimoon	0.01	0.001 - 0.1
Silicium	1.0	0.1 - 1.4
Nikkel	0.03	0.01 - 0.05
Telluur	0.005	0.001 - 0.010
Seleen	0.005	0.001 - 0.010
Germaan	0.0005	0.0001 - 0.0030
Magnesium	0.15	0.01 - 0.20
Thallium	0.0010	0.0001 - 0.0030
Tin	0.0100	0.0010 - 0.0350
Barium	0.05	0.01 - 0.10
Bismuth	0.001	0.0005 - 0.0020
Indium	0.002	0.001 - 0.010
Gallium	0.002	0.001 - 0.004
Chroom	0.01	0.0001 - 0.1
Aluminium	0.4	0.1 - 1.0

Afzet- en hergerbuiksmogelijkheden van zink(mono)slib

**Bijlage 7b Analyseresultaten van door Budelco
geaccepteerd slib**

Code	% H ₂ O	% Zn	% Cd	% S	% Cu	% Ag	% Pb	% CO	% Hg	% Fe	% As
620	79.800	48.00	0.0230	0.1000	0.6300	0.0005	4.9800	0.0020	0.0001	0.8000	0.0100
140	61.900	47.83	0.0160	0.2000	0.1100	0.0122	1.1300	0.0020	0.0065	0.2000	0.0100
650	73.390	47.30	0.0170	0.5000	6.0400	0.0018	0.1800	0.0020	0.0001	0.3000	0.0100
785	83.990	46.03	0.0150	2.6000	0.1100	0.0010	0.0100	0.0020	0.0001	4.0000	0.0100

% Cl	% Ca	% F	% Mn	% Sb	% Al	% Si	% Ni	% Te	% Se	% Ge	% Mg	% Ti	% Sn
0.4200	2.3600	0.0060	0.0300	0.0100	0.2300	1.0400	0.0100	0.0020	0.0020	0.0002	0.8100	0.0020	0.0050
6.0400	1.0800	0.6800	0.0200	0.0100	0.1000	2.4800	0.2050	0.0000	0.0000	0.0002	0.5500	0.0000	0.0000
0.0880	0.7900	0.0050	0.0200	0.0100	0.1100	1.3400	0.0260	0.0050	0.0100	0.0002	0.2000	0.00550	0.0050
0.1750	0.7000	0.0090	0.0500	0.0100	0.1300	3.7420	0.0030	0.0050	0.0050	0.0002	0.1200	0.0100	0.7000

% Ba	% Bi	% In	% Ga
0.0130	0.0020	0.0000	0.0050
0.0330	0.0000	0.0000	0.0000
0.0130	0.0050	0.0050	0.0050
0.0130	0.100	0.0050	0.0100

Bijlage 8 Behandelingsmethoden voor zinkhoudende afvalstromen uit de natte oppervlaktebewerkende industrie *

* Deel van resultaten van de workshop in het kader van het project
“Deelstroomzuivering en monoslibverwerking” [7].

RANGORDE		RANGORDE		RANGORDE	
Deelstroom # 4		Deelstroom # 4		Deelstroom # 4	
Gewichtenset # 1		Gewichtenset # 2		Gewichtenset # 3	
Techniek	Totaal	Techniek	Totaal	Techniek	Totaal
2_Ionenw	0,792	2_Ionenw	0,771	2_Ionenw	0,729
4_U/Mfil	0,693	4_U/Mfil	0,679	4_U/Mfil	0,650
3_OmgOsm	0,529	3_OmgOsm	0,524	3_OmgOsm	0,513
1_Precip	0,296	1_Precip	0,335	1_Precip	0,413

RANGORDE		RANGORDE		RANGORDE	
Deelstroom # 4		Deelstroom # 4		Deelstroom # 4	
Gewichtenset # 4		Gewichtenset # 5		Gewichtenset # 6	
Techniek	Totaal	Techniek	Totaal	Techniek	Totaal
2_Ionenw	0,812	2_Ionenw	0,765	2_Ionenw	0,750
4_U/Mfil	0,709	4_U/Mfil	0,688	4_U/Mfil	0,675
3_OmgOsm	0,522	3_OmgOsm	0,500	3_OmgOsm	0,489
1_Precip	0,270	1_Precip	0,378	1_Precip	0,440

RANGORDE		RANGORDE	
Deelstroom # 14A		Deelstroom # 14B	
Gewichtenset # 1		Gewichtenset # 1	
Techniek	Totaal	Techniek	Totaal
8_Slvxtr	0,744	5_Elktly	0,624
5_Elktly	0,736	4_U/Mfil	0,608
7_Korrel	0,727	3_OmgOsm	0,539
9_Verdmp	0,723	1_Precip	0,497
4_U/Mfil	0,608	6_Elktdi	0,411
3_OmgOsm	0,539	7_Korrel	0,307
1_Precip	0,503	9_Verdmp	0,277
6_Elktdi	0,411	8_Slvxtr	0,268

RANGORDE		RANGORDE	
Deelstroom # 14A		Deelstroom # 14B	
Gewichtenset # 2		Gewichtenset # 2	
Techniek	Totaal	Techniek	Totaal
9_Verdmp	0,740	5_Elktly	0,618
5_Elktly	0,737	4_U/Mfil	0,590
8_Slvxtr	0,703	3_OmgOsm	0,522
7_Korrel	0,682	1_Precip	0,502
4_U/Mfil	0,590	6_Elktdi	0,407
3_OmgOsm	0,522	9_Verdmp	0,320
1_Precip	0,507	7_Korrel	0,308
6_Elktdi	0,407	8_Slvxtr	0,275

RANGORDE		RANGORDE	
Deelstroom # 14A		Deelstroom # 14B	
Gewichtenset # 3		Gewichtenset # 3	
Techniek	Totaal	Techniek	Totaal
9_Verdmp	0,777	5_Elktly	0,606
5_Elktly	0,738	4_U/Mfil	0,558
8_Slvxtr	0,627	1_Precip	0,514
7_Korrel	0,597	3_OmgOsm	0,488
4_U/Mfil	0,558	9_Verdmp	0,404
1_Precip	0,519	6_Elktdi	0,400
3_OmgOsm	0,488	7_Korrel	0,313
6_Elktdi	0,400	8_Slvxtr	0,291

RANGORDE		RANGORDE	
Deelstroom # 14A		Deelstroom # 14B	
Gewichtenset # 4		Gewichtenset # 4	
Techniek	Totaal	Techniek	Totaal
8_Slvxtr	0,764	5_Elktly	0,627
7_Korrel	0,753	4_U/Mfil	0,620
5_Elktly	0,731	3_OmgOsm	0,546
9_Verdmp	0,698	1_Precip	0,489
4_U/Mfil	0,620	6_Elktdi	0,402
3_OmgOsm	0,546	7_Korrel	0,295
1_Precip	0,493	8_Slvxtr	0,245
6_Elktdi	0,402	9_Verdmp	0,225

RANGORDE		RANGORDE	
Deelstroom # 14A		Deelstroom # 14B	
Gewichtenset # 5		Gewichtenset # 5	
Techniek	Totaal	Techniek	Totaal
9_Verdmp	0,752	4_U/Mfil	0,617
5_Elktly	0,738	5_Elktly	0,610
8_Slvxtr	0,732	1_Precip	0,553
7_Korrel	0,712	3_OmgOsm	0,505
4_U/Mfil	0,617	6_Elktdi	0,395
1_Precip	0,560	7_Korrel	0,320
3_OmgOsm	0,505	9_Verdmp	0,302
6_Elktdi	0,395	8_Slvxtr	0,277

RANGORDE		RANGORDE	
Deelstroom # 14A		Deelstroom # 14B	
Gewichtenset # 6		Gewichtenset # 6	
Techniek	Totaal	Techniek	Totaal
9_Verdmp	0,760	5_Elktly	0,613
5_Elktly	0,743	4_U/Mfil	0,582
8_Slvxtr	0,676	1_Precip	0,554
7_Korrel	0,652	3_OmgOsm	0,484
4_U/Mfil	0,582	6_Elktdi	0,384
1_Precip	0,560	9_Verdmp	0,355
3_OmgOsm	0,484	7_Korrel	0,323
6_Elktdi	0,384	8_Slvxtr	0,280

Bijlage 9 Belangrijkste zinkhoudende afvalstromen (Chemafabestand)

	Ton afval/jaar	Ton zink/jaar
Jarosiet	220.000	2200
Zinkassen en zinkslakken	1.750	520
Electro-ovenstof	3.850	700
Vlieggas vuilverbranding	62.000	560
Straalgrit	70.000	350
Batterijen	3.700	590
Shredderafval	80.000	480
Rayonslib	7.000	160
Hoogovens oxykalkslib	120.000	790
Hoogovens filterkoek	12.000	420
Totaal ca	660.000	7600
Zoutzuurbeitsbaden	9.200	920
waarvan ca. 200 ton galvano		
Zinkfosfateerslib	11.325	40
Zinkh. filterkoek	240	12
waarvan 150 ton slib van beitsbad, Prins		
Metaalh. filterkoek (div. metalen)	3.000	30
metaalh. filterkoek, neg.	7.650	77
Zuur zinkh. bad	60	2

**Bijlage 10 Bedrijven waarvan informatie is ontvangen ten
behoefte van dit project via een bedrijfsonderzoek
of telefonische navraag***Galvanische bedrijven*

B.G.T.	Eindhoven
Chromolux	Rotterdam
Galvamé	Rotterdam
Graf-Holland	Enschede
G.T.O	Den Bosch
Holec	Hengelo
Koni	Oud- Beijerland
Nedschroef	Helmond
Remga	Venray
de Rouw	Den Bosch
Stenman	Veenendaal
Schouterop	Steijn
Vecom	Maassluis

Thermische verzinkerijen

Clemens	Alblasserdam
Verzinkerij Meervelthoven	Meervelthoven
Verzinkerij Mook	Mook
Zincoat	Nieuw-Amsterdam

Verwerkers

Leto	Almelo
Edelchemie	Panheel

Chemicalienleveranciers

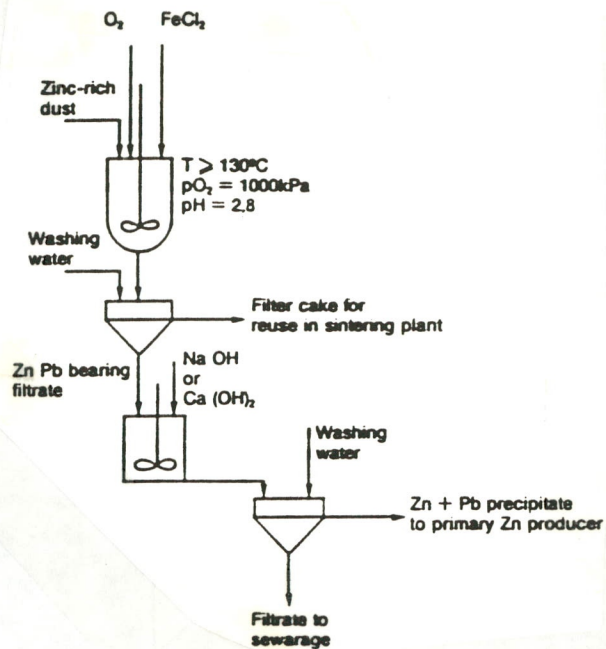
Cetema	Oss
Mavom	Utrecht
Harshaw	De Meern

Afnemers slib

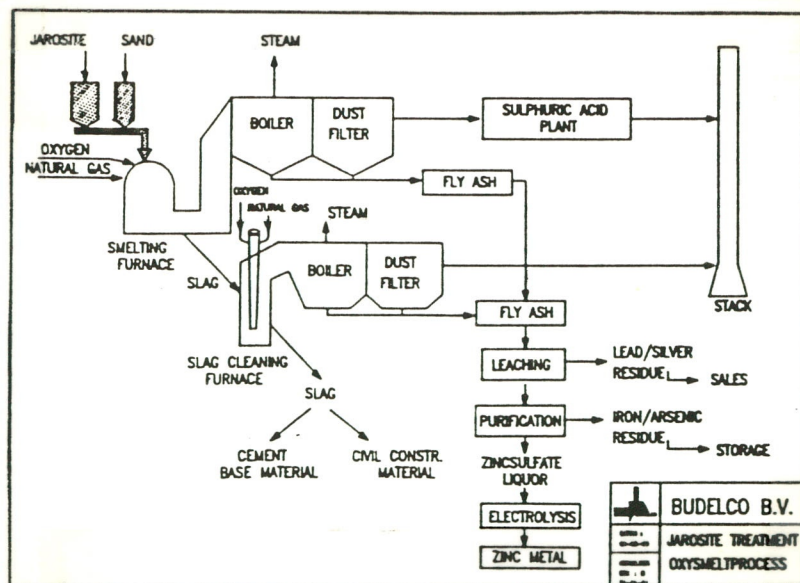
Budelco	Budel-Dorplein
Zinkwit	Eijsden

Bijlage 11 Schema's van enige verwerkingsprocessen van metaalhoudende afvalstromen

Pressure leaching proces Hoogovens

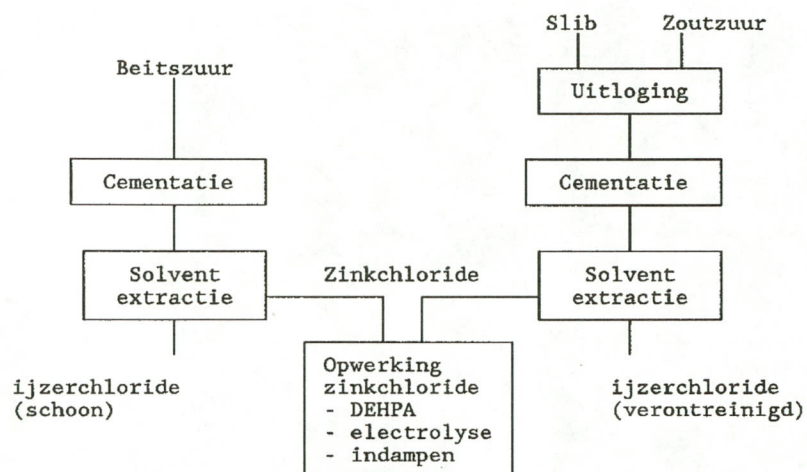


Oxysmeltproces voor jarosiet van Budelco



Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib

Extractieproces TNO



Bijlage 12 Samenstelling baden van diverse verzinkprocessen

Proces	Samenstelling	Temp.
1. Alkanisch verzinken	ZnO 15 g/l NaOH 80 g/l Complexvormers 4 g/l Glansmiddelen Bevochtigers	25 °C
2. Cyanidisch verzinken	Zn(CN) ₂ 30 g/l NaCN 36 g/l NaOH 73 g/l Na ₂ CO ₃ 73 g/l Glansmiddelen Bevochtigers	25 °C
3. Zuur verzinken	ZnCl ₂ 100 g/l NaCl 30 g/l Na ₂ SO ₂ 90 g/l H ₃ BO ₃ 15 g/l Glansmiddelen Bevochtigers	25 °C
4. Sulfaat verzinken	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 200 g/l NaCl 30 g/l Na ₂ SO ₂ 90 g/l H ₃ BO ₃ 15 g/l Glansmiddelen Bevochtigers	25 °C