

**Verwerking en hergebruik van concentraatstromen
vrijkomend bij deelstroomzuivering in de
galvanische industrie**

Referentienummer 91-449
Dossiernummer 112322-22428
Datum december 1991
NP

Auteurs

Ir. J.W. Assink (IMET-TNO)
Ir. C.L. van Deelen (IMET-TNO)
Ir. H.J. Luggenhorst (IMET-TNO)
G.J. de Vlieger (VOM)

Trefwoorden

- galvanische industrie
- hergebruik
- waterzuivering
- slibverwerking

Werkrapport ten behoeve van het project
"Deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in
de galvanische industrie"

Bestemd voor

Ministerie van Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer,
Directie Afvalstoffen

Inhoudsopgave

1	Inleiding	4
2	Uitgangspunten en aannamen.....	6
3	Spoelwater van nikkelbaden (deelstroom 3).....	10
3.1	Algemeen.....	10
3.2	Ionenwisseling.....	10
3.3	Ultra- en microfiltratie (UF/MF)	12
4	Spoelwater van zinkbaden (deelstroom 4).....	15
4.1	Algemeen.....	15
4.2	Ionenwisseling.....	15
4.3	Ultra- en microfiltratie (UF/MF)	18
5	Spoelwater van koperbaden (deelstroom 5)	21
5.1	Algemeen.....	21
5.2	Ionenwisseling	21
5.3	Omgekeerde osmose (R.O.).....	23
5.4	Ultra- en microfiltratie (UF/MF)	25
6	Spoelwater van sierchrombaden (deelstroom 6)	27
6.1	Algemeen.....	27
6.2	Ionenwisseling	27
6.3	Omgekeerde osmose (R.O.).....	28
7	Spoelwater van cyanidische zilverbaden (deelstroom 8).....	30
7.1	Algemeen.....	30
7.2	Ionenwisseling	30
7.3	Ultra- en microfiltratie (UF/MF)	31
8	Spoelwater van lood/tinbaden (deelstroom 9)	33
8.1	Algemeen.....	33
8.2	Ionenwisseling	33
8.3	Omgekeerde osmose (R.O.).....	34
8.4	Ultra- en microfiltratie (UF/MF)	36
9	Spoelwater van tinbaden (deelstroom 10).....	38
9.1	Algemeen.....	38
9.2	Ionenwisseling	38
9.3	Omgekeerde osmose (R.O.).....	40
9.4	Ultra- en microfiltratie (UF/MF)	42
10	Halfconcentraten van trommel- en sulfamaatnikkelbaden (deelstroom 13)	44
10.1	Algemeen.....	44
10.2	Elektrolyse.....	44
10.3	Omgekeerde osmose (R.O.).....	45
10.4	Ultra- en microfiltratie (UF/MF)	47
10.5	Indampen	48
10.6	Elektrodialyse (ED)	50

Inhoudsopgave

11	Halfconcentraten van zure zinkbaden (deelstroom 14a)	52
11.1	Algemeen.....	52
11.2	Elektrolyse.....	52
11.3	Korrelreactor.....	53
11.4	Solvent extractie	55
11.5	Indampen	56
12	Halfconcentraten van cyanidische zinkbaden (deelstroom 14b)	58
12.1	Algemeen.....	58
12.2	Elektrolyse.....	58
12.3	Ultra- en microfiltratie (UF/MF)	59
13	Halfconcentraten van koperstrike, zuur- en fluoboraatkoperbaden (deelstroom 15)	61
13.1	Algemeen.....	61
13.2	Elektrolyse.....	61
13.3	Indampen	62
14	Halfconcentraten van sierchroombaden (deelstroom 16)	65
14.1	Algemeen.....	65
14.2	Indampen	65
15	Halfconcentraten van lood/tinbaden (deelstroom 19)	67
15.1	Algemeen.....	67
15.2	Elektrolyse.....	67
15.3	Omgekeerde osmose (R.O.).....	68
15.4	Solvent extractie	69
15.5	Indampen	71
16	Halfconcentraten van fluoroboraat- en sulfonaattinbaden (deelstroom 20)	73
16.1	Algemeen.....	73
16.2	Elektrolyse.....	73
16.3	Indampen	74
17	Concentraten van hard- en sierchroombaden (deelstroom 21)	77
17.1	Algemeen.....	77
17.2	Ionenwisseling	77
17.3	Elektrodialyse (ED)	78
18	Referenties	81
19	Verantwoording	82

Bijlagen

1 Inleiding

Dit werkrapport betreft een onderdeel van een project dat tot doel heeft een nadere evaluatie van de voor- en nadelen van deelstroomzuivering ten opzichte van eindzuivering in de galvanische industrie.

Het gehele project omvat de volgende fasen en onderzoeksaspecten:

- **Onderdeel 1**
Inventarisatie van de in Nederland bij de oppervlaktebehandeling van metalen vrijkomende afvalwaterstromen (deelstromen).
- **Onderdeel 2**
Vaststellen van de in aanmerking komende zuiveringstechnieken voor de behandeling van de onder 1 geïnterpreteerde deelstromen. Belangrijkste aspect naast de toepasbaarheid in technisch/economische zin is de vorm, waarin de verontreinigingen na zuivering vrijkomen.
- **Onderdeel 3**
Vaststellen van de mogelijkheden tot opwerken en/of hergebruik van de (geconcentreerde) afvalstromen:
 - a. bij het bedrijf zelf
(afhankelijk van onder meer de toegepaste zuiveringstechniek, de vorm en samenstelling van de geconcentreerde afvalstromen en slibben, de toegepaste galvanische processen, de eisen die aan de te gebruiken produkten worden gesteld en de hoeveelheid afvalwater);
 - b. door afzet aan derden
(afzetmogelijkheden afhankelijk van de vorm en samenstelling van de materialen en de eisen die door potentiële afnemers hieraan worden gesteld);
 - c. via opwerken in centrale verwerkingsinstallaties.
- **Onderdeel 4**
Evaluatie; hierbij ligt de nadruk op aspecten die betrekking hebben op het terugwinnen en hergebruiken van metalen uit de afvalstromen, waardoor de te storten hoeveelheid afval wordt verminderd.
- **Onderdeel 5**
Opstellen van een plan tot implementatie van deelstroombehandeling. Hierin zal onder meer aangegeven worden welke situatie op lange termijn dient te worden nagestreefd met betrekking tot de zuivering van galvanisch afvalwater en hoe deze situatie kan worden bereikt. De nadruk ligt op opwerking van de (mono)slibben en concentraten en hergebruik van de metalen en metaalverbindingen hieruit.

De onderdelen 1 en 2 zijn inmiddels afgerond en hebben geresulteerd in een drietal werkrapporten. Voor informatie over de resultaten van deze onderdelen en meer algemeen over de opzet en doelstellingen van het project, wordt naar de betreffende rapporten verwezen [1,2,3]. De onderdelen 4 en 5 zijn aansluitend op dit werkrapport in uitvoering genomen.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

In dit rapport wordt beschreven welke mogelijkheden er zijn voor opwerken en/of hergebruik van (geconcentreerde) afvalstromen die vrijkomen bij deelstroomzuivering. Dit betreft onderdeel 3 in de projectbeschrijving. Een evaluatie van de in dit rapport verstrekte gegevens vormt onderdeel 4 van het project en is derhalve niet in dit werkrapport opgenomen.

De beschrijvingen in het onderhavige rapport beperken zich tot die deelstromen en technieken die in de gehouden Workshop [3] als de meest gunstige naar voren zijn gekomen. Deze beperking impliceert dat er in principe andere techniek/deelstroomcombinaties kunnen zijn die mogelijk interessant zijn met betrekking tot hergebruik van de hierbij vrijkomende metaalhoudende produktstromen.

Het rapport is als volgt opgebouwd:

- Hoofdstuk 2 geeft een nadere beschrijving van de randvoorwaarden en aannamen die gelden voor het onderhavige werkrapport.
- De hoofdstukken 3 tot en met 9 behandelen de afzonderlijke spoelwaterstromen, waarbij per deelstroom en zuiveringsmethode achtereenvolgens wordt aangegeven:
 - Wat de globale samenstelling en omvang is van de vrijkomende stromen uit de zuiveringsmethode;
 - Welke mogelijkheden, beperkingen en/of onzekerheden er zijn voor intern hergebruik van de (geconcentreerde) afvalstromen.
 - Welke mogelijkheden, beperkingen en onzekerheden er zijn voor extern hergebruik en/of opwerking van de (geconcentreerde) afvalstromen.
- Hoofdstuk 10 tot en met 17 behandelen volgens dezelfde opzet de overige interessante deelstromen vrijkomend bij galvanische activiteiten; het betreft in hoofdzaak halfconcentraten uit spaarbaden.

Het project is uitgevoerd door IMET-TNO in samenwerking met de Vereniging voor Oppervlaktetechnieken van Materialen (VOM), in opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directie Afvalstoffen.

2 Uitgangspunten en aannamen

De inschattingen ten aanzien van de *omvang en samenstelling* van vrijkomende afvalstromen na deelstroombehandeling zijn gebaseerd op eerder verzamelde informatie en de volgende uitgangspunten:

- De samenstelling van de vloeistoffen in de procesbaden en meer in het bijzonder de spaar- en spoelbaden zijn overgenomen uit het werkrapport “Inventarisatie van afvalwaterstromen in de galvanische industrie” [1], aangevuld met informatie uit het Vademecum “Oppervlaktetechnieken metalen” [4].
- De mogelijkheden van verschillende technieken om deelstromen te zuiveren zijn primair ontleend aan het werkrapport “Technieken voor het verwijderen van zware metalen uit galvanisch afvalwater” [2]. Er is in het algemeen gesproken niet gezocht naar specifieke informatie over de meest geschikte uitvoeringsvorm (c.q. optimale modificatie) van een bepaalde zuiveringsmethode. De gegevens over de samenstelling van vrijkomende afvalstromen kunnen derhalve enigszins afwijken van wat werkelijk mogelijk is in de praktijk.

Voor wat betreft de *technieken voor deelstroombehandeling* zijn de volgende algemene aannamen gedaan. Meer specifieke aannamen zijn bij de betreffende paragrafen vermeld:

- *Omgekeerde osmose* wordt om economische redenen op kleine schaal bij voorkeur in een ééntrapsinstallatie uitgevoerd. De retentie is hierbij 95% tot maximaal 99%¹⁾.

Dit heeft belangrijke consequenties voor de praktische inzetbaarheid van omgekeerde osmose op spoelwaterstromen en halfconcentraten. Immers, bij een relatief gunstige retentie van 99% zullen bij *spoelwater* (metaalconcentraties tussen 10 en 50 mg/l) ontstaan:

- een zeer geringe concentraatstroom met concentraties rond 1 g/l én een nauwelijks gezuiverd permeaat; óf
- een goed gezuiverd permeaat (0,5 - 1 mg/l) én een ‘concentraat’ met ten hoogste 100 mg/l.

In beide gevallen ontstaan permeaat- en concentraatstromen die niet zondermeer in de spoel- en procesbaden kunnen worden ingezet. Gezien de doelstelling van het project en de aanzienlijke meerkosten voor een twee- of drietrapsinstallatie, kan hier reeds worden geconstateerd dat omgekeerde osmose in veel gevallen niet haalbaar is voor toepassing op spoelwaterstromen. Vanwege de gunstige score op de Workshop [3] zijn desondanks indicaties gegeven van de concentraten in de spoelwaterstromen 5, 9 en 10 (hoofdstuk 5, 8 en 9). Daarbij is gekozen voor een effluent/permeaat concentratie < 1 mg/l en een retentie van ca. 99%.

Voor *halfconcentraten* met ca. 11 tot 40 g/l opgelost metaal ontstaat in een ééntraps, hoge-drukinstallatie een concentraat²⁾ met 20 tot 50 g/l totaal metaalionen en een relatief geringe permeaatstroom met daarin nog ca. 1 g/l metaal. Voor halfconcentraten is derhalve slechts een geringe opconcentrerings

¹⁾ (100%-retentie) is de verhouding tussen concentratie in het permeaat en het concentraat van een omgekeerde osmose-installatie

²⁾ De maximale concentrering wordt bepaald door de osmotische druk van het concentraat.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

mogelijk. De bestemmingsmogelijkheden van het permeaat zijn niet in detail in beschouwing genomen, maar intern hergebruik in een spaarspoeling ligt het meest voor de hand.

- *Membraantechnieken* worden verondersteld geen bijzondere hinder te onder- vinden van fouling; zo nodig dienen specifieke maatregelen te worden geno- men, zoals pH-correctie, een hogere stroomsnelheid en/of een voorbehande- ling. Vooral *elektrodialyse* membranen zijn relatief kostbaar en kwetsbaar, zodat een voorbehandeling of een beveiligingsfilter in de praktijk onontkoom- baar zal zijn.
- *Ionenwisseling* wordt uitgevoerd met een hars in de OH- of H-vorm, tenzij hierdoor de pH te hoog of te laag dreigt te worden voor een effectieve afschei- ding van metalen. In dat geval is een zoutvorm aangenomen. Verder is veron- dersteld dat geen selectieve ionenwisselaar wordt ingezet, met andere woorden de verschillende ionen worden niet in bijzondere mate aangerijkt in het regeneraat, tenzij anders vermeld.
- *Indampen* gebeurt tot een concentratieniveau dat ongeveer overeenkomt met de concentratie in het procesbad. In principe zouden ook andere eindconcen- traties gekozen kunnen worden. Voor deelstroom 21 (concentraten van chroombaden) lijkt indampen derhalve slechts zinvol voor extern hergebruik. Aangezien niet duidelijk is welk concentratieniveau daarvoor gewenst is, is dit alternatief niet uitgewerkt.
- *Elektrolyse* kan met een variabele intensiteit worden ingezet. In de tabellen is verondersteld dat de vloeistof diep wordt gezuiverd, teneinde een lage eind- concentratie in het effluent te bereiken.
- Speciale *voorbehandelingen* worden zo veel mogelijk gemeden. In enkele ge- vallen is bijvoorbeeld een ontgiftiging op cyanide of een omzetting van een me- taal in een andere valentie mogelijk of gewenst; dit is dan aangegeven. Meer algemene voorbehandelingen zoals verwijdering van gesuspendeerde deeltjes of storende stoffen (bijvoorbeeld organische stoffen bij ionenwisseling en elektrodialyse), zullen echter veelal nodig zijn voor een betrouwbare werking van de zuiveringsmethode.
- In geval van een behandeling van verdunde spoelwaterstromen is aangenomen dat concentraten en regeneraten globaal de helft tot driekwart van de *maximaal haalbare concentraties* metalen bevat. Hiermee worden eventuele inefficiënties verdisconteerd.

Bovenstaande impliceert dat de in de tabellen verstrekte informatie met vol- doende terughoudendheid benaderd moet worden. Er zijn immers diverse ruwe aannamen gedaan voor wat betreft de samenstelling van de waterstro- men, maar ook met betrekking tot de mogelijkheden tot zuivering door een bepaalde techniek.

Voor wat betreft de *externe afzet en/of hergebruik* van ontstane produktstromen is het volgende aangenomen:

- Afzet naar derden c.q. de non-ferro industrie is in principe altijd mogelijk; met andere woorden er zijn geen juridische of andere niet-technische belemmerin- gen. Wel dienen de metalen voldoende zuiver te worden geleverd, bijvoor- beeld in gedegen vorm (elektrolyse) of als een gebruikelijke verbinding (bijvoorbeeld in de oxydevorm). Bovendien kunnen door een afnemer kwan- titatieve voorwaarden en garanties worden gevraagd, waaraan niet te allen tij- de kan worden voldaan zonder hoge kosten te maken.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

- Afzet naar het buitenland wordt eveneens tot de mogelijkheden gerekend; dit omdat de mogelijkheden van de non-ferro industrie in Nederland soms te beperkt zijn.
- Afzet naar reststofverwerkers is veelal interessant voor licht of matig verontreinigde produkten. Overigens moet daarbij rekening worden gehouden met het feit dat niet altijd de opwerkingsfaciliteiten aanwezig zijn zoals in de diverse paragrafen over externe verwerking (bijvoorbeeld solventextractie) is vermeld. Dit betekent dat de reststofverwerkers in diverse gevallen zullen moeten investeren in aanpassingen van bestaande apparatuur, nieuwe apparatuur en/of know-how.

Voor wat betreft het *interne hergebruik* van stromen dient het volgende te worden opgemerkt:

- In diverse baden vinden anodische en kathodische processen plaats, waarbij er meer metaal bij de anode oplost dan bij de kathode neerslaat (met name nikkel, koper, zink, lood/tin). Deze verrijking werd in het verleden teniet gedaan door uitsleep en afvoer van badvloeistof.

Wordt in een nieuwe situatie alle uitgesleepte vloeistof teruggevoerd, dan raakt het proces uit balans doordat het metaalgehalte steeds hoger wordt. De balans kan worden hervkregen door het oplossen van het anodemateriaal af te remmen, door:

- Anode-rounds te kiezen die minder oplosbaar zijn;
- Het vervangen van een deel van de oplosbare anodes door inerte anodes;
- Het gebruik van minder etsende baden, zodat deze minder metaal vrijmaken.

Ook kan in sommige gevallen de procesvloeistof verrijken met de alkali- en aardalkalimetalen kalium, natrium, calcium en magnesium dat wordt ingebracht vanuit een voorgaande leidingwaterspoeling of spaarspoelbad.

Bij intern hergebruik kan door het bovenstaande een aantal problemen ontstaan, zoals:

- het volledig passief worden van de anodes,
- de vorming van chloorgas (chloride uit spoelwater),
- de verrijking van het bad met (gechloreerde) afbraakprodukten van glansmiddelen.

Indien men in verhoogde mate (half)concentraten gaat terugvoeren in het procesbad, dient empirisch vastgesteld te worden of de te verkrijgen produktlaag ook op langere termijn blijft voldoen aan de gestelde kwaliteitseisen. Hier is in de betreffende beschrijvingen voor intern hergebruik geen verdere aandacht aangegeven.

- Hergebruik c.q. opwerking in een galvanisch bedrijf kan belemmerd worden door de kleinschaligheid van de processen (in diverse gevallen minder dan een ton monoslib per jaar), beperkte know-how en het gebrek aan methoden om analyses uit te voeren of op een andere wijze het zuiveringsproces te sturen. Daaraan is in dit werkrapport eveneens geen aandacht geschonken.

Verder kunnen nog de volgende *algemene opmerkingen* worden gemaakt.

- Diverse techniekgerichte opmerkingen gemaakt tijdens de workshop "Deelstroomzuivering in de galvanische industrie" d.d. 7 februari 1991 [3] zijn overgenomen als opmerking in de betreffende hoofdstukken. Aanvullende informatie over de praktische toepasbaarheid van diverse technieken voor deelstroomzuivering in de galvanische industrie zal worden opgenomen in een separaat deelrapport.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

- In principe is het in bepaalde situaties mogelijk concentraten van een betere kwaliteit te verkrijgen dan in de tabellen is vermeld, mits een *optimalisatie* plaatsvindt in de zuiveringsmethode (bijvoorbeeld in de vorm van een specifieke voorbehandeling).
- In veel baden worden *glans- en bevochtigingsmiddelen* gebruikt, die in het algemeen niet nader zijn benoemd. Ook worden in sommige baden *complexvormers* gebruikt. Deels worden deze stoffen in het proces omgezet in andere verbindingen (mede hierdoor wordt een bad na verloop van tijd onbruikbaar). Hierdoor kan geen goede inschatting worden gegeven over de verwijdering van deze stoffen met diverse zuiveringstechnieken (met name ionenwisseling, elektrodialyse, UF/MF) of over de invloed van deze stoffen of hun afbraakproducten op het zuiveringsproces. Aanbevolen wordt waar nodig een scavenger of kooladsorptiekolom te gebruiken om ongewenste effecten te voorkomen.
- Het *indampen* wordt toegepast op relatief kleine hoeveelheden halfconcentraten. Indien dit in de galvanische bedrijven zelf wordt gedaan, zal het in het algemeen eenvoudiger zijn in te dampen zonder condensatie van de ontwijkende waterdamp. Er is dan geen effluent te verwachten.
- *Spoelwater*, zijnde leidingwater, kan een belangrijke hoeveelheid opgeloste zouten bevatten die in bepaalde zuiveringsprocessen voor intern hergebruik kunnen accumuleren (omgekeerde osmose, ionenwisseling, elektrodialyse). Voor omgekeerde osmose en elektrodialyse betekent dit dat de voorkeur moet worden gegeven aan demiwater als suppletiewater in het spoelproces. Het permeaat van de R.O.-unit is in ieder geval te prefereren boven vers leidingwater in het spoelproces. In UF/MF processen kan de hardheid van leidingwater precipiteren (calcium en magnesium, vooral bij $> 10^\circ\text{D}$); dit is eventueel te vermijden door gebruik van onthard water.
- Verdergaande *ontwatering* van UF/MF concentraten is niet verondersteld deel uit te maken van de standaard zuiveringsmethode. Voor diverse (externe) toepassingen kan het echter aantrekkelijk zijn een indikking in een filterzak uit te voeren; het slib dikt hierdoor in tot ca. 30% droge stof, met andere woorden een ongeveer drie keer hogere stofconcentratie als in de MF/UF-unit zelf. Deze extra stap is zonder problemen in de praktijk te brengen en van belang bij afvoer naar een externe verwerker of extern hergebruik.
- Behandeling van spaarbaden vindt in de praktijk vaak *continu* plaats om de concentratie metalen hierin op een constant laag niveau te handhaven (bijvoorbeeld met R.O., ED en elektrolyse); voor hergebruik van dit water in een spaarbad is het niet nodig erg lage concentraties te bereiken.
- Vooral het *fluoroboorzuur* zal in de toekomst aan emissie-eisen onderworpen worden, zodat alleen het verwijderen van een metaal/metalen niet voldoende is om het watermilieu te ontzien. Door verdunning zal dit zuur uiteen vallen in het minder schadelijke boorzuur en het sterk etsende en schadelijke fluorwaterstofzuur. De laatstgenoemde stof laat zich niet eenvoudig uit water verwijderen tot concentraties lager dan ca. 20 mg/l.

3 Spoelwater van nikkelbaden (deelstroom 3)

3.1 Algemeen

De verschillende processen voor het elektrolytisch vernikkelen en de samenstelling van de verschillende spoelwaterstromen is gegeven in bijlage 1. Hieraan wordt in de volgende beschrijvingen gerefereerd.

Alle nikkelbaden, behalve nikkelstrikebaden en de eerste baden in een tweelaagsnikkelsysteem, zorgen voor oversleep naar het afvalwater. Het spoelwater van stroomloosvernikkelen is niet in deze beschouwing meegenomen.

Nikkelbaden werken bij verhoogde temperatuur en dampen langzaam in. Hierdoor is het in principe mogelijk uitsleep terug te voeren. Verontreinigingen als ijzer, koper en zink en afbraakprodukten van glansmiddelen moeten verwijderd worden om de verlangde kwaliteit en glans van de nikkellaag te handhaven.

3.2 Ionenwisseling

3.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen

Spoelwater uit diverse elektrolytische vernikkelingsprocessen wordt met een kationwisselaar behandeld om hieruit nikkelionen af te vangen. Na belading wordt de ionenwisselaar geregenereerd met een zuur (hier zwavelzuur).

Op de volgende pagina is in tabelvorm informatie gegeven over de verwachte samenstelling van de invoer en uitvoerstromen (effluent en regeneraat) van een kationwisselaar.

Opmerkingen bij de tabel

Sommige vernikkelingsprocessen maken gebruik van Mg- of NH₄-houdende additieven.

Glans- en bevochtigingsmiddelen zijn niet nader benoemd. Aanbevolen wordt een scavenger of kooladsorptiekolom te gebruiken om ongewenste belading van de ionenwisselaar te voorkomen.

Negatief geladen complexen van metalen worden niet door een kationwisselaar afgevangen; overigens worden in het spoelwater weinig negatief geladen complexen verwacht.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produkstromen	
			regeneraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		0,1-1 l/h	0,1-1 m ³ /h
– totaal	200.000 m ³ /a		ca. 200 m ³ /a	200.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– nikkel	10 - 50	> 98	30 - 50	< 1,0
– koper	0 - 0,1	> 98	< 0,1	<< 0,1
– zink	0 - 0,1	> 98	< 0,1	<< 0,1
– ijzer	0 - 0,1	> 98	< 0,1	<< 0,1
– sulfaat	30 - 83	0	60 - 120	30 - 80
– glansmidd.	meestal	?	?	?
– bevochtig.	ja	gering	aanwezig	onveranderd
Zuurgraad (pH)	6 - 7		0,5 - 2	3 - 4?

3.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Als met een kationwisselaar alleen het nikkel wordt tegengehouden, ontstaat een -zure- afvalwaterstroom die na neutralisatie kan worden afgevoerd c.q. geloosd. Regeneratie van de ionenwisselaar zal over het algemeen uitgevoerd worden met zwavelzuur, waarvan de hoofdfractie in principe geschikt is voor terugvoer in het procesbad.

Ten gevolge van bleeding van de ionenwisselaar kan het vernikkelproces glanzend verlopen, hetgeen ongewenst is bij matvernikkelen.

In het geval van volledige ionenwisseling kan ook het gereinigde water intern kan worden hergebruikt, maar er zal, door de noodzaak van regeneratie van het anionhars, meer verzilting van het vrijkomende spoel(spu)water optreden.

3.2.3 Mogelijkheden voor extern gebruik

De hoeveelheid nikkelbevattend regeneraat die per bedrijf wordt geproduceerd is zodanig dat rechtstreekse afzet naar derden, in dit geval de non-ferro industrie, geen reële optie is. Goede perspectieven zijn er wel voor centrale opwerking van het regeneraat in Nederland. Hiertoe bestaan twee mogelijkheden:

- Opwerking van het regeneraat in een centrale installatie tot hoogwaardig metallisch nikkel of een nikkelverbinding. Om dit te bereiken staan verschillende technieken ter beschikking, onder andere elektrolyse van metallisch nikkel of selectieve precipitatie (bijvoorbeeld nikkel carbonaat, -oxalaat).

- Verwerking van het regeneraat in combinatie met andere nikkel-houdende afvalstoffen, waaronder nikkel-cadmium batterijen. Hoewel Nederland tot op heden nog niet beschikt over een dergelijke verwerkingsinstallatie zijn de perspectieven hiervoor goed. In 1992 zal vervolgonderzoek worden uitgevoerd door LETO Recycling B.V., TNO en ESDEX V.O.F. naar de hydrometallurgische verwerking van nikkel-cadmium batterijen. Een beslissing omtrent de bouw van een industrieel verwerkingsproces kan medio 1993 worden genomen. De in bedrijfname van industriële installatie kan in 1994 worden gerealiseerd.

De samenstelling van het regeneraat leent zich in principe zeer goed voor behandeling in een installatie voor verwerking van nikkel-cadmium batterijen. Een definitieve keus voor de te produceren verbinding is nog niet gemaakt; dit is een van de elementen die in het vervolgonderzoek zal worden onderzocht. Er bestaan nu al nauwe contacten met nikkelproducenten die geïnteresseerd zijn nikkelverbindingen in te zetten in hun proces. Ook bestaat nog de mogelijkheid dat in het batterijenproces door elektrolyse metallisch nikkel met hoge zuiverheid wordt gewonnen dat direct kan worden afgezet.

De route van gecombineerde verwerking van het raffinaat sluit goed aan bij het vervolg van onderzoek dat door LETO en TNO is verricht naar de inzet van nikkel-concentraten en -slibben uit de galvanische industrie in het batterijenproces [7]. Uit deze studie blijkt dat de hoeveelheid van dit afval dat in Nederland vrijkomt aanzienlijk is, namelijk minimaal 2200 ton per jaar. Ca. 95% hiervan komt vrij bij 4 ontdoeners. Deze hebben zich in principe bereid verklaard onderzoek te laten verrichten naar gecombineerde verwerking van deze afvalstoffen in het batterijenproces. Door een dergelijke gezamenlijke verwerking neemt de haalbaarheid toe.

3.3 Ultra- en microfiltratie (UF/MF)

3.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit diverse elektrolytische vernikkelingsprocessen wordt met een UF- of MF-unit behandeld om hieruit nikkelionen af te vangen. Als voorbehandeling moet het nikkel worden geprecipiteerd door de pH van de spoelvoelstof te verhogen (pH = ca. 10); een hogere pH levert in principe een lager gehalte nikkel op in het effluent.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		0,1 - 1 l/h	0,1-1 m ³ /h
– totaal	200.000 m ³ /a		ca. 250 m ³ /a	200.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– nikkel	10 - 50	>95	20 - 50	< 1,0
– koper	0 - 0,1	>90	< 0,1	<< 0,1
– zink	0 - 0,1	> 90	< 0,1	<< 0,1
– ijzer	0 - 0,1	> 90	< 0,1	<< 0,1
– sulfaat	30 - 83	nihil	ca. 0,05	30 - 80
– glansmidd.	meestal	?	aanwezig	nihil
– bevochtig.	ja	gering	aanwezig	nihil
Zuurgraad (pH)	6 - 7		10	10

Opmerkingen

De hier gehanteerde verwijdering van stoffen geldt in principe voor een precipitatie bij pH = 10 en daarna een volledige afvang door de UF/MF-unit. Het concentraat kan zo nodig verder worden ingedikt in een filterzak.

3.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Het slib, dat naast nikkel ook de overige badverontreinigingen met betrekking tot metalen bevat, zal nog een hoeveelheid natrium of kalium bevatten, afkomstig van de neutralisatie met loog. Kalkmelk mag onder geen enkele voorwaarde gebruikt worden, evenals flocculanten, andere polyelektrolyten of complexbrekers.

Omdat het slib kalium of natrium bevat, dient het gevormde slib gewassen te worden met water om verzilting van het procesbad zoveel mogelijk te voorkomen. Hierdoor kan weer een klein gedeelte van het gevormde slib door oplossen verloren gaan; dit waswater terugvoeren naar de UF/MF-unit. Hergebruik lijkt in principe goed mogelijk onder de in 3.1 genoemde voorwaarden.

3.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Het slib bestaat uit vrij zuiver nikkelhydroxyde. Na oplossen in zwavelzuur kan elektrolytisch metallisch nikkel uit de oplossing gewonnen worden, zie ook 3.2.3.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Evenals voor het nikkelsulfaat geldt ook voor nikkelhydroxide dat de hoeveelheid per bedrijf, en zelfs van de gehele bedrijfstak, te gering is om als zodanig te worden afgezet naar de non-ferro industrie. Weliswaar wordt nikkelhydroxide toegepast voor de produkten van elektrodemateriaal van batterijen, maar de zuiverheid van het concentraat beantwoordt ongetwijfeld niet aan de gestelde specificaties. Voor centrale opwerking van het concentraat bestaan dezelfde mogelijkheden als beschreven in 3.2.3. Een nadeel van centrale opwerking van nikkelhydroxide ten opzichte van nikkelsulfaat is dat het slib eerst dient te worden opgelost. Hierdoor is een extra-processtap noodzakelijk en is er een hoger chemicaliënverbruik.

4 Spoelwater van zinkbaden (deelstroom 4)

4.1 Algemeen

De samenstelling van veelgebruikte procesbaden en de desbetreffende spoelwaterstromen zijn indicatief gegeven in bijlage 2.

Met uitzondering van de zure baden zijn de zinkbaden koude baden en bieden daarom weinig mogelijkheden tot directe terugvoer van uitsleep.

Van oudsher worden cyanidische zinkbaden gebruikt. Deze baden zijn tolerant in het gebruik, maar verlangen een uitgebreide behandeling van het afvalwater en door de giftigheid een zekere voorzichtigheid.

Vanwege deze nadelen zijn er cyanidevrije -alkalische- zinkbaden ontwikkeld. Deze baden bevatten echter veelal vervangende complexeermiddelen.

De -zure- zinkchloride baden die de alkalische baden aanvullen, bevatten in het verleden veelal ammoniumchloride, maar vanwege de complexerende eigenschappen van het ammoniumion is later overgestapt op kaliumchloride.

Sulfaat- en fluoroboraatbaden worden weinig toegepast.

De cyanidische en alkalische baden kunnen via selectief uitplaten ontdaan worden van storende metaalionen. In deze baden is een geringe hoeveelheid ijzer niet storend voor de kwaliteit, maar zal wel het (elektrisch)badrendement verminderen. Een overmaat ijzer zal uitvlokken en kan via de filterpomp verwijderd worden. (Zout)zure zinkbaden bezitten voor de meeste vreemde (edelere) metaalionen een zelfreinigende werking, waarbij deze ionen in het neerslag wordt ingebouwd. Dit kan echter kwalitatief mindere deklagen geven, die makkelijker corroderen.

4.2 Ionenwisseling

4.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Omschrijving

Spoelwater uit diverse verzinkingsprocessen (alkalische, cyanidische, zure en sulfaat-zinkbaden) wordt met een ionenwisselaar behandeld om hieruit zinkionen af te vangen. Na belading wordt de anion- of kationwisselaar geregenereerd met een base respectievelijk een zuur (dat wil zeggen natronloog, zoutzuur of zwavelzuur).

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produktstromen	
			regeneraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1,5 m ³ /h		0,1-1 l/h	0,1 - 1,5 m ³ /h
– totaal	400.000 m ³ /a		ca. 400 m ³ /a	400.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– zink	13 - 40	> 98	30 - 50	< 1,0
– koper	0 - 0,1	>98	< 0,1	<< 0,1
– ijzer	0 - 0,1	>98	< 0,1	<< 0,1
– cyanide	ca. 42		¹⁾	< 1?
– sulfaat	ca. 55	0	nihil	ca. 55
– glansmidd.	meestal	?	?	minder?
– bevochtig.	ja (zure)	gering	aanwezig	onveranderd
– complexv.	ja (alk)	goed?	2 - 10?	gering?
Zuurgraad (pH)	8 - 11 (alk/cya) 5 - 7 (zure/SO ₄)		> 11 (alk/cya) < 3 (zure/SO ₄)	ca. 11 (alk/cya) ca. 3 (zure/SO ₄)

¹⁾ In geval van een voorafgaande ontgiftiging met hypochloriet zal praktisch geen cyanide in het regeneraat aanwezig zijn. Met rechtstreekse anionwisseling zal het grootste deel van het cyanide in het regeneraat eindigen (ca. 60 g/l).

Opmerkingen

Cyanide en sulfaat komen alleen in de desbetreffende baden voor. Glansmiddelen komen altijd voor in cyanidische baden, maar ook vaak in de andere. Bevochtigers komen vooral voor in zure baden. Hierin is ook KCl aanwezig. Alkalische baden werken met een complexvormer, bijvoorbeeld gluconaat.

Een en ander is veelal niet nader benoemd, zodat geen goede inschatting kan worden gegeven over het effect op de ionenwisseling. Aanbevolen wordt een scavenger of actieve kool te gebruiken om ongewenste belading van de ionenwisselaar met organische stoffen te voorkomen.

Voor de alkalische en cyanidische baden kan in principe een anionwisselaar worden gebruikt, maar voor de laatstgenoemde spoelwaterstroom kan ook worden overwogen het cyanide vooraf te oxyderen en de pH te verlagen (pH < 5 à 6). Het zinkion kan vervolgens worden gebonden aan een kationwisselaar. Nadeel is dat eventueel ijzerverbindingen kunnen precipiteren, waardoor de ionenwisselaar verstopt.

Voor de zure en sulfaat-zinkbaden worden altijd kationwisselaars ingezet.

De effectiviteit van anionwisseling voor alkalische baden is onduidelijk: het zink kan deels als positief ion (hoofdvorm bij pH < 9) of als negatief ion voorkomen (hoofdvorm bij pH > 11), terwijl gluconaatcomplexen bovendien neutraal geladen kunnen zijn (dat wil zeggen geen afvang).

4.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Intern hergebruik is in principe mogelijk, zij het dat hiervoor in het algemeen 'ruimte' geschapen moet worden in het procesbad; zie 4.1 en hoofdstuk 2. In de alkalische baden ontstaan diverse afbraakprodukten en 'nevel' van natronloog die bij herhaald terugvoeren in procesbad tot een minder goede procesvoering leidt. Intern hergebruik van deze stroom is daarom twijfelachtig.

Als met een kationwisselaar alleen het zink wordt tegengehouden, ontstaat een –zure– afvalwaterstroom die na neutralisatie kan worden afgevoerd c.q. geloosd. Regeneratie van de ionenwisselaar zal over het algemeen uitgevoerd worden met zoutzuur, waarvan de hoofdfractie in principe geschikt is voor terugvoer in het procesbad.

In het geval van volledige ionenwisseling kan ook het gereinigde water intern worden hergebruikt, maar er zal, door de noodzaak van regeneratie van het anionhars, meer verzilting van het vrijkomende spoel(spuil)water optreden. Voor cyanidische baden dient deze optie aangevuld te worden met een ontgiftingsstap op het regeneraat van de anionwisselaar.

4.2.3 Mogelijkheden voor extern gebruik

Zure baden

De concentratie van het regeneraat van zure baden is onvoldoende voor afzet ten behoeve van extern hergebruik. Opwerking van het regeneraat kan op een aantal wijzen plaatsvinden.

- Door (vacuüm)verdamping kan een produkt met een hoge zinkconcentratie worden verkregen. Ingedampt regeneraat op basis van sulfaat kan vermoedelijk worden afgezet naar Budelco, waar het kan worden ingezet in de elektrolytische zinkwinning. Voor ingedampt regeneraat op basis van zinkchloride is dit, door de aanwezigheid van chloriden, niet mogelijk.
Geconcentreerde zinkchlorideoplossingen kunnen mogelijk wel worden gebruikt bij de produktie van fluxen; afzet naar een fluxproducent moet in principe mogelijk zijn.
Ten aanzien van het indampen kan nog worden opgemerkt dat in geval van regeneraat op basis van zinksulfaat een schoon condensaat wordt verkregen. Wanneer een zinkchlorideoplossing wordt ingedampt, zal het condensaat een hoeveelheid zoutzuur bevatten die moet worden geneutraliseerd.
- Elektrolyse van zink vormt zowel een sulfaat als een chloridebevattende regeneraat en zal metallisch zink opleveren met een hoge zuiverheid. Dit zink is zonder meer geschikt voor intern hergebruik. Elektrolyse vormt een zure chloride oplossing en is minder eenvoudig uit te voeren dan bij een sulfaat oplossing, gezien de kans op chloorontwikkeling. Hierdoor zijn speciale elektrolyse-cellen met een door een membraan gescheiden, anode en kathode noodzakelijk.
- Gezien de totale hoeveelheid regeneraat geldt zowel voor de indamping als voor elektrolyse dat deze behandeling moet plaatsvinden in een centrale opwerkingsinstallatie.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

- Eventueel is het mogelijk het zink uit regeneraat op basis van chloride te concentreren door middel van solvent-extractie. Tijdens het strippen van het extractiemiddel met zwavelzuur wordt een zinksulfaatoplossing met 100 tot 160 g/l zink verkregen. Een (verdunde) zinkoplossing op chloride basis kan op deze manier omgezet worden in een geconcentreerde zinksulfaatoplossing. Deze route komt in aanmerking ingeval zou worden besloten tot behandeling van beitszuren, afkomstig van thermische verzinkerijen door solvent-extractie [8].

Basische en cyanidische baden

Door middel van elektrolyse kan metallisch zink worden gewonnen uit regeneraat van een basische of cyanidische oplossing. Aanwezig cyanide wordt tijdens elektrolyse (deels) verwijderd door oxydatie. De zuiverheid van het afgescheiden zink is zonder meer geschikt voor intern hergebruik. Ook voor deze stroom zal de elektrolyse moeten plaatsvinden in de centrale opwerkingsinstallatie.

4.3 Ultra- en microfiltratie (UF/MF)

4.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit diverse verzinkingsprocessen (alkalische, cyanidische, zure en sulfaat-zinkbaden) wordt behandeld om het zink te precipiteren, waarna het door een UF/MF-unit wordt geleidt. Het afgevangen precipitaat kan worden hergebruikt na te zijn opgelost in een geschikt medium. Deze methode kan rechtstreeks worden toegepast op de zure en sulfaat-zinkbaden, doordat het zink (en andere metalen) hier relatief eenvoudig is te precipiteren met natronloog bij pH = ca. 10. Cyanidische baden moeten eerst worden ontgift. Bij alkalische baden kunnen complexvormers storend werken bij de precipitatie. In onderstaande tabel is uitgegaan van een voorbehandeling om de CN-complexen af te breken (bijvoorbeeld hypochloriet); alkalische baden zijn niet meegenomen in de totale hoeveelheid.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1,5 m ³ /h		0,1- 0,7 l/h	0,1-1,5 m ³ /h
– totaal	320.000 m ³ /a		ca. 150 m ³ /a	320.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– zink	18 - 40	> 95	40 - 70	< 0,5
– koper	0 - 0,1	> 80	< 0,1	< 0,1
– ijzer	0 - 0,1	> 80	< 0,1	< 0,1
– cyanide	42		spoor	< 1
– sulfaat	ca. 55	< 10	ca. 0,06	ca. 55
– glansmidd.	meestal	?	?	minder?
– bevochtig.	ja (zure)	gering	aanwezig	onveranderd
Zuurgraad (pH)	5 - 7 (zure/SO ₄)		8 - 11 (zure/SO ₄)	9 - 11 (zure/SO ₄)

Opmerkingen

Sulfaat en cyanide komen alleen in de desbetreffende baden voor.

Eventuele additieven zijn veelal niet nader benoemd, zodat geen goede inschatting kan worden gegeven over het effect op de vorming van precipitaten en daarmee op de afscheiding van zink en andere stoffen in MF/UF.

Verdere indikking is eventueel mogelijk in een filterzak.

4.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Deze techniek kan het eenvoudigst en goed worden toegepast op de zure zinkbaden, omdat hierbij slechts precipitatie van het zink nodig is. Het ontstane zinkhydroxide kan ter voorkoming van het opzouten van het procesbad nog in de installatie gewassen worden met leidingwater (waswater terugleiden naar de UF/MF-unit).

Alkalische zinkbaden lijken niet geschikt om te verwerken tot intern herbruikbaar zinkslib wegens de aanwezigheid van stabiele organische complexvormers. Om dit complex te breken zullen additieven toegevoegd dienen te worden. De zuiverheid van het slib wordt nadelig beïnvloed.

Cyanidische afvalwaterstromen vereisen een ontgiftingsstap (vergelijkbaar met een ONO), maar de zink(hydro)oxydehoudende slibben zijn voldoende schoon en kunnen intern worden hergebruikt. De behandeling levert nauwelijks restemissies zink naar het afvalwater op.

4.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Het slib van de ultra- en microfiltratie bestaat hoofdzakelijk uit zinkhydroxide dat opgelost kan worden in zwavelzuur. Vanuit deze oplossing kan vervolgens elektrolytisch zink worden gewonnen, zie 4.2.3. De zwavelzuuroplossing die vrij komt na elektrolyse kan opnieuw gebruikt worden voor het oplossen van zinkhydroxide. Gezien de totale hoeveelheid is opwerking in een centrale installatie het meest voor de hand liggend.

Het zinkslib kan als grondstof worden gebruikt bij de primaire zinkbereiding of de bereiding van zinkoxide. Voor beide afzetmogelijkheden worden specifieke eisen met betrekking tot de samenstelling van het slib gesteld.

Voor zinkslib afkomstig van baden op basis van zinkchloride kan de chlorideconcentratie een probleem zijn. De afzetmogelijkheden van zink(mono)slibben zijn onlangs onderzocht [5].

5 Spoelwater van koperbaden (deelstroom 5)

5.1 Algemeen

In bijlage 3 zijn de 5 belangrijkste processen aangegeven voor het elektrolytisch verkoperen. De samenstelling van de baden en de vrijkomende spoelwaterstromen zijn indicatief in deze bijlage vermeld.

Niet beschouwd worden spoelwaterstromen van het stroomloos verkoperen.

Behalve het zwavelzure koperbad bevatten alle baden complexvormers, waardoor de verwerking van spoelwaterstromen meer of minder bemoeilijkt wordt.

Omdat deze baden over het algemeen niet gekoeld behoeven te worden, is er wat indampverlies.

5.2 Ionenwisseling

5.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit diverse verkoperingsprocessen (pyrofosfaat, cyanidisch, zuur, fluoroboraat verkoperen en koperstrike) wordt over een ionenwisselaar geleid. Cyanide-houdende stromen (cyanidische en koperstrike proces) kunnen zo nodig vooraf ontgift worden (hypochlorietbehandeling), maar dit zal relatief moeizaam verlopen in verband met de lage concentratie en de stabiliteit van het Cucomplex. Kationisch koper kan op een kationwisselaar worden afgevangen. Cyanide-complexen kunnen daarentegen ook worden afgevangen op een anionwisselaar. In onderstaande tabel is hiervan uitgegaan.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produkstromen	
			regeneraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		0,1 - 0,5 l/h	0,1-1,5 m ³ /h
– totaal	97.000 m ³ /a		ca. 60 m ³ /a	97.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– koper	5 - 16	> 95	20 - 40	< 0,5
– zink	0 - 0,1	> 90	< 1	< 0,1
– ijzer	0 - 0,1	> 90	< 1	< 0,1
– cyanide	8 - 17	> 90	30 - 40	< 1
– sulfaat	ca. 30	gering	¹⁾	ca. 30
– glansmidd.	meestal	mogelijk	mogelijk	?
– bevochtig.	meestal	mogelijk	mogelijk	?
Zuurgraad (pH)	2 - 7 (zuur/BF ₄) 7 - 12 (andere)		0,5 - 2 (zuur/BF ₄) 8 - 13 (andere)	2 - 4 (zuur/BF ₄) ca. 10 (andere)

¹⁾ of tot ca. 80 g/l sulfaat in geval van zwavelzuur regeneratie.

Opmerkingen

De pyrofosfaatspoelbaden bevatten tevens geringe hoeveelheden complexvormer (oxalaat of citraat) en uiteraard pyrofosfaat (globaal 100 mg/l).

Sulfaat en cyanide komen alleen in de desbetreffende baden voor (dat wil zeggen zuur en cyanidische baden); in cyanidische baden komt bovendien Seignettezout voor. Bevochtigers en glansmiddelen komen overal voor, behalve bij koperstrike. Koperstrikes bevatten nog cyaniden en fluoriden.

Andere additieven zijn veelal niet nader benoemd. Glans- en bevochtigingsmiddelen dienen zo nodig separaat te worden verwijderd, bijvoorbeeld met actieve kooladsorptie.

Sommige spoelwaterstromen hebben een vrij hoge of lage pH. Dit kan beperkingen hebben voor de maximaal te bereiken eindconcentraties in effluent, tenzij pH-correcties worden uitgevoerd (met name van belang bij fluoroboraat en sommige cyanidische baden). Een andere mogelijkheid is het gebruik van ionenwisselaar in de Cl- of Na-vorm.

5.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Ionenwisseling is vooral geschikt voor de zwavelzure baden en kan qua hergebruiksmogelijkheden volledig worden vergeleken met de reeds beschreven nikkelbaden (zie 3.2.2.). In de praktijk zullen gebruikers in de P.C.B.-industrie kiezen voor externe verwerking van het regeneraat, omdat hun kwaliteitseisen nogal hoog zijn en zij dus geen risico durven nemen met betrekking tot mogelijke badverontreiniging.

Afvangen van het negatief geladen koper-cyanidecomplex op een anionwisselaar leidt tot een basisch regeneraat met cyanide-complexen. Het regeneraat zal ontgift moeten worden, alvorens het kan worden hergebruikt.

Fluoroboraatbaden kunnen alleen met een kationwisselaar worden behandeld ter verwijdering van koper (een volledig ionenwisselingssysteem is niet zinvol in verband met de beperkte levensduur van het anionhars). Regeneratie van de kationwisselaar is mogelijk met boorzuur. Intern hergebruik is gedeeltelijk mogelijk, doordat de badtemperatuur over het algemeen niet zo hoog is. Het restant (slib) dient extern te worden verwerkt.

5.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Directe afzet van het regeneraat is gezien het lage kopergehalte en de geringe hoeveelheden geen reële optie. Door middel van elektrolyse kan koper gewonnen worden uit het regeneraat van de ionenwisseling. Bij aanwezigheid van cyanide zal dit (gedeeltelijk) verwijderd worden door oxydatie. Het metallisch koper zal gezien de hoge zuiverheid ervan geschikt zijn voor intern of extern hergebruik.

5.3 Omgekeerde osmose (R.O.)

5.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit diverse verkoperingsprocessen (pyrofosfaat, cyanidisch, zuur, fluoroboraat verkoperen en koperstrike) wordt door een R.O.-unit geleid en daarmee in een kleiner volume geconcentreerd.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		0,1 - 0,3 m ³ /h	0,1 - 0,8 m ³ /h
– totaal	97.000 m ³ /a		ca. 22.000 m ³ /a	75.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– koper	5 - 16	ca. 99	0,05 - 0,1	< 1
– zink	0 - 0,1	ca. 99	<< 0,01	< 0,1
– ijzer	0 - 0,1	ca. 99	<< 0,01	< 0,1
– cyanide	8 - 17	ca. 99	ca. 0,1	< 1
– sulfaat	ca. 30	ca. 99	ca. 0,1	< 2
– glansmidd.	meestal	> 95	aanwezig	gering
– bevochtig.	meestal	> 95	aanwezig	gering
Zuurgraad (pH)	2 - 7 (zuur/BF ₄) 7 - 12 (andere)		ca. 2 - 5 (zuur/BF ₄) 8 - 13 (andere)	5-9

Opmerkingen

De pyrofosfaatspoelbaden bevatten tevens geringe hoeveelheden complexvormer (oxalaat of citraat) en uiteraard pyrofosfaat (globaal 100 mg/l?).

Sulfaat en cyanide komen alleen in de desbetreffende baden voor (dat wil zeggen zuur en cyanidische baden). Bevochtigers en glansmiddelen komen overal voor, behalve bij koperstrike. Koperstrikes bevatten bovendien cyaniden en fluoriden. Andere additieven zijn veelal niet nader benoemd.

Sommige spoelwaterstromen hebben een vrij hoge of lage pH. Dit kan beperkingen hebben voor de maximaal te bereiken concentraties in het concentraat, tenzij pH-correcties worden uitgevoerd (met name bij fluoroboraat en sommige cyanidische baden).

5.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Het 'concentraat' kan in principe teruggevoerd worden in het procesbad om daar te worden uitgeplate, zoals omschreven in 13.1. Een verdere concentrering door gebruik van een twee- of drietrappinstallatie is daarbij gewenst, zo niet noodzakelijk. In de praktijk zullen gebruikers in de P.C.B.-industrie kiezen voor externe verwerking van het regeneraat, omdat hun kwaliteitseisen nogal hoog zijn en zij geen risico durven nemen met betrekking tot mogelijke badverontreiniging.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

5.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

De metaalconcentratie in de concentraatstromen is nog dermate laag dat de stroom niet direct ingezet/verwerkt kan worden; er is eerst een vergaande concentreringsstap noodzakelijk. De 'concentraten' van omgekeerde osmose zijn dan ook niet verder beschouwd ten aanzien van de mogelijkheden voor externe verwerking of hergebruik.

5.4 Ultra- en microfiltratie (UF/MF)

5.4.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit diverse verkoperingsprocessen (pyrofosfaat, cyanidisch, zuur, fluoroboraat verkoperen en koperstrike) wordt behandeld om het koper te precipiteren, waarna het door een UF/MF-unit wordt geleid. Het afgevangen precipitaat kan worden hergebruikt na oplossing in een geschikt medium. Deze methode is rechtstreeks geschikt voor de zure en fluoroboraat-baden, doordat het koper (en andere metalen) hier relatief eenvoudig is te precipiteren met natronloog bij pH > 9. Cyanidische en andere baden laten zich vermoedelijk minder goed rechtstreeks behandelen vanwege de aanwezige complexvormers (CN, citraat en dergelijke). In onderstaande tabel is uitgegaan van een voorbehandeling om de CN-complexen in cyanidische processen en koperstrike af te breken (hypochloriet), hoewel bekend is dat dit bij Cu-complexen relatief langzaam gebeurt.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produktstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		< 0,1 l/h	0,1-1,5 m ³ /h
– totaal	97.000 m ³ /a		ca. 20 m ³ /a	97.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– koper	5 - 16	> 95	40 - 70	< 0,5
– zink	0 - 0,1	> 80	< 1	< 0,1
– ijzer	0 - 0,1	> 80	< 1	< 0,1
– cyanide	8 - 17		spoor	< 1
– sulfaat	ca. 30	< 10	ca. 0,03	ca. 30
– glansmidd.	meestal	?	aanwezig?	minder?
– bevochtig.	meestal	gering	aanwezig	onveranderd
Zuurgraad (pH)	2 - 7 (zuur/BF ₄) 7 - 12 (andere)		9 - 10	9 - 10

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

De pyrofosfaatspoelbaden bevatten tevens geringe hoeveelheden complexvormer (oxalaat of citraat) en uiteraard pyrofosfaat (globaal 100 mg/l?).

Sulfaat en cyanide komen alleen in de desbetreffende baden voor (dat wil zeggen zuur en cyanidische baden). Bevochtigers en glansmiddelen komen overal voor, behalve bij koperstrikes. Koperstrikes bevatten wel cyaniden en fluoriden.

Andere additieven zijn veelal niet nader benoemd, zodat geen goede inschatting kan worden gegeven over het effect op de vorming van precipitaten en daarmee op de afscheiding van koper en andere stoffen in MF/UF.

Door het ontgiften van CN-houdende stromen kunnen ook chloriden aan het water worden toegevoegd; dit zal echter geen wezenlijk effect hebben op de werking van MF/UF.

Verdere indikking van het concentraat in een filterzak tot ca. 30% droge stof is eventueel mogelijk.

5.4.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

De methode lijkt zich vooral te lenen voor spoelwaterstromen van zwavelzure en fluoroboraat baden. Er kan dan eenvoudig een relatief zuiver precipitaat van koperhydroxyde worden afgescheiden en hergebruikt.

5.4.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Gezien de kleine hoeveelheid koper in het regeneraat (ca. 1 ton per jaar) is extern hergebruik geen reële optie.

6 Spoelwater van sierchroombaden (deelstroom 6)

6.1 Algemeen

Een typische samenstelling van een sierchroombad en de vrijkomende spoelwaterstroom is gegeven in bijlage 4. Hardchroombaden worden in dit verband niet beschouwd, mede omdat het een zeer kleine spoelstroom betreft. Een veel toegepast chroombad is het zwavelzure bad dat als hoofdbestanddelen chroomzuur, chroom(III) en zwavelzuur bevat. De badtemperatuur ligt tussen 40 °C en 70 °C. In enkele baden worden ook fluorideverbindingen gebruikt (fluorosilicaat, fluoroboraat, NH_4F).

Chroombaden kunnen verontreinigd raken door verrijking met vreemde metalen, zoals koper van elektroderekken, nikkel van het voorgaande nikkelbad of ijzer dat vooral bij hardchroombaden voorkomt.

6.2 Ionenwisseling

6.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen

Spoelwater uit sierverchroming wordt met behulp van een anionwisselaar ontdaan van chromaat. Regeneratie kan bijvoorbeeld met loog plaatsvinden.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produktstromen	
			regeneraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		ca. 0,1 l/h	0,1-1 m ³ /h
– totaal	150.000 m ³ /a		ca. 120 m ³ /a	150.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– chroom VI	ca. 60	> 98	20 - 40	< 1
– chroom III	ca. 0,6	gering	< 0,01	ca. 0,6
– sulfaat	ca. 0,6	> 80	< 0,5 of ca. 80	< 0,1
– fluoride	ca. 0,6	> 50	ca. 40	< 0,5
– glansmidd.	nee	n.v.t	0	0
– bevochtig.	nee	n.v.t	0	0
Zuurgraad (pH)	2 - 3		9?	2 - 3

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

De meeste baden werken met een geringe hoeveelheid zwavelzuur als katalysator. Eventueel kan actieve kool worden gebruikt om aanwezige organische verbindingen af te vangen.

Conventionele ionenwisselaars zijn onvoldoende bestand tegen chroom, vooral bij $\text{pH} < 4$ is dit een wezenlijk probleem (zo nodig de pH corrigeren). Momenteel zijn er ook typen op de markt beschikbaar die beter bestand zijn tegen chroomzuur.

6.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Indien de regeneratie van het hars uitgevoerd wordt met kaliumhydroxide, kan het regeneraat na toevoegen van onder andere salpeterzuur worden gebruikt als passivering na galvanisch verzinken.

Dit regeneraat kan ook nogmaals behandeld worden op een speciaal kationhars, waarbij het aanwezige kalium vervangen wordt door waterstof zodat weer chroomzuur ontstaat. Voor zover bekend wordt ionenwisseling op laatst beschreven wijze niet in Nederland toegepast.

6.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Waarschijnlijk is concentreren van de regeneraatstroom door middel van indampen de beste oplossing. De aldus verkregen (natrium)chromaatoplossing kan misschien als zodanig worden afgezet. Naar een producent van chroom VI verbindingen, bijvoorbeeld Bayer. Deze verwerkt ook uitgewerkte chroomzuurbaden. Voorwaarde hiervoor is vermoedelijk dat het regeneraat geen fluoride bevat.

6.3 Omgekeerde osmose (R.O.)

6.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit sierverchroming wordt met behulp van een R.O.-unit gesplitst in een concentraat en een gezuiverde afvalwaterstroom. Het concentraat kan in principe opnieuw worden gebruikt in het proces.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Retentie of afvang (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		0,1 - 0,5 m ³ /h	0,1-0,5 m ³ /h
– totaal	150.000 m ³ /a		ca. 80.000 m ³ /a	ca. 70.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– chroom VI	ca. 60	ca. 99	ca. 0,1	< 1
– chroom III	ca. 0,6	ca. 99	<< 0,01	<< 0,1
– sulfaat	ca. 0,6	> 95	<< 0,01	<< 0,1
– fluoride	ca. 0,6	> 95	<< 0,01	<< 0,1
– glansmidd.	nee	n.v.t.	-	0
– bevochtig.	nee	n.v.t.	-	0
Zuurgraad (pH)	2 - 3		ca. 2	4 - 5

Opmerkingen

De meeste baden werken met een geringe hoeveelheid zwavelzuur als katalysator. In enkele baden worden ook fluorideverbindingen gebruikt (fluorosilicaat, fluoroboraat, NH₄F). Deze -of hun afbraakprodukten- worden eveneens door R.O. afgescheiden.

Onduidelijk is of de membranen wel bestand zijn tegen chroomzuur.

In de tabel is gekozen voor een eindconcentratie < 1 mg/l, waardoor nauwelijks een opconcentrerings van het chroom plaatsvindt. Reëler lijkt een behandeling in een meerstrapsinstallatie of met een andere behandelingsmethode.

6.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

In principe is het mogelijk een gesloten systeem te creëren waarbij het permeaat van de R.O.-unit wordt hergebruikt in het spoelproces. Daarvoor dient danwel een meerstrapsinstallatie te worden gekozen.

De techniek is thans nog niet zover dat deze in de praktijk zou kunnen worden toegepast (bijvoorbeeld onzekerheid over de stabiliteit van de membranen).

6.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

De metaalconcentratie in de concentraatstroom is dermate laag dat deze niet direct kan worden ingezet of verwerkt. Er zal een vergaande concentreringsstap nodig zijn. Om deze reden is afgezien van een verdere beschouwing over de mogelijkheden tot externe verwerking of hergebruik.

7 Spoelwater van cyanidische zilverbaden (deelstroom 8)

7.1 Algemeen

De samenstelling van cyanidische zilverbaden en het vrijkomende spoelwater is indicatief weergegeven in bijlage 5.

Substraten worden eerst voorzien van een dunne zilverlaag, verkregen met een zilver-strikebad. Dit zilverbad bevat relatief veel cyanide. Vervolgens worden de produkten zonder tussenspoelen overgebracht in het feitelijke zilverbad.

Na het opbrengen van het zilver wordt over het algemeen intensief gespoeld in cascade spaarbaden en vervolgens in een stromend spoelbad. Zilverstrikes kennen geen spoelwaterstromen.

In een reeks is ook vaak een ontzilverbad aanwezig om mislukte bedekkingen te strippen. Dit is een bad met een hoge concentratie cyanide. Door indampverliezen bij het procesbad en het ontzilverbad kan de spaarbadvloeistof worden teruggevoerd.

7.2 Ionenwisseling

7.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit cyanidische zilverbaden kan met behulp van een anion-wisselaar worden ontdaan van zilverbindingen. Regeneratie is in dit geval verondersteld te worden uitgevoerd met loog.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produktstromen	
			regeneraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	< 0,5 m ³ /h		ca. 0,2 l/h	< 0,5 m ³ /h
– totaal	26.000 m ³ /a		ca. 10 m ³ /a	26.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– zilver	ca. 24	> 98	ca. 70?	< 1
– cyanide	ca. 34	> 98?	ca. 100?	< 1?
– KOH	ca. 8	p.m.	p.m.	p.m.
– glansmidd.	ja	?	?	?
– bevochtig.	nee	n.v.t.	0	0
Zuurgraad (pH)	8 - 10,5		ca. 12	7 - 9?

Opmerkingen

In de meeste baden wordt ook K_2CO_3 en KNO_3 gebruikt. Afhankelijk van de gebruikte ionenwisselaar kunnen deze ook in het regeneraat terecht komen.

Zo nodig kan een scavenger of actieve kool worden gebruikt om aanwezige organische verbindingen af te vangen.

De optie, waarbij het cyanide vooraf volledig wordt geoxydeerd, is niet beschouwd, mede omdat hierdoor een zilverseerslag ontstaat.

Wegens de hoge waarde van zilver wordt reeds vele jaren gebruik gemaakt van speciale ionenwisselaars die éénmalig beladen worden. Deze ionenwisselaars bevatten een indicator zodat de beladingsgraad door het doorzichtige kunststofhuis zichtbaar is. Dit hars wordt na beladen bij een gespecialiseerd bedrijf verbrand en de waarde van het zilver wordt na aftrek van behandelingskosten uitbetaald.

7.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Mogelijk leidt het uitplaten van zilver in het regeneraat en intern hergebruiken van het metallisch zilver tot een bruikbare werkwijze.

Gezien de bestaande structuren voor externe verwerking van ionenwisselaars lijkt echter intern hergebruik niet zinvol.

7.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Oplossingen met circa 70 g/l zilver zijn, eventueel na ontgiften, vermoedelijk direct afzetbaar aan verwerkers van edelmetaalhoudende afvallen. Waarschijnlijk heeft het regeneraat een behoorlijke positieve economische waarde.

Gezien de geringe hoeveelheid en de hoge zilverconcentratie is het waarschijnlijk niet renderend het regeneraat separaat op te werken (bijvoorbeeld door elektrolyse) tot een hoogwaardiger produkt.

7.3 Ultra- en microfiltratie (UF/MF)**7.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.**

Spoelwater uit cyanidische zilverbaden wordt met behulp van een UF- of MF-unit ontdaan van zilverbindingen. Daartoe dient het zilverbindingencomplex in het spoelwater vooraf te worden geprecipiteerd met een geschikt middel; momenteel is nog niet duidelijk welk middel hiervoor in aanmerking komt.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

In principe kan men ook overwegen het cyanide vooraf te oxyderen, maar dit zal slechts tegen zeer grote inspanningen mogelijk zijn vanwege de stabiliteit van het zilvercyanidecomplex.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	< 0,5 m ³ /h		ca. 0,1 l/h	< 0,5 m ³ /h
– totaal	26.000 m ³ /a		ca. 25 m ³ /a	26.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– zilver	ca. 24	> 98?	20 - 50	
– cyanide	ca. 34	> 98?	30 - 60	
– KOH	ca. 8	p.m.	p.m.	p.m.
– glansmidd.	ja	?	?	?
– bevochtig.	nee	n.v.t.	-	-
Zuurgraad (pH)	8 - 10,5		6 - 9?	?

Opmerkingen

In de meeste baden wordt ook K₂CO₃ en KNO₃ gebruikt.

Aangezien er nog geen concrete methode is aan te geven voor het precipiteren van zilvercyanideverbindingen, is er geen eenduidige uitspraak mogelijk over de samenstelling van het concentraat en het behandelde effluent.

7.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Het zilverprecipitaat, voor zover te realiseren, is in principe minder geschikt voor intern hergebruik.

7.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Het zilverslib kan direct worden afgezet naar een gespecialiseerde verwerker van edelmetaalhoudende afvalfen. (Zie verder 7.2.3).

8 Spoelwater van lood/tinbaden (deelstroom 9)

8.1 Algemeen

De samenstelling van lood/tinbaden en de resulterende spoelwaterstromen is indicatief weergegeven in bijlage 6. Lood/tinbaden worden vooral toegepast in de elektronische en de connectorindustrie.

Deze typen baden werken bij omgevingstemperatuur. Terugvoer van halfconcentraten is door verrijking van het procesbad met lood en tin, afkomstig van de anodes en door de lage temperatuur niet direct mogelijk.

De standtijd van deze baden is mede door de kwaliteitseisen betrekkelijk kort.

8.2 Ionenwisseling

8.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit lood/tinbaden wordt met behulp van een kationwisselaar ontdaan van lood en tin. Regeneratie kan plaatsvinden met een zuur, zoals zoutzuur of salpeterzuur. In onderstaande tabel is uitgegaan van regeneratie met salpeterzuur; eventueel kan men ook een mengsel van zoutzuur en NaCl overwegen. Zie ook de opmerkingen onder de tabel.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produkstromen	
			regeneraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		0,2 - 1 l/h	0,1-1 m ³ /h
– totaal	37.000 m ³ /a		ca. 200 m ³ /a	37.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– lood	68	> 98	10 - 20	< 1
– tin	29	> 98	5 - 10	< 0,5
– boraat	10?	nihil	< 0,01	ca. 10
– nitraat	nihil		ca. 6	30?
– glansmidd.	ja	?	?	minder?
– bevochtig.	ja	gering	aanwezig	onveranderd
Zuurgraad (pH)	4 - 7		1 - 2	3 - 5

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

Naast lood- en tin(II)fluoroboraat bevatten de baden fluoroboorzuur, boorzuur en vaak een niet nader benoemde lijm of pepton. Deze verbindingen kunnen van invloed zijn op de werking van de ionenwisselaar. Er zijn vooral twijfels over de bestandheid van ionenwisselaars tegen fluorverbindingen.

Of andere metalen in het spoelwater aanwezig zijn is niet bekend. Eventueel aanwezig vierwaardig tin wordt niet afgevangen.

Het kationhars kan niet bijzonder goed met zoutzuur of een oxiderend zuur zoals salpeterzuur worden geregenereerd, omdat lood slecht oplosbaar is in een chlooride-rijke omgeving, terwijl tin met salpeterzuur gemakkelijk tot tin(IV) oxydeert, waarna het neerslaat in de kolom. Het gebruik van salpeterzuur als regenerant zal tevens de levensduur van de ionenwisselaar bekorten.

8.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Intern hergebruik is hoogstwaarschijnlijk niet haalbaar door de hoge kwaliteitseisen.

8.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Onbekend is of het lood/tin-mengsel rechtstreeks op de markt kan worden afgezet, maar vermoedelijk zijn de kansen gering. Behandeling van het mengsel door scheiding van lood en tin en opwerking tot geconcentreerde lood- en tin producten is waarschijnlijk technisch mogelijk, maar gezien de geringe hoeveelheid metalen (economisch) niet aantrekkelijk. De mogelijkheden van extern hergebruik van het regeneraat lijken dan ook zeer gering.

8.3 Omgekeerde osmose (R.O.)

8.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit lood/tinbaden wordt in principe rechtstreeks behandeld in een R.O.-unit.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Retentie of afvang (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		0,1 - 0,6 m ³ /h	0,1 - 0,4 m ³ /h
– totaal	37.000 m ³ /a		ca. 25.000 m ³ /a	ca. 12.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– lood	68	ca. 99	ca. 0,1	< 1
– tin	29	ca. 99	ca. 0,05	< 0,5
– boraat	10?	ca. 80	0,01-0,02	< 2
– glansmidd.	ja	> 90	aanwezig	gering
– bevochtig.	ja	> 90	aanwezig	gering
Zuurgraad (pH)	4 - 7		1 - 2	ca. 7

Opmerkingen

Naast lood- en tin(II)fluoroboraat bevatten de baden fluoroboorzuur, boorzuur en een niet nader benoemde lijm of pepton. Deze verbindingen zullen eveneens in het concentraat aanwezig zijn.

De eventuele aanwezigheid van andere metalen is niet bekend.

Verder is niet zeker of de membranen bestand zijn tegen de fluorverbindingen.

In de tabel is uitgegaan van een eindconcentratie van < 1 mg/l. Hierdoor vindt nauwelijks een opconcentrerend van lood en tin plaats; deze methode lijkt derhalve minder geschikt voor toepassing in de praktijk.

8.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Hergebruik van het concentraat is niet mogelijk omdat procesbaden sterk etsend zijn en zichzelf verrijken, waardoor uitsleepverliezen niet gecompenseerd kunnen worden.

8.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

De metaalconcentratie in de concentraatstroom is dermate laag dat deze naar verwachting niet direct kan worden ingezet of verwerkt. Er zal voorafgaand een concentreringsstap nodig zijn. Om deze reden is afgezien van een verdere beschouwing over de mogelijkheden tot externe verwerking of hergebruik.

8.4 Ultra- en microfiltratie (UF/MF)

8.4.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit lood/tinbaden wordt met loog behandeld om het lood en tin te precipiteren, waarna het door een UF/MF-unit wordt geleidt. Het afgevangen precipitaat kan worden hergebruikt na oplossing in een geschikt medium. Zowel lood als tin zijn relatief eenvoudig te precipiteren met natronloog bij pH 9 à 11.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produktstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		0,2 - 2 l/h	0,1-1 m ³ /h
– totaal	37.000 m ³ /a		ca. 70 m ³ /a	37.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– lood	68	> 99	25 - 50	< 0,5
– tin	29	> 99	13 - 25	< 0,1?
– boraat	10?	nihil	ca. 0,01	ca. 10
– glansmidd.	ja	?	?	minder?
– bevochtig.	ja	gering	aanwezig	onveranderd
Zuurgraad (pH)	4 - 7		9 - 11	9 - 11

Opmerkingen

Naast lood- en tin(II)fluoroboraat bevatten de baden fluoroboorzuur en boorzuur; deze boorverbindingen zullen eveneens in het concentraat aanwezig zijn. Verder is vaak een niet nader benoemde lijm of pepton in het water aanwezig. Het effect op de vorming van precipitaten en daarmee op de afscheiding van koper en andere stoffen in MF/UF is vermoedelijk gering.

De eventuele aanwezigheid van andere metalen is niet bekend.

Vierwaardig tin kan voor problemen zorgen: het stannaation laat zich niet precipiteren met loog. Zo nodig zal hiervoor een aangepaste werkwijze moeten worden gevolgd.

Ook kan in een filterzak verder worden ingedikt tot ca. 30% droge stof.

8.4.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Intern hergebruik lijkt niet tot de mogelijkheden te behoren.

8.4.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Het slib kan wellicht direct afgezet worden als grondstof voor de productie van lood en/of tin.

Het lood en tin kunnen van elkaar gescheiden worden door het slib op te lossen in zwavelzuur. Hierbij zal tin in oplossing gaan terwijl lood precipiteert als loodsulfaat. Vanuit de tinoplossing kan metallisch tin worden gewonnen terwijl het loodsulfaat direct afgezet kan worden (bijvoorbeeld voor toepassing in accu's).

9 Spoelwater van tinbaden (deelstroom 10)

9.1 Algemeen

De samenstelling van tinbaden (fluoroboraat, sulfonaat en stannaat vertinnen) en van de betreffende spoelwaterstromen is indicatief weergegeven in bijlage 7.

De standtijd van de baden is mede afhankelijk van de toepassing en de kwaliteitseisen van de deklaag. Metallische verontreinigingen zijn moeilijk te verwijderen, bij de stannaatbaden wordt weleens wat cyanide toegevoegd om de vreemde metalen te maskeren.

De stannaatbaden werken bij temperaturen tussen 60 en 90 °C, terwijl de overige matig of niet verwarmd zijn.

9.2 Ionenwisseling

9.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit zure tinbaden (sulfonaat en fluoroboraat baden) wordt met behulp van een kationwisselaar ontdaan van tin. Vanwege de optredende concentraties tin en de vrij lage pH waarde in het spoelwater wordt bij voorkeur een ionenwisselaar in de K- of Na-vorm gebruikt. Regeneratie kan plaatsvinden met een geschikt zuur. In onderstaande tabel is uitgegaan van regeneratie met zwavelzuur; eventueel kan men ook boorzuur overwegen.

In geval van stannaat vertinnen kan het stannaat worden afgevangen met een anionwisselaar. Regeneratie dient met loog plaats te vinden.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produkstromen	
			regeneraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		0,2 - 1 l/h	0,1-1 m ³ /h
– totaal	17.000 m ³ /a		ca. 20 m ³ /a	17.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– tin	3 - 31	> 98	ca. 20	< 1
– zink	0,2 - 1	> 95	ca. 0,5	< 0,1
– koper	0,5 - 2	> 95	ca. 1	< 0,1
– sulfaat.	ca. 66	nihil	0,05	66
– glansmidd.	ja	?	?	minder?
– bevochtig.	ja	gering	aanwezig	minder (stannaat)
Zuurgraad (pH)	2 - 6 (BF ₄ /SO ₄) 8 - 10 (stannaat)		ca. 1 (BF ₄ /SO ₄) ca. 13? (stannaat)	2 - 6? (BF ₄ /SO ₄)

Opmerkingen

Sulfaat komt alleen voor in de baden op basis van sulfonaat of zwavelzuur.

De zure baden (sulfonaat en fluoroboraat) bevatten tevens naftol (of kresol) en gelantine; meestal ook stoffen als fenolsulfonzuur, kresolsulfonzuur, Na₂SO₄ (allen sulfonaat baden), HBF₄, boorzuur, geringe hoeveelheden pepton (allen fluoroboraat baden). Deze worden niet of nauwelijks door de ionenwisselaar afgevangen. De stannaat baden bevatten stoffen als NaOH of KOH, geringe hoeveelheden oxydatiemiddel (bijvoorbeeld H₂O₂, perboraat) en eventueel Na-acetaat. In verhouding tot de zure baden bevat het spoelwater van een stannaat bad geringe hoeveelheden tin.

Mogelijk zal een deel van de gebruikte glans- en bevochtigingsmiddelen worden afgevangen door anionwisselaars. Organische stoffen dienen bij voorkeur te worden verwijderd met actieve koolfiltratie of met een scavenger.

Onzeker is of ionenwisselaars voldoende bestand zijn tegen eventueel aanwezige fluorverbindingen (fluoroboraatbaden).

9.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Stannaatbaden lenen zich het beste tot tinverwijdering en hergebruik via ionenwisseling. De badsamenstelling is relatief eenvoudig en het regeneraat kan als halfconcentraat teruggevoerd of verder verwerkt worden.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Bij de overige baden kan het regeneraat mogelijk worden hergebruikt na uitplaten van het tin en heroplossing in een geschikt zuur. Rechtstreeks hergebruik van de hoofdstroom regeneratievloeistof lijkt slecht beperkt mogelijk.

Volledige reiniging van het spoelwater door middel van kation- en anionwisselaars is niet zinvol en veroorzaakt slechts extra verzilting tijdens regenereren. Hergebruik van water binnen dit proces is daarom niet mogelijk.

9.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

De regeneraatstroom bevat relatief hoge concentraties aan verontreinigingen; vooral koper en zink. Bij elektrolyse zal een tinlegering met respectievelijk 2 en 5% aan zink en koper worden gevormd. Deze legering kan wellicht als tinbron voor de productie van koper/tin/zink-legeringen dienen.

Gezien de geringe hoeveelheid van het regeneraat is verdere concentrering en/of zuivering geen reële optie.

9.3 Omgekeerde osmose (R.O.)

9.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit diverse vertinningsprocessen (sulfonaat, fluoroboraat, stannaat) wordt met behulp van een R.O.-unit ontdaan van tin en andere opgeloste stoffen. Dit resulteert in een concentraat en een gezuiverde stroom.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Retentie of afvang (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		0,1-0,3 m ³ /h	0,1-0,7 m ³ /h
– totaal	17.000 m ³ /a		ca. 5.000 m ³ /a	12.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– tin	3 - 31	ca. 99	50 - 100	< 1
– zink	0,2 - 1	ca. 99	1 - 5	<< 0,1
– koper	0,5 - 2	ca. 99	2 - 10	<< 0,1
– sulfaat.	ca. 66	ca. 99	100 - 200	< 2
– glansmidd.	ja	> 95	aanwezig	gering
– bevochtig.	ja	> 95	aanwezig	gering
Zuurgraad (pH)	2 - 6 (BF ₄ /SO ₄) 8 - 10 (stannaat)		ca. 2 - 5 (BF ₄ /SO ₄) 9 - 11 (stannaat)	ca. 3 - 7 (BF ₄ /SO ₄) 8 - 10 (stannaat)

Opmerkingen

Sulfaat komt alleen voor in de baden op basis van sulfonaat of zwavelzuur.

De zure baden (sulfonaat en fluoroboraat) bevatten tevens naftol (of kresol) en gelantine; meestal ook stoffen als fenolsulfonzuur, kresolsulfonzuur, Na₂SO₄ (allen sulfonaat baden), HBF₄, boorzuur en geringe hoeveelheden pepton (allen fluoroboraat baden).

De stannaat baden bevatten stoffen als NaOH of KOH, geringe hoeveelheden oxydatiemiddel (bijvoorbeeld H₂O₂, perboraat) en eventueel Na-acetaat. In verhouding tot de zure baden bevat het spoelwater van een stannaat bad geringe hoeveelheden tin.

Voor genoemde stoffen, alsmede alle andere stoffen (glans- en bevochtigingsmiddelen) worden door de R.O.-unit afgevangen.

Onzeker is of de membranen voldoende bestand zijn tegen eventueel aanwezige fluorverbindingen (bij fluoroboraatbaden).

In de tabel is uitgegaan van een eindconcentratie van < 1 mg/l tin. Dit betekent dat in een eentrapsinstallatie slechts een geringe opconcentrerings plaatsvindt. Zo nodig moet een tweetrapsinstallatie worden ingezet om concentraties tot ca. 1 g/l tin te bereiken.

9.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

De metaalconcentratie in de concentraatstroom is dermate laag dat deze naar verwachting niet direct kan worden ingezet. Er zal voorafgaand een verdere concentreringsstap nodig zijn.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Het toepassen van omgekeerde osmose bij stannaatbaden is wel mogelijk, vanwege de hoge badtemperatuur (indamping). Het is echter de vraag of dit de meest praktische en voordeligste methode om tin terug te winnen.

9.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

De metaalconcentratie in de concentraatstroom is dermate laag dat deze naar verwachting niet direct kan worden ingezet of verwerkt. Er zal voorafgaand een concentreringsstap nodig zijn. Om deze reden is afgezien van een verdere beschouwing over de mogelijkheden tot externe verwerking of hergebruik.

9.4 Ultra- en microfiltratie (UF/MF)

9.4.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Spoelwater uit diverse vertinningsprocessen (sulfaat, fluoroboraat, stannaat) wordt met behulp van een MF/UF-unit ontdaan van tin en andere te precipiteren stoffen. De precipitatie van Sn(II)-verbindingen zal in het algemeen probleemloos verlopen door verhoging van de pH tot ca. 10. Stannaat-houdende oplossingen zijn daarentegen minder goed te behandelen; onduidelijk is welke precipitatiemiddelen het meest in aanmerking komen. Eventueel kan het stannaat vooraf worden gereduceerd tot Sn(II)-oxide. In de onderstaande tabel is hiermee verder geen rekening gehouden, met andere woorden de afscheiding van stannaat wordt verondersteld evengoed te verlopen als de andere tinhoudende stromen.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	0,1-1 m ³ /h		0,1 - 1 l/h	0,1-1 m ³ /h
– totaal	17.000 m ³ /a		ca. 10 m ³ /a	17.000 m ³ /a
Samenstelling	mg/l		g/l	mg/l
– tin	3 - 31	> 95	30 - 70	< 1
– zink	0,2 - 1	> 95	ca. 2	< 0,1
– koper	0,5 - 2	> 95	2 - 5	< 0,1
– sulfaat	ca. 66	nihil	0,06	ca. 66
– glansmidd.	ja	gering?	aanwezig	onveranderd
– bevochtig.	ja	gering	aanwezig	onveranderd
Zuurgraad (pH)	2 - 6 (BF ₄ /SO ₄) 8 - 10 (stannaat)		ca. 10 (BF ₄ /SO ₄) ca. 6? (stannaat)	ca. 10 (BF ₄ /SO ₄) ca. 6? (stannaat)

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

Sulfaat komt alleen voor in de baden op basis van sulfonaat of zwavelzuur.

De zure baden (sulfonaat en fluoroboraat) bevatten tevens naftol (of kresol) en gelantine; meestal ook stoffen als fenolsulfonzuur, kresolsulfonzuur, Na_2SO_4 (allen sulfonaat baden), HBF_4 , boorzuur en geringe hoeveelheden pepton (allen fluoroboraat baden).

De stannaat baden bevatten geringe hoeveelheden oxydatiemiddel (bijvoorbeeld H_2O_2 , perboraat) en eventueel Na-acetaat. In verhouding tot de zure baden bevat het spoelwater van een stannaat bad geringe hoeveelheden tin.

Vornoemde stoffen, alsmede alle andere stoffen (glans- en bevochtigingsmiddelen) worden nauwelijks of niet door de MF/UF-unit afgevangen.

Onzeker is of de membranen voldoende bestand zijn tegen eventueel aanwezige fluorverbindingen (fluoroboraat).

Het concentraat kan eventueel verder worden ingedikt in een filterzak tot ca. 200 g/l tin.

9.4.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Slib van de zure tinbaden zal extern verwerkt dienen te worden, slib van stannaatbaden kan mogelijk intern hergebruikt worden.

9.4.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Net als het regeneraat van de ionenwisselaar (zie 9.2), bevat deze stroom een relatief hoge concentratie aan verontreinigingen. Mogelijk kan het slib direct ingezet worden als grondstof voor de productie van tin.

Ten aanzien van concentrering en/of zuivering van het slib gelden dezelfde overwegingen als in 9.2.3.

10 Halfconcentraten van trommel- en sulfamaatnikkelbaden (deelstroom 13)

10.1 Algemeen

De samenstellingsindicatie van de betreffende procesbaden en is gegeven in bijlage 1. Verder wordt verwezen naar 3.1. De meest kansrijke technieken voor verwerking van halfconcentraten zijn in de navolgende paragrafen uitgewerkt.

10.2 Elektrolyse

10.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van de trommel- en sulfamaatvernikkeling worden behandeld in een elektrolysecel om het nikkel terug te winnen. In de praktijk wordt deze methode reeds op beperkte schaal toegepast. Er kunnen lage concentraties bereikt worden, het elektrisch rendement is dan echter erg laag. De methode wordt veel toegepast om het spaarbad op een bepaald niveau (ordegrootte: 1 g/l) te handhaven. Voor lozing zal een nabehandeling (bijvoorbeeld ionenwisselaar) nodig zijn. Tijdens elektrolyse zal chloorgas ontstaan.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			produkt	effluent
Hoeveelheid – per bad – totaal	7,5 m ³ /a 210 m ³ /a		2-3 ton/a	ca. 7,5 m ³ /a ca. 210 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/kg	mg/l
– nikkel	10 - 15	> 99,9	ca. 990	1 - 10
– koper	0 - 0,1		< 10	< 1
– zink	0 - 0,1		<< 10	< ca. 50
– ijzer	0 - 0,1			
– sulfaat	ca. 25			ca. 25.000
– glansmidd.	ja		afwezig	aanwezig
– bevochtig.	ja		afwezig	aanwezig
Zuurgraad (pH)	4 - 6		n.v.t.	

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

Sulfaat komt alleen in het spaarbad van het trommelvernikkingsproces voor. Het spaarbad van de sulfamaatvernikkeling bevat naar schatting tot ca. 40 g/l sulfamaat (H_2NSO_3^-), waardoor een relatief grote concentraatstroom zal ontstaan. De baden bevatten tevens boorzuur, chloriden en soms MgSO_4 .

Dient de elektrolyse slechts tot het permanent verlagen van de nikkelconcentratie in het spaarbad, zodat het uiteindelijke uitsleepverlies beperkt wordt, dan kan volstaan worden met een zeer eenvoudige uitplate-unit, waarvan de koolanode mogelijk het kostbaarste onderdeel is. Er kan dan een spui nodig zijn om ophoping van afbraakprodukten te voorkomen.

10.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Het metallisch nikkel is minder geschikt voor intern hergebruik, omdat nikkelanodes van een bepaalde kwaliteit zijn (Ni-S), waardoor ze relatief gemakkelijk oplossen zonder passief te worden.

10.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Het metaalprodukt van de elektrolyse kan dienen als grondstof voor de nikkelproductie. Mogelijk kan het metaal zelfs direct worden ingezet bij de productie van nikkelbevattende staalsoorten.

10.3 Omgekeerde osmose (R.O.)

10.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van de trommel- en sulfamaatvernikkeling worden geconcentreerd in een R.O.-unit. Het concentraat kan in principe worden hergebruikt in het procesbad door suppletie van geschikte stoffen. Tevens ontstaat een permeaat dat in principe geschikt is om te hergebruiken in het spaar-spoelbad.

Zo nodig dient nog een voor- of nabehandeling plaats te vinden om nevenverontreinigingen te verwijderen. Het is overigens gebruikelijk om nikkel-baden van tijd tot tijd te behandelen met actief kool, zodat deze afbraakprodukten van glansmiddelen worden verwijderd.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Retentie of afvang (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	7,5 m ³ /a		ca. 5 m ³ /a	ca. 3,5 m ³ /a
– totaal	210 m ³ /a		ca. 120 m ³ /a	ca. 100 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– nikkel	10 - 15	98 - 99	20 - 30	200 - 500
– koper	0 - 0,1	ca. 99	< 0,2	< 2
– zink	0 - 0,1	ca. 99	< 0,2	< 2
– ijzer	0 - 0,1	ca. 99	< 0,2	< 2
– sulfaat	ca. 25	ca. 99	30 - 50	ca. 400
– glansmidd.	ja	ca. 99	aanwezig	afwezig
– bevochtig.	ja	ca. 99	aanwezig	afwezig
Zuurgraad (pH)	4 - 6		3 - 4	ca. 7

Opmerkingen

Sulfaat komt alleen in het spaarbad van het trommelvernikkelingsproces voor. Het spaarbad van de sulfamaatvernikkeling bevat naar schatting tot ca. 40 g/l sulfamaat, waardoor een relatief grote concentraatstroom zal ontstaan. De baden bevatten tevens boorzuur en chloriden. Al deze stoffen worden in belangrijke mate in de R.O.-unit geconcentreerd.

Het permeaat c.q. effluent is relatief sterk verontreinigd maar kan weer in het spaarbad worden toegepast. Zo nodig een geringe spui introduceren.

10.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Indien men in verhoogde mate nikkel (half)concentraten gaat terugvoeren in het procesbad, dient in elke situatie empirisch te worden vastgesteld of de te verkrijgen nikkellaag ook op langere termijn blijft voldoen aan de gestelde kwaliteitseisen. Met name de ophoping van afbraakprodukten en andere vervuillende componenten kan een probleem zijn (zie ook 10.5.2).

Tevens dient men maatregelen te nemen om de nikkelbalans in het procesbad te handhaven (zie hoofdstuk 2).

10.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Voor de mogelijkheden van verwerking van de concentraatstroom wordt verwezen naar 3.2.3. Het betreft met name de centrale opwerking tot metallisch nikkel of de gecombineerde verwerking met andere nikkelhoudende afvalstoffen.

10.4 Ultra- en microfiltratie (UF/MF)

10.4.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen

Halfconcentraten uit spaarbaden van de trommel- en sulfamaatvernikkeling wordt met een UF- of MF-unit behandeld om hieruit nikkelionen af te vangen. Als voorbehandeling moet het nikkel worden geprecipiteerd door de pH van de spoelvloeistof te verhogen ($\text{pH} > 10$); een hogere pH levert in principe een lager gehalte nikkel op in het effluent. Zo nodig dient een voor- of nabehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen uit het concentraat te verwijderen. De techniek kan op verschillende wijzen worden toegepast: continue reiniging van het spaarbad via een Lancy-systeem of batchgewijze verwerking.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering of afvang (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	7,5 m ³ /a		ca. 2 m ³ /a	ca. 7 m ³ /a
– totaal	210 m ³ /a		ca. 60 m ³ /a	ca. 180 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– nikkel	10 - 15	> 99,9	40 - 60	1 - 5
– koper	0 - 0,1	> 99	ca. 0,1	< 1
– zink	0 - 0,1	> 99	ca. 0,1	< 1
– ijzer	0 - 0,1	> 99	ca. 0,1	< 1
– sulfaat	ca. 25	< 10	ca. 22	ca. 25.000
– glansmidd.	ja	?	aanwezig?	?
– bevochtig.	ja	?	gering?	aanwezig?
Zuurgraad (pH)	4 - 6		ca. 10	ca. 10

Opmerkingen

Sulfaat komt alleen in het spaarbad van het trommelvernikkelingsproces voor. Het spaarbad van de sulfamaatvernikkeling bevat tot ca. 40 g/l sulfamaat.

De baden bevatten tevens boorzuur en chloriden. Al deze stoffen worden niet of nauwelijks in de UF/MF-unit afgescheiden.

De hier gehanteerde verwijdering van metalen geldt in principe voor een precipitatie bij $\text{pH} = 10$ en daarna een volledige afvang door de UF/MF-unit.

Het concentraat kan zo nodig verder in een filterzak ingedikt worden tot ca. 20 of 30% droge stof (ofwel 150 tot 200 g nikkel per kg slib).

10.4.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Bij hergebruik van slib treedt verrijking van nikkel op, zodat passende maatregelen moeten worden genomen (zie hoofdstuk 2).

Een belangrijke voorwaarde bij terugvoer is de verlangde kwaliteit en glans van de nikkellaag. Dit wordt beïnvloed door de reinheid van het slib. Badvervuiling wordt veroorzaakt door verontreinigingen die ontstaan tijdens het galvanisch proces.

Verontreiniging door koper en zink zijn effectief te verwijderen door het gebruik van een selectieve kathode.

De verwijdering van ijzer is alleen goed mogelijk door middel van elektrolyse. Afbraakprodukten van glansmiddelen zijn met behulp van actieve kool te verwijderen.

Omdat het slib kalium of natrium bevat, dient het gevormde slib gewassen te worden met demi-water om verzilting van het procesbad zoveel mogelijk te voorkomen. Hierdoor kan weer een klein gedeelte van het gevormde slib door oplossen verloren gaan (terugvoeren naar de UF/MF-unit).

10.4.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

De samenstelling van het slib komt praktisch overeen met het slib van de deelstroom in 3.3. De sulfaatconcentratie is echter vrij hoog door de aanwezigheid van interstitieel water in het slib. Desondanks kan worden verwezen naar de verwerkingsopties zoals omschreven in 3.3.3.

10.5 Indampen

10.5.1 Omschrijving methode en resulterende stromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van de trommel- en sulfamaatvernikkeling worden ingedampt tot de gewenste concentratie. Hier is verondersteld in te dampen tot praktisch dezelfde concentratie is bereikt als het procesbad. Door gebruik te maken van een atmosferische verdamper kan op relatief voordelige wijze de nikkel- en zwavelzuuremissie naar de lucht sterk worden beperkt.

Zo nodig dient een voor- of nabehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen uit het concentraat te verwijderen.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	7,5 m ³ /a		ca. 2 m ³ /a	ca. 6 m ³ /a
– totaal	210 m ³ /a		ca. 60 m ³ /a	ca. 150 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– nikkel	10 - 15	>> 99	ca. 50	< 10
– koper	0 - 0,1	>> 99	< 0,4	< 0,1
– zink	0 - 0,1	>> 99	< 0,4	< 0,1
– ijzer	0 - 0,1	>> 99	< 0,4	< 0,1
– sulfaat	ca. 25	>> 99	ca. 100	< 10
– glansmidd.	ja	> 99?	aanwezig	afwezig
– bevochtig.	ja	> 99?	aanwezig	afwezig
Zuurgraad (pH)	4 - 6		3 - 5	ca. 7

Opmerkingen

Sulfaat komt alleen in het spaarbad van het trommelvernikkingsproces voor. Het spaarbad van de sulfamaatvernikkeling bevat naar schatting tot ca. 40 g/l sulfamaat (H₂NSO₃⁻), waardoor de concentraatstroom tot ca. 150 g/l sulfamaat zal bevatten. De baden bevatten tevens boorzuur en chloriden.

Naar verwachting zal geen van de gebruikte stoffen noemenswaardig vervluchtigen, doch zekerheid hierover ontbreekt (in het bijzonder zijn geen gegevens over de bevochtigingsmiddelen voorhanden).

10.5.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Door terugvoer naar het procesbad zal de nikkelbalans verstoord worden, zodat passende maatregelen moeten worden genomen (hoofdstuk 2).

De mogelijkheden voor hergebruik in een procesbad zullen empirisch vastgesteld moeten worden. Een belangrijke voorwaarde bij terugvoer is de verlangde kwaliteit en glans van de nikkellaag. Dit wordt beïnvloed door de reinheid van de badvloeistof.

Badvervuiling wordt veroorzaakt door verontreinigingen die ontstaan tijdens het galvanisch proces en door terugvoer van verontreinigingen uit spaarbaden die gevoed worden met leidingwater van een bepaalde kwaliteit.

Verontreiniging door koper en zink zijn effectief te verwijderen door het gebruik van een selectieve kathode.

De verwijdering van ijzer is alleen goed mogelijk door middel van elektrolyse. Afbraakprodukten van glansmiddelen zijn met behulp van actieve kool te verwijderen.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

10.5.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Voor de mogelijkheden van verwerking van de concentraatstroom wordt verwezen naar 3.2.3. Het betreft met name de centrale opwerking tot metallisch nikkel of de gecombineerde verwerking met andere nikkelhoudende afvalstoffen.

10.6 Elektrodialyse (ED)

10.6.1 Omschrijving methode en resulterende stromen

Halfconcentraten uit spaarbaden van de trommel- en sulfamaatvernikkeling worden met een ED-unit behandeld om (gewenste) ionen te verwijderen. Hier is verondersteld het spaarbad te behandelen om de nikkelionen terug te winnen; dit wordt in de praktijk al gedaan. De produktstroom refereert aan het concentraat van de ED-cellen terwijl het effluent het gezuiverde influent betreft. Zo nodig dient een voorbehandeling plaats te vinden om storende deeltjes of stoffen (met name organische componenten en precipitaatvormende stoffen) uit het influent te verwijderen.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produktstromen	
			produkt	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	7,5 m ³ /a		ca. 2 m ³ /a	ca. 6 m ³ /a
– totaal	210 m ³ /a		ca. 60 m ³ /a	ca. 150 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– nikkel	10 - 15	>> 90	ca. 50	ca. 500
– koper	0 - 0,1	>> 90	< 0,4	< 10
– zink	0 - 0,1	>> 90	< 0,4	< 10
– ijzer	0 - 0,1	> 90	< 0,4	< 10
– sulfaat	ca. 25	>> 90	ca. 80	ca. 1.000
– glansmidd.	ja	?	gering	aanwezig?
– bevochtig.	ja	?	gering	aanwezig?
Zuurgraad (pH)	4 - 6		4 - 5?	6 - 7?

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

Sulfaat komt alleen in het spaarbad van het trommelvernikkingsproces voor. Het spaarbad van de sulfamaatvernikkeling bevat naar schatting tot ca. 40 g/l sulfamaat (H_2NSO_3), dat net als sulfaat naar het produkt kan migreren. De baden bevatten tevens boorzuur en chloriden. Boorzuur is niet ionogeen aanwezig en zal dus in het effluent eindigen.

10.6.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

In verband met de mogelijke verrijking met nikkel dienen passende maatregelen te worden genomen (zie hoofdstuk 2).
Hergebruik lijkt tot de mogelijkheden te behoren.

10.6.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Voor de mogelijkheden van verwerking van de concentraatstroom wordt verwezen naar 3.2.3. Een potentieel voordeel van het produkt van elektro-dialyse ten opzicht van andere concentraatstromen (met name 10.3 en 10.5) is dat in principe geen glans- en bevochtigingsmiddelen in het concentraat aanwezig zijn.

11 Halfconcentraten van zure zinkbaden (deelstroom 14a)

11.1 Algemeen

De samenstellingsindicatie van de procesbaden bij zure verzinking is gegeven in bijlage 2. Verder wordt verwezen naar 4.1.

11.2 Elektrolyse

11.2.1 Omschrijving methode en vrijkomende stromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van zure zinkbaden worden behandeld in een elektrolysecel om het zink terug te winnen. Zo nodig dient een voorbehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen te verwijderen.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			produkt	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	12,5 m ³ /a			12,5 m ³ /a
– totaal	ca. 1100 m ³ /a			1100 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/kg	mg/l
– zink	15 - 20	> 99,5%	> 800	< 50
– ijzer	0 - 0,1		< 5	< 1
– koper	0 - 0,1		< 5	< 1
– ammonium	15 - 20		–	ca. 18.000
– chloride	50 - 70		–	ca. 60.000
– glansmidd.	ja		afwezig	aanwezig
– bevochtig.	ja		afwezig	aanwezig
Zuurgraad (pH)	4 - 5		n.v.t.	

Opmerkingen

Mogelijk wordt in het elektrolyseproces naast metallisch zink een deel van het zink afgescheiden als oxydeverbinding.

In sommige zure zinkbaden wordt AlCl₃ in plaats van NH₄Cl gebruikt.

Dient de elektrolyse slechts tot het permanent verlagen van de zinkconcentratie in het spaarbad, zodat het uiteindelijke uitsleepverlies beperkt wordt, dan kan vol-

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

staan worden met een eenvoudige uitplate-unit. De zinkconcentratie in het effluent bedraagt in dat geval nog één tot enkele g/l.

11.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Het verkregen metallisch zink kan in bepaalde gevallen als anode in het procesbad worden ingezet.

11.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Het zink uit de elektrolyse kan mogelijk dienen als grondstof voor de productie van zink. Nagegaan moet worden of wordt voldaan aan de eisen (bijvoorbeeld ten aanzien van chloor, nikkel en dergelijke) die door Budelco worden gesteld.

De zuiverheid is zeker voldoende hoog voor productie van secundair zink door omsmelten. Dit vindt onder andere plaats bij Rezinal (België) en Grille (Duitsland). De aanwezigheid van chloor in het produkt kan evenwel een belemmering vormen. Bij hoge, nog nader vast te stellen zuiverheid, kan het zink mogelijk worden ingezet als grondstof in de productie van bijvoorbeeld messing.

11.3 Korrelreactor

11.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden bij zure zinkbaden worden met behulp van een korrelreactor ontdaan van zink. Daartoe wordt de pH van het influent verhoogd tot ca. 9 onder toevoeging van een carbonaatoplossing. In onderstaande tabel is uitgegaan van een korrelreactor zonder nafiltratie.

Zo nodig dient een voorbehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen (met name deeltjes en complexvormende stoffen) te verwijderen.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			produkt	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	12,5 m ³ /a		ca. 400 kg/a	ca. 14 m ³ /a
– totaal	ca. 1100 m ³ /a		ca. 40 t/a	1200 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/kg	mg/l
– zink	15 - 20	> 99,8	ca. 500	10 - 20
– ijzer	0 - 0,1	> 90	< 3	1 - 10
– koper	0 - 0,1	> 90	< 3	1 - 10
– ammonium	15 - 20	nihil	< 1	ca. 18.000
– chloride	50 - 70	nihil	< 10	ca. 60.000
– glansmidd.	ja		afwezig	aanwezig
– bevochtig.	ja		afwezig	aanwezig
Zuurgraad (pH)	4 - 5		n.v.t.	ca. 9

Opmerkingen

Waarschijnlijk dient voor een goede korrelopbouw een deel van het effluent over de korrelreactor gerecirculeerd te worden, zodat het influent een lagere concentratie metalen heeft.

Niet duidelijk is of bepaalde verontreinigingen het proces zullen storen. Een verwijdering vooraf van glans- en bevochtigingsmiddelen is vermoedelijk onontbeerlijk.

De vermelde concentraties in het produkt zijn gebaseerd op precipitatie als (praktisch watervrij) metaalcarbonaat en zonder rekening te houden met de zandkorrel die als kristallisatiekiem heeft gediend.

Voor lage effluentconcentraties is nafiltratie over een zandbed noodzakelijk.

11.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Het zinkcarbonaat zal voor hergebruik moeten worden opgelost in een geschikt zuur.

Doordat het procesbad koud tot matig warm is, is er in principe onvoldoende ruimte voor terugvoer van de oplossing, terwijl door toevoeging van uitgesleept zink het bad uit balans zal raken. Er dient door bijvoorbeeld indamping of elektrolyse ruimte gecreëerd te worden. Door toepassing van koolanodes kan het zinkgehalte in het bad worden verlaagd, maar er ontstaan meer gechloreerde afbraakprodukten van glansmiddelen en ontwijkt meer chloorgas.

De methode verlangt een tamelijk uitgebreid systeem, waardoor de korrelreactor, zeker in vergelijking met andere technieken, vrij duur is.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

11.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Het produkt van de korrelreactor bestaat uit zinkcarbonaat met een kleine hoeveelheid verontreinigingen. Nagegaan moet worden of er een directe afzet voor zinkcarbonaat bestaat. Mogelijk kan het afgezet worden als grondstof voor de produktie van zink of zinkoxide. De aanwezigheid van siliciumoxide, de entstof van de korrelreactor, kan een probleem opleveren voor de afzet van het zinkcarbonaat [5].

Afhankelijk van de aard en het gehalte van de verontreinigingen kan het produkt worden ingezet als grondstof voor de produktie van zink (Budelco) of zinkoxide (Zinkwit).

11.4 Solvent extractie

11.4.1 Omschrijving methode en resulterende stromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden bij zure zinkbaden worden met behulp van solvent extractie ontdaan van zink.

Vermoedelijk dient een voorbehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen (met name organische stoffen) uit de vloeistof te verwijderen.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produktstromen	
			stripstroom	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	12,5 m ³ /a		ca. 1,6 m ³ /a	15 m ³ /a
– totaal	ca. 1100 m ³ /a		ca. 150 m ³ /a	1300 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– zink	15 - 20	> 99	ca. 130	ca. 100
– ijzer	0 - 0,1		< ca. 1	< 100
– koper	0 - 0,1	< 30	<< 1	< 100
– ammonium	15 - 20			ca. 18.000
– chloride	50 - 70			ca. 60.000
– glansmidd.	ja	vooraf	afwezig	gering
– bevochtig.	ja	vooraf	afwezig	gering
Zuurgraad (pH)	4 - 5		< 0	2 - 3

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

Niet duidelijk is of bepaalde verontreinigingen het proces zullen storen; dit is mede afhankelijk van het te kiezen extractiemiddel. In ieder geval lijkt een verwijdering vooraf van glans- en bevochtigingsmiddelen onontbeerlijk.

11.4.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Er wordt thans onderzoek gedaan naar deze techniek bij thermische verzinkerijen waar ook sprake is van zoutzure zinkstromen.

Een goede beoordeling is momenteel (nog) niet mogelijk, maar hergebruik in sulfaatbaden lijkt vooralsnog tot de mogelijkheden te behoren.

11.4.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Er is sprake van een zure zinksulfaatoplossing. Door middel van elektrolyse kan uit deze oplossing zink worden gewonnen. Afhankelijk van de aard en het gehalte van de verontreinigingen kan het produkt worden ingezet als grondstof bij de produktie van zink bij Budelco. Indien dit niet het geval is kan door elektrolyse metallische zink worden gewonnen dat zeker afgezet kan worden, danwel geschikt is voor intern hergebruik.

11.5 Indampen

11.5.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden bij zure zinkbaden worden ingedampt tot de gewenste concentratie. Hier is verondersteld ten behoeve van intern hergebruik in te dampen tot praktisch de zelfde concentratie is bereikt als het procesbad. Zo nodig dient een voor- of nabehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen uit het concentraat te verwijderen.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			concentraat	condensaat effluent
Hoeveelheid				
– per bad	12,5 m ³ /a		ca. 4,5 m ³ /a	ca. 8 m ³ /a
– totaal	ca. 1100 m ³ /a		370 m ³ /a	730 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– zink	15 - 20	> 99,9	ca. 50	< 0,5
– ijzer	0 - 0,1	> 99,9	< 0,3	< 0,1
– koper	0 - 0,1	> 99,9	< 0,3	< 0,1
– ammonium	15 - 20	ca. 99,9	ca. 50	10
– chloride	50 - 70	> 99,9	ca. 150	ca. 1?
– glansmidd.	ja	> 99	aanwezig	afwezig
– bevochtig.	ja	> 99	aanwezig	afwezig
Zuurgraad (pH)	4 - 5		ca. 4	7 - 9

Opmerkingen

Het indampen van een zuur halfconcentraat kan waarschijnlijk het best gebeuren via een Verdünster of een atmosferische verdamper. Bij warm verdampen kunnen agressieve dampen ontwijken.

Naar verwachting zijn geen van de gebruikte stoffen noemenswaardig vervluchtig, doch zekerheid hierover ontbreekt (in het bijzonder geen gegevens over de bevochtigmiddelen). Ammonia zal vermoedelijk niet of nauwelijks vervluchtigen, mede dankzij de relatief lage pH-waarde. Evenmin is informatie voorhanden over de thermische stabiliteit van bepaalde additieven.

11.5.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Terugvoer van ingedampte vloeistof stuit op problemen als genoemd onder 11.3.2. (zinkaanrijking in het procesbad, vorming van Cl₂ en gechloreerde verbindingen).

11.5.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

De concentratie van zink zoals gegeven in de tabel is te laag voor extern hergebruik. In de praktijk zal echter verder worden ingedampt wanneer het uitgangspunt extern hergebruik is.

Opmerking van het concentraat kan plaatsvinden door (vacuüm)verdamping, elektrolyse of solvent-extractie. Voor verdere gegevens wordt verwezen naar 4.3.2.

12 Halfconcentraten van cyanidische zinkbaden (deelstroom 14b)

12.1 Algemeen

De samenstelling van procesbaden bij cyanidische verzinken is gegeven in bijlage 2. Tevens wordt verwezen naar de informatie in 4.1.

12.2 Elektrolyse

12.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van cyanidische zinkbaden worden behandeld in een elektrolysecel om het zink terug te winnen. Gelijktijdig vindt gedeeltelijke ontgiftiging van het cyanide plaats. Zo nodig dient een voorbehandeling te worden uitgevoerd om storende verontreinigingen te verwijderen.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			produkt	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	12,5 m ³ /a			12,5 m ³ /a
– totaal	ca. 1100 m ³ /a			1100 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/kg	mg/l
– zink	ca. 8	> 99,9%	> 800	< 10
– ijzer	0 - 0,1		ca. 10	< 10
– koper	0 - 0,1		ca. 10	< 10
– cyanide	ca. 16	> 50%	-	<2000
– glansmidd.	ja		afwezig	aanwezig
– bevochtig.	ja		afwezig	aanwezig
Zuurgraad (pH)	10 - 13		n.v.t.	

Opmerkingen

De baden bevatten bovendien natriumzouten, waaronder natriumcarbonaat.
Een deel van het zink kan als oxyde worden afgescheiden.

Cyanide kan direct elektrolytisch geoxydeerd worden tot een eindconcentratie rond 1000 mg/l; veel lagere concentraties zijn echter mogelijk door toevoeging van chloride.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Dient de elektrolyse slechts tot het permanent verlagen van de zinkconcentratie in het spaarbad, zodat het uiteindelijke uitsleepverlies beperkt wordt, dan kan volstaan worden met een eenvoudige uitplate-unit. De zinkconcentratie in het effluent bedraagt in dat geval nog één tot enkele g/l.

12.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Het verkregen metallische zink kan als anode in het procesbad worden ingezet. Door de aanwezigheid van loog verrijkt het bad zich met soda. Het is aan te raden het spaarbad van tijd tot tijd diep uit te platen en het residu te verwerken in een ander zuiveringssysteem.

12.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Ten aanzien van de afzet naar Budelco of een secundaire zinkproducent gelden dezelfde overwegingen als in 11.2.3. Eventuele restanten cyaniden in het zink vormen mogelijk een kritische factor bij de afzet.

12.3 Ultra- en microfiltratie (UF/MF)

12.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van cyanidische zinkbaden worden in een UF/MF-unit behandeld om het zink terug te winnen. Er dient daarbij een voorbehandeling plaats te vinden om het cyanide te verwijderen c.q. oxyderen en het zink te precipiteren.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	12,5 m ³ /a		ca. 0,2 m ³ /a	12,5 m ³ /a
– totaal	ca. 1100 m ³ /a		ca. 15 m ³ /a	1100 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– zink	ca. 8	> 99,9	ca. 60	0,5 - 3
– ijzer	0 - 0,1	> 99	< 1	< ca. 1
– koper	0 - 0,1	> 99	< 1	< ca. 1
– cyanide	ca. 16	> 99,9	< 1	< ca. 1
– glansmidd.	ja		gering	aanwezig
– bevochtig.	ja		gering	aanwezig
Zuurgraad (pH)	10 - 13		9 - 11	9 - 11

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

In hoeverre de glans- en bevochtigingsmiddelen storend werken op het precipitatieproces - en daarmee op de UF/MF- is onduidelijk. Hier is uitgegaan van een geringe beïnvloeding.

Verder kan worden aangenomen dat eventuele ijzercyanidecomplexen in de voorbehandeling nauwelijks worden afgebroken c.q. geoxydeerd, en dat deze complexen voor een deel het membraan passeren en in het effluent eindigen.

12.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Terugvoer van zinkslib in het proces bad is alleen mogelijk indien zinkanodes voor een deel worden vervangen door staalanodes.

Dit is bij dit procesbad reeds gebruikelijk echter, hierdoor wordt extra soda gevormd dat de goede werking van het bad verstoort. Deze carbonaten verhogen de badspanning en kost zodoende energie. Uitvriezen is dan de enige mogelijkheid om het bad weer in conditie te krijgen. Indien gebruik gemaakt wordt van een koelsysteem met recirculatie wordt het verwijderen van soda op ieder moment mogelijk en eenvoudig uitvoerbaar.

12.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

De samenstelling van het slib lijkt op het slib van de deelstroom in 4.3. De verwerkingsmogelijkheden zijn dan ook gelijk (elektrolytisch zinkwinnen na heroplossing in zwavelzuur of afzet bij een primaire zinkproducent). De hogere koperconcentratie, tot 1%, kan echter een probleem voor de afzetbaarheid opleveren. Zink met een kleine hoeveelheid koper kan echter in principe worden toegepast in de messingproductie.

Ook de aanwezigheid van geringe hoeveelheden cyanides kan op problemen stuiten; oplossen in zwavelzuur is niet mogelijk zonder een voldoende c.q. volledige ontgiftiging vooraf.

13 Halfconcentraten van koperstrike, zuur- en fluoboraatkoperbaden (deelstroom 15)

13.1 Algemeen

De samenstellingsindicatie van de betreffende verkoperingsbaden is gegeven in bijlage 3.

Het anoderendement is in het algemeen hoger dan het kathoderendement. In de praktijk ziet men dan ook regelmatig dat een klein deel van het bad gereserveerd is voor het uitplaten van de overmaat koper via koperkathodes en koolanodes. Het uitplaten van verschillende spaarbaden gebeurt in de praktijk niet in het spaarbad, maar in het verkoperingsbad (relatief hoog elektrisch rendement).

13.2 Elektrolyse

13.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van de voornoemde verkoperingsprocessen worden behandeld in een elektrolysecel om het koper in gedegen vorm terug te winnen. Zo nodig dient een voorbehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen te verwijderen.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			produkt	effluent
Hoeveelheid – per bad – totaal	2 - 5 m ³ /a 460 m ³ /a		ca. 5,5 t/a	2 - 5 m ³ /a ca. 460 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/kg	mg/l
– koper	7 - 15	> 99,9	ca. 990	< 10
– zink	0 - 0,1		<< 10	< ca. 50
– ijzer	0 - 0,1		<< 10	< 10
– sulfaten	ca. 38	> 50%		38.000
– cyaniden	ca. 11		-	< 2000
– glansmidd.	meestal		afwezig	aanwezig
– bevochtig.	meestal		afwezig	aanwezig
Zuurgraad (pH)	1 - 4 (zure/BF ₄) 12 - 13 (strike)		n.v.t.	

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

In koperstrikebaden komen geen glans- en bevochtigingsmiddelen voor. Sulfaat komt alleen voor in de zure koperbaden, terwijl fluoroboraat en cyaniden slechts voorkomen in de fluoroboraatbaden respectievelijk koperstrikes. De fluoroboraatconcentratie in het halfconcentraat is naar schatting 15 - 20 g/l. De techniek is in zekere mate vergelijkbaar met elektrolyse van nikkelbaden. Bij fluoroboraatbaden kan echter het schadelijke fluorwaterstofzuur ontwijken. De elektrolyse van cyanidische halfconcentraten verloopt tamelijk moeizaam. Cyanide kan direct elektrolytisch geoxydeerd worden tot een eindconcentratie rond 1000 mg/l; veel lagere concentraties zijn mogelijk na toevoegen van chloride. Een andere ondersteuning van de ontgiftiging is gewenst bij intern hergebruik (bijvoorbeeld H_2O_2 /UV), zodat een tamelijk complexe installatie ontstaat. Indien slechts verlaging van het kopercyanidegehalte in het spaarbad verlangt wordt, kan volstaan worden met een relatief eenvoudig systeem. Het elektrisch rendement is dan beter, maar de koperconcentratie wordt niet verder verlaagd dan tot ca. 1 g/l.

13.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Het vrijkomende metallische koper kan intern worden hergebruikt.

13.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Het metallisch koper kan direct gebruikt worden of, indien de zuiverheid onvoldoende is, door bijvoorbeeld omsmelten verder gezuiverd worden. In ieder geval is het afzetbaar bij een verwerker van koperafval.

13.3 Indampen

13.3.1 Omschrijving methode en resulterende stromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van de voornoemde verkoperingsprocessen (koperstrike, zuur- en fluoroboraatbaden) worden ingedampt tot de gewenste concentratie. Hier is verondersteld ten behoeve van intern hergebruik in te dampen tot praktisch de zelfde concentratie is bereikt als het procesbad. Zo nodig dient een voor- of nabehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen uit het concentraat te verwijderen.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	2 - 5 m ³ /a		0,5 - 2 m ³ /a	1,5 - 3 m ³ /a
– totaal	460 m ³ /a		ca. 160 m ³ /a	ca. 300 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– koper	7 - 15	>99,9	17 - 66	< 0,5
– zink	0 - 0,1		< 0,4	0
– ijzer	0 - 0,1		< 0,4	0
– sulfaten	ca. 38		ca. 150	< 1
– cyaniden	ca. 11		ca. 25	< 0,1
– glansmidd.	meestal		aanwezig	afwezig
– bevochtig.	meestal		aanwezig	afwezig
Zuurgraad (pH)	1 - 4 (zure/BF ₄) 12 - 13 (strike)		1 - 3 (zure/BF ₄) 12 - 13 (strike)	ca. 7

Opmerkingen

In koperstrikebaden komen geen glans- en bevochtigingsmiddelen voor.

Sulfaat komt alleen voor in de zure koperbaden, terwijl fluoroboraat en cyaniden slechts voorkomen in de fluoroboraatbaden respectievelijk koperstrikes. De fluoroboraatconcentratie in het halfconcentraat is naar schatting 15 - 20 g/l.

Baden op basis van fluoroboorzuur zullen naar verwachting gedeeltelijk ontleden in boorzuur en HF; de mate waarin is onbekend.

De laatstgenoemde stof kan tevens vervluchtigen (atmosferische verdamping met afzuiging en eventuele afgasbehandeling heeft de voorkeur).

Naar verwachting zal geen van de overige stoffen noemenswaardig vervluchtigen, doch zekerheid hierover ontbreekt.

De cyanidische baden (koperstrike) zullen globaal een factor 2 - 2,5, de zure baden een factor 3,5 - 4 en de fluoroboraatbaden bijna een factor 10 moeten worden ingedikt om de oorspronkelijke koperconcentraties in de procesbaden te bereiken. Indampen kan zowel warm (Verdünster) als atmosferisch gebeuren.

13.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Indien het concentraat wordt teruggevoerd in het procesbad, dient rekening gehouden te worden met verrijking door koper.

Er zal empirisch moeten worden vastgesteld of de te verkrijgen koperlaag ook op lange termijn voldoet aan de gestelde kwaliteitseisen.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Baden op basis van fluoroboorzuur zijn niet geschikt voor direct intern hergebruik.

13.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Voor de mogelijkheden van extern hergebruik wordt verwezen naar
5.2.3.

14 Halfconcentraten van sierchrombaden (deelstroom 16)

14.1 Algemeen

De samenstellingsindicatie van het procesbad voor sierverchromen is gegeven in bijlage 4. Zie verder paragraaf 6.1.

14.2 Indampen

14.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van sierchrombaden worden ingedampt tot de gewenste concentratie. Hier is verondersteld in te dampen tot praktisch de zelfde concentratie is bereikt als het procesbad.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	ca. 5 m ³ /a		ca. 2 m ³ /a	ca. 3 m ³ /a
– totaal	480 m ³ /a		ca. 200	ca. 280 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– chroom VI	47	> 99,9	ca. 125	0,5 - 3
– chroom III	0,5	> 99,9	ca. 1,3	< 0,1
– sulfaat	0,5	> 99,9	ca. 1,3	< 0,1
– fluoride	0,5	> 99,9	ca. 1,3	< 0,1
– glansmidd.	nee		n.v.t.	n.v.t.
– bevochtig.	nee		n.v.t.	n.v.t.
Zuurgraad (pH)	< 1 - 2		0,5 - 1,0	ca. 6

Opmerkingen

Er kunnen door de lage pH en vrij hoge temperatuur corrosieproblemen ontstaan. Naar verwachting zal geen van de gebruikte stoffen noemenswaardig vervluchtigen.

Doordat chrombaden over het algemeen bij hogere temperaturen werken wordt reeds lange tijd gebruik gemaakt van verdamping. Via cascadespaarbaden wordt reeds een groot deel van het chromzuur teruggevoerd in het procesbad.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opgeloste vreemde metalen worden echter eveneens teruggevoerd, die de levensduur van het chroombad in de praktijk verkorten.

Zo nodig dient een voor- of nabehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen uit het concentraat te verwijderen (zie ook hoofdstuk 17).

14.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Bij voldoende verwijdering van de ongewenste metalen is hergebruik goed mogelijk. Deze vreemde metalen kunnen vooraf verwijderd worden door behandeling over een kationwisselaar. Deze methode levert door het regenereren van het hars galvanoslib, dat afgevoerd dient te worden.

In feite is hierdoor sprake van standtijdverlenging van de proces- en spaarspoelbaden.

14.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Het concentraat kan mogelijk worden afgezet naar een chromaat-producent. De aanwezigheid van fluoride zal dit echter vermoedelijk moeilijk maken. Er lijken weinig mogelijkheden te bestaan tot verdere opwerking van het concentraat. Eventueel kan fluoride worden verwijderd door ionenwisseling of solvent-extractie. Dit zal echter moeten worden bevestigd.

15 Halfconcentraten van lood/tinbaden (deelstroom 19)

15.1 Algemeen

De samenstellingsindicatie van lood/tinprocesbaden is gegeven in bijlage 6.
Zie tevens paragraaf 8.1.

15.2 Elektrolyse

15.2.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van lood/tinprocessen worden behandeld in een elektrolysecel om het lood en tin in gedegen vorm terug te winnen (gecombineerd of separaat). Zo nodig dient een voorbehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen te verwijderen.
Omdat geen bruikbare gegevens over elektrolyse van halfconcentraten van lood/tinbaden voorhanden zijn, betreft het in de tabel waarden die ruw geschat zijn.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			produkt	effluent
Hoeveelheid – per bad – totaal	ca. 4 m ³ /a 150 m ³ /a		ca. 160 kg/a ca. 6000 kg/a	ca. 4 m ³ /a ca. 150 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/kg	mg/l
– lood	ca. 28		ca. 700	< 10
– tin	ca. 12		ca. 300	< 10
– boraat	ca. 3			
– BF ₄	ca. 40			
– glansmidd.	ja		afwezig	aanwezig
– bevochtig.	ja		afwezig	aanwezig
Zuurgraad (pH)	2 - 4		n.v.t.	

Opmerkingen

Voor hergebruik in een lood/tinbad is de juiste verhouding lood/tin van groot belang. Een permanente verlaging van de lood- en tinconcentratie in het spaarbad is in principe mogelijk tot een relatief eenvoudige uitplate-unit.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

15.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

De mogelijkheden voor intern hergebruik worden laag ingeschat, omdat de elektronische industrie -als belangrijkste gebruiker- zeer hoge eisen stelt aan de reinheid van het produkt en de gevormde deklagen.

15.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Gezien de geringe hoeveelheid lood/tin lijken de mogelijkheden voor afzet voor extern hergebruik gering. Mogelijk dat een opkoper van non-ferro metalen belangstelling heeft voor het mengsel, maar de opbrengst zal in dit geval nihil zijn.

15.3 Omgekeerde osmose (R.O.)

15.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van lood/tinprocessen worden in een R.O.-unit behandeld met het doel de concentratie lood en tin te verhogen. Tevens ontstaat een permeaat dat in principe geschikt is om te hergebruiken in het spaarpoelbad.

Zo nodig dient een voor- of nabehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen uit het concentraat te verwijderen.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering c.q. retentie (%)	Produkstromen	
			concentraat	permeaat
Hoeveelheid – per bad – totaal	ca. 4 m ³ /a 150 m ³ /a		ca. 3 m ³ /a ca. 120 m ³ /a	ca. 2 m ³ /a ca. 50 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– lood	ca. 28	95 - 99	ca. 35	ca. 1000
– tin	ca. 12	95 - 99	ca. 15	ca. 300
– boraat	ca. 3	95 - 99	ca. 4	ca. 100
– BF ₄	ca. 40	95 - 99	ca. 50	ca. 1000
– glansmidd.	ja	> 90	aanwezig	gering
– bevochtig.	ja	> 95	aanwezig	gering
Zuurgraad (pH)	2 - 4		2 - 3	4 - 5

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

Voor hergebruik in een lood/tinbad is de juiste verhouding lood/tin van groot belang. In bovenstaande tabel is deze verhouding vrijwel conform de procesbadsamenstelling.

Membranen zijn in het algemeen slecht bestand tegen fluoride; het is daarom onzeker of R.O. een haalbare techniek vormt. Bovendien is slechts een geringe opconcentrering mogelijk.

15.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Afgezien van de onzekerheden ten aanzien van de technische haalbaarheid van omgekeerde osmose, lijken de mogelijkheden voor intern hergebruik gering, vanwege de risico's van ophoping van vervuilende componenten. Dit is het gevolg van de hoge eisen die aan het procesbad worden gesteld (zie 15.2.2.).

15.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Gezien de geringe hoeveelheid concentraat en de complexe samenstelling lijken de mogelijkheden van extern hergebruik, al dan niet na verdere opwerking gering.

15.4 Solvent extractie

15.4.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van lood/tinprocessen kunnen met behulp van solvent extractie worden ontdaan van lood en/of tin. Hier is verondersteld dat beide metalen afzonderlijk worden verwijderd en vervolgens met een zuur worden gestript.

Vermoedelijk dient een voorbehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen (met name organische stoffen) uit de vloeistof te verwijderen.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			stripstroom	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	ca. 4 m ³ /a		ca. 1,5 m ³ /a	ca. 5 m ³ /a
– totaal	150 m ³ /a		ca. 50 m ³ /a	170 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– lood	ca. 28	95 - 98	50 - 80?	500 - 1000
– tin	ca. 12	95 - 98	25 - 40?	ca. 300
– boraat	ca. 3	< 10	nihil	ca. 3000
– BF ₄	ca. 40	< 10	nihil	ca. 40.000
– solvent	nihil	n.v.t.	?	?
– glansmidd.	ja	vooraf	afwezig	gering
– bevochtig.	ja	vooraf	afwezig	gering
Zuurgraad (pH)	2 - 4		< 0	2 - 4

Opmerkingen

Niet duidelijk is of bepaalde verontreinigingen het proces zullen storen; in ieder geval lijkt een verwijdering vooraf van glans- en bevochtigingsmiddelen onontbeerlijk.

Een andere mogelijkheid betreft het selectief strippen van lood en tin, zodat twee produktstromen ontstaan; samenstellingen kunnen vooralsnog niet worden geïndiceerd.

15.4.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

De mogelijkheden voor intern hergebruik zijn onbekend, maar gezien de hoge kwaliteitseisen in de elektronische industrie worden de kansen klein geacht.

15.4.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Er is hier aangenomen dat beide metalen in twee stappen afzonderlijk zijn verwijderd en zijn gestript met zuur. Eén stroom bevat lood en nauwelijks of geen tin, terwijl de tweede stroom (vrijwel) alleen tin bevat. De verwerkingsmogelijkheden worden gescheiden bekeken.

- Het lood komt vrij als nitraat of chloride. Vanuit deze oplossing kan elektrolytisch lood worden gewonnen. Het lood kan vervolgens afgezet worden. Bij een chlorideoplossing zal membraan elektrolyse toegepast moeten worden om vorming van chloorgas tegen te gaan.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

- b. Strippen van het met lood beladen extractiemiddel met zwavelzuur kan, in verband met de lage oplosbaarheid van loodsulfaat, enige problemen opleveren, zoals precipitaatvorming in de organische fase (ook zie 8.2.3.). Afzet van loodsulfaat, als halfprodukt, behoort in de principe tot de mogelijkheden. Ook kan loodsulfaat thermisch worden omgezet in loodoxyde dat diverse toepassingen kent.
- c. De organische fase beladen met tin, kan het best met zwavelzuur worden gestript. Vanuit de zwavelzuuroplossing wordt vervolgens elektrolytisch tin gewonnen. De rest vloeistof kan (gedeeltelijk) hergebruikt worden als stripvloeistof. Het tin kan mogelijk direct hergebruikt/ingezet worden. Bij onvoldoende zuiverheid kan het dienen als grondstof voor de tinproductie.

15.5 Indampen

15.5.1 Omschrijving methode en resulterende stromen

Halfconcentraten uit spaarbaden van lood/tinprocessen worden ingedampt tot de gewenste concentratie. Hier is verondersteld in te dampen tot praktisch de zelfde concentratie is bereikt als het procesbad. Zo nodig dient een voor- of nabehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen uit het concentraat te verwijderen.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produktstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid – per bad – totaal	ca. 4 m ³ /a 150 m ³ /a		ca. 1 m ³ /a ca. 32 m ³ /a	ca. 3 m ³ /a ca. 120 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– lood	ca. 28	> 99,9	ca. 136	0,5 - 3
– tin	ca. 12	> 99,9	ca. 60	0,5 - 2
– boraat	ca. 3	ca. 99,9?	14 - 15	10?
– BF ₄	ca. 40	ca. 99?	ca. 194	50?
– glansmidd.	ja		aanwezig	afwezig
– bevochtig.	ja		aanwezig	afwezig
Zuurgraad (pH)	2 - 4		1 - 3	

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

Voor hergebruik in een lood/tinbad is de juiste verhouding lood/tin van groot belang. In bovenstaande tabel is deze verhouding vrijwel conform de procesbadsamenstelling.

Een deel van het fluoroboraat kan hydrolyseren tot boraat en waterstoffluoride; de laatstgenoemde stof kan bij indampen deels vervluchtigen. Naar verwachting zal geen van overige stoffen noemenswaardig vervluchtigen, doch zekerheid hierover ontbreekt.

15.5.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Intern hergebruik wordt belemmerd door mogelijke afbraak van fluoroboorzuur en de aanwezigheid van verontreinigende metalen. Direct hergebruik is derhalve onmogelijk. Speciale voor- en nabehandelingen om ongewenste omzettingen te compenseren en verontreinigingen te verwijderen zijn complex c.q. moeizaam te realiseren, zodat ook deze route voor intern hergebruik weinig kansrijk wordt geacht.

15.5.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Zie 15.2.3.

16 Halfconcentraten van fluoroboraat- en sulfonaattinbaden (deelstroom 20)

16.1 Algemeen

De samenstellingsindicaties voor de betreffende vertinningsbaden zijn gegeven in bijlage 7. Zie verder paragraaf 9.1.

16.2 Elektrolyse

16.2.1 Omschrijving methode en resulterende stromen.

Halfconcentraten uit spaarbaden van beide vertinningsprocessen worden behandeld in een elektrolysecel om het tin in gedegen vorm terug te winnen. Zo nodig dient een voorbehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen te verwijderen.

Aangezien er geen informatie over de elektrolytische behandeling van dit type baden voorhanden is, kan geen betrouwbare indicatie van de produktstromen worden gegeven.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produktstromen	
			produkt	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	2 - 4 m ³ /a		ca. 60 kg/a	2 - 4 m ³ /a
– totaal	50 m ³ /a		ca. 1 t/a	ca. 50 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/kg	mg/l
– tin	14 - 21	?	> 900?	?
– koper	0,4 - 1		ca. 50	
– zink	0,2 - 0,3		ca. 20?	
– sulfaat	ca. 46			46.000
– glansmidd.	ja		afwezig	aanwezig
– bevochtig.	ja		afwezig	aanwezig
Zuurgraad (pH)	1 - 3		n.v.t.	

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Opmerkingen

Sulfaat komt voor in de baden op basis van sulfonaat of zwavelzuur.

De baden (sulfonaat en fluoroboraat) bevatten tevens naftol (of kresol) en gelatine; meestal ook stoffen als fenolsulfonzuur, kresolsulfonzuur, Na_2SO_4 (allen sulfonaatbaden), HBF_4 , boorzuur, geringe hoeveelheden pepton (allen fluoroboraatbaden).

16.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Het is onbekend of het verkregen tin intern hergebruikt kan worden.

16.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Gezien de zeer geringe hoeveelheid tin moet de kans dat afzet voor extern hergebruik mogelijk is gering worden geacht.

16.3 Indampen**16.3.1 Omschrijving methode en resulterende stromen.**

Halfconcentraten uit spaarbaden van beide vertinningsprocessen worden ingedampt tot de gewenste concentratie. Hier is verondersteld in te dampen tot praktisch de zelfde concentratie is bereikt als het procesbad.

Zo nodig dient een voor- of nabehandeling plaats te vinden om storende verontreinigingen uit het concentraat te verwijderen.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			concentraat	effluent
Hoeveelheid				
– per bad	2 - 4 m ³ /a		1 - 2 m ³ /a	2 - 3 m ³ /a
– totaal	50 m ³ /a		ca. 22 m ³ /a	ca. 30 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	mg/l
– tin	14 - 21	> 99,9	30 - 115	< 5?
– koper	0,4 - 1	> 99,9	1 - 5	< 1
– zink	0,2 - 0,3	> 99,9	0,4 - 1,6	< 1
– sulfaat	ca. 46	> 99,9	ca. 100	< 10?
– glansmidd.	ja		aanwezig	afwezig
– bevochtig.	ja		aanwezig	afwezig
Zuurgraad (pH)	1 - 3		ca. 1 (sulfonaat) 1 - 2 (fluoboraat)	

Opmerkingen

Sulfaat komt voor in de baden op basis van sulfonaat of zwavelzuur.

De baden (sulfonaat en fluoroboraat) bevatten tevens naftol (of kresol) en gelatine; meestal ook stoffen als fenolsulfonzuur, kresolsulfonzuur, Na₂SO₄ (allen sulfonaat baden), HBF₄, boorzuur, geringe hoeveelheden pepton (allen fluoroboraat baden).

Baden op basis van fluoroboorzuur zullen naar verwachting gedeeltelijk ontleden in boorzuur en HF; de mate waarin is onbekend. De laatstgenoemde stof kan tevens gedeeltelijk vervluchtigen (atmosferische verdamping met afzuiging en eventuele afgasbehandeling heeft de voorkeur).

Naar verwachting zal geen van de overige stoffen noemenswaardig vervluchtigen, doch zekerheid hierover ontbreekt (in het bijzonder de sulfonzuren).

De hoge concentraties in de tabel refereren aan fluoroboraat vertinnen (ca. 5,5 keer indikken), terwijl de lage concentraties van toepassing zijn op de sulfonaat-baden (ca. 2 maal indikken). Koper en zink blijken in vrij hoge concentraties te kunnen voorkomen.

16.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Indampen is in principe een geschikte techniek voor intern hergebruik van halfconcentraten, mits er weinig verontreinigende metalen aanwezig zijn. Deze laten zich namelijk moeilijk verwijderen (dat wil zeggen selectief uitplaten).

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

16.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Het tin bevat te veel koper en zink om direct ingezet te kunnen worden bij tinverbruikers. Afzet naar een verwerker van tinafval moet in principe mogelijk zijn.

17 Concentraten van hard- en sierchroombaden (deelstroom 21)

17.1 Algemeen

De samenstelling van chroombaden is indicatief weergegeven in bijlage 4. Zie tevens de opmerkingen in paragraaf 6.1.

17.2 Ionenwisseling

17.2.1 Omschrijving methode en resulterende stromen.

Concentraten van sierchroombaden worden met een ionenwisselaar behandeld om specifieke verontreinigingen uit het procesbad te verwijderen. Vooral ijzerionen komen hiervoor in aanmerking.

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produkstromen	
			regeneraat IW	badvloeistof
Hoeveelheid				
– per bad	0,5-0,7 m ³ /a		ca. 0,7 m ³ /a	ca. 0,6 m ³ /a
– totaal	80 m ³ /a		ca. 90 m ³ /a	ca. 80 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	g/l
– chroom VI	250?	< 1	ca. 1	250?
– chroom III	ca. 3	> 90	ca. 3	< 0,1
– sulfaat	3 - 4	< 1	< 0,1	3 - 4
– fluoride	ca. 3	< 1	< 0,1	ca. 3
– ijzer	10?	> 90	ca. 10	0,1 - 1
– glansmidd.	nee	-	n.v.t.	n.v.t.
– bevochtig.	nee	-	n.v.t.	n.v.t.
Zuurgraad (pH)	< 0		ca. 1,0	< 0

Opmerkingen

De toepasbaarheid van conventionele ionenwisseling op concentraten is zeer twijfelachtig in verband met de lage pH. De harsen zijn niet goed bestand tegen lage pH-waarden, terwijl er bovendien geen grote belading met ijzerionen te verwachten valt. Recentelijk zijn er echter kationenwisselaars beschikbaar gekomen waar-

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

mee matig geconcentreerde stromen behandeld kunnen worden.
De vermelde concentratieniveaus zijn willekeurig gekozen.
Er kunnen door de lage pH corrosieproblemen ontstaan.

17.2.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Bij voldoende verwijdering van de ongewenste metalen is hergebruik mogelijk.
In feite is hierdoor sprake van standtijdverlenging van de proces- en spaarbaden.
Voorwaarde is dat het bedrijf gebruikmaakt van een cascade spaarspoelbaden.

17.2.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

In de verwerking van deze afvalstroom is er van uit gegaan dat niet de hoofdcomponent chroom(VI), maar de verontreinigingen chroom(III) en ijzer worden verwijderd. Het gevolg is dat het regeneraat van de ionenwisseling alleen minder waardevolle componenten bevat. Bovendien is de concentratie van deze componenten laag. De stroom is waarschijnlijk alleen geschikt voor verwerking in een ONO-installatie. Afzetmogelijkheden van het resulterende slib naar een chroomproducent zal onderzocht moeten worden, maar de kansen worden klein geacht.

17.3 Elektrodialyse (ED)

17.3.1 Omschrijving methode en resulterende afvalstromen.

Concentraten van sierchrombaden worden in een ED-unit behandeld om specifieke verontreinigingen uit het procesbad te verwijderen. Vooral bepaalde kationen zoals ijzer en chroom III komen hiervoor in aanmerking. Deze worden verwijderd met een kationselectief membraan. Eventueel kan tevens een anionselectief membraan worden gebruikt dat alleen chromaat (en andere anionen) doorlaat; dit leidt in de anoderuimte tot vorming van chroomzuur. In de tabel wordt onder produktstroom de chromaatrijke vloeistof verstaan. Het effluent bestaat uit permeaat aan de kathodezijde, eventueel in combinatie met gezuiverd influent.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Hoeveelheden en samenstellingen

	Invoer	Verwijdering (%)	Produktstromen	
			produkt	badvloeistof
Hoeveelheid				
– per bad	0,5-0,7 m ³ /a		1 - 1,4 m ³ /a	ca. 0,6 m ³ /a
– totaal	80 m ³ /a		ca. 160 m ³ /a	ca. 80 m ³ /a
Samenstelling	g/l		g/l	g/l
– chroom VI	ca. 250	> 99	ca. 120	ca. 1
– chroom III	ca. 3	< 1	< 0,1	ca. 3
– sulfaat	3 - 4	> 99	ca. 2	< 0,1
– fluoride	ca. 3	> 99	ca. 1,5	< 0,1
– ijzer	10?	< 1	< 0,1	10?
– glansmidd.	nee	-	n.v.t.	n.v.t.
– bevochtig.	nee	-	n.v.t.	n.v.t.
Zuurgraad (pH)	< 0		< 0	2 - 7

Opmerkingen

De toepasbaarheid van elektrodialyse op concentraten is zeer twijfelachtig in verband met de lage pH en het aanwezige fluoride in sommige baden. De membranen zijn niet goed bestand tegen pH-waarden < 1. Elektrodialyse wordt in de praktijk danook alleen toegepast op spaarbadten waarin bij relatief milde omstandigheden het ijzer en andere kationen uit de vloeistof wordt verwijderd. De gereinigde vloeistof wordt verder ingedikt door terugvoering naar het warme procesbad.

In de tabel is desondanks aangenomen dat de concentraten behandeld kunnen worden. De vermelde concentratieniveaus debieten zijn daardoor arbitrair! Zo nodig moet rekening worden gehouden met een sterke verdunning van het te behandelen concentraat (tot 100 keer), hetgeen tot overeenkomstig lage concentraties leidt en een navolgende concentreringsstap nodig maakt.

Er kunnen door de lage pH bovendien corrosieproblemen ontstaan.

17.3.2 Mogelijkheden voor intern hergebruik

Aangezien ijzer en andere kationen goed verwijderd worden met elektrodialyse, is het produkt geschikt voor intern hergebruik.

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

17.3.3 Mogelijkheden voor extern hergebruik

Elektrodialyse heeft feitelijk een verdunning van de stroom tot gevolg. De bewerking heeft echter als resultaat dat verontreinigingen, ijzer en, chroom (III) zijn verwijderd. Door de produktstroom in te dampen wordt een gezuiverde chroomzuuroplossing verkregen; deze kan in principe ook door derden worden hergebruikt.

Wat betreft de verwerking van het effluent/raffinaat met de daarin aanwezige componenten geldt hetzelfde als in 17.2.3 is vermeld (verwerking van chroom(III) in een ONO).

18 Referenties

- [1] R. Gebuys, "Deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie", Werkrapport: "Inventarisatie van afvalwaterstromen in de galvanische industrie", januari 1991, VOM Bilthoven.
- [2] W.G.J.M. van Tongeren, F. van Voorneburg, "Deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie", Werkrapport: "Technieken voor het verwijderen van zware metalen uit galvanisch afvalwater", april 1991, IMET-TNO.
- [3] J. Joziase et al, "Deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie", Werkrapport: Fase 1 Inventarisatie van deelstromen en zuiveringstechnieken, toepassingsmogelijkheden van zuiveringstechnieken, oktober 1991, IMET-TNO (rapportnr. 91-369).
- [4] T. van der Klis, "Vademecum Oppervlaktetechnieken metalen", 5e uitgave, VOM, Bilthoven (1989).
- [5] W.G.J.M van Tongeren, "Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib", november 1991, IMET-TNO (rapportnr. 91-418).
- [6] Hergebruik van afvalstromen met zware metalen, NOH-rapport 9106, doss.nr. A 1704.61.001 (1991).
- [7] J.I.A. Koene, et al, "Gecombineerde verwerking van nikkel- en cadmiumhoudende afvalstoffen", Confidentieel TNO-rapport, nr. 91-303.
- [8] C.L. Van Deelen, "Metaalhoudende afvalstoffen; van storten naar hergebruik", I²-Procesttechnologie, nr. 1, 1991.

19 Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever
Ministerie van Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer,
Directie Afvalstoffen

Namen en functies van de medewerkers
Ir. J.W. Assink (IMET-TNO)
Ir. C.L. van Deelen (IMET-TNO)
Ir. H.J. Luggenhorst (IMET-TNO)
Ing. W.G.J.M. van Tongeren (IMET-TNO); projectleider

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

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

Ondertekening


Ir. J.W. Assink
onderzoekleider

Goedgekeurd door


Ing. H.J. van Veen
werkgroep leider

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Bijlage 1 Elektrolytische nikkelbaden

De volgende processen vallen onder het elektrolytisch vernikkelen.

Processen en samenstellingen.

Proces	Samenstelling	Temp
mat vernikkelen	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 150 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 g/l H_3BO_3 20 g/l bevochtigers	45 grd C
glans vernikkelen	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 250 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 70 g/l H_3BO_3 40 g/l glansmiddelen/bevochtigers	65 grd C
trommel vernikkelen	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 200 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 75 g/l H_3BO_3 40 g/l glansmiddelen/bevochtigers	60 grd C
sulfamaat vernikkelen	Ni-sulfamaat 300 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 g/l H_3BO_3 30 g/l glansmiddelen/bevochtigers	60 grd C
nikkelstrike	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 240 g/l HCl (33%) 120 ml/l	25 grd C
stroomloos vernikkelen	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 27 g/l $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ 29 g/l glansmiddelen/bevochtigers	90 grd C

Concentratie-indicatie en hoeveelheden SPOELWATER.

Proces	Hoeveelheid spoelwater m ³ /h.bad	Hoeveelheid spoelwater in de branche m ³ /jr	Batch/ Continu	Samenstellingsindicatie (mg/l)					
				Ni	Zn	Fe	Cu	SO ₄	pH
mat vernikkelen	0,1 - 1	20000	Continu	23	0,1	<0,1	0,1	33	6-7
glans vernikkelen	0,1 - 1	150000	Continu	18	<0,1	<0,1	<0,1	29	6-7
trommel vernikkelen	0,1 - 1	21000	Continu	50	0,1	< 0,1	0,1	83	6-7
sulfamaat vernikkelen	0,1 - 1	9000	Continu	16	<0,1	<0,1	<0,1		6-7
nikkelstrike			Geen						
stroomloos vernikkelen	0,1 - 1	24000	Continu	9					7

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Bijlage 2 Zinkbaden

De samenstelling van enkele veelgebruikte procesbaden zijn hieronder aangegeven.

Processen en samenstellingen.

Proces	Samenstelling	Temp
alkalisch verzinken	ZnO 15 g/l NaOH 80 g/l complexvormers 4 g/l glansmiddelen/bevochtigers	25 grd C
cyanidisch verzinken	Zn(CN) ₂ 30 g/l NaCN 36 g/l NaOH 73 g/l Na ₂ CO ₃ 15 g/l glansmiddelen/bevochtigers	25 grd C
zuur verzinken	ZnCl ₂ 100 g/l NH ₄ Cl 150 g/l glansmiddelen/bevochtigers	25 grd C
sulfaat verzinken	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 200 g/l NaCl 30 g/l Na ₂ SO ₄ 90 g/l H ₃ BO ₃ 15 g/l glansmiddelen/bevochtigers	25 grd C

Concentratie-indicatie en hoeveelheden SPOELWATER.

Proces	Hoeveelheid spoelwater m ³ /h.bad	Hoeveelheid spoelwater in de branche m ³ /jr	Batch/ Continu	Samenstellingsindicatie (mg/l)					
				Zn	CN	Fe	SO ₄	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

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Bijlage 3 Elektrolytische koperbaden

In de onderstaande tabel zijn de 5 belangrijkste processen gegeven voor het elektrolytisch verkoperen.

Processen en samenstellingen.

Proces	Samenstelling	Temp
zuur verkoperen	CuSO ₄ ·5H ₂ O 220 g/l H ₂ SO ₄ 53 g/l glansmiddelen/bevochtigers	35 grd C
pyrofosfaat verkoperen	koperpyrofosfaat 345 g/l KOH 18 g/l ammonia 1 ml/l glansmiddelen/bevochtigers	50 grd C
cyanidisch verkoperen	CuCN 75 g/l KCN 115 g/l KOH 15 g/l Seignettezout 45 g/l glansmiddelen/bevochtigers	70 grd C
fluoroboraat verkoperen	Cu(BF ₄) ₂ 250 g/l HBF ₄ 2 g/l glansmiddelen/bevochtigers	45 grd C
koperstrike	CuCN 24 g/l NaCN 35 g/l NaOH 4 g/l	40 grd C
stroomloos verkoperen	CuSO ₄ ·5H ₂ O 30 g/l Rochelle zout 135 g/l formaldehyde 150 g/l NaOH 40 g/l	25 grd C

Concentratie-indicatie en hoeveelheden SPOELWATER.

Proces	Hoeveelheid spoelwater m ³ /h.bad	Hoeveelheid spoelwater in de branche m ³ /jr	Batch/ Continu	Samenstellingsindicatie (mg/l)					
				Cu	Zn	Fe	CN	SO ₄	pH
zuur verkoperen	0,1 - 1	40000	Continu	12	<0,1	<0,1		29	5-7
pyrofosfaat verkoperen	0,1 - 1	5000	Continu	8					7-8
cyanidisch verkoperen	0,1 - 1	10000	Continu	5	<0,1	<0,1	8		9-12
fluoroboraat verkoperen	0,1 - 1	6000	Continu	16					2-5
koperstrike	0,1 - 1	36000	Continu	11	0,1	0,1	17		9-12
stroomloos verkoperen	0,1 - 1	50000	Continu	53					8-10

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Bijlage 4 Sierchroombaden

Een typische samenstelling van een sierchroombad is hieronder aangegeven.

Processen en samenstellingen.

Proces	Samenstelling	Temp
sier verchromen	CrO ₃ 250 g/l Cr ₂ O ₃ 3 g/l H ₂ SO ₄ 3 g/l	40 grd C
hard verchromen	CrO ₃ 400 g/l Cr ₂ O ₃ 3 g/l H ₂ SO ₄ 4 g/l	60 grd C

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	SO ₄	pH
sier verchromen	0,1 - 1	150000	Continu	61	0,6	0,6	1-3
hard verchromen	< 0,1 - 0,5	400	Continu	<0,1	<0,1	<0,1	1-3

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Bijlage 5 Cyanidische zilverbaden

De samenstelling van cyanidische zilverbaden is indicatief weergegeven in onderstaande tabel.

Processen en samenstellingen.

Proces	Samenstelling	Temp
cyanidisch verzilveren	KAg(CN) ₂	75 g/l
	KCN	90 g/l
	KOH	12 g/l
	glansmiddelen	
zilverstrike	KAg(CN) ₂	3 g/l
	CuCN	10 g/l
	KCN	80 g/l

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)			
				Ag	CN	Cu	pH
cyanidisch verzilveren	0 - 0,5	26000	Continu	24	34		8-11
zilverstrike	0						

*Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie*

Bijlage 6 Lood/tinbaden

De samenstelling van lood/tinbaden is indicatief weergegeven in onderstaande tabel.

Processen en samenstellingen.

Proces	Samenstelling			Temp
lood/tin	Pb(BF ₄) ₂	250	g/l	30 grd C
	Sn(BF ₄) ₂	150	g/l	
	HBF ₄	30	g/l	
	H ₃ BO ₃	16	g/l	

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)		
				Pb	Sn	pH
lood/tin	0,1 - 1	37000	Continu	68	29	4-7

Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij
deelstroomzuivering in de galvanische industrie

Bijlage 7 Tinbaden

De samenstelling van tinbaden is indicatief weergegeven in onderstaande tabel.

Processen en samenstellingen.

Proces	Samenstelling	Temp
fluoboraat vertinnen	tin fluoboraat 200 g/l fluorboorzuur 53 g/l boorzuur 30 g/l ClOH7OH 1 g/l gelatine 6 g/l glansmiddelen/bevochtigers	30 grd C
sulfonaat vertinnen	stannaat sulfaat 55 g/l zwavelzuur 100 g/l cresolsulfonzuur 100 g/l ClOH7OH 1 g/l gelatine 2 g/l glansmiddelen/bevochtigers	25 grd C
Stannaat vertinnen	natriumstannaat 90 g/l natriumhydroxide 8 g/l natriumacetaat 15 g/l H2O2 .. g/l glansmiddelen/bevochtigers	85 grd C

Concentratie-indicatie en hoeveelheden SPOELWATER.

Proces	Hoeveelheid spoelwater m3/h.bad	Hoeveelheid spoelwater in de branche m3/jr	Batch/ Continu	Samenst. ind. (mg/l)				
				Sn	SO4	Cu	Zn	pH
fluoboraat vertinnen	0,1 - 0,5	2000	Continu	31		2	0,6	3-6
sulfonaat vertinnen	0,1 - 1	12000	Continu	20	66	0,5	0,2	2-5
stannaat vertinnen	0,1 - 0,5	3200	Continu	3		2	1	8-10