

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

Referentienummer 94-239
Dossiernummer 112322-23900
Datum september 1994
NP

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

Met medewerking van
G. de Vlieger, VOM

Trefwoorden

- zware metalen
- galvanische industrie
- galvanoslib
- zink
- deelstroomzuivering
- hergebruik

Aan dit project is een bijdrage verleend uit de Stimuleringsregeling Milieutechnologie (1991) die gefinancierd wordt door de Ministeries van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Verkeer en Waterstaat en Landbouw, Natuurbeheer en Visserij. Novem beheert deze regeling.

Daarnaast is door een zevental galvanische bedrijven, de branchevereniging VOM en Union Minière een bijdrage geleverd.

Summary

Various wastes containing heavy metals are discharged by metal surface treatment companies. These include rinsing water, metal concentrates, pickling and degreasing bath liquids. These liquid wastes are converted into a solid, metal hydroxide sludge by most companies via their waste water purification systems. This sludge consists mainly of a mixture of various metals so that recycling is difficult and dumping in the C2-depot, which costs more than NLG 600 per ton, is the only waste disposal option.

One way of increasing the recycling options is to use side stream purification of streams with the same metal so that a sludge containing one metal results (called mono-sludge).

An investigation into side stream purification was carried out by TNO in 1991. This investigation showed for example that the recycling of zinc-containing sludges is possible, provided the quality of the sludge is improved. The emphasis was on zinc-containing wastes as zinc coating is the most widely used galvanization process.

The present investigation looks at the options for the improvement of the quality of the zinc-containing wastes on a laboratory and semi-practical scale. A certain quantity of 'zinc mono-sludge' was then re-used as the raw material at Union Minière (UM) in Zolder. This company prepares zinc oxide for example from zinc ashes and zinc slags.

The laboratory investigation consisted of the small scale performance of the waste water treatment via side stream purification for six different companies. The consignments which could be considered for processing into a 'zinc mono-sludge' which complied with the requirements for re-use of recycling were identified for each company. The sludge samples produced in the laboratory (several litres per company) were analyzed for the components relevant to re-use of recycling.

It was concluded on the basis of these analyses that the preparation of a processable zinc mono-sludge appears possible and the continuation of the research project at a semi-practical scale is worthwhile.

An important aspect which arose during the initial phase of the investigation was the problem of the presence of cyanides in the sludge. A further analysis by UM of its re-use of recycling process and some laboratory experiments at TNO showed that cyanides can be produced in the gases released during the re-use of recycling of cyanide-containing sludges. This was a reason for UM to exclude the presence of cyanides in any sludge to be re-used by UM.

On a semi-practical scale it appeared possible to prepare a zinc mono-sludge which approximated to the UM requirements. The main discrepancy was the too low zinc content and not the presence of interfering components.

The preparation of a cyanide-free sludge from waste water from cyanide galvanization does not appear possible, which will result in not being able to re-use the sludge from companies which employ cyanide galvanization.

In spite of the discrepancies related to the stipulated requirements, UM was still prepared to perform a test with this sludge on a practical scale.

This test re-use of recycling entailed the zinc mono-sludge being mixed with original raw material (zinc slag and zinc ashes) in a 1:25 proportion.

There was nothing special to report during this recycling.

UM has indicated on the basis of these results that re-use of zinc mono-sludge is possible under certain conditions.

It could be concluded on the basis of the experimental results that is possible to make a zinc mono-sludge via side stream purification which can be recycled as a raw material in the preparation of technical zinc oxide at UM in Zolder.

Account must be taken of the following aspects in practice:

— **Composition of the sludge**

UM's original requirements must be used in the first instance. It is important to have a minimum zinc concentration of 40% (in the NVM), a maximum iron content of 10% and a maximum organic carbon content of 3%. The presence of cyanides is not permissible. The requirements set are indicative. Each batch will be judged separately by UM.

UM will provisionally accept solid sludge. The re-use of recycling of liquids will also be possible in the future.

— **Side streams to be worked up**

Side streams considered for recycling into zinc mono-sludge are the rinsing water after galvanization (including the saving baths), spent activation bath and zinc removal bath liquids.

Bath liquids which in general will not be considered for work up into a zinc mono-sludge are the concentrates and rinsing bath liquids from degreasing, pickling and passivation. Cyanide-containing bath liquids are naturally excluded.

— **Action to be taken (technical aspects of the purification)**

In general the selected side streams will be disposed of via a separate circuit and must be dealt with in a separate installation. The treatment will in most cases consist of a dosage with alkali or acid for the establishment of the correct pH, a dosage of flocculent, a precipitation step and a sludge water removal step. Buffers could be needed for the storage of concentrates. A separate container will have to be used for the storage of the zinc mono-sludge.

— **Disposal of the sludge**

The removal of the zinc mono-sludge to UM has to be done in minimum quantities of 5 to 10 tons a time. A sample of each batch has to be sent to UM beforehand for assessment. Disposal has to be performed in accordance with the applicable rules for border-crossing transport if UM indicates that the sludge can be worked up.

— **Costs**

The costs of the recycling of the sludge at UM depend on the composition, but will in general not exceed NLG 150 per ton, excluding the transport costs. This is a very interesting option in comparison with the current disposal costs of more than NLG 600 per ton. These costs must be weighed against the extra costs for the side stream purification.

In general the application of side stream purification requires an enormous effort from the point of view of the preparation of the zinc mono-sludge from the galvanization companies, both financially and because of the necessary adaptations of the galvanization department. The feasibility of making zinc mono-sludge at the galvanization companies for example depends on the scale, the process method, any additional ad-

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

vantages of side stream purification - e.g. water recycling and lower final concentrations - and any planned future adaptations in the company. The separate introduction of side stream purification at short notice is not feasible for many companies, but side stream purification and the preparation of zinc mono-sludge will be a feature with adaptation of the process method, water management and/or water purification.

The option of side stream purification must be included in the plans of all companies which are related to the renewal or alteration of the galvanization processes or water purification.

Samenvatting

Bij metaaloppervlaktebehandelende bedrijven komen verschillende zware metalen bevattende afvalstoffen vrij, zoals spoelwater, metaalconcentraten, beits- en ontvettingsbaden. Deze vloeibare afvalstoffen worden bij de meeste bedrijven via de afvalwaterzuivering omgezet in een vaste afvalstof, een metaal-hydroxyde-slib. Dit slib bestaat meestal uit een mengsel van verschillende metalen, waardoor hergebruik nauwelijks mogelijk is en storten in de C2-deponie, tegen een tarief van meer dan f 600,- per ton, de enige afvoermogelijkheid is.

Een mogelijkheid om de hergebruiksmogelijkheden te vergroten is het toepassen van deelstroomzuivering van stromen met eenzelfde metaal waardoor een zogenaamd monoslib ontstaat.

Een oriënterend onderzoek naar deelstroomzuivering is door TNO in 1991 uitgevoerd. Uit dit onderzoek bleek ondermeer dat hergebruik van zinkbevattende slibben mogelijk is, mits de kwaliteit van het slib wordt verbeterd. Omdat verzinken het meest toegepaste galvanische proces is, is de nadruk op de zinkbevattende afvalstromen gelegd.

In het onderhavige onderzoek zijn de mogelijkheden voor het verbeteren van de kwaliteit van zinkbevattende afvalstromen onderzocht op laboratorium- en semi-praktijkschaal. Vervolgens is een hoeveelheid 'zinkmonoslib' verwerkt als grondstof bij Union Minière (UM) in Zolder. Bij dit bedrijf wordt onder meer ruw zinkoxide bereid uit zinkassen en zinkslakken.

Het laboratoriumonderzoek bestond uit het op kleine schaal uitvoeren van de afvalwaterbehandeling via deelstroomzuivering voor zes verschillende bedrijven. Per bedrijf is onderzocht welke stromen in aanmerking komen om te worden verwerkt tot een 'zinkmonoslib', dat aan de eisen voor verwerking voldoet. De op laboratoriumschaal geproduceerde slibmonsters (één tot enkele liters per bedrijf) zijn geanalyseerd op de voor verwerking relevante componenten.

Op basis van deze analyses is geconcludeerd dat het bereiden van een verwerkbaar zinkmonoslib haalbaar lijkt en voortzetting van het onderzoek op semi-praktijkschaal zinvol is.

Een belangrijk aspect dat in de eerste fase van het onderzoek aan de orde kwam was de problematiek van de aanwezigheid van cyanides in het slib. Op basis van een nadere analyse door UM van haar verwerkingsproces en enige laboratoriumexperimenten bij TNO is vast komen te staan dat bij de verwerking van cyanide bevattende slibben cyanides in de afgassen kunnen voorkomen. Dit was voor UM aanleiding om de aanwezigheid van cyanides in eventueel door UM te verwerken slib uit te sluiten.

Bij de bereiding van zinkmonoslib op semi-praktijkschaal bleek het mogelijk een zinkmonoslib te bereiden, dat bij benadering aan de eisen van UM voldeed. De afwijkingen betroffen voornamelijk het te lage zinkgehalte en niet de aanwezigheid van storende componenten.

Het bereiden van een cyanidevrij slib uit afvalwaterstromen van het cyanidisch verzinken lijkt niet mogelijk, hetgeen tot gevolg heeft dat het slib van bedrijven die cyanidisch verzinken niet verwerkt kan worden.

Ondanks de afwijkingen met betrekking tot de gestelde eisen, was UM toch bereid een proef met dit slib op praktijkschaal uit te voeren.

Bij deze proefverwerking is het zinkmonoslib opgemengd met oorspronkelijke grondstof (zinkslak- en zinkassen) in een verhouding van 1:25.

Tijdens deze verwerking zijn geen bijzonderheden opgemerkt.

Op grond van deze resultaten heeft UM aangegeven dat verwerking van zinkmonoslib onder bepaalde voorwaarden mogelijk is.

Op basis van de experimentele resultaten kan worden geconcludeerd dat het mogelijk is via deelstroomzuivering een zinkmonoslib te maken dat verwerkt kan worden als grondstof bij de bereiding van technisch zinkoxide bij UM in Zolder.

Voor toepassing in de praktijk moet rekening worden gehouden met de volgende aspecten:

— **Samenstelling van het slib**

In eerste instantie moet worden uitgegaan van de oorspronkelijke eisen die door UM zijn gesteld. Belangrijk hierbij zijn een minimale zinkconcentratie van 40% (op basis van droge stof), een maximale Fe-concentratie van 10% en een maximaal organisch C-gehalte van 3%. De aanwezigheid van cyanide is uitgesloten. De opgestelde eisen zijn indicatief. Elke partij wordt door UM afzonderlijk beoordeeld.

Bij UM wordt voorlopig uitgegaan van verwerking van steekvast slib. In de toekomst is verwerking van vloeistoffen ook mogelijk.

— **Te verwerken deelstromen**

Deelstromen die in aanmerking komen voor verwerking tot zinkmonoslib zijn het spoelwater (inclusief de spaarbaden) na het verzinken, uitgewerkt activeerbad en ontzinkbad.

Baden die in het algemeen **niet** in aanmerking komen om te worden verwerkt tot een zinkmonoslib zijn de concentraten en spoelbaden van het ontvetten, het beitsen en het passiveren. Cyanidebevattende baden komen vanzelfsprekend niet in aanmerking.

— **Te nemen (zuiveringstechnische) maatregelen**

In het algemeen geldt dat de geselecteerde deelstromen via een apart circuit moeten worden afgevoerd en dat deze in een aparte installatie moeten worden behandeld. Deze behandeling zal in de meeste gevallen bestaan uit een dosering met loog of zuur voor het instellen van de juiste pH, een dosering van vlokhulpmiddelen, een bezinkstap en een slibontwatering. Eventueel zijn buffers nodig voor opslag van concentraten. Voor opslag van het zinkmonoslib zal een aparte container moeten worden gebruikt.

— **Afvoer van het slib**

De afvoer van het zinkmonoslib naar UM zal in hoeveelheden van minimaal 5 tot 10 ton per keer plaats moeten vinden. Van elke partij zal ter beoordeling vooraf een monster naar UM moeten worden gezonden. Indien door UM is aangegeven dat het slib als grondstof kan worden verwerkt, zal afvoer plaats moeten vinden volgens de geldende regels voor grensoverschrijdend transport.

— **Kosten**

De kosten voor verwerking van het slib bij UM zijn afhankelijk van de samenstelling, maar zullen in het algemeen niet meer dan f 150,- per ton bedragen, exclusief de transportkosten. In vergelijking met de huidige afvoerkosten van meer dan f 600,- per ton is dit een interessante optie. Deze kosten moeten worden afgewogen tegen extra de kosten ten behoeve van de deelstroomzuivering.

In het algemeen geldt dat het toepassen van deelstroomzuivering met het oog op de bereiding van zinkmonoslib van de galvanische bedrijven een behoorlijke inspanning vergt, zowel financieel als wat betreft noodzakelijke aanpassingen van de galvaniseer-

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

afdeling. De haalbaarheid van het maken van zinkmonoslib bij de galvanische bedrijven is onder meer afhankelijk van de schaalgrootte, de procesvoering, de eventuele bijkomende voordelen van deelstroomzuivering - zoals waterhergebruik en lagere eindconcentraties - en eventueel geplande toekomstige aanpassingen in het bedrijf. Voor veel bedrijven geldt dat het afzonderlijk invoeren van deelstroomzuivering op korte termijn niet haalbaar is, maar dat bij aanpassing van de procesvoering, de waterhuishouding en/of de waterzuivering deelstroomzuivering en de bereiding van zinkmonoslib een onderdeel zal zijn.

Voor alle bedrijven die plannen maken met betrekking tot de vernieuwing of wijziging van de galvaniseerprocessen of de waterzuivering geldt dat de optie van deelstroomzuivering in deze plannen moet worden betrokken.

Inhoudsopgave

	Summary	2
	Samenvatting	5
1	Inleiding	9
2	Verkenning van de mogelijkheden van zinkmonoslib-bereiding	11
2.1	Selectie van de bedrijven	11
2.2	Inventarisatie van de mogelijkheden van zinkmonoslib-bereiding	12
3	Voorbereidend onderzoek	15
3.1	Bereiding zinkmonoslib op laboratoriumschaal	15
3.2	Resultaten slibbereiding op laboratoriumschaal	15
3.3	Maatregelen ter verbetering van de samenstelling van het slib.....	17
3.4	Invloed aanwezigheid cyanides.....	19
4	Bereiding van zinkmonoslib op (semi)-praktijkschaal	22
4.1	Uitvoering slibbereiding op (semi)-praktijkschaal.....	22
4.1.1	Algemeen.....	22
4.1.2	Slibbereiding bij Van Remmen.....	22
4.1.3	Slibbereiding bij Galvin	23
4.1.4	Slibbereiding bij Nedschroef.....	24
4.1.5	Slibbereiding bij Rogal.....	24
4.2	Samenstelling van de op pilot-schaal bereide slibkoek	25
5	Proefverwerking zinkmonoslib bij Union Minière Oxyde in Zolder	28
5.1	Proefpartij zinkmonoslib.....	28
5.2	Vergunningprocedure.....	28
5.3	Verwerking bij Union Minière Oxyde.....	29
6	Evaluatie en conclusies	30
6.1	Samenvatting resultaten voorbereidend onderzoek.....	30
6.2	Evaluatie resultaten zinkmonoslibbereiding op pilot-schaal	31
6.3	Evaluatie proefverwerking bij UM.....	32
6.4	Conclusies ten aanzien van zinkmonoslibbereiding en -verwerking in de praktijk.....	33
7	Referenties	35
8	Verantwoording	36

Bijlagen

1 Inleiding

De afzet- en verwerkingsmogelijkheden van galvanische (metaalhydroxyde) slibben zijn beperkt, evenals de mogelijkheden van storten. Hierdoor nemen de kosten van afvoer jaarlijks sterk toe.

Eind 1991 is een studie afgerond naar alternatieve afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie (TNO-rapport nr. 91-418, december 1991 [1]). Uit deze studie, die door TNO in samenwerking met de branchevereniging VOM (Vereniging voor Oppervlaktetechnieken van Materialen) is uitgevoerd in opdracht van het ministerie van VROM (Directie Afvalstoffen), is gebleken dat naast preventie, hergebruik als grondstof het belangrijkste alternatief is voor vermindering van de hoeveelheid te storten (zink)slib. Om hergebruik mogelijk te maken is het noodzakelijk dat de kwaliteit van de galvanische slibben wordt verbeterd. Voor zinkbevattende stromen betekent dit ondermeer dat het slib voor een belangrijk deel uit zink moet bestaan, zodat er sprake is van een 'zinkmonoslib' en dat de concentratie van bepaalde componenten aan maximale waarden zijn gebonden. Om in plaats van het huidige mengslib een monoslib te produceren is deelstroomzuivering noodzakelijk.

Als vervolg op de hiervoor genoemde studie zijn in het onderhavige onderzoek de mogelijkheden van hergebruik van zinkbevattende slibben in de praktijk nader onderzocht.

Het onderzoeksproject is opgesplitst in twee fasen:

1. Verkenning van de mogelijkheden van verbetering van de kwaliteit van de zinkbevattende afvalstromen.
2. Aanmaak van een hoeveelheid zinkmonoslib op praktijkschaal en toepassing als grondstof.

De eerste fase is gestart met de selectie van een aantal bedrijven die beschikken over de mogelijkheid om zinkmonoslib te maken en dit ook op een schaal van één tot enkele tonnen in een periode van maximaal enkele maanden kunnen produceren.

Deze bedrijven is gevraagd deel te nemen aan het project door het leveren van een financiële bijdrage en het ondersteunen van de werkzaamheden ten behoeve van het project in het eigen bedrijf. Het totaal aantal bedrijven dat in de eerste fase heeft deelgenomen was zeven.

Samen met deze bedrijven zijn de mogelijkheden voor het maken van zinkmonoslib verkend, onder meer via een laboratoriumonderzoek en analyses.

De resultaten van fase 1 zijn in hoofdstuk 2 en 3 weergegeven.

Fase 2 van het project is gestart met vier van de zeven bedrijven uit fase 1. Hiervan hebben tenslotte twee bedrijven een hoeveelheid slib op pilot-schaal bereid en geleverd aan Union Minière Oxyde B.V. (UM) in Zolder (België), voor de proefverwerking.

Zie hiervoor hoofdstuk 4 en 5.

Aan het einde van het onderzoek zijn de resultaten met de betrokkenen besproken, waarbij ook nader ingegaan is op de implementatie van hergebruik van het slib in de praktijk.

De resultaten hiervan zijn in hoofdstuk 6 samengevat.

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

Financiële ondersteuning voor het project is verkregen vanuit de 'Stimuleringsregeling Milieutechnologie' van Novem.

Het project is uitgevoerd door TNO-ME, afdeling Milieutechnologie met ondersteuning van de branchevereniging van de oppervlaktebewerkende industrie, de VOM, de verschillende deelnemende galvanische bedrijven en Union Minière Oxyde B.V.

Union Minière Oxyde B.V. (UM) te Zolder is een bedrijf dat afvalstoffen met een hoog zinkgehalte, zoals zinkslak en zinkas afkomstig van thermische verzinkerijen, verwerkt tot zinkoxide. Toepassing hiervan vindt onder meer plaats in autobanden, kunstmest en (in verder gezuiverde vorm) in zinkzalf.

De door Novem ingestelde begeleidingscommissie bestond uit:

H. Hulst, Novem, voorzitter;

J. Lith, VROM DGM/A;

P.J. Meyer, RIVM;

M. de Liederkerke, Union Minière Oxyde B.V., tot 1 juli 1993;

B. Put, Union Minière Oxyde B.V., vanaf 1 juli 1993;

G. de Vlieger, VOM.

De twee laatstgenoemde personen zijn ook betrokken geweest bij de uitvoering van het project.

2 Verkenning van de mogelijkheden van zinkmonoslib-bereiding

2.1 Selectie van de bedrijven

Er is een aantal galvanische bedrijven geselecteerd als potentiële deelnemer aan het project; tenslotte is een zestal benaderd voor een bedrijfsbezoek. Tijdens dit eerste bezoek aan de bedrijven zijn de achtergronden en de opzet van het onderzoek nader toegelicht en is nadere informatie over het bedrijf verzameld. Aan de deelnemende bedrijven zijn de volgende voorwaarden gesteld:

- Het bedrijf moet innovatiebereid zijn en mee willen werken aan het onderzoek.
- De zinkhoudende afval(water)stromen moeten gescheiden kunnen worden behandeld.
- De mogelijkheid om een zinkhoudende afvalstroom te maken die in grote lijnen aan de eisen van de afnemer(s) voldoet moet in potentie aanwezig zijn.
- Het bedrijf moet in staat zijn binnen een redelijke tijd (ca. 3 maanden) een hoeveelheid zink(mono)slib van minimaal 1 ton te maken, ten behoeve van fase 2, op een via het laboratorium-onderzoek vastgestelde wijze.
- De geselecteerde bedrijven moeten een redelijke doorsnede zijn van de bedrijven die galvanisch verzinken. Dit betreft zowel bedrijfsgrootte, type verzinkproces als type waterzuivering.

Alle zes bedrijven waaraan een eerste bezoek is afgelegd bleken bereid tot deelname aan het project en leken hiervoor ook geschikt. Drie van deze bedrijven hebben ook in de eerdergenoemde studie [1] een bijdrage geleverd.

In een later stadium is een zevende bedrijf als deelnemer toegevoegd, voornamelijk omdat dit bedrijf al een aantal activiteiten in de richting van de bereiding van zinkmonoslib heeft uitgevoerd.

In de navolgende tabel is een overzicht gegeven van de belangrijkste gegevens van de deelnemende bedrijven.

Tabel 2.1 Overzicht deelnemende (galvanische) bedrijven

Bedrijf	Type Loon/Int ¹⁾	Aantal medew. Totaal/galvano	Type WZ	Type verzinkproces	Slib (Ton/j)
1. Chromolux	Loon	30/26	IW + ONO	Cyanide/ zuur	150
2. Van Remmen	Loon	40/35	ONO + IW	Cyanide/ zuur	175
3. Galvin	Loon	40/35	IW + ONO en elektrolyse	Cyanide	200
4. Nedschroef	Int.	400/40	ONO + diverse	Cyanide/alkalisch cyanidevrij	400
5. Stenman	Int.	285/8	Rozka-filter	Cyanide/zuur	15
6. Rogal	Loon	11/10	ONO	Alk. cyanidevrij	10
7. Verzinkerij Twente	Loon	7/7	ONO + drogen	Alk. cyanidevrij	10

¹⁾ Loon = loonbedrijf, Int. = Geïntegreerd bedrijf.

Uit de tabel blijkt dat de bedrijven onderling sterk verschillen, zowel wat betreft de bedrijfsgrootte, het type bedrijf (loon- of geïntegreerd bedrijf), als het type verzinkproces dat wordt toegepast. Wat betreft de waterzuivering beschikt elk bedrijf over een ONO-installatie (Ontgiftig-Neutralisatie-Ontwatering), echter de grootte, de uitvoeringsvorm en de voor- en nabehandeling zijn per bedrijf verschillend.

2.2 Inventarisatie van de mogelijkheden van zinkmonoslibbereiding

De mogelijkheden van het bereiden van een slib dat geschikt is voor afzet naar UM zijn per bedrijf in één of enkele gesprekken vastgesteld. In de meeste gevallen is aan de hand van een eerste gesprek een voorstel gemaakt van de te nemen maatregelen. Dit voorstel is met de bedrijven besproken, waarna een definitieve aanpak per bedrijf is opgesteld.

Bij het bespreken van de mogelijkheden van de bereiding van een zinkmonoslib is ook aandacht besteed aan de mogelijkheden van preventie van slib, hoewel dit niet de doelstelling van het project was. In de praktijk zal de benadering echter in de meeste gevallen zo zijn, dat eerst de mogelijkheden van preventie zullen worden verkend, voordat aandacht aan de verbetering van de slibkwaliteit wordt besteed.

Belangrijke preventie-opties zijn:

- het beperken van oversleep (langer uitdruipen, goede ophanging, toepassen spaarbaden);
- behandeling van spaarbaden bijvoorbeeld via elektrolyse;
- optimalisatieprocessen en waterzuivering.

In bijlage 1 zijn de uitgewerkte resultaten van de bespreking met de bedrijven weergegeven. Deze informatie is als besprekingsverslag aan de bedrijven verzonden en met de bedrijven besproken. In een aantal gevallen is enige aanvullende informatie vermeld, welke in een later stadium is verkregen.

In de navolgende tabel zijn de mogelijkheden van de bereiding van zinkmonoslib bij de deelnemende bedrijven samengevat:

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

Tabel 2.2 Deelstromen die in aanmerking komen voor de bereiding van zinkmonoslib

Bedrijf nr.	Deelstromen voor zinkmonoslib ^{1) 2)}	Opmerkingen
1.	– spoelwater na verzinken (zuur) – spoelwater na verzinken (CN) – spoelwater na beitsen – uitgewerkte beitsbaden	bedrijf past al beperkt deelstroomzuivering toe beitsbaden na selectieve verwijdering van ijzer.
2.	– spoelwater na verzinken (zuur) – ontzinkbad	beits- en ontvettingsbaden worden apart gezuiverd
3.	– spoelwater na verzinken (CN) – ontzinkbad	bestaande deelstroomzuivering
4.	– spoelwater na verzinken (CN) – activeerbadd – ontzinkbad	
5.	Alle spoelwaterstromen (verzinken(CN), beitsen, ontvetten en passiveren)	zuivering in bestaande waterzuivering is vereist
6.	– spoelwater na verzinken (alkalisch) – ontzinkbad	
7.	– spoelwater na verzinken (alkalisch)	in nieuwe trommelreeks eventueel meer mogelijkheden

¹⁾ Bij spoelwater behoren ook eventuele spaarbaden

²⁾ Het beitsen en ontzinken geschiedt bij alle bedrijven in zoutzuur; met uitzondering van bedrijf 1, dat in zwavelzuur beitsst.

Uit de tabel blijkt dat naast het spoelwater na het verzinken, dat bij elk bedrijf voorkomt, het ontzinkbad de belangrijkste deelstroom is voor de bereiding van zinkmonoslib.

Apart ontzinken van afkeur en gereedschappen wordt momenteel nog nauwelijks toegepast. Toch kan het voor veel bedrijven een aantal belangrijke voordelen opleveren. Naast het concentreren van het zink in een deelstroom, hetgeen kan leiden tot een afzetbaar zinkmonoslib, heeft apart ontzinken ook het voordeel dat de ontvettings- en beitsbaden niet meer door zink worden verontreinigd, hetgeen de levensduur verlengt en de afzet- en/of verwerkingsmogelijkheden van de uitgewerkte baden vergroot. Met name voor de uitgewerkte beitsbaden die vrij zijn van zink en andere non-ferro-metalen bestaan er mogelijkheden voor afzet, bijvoorbeeld naar een RWZI ten behoeve van het defosfateren. Dit betekent in veel gevallen een grote besparing op de verwerkingskosten en/of afvoerkosten van het uitgewerkte bad en vermindering van de hoeveelheid slib.

Een nadeel is dat apart ontzinken een extra positie in de procesreeks vereist en de procesduur verlengt. Bovendien is in veel gevallen de ruimte in een bestaande installatie niet beschikbaar. Een tweede nadeel is dat een grote mate van discipline is vereist. Wanneer de ontzinkstap regelmatig wordt overgeslagen, wordt het effect ervan geheel

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

opgeheven omdat de beitsbaden dan te veel zink zullen gaan bevatten, waardoor afvoer naar bijvoorbeeld een RWZI aanzienlijk moeilijker wordt.

Bedrijf 1 heeft niet gekozen voor apart ontzinken maar voor een aparte behandeling van het beitsbad door middel van selectieve verwijdering van ijzer. Het ontijzerde uitgewerkte beitsbad en het spoelwater na het beitsen zijn geschikte deelstromen voor zinkmonoslibbereiding.

Passiveerbaden zijn in veel gevallen een belangrijke bron van zink. Vanwege de hoge concentraties chroom is het in het algemeen niet mogelijk de spoelbaden en de uitgewerkte baden mee te verwerken in de deelstroomzuivering voor de bereiding van zinkmono-slib.

Een uitzondering vormt bedrijf 5, waar bij zeer lage Cr-concentraties wordt gepassiveerd. Uit eerdere analyses is gebleken dat de Cr-concentratie in het slib van dit bedrijf geen probleem vormt voor afzet naar UM [1].

Omdat bedrijf 5 als eis heeft gesteld dat de huidige waterzuivering moet worden gehandhaafd en geen tweede zuivering ernaast kan worden gebouwd, is gekozen voor een aparte behandeling van die deelstroom (de ontvetting) die voor problemen zorgde bij zinkmonoslibbereiding, waarna de totale afvalwaterstroom naar de zuivering wordt geleid.

Twee andere bedrijven (6 en 7) hebben in de huidige waterzuivering de mogelijkheden deelstroomzuivering toe te passen zonder hiervoor ingrijpende maatregelen te hoeven nemen.

Drie bedrijven (1, 2 en 3) passen in de huidige zuivering al gedeeltelijk deelstroomzuivering toe op praktijkschaal. In twee gevallen wordt alleen het spoelwater na het verzinken apart behandeld en maakt hieruit een zinkmonoslib; het derde bedrijf zuivert de beits- en ontvettingsbaden inclusief het spoelwater apart.

3 Voorbereidend onderzoek

3.1 Bereiding zinkmonoslib op laboratoriumschaal

Bij de bereiding van monsters zinkmonoslib op laboratoriumschaal is uitgegaan van de informatie die van de bedrijven is verkregen tijdens de inventarisatie zoals beschreven in hoofdstuk 2 en in bijlage 1. Ten behoeve van de praktische uitvoerbaarheid op het laboratorium is de werkwijze aangepast c.q. vereenvoudigd.

De belangrijkste verschillen met een eventuele toekomstige praktijksituatie zijn:

- In plaats van spoelwaterstromen zijn in het algemeen **procesbaden** gebruikt, die bij de bereiding van het slib zijn verdund. De verdunning is echter beperkt geweest (ca. een factor 10) waardoor de concentratie overeenkomt met die in spaarbaden.
- De slibben zijn bereid uit de meest representatieve stromen. Dit betekent dat bij de aanwezigheid van meerdere lijnen niet alle stromen van alle lijnen zijn gebruikt.
- De slibafscheiding is uitgevoerd door middel van bezinking en filtratie over een papierfilter onder vacuüm. De verkregen slibben hebben hierdoor in het algemeen een relatief laag drogestofgehalte.
- De verhoudingen tussen de diverse stromen zijn geschat. Exacte cijfers zijn slechts in enkele gevallen (bedrijf 4 en 6) bekend.

De bereiding per bedrijf is in bijlage 2 weergegeven.

3.2 Resultaten slibbereiding op laboratoriumschaal

De resultaten van de bereiding van zinkmonoslib zijn onder meer bepaald aan de hand van een aantal analyses.

Door UM zijn de slibben geanalyseerd op die componenten die door dit bedrijf standaard in de toegepaste grondstoffen worden bepaald.

Aanvullend zijn via TNO chroom, borium en cyanide geanalyseerd. In bijlage 3 zijn alle analyseresultaten weergegeven.

In de navolgende tabel is een samenvatting gegeven van enkele belangrijke analysecijfers.

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

Tabel 3.1 Samenvatting analyseresultaten zinkmonoslibben
Gloeirest en zware metalen in procenten van de droge stof (d.s.)

Bedrijfsnr.	1a	1b	2	3	4	5	6
Component							
D.s.(%)	73,4	5,8	6,0	22,1	15,0	17,0	15,0
Gloeirest	81,2	83,1	93	65,1	82,5	77,5	86,5
Zn	40	48	32	32	32	29	35
Fe	0,5	< 0,1	0,1	5,4	1,0	4,4	< 0,1
CN	- ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾	10,2	1,8	9,7	- ¹⁾
Na	3,9	6,8	4,4	3,8	15,8	10,9	5,1
Cl	17,6	2,4	19,3	1,2	20,9	9,5	6,7
S-tot	0,08	8,0	< ²⁾	2,15	< ²⁾	< ²⁾	< ²⁾

¹⁾ - = niet bepaald.

²⁾ < = niet aantoonbaar volgens gehanteerde methode.

De analyseresultaten zijn met de bedrijven en met Union Minière (UM) besproken. De belangrijkste opmerkingen met betrekking tot de afzetmogelijkheden bij UM zijn hierna weergegeven.

Als richtlijn hierbij zijn de eisen gehanteerd die door UM als indicatie zijn gegeven bij het hiervoor genoemde project en die in het algemeen gelden voor hun grondstoffen. In hoofdstuk 6 wordt hierop nader ingegaan.

Droge stof en gloeirest

De droge stof percentages van de op laboratoriumschaal bereide monsters zijn erg laag. De oorzaak hiervan is dat bij de ontwatering geen hulpstoffen zijn toegepast en dat alleen bezinking en vacuümfiltratie heeft plaats gevonden. In de praktijk ontstaat bij de ontwatering met een filterpers een aanzienlijk droger slib.

De waarde van de gloeirest wordt sterk beïnvloed door de omzetting van zinkhydroxyde naar zinkoxyde. De lagere waarden van de gloeirest voor de monsters 3 en 5 hangen samen met het hoge cyanidegehalte. Bij gloeien verdwijnt cyanide.

Zinkgehalte

Het zinkgehalte in de meeste monsters is laag. Dit wordt veroorzaakt door de hoge concentratie van de verschillende storende elementen. Wanneer deze door verschillende maatregelen afnemen stijgt het zinkgehalte navenant.

Opgeloste zouten en anionen

In de meeste monsters is de concentratie opgeloste zouten (Na, K, Cl, SO₄) te hoog. Voor en deel hangt dit samen met het lage drogestofgehalte van de slibben. De zouten zijn waarschijnlijk voor een groot deel opgelost in het water, waaruit het slib voor een groot deel bestaat. Deze zouten zullen bij een verdergaande mechanische ontwatering, zoals dat in de praktijk plaatsvindt, voor een groot deel verdwijnen.

De zouten zijn afkomstig uit de baden en van de waterzuiverings-chemicaliën. Voor de bedrijven die cyanidische baden hebben kan het zoutgehalte worden gereduceerd door elektrochemisch te ontgiften of met behulp van peroxyde.

Zwavel

Van twee bedrijven (1 en 3) is het sulfaatgehalte in het slib te hoog. In één geval wordt in zwavelzuur gebeitst, terwijl in het andere geval sulfaat afkomstig is van de neutralisatie bij de waterzuivering.

Borium

In de slibmonsters van de bedrijven die zuur verzinken komt veel borium voor, afkomstig van het boorzuur. Bij verdergaande ontwatering of uitspoelen zal de concentratie aanzienlijk dalen.

Cyanide

Het cyanidegehalte van de monsters 3 en 5 is erg hoog.

Uit een aanvullende analyse die met een monster van bedrijf 3 is uitgevoerd, bleek dat de concentratie vrij CN erg laag is, hetgeen betekent dat vrijwel al het CN in complexe vorm (met Fe, Zn of andere zware metalen) aanwezig is.

Ijzer

Het ijzergehalte van de monsters 3 en 5 is relatief hoog, maar lager dan de voorlopige eis van 10%. Door afname van de concentratie van een aantal componenten, zoals zouten, kan de ijzerconcentratie te hoog worden.

Overige metalen

Van de overige zware metalen zijn in het algemeen lage concentraties in het slib bepaald. In monster 5 is de Cr-concentratie relatief hoog. Deze concentratie lijkt voorlopig geen probleem.

3.3 Maatregelen ter verbetering van de samenstelling van het slib

Uit de analyseresultaten is gebleken dat de samenstelling van de op laboratoriumschaal bereide monster met betrekking tot één of meerdere parameters niet voldoet aan de eisen die door Union Minière zijn gesteld. Hierna volgt een opsomming met de belangrijkste maatregelen die mogelijk zijn:

Drogestofgehalte

Het probleem van een te laag drogestofgehalte treedt in de praktijk in het algemeen niet op; met de huidige ontwateringsapparatuur wordt meestal een steekvaste koek verkregen. Indien het wenselijk is een slib te krijgen met een (nog) hoger drogestofgehalte, zijn aanvullende maatregelen mogelijk, zoals het met perslucht doorblazen van de koek of het drogen. Dit laatste is met name aantrekkelijk wanneer afvalwarmte beschikbaar is.

Zinkgehalte

Door het verlagen van de concentratie van de ongewenste componenten zal de concentratie van zink toenemen. In de praktijk zal een minimale zinkconcentratie van 40% (op basis van droge stof) geen probleem zijn.

Opgeloste zouten (Na, Ca, K, Cl, B, SO₄)

Het percentage zouten zal in de praktijk slibben lager zijn dan in de op laboratoriumschaal bereide monsters, omdat het slib verder wordt ontwaterd. Bij het **mechanisch** ontwateren worden opgeloste zouten meeverwijderd, waardoor de zoutconcentratie in het slib afneemt. Via uitspoelen van het slib kan het zoutgehalte eventueel verder worden verlaagd. De mate waarin dit uitspoelen effect heeft is afhankelijk van de wijze waarop de zouten in het slib aanwezig zijn. Opgeloste zouten zullen via spoelen kunnen worden verwijderd; voor ingesloten zouten is dit niet het geval.

Door UM is via enige uitwasexperimenten nagegaan welk percentage van de aanwezige zouten oplosbaar is. Deze experimenten zijn uitgevoerd met slibmonsters van Nedschroef, Van Remmen en Chromolux.

Gebleken is dat Na, K en Cl in de monsters van Nedschroef en Van Remmen voor een groot deel mobiel is (respectievelijk 60 en bijna 100%). Het sulfaat in het slib van Chromolux bleek slechts voor 45% mobiel.

Dit betekent dat het zoutgehalte van het slib kan worden verlaagd door middel van uitspoelen van het slib, eventueel via het weer in suspensie brengen van het bezonken slib en het toepassen van een tweede bezinking.

Door TNO is oriënterend gekeken naar de mobiliteit van het in het slib aanwezige borium. Een hoeveelheid slib dat via precipitatie met loog is verkregen uit afvalwater van bedrijf 2 is gespoeld met demiwater, via suspenderen en bezinken. Uit analyses van beide slibmonsters is gebleken dat het boriumgehalte onder invloed van het spoelen is afgenomen van 0,18 tot 0,14%, hetgeen slechts een afname is van ca. 20%. De concentratie K en Cl daalde onder invloed van het spoelen met meer dan 90%.

Een overeenkomstig experiment is uitgevoerd met slib dat verkregen is via precipitatie met soda, waarbij hetzelfde afvalwater van bedrijf 2 is toegepast. Hierbij bleek dat onder invloed van het uitwassen een afname van het boriumgehalte van ca. 80% (van 0,05% tot 0,01%) werd verkregen, terwijl het K- en Cl-gehalte met meer dan 95% bleek te zijn afgenomen.

Op basis van deze resultaten kan worden geconcludeerd dat precipitatie met soda in plaats van met loog kan leiden tot een aanzienlijk lager gehalte borium en andere opgeloste zouten.

De te hoge sulfaatconcentratie is bij één bedrijf te voorkomen door een ander zuur te gebruiken bij de neutralisatie. In het tweede geval zal bij het beitsen overgeschakeld moeten worden op een ander zuur, hetgeen niet altijd wenselijk is.

Cyanide

De aanwezigheid van cyanide bleek in een later stadium van het onderzoek een probleem te zijn bij de verwerking. Aanvullend onderzoek op dit terrein bleek noodzakelijk. In de volgende paragraaf is nader ingegaan op de resultaten van dit onderzoek en op de cyanideproblematiek met betrekking tot hergebruik bij UM.

Ijzer

Het ijzergehalte in de slibmonsters van de bedrijven 3 en 5 kan bij afname van andere storende componenten een probleem gaan opleveren. Gezien de aanzienlijk lagere concentraties in de overige monsters lijkt dit probleem te voorkomen. Volgens bedrijf 3 bestaan er eenvoudige maatregelen om via preventiemaatregelen het ijzergehalte aanzienlijk te reduceren. Voor bedrijf 5 kan het betekenen dat het spoelwater van het beitsbad apart moet worden gehouden.

Overige metalen

Van de overige metalen lijkt alleen Cr een probleem te kunnen vormen. Preventie door het apart houden van de afvalstromen afkomstig van het passiveren lijkt de beste maatregel.

Op basis van de resultaten van het voorbereidende onderzoek is in samenspraak met de begeleidingscommissie geconcludeerd dat voortzetting van het onderzoek op pilotschaal (fase 2) zinvol is.

3.4 Invloed aanwezigheid cyanides

In hoeverre de aanwezigheid van (complexgebonden) cyanides storend is bij de verwerking van zinkmonoslib bij UM was in eerste instantie niet duidelijk. Aanvankelijk werd door UM gesteld dat het produkt dat uit de calcineeroven komt vrij moet zijn van cyanides, omdat het ondermeer als grondstof voor andere bedrijven dient. Omdat er in dit stadium de mening bestond dat in de installatie een overmaat zuurstof aanwezig is, werd er van uitgegaan dat de cyanide volledig zou verbranden. Om dit na te gaan is een korte verkenning uitgevoerd. De resultaten zijn hierna beschreven:

Verkenning gedrag cyanides in oxyderend milieu

Uit de resultaten van een gesprek met verbrandingsdeskundigen bij TNO kan worden geconcludeerd dat de aanwezigheid van CN in het eindprodukt van de oven onwaarschijnlijk is. Reeds bij lagere temperatuur dan de in de oven toegepaste temperatuur van 900 tot 1100 °C, verbrandt cyanide volledig, mits voldoende zuurstof aanwezig is. In aanvulling op dit gesprek is een kort literatuuronderzoek (via de computer) uitgevoerd naar het gedrag van cyanides bij verbranden. Uit dit literatuuronderzoek bleek onder meer dat cyanides uit cyanidebevattend slib volledig waren omgezet tot NO_x en CO₂ na verbranding in een oven bij 650 °C.

Om dit te bevestigen is bij TNO een laboratoriumproef uitgevoerd met slib van Galvin. Na 30 minuten verhitten bij een temperatuur van 500 °C bleek de cyanideconcentratie te zijn afgenomen van 25 g tot 12 mg per kg droog produkt.

In een later stadium is door UM de aanwezigheid van cyanide in de afgasstroom opnieuw als een mogelijk probleem aangemerkt. Aanleiding hiertoe was een nadere bestudering van de procesomstandigheden in de installatie, waarbij UM tot de conclusie kwam dat in de oven een reducerend milieu heerst.

Daarbij werd de mogelijkheid van het ontstaan van cyanides bij het inbrengen van het slib in de oven genoemd. Aan het begin van de oven is de temperatuur aanzienlijk lager (ca. 500 °C) en bovendien wordt de lucht in tegenstroom doorgeleid, hetgeen een korte contacttijd tot gevolg kan hebben. Om deze reden is een aanvullend experiment uitgevoerd op laboratoriumschaal.

Verkenning gedrag cyanides in reducerend milieu

Proefopzet

Een buisoven met een buisdiameter van 2,5 cm wordt verwarmd tot 500 °C. Door de oven wordt (in tegenstroom) lucht geleid. Het maximale debiet dat mogelijk bleek, was ca. 0,25 Nm³ per uur. De lucht wordt afgezogen en door een wasfles geleid, welke gevuld is met een alkalische oplossing. Het waswater uit de wasfles wordt vervolgens geanalyseerd op de aanwezigheid van cyanides.

Het slib wordt batchgewijs in de oven gebracht in hoeveelheden van ca. 10 gram per keer. Om reducerende omstandigheden te creëren is aan het slib een kleine hoeveelheid zinkpoeder toegevoegd.

Er zijn 3 experimenten uitgevoerd, waarbij steeds 2 batches van 5 gram in de oven zijn gebracht. Na elke proef is de inhoud van de wasfles vervangen, het slib bleef in de oven.

Experiment 1: Slib langzaam in de oven gebracht. Na ca. 15 minuten is het slib op een temperatuur van 500 °C. Luchtdebiet ca. 0,25 Nm³ per uur.

Experiment 2: Slib binnen enkele seconden in de oven gebracht. Hierna duurde het nog enkele minuten voordat het slib tot 500 °C was verwarmd. Luchtdebiet 0,25 Nm³ per uur.

Experiment 3: Idem als 2, echter luchtdebiet ca. 0,05 Nm³ per uur.

In de wasvloeistof is de absolute hoeveelheid CN bepaald, volgens NEN 6489.

Analyseresultaten:

Experiment 1: 68 mg CN

Experiment 2: 71 mg CN

Experiment 3: 178 mg CN

Bespreking resultaten

Uit de analyseresultaten blijkt dat er bij de experimenten CN is ontweken en dat een lager luchtdebiet tot een hogere cyanide-emissie leidt.

Het ontstaan van CN is derhalve mogelijk onder deze omstandigheden. Hoewel de omstandigheden tijdens het experiment niet geheel overeenkomen met de praktijkomstandigheden (uitgaande van een debiet van ca. 4500 Nm³ in de praktijkoven van 2,5 meter is het luchtdebiet bij de proef relatief laag) kan worden geconcludeerd dat

het ontstaan van cyanide in de afgassen niet kan worden uitgesloten onder reducerende omstandigheden. Omdat UM momenteel niet beschikt over een afgasbehandelingsinstallatie die cyanide volledig kan verwijderen uit de afgasstroom, is verwerking van cyanidehoudende slibben in de huidige installatie niet mogelijk.

Door afname van de toepassing van cyanidische baden zal het aandeel van de cyanidebevattende slibben in de komende jaren afnemen. Uit een globale enquête die door de VOM is gehouden bij een aantal leveranciers van chemicaliën, mag worden afgeleid dat het aandeel van de cyanidische verzinkbaden in de komende jaren zal afnemen tot minder dan 10%.

Afgasproblematiek

Er zijn een aantal gesprekken gevoerd over mogelijke problemen met betrekking tot de afgassen.

Volgens een verbrandingsdeskundige bij TNO is met name de temperatuur en de chlorideconcentratie in de installatie van UM zodanig, dat vorming van toxische verbindingen mogelijk is. Dit blijkt ook uit de afgasanalyses die in opdracht van UM aan de installatie zijn uitgevoerd, waarin onder andere verschillende gehalogeneerde benzeenverbindingen en monochloor- en dichloorfenol in een concentratie van enkele tienden van $\mu\text{g}/\text{m}^3$ zijn gemeten.

In hoeverre de in het slib aanwezige organische verbindingen van invloed zijn op de vorming van ongewenste verbindingen is niet duidelijk, mede omdat niet van alle mogelijk aanwezige stoffen de samenstelling bekend is.

Gezien de relatief geringe hoeveelheid zinkmonoslib worden hiermee echter geen problemen verwacht.

Indien op basis van een nadere analyse te verwachten is dat er probleemstoffen in de afgassen kunnen ontstaan, is een aanvullende specifieke behandeling van de afgassen noodzakelijk. In de huidige installatie worden de afgassen in 4 stappen in tegenstroom gekoeld en gewassen onder oxyderende omstandigheden.

Nazuivering van de afgassen met behulp van bijvoorbeeld actieve koolfiltratie lijkt tot de mogelijkheden te behoren, gezien het relatief lage debiet. Daarnaast kan verbranding in een bestaande ketelinstallatie worden overwogen.

4 Bereiding van zinkmonoslib op (semi)-praktijkschaal

4.1 Uitvoering slibbereiding op (semi)-praktijkschaal

4.1.1 Algemeen

De tweede fase van het onderzoek is met vier van de zeven deelnemende bedrijven uit fase 1 gestart. De overige drie bedrijven zijn om uiteenlopende redenen afgevallen:

- Chromolux was bezig met de ontwikkeling van een alternatieve route voor de oplossing van de slibproblematiek en heeft te kennen gegeven van verdere deelname aan het project af te willen zien.
- Stenman zou aanvankelijk nog deelnemen aan de tweede fase van het project, maar heeft hiervan later afgezien omdat het bedrijf de galvanische activiteiten binnen afzienbare tijd beëindigd. Dit is inmiddels het geval.
- Bij Verzinkerij Twente bleek het niet mogelijk binnen de gestelde periode een representatief slib te bereiden omdat de produktie met de nieuwe trommelreeks nog niet volledig draaide.

Bij de bereiding van zinkmonoslib op (semi)-praktijkschaal is uitgegaan van de resultaten van het in hoofdstuk 3 beschreven laboratoriumonderzoek. Wel is bij de opzet van het zuiveringssysteem zoveel mogelijk rekening gehouden met de te verwachten ontwikkelingen in het bedrijf.

Gescheiden ontzinken op semipraktijkschaal bleek bij de deelnemende bedrijven nog niet haalbaar.

4.1.2 Slibbereiding bij Van Remmen

Bij Van Remmen B.V. is het zinkmonoslib bereid uit het spoelwater en de spaarbaden na het zuur verzinken.

De belangrijkste zuiveringsstappen waren precipitatie, microfiltratie (MF) en slibontwatering met een filterpers.

De pilot-installatie is gebouwd door Van Remmen met ondersteuning van TNO. Deze laatste heeft ook een belangrijk deel van de componenten geleverd. De microfiltratie-installatie is gehuurd van de fa. Facet-Najade.

In bijlage 3a is een schema en een korte beschrijving gegeven van de gebruikte pilot-installatie.

Aan de hand van de beschikbare meetstaten en enkele steekmonsters (op 14-7) zijn enige globale kwantitatieve gegevens verzameld:

- Het spoelwaterdebiet van beide zure zinklijnen bedroeg totaal 0,5 - 1 m³ per uur, zinkconcentratie ca. 0,3 g/l.
- De hoeveelheid spaarvloeistof bedroeg ca. 3,5 m³ per week; zinkconcentratie ca. 6 g/l.

- De gezuiverde vloeistof (permeaat MF) bevatte volgens analyse van een steekmonster minder dan 0,02 mg/l Zn.
- Het concentraat van de MF bevatte 1,6% droge stof. Na een week indikken is dit ca. 3,7%.
- Het drogestofgehalte van het slib uit de filterpers bedroeg ca. 23%.

De pilot-installatie heeft gedurende de proefduur zonder veel problemen gefunctioneerd. Wel zijn er een aantal problemen en storingen geweest met de MF-installatie, welke volgens de leverancier van de installatie toe te schrijven waren aan het feit dat het een veel gebruikte proefinstallatie betrof. De reiniging van de membranen, welke minimaal 1 maal per dag handmatig diende te worden uitgevoerd, bleek vrij arbeidsintensief.

Volgens de leverancier zijn deze problemen oplosbaar onder andere door een volledige automatisering van de reiniging.

Het concentraat van de MF bleek goed bezinkbaar en dikte gedurende de opslagperiode van ca. 1 week meer dan een factor 2 in.

De slibontwatering vond plaats in een bestaande filterpers, waarvan ten behoeve van het experiment een deel van de platen was verwijderd.

Totaal is in de periode van ca. 3 maanden bij Van Remmen ca. 2 m³ slib geproduceerd.

In § 4.2 wordt nader ingegaan op de samenstelling van het slib.

4.1.3 Slibbereiding bij Galvin

Bij Galvin is het zinkmonoslib bereid uit het spoelwater na het cyanidisch verzinken. Het bedrijf beschikt al over een aparte zuiveringsinstallatie op praktisch-schaal voor deze deelstroom. De belangrijkste zuiveringsstappen zijn elektrolyse, chemische ontgifting, precipitatie en slibontwatering.

In bijlage 3b is een schema gegeven van de installatie.

Het cyanidisch spoelwater wordt eerst elektrolytisch ontgift, waarna verdere ontgifting met chloorbleekloog volgt. Na neutralisatie met zwavelzuur vindt bezinking plaats, waarna het ingedikte slib met een filterpers wordt ontwaterd.

Per week (120 uur) wordt ca. 240 m³ spoelwater in deze installatie behandeld, met een zinkconcentratie van 0,2 tot 0,5 g/l. De slibproductie bedraagt 0,5 tot 1 ton/week; het drogestofgehalte van het slib bedraagt ca. 25%.

Met het oog op de resultaten van het voorbereidend onderzoek is met name de cyanideproblematiek een punt van aandacht geweest. Door optimalisatie van het zuiveringsproces is een reductie van het cyanidegehalte van 25 procent gerealiseerd. Verdere analyse van het proces naar de oorzaken van de hoge cyanideconcentraties heeft weinig resultaat gehad. Wel is vastgesteld dat het geen vrije, maar complexgebonden cyanides betreft.

Met slibmonsters van Galvin zijn de in § 3.4 beschreven oriënterende experimenten naar de invloed van de aanwezigheid van cyanides bij de verwerking van het slib, uitgevoerd.

Bij het bedrijf was reeds 20 ton zinkmonoslib beschikbaar van de eerdere verwerking. Ten behoeve van de verwerkingsproef bij Union Minière is onder de aangepaste condities nog eens 5 ton geproduceerd.

■ **Opmerking:**

De problematiek met betrekking tot de cyanides, zoals beschreven in § 3.4 werd pas tijdens de uitvoering van het pilot-onderzoek duidelijk. In de daarvoor liggende periode heeft Galvin de eerdergenoemde hoeveelheid slib geproduceerd.

4.1.4 Slibbereiding bij Nedschroef

De bereiding van zinkmonoslib op (semi)-praktijkschaal bij Nedschroef is uitgevoerd met het spoelwater na alkalisch cyanidevrij verzinken en het activeerbak van dezelfde recent opgestarte reeks. Dit in tegenstelling tot de laboratoriumproef die uitgevoerd is met cyanidebevattend spoelwater. Er zijn echter plannen bij Nedschroef om op termijn geheel over te schakelen op cyanidevrij verzinken.

Ten behoeve van de zuivering van deze deelstromen is door Nedschroef een apart verwerkingssysteem gebouwd met als belangrijkste stappen neutralisatie, bezinking en slibontwatering. De installatie is voor een groot deel opgebouwd uit bestaande onderdelen.

In bijlage 3c is een schema gegeven van de installatie.

Het spoelwater na het verzinken (2 posities), wordt in een verzamelput geleid, waarin ook het activeerbak, dat éénmaal per 12 uur wordt afgelaten, wordt opgevangen. Vanuit de opvangput wordt de vloeistof in de neutralisatie gepompt en op pH 8,5 - 9,5 gebracht. De vloeistof wordt vervolgens overgepompt naar een bezinktank, het bezonken slib wordt overgebracht naar de slibopslag.

Wanneer deze tank is gevuld vindt ontwatering met behulp van de filterpers plaats, gemiddeld 1 maal per 4 weken.

De totale hoeveelheid slib die bij Nedschroef is geproduceerd bedraagt ca. 3 ton.

4.1.5 Slibbereiding bij Rogal

Voor de bereiding van zinkmonoslib uit het spoelwater en het spaarbad van de alkalische cyanidevrije zinkreeks (trommel) bij Rogal is door TNO een proefinstallatie gebouwd met een capaciteit van ca. 1 m³ per uur. De installatie bestaat uit een neutralisatie, een slibbezinking en een slibontwatering.

Een schema van de installatie is in bijlage 3d gegeven. De werkwijze is als volgt:

Het spoelwater wordt verzameld in een verzamelput, waarin zuur wordt gedoseerd tot een pH van 6,2. Vervolgens wordt de vloeistof overgepompt naar de neutralisatie, waarin kalk wordt gedoseerd tot pH = 8,5 - 9, waarna slibafscheiding via een lamellenseparator plaatsvindt. Het bezonken slib wordt naar de filterpers gepompt.

Omdat bij de opstart geen spaarbad beschikbaar was, is de installatie in eerste instantie alleen met spoelwater gevoed. Omdat na enkele weken bleek dat er nauwelijks sprake was van slibvorming, is een analyse van het spoelwater uitgevoerd. Hieruit bleek dat de zinkconcentratie minder dan 2 mg/l bedroeg, hetgeen betekent dat vorming van zinkslib niet of nauwelijks mogelijk is uit dit spoelwater.

Vervolgens is een hoeveelheid spaarbad (700 l, zinkconcentratie 1,4 g/l) met de installatie behandeld. Voor pH-verlaging naar 6,2 was ca. 40 l zoutzuur nodig, voor pH-verhoging tot 9,2 ca. 50 l kalkmelk. Er bleek geen vlokvorming op te treden, ook niet na dosering van 35 l p.e.-oplossing. Na dosering van 1 l FeCl₃-oplossing en enkele liters poly-elektrolyt bleek wel vlokvorming op te treden.

Na ontwatering met de filterpers is 7 kg slib verkregen, met een drogestofgehalte van 32%.

De toegepaste werkwijze is afgeleid van de bij het bedrijf toegepaste procedure. Doordat de samenstelling van de gezuiverde deelstroom sterk afwijkt van de totaalstroom is de chemicaliëndosering niet optimaal geweest.

Omdat het niet mogelijk bleek bij Rogal binnen een periode van enkele maanden een hoeveelheid slib van minimaal 0,5 ton te produceren, is besloten de slibproductie bij dit bedrijf niet verder uit te voeren.

4.2 Samenstelling van de op pilot-schaal bereide slibkoek

Kort na de start van het pilot-onderzoek zijn van het op pilot-schaal bereide slib monsters geanalyseerd. In de navolgende tabel zijn de belangrijkste resultaten van deze door UM uitgevoerde analyses samengevat.

In de tabel zijn tevens de eisen opgenomen die als indicatie door UM zijn gegeven tijdens het eerdere onderzoek [1]. Dit zijn de eisen die UM in het algemeen aan de te verwerken grondstoffen stelt.

*Tabel 4.1 Resultaten analyses monsters zinkmonoslib
(De gegeven waarden voor de verschillende elementen zijn allemaal in procenten van de droge stof)*

Element	Galvin (3)	v. Remmen (2)	Nedschroef (4)	Indicatieve eis UM
Droge stof	24,6	23,9	20,3	
Zn	21,8	35,1	30,8	> 40
Fe	5,9	1,3	2,2	< 10
Mg	≤ 0,2	0,94	< 0,2	
Si	≤ 0,2	0,8	3,7	< 1
Ca	1,4	6,3	4,1	< 2
S	1	< 0,3	< 0,3	< 0,5
C	24	6,3	6,3	< 3 ¹⁾
Cl	0,67	0,76	1,3	< 10

¹⁾ Indien aanwezig als koolstof of in organische verbindingen. C als carbonaat wordt niet als storend beschouwd.

De concentratie van de elementen Co, Ni, Cu, Mn, Cr, As, Pb, Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Nb, Bi, V, Ti, Tr, W, Ga, Sr was voor alle monsters < 0,2%

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

Uit de tabel blijkt dat de monsters niet geheel aan de eisen van UM voldoen: de zink-concentratie is in alle gevallen te laag, de Si en Ca-concentratie in enkele gevallen te hoog. Volgens UM hoeft dit echter geen problemen te geven bij de verwerking omdat de gegeven eisen indicatief zijn en zijn gebaseerd op de bulk van de te verwerken grondstof. Omdat het galvanoslib hiervan slechts een klein percentage uitmaakt (voorlopige schatting < 5%) kan van deze eisen worden afgeweken. In het volgende hoofdstuk wordt een nadere toelichting op dit aspect gegeven.

Het totaal van de in tabel 4.1 gegeven elementen bedraagt slechts ca. 50% van de droge stof. De droge stof bestaat echter voor een belangrijk deel uit verbindingen van de genoemde elementen, voornamelijk in de vorm van metaalhydroxydes en andere oxydeverbindingen. Om een indicatie te krijgen of een redelijk sluitende stoffenbalans kan worden verkregen zijn de analyseresultaten omgerekend naar deze verbindingen. Hierbij is voor alle metalen uitgegaan van een metaalhydroxyde, voor Si van een oxyde, voor S van sulfaat. De resultaten van deze omrekening zijn in de volgende tabel weergegeven.

Tabel 4.2 Berekende samenstelling zinkmonoslib

Element	Galvin	v. Remmen	Nedschroef
Droge stof	24,6	23,9	20,3
Zn(OH) ₂	33	53	46,6
Fe(OH) ₃	11,2	2,5	4,2
Mg(OH) ₂	0,5	2,3	0,5
SiO ₂	0,4	1,7	7,9
Ca(OH) ₂	2,6	11,7	7,6
SO ₄	3	< 0,9	< 0,9
C * 2,5	60	15,8	15,8
Cl	0,67	0,76	1,3
Na, K, B ??	5	5	5
Totaal	123,4	93,6	89,8

De in de tabel weergegeven cijfers zijn zeer globale schattingen. De concentratie Na, K, B en diversen zijn afgeleid uit eerdere analyses; deze waarden kunnen meer dan 100% afwijken.

De omrekening van C naar C-verbindingen is gebaseerd op een gemiddelde waarde tussen C in de vorm van eenvoudige koolwaterstoffen tot bijvoorbeeld CO₃. Voor de laatste zou de omrekenfactor ca. 5 zijn. Ook hierbij is er sprake van een zeer grove benadering.

Daarnaast kunnen de metalen ook in de vorm van carbonaten of sulfaten voorkomen.

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

Het eerste monster bevat veel cyanide, waarschijnlijk in de vorm van ijzer en zinkcyanide.

Ondanks de lage concentratie zink en de hoge concentratie van enkele verontreinigingen bleek UM toch bereid een partij zinkmonoslib te verwerken. Een belangrijk argument hierbij is dat het zinkslib qua volume slechts een klein percentage van de totale hoeveelheid van een partij grondstof uitmaakt. Wat dit voor de praktijk betekent zal in het volgende hoofdstuk worden toegelicht.

5 Proefverwerking zinkmonoslib bij Union Minière Oxyde in Zolder

5.1 Proefpartij zinkmonoslib

De proefpartij zinkmonoslib is afkomstig van twee bedrijven:

Van Remmen te 's-Heerenberg, ca. 2 ton en

Nedschroef uit Helmond, ca. 3 ton

Het slib van beide bedrijven is verzameld in een container en naar UM getransporteerd. Bij UM is van de totale partij een mengmonster gemaakt.

5.2 Vergunningprocedure

Galvanoslib is op basis van het Besluit Aanwijzing Gevaarlijke Afvalstoffen (BAGA) gevaarlijk afval [2].

Op het gebied van de regelgeving rond (gevaarlijke) afvalstoffen is onlangs veel gewijzigd. Twee belangrijke wijzigingen hebben betrekking op de meldingsregeling en het (grensoverschrijdend) transport. De ontdoener hoeft afgifte niet meer te melden, maar moet wel zorgen voor registratie. De inzamelaar moet afgifte en ontvangsten wel melden. Voor de administratieve afhandeling zijn een tweetal nieuwe formulieren ontwikkeld.

Met betrekking tot het grensoverschrijdend transport is sinds mei 1994 een EG-verordening van toepassing [3].

Naast toestemming van het land van bestemming (en eventuele doorvoer) is een contract met de ontvanger noodzakelijk. Daarnaast is een borgsom of bankgarantie vereist. Voor nadere vragen kan men terecht bij de help-desk van het landelijk Meldpunt Afvalstoffen [4].

Voor het invoeren van zinkmonoslib in België is een vergunning nodig van het Ministerie van Leefmilieu en Volksgezondheid in Brussel, welke wordt verleend door Cel-leefmilieu. Deze aanvraag kan ook door een vergunninghouder worden verzorgd.

Bij vervolgafgiftes door Van Remmen of Nedschroef kan worden volstaan met een melding 3 dagen vooraf. Er hoeft niet weer opnieuw een vergunning voor de verwerking van gevaarlijk afval te worden aangevraagd.

De aanvraag voor de vergunning heeft veel tijd in beslag genomen. Voor een deel is dit veroorzaakt door onduidelijke afspraken. Daarnaast wordt een eerste aanvraag altijd met extra zorgvuldigheid uitgevoerd.

Eén van de oorzaken van de vertraging was enige onduidelijkheid bij het Belgische milieuministerie omtrent de activiteiten van UM in Zolder.

Dit probleem lijkt geheel opgelost, omdat UM Zolder sinds mei 1994 door de OVAM, de Openbare Afvalstoffenmaatschappij voor Vlaamse Gewest erkend is als verwerker van verschillende metaalhoudende afvalstoffen, waaronder zinkhoudende slibkoek.

5.3 Verwerking bij Union Minière Oxyde

Voor de verwerking van de proefpartij zinkmonoslib bij UM is de partij van ca. 5 ton slib opgemengd met ca. 130 ton basis grondstof (zinkassen- en -slakken). Dit was noodzakelijk omdat UM niet beschikt over faciliteiten om nat slib te verwerken. Bovendien is dit de werkwijze die in de toekomst ook is voorzien, waarbij ongeveer dezelfde mengverhoudingen worden toegepast.

Het mengen is geschied met behulp van een shovel. Bij dit mengen trad warmteontwikkeling op, waardoor een deel van het water in het slib verdampte.

Het mengsel is in de oven gebracht en volgens de standaardprocedure verwerkt bij 1100 °C. Tijdens deze verwerking zijn geen bijzonderheden opgemerkt. Uitgaande van het lage percentage zinkslib ten opzichte van de basisgrondstof werden ook geen problemen verwacht. Het is mogelijk dat de verwerking van zinkmonoslib op de lange termijn gevolgen kan hebben, bijvoorbeeld door neerslag van bepaalde componenten op de ovenwand. Hier wordt voorlopig niet van uitgegaan.

Op basis van dit resultaat is door UM geconcludeerd dat verwerking van zinkmonoslib in principe mogelijk is.

Voor de verwerking in de praktijk kunnen in eerste instantie de eisen, zoals weergegeven in tabel 4.1 worden gehanteerd. Dit zijn echter indicatieve eisen; UM zal elke partij afzonderlijk beoordelen. Aanvullend kan nog worden genoemd dat cyanides absoluut afwezig moeten zijn, dat het materiaal steekvast moet zijn en bij voorkeur in bulk (> 5 ton) moet worden aangeleverd.

De kosten voor verwerking van het slib zijn afhankelijk van de samenstelling. Hiervoor is door UM de volgende indicatie gegeven:

Tabel 5.1 Indicatie verwerkingskosten zinkmonoslib bij UM in Zolder

Zinkgehalte (% op nat produkt)	Kosten (Hfl)
70	0
60	25
50	50
40	75
30	100
20	125

Voor de aanwezigheid van Ca, Mg, Fe, Si en Al ('inerten'), wordt per % van deze stoffen 70 Belgische francs gerekend ca. f 4,-.

Uitgaande van een galvanoslib met 40% droge stof, 50% zink op droge stofbasis en 10% 'inerten' bedragen de kosten ruim 2500 Belgische francs, ofwel ca. f 140,-. Drogen van dit slib tot 100% droge stof geeft een besparing van ca. f 50,- per ton.

6 Evaluatie en conclusies

6.1 Samenvatting resultaten voorbereidend onderzoek

Uit de verkenning van de mogelijkheden van bereiding van zinkmonoslib bij zeven galvanische bedrijven en het uitgevoerde laboratoriumonderzoek is het volgende gebleken:

- Bij alle deelnemende bedrijven bestaan mogelijkheden voor het maken van zinkmonoslib. De te nemen maatregelen zijn per bedrijf verschillend zowel in type maatregel als in omvang.
- De belangrijkste stromen die in aanmerking komen voor deelstroomzuivering, gericht op het maken van een zinkmonoslib, zijn de spaar- en spoelbaden na het verzinken en de ontzinkbaden.

Het gescheiden ontzinken kan bovendien leiden tot een aanzienlijke reductie van de hoeveelheid afval en/of slib, doordat de beitsbaden langer kunnen worden gebruikt en daarna als uitgewerkt bad beter kunnen worden afgezet (bijvoorbeeld naar een RWZI ten behoeve van defosfatering). Momenteel wordt gescheiden ontzinken in de galvanische industrie nog maar nauwelijks toegepast.

Bij thermische verzinkerijen vindt gescheiden ontzinken al wel plaats.

- De in de voorbereiding op laboratoriumschaal en semi-praktijkschaal bereide slibmonsters voldoen niet in alle opzichten aan de voorlopige eisen die door Union Minière (UM) worden gesteld. Voor een deel hangt dit samen met de beperkingen van het laboratoriumonderzoek. Via een aantal maatregelen zijn deze problemen oplosbaar.

De belangrijkste afwijkingen zijn:

- **Het te hoge gehalte opgeloste zouten**

Dit betreft met name K, Ca, Na, Cl en SO_4 . Wanneer verdergaande mechanische ontwatering niet tot de gewenste reductie leidt, kan via spoelen van het slib met water en gebruik van andere chemicaliën bij de zuivering de zoutconcentratie verder worden gereduceerd.

- **Te hoog Fe- en Cr-gehalte**

Dit is te voorkomen door Fe- en Cr-rijke stromen (bijvoorbeeld van beitsen en passiveren) niet mee te verwerken. Daarnaast kan ontijzeren van het binnenkomende spoelwater zinvol zijn.

- **Te laag Zn-gehalte**

Wanneer de concentraties van de hiervoor genoemde componenten wordt gereduceerd zal de zinkconcentratie navenant toenemen.

- **Aanwezigheid van cyanides**

Op basis van de resultaten van het laboratoriumonderzoek naar het gedrag van cyanides is geconcludeerd dat verwerking van cyanidehoudend slib in de huidige installatie van UM in Zolder niet mogelijk is. In de toekomst kan voorbehandeling in een oven onder oxyderende omstandigheden worden overwogen.

6.2 Evaluatie resultaten zinkmonoslibbereiding op pilot-schaal

De belangrijkste resultaten met betrekking tot de bereiding van zinkmonoslib op pilot-schaal luiden:

- Het is mogelijk zinkmonoslib te bereiden uit afval(water)stromen van zowel alkalische als zure zinkprocessen. Bij de behandeling van deze stromen op pilotschaal zijn geen problemen opgetreden, die invoering van monoslibbereiding in de praktijk in de weg staan.
- In vergelijking met de bereiding op laboratoriumschaal is de samenstelling van het slib aanzienlijk verbeterd. Dit betreft met name het drogestofgehalte en de concentratie zouten (o.a. Na, Ca en Cl).
- Het is niet mogelijk uit cyanide bevattende stromen een cyanidevrij slib te produceren. Op basis van de eerdergenoemde argumenten betekent dit dat slib afkomstig van de verwerking van dit type afvalwaterstromen niet in aanmerking komt voor verwerking bij UM.
- De **zinkconcentratie** in de bereide slibmonsters is relatief laag. Met betrekking tot mogelijke storende elementen zijn geen te hoge concentraties vastgesteld.

De mogelijkheden van zinkmonoslibbereiding zijn onder meer afhankelijk van de individuele omstandigheden bij de galvanische bedrijven.

Dit aspect is nader onderzocht via een evaluatiegesprek met een aantal van de deelnemende bedrijven. De resultaten van deze gesprekken zijn hierna kort samengevat.

Bij **Rogal** kan op jaarbasis maximaal enkele tonnen zinkmonoslib vrij komen. In de huidige opzet lijkt het opzetten van een aparte zuivering voor het maken van zinkmonoslib bij dit bedrijf economisch niet haalbaar.

Een alternatief dat bij Rogal wordt overwogen is de toepassing van deelstroomzuivering via (casette)-ionenwisselaarssystemen. Het regeneraat van de ionenwisselaar kan eventueel als deelstroom worden verwerkt. Regeneratie kan via een centrale verwerker of door het bedrijf zelf plaatsvinden. Het is in dit geval tevens zinvol de mogelijkheden van rechtstreekse verwerking (als vloeistof) van het regeneraat na te gaan. Hiervoor bestaan bij UM ook verschillende mogelijkheden.

Bij **Galvin** in Oosterhout wordt voorlopig nog cyanidisch verzinkt. Productie van een monoslib dat bij UM is te verwerken is derhalve op dit moment niet mogelijk. Plannen voor overschakeling op cyanidevrij verzinken bestaan wel, maar zijn nog onzeker. Galvin beschikt sinds kort ook over een galvanisch bedrijf in Veenendaal. Bij dit bedrijf wordt wel cyanidevrij verzinkt. De te verwachten hoeveelheid zinkslib bij deze onlangs nieuw opgezette galvano is nog niet duidelijk, maar zou vanwege de hogere temperatuur van het proces beperkt kunnen zijn.

Bij **Van Remmen** is men van mening dat deelstroomzuivering voor het bedrijf pas aantrekkelijk is, wanneer deze op een grotere schaal kan worden toegepast dan in de huidige opzet, waarbij in slechts twee verzinklijnen cyanidevrij wordt verzinkt en de apart te behandelen deelstroom slechts ca. 1 m³ per uur bedraagt. Er zijn plannen om in de andere zinklijnen ook over te schakelen op cyanidevrij verzinken, waardoor een stroom van 7 - 8 m³ per uur ontstaat die apart kan worden gezuiverd, ten behoeve van het produceren van zinkmonoslib.

Naast de voordelen met betrekking tot de eventuele besparing van kosten van slibafvoer ziet het bedrijf ook andere voordelen van deelstroomzuivering, zoals hergebruik

van het gezuiverde water en een betere beheersing van het galvanisch proces en van de zuivering.

Samengevat wordt door de betrokkenen geconcludeerd dat deelstroomzuivering en de bereiding van zinkmonoslib moet worden bekeken in een breder kader en onderdeel kan uitmaken van een totaal gewijzigde opzet van de galvano en de zuivering.

De kans dat deelstroomzuivering in de toekomst bij Van Remmen zal worden toegepast lijkt groot. Garanties met betrekking tot de afzet van het slib worden als belangrijk aspect genoemd.

Door Van Remmen wordt nog een kanttekening geplaatst bij het toepassen van microfiltratie. Vanwege de goede kwaliteit van het gezuiverde water past deze techniek goed in het concept bij Van Remmen, met het oog op het watergebruik en de lozingseisen.

Het functioneren van de pilot-installatie werd door Van Remmen echter niet erg positief ervaren. Met name de lage capaciteit, de membraanvervuiling en de uitgebreide reinigingsprocedure hebben tot deze conclusie geleid.

De leverancier van de installatie verwacht dat de ondervonden problemen oplosbaar zijn, onder meer door een volledige automatisering van de reiniging.

Nedschroef beschouwt deelstroomzuivering eveneens als een integraal onderdeel van de nieuwe opzet van de galvano. Ook bij dit bedrijf zullen waarschijnlijk op termijn grote veranderingen in de galvano plaatsvinden (onder andere overschakelen op cyanidevrije baden voor de gehele galvano). In de huidige opzet wordt zinkmonoslibbereiding niet als haalbaar beschouwd. Belangrijke reden is dat voorlopig in twee van de drie zinklijnen nog cyanidisch wordt verzinkt en dat het opzetten van een aparte zuivering voor het cyanide vrije afvalwater als niet haalbaar wordt beschouwd. Door de relatief grote hoeveelheden slib lijkt zinkmonoslibbereiding op termijn economisch haalbaar, mits er garanties zijn voor de afzet van het slib.

Galvin zal de komende jaren in het bedrijf in Oosterhout waarschijnlijk cyanidisch blijven verzinken. Zij ziet derhalve hier geen mogelijkheden een zinkmonoslib te maken dat aan de eisen van UM voldoet, uitgaande van de eerdere discussie over cyanidehoudend slib. Galvin is nog steeds op zoek naar afzetmogelijkheden voor het slib dat in het verleden bij hen is bereid.

Op basis van deze gesprekken kan worden geconcludeerd dat toepassing van deelstroomzuivering door de bedrijven als een haalbare optie wordt beschouwd. In hoeverre deelstroomzuivering door de betreffende bedrijven zal worden ingevoerd en op welke termijn is afhankelijk van een aantal ontwikkelingen binnen het individuele bedrijf, zoals de noodzaak tot het wijzigen van de procesinstallatie, het aanpassen van de waterzuivering en de wenselijkheid van hergebruik van water.

6.3 Evaluatie proefverwerking bij UM

Op basis van de analyseresultaten en uitgaande van een relatief kleine hoeveelheid zinkmonoslib ten opzichte van de totale hoeveelheid grondstof is een proefverwerking van dit slib door UM zinvol genoemd.

Tijdens de proefverwerking bij UM in Zolder van een partij van ca. 5 ton slib zijn geen bijzonderheden opgemerkt, hetgeen tot de conclusie heeft geleid dat verwerking van zinkmonoslib samen met de gebruikelijke grondstof mogelijk is. Voor toepassing in de

praktijk geldt een aantal randvoorwaarden. Hierop zal in de volgende paragraaf nader worden ingegaan.

6.4 Conclusies ten aanzien van zinkmonoslibbereiding en -verwerking in de praktijk

In de voorgaande paragrafen zijn de belangrijkste resultaten van het uitgevoerde onderzoek op laboratorium- en pilot-schaal samengevat en geëvalueerd. Op basis van deze resultaten kan worden geconcludeerd, dat het mogelijk is via deelstroomzuivering zinkmonoslib te bereiden dat verwerkt kan worden als grondstof bij UM voor de bereiding van technisch zinkoxide.

Voor toepassing van deze resultaten in de praktijk zal elk bedrijf rekening moeten houden met de volgende aspecten:

– **Eisen met betrekking tot de samenstelling van het zinkmonoslib**

Met betrekking tot de eisen die aan het slib worden gesteld om te kunnen worden verwerkt bij UM moet worden uitgegaan van de oorspronkelijke eisen van UM (zie tabel 4.1).

Naast een minimale zinkconcentratie van ca. 40% (op basis van droge stof) kunnen in het bijzonder worden genoemd:

Cyanide (CN)	: In het slib mag geen cyanide aanwezig zijn
IJzer (Fe)	: Maximale concentratie 10%
Ca, K, Na	: Maximale concentratie 2%
C (organisch)	: Maximaal 3%

De opgestelde eisen zijn indicatief. Elke partij wordt door UM afzonderlijk beoordeeld.

Bij UM wordt voorlopig uitgegaan van verwerking van steekvast slib. In de toekomst is verwerking van vloeistoffen ook mogelijk.

– **Te verwerken deelstromen**

Om aan de eisen van UM te kunnen voldoen is het in de meeste gevallen noodzakelijk een aantal afval(water)-stromen apart te zuiveren.

Stromen die verwerkt kunnen worden tot een zinkmonoslib zijn:

- Het spoelwater (inclusief de spaarbaden) na het verzinken.
Het betreft spoelwater van zowel zuur als alkalisch verzinken, echter cyanidische baden zijn uitgesloten.
- Uitgewerkt activeerbad.
- Ontzinkbad.

Deze baden komen momenteel nog weinig voor.

Baden die in het algemeen **niet** in aanmerking komen om te worden verwerkt tot een zinkmonoslib zijn:

- Concentraten en spoelbaden van het ontvetten
- Concentraten en spoelbaden van het beitsen
- Concentraten en spoelbaden van het passiveren

— **Te nemen (zuiveringstechnische) maatregelen**

Voor het gescheiden afvoeren van de specifieke spoelwaterstromen is een apart afvoersysteem noodzakelijk. Voor eventuele tussenopslag moet gebruik worden gemaakt van een buffer. Voor de opslag van concentraten, zoals spaarbaden en ontzinkbaden is eveneens een buffer nodig.

In het algemeen geldt dat de geselecteerde deelstromen in een aparte installatie moeten worden behandeld. Deze behandeling zal in de meeste gevallen bestaan uit een dosering met loog of zuur voor het instellen van de juiste pH, een dosering van vlokhelpmiddelen, een bezinkstap en een slibontwatering. In hoeverre hierbij gebruik kan worden gemaakt van (onderdelen van) de bestaande zuivering is afhankelijk van de individuele omstandigheden bij het bedrijf.

Voor opslag van het zinkmonoslib zal een aparte container moeten worden gebruikt.

— **Afvoer van het slib**

De afvoer van het zinkmonoslib naar UM zal in hoeveelheden van minimaal 5 tot 10 ton per keer plaats moeten vinden. Van elke partij zal vooraf een monster naar UM moeten worden gezonden voor een beoordeling van de kwaliteit. Indien door UM is aangegeven dat het slib als grondstof kan worden verwerkt, zal afvoer plaats moeten vinden volgens de geldende regels voor grensoverschrijdend transport (zie hoofdstuk 5.2). Eventueel kan de export via een afvalverwerkingsbedrijf worden geregeld. Deze kan ook zorgen voor het opbulken van partijen tot een grotere partij, waardoor in individuele gevallen de transportkosten lager zullen zijn.

— **Kosten**

De kosten voor verwerking van het slib bij UM zijn afhankelijk van de samenstelling, maar zullen in het algemeen niet meer dan f 150,- per ton bedragen, exclusief de transportkosten.

In het algemeen geldt dat het toepassen van deelstroomzuivering met het oog op de bereiding van zinkmonoslib van de galvanische bedrijven een behoorlijke inspanning vergt. Naast een aparte zuivering van de deelstromen moeten ook voorzieningen getroffen worden het verzorgen van een gescheiden afvoer van de betreffende spoelwaterstromen naar deze zuivering. Naast de financiële inspanning betekent dit in veel gevallen grote aanpassingen van de galvaniseerafdeling. Voor een deel van de galvanische bedrijven - en met name de bedrijven met een beperkte hoeveelheid slib - is een dergelijke inspanning alleen haalbaar wanneer deze in combinatie met andere acties wordt uitgevoerd, zoals de aanpassing van een waterzuivering of een galvaniseerreeds. Voor alle bedrijven die plannen maken met betrekking tot de vernieuwing of wijziging van de galvaniseerprocessen of de waterzuivering geldt dat de optie van deelstroomzuivering in deze plannen moet worden betrokken.

7 Referenties

- [1] W.G.J.M. van Tongeren
Afzet- en hergebruiksmogelijkheden van zink(mono)slib
TNO-rapport 91-418, december 1991.
- [2] Besluit Aanwijzing Gevaarlijke Afvalstoffen, november 1993
- [3] EG-Verordening nr. 259/93.
'Verordening betreffende toezicht en controle op de overbrenging van afvalstoffen linnen, naar en uit de Europese Gemeenschap', mei 1994.
- [4] Landelijk Meldpunt Afvalstoffen
Postbus 416
2260 AK Leidschendam
telefoon 070-3177122.

8 Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever

Namen en functies van de medewerkers
Ing. W.G.J.M. van Tongeren
G. de Vlieger, VOM

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed
VOM Bilthoven
UM Zolder (B)

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad
juni 1992 - juni 1994

Ondertekening

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

Goedgekeurd door

Dr. I.A. Todd
werkgroep leider

Bijlage 1 Uitwerking van de resultaten van de inventarisatie bij de deelnemende galvanische bedrijven

1A Uitwerking van de resultaten van de inventarisatie, bedrijf 1

Bedrijfsgegevens

Naam	:	Chromolux, Rotterdam
Aantal medewerkers	:	30, waarvan 26 in de galvano
Type bedrijf	:	Loongalvano
Type proces	:	Zuurverzinken (trommel en hang) Cyanidisch verzinken Beitsen in zwavelzuur
Type waterzuivering	:	IW (recirculatie) + ONO Aparte ONO voor spaarbaden
Hoeveelheid slib	:	120 ton/jaar

Chromolux heeft zich later als deelnemer aan het project aangemeld.

Mogelijkheden van deelstroombehandeling

Het bedrijf heeft in de afgelopen jaren oriënterend gekeken naar de mogelijkheden van deelstroombehandeling en de bereiding van zinkmonoslib.

Als belangrijkste bronnen van zink worden de spaarbaden na het verzinken, de spoelbaden na het beitsen en de uitgewerkte beitsbaden genoemd. Het bedrijf heeft voor de spaarbaden na het verzinken een aparte zuivering in de vorm van een ONO.

Voor de beitszuren is een proces in ontwikkeling van aparte afscheiding van ijzer, waarna het zink als monoslib wordt geprecipiteerd.

Naast de afvoer van zinkmonoslib naar een verwerker wordt door het bedrijf ook aandacht besteed aan de mogelijkheden van intern hergebruik.

Aanvullende informatie

Het bedrijf heeft alleen deelgenomen aan de eerste fase van het onderzoek en wilde zich meer richten op eigen ontwikkelingen op dit terrein.

1B Uitwerking van de resultaten van de inventarisatie, bedrijf 2

Bedrijfsgegevens

Naam	: Van Remmen 's-Heerenberg
Aantal medewerkers	: 40, waarvan 35 in de galvano
Type bedrijf	: Loongalvano
Type proces	: Zuurverzinken (2 trommels) Cyanidisch verzinken (hangreeks, binnenkort cyanidevrij)
Type waterzuivering	: ONO met nageschakelde ionenwisselaar (IW) Aparte zuivering voor beits- en ontvettingsbaden
Hoeveelheid slib	: 150 - 200 ton/jaar

Mogelijkheden van deelstroombehandeling

Bij het galvanisch bedrijf Van Remmen lijken goede mogelijkheden te bestaan voor het maken van een zinkmonoslib. Het aantal afvalwaterstromen is beperkt en er is al een aanzet gegeven tot deelstroomzuivering door de aparte zuivering van de afgewerkte beits- en ontvettingsbaden.

De belangrijkste bronnen van zink in het slib zijn de spoelbaden na de procesbaden, en het spoelwater na het ontvetten en beitsen. De laatste twee stromen kunnen te hoge concentraties ongewenste componenten bevatten (onder andere ijzer en organische stof), waardoor het noodzakelijk kan zijn deze stromen apart te houden dan wel de voorafgaande procesbaden te behandelen.

In het eerstgenoemde geval kan het zinvol zijn een aparte ontzinkbad in te voeren, dat, wanneer het uitgewerkt is, samen met het spoelwater van het verzinken wordt behandeld en het zinkmonoslib vormt. Dit apart ontzinken kan zowel in loog als in zuur worden uitgevoerd.

Apart ontzinken heeft een aantal voor- en nadelen.

De voordelen zijn:

1. Al het zink komt in het monoslib terecht.
2. Standtijdverlenging van het beitsbad.
3. Slib van behandeling beits- en ontvettingsbad eventueel geen chemisch afval.

Nadelen zijn:

1. Extra handeling, tijd.
2. Discipline moeilijk, enkele fouten heft groot deel van het effect op.
3. Extra positie nodig.

Een beperking bij het toepassen van deelstroomzuivering bij Van Remmen is de huidige wijze van spoelen. Door de ver doorgevoerde cascadespoeling worden veel verschillende spoelwaterstromen met elkaar gemengd. Hierin zullen enige wijzigingen noodzakelijk zijn. In een tweetal flowschema's zijn voor één lijn enkele mogelijkheden nader uitgewerkt.

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

De belangrijkste aanpassingen zijn:

- Invoeren aparte ontzinkstap. (Zie hiervoor.)
- Toepassen olieskimmer op het ontvettingsbad.
- Aanpassing spoelwatergebruik.

Deze zullen in overleg met het bedrijf nader worden bekeken.

Met betrekking tot de uitvoering moet een onderscheid gemaakt worden tussen de activiteiten ten behoeve van het project en de implementatie in de praktijk. De eerstgenoemde werkzaamheden moeten wat betreft het laboratoriumonderzoek binnen enkele maanden en wat betreft het pilot-onderzoek binnen ca. 10 maanden worden uitgevoerd. Hiervoor kan in het algemeen worden volstaan met eenvoudige maatregelen.

Het bedrijf ziet wel mogelijkheden om een eventuele toekomstige situatie op kleine schaal na te bootsen.

De implementatie moet worden gezien in het kader van alle activiteiten die worden uitgevoerd gericht op vermindering van de milieubelasting van het bedrijf. Niet alles hoeft op korte termijn te worden uitgevoerd, er vindt een afstemming plaats met de overige activiteiten (zoals bijvoorbeeld de overschakeling op een ander badtype).

Aanvullende opmerkingen

Omdat bij Van Remmen plannen bestaan om binnen redelijke termijn het cyanidische verzinkproces in de hanglijn te vervangen door een cyanidevrij proces, is het zinkmagnesium uit cyanidevrije stromen bereid.

1C Uitwerking van de resultaten van de inventarisatie, bedrijf 3

Bedrijfsgegevens

Naam	: Galvin B.V. Oosterhout
Aantal medewerkers	: 40
Type bedrijf	: Loongalvano
Type proces	: Cyanidisch verzinken (2 hang, 1 trommel)
Type waterzuivering	: IW (recirculatie) en ONO Aparte behandeling Cyanidisch spoelwater via elektrolyse en ONO
Hoeveelheid slib	: 200 ton/jaar, waarvan ca 40 ton 'monoslib'

Mogelijkheden van deelstroombehandeling

Bij Galvin B.V. wordt alleen verzinkt, waardoor er in principe goede mogelijkheden bestaan voor deelstroomzuivering. Het bedrijf heeft dit onderkend en past reeds deelstroomzuivering toe op de spoelwaterstromen na het verzinken.

Het slib uit deze installatie bevat volgens de eerste analyses relatief veel sulfaat en cyanide. Het is zinvol na te gaan of dit niet kan worden gereduceerd door optimalisatie van de procescondities onder andere bij de cyanideontgiftiging en/of de toepassing van een ander zuur bij de neutralisatie.

Door het toepassen van een aparte ontzinkstap kan de hoeveelheid zinkmonoslib worden vergroot. Wanneer dit in een zuur bad wordt uitgevoerd kan dit zuur gebruikt worden bij de neutralisatie na de ontgiftiging in de aparte ONO voor de cyanidische stromen. Toepassen van een beitsrem ter voorkoming van het oplossen van te veel ijzer kan nodig zijn bij het ontzinken, echter heeft als nadeel dat daarna elektrolytisch moet worden ontvet.

Het apart ontzinken van afkeur lijkt goed mogelijk, voor de gereedschappen is dit volgens het bedrijf aanzienlijk moeilijker.

Wanneer er echter volledig apart wordt ontzinkt, kan het zinkgehalte in het beitsbad zo laag zijn dat er andere afvoermogelijkheden (bijvoorbeeld naar een waterzuivering als hulpstof) ontstaan, hetgeen aanzienlijke kostenbesparing met zich mee brengt.

Andere voordelen van apart ontzinken zijn:

- Verlenging van de standtijd van de beits- en ontvettingsbaden.
- Lagere belasting IW.
- Betere kwaliteit overige slib.
- Zinkvrij beitsbad dat mogelijk als nuttig produkt kan worden afgevoerd.

Nadelen zijn:

- Extra handeling, dus extra tijd.
- Extra positie nodig.
- Discipline moeilijk, enkele fouten heffen effect grotendeels op.

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

Bij de eventuele invoering van aanvullende maatregelen gericht op verdergaande deelstroomzuivering moet rekening worden gehouden met lopende plannen. Bovendien moeten de maatregelen niet los gezien worden van andere maatregelen die kunnen leiden tot vermindering van de milieubelasting, zoals beperking van de uitsleep, cyanidevrij verzinken, enz. Er zal een goede afstemming plaats moeten vinden van de verschillende typen maatregelen.

1D Uitwerking van de resultaten van de inventarisatie, bedrijf 4

Bedrijfsgegevens

Naam	:	Nedschroef B.V. Helmond
Aantal medewerkers	:	400, waarvan 50 in de galvano
Type bedrijf	:	Geïntegreerde galvano
Type proces	:	Cyanidisch verzinken, 3 trommellijnen
Type waterzuivering	:	ONO
Hoeveelheid slib	:	400 ton/jaar

Mogelijkheden van deelstroombehandeling

Bij Nedschroef komen maar een beperkt aantal verschillende afvalwaterstromen vrij, waardoor er in principe goede mogelijkheden bestaan voor deelstroomzuivering en het maken van zinkmonoslib.

Bij het bedrijf is in het kader van een Energiebesparings- en Milieuadvies een stoffenbalans opgesteld, aan de hand waarvan de belangrijkste bronnen van zink-emissies kunnen worden afgeleid. Dit zijn het spoelwater en de concentraten van het beitsen (van de verzinkstraten), het spoelwater na het verzinken en de concentraten van het activeren. Deze zorgen gezamenlijk voor meer dan 80% van de zinkemissies. Het spoelwater en de concentraten van het passiveren leveren een bijdrage van ca. 10%. Uit de analyses van slib van Nedschroef, die in het kader van de eerder genoemde studie zijn uitgevoerd, blijkt dat het ijzer- en chroomgehalte hoger zijn dan de eisen van Union Minière.

Uitgaande van deze gegevens worden voor Nedschroef de volgende maatregelen voorgesteld:

- Gescheiden ontzinken. In eerste instantie wordt uitgegaan van volledig apart ontzinken van afkeur en knuppels. Dit zou bij voorkeur in een alkalisch bad moeten plaatsvinden ter voorkoming van het oplossen van ijzer.
Een aantal belangrijke voordelen van volledig apart ontzinken:
 1. Al het zink komt vrij als monoslib.
 2. Standtijdverlenging van beits- en ontvettingsbad.
 3. Af te voeren beitsbad eventueel geen chemisch afval meer en samen met de beitsbaden uit de beitsrij af te voeren.Nadelen zijn:
 1. Extra handeling, tijd.
 2. Discipline moeilijk, enkele fouten heft belangrijk deel van het effect op.
 3. Extra positie nodig.
- Aparte zuivering ten behoeve van het ontzinkbad, samen met het concentraat van het activeren en het spoelwater na het verzinken.

Naast het afvoeren van een deel (100-150 ton) van het slib tegen lagere kosten als monoslib, heeft deze aanpak een aanzienlijke vermindering van de slibhoeveelheid tot gevolg, indien het beitsbad niet meer in de waterzuivering behoeft te worden verwerkt. Deze reductie wordt eveneens geschat op 100 tot 150 ton/jaar.

Hier tegenover staan extra kosten voor het gescheiden houden van bepaalde stromen, introductie van een extra positie en de noodzaak van een aparte zuivering. Voor aan-

passing van de zuivering kunnen waarschijnlijk componenten van de bestaande zuivering worden gebruikt.

Na afloop van het experimentele onderzoek zullen de kosten en baten worden geëvalueerd.

Bij de eventuele invoering van deelstroomzuivering zal rekening moeten worden gehouden met lopende zaken, zoals de mogelijke overschakeling op cyanidevrije baden en de vernieuwing van de reeksen.

Deelstroomzuivering moet als een onderdeel van een mogelijke totale preventie-aanpak worden beschouwd.

Ten behoeve van het onderzoek bestaan er bij Nedschroef een aantal mogelijkheden. In lijn 3 kan het gescheiden ontzinken worden nagebootst. Het gescheiden ontzinken van de afkeur kan eventueel in de defosfateerlijn worden uitgevoerd, waarna de invloed van het niet ontzinken van de knuppels in het beitsbad van lijn 3 kan worden onderzocht.

Door middel van de behandeling van enige monsters badvloeistof uit het verzink- en activeerbad, aangevuld met een nagebootst alkalisch ontzinkbad kan op labschaal een monster zinkmonoslib voor een eerste analyse worden aangemaakt.

Aanvullende opmerkingen

Bij Nedschroef is de overschakeling naar cyanidevrij verzinken voor één lijn vrijwel direct na afronding van het laboratoriumonderzoek uitgevoerd. Omdat de verwachting bestaat dat de andere lijnen over niet al te lange tijd ook zullen worden overgeschaakeld, is de bereiding van het zinkmonoslib op semi-praktijkschaal uitgevoerd met afvalwater uit de cyanidevrije reeks.

1E Uitwerking van de resultaten van de inventarisatie, bedrijf 5

Bedrijfsgegevens

Naam	:	Stenman B.V. Veenendaal
Aantal medewerkers	:	285 waarvan ca. 8 in de galvano
Type bedrijf	:	Geïntegreerde galvano
Type proces	:	2 Trommel- (Cyanid. en zuur), 1 Hangreeks (Zuur)
Type waterzuivering	:	ROZKA-filter
Hoeveelheid slib	:	15 ton/jaar

Mogelijkheden voor het maken van een zinkmonoslib

Uit analyses van het slib in het kader van het eerder uitgevoerde project blijkt dat het hoge organische stofgehalte het belangrijkste probleem vormt met betrekking tot de afzet bij Union Minière. Daarnaast kan het Cr-gehalte een probleem vormen. Het ijzergehalte is laag, waarschijnlijk omdat er slechts beperkt gebeitst wordt.

De volgende aanpak wordt voorgesteld:

De bronnen van organische stof moeten worden nagegaan en de mogelijkheden van vermindering van organische stof in het afvalwater moeten worden nagegaan.

Belangrijke bronnen zijn:

- Ontvettingsbaden (spoel- en procesbaden). Uit het oliegebruik bij Stenman kan worden afgeleid dat dit de belangrijkste bron van organische stof is.
- Badtoevoegingen, zoals glansmiddelen, enz.
- Vlokhulpmiddelen.

In eerste instantie moet worden nagegaan of het voldoende is alleen de ontvettingsbaden te behandelen, bijvoorbeeld met behulp van een olieskimmer. Uitgewerkte ontvettingsbaden en passievebaden moeten apart worden behandeld of afgevoerd. In dat geval behoeft de waterzuivering niet te worden aangepast.

Indien uit het lab.-onderzoek blijkt dat deze maatregelen niet voldoende zijn, moet worden nagegaan of het mogelijk is een zinkmonoslib te maken door de spoelwaterstromen na het verzinken apart te behandelen. Dit is eenvoudig op lab.-schaal te beproeven via behandeling van enkele liters procesbad.

Apart ontzinken lijkt in eerste instantie niet interessant. Er is weinig afkeur, en het slib blijft chemisch afval in geval van deelstroomzuivering.

Het economisch rendement is afhankelijk van de te nemen maatregelen. Indien een groot deel van het slib kosteloos afgevoerd kan worden betekent dit op basis van de huidige kosten een jaarlijkse besparing van maximaal f 10.000,-. Daarnaast heeft behandeling van de afkookontvetting verlenging van de standtijd van de baden tot gevolg, hetgeen ook tot aanzienlijke besparingen kan leiden.

De te nemen maatregelen in dit kader en de baten moeten niet los gezien worden van andere maatregelen, zoals aanpassing spoelwijze (onder andere meertrapscascade) en overschakelen op cyanidevrij verzinken.

Het maken van een zinkmonoslib kan als een onderdeel van de aanpak van de afvalwaterproblematiek worden beschouwd. Er wordt hierbij niet van uit gegaan dat alle maatregelen op korte termijn moeten worden uitgevoerd.

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

Uitgangspunt is dat in de toekomstige situatie de huidige waterzuivering kan worden gehandhaafd.

Aan de hand van een tweetal flowschema's zijn een aantal mogelijke aanpassingen gegeven. De belangrijkste zijn de aanpassingen van de spoelwaterstromen (meer cascadespoelingen, meer posities) en het toepassen van een olieskimmer.

1F Uitwerking van de resultaten van de inventarisatie, bedrijf 6

Bedrijfsgegevens

Naam	:	Rogal Enschede
Aantal medewerkers	:	11
Type bedrijf	:	Loongalvano
Type proces	:	Alkalische cyanidevrij (trommel en hang) Nikkelreeks
Type waterzuivering	:	Continue ONO met nageschakelde IW
Hoeveelheid slib	:	10 ton/jaar

Mogelijkheden van deelstroombehandeling

In samenwerking met Rogal zijn de belangrijkste bronnen van zink vastgesteld. Omdat het bedrijf beschikte over oversleepgegevens die aan de hand van analyses zijn vastgesteld was een meer kwantitatieve benadering mogelijk.

De belangrijkste bronnen van zink zijn:

- Spaarbad na trommelverzinken, ca. 110 kg zink per jaar.
- Spoelwater na trommelverzinken, ca. 40 kg zink per jaar.
- Spoelwater na passiveren, ca. 215 kg zink per jaar.
- Uitgewerkt passieveerbad, ca. 145 kg zink per jaar.
- Ontvetting en beits (inclusief spoel) ca. 40 kg per jaar.
- Ontzinkbad, ca. 40 kg per jaar.
- Spaar- en spoelwater na verzinken in de hangreeks. Deze hoeveelheid is niet bekend, echter de geringe toename van de concentratie in het spaarbad (0,38 g in 3,5 weken) wijst op geringe uitsleep.

Uit dit overzicht blijkt dat de passivering een belangrijke bron van zink is. Door het hoge Cr-gehalte komen de beide stromen afkomstig van de passivering niet in aanmerking voor bereiding van zinkmonoslib. Het bedrijf overweegt het spoelwater uit de hangreeks te hergebruiken in de trommelreeks, hetgeen het aantal te behandelen stromen beperkt.

Doordat Rogal enige jaren geleden is overgeschakeld op cyanidevrij verzinken is de waterzuivering nu overgedimensioneerd. Dit betekent dat er mogelijkheden bestaan met behulp van bestaande componenten een deelstroomzuivering toe te passen.

De implementatie van deelstroomzuivering moet worden gezien in het kader van alle activiteiten die momenteel worden uitgevoerd gericht op vermindering van de milieubelasting van het bedrijf.

1G Uitwerking van de resultaten van de inventarisatie, bedrijf 7

Bedrijfsgegevens

Naam	: Verzinkerij Twente
Aantal medewerkers	: 7
Type bedrijf	: Loonverzinkerij
Type proces	: Cyanidevrij alk. verzinken, hangreeks (trommel)
Type waterzuivering	: Precipitatie met loog, filterpers, slibdrogen
Hoeveelheid slib	: 10 ton (> 90% ds.)/jaar
Samenstelling slib	: Fe: 40,3% en Zn: 11,6%

Mogelijkheden van deelstroombehandeling

Er komen bij Verzinkerij Twente slechts een beperkt aantal afval(water)stromen vrij, waardoor er in principe goede mogelijkheden voor deelstroombehandeling.

Uit een eerste analyse van het slib is gebleken dat het hoge Fe-gehalte het grootste probleem is voor de afzet van dit slib naar Union Minière.

Er zijn een aantal mogelijkheden om de slibkwaliteit op dit punt te verbeteren:

- Toepassen van een aparte ontzinkstap voor gereedschap en afkeur. Dit kan zowel een alkalisch als een zuur bad (met beitsrem) zijn.
Dit bad kan samen met het spoelwater na het verzinken als deelstroom worden behandeld, waarbij een 'zinkmonoslib' ontstaat.
Bijkomende voordelen kunnen zijn dat de standtijd van het ontvettingsbad en het beitsbad aanzienlijk worden verlengd.
Enkele nadelen zijn:
 1. Extra handeling, tijd.
 2. Discipline moeilijk, enkele fouten heft groot deel van effect op.
 3. Extra positie nodig.
- Gescheiden afvoer of behandeling van het uitgewerkte beitsbad.
Indien het mogelijk blijkt het beitsbad zinkvrij te houden bestaan er mogelijkheden voor afvoer naar een verwerker of naar een waterzuivering (vlokmiddel, defosfateren). Bij gescheiden behandeling ontstaat een ijzerhydroxydeslib dat mogelijk niet als chemisch afval hoeft te worden afgevoerd. De besparingen kunnen groter zijn dan die van het tegen lagere kosten afvoeren van het monoslib.
Deze mogelijkheden moeten worden nagegaan.

Met betrekking tot de waterzuivering kan worden opgemerkt dat het bedrijf in principe mogelijkheden heeft stromen apart te behandelen, omdat zowel de verzamel-tanks als de bezinktanks uit meerdere aparte vaten bestaan. Er bestaan derhalve mogelijkheden de stromen apart te houden.

Bij de eventuele invoering van bovengenoemde maatregelen moet rekening worden gehouden met lopende plannen. Er wordt niet van uitgegaan dat alle aanpassingen op korte termijn worden uitgevoerd. Bovendien moeten de maatregelen niet los gezien worden van andere maatregelen die kunnen leiden tot vermindering van de milieubelasting. Er zal een goede afstemming plaats moeten vinden.

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

Een aantal maatregelen, die niet direct betrekking hebben op het maken van zinkmonoslib, maar waarvoor de haalbaarheid dient te worden nagegaan zijn:

- Toepassen van een olieskimmer op het ontvettingsbad. Hierdoor kan de standtijd worden verlengd.
- Hergebruik van het anodisch ontvettingsbad bij de afkookontvetting, indien dit het zelfde badtype is.
- Geen hergebruik van het uitgewerkte beitsbad als zuurdip?
- Eerst anodisch ontvetten, dan beitsen? Hierbij wordt een spoelstap uitgespaard en hoeft niet te worden geactiveerd.
- Maak meer gebruik van cascadespoelen. Bijvoorbeeld het spoelbad na de zuurdip kan na de anodische ontvetting en vervolgens na het beitsen (en/of de afkookontvetting) worden toegepast.

Indien gescheiden wordt ontzinkt kan dit spoelwater eventueel in cascade met het spoelwater na het verzinken worden geschakeld.

Het spoelen na het verzinken lijkt nu onvoldoende.

- Indien de standtijd van de eerder gebruikte Cr(VI)-passiveerbaden aanzienlijk langer is dan van de huidige baden is het te overwegen de Cr(III)-baden weer te vervangen. Dit kan zowel uit kosten oogpunt als uit milieu-oogpunt aantrekkelijker zijn. Door de holle produkten zal er in het passieveerbad veel ijzer worden afgebeitst, waardoor het bad snel achter uit gaat. Dit probleem speelt minder bij de Cr(VI)-baden.

Nadeel is wel de aanwezigheid van Cr(VI). Naast ontgiftiging met bisulfiet kan worden nagegaan of het uitgewerkte beitsbad hiervoor niet voor een deel kan worden gebruikt.

Bij de geplande uitbreiding in het bedrijf met een trommelreeks zal de hoeveelheid slib aanzienlijk toenemen. Het lijkt goed bij het opzetten van de reeks de mogelijkheden van bovengenoemde maatregelen na te gaan, omdat het op dat moment vrij eenvoudig is aanpassingen te plegen, zoals het inpassen van één of enkele extra posities en het aanleggen van extra leidingen.

Aanvullende opmerkingen

De mogelijkheden van deelstroombehandeling bij Verzinkerij Twente, zoals hiervoor beschreven zijn besproken.

De volgende aspecten zijn genoemd:

- Aparte behandeling van het spoelwater na het verzinken behoort tot de mogelijkheden.
- In de huidige reeks is geen ruimte voor een extra positie voor het apart ontzinken. Eventueel zou één van de beitsbaden hiervoor kunnen worden gebruikt. Deze positie kan echter waarschijnlijk niet worden gemist voor het beitsen. Bovendien twijfelt het bedrijf eraan of de discipline binnen het bedrijf haalbaar is, zeker omdat bij enkele fouten een groot deel van het effect opgeheven wordt.
- De besparingen op het niet meer zelf zuiveren van beitsbad, maar afvoeren naar een waterzuivering kunnen groter zijn dan de besparingen door het gescheiden afvoeren van zinkmonoslib.
- Eerst anodisch ontvetten en daarna beitsen is niet altijd mogelijk, omdat het beitsen in veel gevallen het ontvetten ondersteunt.
- Er is weer overgeschakeld op Cr(VI)-passiveren.

Hergebruik van zinkbevattende afvalstromen uit de galvanische industrie

- De plannen voor de nieuwe trommelreeks zijn in een vergevorderd stadium. De offerte zal binnenkort worden uitgebracht. VOM zal samen met TNO de offerte bekijken en aangeven welke voorzieningen eventueel extra nodig zijn voor de deelstroomzuivering in deze reeks.
- Het lijkt wel zinvol na de eerste fase en schatting te maken van de economische haalbaarheid.

Met betrekking tot de uitvoering moet een onderscheid gemaakt worden tot de activiteiten ten behoeve van het project en de implementatie in de praktijk. De eerstgenoemde werkzaamheden moeten wat betreft het lab.-onderzoek binnen enkele maanden en wat betreft het pilot-onderzoek binnen ca. 10 maanden te worden uitgevoerd. Hiervoor kan in het algemeen worden volstaan met eenvoudige maatregelen. Het bedrijf ziet wel mogelijkheden om een eventuele toekomstige situatie op kleine schaal na te bootsen.

De implementatie moet, zoals eerder vermeld, worden gezien in het kader van alle activiteiten die worden uitgevoerd gericht op vermindering van de milieubelasting van het bedrijf. Er vindt een afstemming plaats met lopende activiteiten (zoals de aanschaf van de nieuwe trommelreeks).

Bijlage 2 Bereiding zinkmonoslib op laboratoriumschaal

Bedrijf 1 (Chromolux)

Dit bedrijf heeft zelf op semi-praktijkschaal zinkmonoslib bereid uit het spoelwater na het verzinken. Een monster van dit slib is apart geanalyseerd (monster 1a).

Op laboratoriumschaal is zinkmonoslib bereid uit het zwavelzure beitsbad. Nadat het ijzer selectief is verwijderd, is de bovenstaande vloeistof met NaOH-oplossing naar pH = 9,2 gebracht. Na decanteren en filtreren is een slib van 5,8% droge stof verkregen (monster 1b).

Bedrijf 2 (Van Remmen)

Het zinkmonoslib is bereid uit verdund zuur zinkbad, waaraan zuur ontzinkbad (24 g/l zink) is toegevoegd. Het zure ontzinkbad is bij het bedrijf zelf aangemaakt door een deel van de afkeur in een apart bad te ontzinken.

De verhouding tussen volume ontzinkvloeistof en procesbad was 0,7 : 10; deze verhouding is gekozen op basis van een geschat afkeurpercentage.

Na pH-verhoging met loog tot pH = 9,2, bezinken en filtratie ontstond een slib van 6% droge stof.

Bedrijf 3 (Galvin)

Door dit bedrijf wordt al op praktijkschaal zinkmonoslib bereid uit het spoelwater na het verzinken. Na elektrolyse en ontgiftiging met chloorbleekloog vindt pH-verlaging met zwavelzuur plaats. Vervolgens wordt het slib in een slibtank gebracht en na flocculatie met een filterpers ontwaterd.

Apart ontzinken is momenteel in onderzoek bij het bedrijf.

Omdat zinkmonoslib op praktijkschaal wordt bereid, is er geen laboratoriumproef uitgevoerd.

Bedrijf 4 (Nedschroef)

Een hoeveelheid cyanidisch procesbad van 10 l is na verdunning ontgift met chloorbleekloog. Hieraan is 15 l ontvettingsbad toegevoegd en 8 l activeerbad. Bij het bedrijf is ontzinkt in loog en in zuur. Van het eerstgenoemde ontzinkbad is bij de bereiding van het zinkmonoslib gebruik gemaakt. Van dit ontzinkbad wordt 1,6 l toegevoegd. Tenslotte is de pH met zoutzuur naar 9,2 gebracht, waarna bezinken en filtratie volgde.

■ Opmerking

Het ontzinken in natronloog blijkt aanzienlijk langzamer te gaan dan in zoutzuur.

Dit is zowel bij de uitvoering bij dit bedrijf als bij een oriënterende proef op laboratoriumschaal bij de VOM gebleken.

Bedrijf 5 (Stenman)

Een hoeveelheid ontvettingsbad is via ultrafiltratie behandeld ter verwijdering van de organische stof. Een hoeveelheid cyanidisch zinkbad is met chloorbleekloog ontgift en na verdunning is hieraan het behandelde ontvettingsbad en vervolgens beitsbad en passieveerbad toegevoegd in een verhouding 1,3 : 1 : 1 : 1. Na bezinking en filtratie werd een slib met 17% droge stof verkregen.

Bedrijf 6 (Rogal)

Van dit bedrijf is alleen procesbad van de trommelreeks behandeld. Op het moment van de slibbereiding was geen uitgewerkt ontzinkbad beschikbaar.

Het alkalisch verzinkbad is na 10-voudige verdunning met zoutzuur naar pH = 8,6 gebracht. Bezinken en filtreren zijn op dezelfde wijze als bij de andere bedrijven uitgevoerd.

Bedrijf 7 (Verzinkerij Twente)

Bereiding van zinkslib op laboratoriumschaal was alleen mogelijk uit het alkalisch zinkbad van de hangreeks, hetgeen niet erg zinvol leek, omdat in de toekomst de nieuwe trommelreeks een belangrijke bijdrage in het totaal zal leveren. Bereiding van zinkmonoslib op laboratoriumschaal is derhalve niet uitgevoerd.

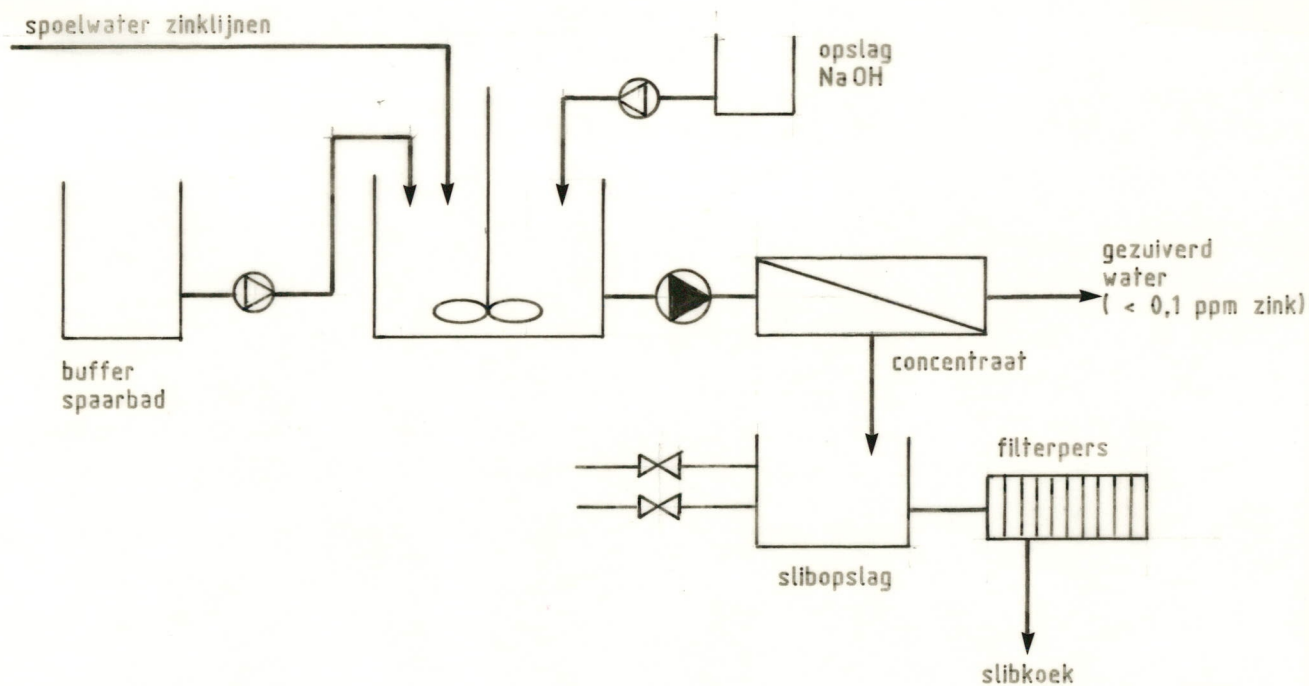
Bijlage 3 Analyse zinkmonoslib (zware metalen als % van de droge stof)

Bedrijf nr.:	1a	1b	2	3	4	5	6
Parameter							
Droge stof (%)	73,4	5,8	6,0	22,1	15,0	17,0	15,0
Gloeirest (% van droge stof)	81,2	83,1	93	65,1	82,5	77,5	86,5
Zn	39,75	48,45	32,3	31,55	31,8	29,3	34,7
Pb	0,003	0,004	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
Cu	0,002	0,004	0,003	0,01	0,006	0,006	0,002
Cd	0,0003	0,0006	0,0003	0,0006	< 0,001	0,0001	0,001
Fe	0,467	0,007	0,131	5,35	0,961	4,38	0,053
Mn	0,011	0,001	0,007	0,06	0,001	0,007	0,001
Cr	-	-	< 0,01	0,01	0,06	0,64	-
CN	-	-	-	1-2	1,8	9,7	-
B	1	0,02	2,3	0,02	0,02	< 0,001	< 0,001
Ca	0,059	0,466	0,287	0,405	0,56	0,52	0,91
Na	3,87	6,77	4,42	3,84	15,8	10,84	5,14
K	5,70	0,72	15,55	0,03	0,022	0,11	0,01
Cl	17,61	2,36	19,33	1,15	20,94	9,53	6,65
S-totaal	0,08	8,00	< 0,01	2,15	< 0,001	< 0,001	< 0,001

- niet bepaald

Bijlage 4a Slibproductie bij Van Remmen

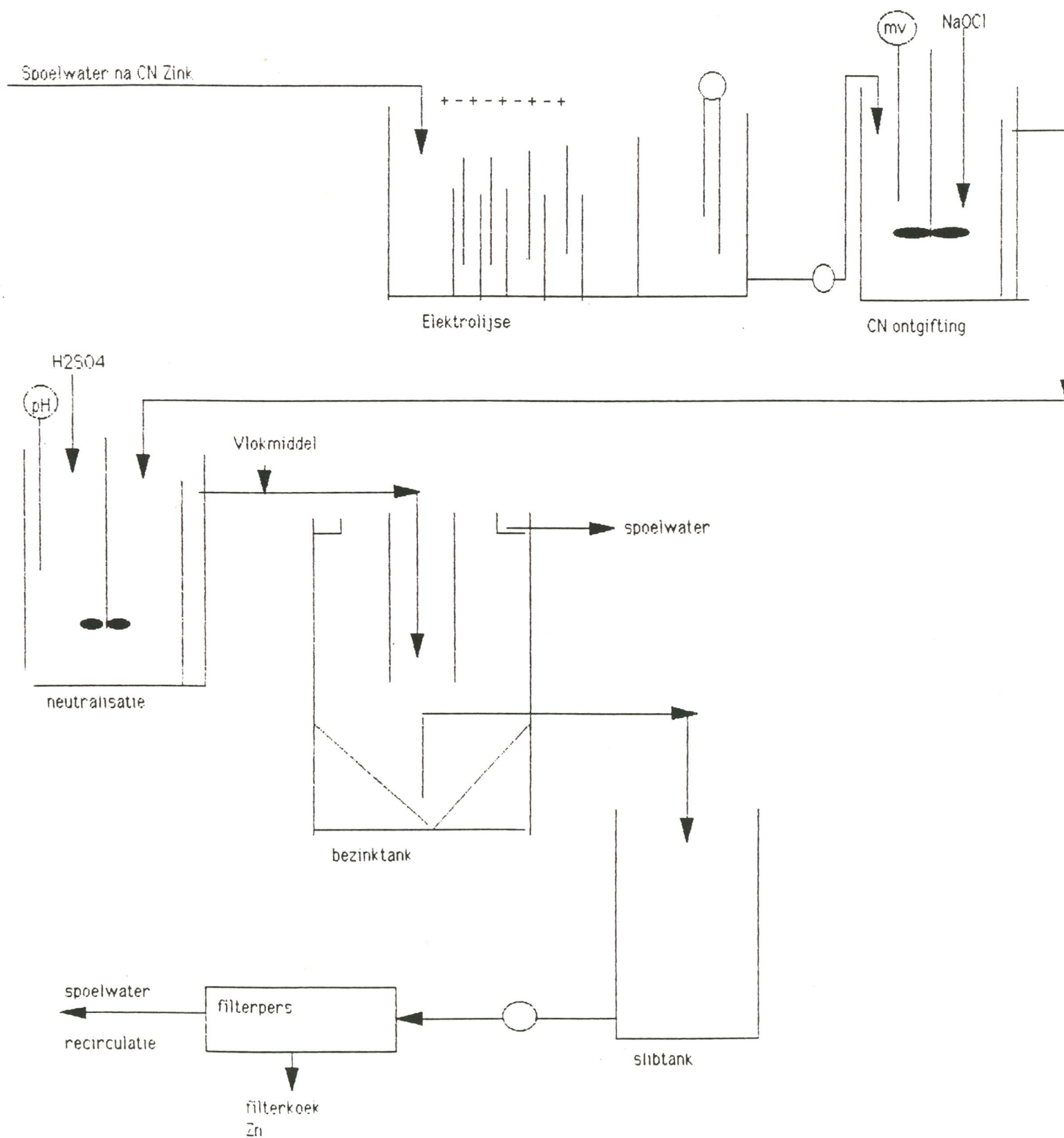
Het spoelwater van de twee zure zinklijnen wordt via een tweetal dompelpompen naar het neutralisatievat geleid. Aan dit vat wordt met een doseerpomp vloeistof uit de buffer voor opslag van het spaarbad toegevoegd. Met behulp van natronloog wordt de pH naar 9,2 gebracht. Vanuit de neutralisatie wordt de vloeistof naar de MF-installatie geleid. De gezuiverde vloeistof wordt afgevoerd, het concentraat wordt verzameld in de slibopslag. Omdat het slib nog verder indikt in dit vat wordt de bovenstaande vloeistof regelmatig afgelaten. Ongeveer éénmaal per twee weken wordt het slib in een bestaande filterpers ontwaterd.



Schema pilot-installatie zinkmonoslibbereiding v. Remmen

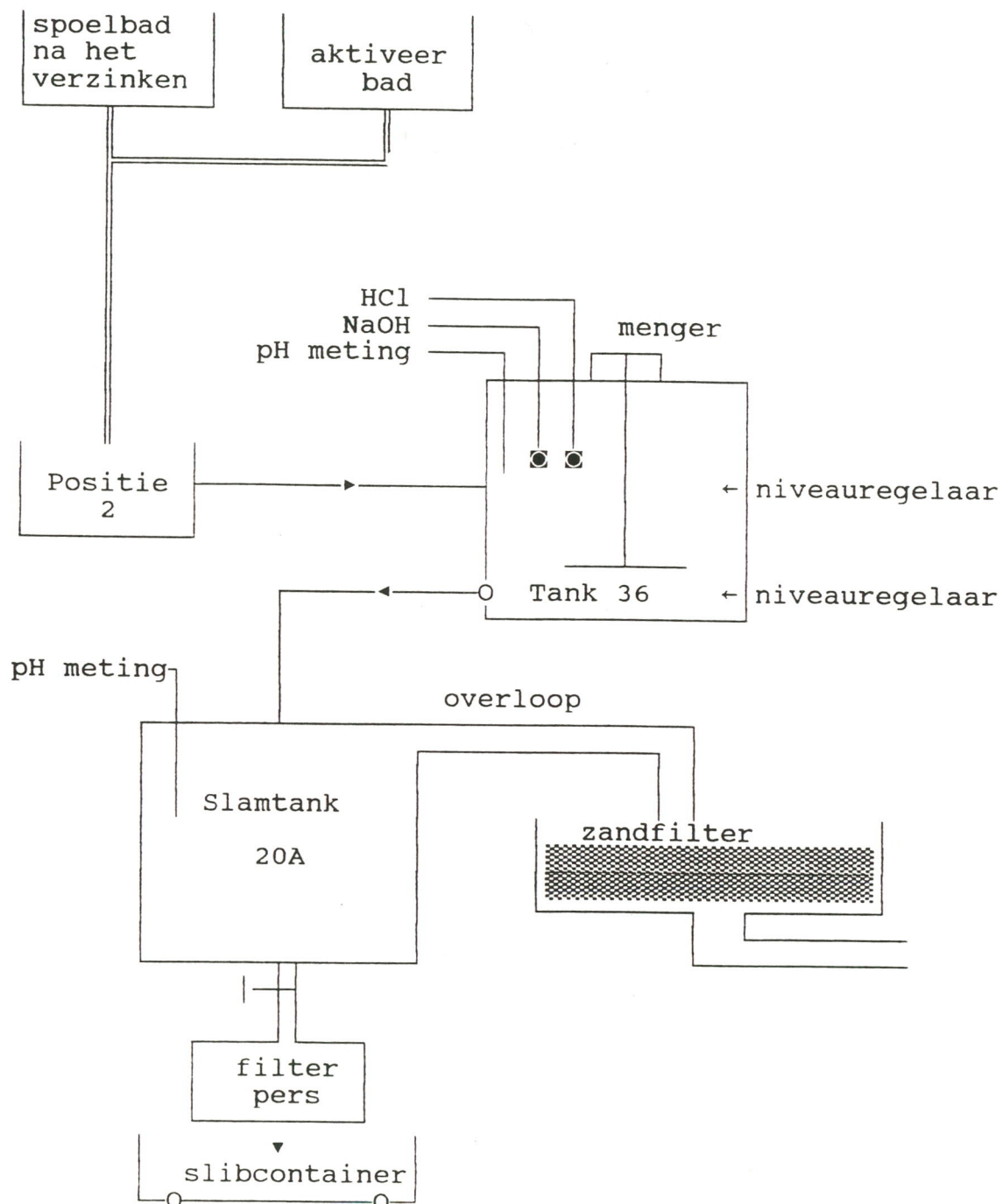
Bijlage 4b Flowschema CN ontgifting GALVIN

FLOWSCHEMA CN ontgifting GALVIN



**Bijlage 4c Overzicht situatie bij productie van zinkmonoslib
bij Nedschroef**

Overzicht Situatie bij productie van zinkmonoslib



Bijlage 4d Schema zinkmonoslibbereiding ROGAL