

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie

Eindrapport

Referentienummer 92-050
Dossiernummer 112322-22911
Datum januari 1992
NP

Auteurs
Ir. J.W. Assink
Ing. W.G.J.M. van Tongeren

Met medewerking van
G.J. de Vlieger, VOM
J.W. du Mortier, VOM

Trefwoorden
— galvanische industrie
— hergebruik
— waterzuivering
— slibverwerking

Bestemd voor
Ministerie van Volkhuysvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer,
Directie Afvalstoffen

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Samenvatting

Bij galvanische activiteiten ontstaan als gevolg van spoelprocessen waterige afvalstromen waarin verschillende metalen en andere verontreinigingen aanwezig zijn. Deze stromen worden momenteel in de meeste bedrijven gezamenlijk door middel van een ONO-installatie gezuiverd. Het daarbij ontstane slib (circa 10.000 ton per jaar, met ruim 400 ton metalen) kan niet worden hergebruikt en dient gecontroleerd te worden gestort.

Separate behandeling van de naar metaal te onderscheiden deelstromen vormt een interessante optie voor het verder sluiten van de stofkringlopen in de galvanische industrie. Met deelstroomzuivering kan immers een relatief zuiver metaalproduct worden verkregen dat in principe meer kansen tot hergebruik biedt dan de huidige mengslibben.

TNO en de Stichting VOM hebben in opdracht van het Ministerie VROM een studie uitgevoerd naar de mogelijkheden van deelstroomzuivering in de galvanische industrie. Daarbij is in het bijzonder gelet op de meest kansrijke combinaties van zuiveringstechnieken en te behandelen deelstromen, de interne of externe hergebruiksmogelijkheden van de metaalbevattende producten en de wijze waarop tot een algehele invoering (implementatie) van deelstroomzuivering kan worden gekomen. In de studie is ervoor gekozen zeer weinig aandacht te geven aan het kostenaspect van deelstroomzuivering.

Via een aantal (selectie)stappen is vastgesteld dat de volgende galvanische bewerkingen de beste mogelijkheden bieden tot deelstroomzuivering op halfconcentraten (spaarbaden) en spoelwaterstromen (tussen haakjes de maximaal terug te winnen hoeveelheid gedegen metaal):

- vernikkelen (11 ton/jaar);
- verzinken (42 ton/jaar);
- verkoperen (7 ton/jaar);
- verchromen (60 ton/jaar, inclusief concentraten);
- vertinnen (1,1 ton/jaar);
- lood/tinprocessen (9,6 ton/jaar; 70% Pb, 30% Sn).

De hoeveelheid te storten galvanoslib kan bij volledige implementatie van deelstroomzuivering op de beschouwde stromen met maximaal 25 - 30% (circa 3000 ton/jaar) worden gereduceerd. De resterende hoeveelheid (70-75%) wordt grotendeels gevormd door de afvalstromen van de voor- en nabehandelingen, die door hun heterogene samenstelling en de relatief lage concentraties non-ferro metalen weinig kansrijk zijn met betrekking tot het realiseren van een eenvoudige en goed werkende zuivering en/of hergebruik van metalen. Nader onderzoek met betrekking tot aparte behandeling van deze afvalstromen wordt aanbevolen.

Voor de zuivering van de afzonderlijke spoelwaterstromen gaat de voorkeur in het algemeen uit naar ionenwisseling. Een goed alternatief is ultrafiltratie/microfiltratie (UF/MF).

Voor de zuivering van halfconcentraten komen vooral electrolyse, indampen en UF/MF in aanmerking, waarbij electrolyse veelal de voorkeur zal hebben. In enkele gevallen zijn andere technieken te overwegen.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Voor de gegeven techniek-deelstroomcombinaties lijkt intern en/of extern hergebruik van de ontstane produkten tot de mogelijkheden te horen, hoewel daarover in het kader van deze studie geen definitief antwoord kan worden gegeven. Intern hergebruik, dat wil zeggen hergebruik binnen het galvanisch bedrijf waar de reststoffen ontstaan, heeft in het algemeen de voorkeur boven extern hergebruik, mede omdat de hoeveelheden die in de galvanische bedrijven vrijkomen klein zijn.

Er zijn nog diverse belemmeringen en onzekerheden aan te wijzen met betrekking tot de invoering van deelstroomzuivering en de haalbaarheid van hergebruik. Het betreft zowel technische belemmeringen, zoals het ontbreken van geschikte apparatuur of de onzekerheid over de goede werking ervan, als niet-technische belemmeringen, waarvan onder meer de vaak hoge kosten en de onzekere afzet- of hergebruiksmogelijkheden van sommige produktstromen kunnen worden genoemd.

Een eenvoudig stappenplan wordt voorgesteld waarlangs tot een (gedeeltelijke) invoering van deelstroomzuivering kan worden gekomen. Een belangrijk onderdeel van dit stappenplan is de demonstratie van kansrijk geachte deelstroomzuiveringsmethoden bij één of meerdere bedrijven.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Inhoudsopgave

	Samenvatting	2
1	Inleiding	5
2	Deelstromen vrijkomend bij galvanische bewerkingen.....	9
2.1	Profielschets galvanische industrie.....	9
2.2	Omschrijving deelstromen.....	10
2.3	Voorselectie van deelstromen.....	11
3	Technieken voor deelstroomzuivering	15
3.1	Overzicht mogelijke zuiveringsmethoden	15
3.2	Kansarme en kansrijke techniek- deelstroomcombinaties	15
3.3	Toepassingsmogelijkheden van zuiveringstechnieken	17
3.3.1	Algemeen	17
3.3.2	Beoordelingscriteria	17
3.3.3	Resultaten workshop	18
4	Mogelijkheden tot opwerken of hergebruik van produktstromen.....	22
4.1	Algemeen.....	22
4.2	Overzicht belangrijkste hergebruiksmogelijkheden	23
5	Evaluatie	27
5.1	Algemeen.....	27
5.2	Evaluatie alternatieven deelstroomzuivering.....	28
5.3	Rangvolgorde kansrijke en bewezen technieken.....	36
6	De implementatie van deelstroomzuivering in de galvanische industrie	40
6.1	Kaderstelling implementatieplan	40
6.2	Voorwaarden voor implementatie deelstroomzuivering	41
6.3	Rol betrokken partijen	45
6.4	Stappenplan implementatie.....	47
6.5	Résumé	49
7	Conclusies en aanbevelingen.....	51
8	Referenties	54
9	Lijst van afkortingen en begrippen	55
10	Verantwoording	57

Bijlagen

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

1 Inleiding

In de galvanische industrie, maar ook in andere oppervlaktebewerkende industrieën, komt in één bedrijf vaak een groot aantal verontreinigde afvalwaterstromen vrij, die zware metalen en andere verontreinigingen bevatten. Deze afvalwaterstromen zijn voornamelijk afkomstig van spoelprocessen. Ook andere afvalstromen, zoals afgewerkte procesbaden, komen voor.

Behandeling van deze waterige afvalstromen kan in beginsel via een drietal routes plaatsvinden:

1. Samenvoeging van alle stromen en zuivering van de totale afvalwaterstroom (**eindzuivering**).
2. Gescheiden houden en aparte behandeling van de verschillende stromen (**deelstroombehandeling**).
3. Een combinatie van deelstroombehandeling en eindzuivering.

Ad. 1 Eindzuivering

Bij het samenvoegen van alle stromen ontstaat een afvalwater, waarin verschillende soorten metalen zijn opgelost. Voor de zuivering van dit afvalwater wordt gewoonlijk een ONO-installatie (**O**ntgiftiging, **N**eutralisatie, **O**ntwatering) toegepast. Hierbij ontstaat een waterhoudend slib, dat diverse metalen bevat. Terugwinning van metalen uit dit slib is met de huidige stand van de techniek niet tegen acceptabele kosten mogelijk.

Ad. 2 Deelstroombehandeling

Bij het gescheiden verzamelen van de afvalwaterstromen ontstaan deelstromen, die slechts één of enkele metalen bevatten. Deze stromen worden afzonderlijk behandeld. Naast de hierboven genoemde ONO komt hiervoor een aantal technieken in aanmerking, zoals ionenwisseling, solventextractie, electrolyse, membraanprocessen en de korrelreactor. Bij deze processen worden de metalen geconcentreerd in de vorm van een gedegen metaal, een zout, een geconcentreerde oplossing, of een slib. Doordat deze stromen slechts één of een beperkt aantal metalen bevatten, zijn de mogelijkheden voor terugwinning of hergebruik groter dan bij eindstroomzuivering.

De deelstroombehandeling kan gericht zijn op:

- Intern hergebruik: De metalen, metaalzouten, concentraten of slibben, die bij de behandeling vrijkomen, worden na eventuele opwerking hergebruikt in het galvanisch bedrijf; hetzelfde kan gelden voor het gezuiverde water.
- Extern hergebruik: De vrijgekomen materialen worden hergebruikt in een proces buiten het eigen bedrijf.
- Afvoer naar een centrale verwerkingsinstallatie, waarin de vrijgekomen materialen worden opgewerkt tot een verkoopbaar produkt. Dit is voor de materialen vrijgekomen bij deelstroomzuivering in het algemeen aanzienlijk eenvoudiger dan voor de concentraten en slibben van de eindzuivering.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Ad. 3 Combinatie van deelstroomzuivering en eindzuivering

Deelstroomzuivering zal in de praktijk niet voor alle stromen uit een galvanisch bedrijf technische en financieel haalbaar zijn, zodat in het algemeen een combinatie van beide hiervoor genoemde routes de voorkeur zal hebben. Een deel van de stromen wordt gescheiden behandeld; de rest wordt samengevoegd en naar een eindzuivering geleid.

Momenteel vinden terugwinning en hergebruik door middel van deelstroomzuivering in de galvanische industrie slechts zeer beperkt plaats.

Per jaar wordt meer dan 10.000 ton metaalhoudende filterkoek (Chemafbestand 1989) geproduceerd, afkomstig uit de eerder genoemde ONO-installaties. Deze hoeveelheid wordt bijna in zijn geheel gestort c.q. afgevoerd naar het buitenland. Daarnaast worden geconcentreerde waterige afvalstromen, zoals beitsbaden en procesbaden, in een aantal gevallen nog direct afgevoerd naar afvalverwerkingsbedrijven in binnen- en buitenland.

Gezien het beleid van de overheid om tot zoveel mogelijk gesloten stofkringlopen te komen (vergelijk NMP-plus) en bij afvalstromen de opties 'preventie' en 'hergebruik' worden geprefereerd boven 'storten' (vergelijk motie Lansink), verdient deelstroomzuivering bij de behandeling van galvanisch afvalwater in beginsel de voorkeur boven eindzuivering.

De belangrijkste reden hierbij is de verwachting dat deelstroomzuivering betere mogelijkheden voor terugwinning en hergebruik van de in het afvalwater aanwezige metalen biedt dan eindzuivering.

Verdere (mogelijke) voordelen van deelstroomzuivering zijn:

- Een lagere belasting van het milieu, met name een vermindering van de benodigde stortruimte voor reststoffen en een vermindering van grondstoffen- en waterverbruik;
- Besparingen op stortkosten en baten als gevolg van de vrijgekomen materialen voor hergebruik;
- Het beter functioneren van de eventueel nog aanwezige of benodigde eindzuivering (ONO) en de betere kwaliteit van het gezuiverde water.

Mogelijke nadelen van deelstroomzuivering zijn:

- Naar verwachting hogere zuiveringskosten, vooral als gevolg van diverse investeringen in kleinschalige apparatuur;
- Een meer gecompliceerde bedrijfsvoering;
- Bij intern hergebruik is het risico aanwezig van ophoping van componenten, die het galvanische proces kunnen verstoren.

In opdracht van het ministerie van VROM, Directie Afvalstoffen, is door IMET-TNO en de Stichting VOM een studie naar deelstroomzuivering in de galvanische industrie uitgevoerd. Het project heeft tot doel de mogelijkheden van deelstroomzuivering ten opzichte van eindzuivering te inventariseren en evalueren, vooral in relatie tot de terugwinning en het hergebruik van metalen en het hergebruik van het gezuiverde afvalwater. Tevens dient het aan te geven in welke richting toekomstige ontwikkelingen zullen moeten gaan en welke zuiveringstechnieken de voorkeur verdienen.

In de uitvoering is daarbij aandacht besteed aan de verwerkingsmogelijkheden van de bij de zuivering ontstane concentraten en slibben (monoslibben), hetzij door opwerken bij het bedrijf zelf, hetzij door opwerken en/of hergebruik bij der-

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

den (bestaande of te bouwen installaties). Ook wordt aangegeven hoe tot implementatie van deel-stroomzuivering kan worden overgegaan en welk aanvullend onderzoek noodzakelijk is.

Het project is primair gericht op vermindering van de hoeveelheid te storten afvalstoffen uit de galvanische industrie. De kwaliteit van het effluent van deelstroomreiniging wordt eveneens beschouwd, maar een vermindering van emissies naar het riool vormen geen doel van het onderzoek (hiertoe zijn immers reeds veel maatregelen getroffen).

Het project is opgebouwd uit de volgende onderdelen:

1. Inventarisatie van de in Nederland bij de oppervlaktebehandeling van metalen vrijkomende afvalwaterstromen (deelstromen);
2. Vaststellen van mogelijkheden voor toepassing van de in aanmerking komende zuiveringstechnieken voor de behandeling van de onder 1 geïnventariseerde deelstromen. Belangrijke aspecten zijn:
 - a. de toepasbaarheid in technisch/economische zin en
 - b. de vorm, waarin de verontreinigingen na zuivering vrijkomen en mogelijkheden bieden voor hergebruik (zie onder 3);
3. Vaststellen van de mogelijkheden tot opwerken en/of hergebruik van de (geconcentreerde) afvalstromen:
 - a. bij het bedrijf zelf,
 - b. door afzet aan derden,
 - c. via opwerken in centrale verwerkingsinstallaties;
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 en de kans dat implementatie van deelstroomzuivering goed realiseerbaar is (onder andere beperkte kosten);
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.

Dit rapport vormt de eindrapportage en beschrijft de resultaten van alle genoemde onderdelen van het project. De resultaten van de onderdelen 1 tot en met 3 zijn in eerdere rapporten (werkrapporten [1 tot en met 4]) in detail vastgelegd. De leesbaarheid van dit eindrapport is getracht te vergroten door te volstaan met het weergeven van de meest essentiële informatie uit de betreffende werkrapporten; voor meer inhoudelijke informatie wordt hiernaar verwezen [1 tot en met 4]. De evaluatie en het implementatieplan zijn daarentegen in dit rapport wel volledig, doch bondig beschreven.

De opbouw van het rapport volgt in grote lijnen de hierboven beschreven projectonderdelen, waarmee tevens de stapsgewijze uitvoering van het onderzoek tot uiting komt.

Hoofdstuk 2 beschrijft de deelstromen zoals die vrijkomen bij galvanische bedrijven in Nederland. Tevens wordt een eerste selectie uitgevoerd op meer en minder interessante deelstromen.

Hoofdstuk 3 geeft een kort overzicht van de mogelijke technieken voor behandeling van deze deelstromen en de combinaties van deelstromen en zuiveringstechnieken die het meest kansrijk worden geacht.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

De mogelijkheden voor intern en extern hergebruik van vrijkomende produktstromen uit de verschillende techniek-deelstroomcombinaties komen aan de orde in hoofdstuk 4.

Vervolgens worden de alternatieven voor deelstroomzuivering integraal besproken en beoordeeld in hoofdstuk 5.

Tenslotte is hoofdstuk 6 geheel gewijd aan de voorwaarden waaronder en de wijze waarop implementatie van deelstroomzuivering in de praktijk kan worden gerealiseerd.

2 Deelstromen vrijkomend bij galvanische bewerkingen

2.1 Profielschets galvanische industrie

In Nederland zijn momenteel circa 380 galvanische bedrijven actief als zelfstandige onderneming of als herkenbaar onderdeel binnen een groter bedrijf. Onder galvanische processen worden in dit verband verstaan:

- Het vormen van een metallische oppervlaktelaag op metalen voorwerpen door middel van een electrolytisch of chemisch proces;
- Het wijzigen van het metaaloppervlak door middel van een chemische reactie (bijvoorbeeld etsen);
- Voor- en/of nabehandelingen die in relatie staan tot de hierboven genoemde electrolytische en chemische processen (bijvoorbeeld ontvetten, spoelen, passiveren).

In verreweg de meeste gevallen geschieden galvanische processen door de te behandelen voorwerpen door een reeks van proces- en spoelbaden te leiden. Dit kan handmatig worden uitgevoerd of via een gedeeltelijk of volledig geautomatiseerd systeem. Paragraaf 2.2 gaat in op aard van de vrijkomende deelstromen uit de diverse proces- en spoelbaden.

De bedrijven laten zich als volgt naar hun hoofdactiviteiten in aantallen uitsplitsen.

Tabel 1 Aantal galvanische bedrijven naar hoofdactiviteiten

Hoofdactiviteiten	Aantal bedrijven
Vernikkelen, verchromen, verkoperen	circa 60
Vernikkelen, verchromen, verzinken	circa 40
Verzinken	circa 60
Anodiserende bedrijven	circa 30
Hardverchromen	circa 30
Overige (meestal meerdere processen)	circa 160
Totaal	circa 380

Daarbij zijn de galvanische bedrijven in principe onder te delen in twee hoofdcategorieën van bedrijfstypen:

- a. Loonbedrijven, die in opdracht van derden galvanische bewerkingen uitvoeren en veelal over meerdere typen baden beschikken. Hiertoe behoort meer dan de helft van de Nederlandse bedrijven. De bedrijven zijn meestal beperkt in omvang (c.q. produktiecapaciteit) en hebben een regionale functie. Daarentegen zijn er ook grote, internationaal opererende loonbedrijven.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

- b. Geïntegreerde c.q. gespecialiseerde bedrijven. Deze maken deel uit van een groter bedrijf waarbinnen een specifieke galvanische bewerking een integraal onderdeel vormt van het productieproces van gewoonlijk een beperkt aantal typen produkten. Soms worden ook opdrachten van derden aanvaard. Door de specialisatie op één of een gering aantal bewerkingen en de veelal wat grotere produktiestromen zijn hierbij brongerichte maatregelen ter voorkoming van milieu-emissies niet ongebruikelijk.

Meer in het algemeen kan worden opgemerkt dat de technologische kennis in relatief grote bedrijven groter is dan in kleine bedrijven.

De afzonderlijke bewerkingen in de galvanische industrie kunnen tot een viertal typen van afvalstromen c.q. milieubelasting leiden:

1. Verontreinigd spoelwater, ontstaan door uitsleep van procesvloeistoffen met het behandelde voorwerp.
2. Verontreinigde baden met waterige oplossingen, zoals ontvettingsbaden, beitsvloeistoffen, passievebaden en bepaalde galvanisch baden (inclusief spaarbaden). De afvoer geschiedt gewoonlijk na de constatering dat de werking van het betreffende bad niet meer voldoet aan de eisen.
3. Overige afvalstromen, zoals organische ontvettingsbaden, slibben uit ONO-installaties en filters ten behoeve van de reiniging van baden.
4. Verontreinigde afgassen; door afzuiging van baden en ruimten kunnen stoffen, zoals oplosmiddelen, NO_x en soms bepaalde aerosolen, worden geëmitteerd.

In deze studie wordt alleen aandacht besteed aan de waterige afvalstromen, zoals genoemd onder punt 1 en 2. Met betrekking tot deze waterige afvalstromen kan nog onderscheid worden gemaakt tussen:

- concentraten;
- halfconcentraten (spaarbaden);
- spoelwaterstromen.

Binnen de gehele bedrijfstak zijn in de jaren '80 milieumaatregelen genomen waarmee de wateremissies sterk zijn teruggedrongen. In totaal is hiervoor via overheidstimulering meer dan $100 \cdot 10^6$ gulden geïnvesteerd, waarmee vooral zogenaamde ONO-installaties (Ontgifting, Neutralisatie, Ontwatering) en cascadespoelreeksen zijn bekostigd. Door deze maatregelen zijn de metaallozingen op het riool feitelijk nog slechts circa 17 à 18 ton per jaar. Per bedrijf is dit gemiddeld bijna 50 kg per jaar totaal metaal; grote afwijkingen naar boven of beneden komen weinig voor. Wel is een belangrijke hoeveelheid ONO-slib hiervan het gevolg geweest, zoals reeds in de inleiding is aangegeven.

2.2 Omschrijving deelstromen

De belangrijkste deelstromen uit galvanische bedrijven zijn aan een inventarisatie onderworpen en geclusterd naar de aard van de bewerking. In een werkrapport [1] wordt gedetailleerde informatie verstrekt over de volgende processen en de daarbij vrijkomende concentraten, halfconcentraten en spoelwaterstromen:

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

1. Voorbehandeling (bijvoorbeeld ontvetten, beitsen, zuurdip).
2. Vernikkelen.
3. Verzinken.
4. Verkoperen.
5. Verchromen.
6. Nabehandeling (i.e. blauw en geel passiveren).
7. Vergulden.
8. Verzilveren.
9. Lood/tinprocessen.
10. Vertinnen.

In bijlage 1 is een overzicht gegeven van de verschillende (hoofd)typen van processen die onder deze procesclusters vallen.

Tevens zijn er oppervlaktebehandelende processen die op voorhand zijn uitgezonderd van de inventarisatie. Dit zijn onder meer processen die 'droge' reststoffen opleveren of waarvoor reeds goede afvoermogelijkheden bestaan. In concreto betreft het:

- verbronzen, vermessen;
- cadmeren;
- platineren, rhodineren;
- verijzeren;
- legeringsprocessen zoals nikkel/cobalt en zink/nikkel;
- anodiserende processen (bijvoorbeeld vorming van oxydelaagje op aluminium);
- alle thermische processen.

De volgende paragraaf gaat nader in op de vraag of de te onderscheiden deelstromen binnen de 10 genoemde clusters in beginsel wel of niet interessant zijn voor deelstroomzuivering.

2.3 Voorselectie van deelstromen

De afzonderlijke waterige afvalstromen uit de in 2.2 genoemde galvanische processen/bewerkingen zijn zeer gevarieerd in samenstelling en hoeveelheden. Teneinde in deze studie tot een selectie van de meest kansrijke combinaties van zuiveringstechnieken en deelstromen te komen is een voorselectie op afvalstromen uitgevoerd waarvoor geldt dat deze stromen:

- a. Een voldoende omvang hebben om een substantiële hoeveelheid metaal uit terug te winnen;
- b. Niet sterk gecontamineerd zijn met allerlei stoffen die het zuiveringsproces of de samenstelling van het te vormen 'monoslib' nadelig kunnen beïnvloeden (deze vormen in het algemeen een ernstige belemmering voor hergebruik van het 'monoslib');
- c. In principe met één van de in hoofdstuk 3 beschreven technieken kunnen worden behandeld.

In de navolgende tabel is een overzicht gegeven van de 10 belangrijkste clusters van processen/bewerkingen met een indicatie van het in Nederland aanwezige aantal spaarbaden c.q. proceslijnen en de hoeveelheden water en metaal die jaar-

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

lijks vrijkomen. Een aantal proces- en spaarbaden veroorzaakt geen of nauwelijks waterige afvalstromen; deze zijn in bijlage 1 duidelijk geïndiceerd.

Voor de gegevens per (hoofd)type galvanisch proces wordt verwezen naar werkrapport [1]. Er zij daarbij uitdrukkelijk gewezen op het feit dat geen nauwkeurige gegevens voorhanden zijn, zodat alle verstrekte waarden slechts indicatief van aard zijn.

Andere processen die niet onder de 10 genoemde clusters vallen, zijn reeds om diverse redenen in paragraaf 2.2 uitgezonderd van de inventarisatie.

Tabel 2 Indicatieve gegevens over de in Nederland vrijkomende hoeveelheden afvalwater en de daarin voorkomende metaalvrachten (vóór zuivering)

Proces-cluster	Aantal bedrijven ¹⁾	Totale hoeveelheid vloeistof (*1000 m ³ /jaar)			Totale hoeveelheid metaal (ton/jaar) ²⁾		
		Concentraat	Half-conc.	Spoelwater	Concentraat	Half-conc.	Spoelwater
Voorbehandelen	380	19,1	-	1750	226	-	23
Vernikkelen	135	0,06	0,213	224	1-1,5	3	8
Verzinken	110	0	2,7	400	0	32	10
Verkoperen	160	0,035	0,46	147	0,56	4,7	2
Verchromen	140	0,08	0,48	150	28	22,6	9,2
Nabehandelen		4,5	-	440	30	-	8
Vergulden	35	0	0	2,2	0	0	0,003
Verzilveren	60	0	-	26	0	-	0,62
Lood/tinproces	35	0	0,15	37	Pb 0 Sn 0	Pb 4,2 Sn 1,8	2,5 1,1
Vertinnen	30	0	0,05	17,2	0	0,77	0,31

¹⁾ Aantal bedrijven met één of meerdere procesbaden in de betreffende cluster.

²⁾ In gedegen vorm.

Uit tabel 2 blijkt dat de hoeveelheden halfconcentraat een factor 100 tot 1000 kleiner zijn dan de spoelwaterstromen. De hoeveelheid concentraat is op zijn beurt weer vaak aanzienlijk kleiner dan de hoeveelheid halfconcentraat of is zelfs geheel afwezig door volledig (her)gebruik.

De metaalvrachten in de afzonderlijke stromen blijken daarentegen bij spoelwaterstromen en halfconcentraten veelal in dezelfde orde grootte te liggen. De metaalvrachten in concentraatstromen zijn veel kleiner dan die in halfconcentraten en spoelwaterstromen, met uitzondering van verchrombaden en de voor- en nabehandeling (in het bijzonder beitsbaden respectievelijk passiverbaden).

Uit de tabel blijkt dat de metaalvracht afkomstig van de voor- en nabehandelingen bijna 70% van de totale hoeveelheid metaal in de afval(water)stromen omvat. Overigens dient te worden opgemerkt dat de totale metaalvracht in de afgewerkte beitsbaden van de voorbehandeling voor meer dan 80% uit ijzer bestaat.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Gezien het feit dat de samenstelling van concentraatbaden en halfconcentraten niet extreem uiteenliggen en de bijdrage van de concentraten aan de totale metaalvracht uit de galvanische industrie gering is, wordt in het navolgende afgezien van een beschouwing over concentraten. Een uitzondering hierop wordt gevormd door de concentraten van verchromingsprocessen.

Indien te zijner tijd wordt overgegaan tot implementatie van deelstroomzuivering, is er een goede kans dat eventuele concentraten -al dan niet na verdunning- eveneens in de betreffende installaties voor halfconcentraten kunnen worden behandeld.

Tevens is in dit onderzoek geen aandacht worden gegeven aan:

- a. Stroom afkomstig uit de voorbehandeling, omdat in deze stromen sterk in samenstelling kunnen variëren (bevatten zowel organische stoffen, metalen als andere stoffen). Dit vormt een belemmering voor de technische haalbaarheid van deelstroomzuivering, gericht op het interne of externe hergebruik van slibben en concentraten¹⁾.
- b. Stroom afkomstig uit de nabehandeling, met name de geel en blauw passieveerbaden. Deze bevatten uiteenlopende metalen, waaronder chroom III, zodat deelstroomreiniging niet eenvoudig realiseerbaar wordt geacht. Daarnaast zijn er chroomvrije alternatieven voor het passiveren beschikbaar, hoewel deze om diverse redenen nog nauwelijks zijn ingevoerd.
- c. Stroom uit verguldingsprocessen, aangezien het hier zeer kleine stromen betreft, die in veel gevallen al worden teruggewonnen.

Bijlage 2 geeft een overzicht van de uiteindelijk beschouwde deelstromen voor zuivering. Tabel 3 geeft eveneens deze clusters/deelstromen plus de nummering die in het onderzoek is gehanteerd.

De genoemde deelstromen bevatten in totaal op jaarbasis circa 130 ton metalen, hetgeen 31% is van het totaal uit in tabel 2.

¹⁾ Gezien de grote bijdrage van voor- en nabehandelingen aan de totale metaalvracht in afval(water)stromen kan aparte behandeling van of andere maatregelen met betrekking tot deze stromen een belangrijke bijdrage leveren aan het verminderen van de slibhoeveelheden uit de galvanische industrie. In de aanbevelingen wordt hieraan aandacht gegeven.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Tabel 3 Beschouwde deelstromen en bijbehorende nummering

Deelstroom	Deelstroomnummer
Spoelwater vernikkelen	3
Spoelwater verzinken	4
Spoelwater verkoperen	5
Spoelwater verchromen	6
Spoelwater verzilveren	8
Spoelwater lood/tinprocessen	9
Spoelwater vertinnen	10
Halfconcentraat vernikkelen	13
Halfconcentraat verzinken	14
Halfconcentraat verkoperen	15
Halfconcentraat verchromen	16
Halfconcentraat lood/tinprocessen	19
Halfconcentraat vertinnen	20
Concentraat verchromen	21

3 Technieken voor deelstroomzuivering

3.1 Overzicht mogelijke zuiveringsmethoden

De deelstromen vrijkomend bij de te onderscheiden galvanische processen zullen in principe separaat moeten worden behandeld om aanwezige metalen zo eenvoudig mogelijk en bij voorkeur als zuivere stof terug te winnen. Daarnaast kan men er naar streven gezuiverde vloeistoffen zo mogelijk te hergebruiken binnen de galvanische industrie.

Er komen diverse technieken in aanmerking voor zuivering van deelstromen, hetzij bij de galvanische bedrijven zelf (procesgeïntegreerd), hetzij bij een externe of centrale verwerkingsfaciliteit. In het kader van deze studie is met name aandacht gegeven aan technieken die operationeel zijn en die geschikt worden geacht voor behandeling van de deelstromen zoals geselecteerd in hoofdstuk 2. De volgende technieken voldoen in beginsel aan de bovengenoemde uitgangspunten:

- Ionenwisseling;
- Omgekeerde osmose;
- Ultrafiltratie/microfiltratie;
- Electrolyse;
- Electrodialyse;
- Korrelreactor (crystallactor);
- Solventextractie;
- Verdampen;
- Precipitatie;
- Ontgifting.

De laatst genoemde techniek is principieel een ondersteunende zuiveringsmethode, bijvoorbeeld om cyaniden te verwijderen.

Verder zij opgemerkt dat vele technieken een bepaalde voor- of nabehandeling van de processtroom vereisen, mede om een voldoende zuiverende werking of een voldoende zuiver produkt te verkrijgen.

In deze rapportage wordt niet in detail ingegaan op de verschillende zuiveringsmethoden. Voor meer informatie wordt verwezen naar een werkrapport [2] dat onder meer beschrijvingen geeft van de potentiële te behandelen deelstromen, de prestaties van de techniek, vrijkomende produkt- en reststromen, specifieke beperkingen/randvoorwaarden, voordelen en de praktijkervaringen.

3.2 Kansarme en kansrijke techniek-deelstroomcombinaties

In een vroeg stadium van het onderzoek is een selectie gemaakt van techniek-deelstroomcombinaties die niet mogelijk zijn of niet zinvol worden geacht. Deze worden in onderstaande tabel in de vorm van een matrix weergegeven.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Tabel 4 Voorselectie kansarme techniek-deelstroomcombinaties (de kansarme combinaties zijn met een grijs veld gemerkt)

Deelstroom	Precipitatie	Ionenwisseling ²⁾	Omgekeerde Osmose ²⁾	UF/MF	Electrolyse	Electrodialyse	Korrelreactor	Solventextractie	Verdampen	Opmerkingen
Spoelwater										
3. Vernikkelen		(13)	(13)							
4. Verzinken		(14)	(14)							zonodig cyaniden verwijderen
5. Verkoperen		(15)	(15)							zonodig cyaniden verwijderen
6. Verchromen		(16)	(16)							zonodig ontgiften
8. Verzilveren		(18)								zonodig cyaniden verwijderen
9. Lood/Tin		(19)	(19)							
10. Vertinnen		(20)	(20)							
(Half)concentraten										
13. Vernikkelen										
14. Verzinken										zonodig cyaniden verwijderen
15. Verkoperen										zonodig cyaniden verwijderen
16. Verchromen ¹⁾										zonodig ontgiften
19. Lood/Tin										
20. Vertinnen										

1) Tevens concentraten (deelstroom 21).

2) Cijfers verwijzen naar (half)concentraatstromen voor eventuele verdere opwerking.

Uit de tabel volgt dat voor spoelwaterstromen in beginsel minder technieken in aanmerking komen dan voor halfconcentraten. Dit onderscheid tussen spoelwaterstromen en halfconcentraten is primair het gevolg van de verschillende concentratieranges waarvoor de te onderscheiden technieken kunnen worden ingezet.

Opmerkingen bij tabel 4:

- In die gevallen, waarbij de spoelwaterstromen eerst worden voorgeconcentreerd met een bepaalde techniek, om daarna via een andere techniek te kunnen worden behandeld, wordt deze tweede behandeling beschouwd als behandeling van (half)concentraat¹⁾.

¹⁾ Als een techniek wordt gebruikt om een spoelbad te concentreren, tot het niveau van een spaar- of procesbad, verdienen die technieken de voorkeur, die nauwelijks of geen verandering in de samenstelling (onderlinge concentratieverhoudingen) in het spaar- of procesbad veroorzaken. Technieken, die aan deze eis voldoen, zijn bijvoorbeeld omgekeerde osmose en ionenwisseling (mits aselektief).

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

- Indien bij de behandeling van (half)concentraten niet tot de lozingsnorm wordt gezuiverd, is nazuivering noodzakelijk. Deze nazuivering kan worden beschouwd als een behandeling van spoelwaterstromen.
- De technieken zijn voornamelijk gericht op de verwijdering van zware metalen en cyaniden. Organische stoffen en bepaalde zouten vergen soms additionele maatregelen.
- Ontgifting wordt beschouwd als een behandelingsstap, die bij aanwezigheid van CN^- of Cr(VI) alleen in combinatie met andere technieken wordt uitgevoerd. Bij lage metaalconcentraties kan ontgifting als enige behandelingsstap voldoende zijn. Bij electrolyse en omgekeerde osmose is ontgifting vooraf niet nodig.
- Ultrafiltratie/microfiltratie wordt bij het verwijderen van metalen altijd toegepast in combinatie met precipitatie.

Uit de tabel volgen automatisch de techniek-deelstroomcombinaties die wel in aanmerking komen. Deze zijn onderworpen aan een nadere beschouwing voor wat betreft de mogelijkheden om deelstroomzuivering in de praktijk te realiseren. De volgende paragraaf gaat hier nader op in.

3.3 Toepassingsmogelijkheden van zuiveringstechnieken

3.3.1 Algemeen

De 'kansrijke' techniek-deelstroomcombinaties uit tabel 4 zijn onderworpen aan een criteria-analyse, teneinde vast te stellen in hoeverre deze werkelijk in aanmerking komen voor deelstroomzuivering bij galvanische bedrijven en meer in het bijzonder om de onderlinge rangvolgorde van alternatieve technieken vast te stellen. Hiertoe is in februari 1991 een workshop georganiseerd waarbij deskundigen en vertegenwoordigers van de Stichting VOM, Ministerie van VROM (Directie Afvalstoffen), RIZA, RIVM en IMET-TNO aanwezig waren. De uitvoering en resultaten van de workshop zijn gerapporteerd in een werkrapport [3] en in de navolgende paragrafen samengevat.

3.3.2 Beoordelingscriteria

De afzonderlijke techniek-deelstroomcombinaties zijn beoordeeld op 7 criteria die in figuur 1 zijn weergegeven. Zes van de zeven criteria zijn gerangschikt onder hoofdcriterium II, de 'uitvoerbaarheid' van de techniek. Het andere hoofdcriterium betreft de effectiviteit van de techniek, waarmee de kwaliteit van de geconcentreerde stroom of monoslib wordt aangeduid in termen van hergebruiksmogelijkheden (intern of extern) en eventueel het nog te storten reststoffen-volume.

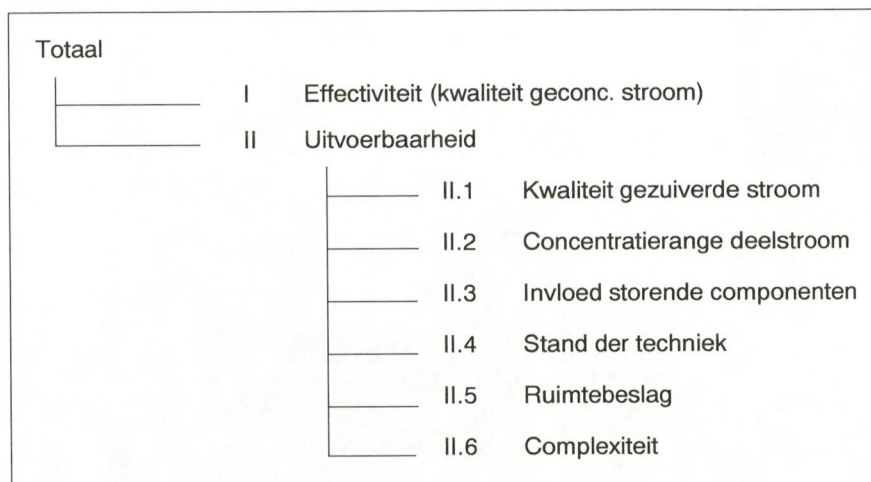
In dit stadium van het onderzoek zijn economische aspecten expliciet buiten beschouwing gelaten, zodat 'kosten' niet als criterium in de hiërarchie voorkomt. Een belangrijke reden hiervoor is dat kosten in het algemeen afhankelijk zijn van de schaal en het ontwikkelingsstadium van het proces; beide aspecten maken het

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie

Eindrapport

moelijk om op voorhand een goede indicatie te geven van de kosten na branch-brede implementatie van een bepaalde zuiveringsmethode. Bovendien kunnen de kosten voor het afvoeren van afvalstoffen de komende jaren sterk toenemen waardoor de netto kosten voor deelstroomzuivering aanzienlijk beperkt kunnen worden of mogelijk zelfs kunnen worden omgezet in baten.

De kosten worden echter wel indicatief meegenomen in de evaluatie (hoofdstuk 5).



Figuur 1 Criterium Hiërarchie

Aan deze criteria zijn verschillende sets van weegfactoren toegekend, waarbij zoveel mogelijk rekening is gehouden met de situatie waarin een galvanisch bedrijf kan verkeren [3]:

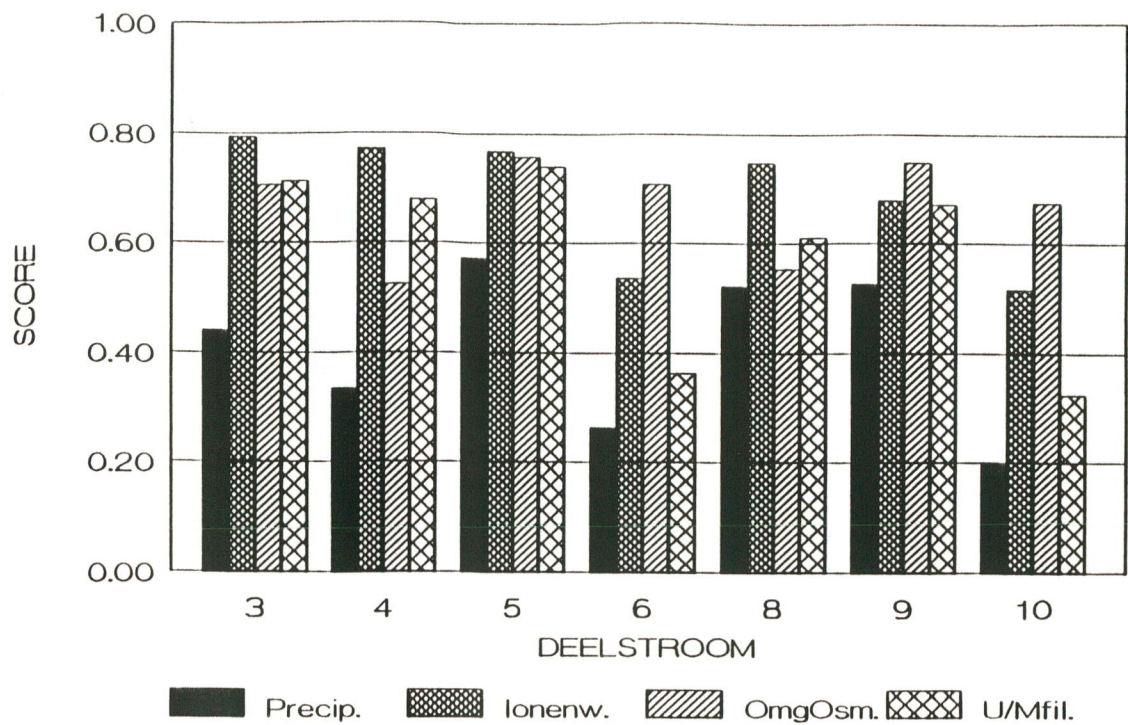
- Bedrijfs grootte (groot, middelgroot of klein);
- Stadium (bestaande versus nieuwe proceslijn).

Aangezien de grootste groep van bedrijven valt onder de categorie ‘middel-groot’ (globaal 5-20 medewerkers) met een ‘bestaand proces’, zal in het navolgende alleen aan deze categorie aandacht worden gegeven. Overigens wordt opgemerkt dat de andere gewichtensets voor de criteria-analyse wel tot kleine verschuivingen in rangvolgorde van technieken leidde, maar dit geen wezenlijke consequenties bleek te hebben in de eindbeoordeling c.q. selectie van meer en minder aantrekkelijke zuiveringstechnieken.

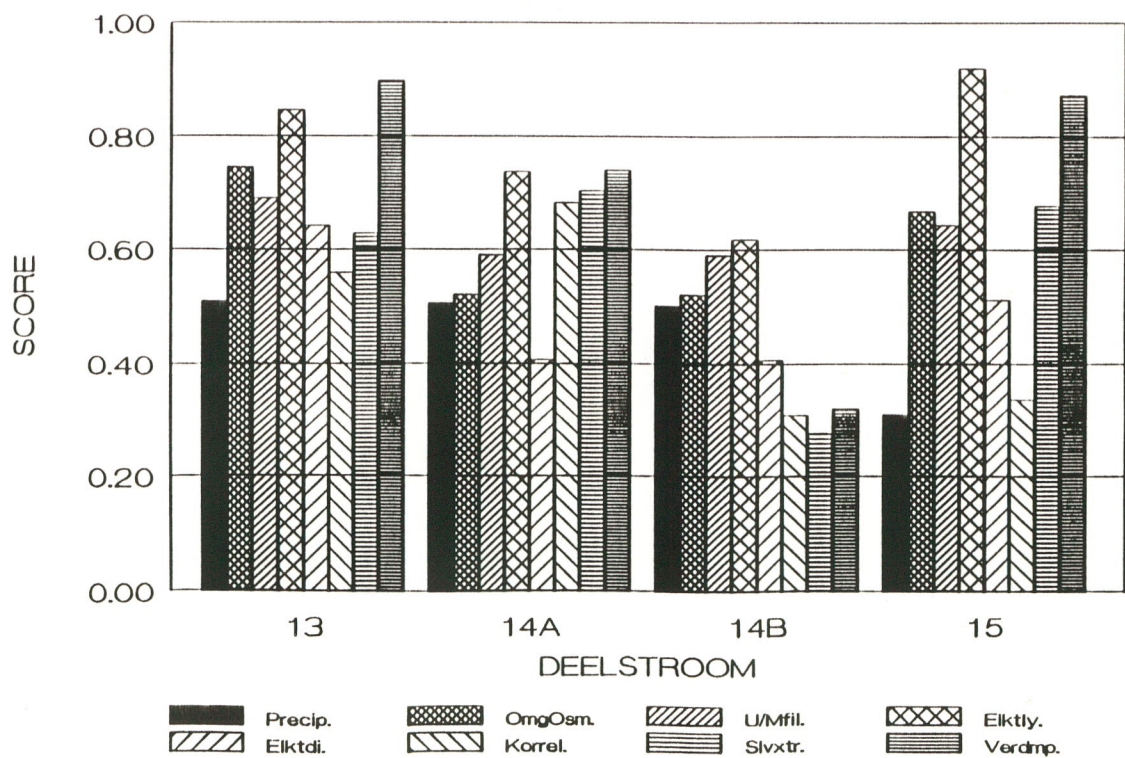
3.3.3 Resultaten workshop

De gewogen totaalscores van de verschillende techniek-deelstroom-combinaties volgens de in 3.3.2 beschreven criteria-analyse, is grafisch weergegeven in figuur 2.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

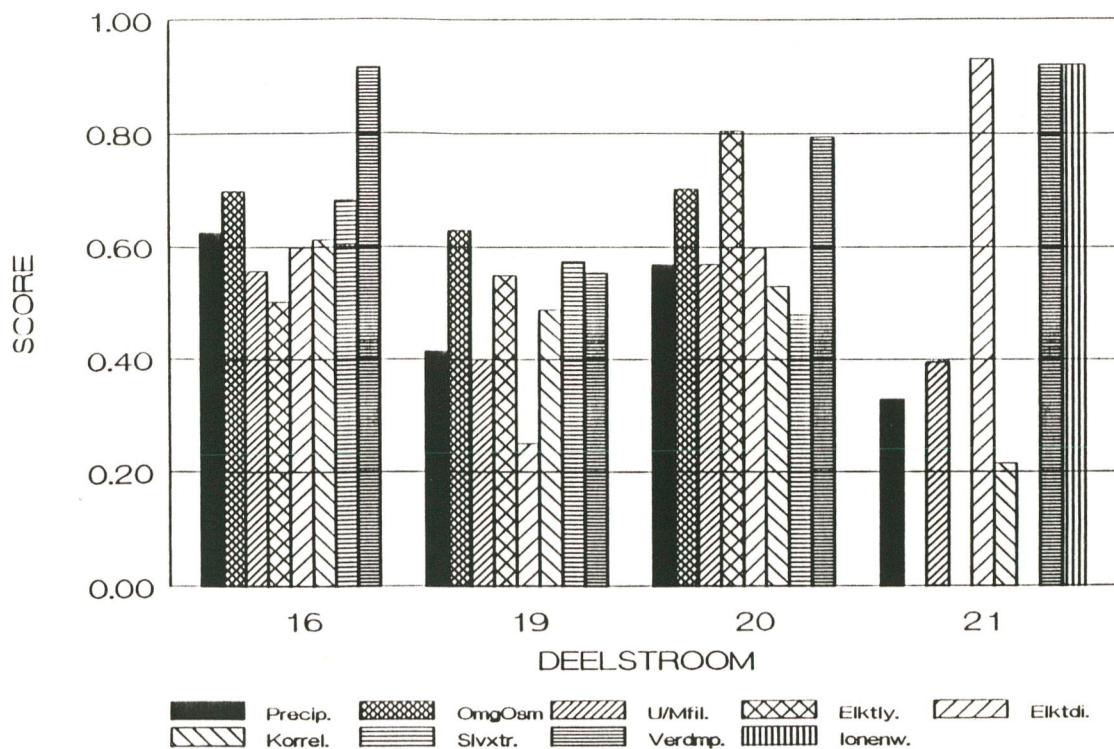


Figuur 2a Totaalscores per deelstroom: spoelwaterstromen



Figuur 2b Totaalscores per deelstroom: (half)concentraten

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport



Figuur 2b Totaalscores per deelstroom: (half)concentraten (vervolg)

De totaalscores hebben geleid tot een verdere uitselctering van technieken die het meest in aanmerking lijken te komen voor behandeling van een bepaalde deelstroom. Tabel 5 geeft deze geselecteerde techniek-deelstroomcombinaties aan in de vorm van een matrix. Voor elke deelstroom is een aantal technieken aangeduid, die voor die deelstroom relatief hoog scoorden. Met een 'X' is aangegeven, dat de betreffende combinatie kansrijk is en met een '0', dat de betreffende combinatie mogelijk kansrijk is. Vaak zal er nog wel nader onderzoek nodig zijn.

Het blijkt, dat voor de spoelwaterstromen (nummers 3 tot en met 10) met name ionenwisseling en omgekeerde osmose in aanmerking komen en voor de (half)-concentraten (nummers 13 tot en met 21) vooral electrolyse en verdampen.

In vergelijking met tabel 4 blijkt dat voor de spoelwaterstromen met name precipitatie en voor de halfconcentraten verspreid enkele zuiveringsmethoden zijn afgevallen. De redenen hiervoor lopen uiteen, maar in veel gevallen is een mindere 'effectiviteit' van de techniek (hoofdcriterium I) het belangrijkste aspect geweest; precipitatie scoort bovendien laag door het relatief grote volume reststoffen dat ontstaat. Voor nadere informatie wordt verwezen naar het betreffende werkrapport [3].

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Tabel 5 *Techniek-deelstroomcombinaties die als kansrijk zijn geselecteerd*

Techniek	Deelstroomnummer														
	3	4	5	6	8	9	10	13	14A	14B	15	16	19	20	21
Precipt.															
Ionenw.	X	X	X	0	X	X									X
OmgOsm.	X ¹⁾	0 ¹⁾	X ¹⁾	X ¹⁾		X ¹⁾	X ¹⁾	0					X		
U/Mfil.	X	X	X		0	X		0		0					
Elkty.								X	X	X	X		X	X	
Elktdi.								0							X
Korrel.									X						
Slvtr.									X				X		
Indamp.								X	X		X	X	X	X	X

¹⁾ Met name indien een meertrapsinstallatie haalbaar is.

X = Kansrijk

0 = Mogelijk kansrijk

4 Mogelijkheden tot opwerken of hergebruik van produktstromen

4.1 Algemeen

Deelstroombehandeling bij galvanische processen is erop gericht de slibhoeveelheid c.q. reststoffenproblematiek te verminderen, met name door de deelstroombehandeling zodanig uit te voeren dat de daaruit ontstane produkten geschikt zijn of geschikt gemaakt kunnen worden voor intern of extern hergebruik. Onder produkten worden in dit verband alle mogelijke vormen van het metaal verstaan (metalen, metaalzouten, concentraten, hydroxyslibben, etc.), alsmede de gezuiverde waterstroom.

Er zijn in principe drie mogelijkheden tot opwerken en/of hergebruik van de (geconcentreerde) produktstromen:

- a. Bij het bedrijf zelf (intern hergebruik).
De haalbaarheid is afhankelijk van onder meer de toegepaste zuiverings-techniek, de vorm en samenstelling van de geconcentreerde produktstromen/slibben, de toegepaste galvanische processen, de eisen die aan de galvaniseerde produkten worden gesteld en de hoeveelheid afvalwater.
- b. Door afzet aan derden (extern hergebruik).
De afzetmogelijkheden zijn 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, hetzij in bestaande verwerkingsprocessen, hetzij in nieuw te bouwen installaties. Het produkt van de centrale verwerking is geschikt voor (her)gebruik door galvanische bedrijven en/of door derden.
De haalbaarheid is in principe afhankelijk van de schaal waarop het verwerkingsproces wordt toegepast c.q. de organisatorische en economische haalbaarheid en van de aard en samenstelling van de materialen.

De techniek-deelstroomcombinaties die in tabel 5 zijn aangegeven als (mogelijk) kansrijk worden in dit hoofdstuk besproken ten aanzien van de mogelijkheden tot intern of extern hergebruik van de vrijkomende produkten.

De belangrijkste uitgangspunten bij deze hergebruiksmogelijkheden zijn hieronder aangegeven.

- Er is geen rekening gehouden met de economische aspecten, zoals kosten voor transport en verdere (centrale) opwerking van concentraten. Dit punt weegt echter wel mee in een eindoordeel over de verschillende techniek-deelstroomcombinaties (zie hoofdstuk 5).
- Speciale voor- of nabehandelingen met betrekking tot de deelstroombehandeling worden tot een minimum beperkt. Het is in principe mogelijk produkt c.q. concentraatstromen te verkrijgen die zuiverder zijn dan is aangegeven in de tabellen van het betreffende werkrapport [4], door een techniek te optimaliseren en bepaalde voor- of nabehandelingen uit te voeren. Hiermee kunnen de mogelijkheden voor intern en extern hergebruik worden vergroot.
- In veel baden worden organische hulpstoffen gebruikt, zoals glans- en bevochtigingsmiddelen en complexvormers. Deels worden deze stoffen in het proces omgezet in andere verbindingen. De aard van al deze stoffen is vaak niet precies bekend. Het effect van de organische stoffen op de zuiveringsmethode en

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

de kwaliteit van het produkt is daarom in het algemeen niet goed in te schatten. Er is hier bij diverse zuiveringsmethoden gekozen voor een voorbehandeling met actieve kool om deze componenten te verwijderen.

- Behandeling van deelstromen met ultrafiltratie/microfiltratie wordt bij extern hergebruik gevolgd door een partiële ontwatering in een filterzak. Voor intern hergebruik zal het daarentegen soms gewenst zijn om het slib met schoon water na te spoelen waardoor een deel van de metalen weer in oplossing gaan; ontwatering van het slib is gewoonlijk niet nodig.
- Externe hergebruiksmogelijkheden omvatten tevens potentiële gebruikers in het nabije buitenland. Dit omdat de mogelijkheden voor afzet van bepaalde non-ferroproducten aan producenten in Nederland soms erg beperkt zijn. Omdat er veelal meerdere potentiële afnemers¹⁾ zijn gelegd, zijn geen concrete voorbeelden van bedrijven genoemd.
- Afzet van onvoldoende zuivere produkten naar reststoffenverwerkers kan in diverse gevallen een goed alternatief vormen voor rechtstreeks, intern hergebruik. Deze optie is in de betreffende gevallen meegenomen in de beschouwing over externe afzetmogelijkheden.
- Bij de hergebruiksmogelijkheden van gezuiverde *vloeistoffen* geldt dat de vereiste kwaliteit voor het eerste spoelbad (c.q. spaarbad) duidelijk minder is dan voor het laatste spoelbad. Hiermee is zoveel mogelijk rekening gehouden. Externe hergebruiksmogelijkheden voor gezuiverde vloeistoffen zijn in het algemeen niet zinvol en daarom niet beschouwd.

4.2 Overzicht belangrijkste hergebruiksmogelijkheden

Voor een uitgebreide beschrijving van de mogelijkheden van en de knelpunten bij intern en extern hergebruik van metaalhoudende produktstromen, wordt verwezen naar het betreffende werkrapport [4]. Hier wordt volstaan met een overzicht van de beste mogelijkheden voor intern en extern hergebruik van metaalhoudende produktstromen, gerangschikt naar zuiveringstechniek. Een overzicht voor spoelwaterstromen en halfconcentraten is gegeven in respectievelijk tabel 6 en tabel 7.

In geval van extern hergebruik van bepaalde stromen is het soms gewenst of vereist om een verdere opwerking te verzorgen. Dit is met name van belang voor concentraten uit omgekeerde osmose, indampprocessen en regeneraten van ionenwisseling; ook geldt het in het algemeen voor stromen uit lood/tinbaden. Deze verdere opwerking kan soms geschieden bij gespecialiseerde afvalverwerkers (bijvoorbeeld voor zilver, tin en koper); in andere gevallen zal het nodig zijn hiervoor verwerkingsfaciliteiten te creëren.

¹⁾ Voor zinkhoudende stromen is in het kader van een parallel uitgevoerd project wel contact gelegd met Zinkwit en Budelco [6].

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Tabel 6 Mogelijkheden voor hergebruik van metalen uit spoelwater

Zuiveringsmethode	Intern hergebruik ¹⁾	Extern hergebruik ²⁾
<i>Ionenwisseling</i>	Ni-baden Zn-baden (niet: alkalisch) Cu-baden (niet: BF ₄) Cr-baden (sierchrom) Sn ^{IV} -bad (stannaat)	NiSO ₄ /Ni ZnSO ₄ /Zn (eventueel verder opwerken) CuSO ₄ /Cu (eventueel verder opwerken) K ₂ CrO ₄ /H ₂ CrO ₄ Ag (speciale verwerkers) Sn
<i>UF/MF</i>	Ni-slib Zn-slib (niet: alkalisch) Cu-slib (BF ₄ , H ₂ SO ₄) Sn ^{IV} -slib (stannaat, mits te precipiteren)	Ni(OH) ₂ /Ni Zn(OH) ₂ /Zn Cu AgCl (p.m.) Sn-slib (eventueel verder opwerken) Pb/Sn(OH) _x (eventueel verder opwerken)
<i>Omgekeerde osmose</i>	Cu-baden (zure, BF ₄) Cr-baden Sn ^{IV} -baden (stannaat)	Cu-baden (na verdere opwerking) Pb/Sn-baden (na verdere opwerking)

¹⁾ Tussen haakjes is aangegeven bij welke specifieke baden intern hergebruik wel of niet goed mogelijk lijkt te zijn. In het algemeen zal empirisch moeten worden vastgesteld of de produktstromen daadwerkelijk geschikt zijn voor hergebruik.

²⁾ Aangegeven zijn de verbindingen die de beste mogelijkheden hebben voor gebruik door derden. Daarbij is **niet** gelet op de verwerkingskosten en de omvang van de stroom; deze zullen in diverse gevallen sterke praktische beperkingen opleggen. Eventuele verdere opwerking tot gedegen metaal kan geschieden door afvalverwerkers of in een centrale verwerkingsinstallatie.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Tabel 7 Mogelijkheden voor hergebruik van metalen uit halfconcentraten

Zuiveringsmethode	Intern hergebruik ¹⁾	Extern hergebruik ²⁾
<i>Electrolyse</i>	Zn Cu Sn?	Ni Zn Cu Pb/Sn (mogelijk verdere opwerking nodig) Sn
<i>Omgekeerde osmose</i>	Ni-baden (empirisch vaststellen)	Ni (na electrolyse) Pb/Sn (na electrolyse)
<i>UF/MF</i>	Ni-baden (evt. Fe, Cu, Zn verwijderen) Zn-baden (met additionele maatregelen)	Ni (na verdere opwerking) Zn(OH) ₂ /Zn
<i>Indampen</i>	Ni-baden Zn-bad (zuur; met additionele maatregelen) Cu-baden (niet: BF ₄) Cr-baden Sn-baden Sn (na electrolyse)	Ni (na electrolyse) Zn (zure baden; na verdere opwerking) Cu (na electrolyse) Cr (evt. verder opwerken) Pb/Sn (na electrolyse)
<i>Electrodialyse</i>	Ni-baden	NiSO ₄ /Ni H ₂ CrO ₄
<i>Korrelreactor</i>	Zn-baden (zure)	ZnCO ₃ (vermoedelijk verder opwerken)
<i>Solvent-extractie</i>	Zn-baden (zure)?	Pb/Sn-baden, bij voorkeur Pb en Sn separaat

¹⁾ Tussen haakjes is aangegeven bij welk type baden intern hergebruik wel of niet goed mogelijk lijkt te zijn. Bij concentreringstechnieken als omgekeerde osmose, UF/MF en indampen zal in het algemeen empirisch moeten worden vastgesteld of de concentraat-stromen daadwerkelijk geschikt voor hergebruik c.q. aan de gestelde eisen voldoen.

²⁾ Aangegeven zijn de verbindingen die de beste mogelijkheden hebben voor gebruik door derden. Er is **niet** gelet op de verwerkingskosten en de omvang van de deelstroom; deze zullen aan extern hergebruik praktische beperkingen opleggen. Eventuele verdere opwerking kan geschieden door afvalverwerkers of in een centrale verwerkingsinstallatie.

De mogelijkheden voor het intern hergebruiken van de **gezuiverde vloeistoffen** laten zich het best per techniek bespreken. In tabel 8 zijn de verschillende zuiveringsmethoden besproken in volgorde van toenemende mogelijkheden van hergebruik.

Behandeling van spaarbadenvindt in de praktijk vaak reeds **continu** plaats om de concentratie metalen hierin te verlagen; voor hergebruik van dit water in een spaarbad is het niet nodig erg lage concentraties te bereiken (relevant voor omgekeerde osmose, electrodialyse en electrolyse).

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Tabel 8 Mogelijkheden voor intern hergebruik van gezuiverde vloeistoffen

Zuiveringsmethode	Intern hergebruik vloeistof
Ultrafiltratie/microfiltratie (UF/MF)	Zeer beperkt mogelijk; ophoping van andere stoffen zullen limiterend werken.
Solventextractie	Zeer beperkt mogelijk; ophoping van andere stoffen zullen limiterend werken.
Korrelreactor	Zeer beperkt mogelijk; ophoping van andere stoffen zullen al gauw storend werken.
Electrolyse	Beperkt mogelijk; andere stoffen (bijvoorbeeld zouten en afbraakprodukten van glansmiddelen) kunnen limiterend werken.
Ionenwisseling	In principe mogelijk, mits een volledig ionenwisselingssysteem wordt gebruikt ¹⁾ .
Indampen	In principe wel, maar in de praktijk zal bij een (atmosferische) indamper zelden een voorziening voor condensering worden aangebracht.
Electrodialyse	Goed mogelijk, indien het systeem hierop wordt gedimensioneerd.
Omgekeerde osmose	Goed mogelijk, afhankelijk van de uitvoeringsvorm over hetzelfde bad of over een voorgeschakeld bad recirculeren; suppletie bij voorkeur met demi-water.

¹⁾ In andere gevallen, waaronder selectieve ionenwisseling is intern hergebruik van de vloeistof niet of slechts beperkt mogelijk door de toename van de zoutlast in het water.

5 Evaluatie

5.1 Algemeen

De mogelijkheden voor deelstroomzuivering zijn afhankelijk van een groot aantal factoren. Een deel van deze factoren is in eerdere hoofdstukken besproken. De diverse techniek-deelstroomcombinaties zijn in 3.3 beoordeeld op aspecten als 'effectiviteit' (kwaliteit van het metaalhoudende produkt en mogelijke vermindering van de afvalstoffenproblematiek) en de 'uitvoerbaarheid' (zie figuur 1). Onder dit laatste beoordelingspunt vallen criteria als stand der techniek, ruimtebeslag, complexiteit, kwaliteit effluent en de geschiktheid voor de betreffende deelstroom. De beoordeling op deze aspecten is uitgevoerd in een workshop, waarbij diverse deskundigen aanwezig waren (zie ook 3.3). Daarna zijn de mogelijkheden van de 'kansrijke opties' voor intern en extern hergebruik van de bij de behandeling ontstane concentraten en slibben beschouwd (zie hoofdstuk 4).

Naast bovengenoemde criteria, dient in een eindoordeel over de verschillende opties voor deelstroomzuivering ook aandacht te worden gegeven aan:

1. De kosten (en eventuele besparingen).
2. De mogelijkheden tot relatief snelle implementatie te komen.
3. Het effectief milieurendement (Omvang/revelantie van de teruggewonnen metaalstroom in vergelijking met energieverbruik, secundaire emissies, de kwaliteitsvermindering van het galvanisch produkt en dergelijke).

Deze drie beoordelingspunten zijn echter niet eenvoudig en eenduidig te voorzien van informatie c.q. scores; de redenen hiervoor zijn divers:

- Ad. 1 Kosten zijn sterk afhankelijk van de schaalgrootte van het proces, eventuele voor- of nabehandelingen, de (potentiële) markt en het ontwikkelingsstadium van de techniek. Deze laatste 2 facetten worden mede bepaald door het al dan niet implementeren van deelstroomzuivering. Tevens zullen de storkosten voor reststoffen in de komende jaren sterk toenemen, waardoor de besparingen tengevolge van het verminderen van het afvalvolume ook zullen stijgen.
- Ad. 2 Implementatiemogelijkheden zijn van vele factoren afhankelijk, onder meer van het beleid en regelgeving van de overheid (zie hoofdstuk 7).
- Ad. 3 Diverse gegevens ontbreken om een goede en eenduidige weging van het milieurendement uit te voeren; vooral het ontbreken van een referentie-c.q. beoordelingskader en het onbekende effect van deelstroomzuivering op de levensduur van galvanische produkten is daarbij een belangrijk gemis.

Mede hierom is in het voorafgaande ervoor gekozen geen aandacht aan de 3 genoemde criteria te geven. Ook in dit hoofdstuk zal geen concrete invulling plaatsvinden, maar zullen deze beoordelingspunten wel -waar mogelijk- kwalitatief worden meegenomen in de evaluatie. Het kostencriterium weegt slechts in geringe mate mee in het eindoordeel over een bepaalde zuiveringsmethode, vanwege de inherente onzekerheden in deze.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Gezien de doelstelling van het project wordt in het eindoordeel het bijzonder gelet op een **substantiële vermindering van de te storten hoeveelheid afvalstoffen** met een bepaalde zuiveringsmethode en de kans dat **implementatie goed realiseerbaar** is (niet persé op korte termijn).

De beoordeling van verschillende alternatieven voor deelstroomzuivering in de galvanische industrie is geenszins absoluut van aard. Het zal duidelijk zijn dat in ieder afzonderlijk galvanisch proces en iedere bedrijfssituatie verschillende mogelijkheden en beperkingen biedt voor bepaalde methoden van deelstroomzuivering. Per praktijkgeval zal een afweging moeten plaatsvinden tussen de verschillende alternatieven. De informatie in de navolgende paragrafen is derhalve niet bedoeld om bepaalde alternatieven op voorhand aan te wijzen als beste of uit te zonderen van het implementatieplan (hoofdstuk 6), maar meer bedoeld om per deelstroom een rangorde voor overweging aan te geven. Tevens worden enkele punten voor de ontwikkeling van de techniek en de implementatie ervan naar voren gebracht.

5.2 Evaluatie alternatieven deelstroomzuivering

In bijlage 3 is per deelstroom een overzicht gegeven van de belangrijkste aspecten van de als kansrijk beoordeelde zuiveringsmethoden. Het accent ligt hierbij op de implementeerbaarheid van bepaalde techniek-deelstroomcombinaties. In het bijzonder zijn dit:

- Uitvoerbaarheid deelstroomzuivering (conform de beschrijving in 3.3.2);
- Kosten (exclusief kosten voor verdere (externe) opwerking en/of transport);
- Hergebruiksmogelijkheden (intern en extern);
- Aandachtspunten voor implementatie.

Er zijn bij het overzicht in bijlage 3 diverse kanttekeningen te maken. Tevens heeft implementatie van deelstroomzuivering in het algemeen gevolgen voor de galvanische bedrijven c.q. procesvoering en eventuele derden (bijvoorbeeld externe verwerkers van metaalafvalstoffen); zie ook hoofdstuk 6.

De belangrijkste opmerkingen behorende bij bijlage 3 zijn hieronder aangegeven. Deze opmerkingen vormen tezamen met de bijlage één geheel.

Opmerkingen bij de zuiveringstechnieken (stand der techniek)

Electrolyse is binnen de galvanische industrie per definitie een bekende techniek. Deze zuiveringsmethode sluit goed aan op de expertise van de bedrijven en de acceptatie ervan als deelstroomzuivering is vermoedelijk groot. Electrolyse kan op spaarbaden (of in procesbaden) continu worden uitgevoerd om de concentratie te allen tijde laag te houden; dit wordt reeds in de praktijk op bepaalde spaarbaden toegepast. Anderzijds kan electrolyse ook worden ingezet voor het diep 'uitplaten' van (spaar)baden, teneinde zoveel mogelijk metaal daaruit terug te winnen c.q. een lage eindconcentratie te bereiken; dit gaat echter gepaard met een laag stroomrendement.

Er is binnen en buiten de galvanische industrie reeds veel ervaring met **ionenwisseling**. Implementatie op spoelwaterstromen, mits niet te zuur of oxydatief, is ver-

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

moedelijk eenvoudig te realiseren. De belangrijkste knelpunten voor deze zuiveringsmethode zijn gelegen in de standtijd van het hars, en het interne of externe (her)gebruik van metalen uit het regeneraat. Vermoedelijk kan in een groot aantal gevallen het regeneraat verder opgewerkt worden via electrolyse (zie hierboven).

Alle **membraantechnieken** (omgekeerde osmose, electrodialyse en UF/MF) zijn gevoelig voor membraanvervuiling. In het bijzonder geldt dit voor omgekeerde osmose en electrodialyse indien deze op waterstromen met vette substanties worden toegepast. Goede filtratie vooraf is dan onontbeerlijk. Ook kunnen hardheidsafzettingen van calciumzouten optreden die moeilijk te verwijderen zijn.

Omgekeerde osmose op kleine schaal wordt om economische redenen bij voorkeur in een ééntapinstallatie uitgevoerd en heeft daarom een retentie van globaal 95% tot maximaal 99%¹⁾. Dit heeft belangrijke consequenties voor de praktische inzetbaarheid van omgekeerde osmose op spoelwaterstromen. De techniek levert namelijk, bij een (relatief gunstige) retentie van 99% en een spoelwaterstroom met metaalconcentraties tussen 10 en 50 mg/l:

- 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.

Gezien de doelstelling van het project en de belangrijke meerkosten voor een twee- of drietrapsinstallatie, kan worden geconstateerd dat omgekeerde osmose in veel gevallen niet haalbaar is voor toepassing op spoelwaterstromen.

Voor halfconcentraten met circa 11 tot 40 g/l opgelost metaal geldt dat een concentraat met 20 tot 50 g/l totaal metaalionen en een relatief geringe permeaatstroom met daarin nog circa 1 g/l metaal ontstaat. Voor halfconcentraten is derhalve slechts een geringe opconcentreringsmogelijkheid, zodat een verdere behandeling nodig is, bijvoorbeeld met indampen.

Wel is een voordeel van omgekeerde osmose dat de gezuiverde vloeistof in spoelprocessen kan worden hergebruikt.

Ultrafiltratie/microfiltratie is een techniek waarmee ook binnen de galvanische industrie enige ervaring is opgedaan. Metalen worden na precipitatie zeer goed uit het water afgescheiden. In de praktijk kan het nodig zijn voorbehandeling uit te voeren om complexen te breken (anders een onvoldoende afscheiding van het metaal) of bepaalde verontreinigingen af te scheiden.

Electrodialyse wordt reeds in enkele gevallen toegepast op vernikkelingsprocessen en voor de verwijdering van ijzer en andere kationen uit spaarbaden van chroomzuurreksen. De concentratie zuur mag daarbij niet te hoog zijn om aantasting van het membraan te voorkomen.

Indampen is een relatief eenvoudige techniek, maar net als omgekeerde osmose aselektief. Dit betekent dat ook ongewenste stoffen geconcentreerd worden. Na verloop van tijd zullen deze stoffen derhalve moeten worden verwijderd of het

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

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

bad alsnog worden afgevoerd. Soms zal het mogelijk zijn indampen uit te voeren in bestaande apparatuur bij galvanische bedrijven.

Er is bij bepaalde galvanische processen reeds lang ervaring met indampen, met name bij de warme procesbaden, aangezien die gewoonlijk vanuit een nageschakeld spaarbad worden gesuppleerd.

De **korrelreactor** is een nieuwe Nederlandse ontwikkeling die door zijn relatief gevoelige processturing en tamelijk hoge investeringen minder aantrekkelijk wordt geacht voor toepassing op kleine schaal.

Solventextractie biedt in principe goede mogelijkheden tot het selectief terugwinnen van bepaalde metalen. De ervaringen met galvanische of vergelijkbare processtromen zijn echter nog zeer beperkt; alleen zinkhoudende stromen zijn onderzocht. Het proces is relatief complex en soms gevoelig voor verstoring door bepaalde componenten.

Leidingwater dat als **spoelwater of suppletiewater** wordt gebruikt, kan een belangrijke hoeveelheid opgeloste zouten bevatten die in bepaalde zuiveringsprocessen voor intern hergebruik kunnen accumuleren (met name omgekeerde osmose, ionenwisseling, electrodialyse). Voor omgekeerde osmose en electrodialyse betekent dit dat in het algemeen de voorkeur wordt 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 en andere membraanprocessen kan de hardheid van leidingwater precipiteren (calcium en magnesium, vooral bij $> 10^\circ\text{D}$); dit is zonodig te vermijden door gebruik van onthard water.

Kosten

Zoals eerder vermeld, is in dit onderzoek relatief weinig aandacht gegeven aan de kosten van deelstroomzuivering. Hiervoor is bewust gekozen bij de selectie van kansrijke techniek-deelstroomcombinaties in de eerdere hoofdstukken. Er zijn desondanks enkele belangrijke opmerkingen te maken, omdat de kosten mede de praktische haalbaarheid van verschillende alternatieven bepalen.

In tabel 1 is een indicatie gegeven van de totale hoeveelheden metaal die bij deelstroomzuivering maximaal kan worden teruggewonnen. Binnen 1 bedrijf betreft het jaarlijks een hoeveelheid die kan variëren van enkele tientallen kilogrammen tot enkele tonnen. Spoelwaterstromen variëren in grootte tussen circa 0,1 en 1 m³/uur per bad. De halfconcentraten zijn in omvang nog beduidend kleiner en komen gewoonlijk discontinu vrij. Qua vracht en debiet betreft het dus zeer kleine stromen.

De investeringen voor zuiveringsapparatuur bij elke proceslijn -of in het uiterste geval bij elk bad- en de operationele kosten zullen daardoor relatief hoog uitvallen. De totale kosten zullen naar verwachting voor het grootste deel worden bepaald door afschrijvingen en daarnaast door energieverbruik, personeel en/of kwaliteitsbewaking (onder andere analysekosten).

Op een dergelijke schaal is deelstroomzuivering bij de galvanische bedrijven vermoedelijk het meest aantrekkelijk met eenvoudige en relatief goedkope technieken als ionenwisseling en electrolyse (vanwege de voldoende aanwezigheid van

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

apparatuur en kennis in het bedrijf). Ook indampen kan in sommige gevallen voordelig gerealiseerd worden in bestaande bedrijven. Verder lijkt UF/MF in aanmerking te komen, omdat één installatie voor meerdere proces- en spoelbaden ingezet kan worden, mits de stromen en vrijkomende slibben gescheiden worden gehouden. Daarentegen moet voor omgekeerde osmose een zeer grote investering gedaan worden, zodat hiervoor centrale verwerking meer in de rede ligt.

De netto kosten van deelstroomverwerking zijn niet onderzocht, maar het lijkt op dit moment in veel bedrijfssituaties niet tot netto besparingen te leiden. Dit, omdat de potentiële besparingen op grondstoffen en storkosten per bedrijf en per proces **gemiddeld** niet ver boven f 10.000,- per jaar liggen. Bij grotere galvanische bedrijven en/of eenvoudige zuiveringsmethoden (i.e. omvangrijke deelstromen en/of lage investeringen) kan het echter wel degelijk financieel aantrekkelijk zijn deelstroomzuivering door te voeren. Voorbeelden van bedrijven met een vorm van deelstroomzuivering (c.q. een brongerichte zuiveringsmethode) zijn in recente jaren steeds meer te geven.

Verder kan een volledige invoering van deelstroomzuivering in een nieuw bedrijf in principe de mogelijkheid bieden tot het vermijden van een investering voor een ONO-installatie.

In hoofdstuk 6 worden de kosten nader besproken als een voorwaarde voor implementatie van deelstroomzuivering in de gehele branche.

Secundaire milieu-emissies

In veel gevallen van deelstroomzuivering in de galvanische industrie zal er sprake zijn van één of meerdere secundaire emissies. Deze secundaire emissies kunnen omvatten:

1. Zouten en andere stoffen ontstaan uit de zuivering.
2. Restemissies metalen.
3. Hulpstoffen.
4. Gasvormige emissies.
5. Emissies bij derden (energie-opwekking; extern hergebruik).

Ad. 1 De deelstroomzuivering kan aanleiding geven tot een extra zoutlast in het (afval)water. Dit is vooral het geval bij technieken en deelstromen waar een belangrijke pH-correctie moet plaatsvinden. In het bijzonder kunnen worden genoemd: ionenwisseling, ultrafiltratie/microfiltratie, solventextractie en de behandeling van chromaatrijke deelstromen beneden pH = 4. Belangrijke concentraties opgeloste zouten kunnen ook het gevolg zijn van suppletie van leidingwater in processystemen waar door verdamping een zekere indikking optreedt. Deze opzouting is slechts te minimaliseren door suppletie van water met een goede kwaliteit en door de indampverliezen te verminderen (retoursysteem damp, lagere badtemperatuur en dergelijke); deze vorm van zoutemissies zijn echter niet in de beoordeling betrokken. De vorming van chloor en gechloreerde verbindingen is mogelijk bij electrolyse van chloridehoudende deelstromen (bijvoorbeeld halfconcentraten van zure zinkbaden); dit is overigens te vermijden met membraan-electrolyse.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Ad. 2 Deze restemissie kan ontstaan door twee redenen:

- de zuiveringsmethode is niet in staat de metalen voldoende te verwijderen (in het algemeen het geval bij deelstromen waarin de metalen in meerdere verschijnings- of bindingsvormen aanwezig zijn, bijvoorbeeld tengevolge van complexvormers) of
- er is sprake van een selectieve verwijdering van gewenste of ongewenste metalen uit de deelstroom (bijvoorbeeld het uitplaten van een relatief edel metaal uit een deelstroom waarin ook minder edele metalen voorkomen).

Een eventuele emissie van metalen bij of na deelstroomzuivering betekent meestal dat de betreffende waterstroom alsnog door een zuiveringsinstallatie (ONO) moet worden geleid alvorens deze te mogen lozen. Een uitzondering vormen de geringe was- en regeneratiestromen die opnieuw door de zuiveringsinstallatie geleid kunnen worden (bijvoorbeeld wasvloeistoffen bij UF/MF en ionenwisselaar).

Bij beschouwing van een bepaalde deelstroom blijkt dat vrijwel alle alternatieven op dit punt praktisch even positief (of negatief) kunnen worden beoordeeld. Dit hangt samen met de samenstelling van de aangeboden deelstroom en de eisen die voor hergebruik worden gesteld.

Er is in deze evaluatie niet gelet op de afstemming tussen een deelstroomzuivering en een eventuele ONO-installatie voor wat betreft capaciteit en te bereiken restconcentraties. Deze afstemming zal in principe tot een optimale uitvoeringsvorm leiden in technische, organisatorische en economische zin. Het kan in een bepaalde praktijksituatie aantrekkelijk zijn om bijvoorbeeld 80% van het metaal met behulp van deelstroomzuivering te verwijderen, waarna de rest met een ONO-installatie wordt verwijderd.

Ad. 3 Emissies van hulpstoffen omvatten ondermeer de organische extractiemiddelen bij solventextractie (periodiek vervangen, bovendien zwak oplosbaar in water); zouten tengevolge van pH-correcties (zie ad. 1); de oxydatiemiddelen en ontstane produkten bij het ontgiften van cyanidehoudende baden. Tevens kunnen diverse vaste stoffen worden genoemd zoals (beladen) actieve kool, electrodematerialen (electrolyse en electrodialyse), ionenwisselaarharsen en membranen/membraanmodules (UF/MF, Omgekeerde osmose, electrodialyse). Deze stoffen en materialen komen allen in zeer beperkte omvang vrij.

Over emissies tengevolge van analyses op produkten en ten behoeve van de procesvoering wordt geen uitspraak gedaan.

Ad. 4 De gasvormige emissies zijn beperkt tot electrolyse en indampen. Voor zover bekend zijn daarbij geen belangrijke emissies van stoffen te verwachten; eventuele chloorgasvorming bij electrolyse kan worden vermeden door een geschikte electrolysecel te kiezen.

Ad. 5 Bij externe of centrale verwerking van deelstromen of de daaruit gevormde (half)produkten zullen eveneens emissies optreden, afhankelijk van de deelstroom en het verwerkingsproces. Bij een identieke deelstroomtechniek combinatie kan echter worden verwacht dat de secundaire emissies bij een centrale verwerking beter beheerst kunnen worden dan bij de bron in een galvanisch bedrijf. In absolute zin zijn de verschillen echter gering. Het energieverbruik van de verschillende zuiveringstechnieken loopt erg uiteen. Weinig of geen energie wordt verbruikt bij ionenwisseling. Indam-

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

pen verbruikt het meeste energie (per m³ water circa 100 m³ aardgasequivalenten), tenzij van restwarmte gebruik gemaakt kan worden. Tussenposities in volgorde van energieverbruik worden ingenomen door solventextractie, UF/MF, omgekeerde osmose, electrodialyse en electrolyse (diep uitplaten).

Milieurendement

Deelstroomzuivering heeft meerdere positieve effecten op de milieubelasting door de galvanische sector. Genoemd kunnen worden:

- Een vermindering van de hoeveelheid te storten ONO-slib en daarmee een vermindering van de benodigde stortruimte inclusief nazorg; eventueel ook het risico op secundaire milieubelasting (bodemverontreiniging, transportverliezen/ongevallen en dergelijke);
- Een vermindering van het grondstoffenverbruik door hergebruik van metalen en soms ook intern hergebruik van badvloeistoffen;
- Een mogelijke reductie van de lozingen van milieubezwarende stoffen op het riool.

Het primaire doel van deelstroomzuivering is vermindering van de hoeveelheid te storten (ONO-)slib. Secundair worden ook de kringlopen van metalen in de galvanische industrie verder gesloten.

Uitgaande van gemiddeld circa 4% metaal¹⁾ in nat ONO-slib is met tabel 2 af te leiden dat volledige doorvoering van deelstroomreiniging op de in beschouwing genomen deelstromen een jaarlijkse vermindering kan opleveren van globaal 1700 ton ONO-slib tengevolge van halfconcentraten en globaal 900 ton ONO-slib tengevolge van spoelwaterstromen. Ontvettings-, beits-, en passiveringsbaden zijn hierin niet meegenomen hoewel deze een grote bijdrage leveren aan de totale hoeveelheid. De belangrijkste bijdragen zijn afkomstig uit de clusters verzinken en verchromen (jaarlijks totaal ruim 1000 ton zinkslib en bijna 800 ton chroom-slib), terwijl bij vertinnen en verzilveren slechts geringe besparingen worden bereikt (circa 27 en circa 15 ton slib per jaar).

De reductie op het grondstoffengebruik zal bij zuiveringstechnieken als electrolyse, ionenwisseling en UF/MF voornamelijk beperkt zijn tot terugwinning van metalen (voor dezelfde deelstromen in tabel 2 totaal circa 69 ton metaal uit halfconcentraten en circa 35 ton metaal uit spoelwater). Andere technieken als indampen, omgekeerde osmose en electrodialyse bieden bovendien de mogelijkheid gehele badvloeistoffen terug te voeren.

Daartegenover staat dat deelstroomzuivering in het algemeen meer energie en/of hulpchemicaliën vergt dan eindzuivering in een ONO-installatie, terwijl de veelal aanbevolen voorbehandelingen eveneens reststoffen kunnen opleveren (bijvoorbeeld actieve kool).

Een reductie van de lozingen van milieubezwarende stoffen op het riool is in het bijzonder mogelijk als baden intern worden hergebruikt en/of deelstroomzuivering wordt gecombineerd met een ONO-installatie.

¹⁾ Het gemiddelde gehalte metaal in geregistreerde afvalslibben voor C2-deponie bedraagt 3 tot 5%.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Voor zover de secundaire emissies beperkt zijn (zie hierboven) en de gevormde produkten daadwerkelijk worden hergebruikt bij een galvanisch bedrijf of bij derden, is er sprake van een positief milieurendement, zij het relatief bescheiden in absolute omvang. Naar verwachting kan via de hier beschouwde deelstromen een reductie worden verkregen van maximaal 30% van het totale slibvolume in de galvanische industrie.

Er dient in dit kader te worden opgemerkt dat de onderzochte en hier geëvalueerde deelstromen slechts een deel vormt van alle vrijkomende afval(water)stromen in de galvanische industrie. Het is aanbevelingswaardig enkele van de nog **niet beschouwde deelstromen** aan een nadere studie voor deelstroomzuivering te onderwerpen; in het bijzonder kan daarbij worden gedacht aan beitsbaden, passiverbaden en bepaalde ontvettingsbaden. Deze stromen dragen sterk bij aan het totale volume ONO-slib.

Verder zij erop gewezen dat de onderzochte zuiveringstechnieken primair gericht zijn op de terugwinning van metalen. Er is weinig aandacht gegeven aan de verwijdering van andere milieubelastende stoffen, zoals complexvormers en cyaniden.

Voor het **fluoroboorzuur** zal naar verwachting in de toekomst aan emissie-eisen onderworpen worden, zodat alleen het verwijderen van een metaal/metalen niet voldoende is. Door verdunning met spoelwater zal dit zuur uiteen vallen in het minder schadelijke boorzuur en het sterk etsende en schadelijke fluorwaterstofzuur. Deze laatstgenoemde stof is niet eenvoudig uit water te verwijderen tot beneden circa 20 mg/l.

Gevolgen van intern hergebruik op de procesvoering

In diverse baden vinden anodische en kathodische processen plaats, waarbij er meer metaal bij de anode oplost dan bij de kathode neerslaat (met name bij nikkel-, koper-, zink-, lood/tinbaden). Deze verrijking werd in het verleden teniet gedaan door uitsleep en afvoer van badvloeistof. Wordt in een nieuwe situatie alle uitgesleepte vloeistof na een concentreringsstap (bijvoorbeeld indampen) teruggevoerd, dan raakt het proces uit balans doordat het metaalgehalte in het procesbad steeds hoger wordt. De balans kan worden hersteld door het oplossen van het anodemateriaal af te remmen; dit kan 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.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Indien men in verhoogde mate (half)concentraten gaat terugvoeren in het procesbad, dient in het algemeen empirisch te worden vastgesteld of de produktlaag ook op langere termijn blijft voldoen aan de gestelde kwaliteitseisen. Het zij in dit verband opgemerkt dat er tot nu toe relatief weinig praktijkervaring is met intern hergebruik van deelstromen.

Interne versus externe/centrale behandeling

In paragraaf 4.1 zijn de principiële mogelijkheden tot intern en extern opwerken en/of hergebruik geschetst. In het onderstaande wordt onderscheid gemaakt naar de plaats van verwerken/zuivering (intern of centraal/extern), maar ook naar de plaats van hergebruik (intern of extern).

De meeste galvanische bedrijven wensen geen risico's te nemen bij intern hergebruik van metalen met het oog op mogelijk kwaliteitsverlies. Deelstroomzuivering met intern hergebruik zal daarom in de huidige situatie, i.e. met veelal onvoldoende ontwikkelde of onvoldoende gedemonstreerde zuiveringstechnieken, niet of nauwelijks door bedrijven worden overwogen, tenzij er substantiële besparingen te bereiken zijn.

In het algemeen kan interne zuivering en hergebruik van deelstromen in een galvanisch bedrijf worden belemmerd door de kleinschaligheid van de processen, beperkte know-how, de mogelijke verstoring van galvanische processen (zie hierboven) en meestal het gebrek aan methoden om analyses uit te voeren of op een andere wijze het zuiveringsproces te sturen. Dit speelt vooral een rol bij processen die niet continu gebruikt worden en bij relatief kleine stromen (waaronder praktisch alle halfconcentraten). Verder wordt voor mogelijke belemmeringen verwezen naar paragraaf 6.2.

Voor wat betreft externe of centrale verwerking geldt eveneens het probleem van de kleinschaligheid. Zelfs binnen de gehele bedrijfstak (bij 100% realisatie van deelstroombehandeling) omvatten de meeste deelstromen niet meer dan circa 10 ton metaal per jaar; uitzonderingen zijn zink en chroom (zie tabel 2). Aangezien deze stromen zijn samengesteld uit vele kleine stromen, afkomstig uit tientallen bedrijven en in het algemeen uit verschillende processen, valt te verwachten dat het niet eenvoudig zal zijn de deelstromen op een economisch en organisatorisch aantrekkelijke manier centraal te verwerken.

Gezamenlijke verwerking met andere afvalstromen in bestaande installaties zal waarschijnlijk een beter haalbare optie zijn, maar ook hier geldt dat de inzameling en verwerking van de vele kleine, in samenstelling variërende stromen in principe organisatorische en verwerkingstechnische problemen kan geven. In dit verband kan worden opgemerkt dat reeds diverse ideeën zijn ontwikkeld over gemeenschappelijke of centrale verwerking van metaalhoudende afvalstromen uit uiteenlopende bronnen (onder andere bij RIVM en TNO).

Rechtstreeks hergebruik van deelstroomprodukten of -concentraten door derden is eveneens in veel gevallen problematisch te noemen. Als voorbeeld van de mogelijkheden en problemen bij extern hergebruik of centrale opwerking van zinkhoudende afvalstromen wordt verwezen naar het rapport 'Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib' [6].

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Rechtstreeks extern hergebruik van produkten uit de deelstroomzuivering komt in aanmerking voor een beperkt aantal stromen. Met name betreft dit zinkrijke produkten (> 40% zink) en electrolyseprodukten met gedegen metalen, zoals gewonnen uit koper- en nikkelbaden.

Centrale c.q. externe verwerking is vermoedelijk slechts een reële optie voor zilver-, chromaat- en eventueel lood/tinhoudende stromen. Voor zilver en chroom zijn reeds bij derden verwerkingsfaciliteiten beschikbaar. Voor lood/tinhoudende deelstromen geldt dat intern hergebruik niet mogelijk is. Verder kan centrale verwerking interessant zijn als de voordelen door de economy-of-scale opwegen tegen de nadelen van extra transportbewegingen en organisatorische aspecten. Gezien de eerdere opmerking over de kleine hoeveelheden metaal zal dit in het algemeen niet het geval zijn.

De mogelijkheden en beperkingen van interne en externe verwerking en hergebruik overziend, laat zich de algemene indruk vestigen dat het de voorkeur verdient te streven naar het intern sluiten van processen in de galvanische industrie. Deelstroomzuivering kan daarbij belangrijke mogelijkheden voor realisatie bieden, naast andere benaderingswijzen zoals good house-keeping en standtijdsverlenging van baden.

Extern hergebruik is alleen interessant voor enkele produktstromen, vooral als deze in bestaande processen direct inzetbaar zijn.

Het is in dit verband aanbevelingswaardig een nadere studie uit voeren naar de mogelijkheden van intern en extern hergebruik van verschillende deelstromen, de potentiële milieuverdiensten van deelstroomzuivering, in samenhang met de kosten hiervoor, en de alternatieven voor deelstroomzuivering (good-housekeeping en dergelijke). Hiermee kan een verdere prioritering met betrekking tot de implementatie van deelstroomzuivering worden bereikt.

5.3 Rangvolgorde kansrijke en bewezen technieken

Op basis van de in bijlage 3 en eerdere hoofdstukken gegeven informatie kan per deelstroom een rangorde van kansrijke (en deels bewezen) alternatieven worden gegeven. Deze is in tabel 9 weergegeven.

De verschillende techniek-deelstroomcombinaties zijn in 2 of 3 categorieën gerangschikt. De verschillende categorieën geven niet in absolute zin aan of bepaalde technieken beter zijn dan andere, maar geven een volgorde aan voor overweging van technieken bij een bepaalde cluster van processtromen. Met andere woorden voor een bepaalde deelstroom wordt aanbevolen eerst de toepasbaarheid en implementatie van technieken uit de eerste categorie te overwegen en -bij geen geschikte alternatieven- over te gaan naar technieken uit de tweede categorie. Tenslotte zijn de alternatieven uit de derde categorie te overwegen.

Voor elk bedrijf kunnen de mogelijkheden voor interne opwerking en intern hergebruik anders liggen. De indeling in tabel 9 dient daarom niet als een absolute rangorde te worden gezien die van toepassing is op elke situatie. Bovendien dient te worden opgemerkt dat de zuiveringstechnieken die niet in de tabel zijn genoemd, NIET per definitie ongeschikt zijn. Alternatieven zijn zeker mogelijk en

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

het is denkbaar dat in bepaalde praktijksituaties deze alternatieven voordelen bieden of aantrekkelijker zijn dan de technieken uit tabel 9.

Tabel 9 Rangorde te overwegen methoden voor deelstroomzuivering

Tussen haakjes zijn deelstroomnummers en verbijzonderingen voor wat betreft type procesbaden aangegeven

Categorie	Vernikkelen		Verzinken		Verkoperen	
	Spoelwater (3)		Spoelwater (4)		Spoelwater (5)	
	Intern hergebruik	Extern hergebruik	Intern hergebruik	Extern hergebruik	Intern hergebruik	Extern hergebruik
1	Ionenwisseling ¹⁾ (niet mat-Ni)	Ionenwisseling ¹⁾ (mat-Ni)	Ionenwisseling (niet alkalisch)	Ionenwisseling ¹⁾ (alkalisch)	Ionenwisseling (niet BF ₄ -Cu) UF/MF BF ₄ en zure-Cu)	Ionenwisseling ¹⁾ UF/MF (BF ₄ en zure Cu)
2	UF/MF	Ionenwisseling	UF/MF (niet alkalisch)	Ionenwisseling UF/MF	Omgekeerde Osmose (niet BF ₄ -Cu)	
3		UF/MF				

Categorie	Vernikkelen		Verzinken		Verkoperen	
	Halfconcentraten (13)		Halfconcentraten (14)		Halfconcentraten (15)	
	Intern hergebruik	Extern hergebruik	Intern hergebruik	Extern hergebruik	Intern hergebruik	Extern hergebruik
1	Indampen	Electrolyse	Electrolyse Indampen (zure-Zn)		Electrolyse Indampen (niet BF ₄ -Cu)	Electrolyse Indampen ¹⁾
2	Electrodialyse UF/MF	Indampen ¹⁾	UF/MF (CN-Zn) Solvent- extractie (zure-Zn)	Electrolyse Indampen ¹⁾ (zure-Zn)		
3	Omgekeerde Osmose	Omgekeerde Osmose ¹⁾ Electrodialyse UF/MF	Korrelreactor (zure-Zn)	UF/MF (CN-Zn) Korrelreactor (zure-Zn)		

¹⁾ Na verder opwerking, bijvoorbeeld electrolyse.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Vervolg tabel 9

Categorie	Verchromen		Lood-/tinbaden		Vertinnen	
	Spoelwater (6)		Spoelwater (9)		Spoelwater (10)	
	Intern hergebruik	Extern hergebruik	Intern hergebruik ¹⁾	Extern hergebruik	Intern hergebruik	Extern hergebruik
1	Ionenwisseling	Ionenwisseling		UF/MF	Ionenwisseling	Ionenwisseling UF/MF (niet-stannaat)
2	Omgekeerde Osmose			Omgekeerde Osmose Ionenwisseling	Omgekeerde Osmose UF/MF? (beide stannaat-Sn)	
3		Omgekeerde Osmose	(Ionenwisseling?)		UF/MF (niet-stannaat)	UF/MF (stannaat-Sn)

Categorie	Verchromen		Lood-/tinbaden		Vertinnen	
	(Half)concentraten (16 + 21))		Halfconcentraten (19)		Halfconcentraten (20)	
	Intern hergebruik	Extern hergebruik	Intern hergebruik ¹⁾	Extern hergebruik	Intern hergebruik	Extern hergebruik
1	Indampen Electrodialyse	Indampen Ionenwisseling Electrodialyse		Electrolyse	Electrolyse Indampen	Electrolyse
2	Ionenwisseling			Solvent-extractie ²⁾ Indampen ³⁾		
3				Omgekeerde Osmose ³⁾		Indampen ³⁾

¹⁾ Intern hergebruik is waarschijnlijk niet mogelijk.

²⁾ Separaat Sn en Pb terugwinnen.

³⁾ Na verdere opwerking, bijvoorbeeld electrolyse.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

In tabel 9 is geen informatie opgenomen over spoelwaterstromen van verzilveringsprocessen. Ionenwisseling met externe opwerking lijkt hier het beste alternatief.

De technieken onder de categorie 1 en 2 zijn de meest kansrijke combinaties voor een brede implementatie in de branche. Om een aanzet te geven tot deelstroomzuivering is het aanbevelingswaardig te starten met de technieken uit categorie 1 en waar nodig categorie 2. Bovendien omvatten de beschouwde deelstromen het grootste volume dat op deze wijze relatief eenvoudig kan worden behandeld met het oog op een reststoffen volumereductie.

Samenvattend kan het volgende worden geconcludeerd:

- Voor spoelwaterstromen kan in het algemeen ionenwisseling het meest kansrijk wordt geacht, op de voet gevolgd door technieken op basis van ultrafiltratie/microfiltratie (UF/MF).
- Voor (half)concentraten worden in het algemeen indampen en electrolyse als beste mogelijkheden aangewezen, gevolgd door UF/MF.
- In het algemeen is intern hergebruik te prefereren boven externe afzet of externe/centrale verwerking; uitzonderingen zijn waterstromen van verzilverings- en lood/tinbaden die niet intern kunnen worden hergebruikt.
- Wanneer spaarbaden continu worden behandeld, kan dit van grote invloed zijn op de metalenconcentratie in het navolgende spoelbad, hetgeen weer van invloed kan zijn op de toe te passen zuiveringsmethode.
- Bij toepassing van ionenwisseling op spoelwaterstromen zal dit goed gecombineerd kunnen worden met indampen of electrolyse van de halfconcentraten, omdat het regeneraat van de ionenwisselaar samen met het spaarbad wordt behandeld.
- Bij toepassing van UF/MF kan het spoelwater en het halfconcentraat in 1 installatie worden behandeld, hetgeen aantrekkelijk is met betrekking tot de investeringen.

6 De implementatie van deelstroomzuivering in de galvanische industrie

6.1 Kaderstelling implementatieplan

Bij het voortdurend streven naar verbetering van de procesvoering in de galvanische industrie zal niet alleen verhoging van het economisch rendement en verbetering van de kwaliteit van het produkt veel aandacht krijgen, maar wordt ook het verminderen van de milieubelasting een steeds belangrijker doel. Op de lange termijn moet een volledige integratie van milieuzorg in de bedrijfsvoering tot stand komen. Tevens zal worden gestreefd naar een volledig gesloten systeem met een minimaal gebruik aan grondstoffen en energie.

Bij dit streven vormen de beleidsplannen van de overheden een wezenlijke leidraad. De belangrijkste nationale nota's in dit kader zijn het Nationaal Milieubeleidsplan (NMP, 1989), het Nationaal Milieubeleidsplan-Plus (1990) en de 3^e Nota Waterhuishouding. In trefwoorden kan het overheidsbeleid worden samengevat met:

- Het zoveel mogelijk sluiten van stofkringlopen;
- Minimaliseren grondstoffen-, water en energiegebruik;
- Minimaliseren van de emissies;
- Verlengen levensduur van produkten door betere kwaliteit.

De huidige Wabm zal worden omgezet in Wet Milieubeheer met een intersectoraal karakter. Verschillende vergunningen zullen hierdoor beter op elkaar kunnen worden afgestemd, waardoor realisatie van een consistent milieubeleid c.q. de genoemde milieudoelstellingen beter mogelijk wordt.

Verder is momenteel op Europees niveau overleg gaande met betrekking tot de te stellen bron- en lozingseisen voor galvanische bedrijven, onder andere in de Internationale Rijn Commissie. Voor de galvanische bedrijven betekent dit in het algemeen strengere eisen, met name met betrekking tot de 'stand der techniek'. De voorgestelde maatregelen zijn vooral gericht op vermindering van reststoffen en in mindere mate op de kwaliteit van de afvalwaterstroom. Op de lange termijn wordt een vermindering van de totale slibhoeveelheid van 80% nagestreefd. Eisen met betrekking tot deze doelstelling zullen voorlopig niet worden gesteld¹⁾. Invoering van nieuwe eisen zal in de periode vanaf 1995 plaats moeten vinden. Dan zijn veel van de huidige ONO-installaties afgeschreven. Voor die tijd zullen de WVO-normen worden aangepast.

Bij verminderen van de milieubelasting van de galvano zal op de eerste plaats aandacht worden besteed aan preventieve maatregelen. Hierbij moet vooral worden gedacht aan de diverse maatregelen in de sfeer van good-housekeeping en andere procesgeïntegreerde maatregelen gericht op verminderen van afvalstoffen en/of verbeteren van de kwaliteit van de afvalstoffen. Gebruik van andere chemicaliën, standtijdverlenging van baden en intern hergebruik zijn enige maatregelen die in

¹⁾ Voor kleinere bedrijven (voorlopig bedrijven die vóór zuivering minder dan 200 g/dag lozen) wordt momenteel gediscussieerd over een afwijkende regeling, eventueel op nationaal niveau. Rond juli 1992 wordt hierover definitief beslist.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

dit kader kunnen worden genoemd.
Deelstroomzuivering kan hierbij een belangrijke rol spelen.

Daarnaast kan door middel van deelstroomzuivering de kwaliteit van de reststromen worden verbeterd. Hierdoor kunnen met name de mogelijkheden van extern hergebruik toenemen.

Er kan derhalve worden geconcludeerd dat ook, of juist vooral, in een toekomstige situatie deelstroomzuivering een wezenlijke rol speelt in het realiseren van milieudoelstellingen.

Tenslotte kan worden opgemerkt dat door het Besluit Aanwijzing Chemische Afvalstoffen (BACA) diverse afvalstromen van de galvanische industrie als chemisch afval zijn aangewezen. Teneinde het extern hergebruik van stoffen die hiervoor in aanmerking komen, niet te belemmeren, kan worden overwogen deze stromen op grond van de toekomstige Afvalstoffenwetgeving bij AmvB uit te zonderen van het afvalstoffenbegrip.

6.2 Voorwaarden voor implementatie deelstroomzuivering

Een substantiële penetratie van nieuwe processen en werkwijzen bij kleine en middelgrote bedrijven, in casu de galvanische industrie, is slechts mogelijk indien nagenoeg geheel aan de hieronder beschreven voorwaarden is voldaan. Deze condities gelden in principe voor alle innovatieprocessen, waaronder de introductie en verspreiding van schone(re) technologie [7].

1. Beperkte technische onzekerheden.

Een methode of techniek dient voldoende ontwikkeld te zijn en te zijn gedemonstreerd in specifieke bedrijfsomstandigheden, zodat weinig of geen technische problemen zijn te verwachten bij implementatie in een bedrijf.

2. Innovatiebereidheid.

Er dient een voldoende innovatiebereidheid te zijn bij de bedrijven zelf, en waar nodig ook bij betrokken toeleveranciers en afnemers. Het is hierbij van belang dat de innovatie daadwerkelijk bijdraagt aan een verbetering van het produkt c.q. marktpositie of een vermindering van gesignaleerde problemen bij de produktie (percentage off-spec's, kwaliteit van de arbeid, veiligheid, milieu-emissies, etc.).

3. Vragen en eisen van derden.

Hieronder worden verstaan gerichte vragen en eisen van maatschappelijke groeperingen naar 'milieuvriendelijke' produkten (consumenten, opdrachtgevers) of produktiemethoden (vakbonden/ondernemingsraden) en de milieuregelgeving door overheden. Voor de galvanische industrie zal de milieuregelgeving waarschijnlijk een belangrijker motief voor deelstroomzuivering vormen dan de maatschappelijke vragen, hoewel ook de milieuregelgeving in de huidige situatie (nog) meestal geen directe aanleiding geeft tot deelstroomzuivering.

4. Kennisinfrastructuur.

Het is van groot belang dat er een kennisoverdracht kan plaatsvinden binnen de gehele bedrijfstak. In de praktijk blijken persoonlijke en informele contacten tussen bedrijven daarin een belangrijke rol te spelen. Ook de contacten met

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

toeleveranciers en uitbesteders dienen mogelijkheden te bieden tot kennisuitwisseling en zoekprocessen ('optimalisatie') bij de gebruiker.

5. Economisch aantrekkelijk/acceptabel.

De kosten/batenbalans mag niet ongunstig zijn, terwijl er tevens weinig risico's c.q. onzekerheden mogen zijn verbonden aan de invoering van de schone(re) technologie. Bij dit laatste spelen uiteraard percepties en verwachtingen bij het bedrijf een grote rol.

6. Inpasbaarheid.

Hieronder worden zowel de technische, ruimtelijke als sociaal-organisatorische inpasbaarheid binnen het bedrijf verstaan, eventueel ook bij andere betrokken bedrijven. Deelstroomzuivering gaat in het algemeen gepaard met nieuw te plaatsen apparatuur, die een zekere ruimte, know-how en arbeidsinspanning (bediening, onderhoud) vereist. In bestaande bedrijfsituaties is de beschikbare ruimte soms beperkt; bij een nieuw op te zetten bedrijf of processtraat zijn de mogelijkheden in het algemeen gunstiger.

Daarnaast kan deelstroomzuivering knelpunten bij derden veroorzaken, indien bepaalde stromen of produkten aldaar moeten worden verwerkt of ingezet.

Voor wat betreft de galvanische industrie kan worden verwacht dat in de huidige situatie elk van de genoemde voorwaarden in mindere of meerdere mate belemmerend zal werken voor een branchebrede invoering van deelstroomzuivering en/of monoslibverwerking voor elk van de geselecteerde opties. Hieronder is aangegeven welke maatregelen genomen zouden moeten worden om tot een zo goed en breed mogelijke invoering van deelstroomzuivering te komen.

Ad. 1 Veel opties voor deelstroomzuivering zijn momenteel onvoldoende ontwikkeld en/of onvoldoende in de praktijk gedemonstreerd om direct te kunnen worden toegepast door galvanische bedrijven. Met een aantal van de in tabel 9 genoemde technieken, zoals ionenwisseling, electrolyse en in mindere mate UF/MF en indampen, is echter wel ervaring met zuivering van metalenbevattend afvalwater aanwezig. De technische onzekerheden van deelstroomzuivering hebben in deze gevallen vooral betrekking op specifieke, procesgebonden zaken, zoals:

- Betrouwbare, goed werkende apparatuur. Technische onzekerheden hebben in het verleden vaak belemmerende gewerkt bij de introductie van nieuwe (zuiverings)technieken in de galvanische industrie. Vertaling van de resultaten van één bedrijf naar een ander bedrijf bleek vaak moeilijk, vanwege de invloed van de matrixsamenstelling op het proces. Voor deelstroombehandeling behoeft dit minder sterk het geval te zijn, omdat de zuiveringsmethode in het algemeen minder gevoelig is voor de matrixsamenstelling en de vrijkomende produkten vaak een relatief eenduidige samenstelling hebben.
- Kleinschalige toepassingen. Apparatuur op kleine schaal is vaak niet beschikbaar en moet worden ontwikkeld. Overigens wordt verwacht dat dit voor de meeste technieken in technisch opzicht goed mogelijk is.
- Hergebruik van slibben en concentraten. Er is geen ervaring met (intern) hergebruik van de bij de deelstroomzuivering ontstane afvalstromen. Intern hergebruik moet worden beproefd. De mogelijkheden van extern hergebruik moeten nader worden verkend en waar mogelijk beproefd. Externe verwerking, samen met andere afvalstoffen moet verder worden onderzocht.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Bovengenoemde technische onzekerheden dienen *zoveel mogelijk gelijktijdig* te worden weggenomen door stimulering van ontwikkelingsonderzoek en demonstratieprojecten. Zie ook ad. 6.

- Ad. 2 Het merendeel van de galvanische bedrijven werkt met traditionele methoden en heeft slechts een beperkte bereidheid tot innovatie of proceswijzigingen. In bestaande situaties worden wijzigingen alleen doorgevoerd indien dit wordt geëist of wanneer er duidelijke financiële voordelen zijn. Voor nieuwe situaties is men eerder bereid om in te spelen op toekomstige ontwikkelingen, mits de technische en economische risico's beperkt zijn. De innovatiebereidheid zal groter worden indien ook in de ons omringende landen strengere eisen worden gesteld, waardoor meer geld aan milieu-maatregelen moet worden besteed. Bij veel bedrijven in Nederland bestaat nu de indruk dat door verhoging van de milieukosten de concurrentiepositie ten opzichte van bedrijven in het buitenland verslechterd. De innovatiebereidheid is moeilijk te beïnvloeden. Mogelijk is een beperkt positief effect te verwachten van gerichte voorlichting over de mogelijkheden en voordelen van deelstroomzuivering (zie ook ad. 4).
- Ad. 3 Een belangrijk instrument in handen van de overheid is de milieu-regelgeving. Door middel van onder meer hinderwetten en lozingsverordeningen kunnen krachtige impulsen worden gegeven aan het introduceren van schone(re) technieken, waaronder deelstroomzuivering en monoslibverwerking. De eisen kunnen zodanig worden geformuleerd dat deelstroomzuivering waar mogelijk moet worden ingevoerd. In voorkomende gevallen kunnen zelfs technieken of methoden worden voorgeschreven. Belangrijk is de regelgeving bij derden voor de opwerking van monoslibben (en/of deelstromen) hierop af te stemmen. De geproduceerde monostromen zouden onder bepaalde voorwaarden niet meer als chemisch afval, maar als grondstof moeten kunnen worden afgevoerd. De vraag naar 'schone producten' door opdrachtgevers/consumenten is binnen Nederland inmiddels een vrijwel autonoom proces geworden; desalniettemin kan gerichte voorlichting aan de brede groep van opdrachtgevers en/of het instellen van een milieukeurmerk vermoedelijk een positieve bijdrage geven aan de vraag naar de 'schone' productieprocessen.
- Ad. 4 De kennisinfrastructuur zal geleidelijk moeten worden opgebouwd. Zowel in de branche als bij de toeleveranciers van apparatuur en hulpstoffen én eventuele afnemers van monostromen dient de juiste know-how en voldoende ervaring te worden verzameld. Kennis zal onder meer in de praktijk moeten worden verzameld. In voorkomende gevallen zal bij bedrijven gemeten moeten worden. Bij een aantal bedrijven wordt al op beperkte schaal deelstroomzuivering toegepast (onder andere electrolyse van spaarbaden, aparte zuivering van spoel- en spaarbad van één type oppervlaktebehandeling), maar er is weinig bekend over de specifieke kosten. In het buitenland is volgens de literatuur meer ervaring met nieuwe zuiveringstechnieken. Het is zinvol ook praktijkgegevens uit het buitenland te verzamelen en te gebruiken. Binnen de **branche** kan de Stichting VOM een initiërende rol spelen bij het verspreiden van kennis door middel van het opzetten van een databank, verzorgen van voorlichting, individuele advisering etc.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

De **afnemers** van monostromen/slibben vormen in beginsel een brede groep. Informatie over potentiële afnemers, de door hen geëiste specificaties en de (gegarandeerde) kwaliteit van de aangeboden stroom is dan onontbeerlijk.

Voor wat betreft de **toeleveranciers** van de galvanische bedrijven dient onderscheid te worden gemaakt tussen leveranciers van apparatuur en leveranciers van hulpstoffen. De eerste groep zal vermoedelijk op eigen kracht de benodigde informatie en know-how kunnen verzamelen, mits de betreffende techniek reeds voldoende ontwikkeld is (zie ad. 1). Deelstroomzuivering kan belangrijke gevolgen hebben voor leveranciers van hulpstoffen/grondstoffen. Naast een afnemende omzet in kwantiteit kunnen zich problemen voordoen met aanpassingen in de receptuur van baden (eigendomsrechten) om bepaalde zuiveringsmethoden op deelstromen te kunnen toepassen.

Er dient dan ook veel werk op de bovengenoemde terreinen verzet te worden, waarbij overheid en branche-organisaties een voortrekkersrol kunnen spelen.

- Ad. 5 In de huidige situatie zal deelstroomzuivering vaak duurder zijn dan eindzuivering. De netto kosten kunnen gunstig worden beïnvloed door hogere grondstofprijzen, hogere zuiveringslasten en toenemende kosten van afvoer van slib. Daarnaast zal de prijs van nieuw te ontwikkelen kleinschalige apparatuur aantrekkelijker worden wanneer deze in grotere aantallen wordt toegepast. Dit kan worden bereikt door bij de introductie van deelstroomzuivering het aantal technieken zoveel mogelijk te beperken. Economische risico's kunnen worden verminderd door de techniek voldoende te demonstreren in diverse toepassingssituaties (zie ad. 1). Indien de overheid de ontwikkeling en demonstratie van deelstroomzuivering voldoende financieel ondersteund, zullen de eerste reguliere gebruikers van bepaalde zuiveringstechnieken niet worden geconfronteerd met relatief hoge aanschafkosten tengevolge van de eerdere ontwikkeling en demonstratie. De kosten verbonden aan deelstroomzuivering zijn in het kader van deze studie nauwelijks belicht, maar vormen uiteraard in de praktijk een belangrijk argument om een bepaalde deelstroomzuivering wel of niet in te voeren (tenzij de milieuregelgeving de bedrijven hiertoe dwingt). Opgemerkt zij dat in veel gevallen de baten van deelstroomzuivering niet zullen opwegen tegen het te nemen risico op ontstaan van problemen bij het feitelijke galvaniseerproces. Een nadere studie hiernaar, bij voorkeur binnen de gehele bedrijfskolom, is daarom wenselijk.
- De perceptie en verwachtingen van bedrijven over een nieuwe technologie kunnen gunstig worden beïnvloed indien deskundige en onafhankelijke instanties de betreffende techniek hebben onderzocht op onder meer de praktische inzetbaarheid.

- Ad. 6 De inpasbaarheid is een vereiste. De in hoofdstuk 5 geselecteerde zuiveringstechnieken zijn in een aantal gevallen niet rechtstreeks toepasbaar op alle mogelijke halfconcentraten en spoelwaterstromen. Dit betekent dat galvanische bedrijven in een aantal gevallen hun receptuur zouden moeten veranderen en/of een andere produktkwaliteit moeten gaan leveren. In hoeverre dit mogelijk en acceptabel is, is niet duidelijk; zie ook hoofdstuk 4 en 5.

Deelstroombehandeling vraagt ruimte en tijd van hiertoe opgeleide mede-

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

werkers. Bij de techniekontwikkeling zou veel aandacht moeten worden geschonken aan ruimteminimalisatie en bedieningsgemak, om een zo groot mogelijke inzetbaarheid van de techniek te verwerven (zie ook ad. 1). Het vereiste kennisniveau moet bij medewerkers aanwezig zijn om correct met nieuwe technieken te kunnen omgaan. Soms is bijscholing of het aantrekken van een nieuwe medewerker noodzakelijk.

Het vermengen van stromen moet worden voorkomen, met name met het oog op hergebruik van de geconcentreerde deelstromen. Door te zorgen voor een betrokkenheid van de werknemers met betrekking tot deze aspecten, ondermeer door het geven van bepaalde verantwoordelijkheden, kan dit worden gestimuleerd.

Voor extern hergebruik zal soms een verzamelstructuur moeten worden opgezet die past binnen de huidige structuur van afvalverwerking, zowel qua organisatie als met betrekking tot de wettelijke eisen (zie ook ad. 3).

Voor wat betreft de kennisopbouw in dit kader wordt verwezen naar het vermelde onder ad. 4.

De conclusie uit het voorafgaande is dat de invoering van deelstroomzuivering in de galvanische industrie een actieve participatie en positieve houding van verschillende partijen vereist. De volgende paragraaf gaat hierop in.

6.3 Rol betrokken partijen

Het invoeren van deelstroomzuivering in de galvanische industrie vereist de betrokkenheid van verschillende partijen:

- Overheden;
- Bedrijven met galvanische activiteiten (tezamen met brancheverenigingen);
- Opdrachtgevers/gebruikers gegalvaniseerde producten;
- Leveranciers apparatuur ten behoeve van deelstroomzuivering;
- Leveranciers chemicaliën ten behoeve van galvanische industrie;
- Afnemers van eventuele monoslitten/deelstromen;
- Kennisleveranciers (ingenieurbureau's, onderzoekorganisaties).

De rol van deze partijen in het implementatieproces loopt uiteen, terwijl anderzijds niet alle partijen bij een bepaalde deelstroom/techniek combinatie betrokken hoeven te zijn. Hieronder wordt de mogelijke rol van elk van deze partijen kort beschreven, waarbij in acht moet worden genomen dat de verschillende te ont-plooien activiteiten in het algemeen sterk samenhangen. Er zal dientengevolge intensief overleg moeten zijn tussen de partijen, zodat de acties, onder meer qua draagwijdte en tijdspad, goed onderling kunnen worden afgestemd.

In het bijzonder geldt dit voor situaties waar extern hergebruik van een deelstroom/monoslib is voorzien. De inpasbaarheid van deze stromen in het proces van de afnemer en de garanties over de kwaliteit van de stromen zijn immers van essentieel belang voor het welslagen van de betreffende deelstroomzuivering.

In relatie hiermee is het van groot belang te beseffen dat deelstroomzuivering tot een situatie kan leiden dat (kleine) loongalvaniseerbedrijven niet meer alle typen van oppervlaktebehandeling kunnen uitvoeren, omdat dit onrendabele investeringen in deelstroombehandelingsmethoden zou vergen. Binnen de galvanische bedrijven zal derhalve een heroriëntatie op de markt nodig zijn; vermoedelijk is dan een gedeeltelijke sanering van de bedrijfstak onontkoombaar.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Tot slot wordt erop gewezen dat een deel van de genoemde partijen gehuisvest is in het buitenland. Met name geldt dit voor sommige opdrachtgevers, afnemers van deelstromen/monoslibben en sommige apparatenbouwers. Dit kan de invoering van deelstroomzuivering op bepaalde punten compliceren.

A. Overheden

De overheid kan in het gehele implementatieproces een belangrijke rol spelen op het gebied van initiatie, coördinatie, bemiddeling, voorlichting, (start)financiering en regelgeving. Zowel centrale overheden (VROM, V&W, EZ) als lokale overheden (Gemeenten/Provincies, Waterkwaliteitsbeheerders, Milieu-inspecties) zullen op enig moment betrokken raken. Goede overlegstructuren zijn daarbij noodzakelijk.

B. Bedrijven met galvanische activiteiten (tezamen met brancheverenigingen)

In de eerste plaats kunnen galvanische bedrijven door een attitudeverandering een belangrijke push geven aan de introductie van deelstroomzuivering. Deze attitude is momenteel echter bij kleine en middelgrote bedrijven te kenschetsen als afwachtend, vooral wanneer het gaat om zaken die buiten de kernactiviteit van het bedrijf liggen (i.e. galvaniseren). Brancheverenigingen kunnen een stimulerende rol vervullen in een algemene attitudeverandering; daarbij kan tevens een relatie worden gelegd tot de introductie van milieuzorgsystemen.

Verder dient in de praktijk voldoende geëxperimenteerd te kunnen worden om tot optimale systemen van deelstroomzuivering te komen.

Tenslotte kan de branche pogen te komen tot (milieu)keurmerken, zodat voor derden duidelijk wordt dat zowel de produkten als de produktiemethoden aan bepaalde (milieuhygiënische) criteria voldoen. Ook voor de geproduceerde monoslibben kan een kwaliteitskeurmerk worden overwogen.

C. Opdrachtgevers/gebruikers gegalvaniseerde produkten

Deze zullen in enkele gevallen van intern hergebruik van deelstromen/monoslibben vermoedelijk met een iets lagere kwaliteit of -meer algemeen- een hogere prijs van de oppervlaktebehandeling worden geconfronteerd dan momenteel gebruikelijk (bij welke behandelingen en de mate ervan is nog niet duidelijk). Dit betekent soms een gedwongen heroverweging van de opdrachtgever/gebruiker ten aanzien van te eisen specificaties. Men kan ook uitwijken naar het buitenland of naar andere oppervlaktebeschermingsmethoden (bijvoorbeeld verf). Aangezien deze groep van bedrijven zeer inhomogeen is, is het vooralsnog moeilijk een vast omlijnde rol in het implementatieproces te beschrijven. Mogelijk kunnen enkele representatieve bedrijven worden betrokken in een onderzoek naar de relatie tussen aard en kwaliteit van de oppervlaktebescherming en de levensduurverwachtingen van produkten (vergelijk NMP+) en om de gevolgen voor de markt te indiceren van bepaalde wijzigingen bij de galvanische industrie.

D. Apparatenbouwers en -leveranciers

Een belangrijke taak voor apparatenbouwers en -leveranciers is het ontwikkelen en op de markt brengen van adequate apparatuur voor de behandeling van specifieke deelstromen. Eisen zijn onder meer juiste schaalgrootte, robuustheid, eenvoudige bediening/onderhoud, compactheid en lage kosten. Verder zullen zij moeten zorgen voor een voldoende basiskennis en de verspreiding

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

ervan, zodat binnen de bedrijfskolom vertrouwen in deelstroomzuivering ontstaat.

E. Chemicaliënleveranciers ten behoeve van galvanische industrie

Deelstroomzuivering kan belangrijke consequenties hebben voor chemicaliënleveranciers in verband met de eisen die bepaalde technieken stellen aan de badsamenstelling. Afgezien van eventuele problemen in de eigendomsrechtelijke sfeer (octrooien), zullen leveranciers soms de samenstelling van hun producten moeten aanpassen zonder dat dit afbreuk doet aan de kwaliteit van de galvanische baden. Ook zullen in enkele gevallen speciale additieven ontwikkeld moeten worden die baden op de juiste samenstelling kunnen houden. Er zal waar nodig onderzoek nodig zijn in overleg c.q. nauwe samenwerking met galvanische bedrijven en apparatenbouwers (zie ook G).

F. Afnemers van monoslibben/deelstromen

Indien een bepaalde deelstroom c.q. monoslib extern moet worden verwerkt of hergebruikt, zal de betrokken afnemer in de eerste plaats vertrouwen moeten hebben in de kwaliteit van de aangevoerde stoffen en vaak ook de continuïteit van de aanvoer. Een instantie tussen producent (galvanisch bedrijf) en afnemer(s) zou hierin een bemiddelende rol kunnen spelen. De financiële marges zijn in het algemeen te klein om het voordeel van een geringer grondstoffenverbruik als doorslaggevend argument voor hergebruik te kunnen gebruiken (het gaat meestal om enkele tienduizenden guldens aan grondstoffen/metalen per deelstroom per jaar). Het ontwikkelen van nieuwe of het aanpassen van bestaande processen bij afnemers is daarom weinig kansrijk, hoewel hier uiteraard dezelfde voorwaarden voor implementatie gelden als in paragraaf 6.2 is beschreven. De beste mogelijkheden zijn weggelegd voor het inzetten van producten in bestaande verwerkingsprocessen (cf. een marktconform produkt).

G. Kennisleveranciers

Kennisleveranciers zijn ruwweg onder te delen in ingenieurbureau's en onderzoekorganisaties. De eerstgenoemden hebben als kernactiviteit het ontwerpen van systemen en processen, zodat deze groep in een implementatieplan een uitvoerende rol zal spelen. Gerichte voorlichting en kennisoverdracht is van groot belang om tot de keuze van de juiste systemen bij een bepaald galvanische bedrijf te komen.

Onderzoekorganisaties kunnen uiteenlopende onderzoekstaken vervullen, zoals het ontwikkelen en demonstreren van behandelingstechnieken, het bestuderen van secundaire effecten van deelstroomzuivering en het als onafhankelijke instantie vergelijken van alternatieven. Onderzoekinstellingen zullen naar verwachting een belangrijke rol spelen in de aanloopfase naar implementatie.

6.4 Stappenplan implementatie

In het kader van deze studie is niet mogelijk en niet zinvol alle noodzakelijke maatregelen en stappen voor implementatie van deelstroomzuivering in detail uit te werken. Hiervoor zal vooraf overleg met de betrokken partijen noodzakelijk zijn.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Om te voorkomen dat de complexe samenhang tussen de onderwerpen uit de voorgaande paragrafen op zichzelf belemmerend gaat werken op de tot standkoming van deelstroomzuivering in de galvanische industrie, wordt voorgesteld om acties te ontplooiën langs de volgende lijnen. Daarbij wordt in eerste instantie gestreefd naar het opheffen van de technische belemmeringen van de werkelijk kansrijke zuiveringsmethoden, waarna de overige belemmeringen stap voor stap opgeheven kunnen worden.

1. Nadere verkenning van de meest kansrijke toepassingen

Voor de meest kansrijke deelstroom-techniekcombinaties dient te worden nagegaan of er nog andere goede mogelijkheden zijn tot substantiële reststofvermindering, bijvoorbeeld door good-housekeeping of spaarspoelingen. Bepaal of schat de omvang van de milieuverdiensten van een bepaalde methode, in samenhang met de daaraan verbonden baten en kosten, zowel bij betrokkenen als op (inter)nationaal niveau. Stel ook de mogelijkheden van afzet en hergebruik zoveel mogelijk nader vast. Voor één deelstroom is dit in het kader van een parallel aan onderhavig onderzoek uitgevoerde studie reeds voor een groot deel uitgevoerd. Het betreft hier het slib en de concentraten na behandeling van spoelwater na het verzinken [6].

Dit relatief beperkte voorwerk is van belang voor de verdere prioritering van te nemen stappen en selectie van onderwerpen voor onderdeel 2.

2. Techniekontwikkeling en -demonstratie

- a. Onderzoek en demonstratie van de onder 1 geselecteerde technieken die momenteel voldoende ontwikkeld mogen worden beschouwd en die primair gericht zijn op intern hergebruik. De demonstratie laten volgen door een technisch-economische evaluatie van het gehele galvanische proces en een beschouwing over de gevolgen voor de branche.
- b. Ontwikkeling van de andere, niet onder a vallende technieken voor deelstroomzuivering, in samenhang met enkele kansrijke routen voor hergebruik. Het onderzoek dient ook een technisch-economische evaluatie en een eerste beschouwing over de gevolgen voor de branche en eventuele derden, waaronder de afnemers van monoslibben te omvatten. Dit onderdeel behoeft echter niet te worden afgerond om met stap 3, de implementatie, te kunnen starten.

3. Implementatie

De feitelijke implementatie kan worden gestart door in overleg te treden met betrokkenen (cf. doelgroepenoverleg) en programma's te initiëren met betrekking tot kennisoverdracht. Daarnaast kan een relatieve snelle introductie van 'beschikbare' technieken voor deelstroomzuivering worden afgedwongen door maatregelen in de vergunningstechnische sfeer, in combinatie met de start van benodigde inzamelstructuren voor monoslibben/monostromen en eventuele subsidies.

6.5 Résumé

Het op grote schaal implementeren van deelstroomzuivering in de galvanische industrie is afhankelijk van vele factoren die voor een groot deel door de overheid zijn te sturen of (mede) zijn te beïnvloeden. Het verdient dan ook aanbeveling te streven naar gecoördineerde acties langs een goed gedefinieerd tijdpad. Daarbij kan het doelgroepenoverleg een goed middel vormen. Voor de overheid dient het accent te liggen op techniekontwikkeling en -demonstratie, milieuregelgeving, overleg tussen betrokken partijen, voorlichting en zonodig het aanwenden van financiële instrumenten.

Tevens zullen waar nodig (milieu)keurmerken en inzamelstructuren moeten worden gecreëerd. In dit kader kan worden overwogen in de toekomst bepaalde deelstromen c.q. monoslibben met goede (externe) hergebruiksmogelijkheden uit te zonderen als afvalstof (cf. toekomstige Afvalstoffenwetgeving).

Het verdient echter aanbeveling allereerst nadere informatie te verzamelen met betrekking tot de inzetbaarheid en de feitelijke milieuverdiensten van bepaalde zuiveringsmethoden, in samenhang met de daaraan verbonden kosten en baten in verschillende bedrijfssituaties. Dit is mede van belang om voor een gedetailleerd ontwikkelings- en implementatieplan prioriteiten en bijzondere knelpunten te kunnen vaststellen.

In tabel 10 wordt een overzicht gepresenteerd van de belangrijkste technische en niet-technische belemmeringen.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

*Tabel 10 Overzicht technische en niet-technische belemmeringen van invoering van
 deelstroomzuivering*

A. Technische belemmeringen

- Onzekerheid met betrekking tot de werking van bepaalde technieken voor deelstroomzuivering in de praktijk.
- Ontbreken van informatie over badsamenstellingen en het effect van bepaalde technieken hierop en de uiteindelijke kwaliteit van het galvanisch produkt.
- Niet beschikbaar zijn van kleinschalige apparatuur toegesneden op de deelstromen in de galvanische industrie.
- Onzekerheid met betrekking tot de technische mogelijkheden van (intern) hergebruik of verwerking van de concentraten en slibben afkomstig van de deelstroomzuivering.

B. Niet technische belemmeringen

- Beperkte subsidiemogelijkheden voor beproeving in de praktijk van bekende, maar niet ingevoerde technieken.
- Ontbreken van wettelijke voorschriften, ook in EG-verband.
- Relatief hoge kosten. De kleine schaal zowel met betrekking tot de deelstroomzuivering bij de kleine bedrijven als bij de externe verwerking of het externe hergebruik maakt de economische haalbaarheid minder aantrekkelijk. Het ontbreekt zowel de galvanische bedrijven als de leveranciers aan financiële prikkels.
- Ontbreken van goede gegevens over kosten.
Kennisuitwisseling, met name met betrekking tot praktijkervaring vindt niet voldoende plaats.
- Ontbreken van een kennisinfrastructuur.
- Niet aanwezig zijn van een inzamelstructuur voor geconcentreerde monostromen.
- Ontbreken van afzetmogelijkheden van monostromen op korte termijn.
- Kwaliteitsgaranties met betrekking tot de samenstelling en hoeveelheden van extern te hergebruiken/verwerken slibben en concentraten.

7 Conclusies en aanbevelingen

Conclusies

- Deelstroomzuivering is technisch mogelijk voor een relatief groot aantal stromen uit galvanische processen. Er zijn in beginsel meerdere technieken voor deelstroomzuivering geschikt, maar concrete ervaring is slechts zelden beschikbaar.
- De spoelwaterstromen en halfconcentraten waarvoor deelstroomzuivering het meest kansrijk worden geacht, zijn afkomstig uit 6 clusters van metaalbedekkende bewerkingen:
 - Vernikkelen;
 - Verzinken;
 - Verkoperen;
 - Verchromen;
 - Vertinnen;
 - Lood/tinbaden.
- De hoeveelheid te storten galvanoslib kan bij volledige implementatie van deelstroomzuivering op de beschouwde stromen met maximaal 25 - 30% worden gereduceerd.
- Een groot deel van het huidige slibvolume wordt gevormd door de afvalstromen van de voor- en nabehandelingen, zoals ontvetten, beitsen en passiveren (circa 70% van het totale volume). Dit zijn stromen die door hun heterogene samenstelling in het kader van dit onderzoek als weinig kansrijk zijn beoordeeld voor het realiseren van een eenvoudige zuivering en/of hergebruik van metalen.
- Voor de zuivering van de afzonderlijke spoelwaterstromen gaat de voorkeur in het algemeen uit naar ionenwisseling. Een goed alternatief is ultrafiltratie/microfiltratie (UF/MF).
- Voor de zuivering van halfconcentraten komen met name electrolyse, indampen en UF/MF in aanmerking, waarbij electrolyse veelal de voorkeur zal hebben. In enkele gevallen zijn andere technieken te overwegen, zoals omgekeerde osmose, electrodialyse, solventextractie of de korrelreactor.
- Intern of extern hergebruik van de vrijkomende concentraten c.q. producten van deelstroomzuivering is in principe mogelijk. Aangezien de samenstelling van de vrijkomende producten per bedrijf kan variëren dient per geval te worden vastgesteld of de betreffende stroom aan de door de gebruiker gestelde criteria voldoet. In voorkomende gevallen kan een zoekproces worden uitgevoerd naar een geschikte zuiveringsmethode, een eventueel noodzakelijke opwerking en een 'passende' gebruiker van het produkt.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

- Gezien de geringe volumina van de meeste deelstromen zal intern hergebruik eenvoudiger te realiseren zijn dan extern hergebruik. Extern hergebruik of centrale opwerking vergt veel maatregelen op het gebied van inzameling en kwaliteitsborging en is daarom vermoedelijk alleen interessant voor de relatief grote deelstromen (zink- en nikkelbaden) en voor stromen met bestaande afvoermogelijkheden (zilver- en chromaatconcentraten).
- De mogelijkheden voor intern hergebruik van de vloeistoffen zijn na zuivering met omgekeerde osmose en electrodialyse het grootst. In principe dienen zich ook goede mogelijkheden aan voor indampen en bij (volledige) ionenwisseling. Hergebruik van vloeistoffen in spaarbaden is minder kritisch dan in spoelbaden.
- Er zijn diverse technische en niet-technische belemmeringen te benoemen die een branche-brede implementatie van deelstroomzuivering in de weg staan. Enkele belangrijke belemmeringen zijn:
 - Technische onzekerheden met betrekking tot de goede en probleemloze werking van de techniek;
 - Onzekerheden met betrekking tot de badkwaliteit bij intern hergebruik van de metalen;
 - Onzekerheden over de technische en economische mogelijkheden van extern hergebruik of een eventuele centrale verwerking van slibben en concentraten; daarnaast ontbreekt meestal een geschikte inzamelstructuur;
 - Ontbreken van op het doel toegesneden apparatuur (soms zijn er nog geen kleinschalige apparaten);
 - De vaak relatief hoge kosten;
 - Ontbreken van een kennisinfrastructuur.

Aanbevelingen

Om tot invoering van deelstroomzuivering in de galvanische industrie te komen, is een stappenplan voorgesteld (zie 6.4). Hieronder zijn voor een aantal kansrijke technieken de belangrijkste punten van onderzoek gegeven, die kunnen bijdragen aan een betere en snellere acceptatie en implementatie van deelstroomzuivering.

De aanbevolen aanpak in het stappenplan is om eerst het relatieve belang van geselecteerde techniek-deelstroomcombinaties te bepalen via een korte studie naar verwachte kosten, hergebruiksmogelijkheden, feitelijk milieurendement en eventuele alternatieve benaderingswijzen (bijvoorbeeld good-housekeeping). Daarna kunnen door middel van onderzoek en demonstraties de meest zinvolle alternatieven van deelstroomzuivering qua technische uitvoerbaarheid worden bestudeerd en geoptimaliseerd (i.e. wegnemen van onzekerheden en knelpunten), waarna tenslotte in overleg met betrokken partijen een plan voor implementatie kan worden opgesteld.

Gezien de resultaten van het onderzoek naar zinkhoudende stromen [6] en de hoeveelheid zink hierin kan nu reeds worden geconcludeerd dat deelstroomzuivering op deze stromen interessant genoeg is voor demonstratie op korte termijn.

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

De belangrijkste (technische) onderzoekaspecten voor ‘ontwikkeling en demonstratie’ zijn:

1. Praktijkbeproeving en waar nodig ontwikkeling van eenvoudig te bedienen en goedkope apparatuur voor ‘operationele’ technieken, zoals indampen, ionenwisseling, electrolyse en UF/MF; de apparaten dienen bij voorkeur op meerdere typen deelstromen te kunnen worden ingezet.
2. Waar nodig en mogelijk badsamenstellingen aanpassen om zuivering en/of intern hergebruik mogelijk te maken of te verbeteren (bijvoorbeeld door fluorideverbindingen te vermijden).
3. Effect van intern hergebruik op de kwaliteit van het galvanisch produkt vaststellen.
4. Het vinden van een vanuit praktisch en milieuhygiënische oogpunt optimale verhouding tussen (de mate van) deelstroomzuivering en de eventuele eindzuivering met een ONO-installatie.
5. De mogelijkheden vaststellen voor gezamenlijk verwerken van concentraten en andere produkten uit de deelstroomzuivering, eventueel in combinatie met andere metaalhoudende stromen uit andere bedrijfstakken.
6. Verzamelen van gegevens ten behoeve van kostenevaluaties.

Voor andere technieken dan onder punt 1 genoemd geldt dat deze met de huidige stand der techniek niet als ‘operationeel’ voor de galvanische industrie kunnen worden aangemerkt. Door hun potenties, zoals een hoog milieurendement, lijkt echter verder onderzoek hiernaar gerechtvaardigd. Het betreft dan vooral methoden waarmee een grote selectiviteit kan worden verkregen óf die als ‘absoluutreiniger’ kunnen fungeren; belangrijke voorbeelden hiervan zijn selectieve ionenwisselaars (voor verschillende pH-ranges), solvent extractie, electrodialyse (stabiele en goedkope membranen) en eventueel omgekeerde osmose. Deze methoden zullen vermoedelijk pas op de lange termijn interessant kunnen worden voor de galvanische industrie.

De in dit rapport beschreven opties van deelstroomzuivering hebben alle betrekking op een deel van de metaalbevattende afval(water)stromen.

Een tweetal clusters van afvalstromen waarvoor dit niet het geval is, maar die vanwege hun relatief grote volume en de grote metaalvracht aanmerkelijk bijdragen aan het totale volume galvanoslib, zijn de afvalwaterstromen van de voor- en nabehandeling (in het bijzonder beitsbaden en passieveerbaden).

Het is zeer aan te bevelen de mogelijkheden voor preventie en/of zuivering ook voor deze stromen gericht te onderzoeken.

Daarbij kan de aandacht onder meer uitgaan naar het voorkómen of verwijderen van de vaak aanzienlijke hoeveelheden ijzer, kalk en water in het af te voeren en te storten slib.

8 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. Joziassé 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] J.W. Assink et al,
“Verwerking en hergebruik van concentraatstromen vrijkomend bij deelstroomzuivering in de galvanische industrie”,
Werkrapport, december 1991, IMET-TNO (rapportnr. 91- 449)
- [5] T. van der Klis,
“Vademecum Oppervlaktetechnieken metalen”, 5^e uitgave,
VOM, Bilthoven (1989)
- [6] W.G.J.M van Tongeren,
“Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib”,
november 1991, IMET-TNO (rapportnr. 91-418)
- [7] J.M. Cramer, J.W. Schot,
“Problemen rond innovatie en diffusie van milieutechnologie”,
RMND-publicatie nr. 44, 1990
- [8] The promotion and diffusion of clean technologies in the metal plating industry in the Netherlands,
Ecotec, Birmingham, april 1986

9 Lijst van afkortingen en begrippen

Ag	Zilver
Alk.	Aanduiding voor alkalische procesbaden
BF ₄	Aanduiding voor fluoroboraatbaden
CN	Cyanide; vormt vaak relatief stabiele verbindingen met metaalionen
Cr	Chroom; eventueel te onderscheiden naar driewaardig (Cr(III)) en zeswaardig chroom c.q. chromaat (Cr(VI)).
Cu	Koper
°D	Graden Duitse hardheid
Deelstroom	Een aantal waterige afvalstromen van galvanisch activiteiten die op basis van de hoofdverontreiniging en het concentratieniveau zijn samengebracht in een cluster; genummerd van 1 tot 21
Elktly	Electrolyse
Elktdi	Electrodialyse, ook wel ED
IMET-TNO	Instituut voor Milieu- en Energietechnologie TNO, gevestigd te Apeldoorn
Indmp	Verdampen/indampen
Ionenw.	Ionenwisseling; kan zowel kation- als anionwisseling omvatten
Korrel.	Korrelreactor of crystalactor; op een gefluidiseerd bed van kiemmateriaal precipiteren de metalen, gewoonlijk als carbonaatverbinding
Ni	Nikkel
ONO	Ontgiftig, Neutralisatie en Ontwatering; vrijwel elk galvanische bedrijf beschikt over een ONO-installatie voor de zuivering van afvalwater
OmgOsm	Omgekeerde Osmose
ONO-slib	Metaalhoudend slib, vrijkomend uit een ONO-installatie
Pb	Lood
pH	Zuurgraad
Precip.	Precipitatie, gewoonlijk uit te voeren met hydroxide zoals natronloog

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
RIZA	Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterzuivering
R.O.	Reversed Osmosis (identiek aan Omgekeerde Osmose)
Slvtr.	Solvent Extractie; de metalen worden uit het water geëxtraheerd met een niet met water mengbare vloeistof.
Sn	Tin, eventueel te onderscheiden naar tweewaardig tin (Sn(II)) en vierwaardig tin c.q. stannaat (Sn(IV))
SO ₄	Aanduiding voor sulfaatgebaseerde procesbaden; ook zwavelzure en sulfonaatbaden
UF/MF	Ultrafiltratie/microfiltratie
VOM	Vereniging voor Oppervlaktetechnieken van Materialen, gevestigd te Bilthoven
VROM	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
WVO	Wet Verontreiniging Oppervlaktewater
Zn	Zink

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

10 Verantwoording

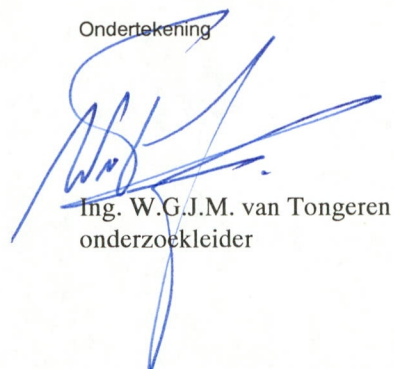
Naam en adres van de opdrachtgever
Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer,
Directie Afvalstoffen

Namen en functies van de medewerkers
Ir. J.W. Assink
Ing. W.G.J.M. van Tongeren, onderzoekleider
Ir. C.L. van Deelen, werkgroep leider
G.J. de Vlieger, VOM
J.W. du Mortier, VOM

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

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

Ondertekening



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

Goedgekeurd door



Ing. H.J. van Veen
werkgroep leider

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Bijlage 1 Overzicht van de hoofdtypen galvanische processen en procesclusters

Procescluster	Proces (hoofdtypen)	Substantiële afvalstromen ¹⁾		
		conc	hfc	spw.
1. Voorbehandeling	Diversen (bv. ontvetten, beitsen, zuurdip)	(*)	(*)	*
2. Vernikkelen	Matvernikkelen			*
	Glansvernikkelen			*
	Trommelvernikkelen		*	*
	Sulfamaatvernikkelen		*	*
	Nikkelstrike			
	Stroomloos vernikkelen	*	*	*
3. Verzinken	Alkalisch verzinken		*	*
	Cyanidisch verzinken		*	*
	Zuur verzinken		*	*
	Sulfaatverzinken		*	*
4. Verkoperen	Zuur verkoperen		*	*
	Pyrofosfaat verkoperen			*
	Cyanidisch verkoperen			*
	Fluoroboraat verkoperen		*	*
	Koperstrike		*	*
	Stroomloos verkoperen	*		*
5. Verchromen	Sierverchromen	*	*	*
	Hardverchromen	*		*
6. Nabehandeling	Diverse passiverprocessen, zoals blauw en geel passiveren	*		*
7. Vergulden	Cyanidisch vergulden			*
	Zuur vergulden			*
	Trommelvergulden			*
8. Verzilveren	Cyanidisch verzilveren			*
	Zilverstrike			
9. Lood/tinprocessen	Fluoroboraat baden		*	*
10. Vertinnen	Fluoroboraat vertinnen		*	*
	Sulfonaat vertinnen		*	*
	Stannaat vertinnen			*

¹⁾ Bij vermelding van een ster (*) onder de kolommen conc (concentraat), hfc (halfconcentraat) en spw (spoelwater) is er in het algemeen sprake van een waterige afvalstroom in de betreffende categorie. Zonder deze vermelding komt er geen, althans geen substantiële hoeveelheid afvalwater/reststof vrij.

**Bijlage 2 Overzicht van techniek-deelstroomcombinaties
die als kansrijk zijn beoordeeld op de workshop
[3]**

Deelstroom	Geschatte totale omvang (*1000 m ³ /a)	Technieken
Spoelwater		
3. Spoelwater vernikkelen		
Matvernikkelen	20	Ionenwisseling
Glansvernikkelen	150	Omgek. osmose
Trommelvernikkelen	21	UF/MF
Sulfamaatvernikkelen	9	
4. Spoelwater verzinken		
Alkalisch verzinken	82	Ionenwisseling
Cyanidisch verzinken	170	(Omgek. osmose)
Zuur verzinken	144	UF/MF
Sulfaatverzinken	4	
5. Spoelwater verkoperen		
Zuur verkoperen	40	Ionenwisseling
Pyrofosfaat verkoperen	5	Omgek. osmose
Cyanidisch verkoperen	10	UF/MF
Fluoroboraat verkoperen	6	
Koperstrike	36	
6. Spoelwater verchromen		Ionenwisseling
Sierverchromen	150	Omgek. osmose
8. Spoelwater verzilveren		Ionenwisseling
Cyanidisch verzilveren	26	UF/MF
9. Spoelwater lood/tinprocessen		Ionenwisseling
Fluoroboraatbaden	37	Omgek. osmose
UF/MF		
10. Spoelwater vertinnen		
Fluoroboraat vertinnen	2	Omgek. osmose
Sulfonaat vertinnen	12	Ionenwisseling
Stannaat vertinnen	3	UF/MF

Aanbevelingen ten aanzien van deelstroomzuivering en (mono)slibverwerking in de galvanische industrie
Eindrapport

Deelstroom	Geschatte totale omvang (m ³ /a)	Technieken
Halfconcentraten		
13. Halfconcentraten vernikkelen		Electrolyse
Trommelvernikkelen	158	Indampen
Sulfamaatvernikkelen	55	Omgek. osmose
UF/MF		
Electrodialyse		
14a. Halfconcentraten verzinken (zuur)		Electrolyse
Zuur verzinken	1125	Indampen
Sulfaatverzinken	40	Korrelreactor
Solvent extractie		
14b. Halfconcentraten verzinken (alkalisch)		
Alkalisch verzinken	400	Electrolyse
Cyanidisch verzinken	1125	UF/MF
15. Halfconcentraten verkoperen		
Zuur verkoperen	180	Electrolyse
Fluoroboraat verkoperen	40	UF/MF
Koperstrike	240	
16. Halfconcentraten verchromen		
Sierverchromen	480	Indampen
19. Halfconcentraten lood/tinprocessen		Electrolyse
Fluoroboraat baden	150	Indampen
Omgek. osmose		
Solvent extractie		
20. Halfconcentraten vertinnen		
Fluoroboraat vertinnen	10	Electrolyse
Sulfonaat vertinnen	40	Indampen
Concentraten		
21. Concentraten chroombaden		Ionenuisseling
Sier verchromen	24	Electrodialyse
Hard verchromen	56	Indampen

Bijlage 3 Evaluatietabellen deelstroomzuivering

Legende bij de evaluatietabellen III.1 tot en met III.16

Score ¹⁾	Uitvoerbaarheid ²⁾	Kosten ³⁾ (netto)	Intern hergebruik	Extern hergebruik
A, a	Zeer gunstig	Laag	(waarschijnlijk) goed mogelijk	Wellicht realiseerbaar
B, b	Gunstig	Matig	in principe mogelijk (te onderzoeken)	Mogelijkheden in principe aanwezig
C, c	Matig	Hoog	beperkte of onduidelijke mogelijkheden	Mogelijkheden beperkt of onduidelijk (nader te onderzoeken)
D, d	Relatief ongunstig	Zeer hoog	Weinig of geen mogelijkheden	Geen praktisch haalbare mogelijkheden

¹⁾ Scores met hoofdletter (A, B, C, D) zijn geldig voor praktisch de gehele cluster van deelstromen.

Scores met een kleine letter (a, b, c, d) zijn van toepassing op een beperkt deel van de cluster; tussen haakjes is aangegeven welk deel van de cluster.

²⁾ Overeenkomstig de scores op de workshop d.d. 7 februari 1991 [3]; waarnodig aangepast voor nadien bekend geworden informatie en/of uitgesplitst naar de te onderscheiden deelstromen.

³⁾ Betreft een relatieve schaal waaraan geen absolute waarde kan worden toegekend. De score A (lage kosten) indiceert echter dat de netto kosten voor het betrokken bedrijf beperkt en veelal acceptabel zullen zijn in vergelijking met reiniging in een ONO. Bij score D zijn de kosten (bij de huidige stand der techniek) dermate hoog dat realisatie/implementatie onwaarschijnlijk is.

Tabel III.1 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 3: Spoelwater van electrolytische nikkelbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Ionenuisseling * actieve kool * kationwisselaar	B	A/B	b (overige) d (mat-Ni)	C (Ni-prod) B (na electrolyse)	Cu, Fe, Zn deels te verwijderen bij intern hergebruik	Intern hergebruik bij matvernikkelen vermoedelijk beperkt mogelijk
2. UF/MF * (filter) * pH-stelling * UF/MF * (filterzak)	B/C	B/C	B	C (Ni-prod)	Idem	Slib eventueel nawassen

Tabel III.2 *Evaluatie deelstroomzuivering*

Deelstroom 4a: zinkhoudend spoelwater uit zure en sulfaatbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Ionenuisseling * actieve kool * kationwisselaar	B	A/B	B	B (Zn-prod)		Extern na verder concentrering of electrolyse
2. UF/MF * (filter) * pH-stelling * UF/MF * (filterzak)	B	B/C	A/B	A/B (Zn-prod)		

Tabel III.3 *Evaluatie deelstroomzuivering*

Deelstroom 4b: zinkhoudend spoelwater uit alkalische en cyanidische baden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Ionenuisseling * actieve kool * kationwisselaar (+ ontgiftig regeneraat)	C	B/C	b (CN-bad) c (alkalische)	A (Zn-prod)	Rendement/werking op alkalische baden?	Extern hergebruik mogelijk na electrolyse
2. UF/MF * (filter) * pH-stelling * UF/MF * (filterzak)	C	C?	a (CN-bad) c/d (alkalische)	A/B (Zn-prod)	CN-ontgiftig nodig op verdunde stroom	Alkalische baden niet intern te hergebruiken

Tabel III.4 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 5: spoelwater electrolytische koperbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Ionenuisseling * actieve kool * kationwisselaar of anionwisselaar	b (SO ₄ , CN) c (overige)	B	a (overige) c ³⁾ (BF ₄)	A (na electrolyse)		CN in regeneraat ontgiften; beperkt hergebruik bij FB ₄ -baden (indampen); geen intern hergebruik PCB
2. Omgekeerde osmose * voorfiltering * 1-traps R.O.	C	C	c (BF ₄) a/b (overige)	D	Concentraat is onvoldoende geconcentreerd;	eventueel uitplaten in procesbad; n.v.t. op PCB-industrie
3. UF/MF * (filter) * pH-stelling * UF/MF * (filterzak)	b (zure, BF ₄) c/d (overige)	B/C	a (zure, BF ₄) c/d (overige)	D	Moeizame voorbehandeling bij baden anders dan zure of BF ₄	

3) Gedeeltelijk intern te hergebruiken.

Tabel III.5 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 5: spoelwater sierchrombaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Ionenwisseling * actieve kool * anionwisselaar	B ⁴⁾	B/C?	B ⁵⁾	B/C	Bestandheid IW tegen chroomzuur bij pH < 4 gering	Eventueel regeneraat met kationwisselaar omzetten tot chroomzuur (is echter duur)
2. Omgekeerde osmose * voorfiltering * 1 of 2-traps R.O.	C	C/D	A	C	Bestandheid tegen chroomzuur beperkt/onzekeer	

⁴⁾ In de praktijk wordt reeds ionenwisseling toegepast om een laatste spoeling met partieel gedemineraliseerd water uit te kunnen voeren. Door optimalisatie van de spoeltappen lijkt het mogelijk om de huidige doorstroomde spoelbaden te vermijden.

⁵⁾ Gebruik in een passievebad of na kationwisseling (vorming van chroomzuur).

Tabel III.6 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 8: spoelwater cyanidische zilverbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Ionenuisseling * actieve kool * anionwisselaar	A/B	A	C	A ⁶⁾	Uitplaten van regeneraat bij intern hergebruik nodig?	Externe verwerking van speciale IW's reeds lang gebruikelijk
2. UF/MF * (filter) * pH-stelling/ complexbreking * UF/MF * (filterzak)	C/D	C?	C/D	A	Eenvoudig(er) precipiteren van zilvercomplexen	

6) Via beladen ionenuisselaar naar zilverwerkers.

Tabel III.7 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 9: spoelwater van lood/tinbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Ionenuisseling * actieve kool * kationwisselaar	B/C	B	D	C/D	Zowel regeneratie als hergebruik is problematisch	Mogelijk regeneraat verder opwerken met solvent-extractie; IW slecht bestand tegen F-verbindingen (BF ₄)
2. Omgekeerde osmose * voorfiltering * 1-traps R.O.	B	C	D	C	Hergebruik is beperkende factor; mogelijk tin-precipitaten	Idem
3. UF/MF * (filter) * pH-stelling * UF/MF * (filterzak)	B	B/C	D	B/C	Precipitatie van complexen en stannaat (Sn ^{IV})	

Tabel III.8 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 10: spoelwater van tinbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Ionenuisseling * actieve kool * anionwisselaar of kationwisselaar	C	B	a (stannaat) c (overige)	C	Stannaat meest kansrijk; andere baden vereisen onderzoek	Bestandheid tegen BF_4 is onzeker; electrolyse wellicht nodig bij extern hergebruik
2. Omgekeerde osmose * voorfiltering * 1-traps R.O.	d (BF_4) b (overige)	C	a/b (stannaat) c (overige)	C/D	Geringe opconcentrerings bij R.O.; terugvoer naar spaarbad?	Bestandheid tegen BF_4 twijfelachtig
3. UF/MF * (filter) * pH-stelling * UF/MF * (filterzak)	d (stannaat) b (overige)	B/C	b (stannaat) d (overige)	C	Precipitatie mogelijkheden stannaat onduidelijk	Slib eventueel wassen; bestandheid tegen BF_4 twijfelachtig

Tabel III.9 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 13: halfconcentraten van trommel- en sulfamaatnikkelbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Electrolyse	A/B	A/B	D	B (Ni-prod)	Batchgewijze versus continue behandeling	Mogelijk secundaire en restemissies (Cl ₂ , Ni)
2. Omgekeerde osmose	C	C/D	B/C	B (na electrolyse)	Bij intern hergebruik van concentraten uit R.O., U/F en indampen per geval mogelijk- heden empirisch vaststellen (Nikkelbalans, selectieve verwijdering (Fe, Cu, Zn)	Permeaat in spaarbad hergebruiken, deels spuien
* voorfiltering * 1-traps R.O.						
3. UF/MF	B	B	B/C	C	Idem	Kan zowel batchgewijs als continu (vgl. Lancy)
* (filter) * pH-stelling * UF/MF * (filterzak)						
4. Indampen	A	B	B/C	B (na electrolyse)	Idem	Ni-balans herstellen
* atmosf. verdamper * verwijdering Fe, Cu, Zn*)						
5. Electrodialyse	C	C	B	A/B (na electrolyse)	Optimalisatie van de techniek	Enkele toepassingen bekend; verwijderd Fe

*) Bijvoorbeeld met electrodialyse en electrolyse.

Tabel III.10 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 14a: halfconcentraten van zure zinkbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Electrolyse	B	B	B/C	A	Batchgewijze versus continue behandeling	
2. Korrelreactor * (filter) * pH-stelling * crystallactor	C	D	C	B/C	Complexiteit installatie te verkleinen?	Externe afzet met zand als kiem onzeker; secundaire emissies (EOX, Cl ₂)
3. Solvent-extractie * act. koolabsorptie * solvent-extractie * (polishing)	C	C/D	B?	A/B (event. na electrolyse)	Storende stoffen? (complexvormers)	Bij warm verdampen agressieve dampen
4. Indampen	A/B	B/C	B/C	B/C (na electrolyse)	Hergebruiksmogelijkheden	Mogelijk secundaire emissies (EOX, Cl ₂)

Tabel III.11 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 14b: halfconcentraten van cyanidische zinkbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Electrolyse	B	B	A	A/B	Batchgewijze versus continue behandeling	Periodiek diep uitplaten en bad afvoeren/verwerken
2. UF/MF * (filter) * pH-stelling * UF/MF * (filterzak)	B/C	C	B/C ⁷⁾	B/C	Op diverse aspecten nog onduidelijkheden	Complexen en cyaniden vooraf goed verwijderen

⁷⁾ Periodiek uitvriezen, teneinde carbonaten te verwijderen.

Tabel III.12 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 15: halfconcentraten van koperstrike, zuur- en fluoroboraatkoperbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Electrolyse	a (zure) b (overige)	B/C	B	A	Batchgewijze versus continue behandeling; extra CN-destructie?	Gebeurt praktisch reeds in procesbaden; ontwijking HF in BF ₄ - baden; CN-baden vrij moeizaam
2. Indampen	A/B	C	d (BF ₄) b (overige)	A (na electrolyse)	Empirisch vaststellen bij intern hergebruik	Maatregelen voor mogelijke aanrijking koper

Tabel III.13 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 16: halfconcentraten van sierchrombaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Indampen * kationwisseling * indampen	A	A	A/B	B	Verwijdering ongewenste kationen en andere stoffen (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ en evt. F ⁻)	Wordt al toegepast in cascaderreeksen; feitelijk standtijdverlenging van procesbad m.b.v. ionenwisseling

Tabel III.14 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 19: halfconcentraten van lood/tinbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Electrolyse	C	B	C/D	C	Externe afzetmogelijkheden afhankelijk van verdere opwerking/kwaliteit	Restvloeistof verder behandelen i.v.m. BF ₄ /F en andere additieven
2. Omgekeerde osmose * voorfiltering * 1-traps R.O.	D	C	D	D		Door F-verbindingen vermoedelijk niet mogelijk
3. Solvent-extractie * act. kooladsorptie * solvent-extractie (+ pH-stellingen)	D	C	D	C (Pb en Sn apart)	Idem	Pb en Sn zijn apart of tezamen af te scheiden
4. Indampen	B/C	B	D	C (na electrolyse)	Idem	Intern hergebruik moeilijk te realiseren, door de benodigde extra opwerk- stappen (BF ₄ , F, BO ₃)

Tabel III.15 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 20: halfconcentraten van fluoroboraat- en sulfonaatinbaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. <i>Electrolyse</i>	B	B	C	C	Voor beide opties is nader onderzoek naar hergebruiksmogelijkheden en techniek gewenst	Restvloeistof verder behandelen i.v.m. BF ₄ /F en andere additieven
2. <i>Indampen</i>	A/B	B	C	C (na electrolyse)		

Tabel III.16 Evaluatie deelstroomzuivering

Deelstroom 21: concentraten van hard- en sierchroombaden

Zuiverings- methode	Techniek		Hergebruik		Aandachtspunten implementatie	Opmerkingen
	Uitvoer- baar- heid	Kosten	Intern	Extern		
1. Ionenwisseling * actieve kool * kationwisselaar	C	C?	A (badvloeistof)	C/D (regeneraat)	Chroomzuur kan een sterk nadelig effect hebben op de techniek; extra behandelingsstappen vermoedelijk nodig	Feitelijk een standtijdverlenging; voorwaarde is een cascade-opstelling
2. Electrodialyse * voorfiltering * Act. kooladsorptie * ED (+ verdunning/ indikking) * (filterzak)	B	C	A	C/D (raffinaat)	Idem	

Noot: concentraatstromen worden in de praktijk reeds schoon gehouden door de terug te voeren stroom uit het spaarbad op te werken met ionenwisseling, eventueel ook electrodialyse. Ten aanzien van het rechtstreeks opwerken van concentraatstromen kan worden geconstateerd dat dit minder zinvol is.