

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer: 0-79049
Undernummer:
Løpenummer: 1468
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: Driftskontrollprogram for galvanoteknisk industri	Dato: 23. mars 1983
	Prosjektnummer: 0-79049
Forfatter(e): Eigil Iversen Arne Lundar	Faggruppe: MILTEK
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 76

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
---	----------------------------------

Ekstrakt: Rapporten beskriver et forslag til et generelt kontrollprogram for galvanindustriens renseanlegg. Programmet er delt i 3 hvor del 1 gir en beskrivelse av kontrollrutinene, og del 2 er et punktvis sammendrag av kontrollopplegget med driftsskjema. Del 3 gir en kortfattet teoretisk bakgrunn for behandling av galvanindustriens avløp.
--

4 emneord, norske:
1. Galvanoindustri
2. Avløpsbehandling
3. Kontrollprogram
4. Driftsjournal
VA-4/83

4 emneord, engelske:
1. Metal Finishing Industry
2. Waste Treatment
3. Waste Treatment Manual
4. Monitoring Journal

Prosjektleder:


Eigil Iversen

Divisjonssjef:


Egil Gjessing

ISBN 82-577-0600-0

Følg administrasjonen:


J. E. Samdal


Lars Overreim

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

OSLO

0-79049

DRIFTSKONTROLLPROGRAM FOR GALVANOTEKNISK INDUSTRI

Oslo, 22. mars 1983

Prosjektleder: Eigiil Rune Iversen

For administrasjonen:

John Erik Sandal

Lars N. Overrein

NIVAs hustrykkeri

FORORD

Flere av overflatebehandlingsindustriens renseanlegg har betydelige problemer med å overholde de krav myndighetene har stilt. Dette kan ha flere årsaker. En av årsakene kan være at opplegg for egenkontroll og journalføring ofte er lite systematisk og mangelfull.

Statens forurensningstilsyn (SFT) har derfor gitt Norsk institutt for vannforskning (NIVA) i oppdrag å utarbeide et generelt driftskontrollprogram for denne type renseanlegg. Hensikten med programmet er å gi leverandører og konsulenter for renseanlegg retningslinjer for hvordan driftsinstruksen skal skrives. For de renseanlegg som allerede er i drift, ligger ansvaret på bedriftene selv som må omarbeide eller supplere eksisterende driftsinstruks. Programmet er generelt skrevet med tanke på den vanligste type renseanlegg. Teknisk opplegg og utstyr kan imidlertid være meget forskjellig. Driftsjournaler og kontrollopplegg må derfor tilpasses det enkelte renseanlegg.

Driftskontrollprogrammet er delt inn i 3 deler:

Del 1 inneholder en beskrivelse av kontrollrutiner

Del 2 inneholder et sammendrag av kontrollrutinene. Punktvis fremstilling i lister eller skjemaer.

Del 3 kan betrakes som et vedlegg til kontrollprogrammet og gir en kortfattet fremstilling av det teoretiske grunnlag for behandling av galvanoidindustriens avløp.

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
FORORD	2
DEL 1: BESKRIVELSE AV KONTROLLFUNKSJONER	7
1. ANSVARFORHOLD	7
1.1 Driftsleder	7
1.2 Varslingsrutiner	7
2. RENSEANLEGGET	9
2.1 Generelt	9
2.2 Kromavgiftning	9
2.3 Cyanidavgiftning	10
2.4 Nøytralisering, metallutfelling	10
2.5 Flokkulering	10
2.6 Sedimentering	10
2.7 Sluttkontroll	11
2.8 Slavavvanning	11
3. PERIODISK ETTERSYN OG VEDLIKEHOLD	12
3.1 Formål	12
3.2 Opplegg	12
3.2.1 Daglige rutiner	12
3.2.2 Ukentlige rutiner	13
3.2.3 Halvårlige rutiner	14
3.2.4 Årlige rutiner	14
4. TYPISKE DRIFTSPROBLEMER	15
5. START/STOPP-PROSEDYRER	17
6. PRØVETAKINGSPROSEDYRER OG MÅLINGER	18
7. FØRING AV DRIFTSJOURNAL	21

INNHOLDSFORTEGNELSE forts.	Side
8. ANALYSEMETODIKK	25
8.1 Måling av pH	25
8.2 Seksverdig krom	26
8.3 Cyanid	26
8.4 Jern	28
8.5 Føsfor	28
8.6 Forskjellig andre analyser	28
9. KJEMIKALIER	32
10. RESERVEDELER	37
10.1 Elektroder med tilbehør	37
10.2 Pumper og motorer	38
10.3 Filterpresse	38
10.4 Magnetventiler	38
10.5 Rør	38
11. UTSLIPPSTILLATELSE	39
DEL 2: SAMMENDRAG AV KONTROLLFUNKSJONER. SJEKKLISTER	40
1. PERIODISK ETTERSYN OG VEDLIKEHOLD. SJEKKLISTER	40
1.1 Daglige rutiner	40
1.2 Ukentlige rutiner	41
2. PRØVETAKING	42
2.1 Driftsanalyser	42
2.2 Kontrollanalyser	43
DEL 3: KORTFATTET TEORETISK BAKGRUNN FOR BEHANDLING AV GALVANOINDUSTRIENS AVLØPSVANN	46
1. HVORFOR MÅ AVLØPSVANNET RENSES?	46

INNHOLDSFORTEGNELSE forts.	Side
2. RENSEANLEGGETS OPPBYGGING	48
3. AVGIFTNINGSPROSESSER	53
3.1 Cyanidoksydasjon med hypokloritt	53
3.1.1 Oksydasjon av metallcyanidkomplekser	54
3.1.2 Alternative cyanidavgiftningsmetoder	55
3.2 Kromavgiftning	55
4. NØYTRALISASJON, SEDIMENTERING OG FILTRERING	58
4.1 Nøytralisasjon	58
4.2 Utfelling av metaller	59
4.2.1 Kobber	59
4.2.2 Sink	60
4.2.3 Jern	60
4.2.4 Krom	61
4.2.5 Nikkel	61
4.2.6 Kadmium	61
4.2.7 Aluminium	62
4.2.8 Bly	62
4.2.9 Andre komponenter	63
4.2.10 Sammendrag	64
4.3 Flokkulering og sedimentering	64
4.4 Filtrering	67
5. ELEKTRODER - HVORFOR OG HVORDAN KALIBRERER VI DEM?	69
5.1 Måling av pH	69
5.1.1 Kalibrering av pH-elektroden	70
5.1.1.1 Assymetripotensialfeil	70
5.1.1.2 Steilhet (slope)	70
5.1.1.3 Temperatur	71
5.1.2 Kort beskrivelse av kalibreringsrutinen for pH-elektroden	71
5.2 Red-oks målinger	72
5.2.1 Hva er red-oks potensial	72
5.2.2 Måling av red-oks potensial	73

INNHALDSFORTEGNELSE forts.	Side
5.3 Vedlikehold av elektroder	75

FIGURFORTEGNELSE

	Side
Figur 1. Generelt driftsskjema	44
" 2. Eksempel på driftsskjema utarbeidet etter fig. 1.	45
" 3. Flytskjema for renseanlegg ved galvanoteknisk bedrift	49
" 4. Fellingsområder for noen metaller ved felling med lut	65
" 5. Titrering av kromatløsning med bisulfitt	74

TABELLERFORTEGNELSE

	Side
Tabell 1. Typiske driftsproblemer	16
" 2. Fortegnelse over prøvevolum, emballasje og konserveringsmidler ved analyse av avløpsvann fra galvanoteknisk industri	30

DEL 1

BESKRIVELSE AV KONTROLLFUNKSJONER

1. ANSVARFORHOLD

1.1 Driftsleder

Alle renseanlegg må ha en driftsleder som er ansvarlig for drift, kontroll og vedlikehold av renseanlegget.

Renseanleggets størrelse og driftstid avgjør hvor mange som det er praktisk at skal drive renseanlegget. Det må minimum være 2 personer som kan kjøre renseanlegget og begge må kunne foreta nødvendige tiltak for å sikre normal drift. Driftsleders oppgaver er:

- Kontrollere at renseanlegget går normalt
- Føre driftsjournal eller påse at denne blir ført tilfredsstillende
- Holde reservedels- og kjemikalielager og foreta nødvendige innkjøp av kjemikalier og reservedeler
- Sørge for opplæring av driftsoperatører
- Sørge for at bemanningen er tilfredsstillende ved sykdom, ferie, etc.
- Påse at kontrollprogrammet blir fulgt
- Ved betydelige driftsforstyrrelser som ikke omgående kan rettes opp, foreta nødvendige varslinger

1.2 Varslingsrutiner

Dersom unormal drift forekommer slik at renseanleggets alarmutstyr trer i funksjon, foretar operatøren de nødvendige tiltak for å rette opp feilen og orienterer driftsleder om årsaken til eventuelle feil og anmerker samtidig dette i driftsjournalen.

Ved større driftsproblemer som har ført til eller vil føre til brudd på utslippstillatelsen, varsles driftsleder eller, ved større bedrifter også den tekniske ledelse som øyeblikkelig tar opp forholdet med myndighetene.

Dersom bedriften har utslipp via kommunalt nett som fører til renselanlegg, må også dette varsles dersom utslippene er så betydelige at driften av dette kan forstyrres. På et sentral sted og i driftsinstruks lages en addresseliste over forskjellige personer/funksjoner som må kontaktes i aktuelle situasjoner.

Funksjon	Navn, adresse	Kontaktperson, telefon
----------	---------------	------------------------

Driftsleder

Driftsoperatør(er)

Teknisk ledelse

Kommune

Kommunalt renselanlegg

Konsulent

Utstyrs-/kjemikalieleverandør

Brannvesen

Politi

Lege

Sykehus

2. RENSEANLEGGET

2.1 Generelt

Det lages en kortfattet beskrivelse av formålet med renseanlegget:

- Hvilke avløp det behandler
- Hvilke avgiftningsprosesser som benyttes
- Slambehandling og deponering
- Utslippsforhold (resipient, kommunalt nett, etc.)
- Hvilke vannmengder renseanlegget er dimensjonert for

Det lages også et flytskjema over renseanlegget hvor alle elektroder, pumper, ventiler og motorer er markert (f.eks. med tallkode).

En kortfattet beskrivelse av avløpsvannets gang og behandling i renseanlegget hører også med.

De forskjellige enhetsprosesser behandles i det følgende særskilt.

2.2 Kromavgiftning

For renseanlegg som har kromavgiftningsenhet gis det innledningsvis en forklaring på prinsippene for kromavgiftningen.

Det presiseres viktigheten av å holde pH <2,5 ved avgiftning med bisulfitt.

Deretter bør følge en kort beskrivelse av selve avgiftningsenheten, hvordan den er utstyrt og hvor de forskjellige avløpene kommer fra.

Opplysninger om enhetens dimensjoner hører med som f.eks. lengde, bredde, høyde, volum, oppholdstid ved maksimal belastning.

En tabell over teoretiske oppholdstider ved forskjellige belastninger bør lages.

2.3 Cyanidavgiftning

For renseanlegg som har cyanidoksydasjonsenhet, lages det en tilsvarende beskrivelse som for kromavgiftningen. Beskrivelsen skal inneholde:

- Kort innføring i prinsippene for cyanidavgiftningen hvor det presiseres hvilke betingelser som må oppfylles for at avgiftningen skal foregå tilfredsstillende.
- Beskrivelse av avgiftningsenheten og hvor skyllevann/konsentrater kommer fra.
- Oversikt over dimensjoner og hvilken belastning den er konstruert for
- Det bør vises med eksempel hvordan oppholdstid i oksydasjonsenhet og etterreaksjonsenhet beregnes ved noen aktuelle belastninger.

2.4 Nøytralisering, metallutfelling

Det gis en forklaring på hensikten med denne enhetsoperasjonen samt en enkel beskrivelse av nøytraliseringstanken og hvordan nøytraliseringen utføres.

Optimalt pH-område forklares. Dimensjoner og dimensjonerende belastning oppgis.

2.5 Flokkulering

Dersom renseanlegget har eget flokkuleringstrinn, gis det en kort beskrivelse av formål og hvordan flokkuleringen utføres. Dimensjoner og dimensjonerende belastning oppgis. Hvis flokkuleringsmidler benyttes, opplyses det om hvilke typer og konsentrasjoner som er best egnet og hvilken doseringsmengde som må benyttes.

2.6 Sedimentering

Beskriv formålet med sedimenteringsenheten og hvordan den er konstruert og virker.

I beskrivelsen angis sedimenteringsenhetens dimensjoner:

- Dimensjonerende belastning
- Volum
- Lengde, bredde, høyde, diameter, etc.
- Oppholdstid
- Overflatebelastning

Ved lamellsedimentering oppgis også:

- Antall plater
- Plateareal
- Platevinkel
- Avstand mellom platene

2.7 Sluttkontroll

Sluttkontrollen foregår som regel i en målerenne eller målekum. Det gis en beskrivelse av arrangementet med måleutstyr. Dersom målerenna har et V-overløp, angis vinkelen, og det forklares også hvordan en kan kontrollere vannmengdemåleren ved å måle overløpets høyde. En vannføringskurve vedlegges.

2.8 Slamavvanning

Det gis en beskrivelse av hvordan slamavvanningen foregår. Dersom det benyttes filterpresse, beskrives den hvordan den virker og det angis også hvordan den er dimensjonert.

Eventuelt øvrig arrangement som hører med til filtreringsprosessen som slamfortykking, diverse pumper, etc. beskrives også.

3. PERIODISK ETTERSYN OG VEDLIKEHOLD

3.1 Formål

Det periodiske ettersyn og vedlikehold skal legges opp slik at det sikrer en normal drift av renseanlegget, og så vidt mulig hindre at utforutsette ting hender som kan forårsake overskridelser av konsesjonsvilkårene. (Se for øvrig side 46 "Hvorfor må avløpsvannet renses").

Et systematisk ettersyn og vedlikehold vil også gi gevinst rent arbeidsmessig.

3.2 Opplegg

Ettersyns- og vedlikeholdsrutinene tilpasses den enkelte bedrift etter som det tekniske opplegg og utrustning ved den enkelte bedrift kan være forskjellig. Intervaller for ettersyn og vedlikehold må derfor tilpasses det enkelte renseanlegg og utformes av renseanleggets leverandør/konsulent. Opplegget utformes etter følgende generelle retninglinjer.

3.2.1 Daglige rutiner

Funksjonskontroller

- Det kontrolleres at alle røreverk og motorer går normalt
- Samtlige magnetventiler sjekkes slik at kjemikaliedoseringen foregår normalt. Avvik rettes opp og anmerkes i driftsjournal.
- Filterpresse. Slamuttak etter behov. Filtratets klarhet kontrolleres visuelt. Grumsete vann indikerer lekkasje. Pumpe og trykkutstyr undersøkes med hensyn til lekkasjer. Avvik anmerkes i journal. Det lages særskilt beskrivelse for vedlikehold av filterpresse med utstyr.

Kjemikalier

Kjemikalienivå og beholdning kontrolleres. Påfylling eventuelt til-laging hvis nødvendig. Hver påfylling noteres i driftsjournal. Husk å bestille kjemikalier i tide. Ta leveringstid i betraktning. Ikke be-

stilla unødige store mengder hypokloritt av gangen da holdbarheten er begrenset!

Elektroder og måleinstrumenter

Alle elektroder sjekkes 2 ganger daglig (morgen og ettermiddag) ved at instrumentene avleses og kontrolleres ved hjelp av hurtigtester. Avvik som har betydning for renseanleggets drift må rettes omgående og journalføres.

Flokkulering og sedimentering

Det foretas en visuell bedømming av fnokkdannelse og utslippsvannets klarhet. Klarheten forsøkes sammenlignet med det erfaringsmateriale som foreligger fra drifts-/kontrollanalysene.

Slamnivå i sedimenteringstank peiles med secchiskive. Dersom slamutskillingen er god, er det slamnivå man måler. Ved mindre god utskilling vil det være siktedyp som blir målt. Det er nødvendig at det til enhver tid er en klarvannsfase over slammet i sedimenteringstanken.

Dosering av flokkuleringsmiddel kontrolleres.

3.2.2 Ukentlige rutiner

Elektroder

Elektrodene rengjøres og kalibreres 1 gang pr. uke eller oftere hvis nødvendig. Elektrodene i kromavgiftningstanken holder seg vanligvis rene og trenger kun kalibreres, mens elektrodene ved sluttkontroll, nøytralisasjonstank og cyanidoksydasjonstank må også rengjøres.

Dette gjøres etter de retningslinjer som leverandøren angir. I alminnelighet fjernes først fett og olje fra elektrodeoverflaten ved vasking med ett løsningsmiddel som f.eks. trikloretylen eller en syntetisk såpe-løsning. Deretter fjernes hydroksydebelegg ved syrevasking i halvkon-sentrert saltsyre. Etter skylling med destillert vann kalibreres pH og redoks-elektroder etter leverandørens anvisninger. pH-elektrodene kalibreres med 2 buffere, først pH 7 buffer og deretter henholdsvis en sur

eller alkalisk buffer. Dersom det ikke er mulig å justere instrumentet slik at buffer nr. 2 viser rett verdi, må elektroden skiftes. pH-elektrodens levetid kan i noen tilfelle forlenges ved å holde elektroden neddyppet i en fluoridløsning noen tid.

Når elektroden er demontert, sjekk samtidig referanseelektrodens kaliumkloridnivå og etterfyll med kaliumklorid hvis nødvendig (gjelder ikke gel-fylte elektroder).

Kjemikalier

Summer rubrikken for kjemikalie- og vannforbruk i driftsjournalen. Kontroller at forbruket ser rimelig ut.

Slamavvanning

Kontroller produsert slammengde for å se om slamtappingen har foregått normalt.

I sedimenteringsbasseng med flere kamre kontrolleres at slamtappingen er effektiv i alle kamre.

3.2.3 Halvårige rutiner

I lamellsedimenteringstankene bør lamellene kontrolleres og rengjøres etter behov. I tanker hvor dette er vanskelig å få til på en enkel måte, må tankene tappes ned halvårlig og rengjøres. Rengjøringsbehovet kan varierer meget fra anlegg til anlegg.

3.2.4 Årlige rutiner

En gang årlig foretas en fullstendig revisjon av hele renseanlegget. Resultater fra driftsskjema og kontrollanalyser vurderes. Alle deler undersøkes nøye med hensyn til slitasje og korrosjon. Bedriften lager selv en årsrapport hvor bl.a. behandlet avløpsmengde, kjemikalieforbruk og slamproduksjon summeres.

4. TYPISKE DRIFTSPROBLEMER

Det er viktig at driftsleder selv lager en oversikt over vanlige driftsproblemer i forbindelse med det tekniske utstyret. Oversikten skal også omfatte årsaken til problemene og tiltak for å rette opp feil og kan gjerne være stilt opp i tabellform med kolonner for:

Driftsproblem - Årsak- Tiltak

Noen problemer av generell karakter er samlet i tabell 1.

Tabell 1. Typiske driftsproblemer

Problem	Årsaker	Tiltak
Slamflukt	Støtbelastning/overbelastning av sedimenteringsenhet Sedimenteringsbasseng fullt av slam Dosering av flokkuleringsmiddel virker ikke Fysisk/kjemiske forstyrrelser av flokkulering ved dumping av brukte prosessbad	Sjekk vannforbruk og reduser hvor mulig Sjekk slamavvanningen/tappingen Sjekk pumpe, ventil, doseringsmengde Reduser doseringsmengde av prosessbad
Fri cyanid i utløpet av etterreaksjon eller sluttkontroll	Red/oks-elektrode viser galt Støtbelastning på cyanidlinje, for kort oppholdstid For lav pH i etterreaksjonstank (bør være > 10,5) Feil ved kjemikaliedosering	Kalibrer elektrode Reduser vannforbruk Kalibrer elektrode - sjekk lutdosering Sjekk ventiler, kjemikalienivå
Seksverdig krom i utløp av kromreduksjon/eller sluttkontroll	Red/oks-elektrode viser galt Støtbelastning av kromskyllevann For høy pH i kromreduksjon (bør være < 2,5) Feil ved kjemikaliedosering	Kalibrer Sjekk skyllevannsforbruk Sjekk pH-elektrode Sjekk ventiler, kjemikalienivå
Gassutvikling i nøytralisasjonskar/sedimenteringsenhet - guldfarget avløp	Overdosering av hypokloritt kan gi nitrogenutvikling ved pH-senkning til 7-8 i nøytralisasjonstank da cyanat oksyderes videre til nitrogen	Sjekk med KI-stivelsespapir Kalibrer redoks-elektrode
For høye/lave - pH-verdier	Feil ved dosering av syre/lut, elektroder viser galt	Sjekk kjemikalietilførsler og elektroder

5. START/STOPP-PROSEDYRER

Det lages en detaljert beskrivelse av rutinene for igangsetting og stopping av selve renseanlegget og filterpressen. Beskrivelsen settes opp punktvis og i teksten nevnes pumper, ventiler, røreverk, motorer etc. med tall/bokstavkoder som man finner igjen på flytskjemaet.

Start/stopp-prosedylene lages av renseanleggets leverandør eller bedriften selv.

6. PRØVETAKINGSPROSEDYRER OG MÅLINGER

En prøvetaking kan ha flere formål:

- Dokumentere bedriftens utslipp
- Rutinekontroll av renseanleggets drift
- Kontrollere avgiftningsprosesser
- Finne årsaker til driftsproblemer
- Bestemme belastning på sedimenterings- eller avgiftningsenhet

Det er derfor flere forskjellige måter prøvetakingen kan foretas på alt etter hvilke formål prøvetakingen har.

De vanligste typer prøver er:

- Stikkprøve
- Blandprøve
- Døgnprøve

Stikkprøve

En stikkprøve er en øyeblikksprøve idet hele prøvemengden blir tatt med en gang.

Stikkprøver tas oftest ved egenkontroll (driftsanalyser) av elektroder, avgiftningsprosesser og av sedimenteringsenhet for å avgjøre om justeringer eller kalibreringer er nødvendig. Ved å ta flere stikkprøver i løpet av driftsdøgnet og foreta enkle kontrollanalyser på disse kan en danne seg et godt bilde av renseanleggets funksjon.

Stikkprøvens volum må tilpasses de analyser som skal utføres.

Blandprøve

Blandprøven består av flere stikkprøver. Blandprøver kan tas over et lengre tidsrom i løpet av et driftsdøgn. Ofte er det aktuelt å ta timesblandprøver, hvor man f.eks. tar enkeltprøver hvert 10. minutt og blander disse til en prøve for hver time. Ved en slik prøvetakingsteknikk vil man fange opp virkningen av mulige kortvarige støtbelastninger på

renseanlegget. Dersom vannføringen varierer i løpet av driftsdøgnet, bør blandprøven tas proporsjonalt med vannføringen for å få et korrekt bilde av utslippet.

Døgnprøve

Ved kontinuerlige renseanlegg er en døgnprøve en blandprøve over ett døgn. Mange renseanlegg er bare i drift i ett eller to skift. Døgnprøven tas derfor som en blandprøve over driftsperioden.

Døgnprøven tas oftest som en kontrollprøve som skal tjene som dokumentasjon på renseanleggets drift. Ved innsending av prøven til et laboratorium for analyse noteres dato og driftsdøgnetts lengde. Prøvene tas enten manuelt eller ved hjelp av automatisk prøvetaker.

Ved tillaging av blandprøver bør prøvetakingsintervallene være så korte som mulig, ideelt bør prøvetakingen være kontinuerlig.

Dersom blandprøvetakingen tas manuelt, bør intervallene ikke overskride 30 minutter. Dersom man har en automatisk prøvetaker til rådighet, er et intervall på 10 minutter passende.

Blandprøvens volum må være så stort at det er tilstrekkelig for alle analyser. Enkeltprøvenes volum må heller ikke være for lite. Et volum på 100 ml bør være minimum.

For innsending av prøver til kontrollanalyser, som er pålagt i konsesjonsvilkårene, tas enten blandprøve eller døgnprøve ved sedimenteringsenhetens utløp.

Prøvetakingssteder

Renseanlegget bør være laget slik at man lett kan komme til de forskjellige trinn i renseprosessen for å ta kontrollprøver eller foreta kontrollmålinger. De vanligste prøvetakingssteder ved et konvensjonelt renseanlegg er:

1. Utløp cyanidoksydasjonstank

Prøvene tas ved utløpet av etterreaksjonstanken. Det foretas kontroll av pH og hurtigst på cyanid. Analysene vil avgjøre om det er nødvendig med kalibrering av pH eller redoks-elektroder.

Pass på at $\text{pH} > 10,5$ i etterreaksjonstanken!

2. Utløp kromavgiftning

Her tas det stikkprøve for kontroll av seksverdig-krominnhold og pH.

pH i kromavgiftningstanken må være $\leq 2,5$!

Kalibrer hvis analysene viser at dette er nødvendig.

3. Nøytralisering

Vanligvis tas en stikkprøve ved utløpet av nøytraliseringstanken eller ved innløpet til sedimenteringsenheten for kontroll av pH. Det vurderes da om pH er i overensstemmelse med instrumentpanelets målinger, og om det er nødvendig med justeringer for å ligge i det optimale fellingsområdet.

Hvis renseanlegget har eget flokkuleringstrinn etter nøytraliseringen, tas det en prøve ved utløpet for visuell bedømmelse av fnokkene.

4. Sluttkontroll

Her tas det stikkprøve eller blandprøve for innsending til laboratorium for offentlig kontrollanalyse.

Driftsoperatøren foretar kontroll av pH og kalibrerer hvis nødvendig. Ved større anlegg blir også vannføringen registrert her. Det foretas daglige kontrollanalyser av seksverdig krom og cyanid. Dersom renseanlegget har krav til fosfatfjerning og jernoksydasjon, tas det også analyser av fosfat og toverdig jern.

7. FØRING AV DRIFTSJOURNAL

De enkelte rubrikker må fylles ut regelmessig og omsorgsfullt. Omfanget av daglige målinger er bestemt fra et alminnelig minstekrav. Avvik fra dette bør ikke forekomme uten samråd med konsesjonsmyndighetene.

Driftsjournalen skal være avpasset etter anleggets oppbygging.

De fleste renseanlegg for galvanoidindustrien har samme prosesskombinasjon som angitt i forslaget nedenfor. Forslaget kan derfor stort sett betraktes som forslag til normgivende driftsjournal.

Føring av de enkelte rubrikker

Driftsjournalen føres for 1 uke pr. ark

Konsesjonsmyndighet kan kreve å få tilsendt kopi av driftsjournalen

Driftsjournalen fylles ut med skarp blyant

1. Dato føres med 4 siffer slik: 0112, 1. desember
2. Ukedag føres med dagens to første bokstaver: MA, TI, ON, TO, FR, LØ og SØ
3. Klokkeslett for begge de daglige besøk skal angis
4. pH-måling med feltinstrument
pH skal kontrolleres ved hjelp av feltinstrument (bærbart pH-meter). pH-meteret skal før bruk kontrolleres mot 2 forskjellige bufferløsninger som bør ligge på begge sider av forventet måleverdi.
5. pH- og redokspotensiale
Måleverdiene på tavleinstrumentene noteres. Avlesning skal skje to ganger daglig.

Avvik fra anbefalte verdier må undersøkes nærmere. Store avvik mellom måleresultater fra feltinstrument og tavleinstrument skal normalt ikke forekomme. Avvik vil være en anvisning om feil eller kalibreringsbehov. Fastsetting av største tillatte avvik må skje i samarbeid med utstyrsleverandør og konsesjonsmyndighet.

6. Slamnivå/siktedyp

Slamnivå eller siktedyp måles 2 ganger daglig i sedimenteringsbasseng. Til dette benyttes secchiskive som er en 25 cm rund hvitmalt plate utstyrt med lodd og med line eller streng med avmerking for hver 10 cm. Skiven senkes ned i sedimenteringstanken til den såvidt er usynlig/synlig. Siktedyp angis i nærmeste 10 cm.

For det enkelte anlegg må det fastsettes en grenseverdi for slamnivå som bestemmes når slamtapping må foretas.

7. Vannmåler/telleverk

Vannmåler skal avleses daglig. Ønsket målepunkt er utløp renseanlegg. Alternativt kan måles på utførelsesledningen for renvann som bedriften benytter. Dette skal i såfall uttrykkelig angis. Vannføringen er et avgjørende mål på renseanleggets mulighet for å behandle de tilførte forurensninger. Vannforbruk pr. døgn skal regnes ut og noteres i egen kolonne.

8. Kjemisk analyse av rest cyanid

Analysen tas på stikkprøve fra utløpet av etterreaksjonstanken og fra utløpet av sedimenteringsbassenget. Prøvetaking og analyser tas i slutten av skiftet, dvs. mellom kl. 13.00 og 16.00 for bedrifter med 1-skifts ordning. Analysene utføres ved hjelp av enkelt kolorimetrisk utstyr der fargereaksjon sammenlignes med standard fargeskive eller lignende.

9. Kjemisk analyse-rest 6-verdig krom

Analysene tas på stikkprøve fra utløpet av kromavgiftningen og fra utløpet av sedimenteringstanken.

10. Sedimenterbart stoff (IMHOFF)

Prøven tas som døgn- eller stikkprøve på utløp fra sedimenteringstanken. Kanne fra (døgn)prøvetager må ristes godt før prøveuttak. Sedimenterbart stoff i et 1000 ml spissglass (Imhoff-beger) avleses etter $\frac{1}{2}$ eller 2 timer. Aktuell tid noteres. Det er meget viktig å vaske spissglasset grundig, spesielt innvendig etter bruk.

11. Visuell bedømmelse

Prøven til sedimenterbart stoff vurderes visuelt med hensyn på klarhet. Prøven vil kunne varieres fra vannklar og svart farget til grumsete, melkehvitt eller annen farge. Prøvens klarhet angis etter skjønn og eventuell farge noteres.

12. Funksjonsprøving

Vitale anleggskomponenters funksjoner kontrolleres 2 ganger daglig:

- Pumper og røreverk sjekkes og kontrolleres for varmgang og ulyd.
- Ventiler for kjemikaliedosering sjekkes. Kontroller samtidig beholdning på doseringstanker. Etterfyll hvis nødvendig. Alle feil, mangler og nødvendige tiltak noteres i merknadsrubrikk.

Periodiske arbeider

1. Kalibrering av elektroder

Kalibrering av elektroder skal skje minst en gang pr. uke, oftere om det er store avvik mellom tavleinstrument og bærbart instrument (pH) eller om den daglige funksjonsprøving tilsier det.

pH-meter kalibreres mot minst 2 bufferløsninger, hvis pH-verdier bør ligge på begge sider av aktuelt måleområde.

2. Avvanning av slam

Slamavvanning bør skje i god tid før slamnivået når så høyt at det er fare for slamflukt.

Det er god rutine å måle slamnivået i sedimenteringtanken før og etter avsluttet slamavvanning. På den måten vil en ha opplysninger om slamproduksjonen.

3. Transport av avvannet slam

Kvantiteten av avvannet slam noteres med ca. antall kg. Alternativt angis litervolumet.

4. Vedlikehold av maskiner og utstyr

Periodisk vedlikehold, såsom filterrensing, bytte av rotor, statorer, eksenterskruepumper, kilerembytte etc. anbefales.

5. Avvik fra normaltilstand

Spesielt hvor slitasje, korrosjon og annet i tilknytning til 4 skal noteres her.

6. Påfylling av kjemikalier

Kjemikaliene påfylles ved behov og senest når en har nådd merke for nødvendig påfylling. Kvalitet og konsentrasjon av de forskjellige kjemikalier noteres.

8. ANALYSEMETODIKK

Ethvert renseanlegg må ha analyseutstyr som kan gi opplysninger om hvordan avgiftningsprosessene løper, og hvordan avløpet fra renseanlegget er med hensyn til konsesjonsvilkårene. Det er klart at det er en rekke forhold som er bestemmende for hva slags analysemetodikk det er mest hensiktsmessig å benytte. Et vesentlig moment er hvilket ambisjonsnivå man har, eller om man ønsker kvalitative eller kvantitative analyser, og hvilken analysenøyaktighet man ønsker.

For å kontrollere om et renseanlegg virker slik som forutsatt, er det imidlertid tilstrekkelig med en svært enkel analysemetodikk, idet det da bare er spørsmål om å avgjøre om man ligger over eller under de forskjellige grenseverdier som er satt i konsesjonsvilkårene. For de fleste mindre bedrifter vil det derfor være tilfredsstillende med et slikt enkelt analyseutstyr.

Dersom man f.eks. ønsker å optimalisere renseanleggets drift, er det på den annen side nødvendig med mer kvantitative analyser og følgelig mer omfattende analysemetodikk med mer kostbart utstyr.

I denne veiledningen vil en kun ta med den type analysemetodikk som er nødvendig for å kontrollere rensanleggets drift, det vil si en analysemetodikk som er enkel og som alle driftsoperatører må kunne utføre.

8.1 Måling av pH

For de operatører som kalibrerer pH-elektroden selv, er det en fordel å ha et pH-meter for hånden for til enhver tid på en hurtig måte kunne kontrollere pH-verdiene på renseanleggets instrumentpanel. Man kan derved raskt avgjøre om det er nødvendig med en kalibrering. pH-papir kan til nød brukes, men man må her være oppmerksom på at betydelige avvik fra sann verdi kan forekomme.

8.2 Seksverdig krom

Dette er en viktig analyseparameter for de renseanlegg som har kromavgiftning. Analyse av seksverdig krom kan utføres ved hjelp av en rekke forskjellige teknikker, men den metode som egner seg best for driftsoperatører, er en kolorimetrisk metode som bygger på at seksverdig krom reagerer med difenylcarbazon ($C_6H_5.NH.NH.CO.NH.NH.C_2H_5$) i sur løsning og danner et rødfiolett fargestoff.

Denne analysemetoden fins i flere versjoner, men selv om de kan se noe forskjellig ut, bygger de på samme prinsipp. Den enkleste versjonen er såkalte "testestrips" laget på samme måte som pH-papir, idet en papirbit til en plaststrimmel er innsatt med de nødvendige reagenser slik at papirbiten blir rød ved nærvær av seksverdig krom. Fargeintensiteten vil gi et mål på krominnholdet. Testen må bare betraktes som halvkvantitativ, og deteksjonsgrensen er betydelig høyere enn utslippskravet. Testen er likevel nyttig som en første orientering.

Et minstekrav ved alle renseanlegg som har kromavgiftning bør være et testesett for visuell kolorimetrisk analyse. Settet fås som en ferdigpakket metode med nødvendige reagenser og analyseutstyr. Ved større renseanlegg med egen driftsoperatør i hel- eller halvdagsstilling kan det være mer hensiktsmessig med noe mer avansert analyseutstyr. For hurtiganalyser kan en analysekoffert med forskjellige ferdigpakkede metoder og utrustet med spektrofotometer være et passende utstyr. Med et slikt utstyr vil analysenøyaktigheten bli betydelig bedre.

8.3 Cyanid

På samme måte som for kromat kan man for analyse av cyanid få tilsvarende kolorimetriske metoder. Testen er noe mer komplisert å utføre enn for seksverdig krom, men i enkleste utførelse behøver en ikke ha noen kjemisk utdanning for å utføre testen.

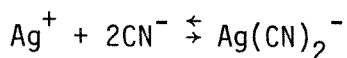
Testen går ut på å lage klorcyan eller bromcyan av cyanidionene ved hjelp av kloramin T eller bromvann. Dannet klor- eller bromcyan kan en da la reagere videre med et pyridin-pyrazolon reagens eller med barbi-

tursyrederivater. Fargestoffene som da dannes, kan en sammenligne visuelt med en tilsvarende farget kalibrert skala, eller en kan måle intensiteten ved hjelp av et spektrofotometer.

Ved analyse av cyanid med kolorimetrisk metode må en være oppmerksom på at metodene kun omfatter analyse av fri cyanidioner dersom prøven ikke forbehandles etter spesielle metoder for å spalte metall-cyankompleksene. Skyllevann etter galvaniske prosesser består av fri cyanid pluss cyanidkomplekser av et eller flere metaller, avhengig av hvilke prosesser som benyttes. Spaltingen av metallcyan-kompleksene kan for enkelte komplekser være noe omstendelig slik at en viss kjemisk bakgrunn er nødvendig for å utføre analysen.

Selv om en med en kolorimetrisk hurtigteknikk ikke får spaltet alle metallcyan-komplekser, vil metodene likevel gi en god indikasjon på hvordan cyanidoksydasjonen går.

For større bedrifter eller renseanlegg som har personell med kjemisk/analytisk bakgrunn, vil bruk av ioneselektive elektroder være et godt alternativ til kolorimetrisk cyanidanalyse. Elektrodene vil gi større presisjon, men krever dyrere analyseinstrumenter enn for kolorimetrisk analyse. Foruten elektrodene kreves det et pH/mV-meter med avlesningsnøyaktighet på minimum 1/mV. Det er to elektroder som er aktuelle i denne sammenheng. Den ene er en cyanidelektrode som er følsom for fri CN-ioner. Den andre er en sølv/sulfid-elektrode som kan brukes til indirekte analyse av cyanid idet metoden bygger på denne likevekten:



Ved å holde $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -konsentrasjonen konstant under målingene kan man ved en standard tilsetningsteknikk med cyanidioner beregne cyanidkonsentrasjonen i prøven.

8.4 Jern

For renseanlegg som oksyderer toverdig jern (brukt beisesyre) til treverdig, vil det være aktuelt med en enkel analyse for bestemmelse av rest og toverdig jern. Ved hjelp av enkle kolorimetriske testesett er dette mulig på en rask og enkel måte. De fleste testesett benytter seg av at Fe^{2+} -ioner danner et orangerfarget kompleks med 1.10-Fenantrolin. Ved å syrebehandle prøven for å løse utfelte hydroksyder og deretter tilsette et reduksjonsmiddel, som f.eks. hydroxylaminhydroklorid, kan testesettet benyttes til analyse av totaljern. Metoden er tilstrekkelig følsom for å avgjøre om utslippskravene overholdes.

Metoden kan fås som billige testesett for visuell bedømmelse eller som ferdigpakkeede analysesett for de dyrere analysekoffertene.

8.5 Fosfor

For renseanlegg som har krav til fosforfjerning, er et testesett for fosfat uunnværlig. Testesettene fås i alle prisklasser og utførelser. Analysen er rask og har en tilfredsstillende følsomhet. Imidlertid omfatter analysen bare ortofosfat, og prøven må derfor kokes med konsentrert syre for å hydrolysere kondenserte fosfater.

Det er stort sett to fosformetoder som benyttes. Den mest følsomme går ut på å lage molybdenblått ved en reaksjon mellom ortofosfat og ammoniummolybdat.

8.6 Forskjellig andre analyser

I denne veiledning er bare tatt med de metoder som har størst betydning for avgiftningsprosessene, men det fins kolorimetriske tester for en rekke metallioner og andre komponenter. Mange av metodene er imidlertid for lite følsomme i utslippssammenheng, og dessuten kan også interferensene være betydelige slik at metodene kun har begrenset interesse.

Felles for alle metodene er at reagensene har begrenset holdbarhet. Et godt tips for alle analytikere er derfor av og til å kontrollere metodene med standardløsninger.

Analyse ved offentlig godkjent laboratorium

Som en hovedregel gjelder at alle laboratorier bør kontaktes eller gis et forvarsel ved innsending av prøver. Flere analyser trenger noen forberedelser eller må utføres snarest mulig etter prøvetaking for å få pålitelige verdier. Dette gjelder spesielt ved analyse av cyanid og toverdug jern. For å få et rasjonelt analyseopplegg ved de enkelte laboratorier kan det også ofte være ønskelig at laboratoriet selv får bestemme en passende prøvetakingsdato.

Ved tvil om emballasje, prøvevolum, analyser og forbehandling, ta kontakt med laboratoriet for å unngå misforståelser!

Ved analyse av flere analyseparametre kreves det spesiell konservering for å forhindre oksydasjon, reduksjon, utfelling av hydroksyder etc. Det vil imidlertid føre for langt at den enkelte bedrift skal utføre en omfattende konserveringsrutine. Noen analysekomponenter må imidlertid konserveres på grunn av manglende stabilitet.

I tabell 2 er ført opp noen generelle retningslinjer for prøvevolum, emballasje og konserveringsmidler.

Tabell 2. Fortegnelse over prøvevolum, emballasje og konserveringsmidler ved analyse av avløpsvann fra galvanoteknisk industri.

Analyser	Volum	Emballasje	Konservering
pH, sulfat, nitrat, tot.fosfor, metaller, seksverdig krom	1 l	Plastflaske eller glassflaske	Ingen
Toverdig jern	0,25 l	Plastflaske eller glassflaske	Tilsett 8N H_2SO_4 til pH 2,5-2,0
Cyanid, total	0,5 l	Plastflaske	Tilsett 5N NaOH til pH 11. Ta kontakt med laboratorium i tilfelle spesiell analysemetodikk krever annen konservering.
Cyanid, oksyderbar	0,5 l	Plastflaske	Avtal konservering med laboratorium.
Hydrokarboner (olje)	1-2 l	Glassflaske	Ingen
Analyse av slam	Ca. 250 g	Tett plastpose	Ingen

Tillaging av konserveringsløsninger:

Svovelsyre, 8N H_2SO_4

222 ml konsentrert H_2SO_4 p.a. tilsettes langsomt under kjøling i vannbad til ca. 500 ml destillert vann. Fortynn til 1 liter etter avkjøling.

Natronlut, 5N NaOH

200 g lutperler, NaOH p.a., løses i ca. 500 ml destillert vann under avkjøling i vannbad. Etter at alt er oppløst og avkjølt, fortynn til 1 liter.

Dersom bedriften ikke har anledning til å lage løsningene selv, vil laboratoriet som utfører kontrollanalyser være behjelpelig med dette.

Som emballasje må kun nyttes rene flasker. Emballasje som tidligere har vært benyttet for kjemikalier, må ikke benyttes. Ved fast avtale om kontrollanalyser ved et laboratorium er det mulig at flere laboratorier vil være behjelpelig med emballasje.

Transport av prøver

Prøven må ikke lagres unødig ved bedriften før forsendelse. Aller helst bør prøven tas dagen før, eller samme dag som forsendelsen. Ved mindre forsendelser sendes prøven som pakkepost eller med bud.

Det er viktig at prøven merkes godt. Aktuelle opplysninger er:

- Bedrift og prøvепunkt
- Prøvetype og tidspunkt for prøvetaking
- Konservering
- Oppdragsgivers navn og adresse
- Analyseprogram. Dersom det ønskes analysert etter et avtalt rutineprogram, merkes prøven med rutineanalyse.
- Ønske om videresending av resultater til Statens forurensningstilsyn
- Ønske om kommentarer til analyseresultatene

Prøven merkes med laboratoriets navn og eventuelt saksbehandler.

9. KJEMIKALIER

Tillaging - helsefare - forbruk

Det skal lages en oversikt over alle kjemikalier som benyttes i forbindelse med driften av renseanlegget. Oversikten skal også omfatte tillaging, forbruk og helsefare. Hvis det er mest praktisk, kan omtalen av helsefare/sikkerhet samordnes med det øvrige opplegg for vernearbeid som bedriften har og kan også omfatte prosesskjemikalier. Noen av de vanligste kjemikalier:

Navn: Kaustisk soda, natriumhydroksyd, natronlut

Tillaging: Natronlut brukes som -%-ig løsning og lages ved å løse fast natronlut (kaustisk soda) i vann.

Helsefare: Tillagingen medfører sterk varmeutvikling og fare for sprut.

Fast og flytende natriumhydroksyd virker sterkt etsende på huden. Innånding av støv og svelging av væske kan medføre etseskader. Gjentatt påvirkninger på huden kan forårsake eksem. Bruk alltid forkle, gummi-hansker og ansiktsskjerm ved tillaging av natronlut eller ved vedlikehold av doseringsutstyr.

Førstehjelp:

Sprut i øyne: Skyll øyeblikkelig med mye vann i minst 15. minutter. Søk legehjelp umiddelbart. Skyll under transport.

Hudkontakt: Skyll med mye vann. Fjern klær som er fuktet med lut. Skyll lenge da luten binder seg til kroppsvev (Huden kjennes glatt ut). Transport til sykehus ved stor påvirkning.

Svelging: Drikk store mengder vann eller melk. Øyeblikkelig sykehusinnleggelse.

Litteratur: Datablad nr. 20. Yrkeshygienisk datablad. Arbeidstilsynet. Datablad nr. 35. Forsvarets standard.

Navn: Hydratkalk

Tillaging: Løsning av hydratkalk tillages fra tørr kalk eller kjøpes ferdig som slurry (avfallskalk).

Helsefare: Hydratkalk har lignende egenskaper som natronlut. Bruk støvmaske, briller og hansker

Førsthjelp: Se natronlut

Navn: Svovelsyre

Tillaging: Som doseringsløsning til renseanlegget benyttet %-ig svovelsyre. Løsningen lages ved å tilsette 1 konsentrert svovelsyre til 1 vann. Sett aldri vann til konsentrert svovelsyre!

Helsefare: Vær forsiktig ved tillaging av fortynnet svovelsyre, tillagingen medfører sterk varmeutvikling. Svovelsyre og damp av svovelsyre er sterkt etsende og kan forårsake sår som ligner på brannså. Bruk alltid briller eller ansiktsmaske og gummihandsker ved tillaging eller vedlikeholdsarbeider på doseringsutstyr.

Førstehjelp:

Sprut i øyne: Skyll ved store mengder vann i minst 15 minutter. Søk øyeblikkelig legehjelp. Skylling under transport.

Hudkontakt: Skyll godt med store mengder vann. Fjern tilsølte klær. Bruk eventuelt nøddusj. Kontakt lege.

Svelging: Skyll munn med store mengder vann. Drikk rikelig med vann eller bedre med melk, eventuelt syrenøytraliserende middel.

Ved bevisstløshet: Rens munn og svelg - stabilt sideleie. Kunstig åndedrett - oksygentilførsel. Tilkall lege/sykehus.

Litteratur: Datablad nr. 25. Yrkeshygienisk datablad.
Arbeidstilsynet. Forsvarets standard. Datablad nr. 9.

Navn: Natriumbisulfitt, Natriumhydrogensulfitt

Tillaging: Bisulfitt lages ved å løse ... kg pulver i ... l vann.

Helsefare: Natriumbisulfitt i tørr form vil i kontakt med hud og slimhinner medføre lokal irritasjon. Kontakt med løsninger kan føre til syreetsing. I surt miljø som under kromreduksjonen, vil SO₂-gass utvikles som i større konsentrasjoner kan gi pustebesvær og forstyrrelser i åndedrettssystemet. Unngå derfor overdosering av bisulfitt! Bruk øyevern ved tillaging!

Førstehjelp: Som for svovelsyre.

Litteratur: Datablad nr. 88. Yrkeshygienisk datablad.
Arbeidstilsynet.

Navn: Natriumhypokloritt

Tillaging: Brukes ufortynnet som leveres som løsning med ca. 15 prosent aktivt klor.

Helsefare: Natriumhypokloritt inneholder lut og er sterkt etsende. I surt miljø utvikles klorgass som er giftig. Bruk alltid øyevern.

Førstehjelp:

Hudkontakt og sprut i øyne: Som for lut

Svelging: Skyll munnen med store mengder vann. Drikk vann eller melk eller kull suspensjon. Kontakt lege/sykehus snarest.

Litteratur: Datablad nr. 79. Yrkeshygienisk datablad.
Arbeidstilsynet. Forsvarets standard. Datablad nr. 22.

Navn: Flokkuleringsmiddel, type

Tillaging: Lages ved å løse ... g pulver i ... l vann ved hjelp av
ejektoren.

Helsefare: Det medfører ingen helsefare ved berøring.

Gjennomsnittlig forbruk av kjemikalier pr. døgn (skift pr. uke)

Lut:	kg
Kalk:	kg
Bisulfitt:	kg
Sovelsyre:	l
Hypokloritt:	kg eller l
Flokkuleringsmiddel:	g

10. RESERVEDELER

Hvis vitale deler i renseanlegget svikter, kan det få store konsekvenser dersom reservedeler ikke er for hånden. I tillegg til de helsefarer som kan oppstå ved enkelte uhell, vil en lengre driftsstopp i renseanlegget også føre til driftsstopp i produksjonen da avløpsvann ikke kan slippes ut.

Utslipp av urensset eller delvis avgiftet skyllevann kan dessuten føre til skader på de kommunale kloakknett og i verste fall føre til driftsforstyrrelser for kloakkrenseanlegg dersom avløpsvannet føres dit.

Behovet for reservedeler kan være svært forskjellig for de enkelte anlegg. De kjemikalier som benyttes i denne type renseanlegg er meget aggressive. Derfor vil lekkasjer og dårlig ventilasjon lett føre til korrosjonsproblemer, også på komponenter som normalt er konstruert for å vare en tid. Videre vil de forskjellige elektroder ha varierende levetid avhengig av både kvalitet og vanntype de opererer i.

Reservedelsbehovet må av disse årsaker tilpasses de lokale forhold.

Utgangspunktet for valg av reservedeler er at de til enhver tid skal sikre kortest mulig driftsstopp ved uhell eller skade. Vi vil her omtale en del vitale komponenter som må holdes på lager ved ethvert renseanlegg.

10.1 Elektroder med tilbehør

Det må aldri forekomme at man ikke har reserveelektroder å sette inn. En pH-elektrode kan ofte gå i stykker uten varsel fordi den aktive delen av elektroden etterhvert blir så tynnslett at den kan knuses ved den minste berøring.

Ved et vanlig renseanlegg er det 2-5 målepunkter for pH. Man bør minst ha 2 reserve pH-elektroder. Ved flere målepunkter kan antall reserveelektroder begrenses til 4.

Ny elektrode bestilles omgående ved utskiftning. Merk elektrodene med innkjøpsdato og benytt eldste elektrode først.

Reserve for hver red-oks-elektrode lagerholdes. Buffere og kalibreringsløsninger må også lagerholdes.

10.2 Pumper og motorer

Antall pumper og motorer kan variere en del fra anlegg til anlegg. For de anlegg som har pumper for kjemikaliedosering må det lagerholdes en reservepumpe fordi disse pumpene er sterkt utsatt for korrosjon.

Det må også holdes en reservemotor for røreverkene.

10.3 Filterpresse

Reserveutstyr som ventiler og pakninger til slampumpen må has for hånden slik at bedriften kan reparere den selv.

Ett sett reserveduker må holdes fordi det ofte er leveringstid på disse. Dersom en duk begynner å lekke er det ofte ikke lang tid før flere duker går istykker.

Sjekk leveringstid hos leverandør for å avgjøre om andre deler til slampumpe eller presse må lagerholdes.

10.4 Magnetventiler

Magnetventiler er sterkt utsatt for korrosjon og minimum en ventil må holdes som reserve.

10.5 Rør

Tilførselsledninger er i alminnelighet laget av plast. Under arbeid og vedlikehold i anlegget kan det forekomme at rør bryter. Det er derfor å anbefale at noen rørlengder av forskjellige dimensjoner holdes på lager. Diverse pakninger, kraner og koblinger bør også has i reserve.

11. UTSLIPPSTILLATELSE

En kopi av utslippstillatelsen vedlegges.

DEL 2

SAMMENDRAG AV KONTROLLFUNKSJONER. SJEKKLISTER

1. PERIODISK ETTERSYN OG VEDLIKEHOLD. SJEKKLISTER

1.1 Daglige rutiner

Komponent	Tiltak
Pumpe P1 P2 osv	Funksjonskontroll. lekkasje, varmgang, ulyder, korrosjon, etc.
Røremotor R1 R2 osv.	Funksjonskontroll. Varmgang, ulyder, etc.
Ventil V1 V2 osv.	Funksjonskontroll
Slamavvanning	Sjekk filtratets klarhet, tapping av slam og slampumpe
Kjemikalietank 1 " 2 osv.	Kontroller nivå, etterfyll.
Flokkulering	Kontroller fnokkdannelse. Sjekk polymerdosering
Sedimentering	Kontroller slammivå i basseng.
Sluttkontroll	Rens overløp og måleprofil.
Instrumentpanel	Funksjonskontroll av måleinstrumenter og skriver. Sammenhold med resultat for prøvetakingene. Bytt skriverrull hvis nødvendig. Les av vannforbruk.

1.2 Ukentlige rutiner

Komponent	Tiltak
pH-elektroder	Rengjøring, kalibrering
Red/oks-elektroder	Rengjøring, kalibrering
Ventiler	Kontroll og rengjøring av filtre
Kjemikalier	Kontroller forbruk og beholdning. Summer driftsjournal.
Sedimentering	Rengjør lameller (skraping, risting)
Generelt	Rengjøring av innløpsrenne, utløpsrenne, bassengkanter, m.m.

2. PRØVETAKING

2.1 Driftsanalyser

Prøvested	Analyser
Nøytralisering	Mål pH 2 ggr daglig. Kontroller mot instrumenttavle
Kromreduksjon	Mål pH 2 ggr. daglig. Kontroller mot instrumenttavle. Mål krom-seksverdig 2 ggr. daglig. Kontroller mot instrumenttavle.
Utløp etterreaksjon, cyanidoksydasjon	Mål pH 2 ggr. daglig. Kontroller mot instrumenttavle. Test innhold av fri cyanid. Kontroller mot instrumenttavle.
Sluttkontroll	Mål pH 2 ggr. daglig. Kontroller mot instrumenttavle. Test fri cyanid og seksverdig krom. Vurder klarhet, slamflukt.

DEL 3

KORTFATTET TEORETISK BAKGRUNN FOR BEHANDLING AV GALVANO-
INDUSTRIENS AVLØPSVANN

1. HVORFOR MA AVLØPSVANNET RENSES?

Myndighetene har bestemt at avløpsvann fra galvanoteknisk industri skal renses og krever at det utføres en egenkontroll av at utslippskravene overholdes.

Det er mange som spør hva som ligger til grunn for fastsetting av de generelle grenseverdiene. Kravene er først og fremst fordi galvanoidustrien bruker stoffer som er meget giftige for fisk og andre organismer i vann. Dessuten kan flere av stoffene gi skader på kommunale avløpsanlegg og risiko for de som arbeider der.

I tabellen under er noen av de stoffer som brukes i denne bransjen stilt sammen med konsentrasjoner som er giftige for fisk.

Komponent	Generelt utslippskrav	Giftighetsnivå
Kobber, Cu^{2+}	1 mg/l	0,005 mg/l
Sink, Zn^{2+}	3 mg/l	0,06 mg/l
Kadmium, Cd^{2+}	0,1 mg/l	0,0006 mg/l
Jern, Fe^{2+}	5 mg/l	0,5 mg/l
Bly, Pb^{2+}	0,5 mg/l	0,1-0,005 mg/l
Cyanid, fri Cn^-	0,5 mg/l	0,09 mg/l

Vi ser at selv om avløpsvannet holder myndighetenes krav, kan det allikevel ha en betydelig giftvirkning, men det vil neppe blir forlangt så omfattende rens tiltak at vannet kan betraktes som fullstendig avgiftet i miljosammenheng.

De fleste bedrifter i denne bransjen har utslipp til det kommunale ledningsnett. Det stilles da krav til maksimale konsentrasjoner av en rekke stoffer for å unngå at skader oppstår på ledningsnett, og for å hindre at helserisiko oppstår for det personale som arbeider med inspek-

sjon og vedlikehold på ledningsnett. Dersom ledningsnett fører til kloakkrenseanlegg, må det også tas hensyn til driften av dette. Benyttes slammet fra det kommunale renseanlegget til jordforbedringsformål, kan det være nødvendig å skjerpe kravene ytterligere.

Av hensyn til egen slamproduksjon er det også viktig at oksydasjons- og reduksjonsprosessene virker tilfredsstillende fordi slamdeponiene stiller krav til det slam som skal deponeres.

Det kan i første omgang se ut som om økte anstrengelser med å følge opp driften av et renseanlegg fører til merarbeid. Erfaringer viser imidlertid at gode rutiner for egenkontroll gjør arbeidet lettere og ubehagelige overraskelser som krever mye tid å rette opp unngås.

Et effektivt renseanlegg for avløpsvannet er et av samfunnets krav til galvanoidindustrien idag, på linje med mange andre krav. Når anlegget først er på plass, bør det drives best mulig, slik at investeringene gir avkastning. Mangelfull drift fører til konflikt med omgivelsene, og på lengre sikt kostbare oppgjør med myndighetene.

2. RENSEANLEGGETS OPPBYGGING

Den vanligste type renseanlegg for avløpsvann fra galvanoteknisk industri har hovedsakelig 3 vanntyper å ta hånd om:

- A. Sure, alkaliske og metallholdige avløp
- B. Kromatholdige avløp
- C. Cyanidholdige avløp

(Noen få bedrifter som arbeider med kadmiering i større grad, har eget renseanlegg for kadmiumholdige avløp). Inndelingen er gjort etter den type behandling som er nødvendig av renseanleggets forskjellige prosess-trinn.

Under sure og alkaliske avløp regnes skyllevann og bruke bad fra prosesser som avfetting, beising, avmetallisering, aktivering, dekapering, fosfatering, anodisering, fornikling, fortinning samt en rekke kjemiske og elektrolytiske prosesser som ikke innebærer bruk av cyanid eller seksverdig krom.

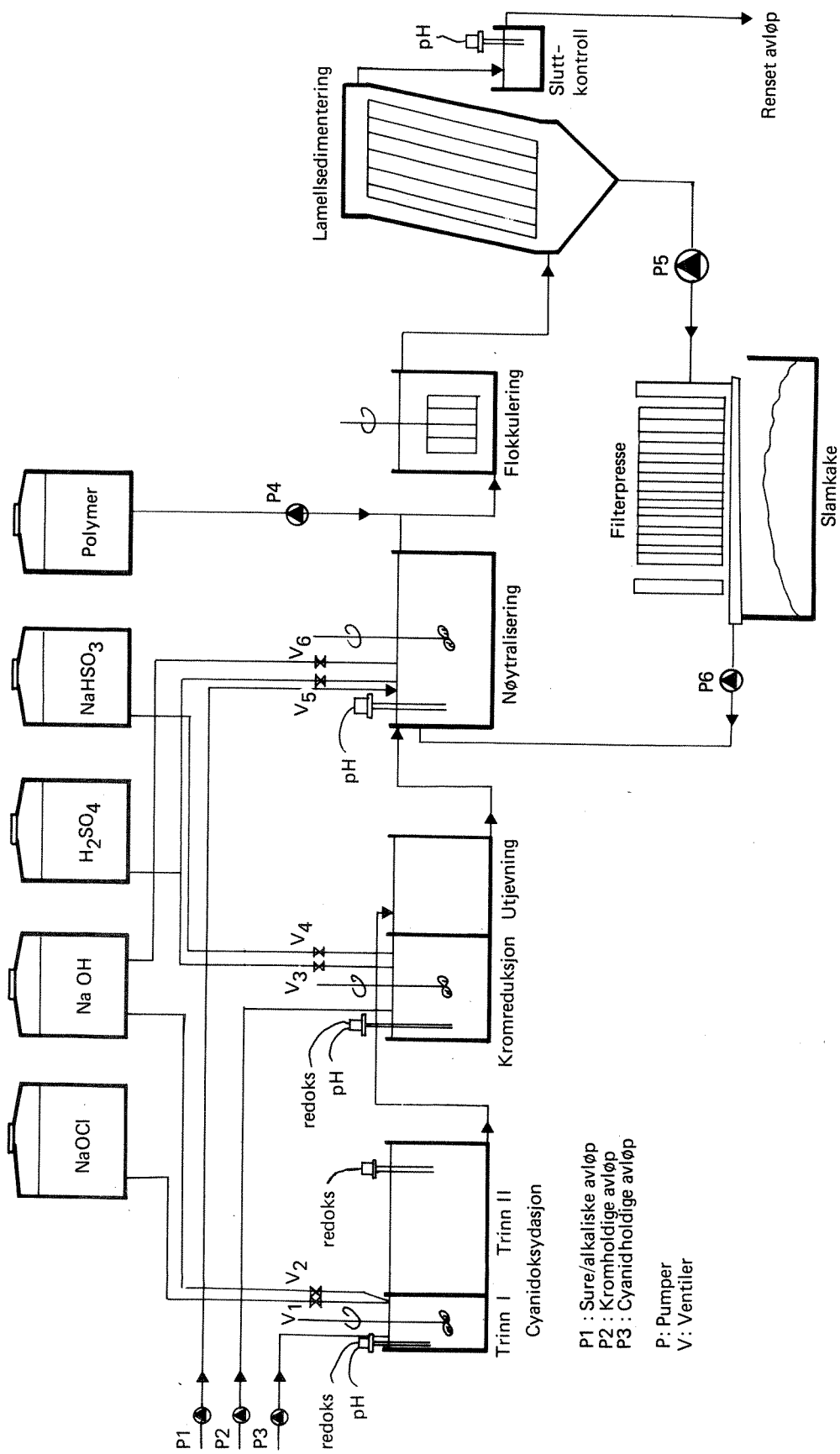


Fig. 3. Flytskjema for renseanlegg ved galvanoteknisk bedrift.

De kromatholdige avløp kommer fra prosesser som kromatering og forkroming.

Til cyanidholdig avløp samles avløp fra prosesser hvor cyanid inngår som f.eks. forsinking, forsølving, forkobring, forgylling, kadmiering, cyanidisk avfetting m.fl.

Ikke alle bedrifter har alle typer avløp. Ofte forekommer bare sure/alkaliske avløp, men for oversiktens skyld er her vist hvordan de forskjellige avløpsvanntypene behandles i renseanlegget.

Figur 1 fremstiller en enkel skisse av et renseanlegg for sure/alkaliske kromatholdige og cyanidholdige avløp.

Selve fremføringen av skyllevannet til renseanlegget kan være arrangert på forskjellige måter:

- de forskjellige enkeltavløp føres direkte til de respektive reaksjonstanker i renseanlegget enten ved pumping eller ved selvføll.
- avløpene samles først i tanker for kromatavløp, cyanavløp, osv. og pumpes derfra videre til renseanlegget.

De forskjellige reaksjonstankene i renseanlegget er dimensjonert etter de vannmengder som skal behandles. Dette er gjort for å sikre de nødvendige reaksjonstider for de forskjellige renseprosesser.

Cyanidoksydasjonsenheten består av to kamre. I det første kammeret hvor skyllevannet kommer inn, oksyderes cyanid til klorcyan med hypokloritt som oksydasjonsmiddel. pH-verdien holdes $> 10,5$. I kammeret er det røreverk, pH-elektrode og redoks-elektrode og tilførselsledninger for lut og hypokloritt. Luttilsetningen styres av pH-elektroden, mens redoks-elektroden styrer hypoklorittdoseringen. Ved behov åpnes eller lukkes magnetventilene på tilførselsledningene, slik at lut eller hypokloritt tilføres. Tilførselen kan enten skje ved fritt fall ved at kjemikalietankene er plassert over renseanlegget eller ved pumping fra

gulvnivå, hvis det ikke er plass for et fall-arrangement. Elektrodens signaler leses av på renseanleggets instrumenpanel.

Fra det første kammeret renner vannet videre inn i etterreaksjonskammeret, som er av en slik størrelse at oppholdstiden blir 3/4-1 time. Dette er nødvendig for at hydrolysen av klorcyan til cyanat skal få tid til å skje fullstendig. Fra andre kammeret i cyanidoksydasjonsenheten renner vannet videre til nøytralisasjonstanken.

Skyllevannet fra kromaterings- og forkrommingsprosessene føres til kromatreduksjonstanken. Denne består ofte bare av et kammer, men kan også ha et etterreaksjonskammer. I kromatreduksjonstanken er det røreverk, redoks-elektrode, pH-elektrode og tilførsler av svovelsyre og bisulfitt via rør som åpnes og lukkes med magnetventiler. Med svovelsyren justeres pH til $< 2,5$ og bisulfitt tilsettes inntil all seksverdig krom er redusert til treverdig. Kromreduksjonen skjer meget raskt og fullstendig når $\text{pH} < 2,5$, slik at en oppholdstid i kromreduksjonstanken på 15 minutter er tilstrekkelig. Vannet renner deretter til nøytralisasjonstanken.

I nøytralisasjonstanken samles alle avløp for utfelling av hydroksyder, fosfater, sulfater etc. pH i nøytralisasjonstanken reguleres med svovelsyre, lut eller kalkmelk. I tanken er plassert en pH-elektrode som styrer doseringen av syre eller base. Røreverket sørger for en god omrøring, slik at det blir en hurtig innblanding av kjemikalier og avløpsvann.

Ved det neste trinn i behandlingsprosessen, flokkuleringen, er praksis noe forskjellig. Erfaringsmessig gir en separat flokkuleringstank med langsom omrøring gode resultater, idet en her får en oppbygging av større fnokker som gir et bedre sedimenteringsresultat. Ved en del renseanlegg doseres det i tillegg hjelpekoagulanter ved innløpet til flokkuleringstanken for ytterligere å forbedre fnokkdannelsen og sedimenteringen. Omrøringen i flokkuleringstanken er tilstrekkelig for å hindre sedimentering, men ikke så kraftig at fnokkene ødelegges.

Etter flokkulering føres slamvannet inn på sedimenteringsenheten. En rekke forskjellige sedimenteringsenheter er i bruk. De mest vanlige typene er lamellsedimenteringstank og sedimenteringsbasseng.

Fra sedimenteringstanken pumpes slammet til filterpressen som vanligvis er en kammerfilterpresse. Filtratet føres tilbake til nøytralisasjonstanken eller ved mindre anlegg direkte til avløp. Overløpet av sedimenteringstanken føres via en målerenne eller målekum videre til avløp. I målerennen gjøres sluttkontroll av pH før avløp, og i tillegg måles vannføringen ved en del anlegg.

3. AVGIFTNINGSPROSESSER

Cyanider og seksverdig krom er de komponenter som har størst giftvirkning av de forbindelser avløpsvann fra galvanoteknisk industri inneholder. Cyanid hører til de sterkeste gifter som forekommer i uorganisk avløpsvann. Seksverdig krom har også betydelig giftvirkning og vil dessuten ikke felles ut med de fellingskjemikalier som vanligvis benyttes i et galvanoteknisk renseanlegg.

Det fins en rekke metoder for avgiftning av cyanidholdige og kromatholdige avløp. Her vil vi imidlertid bare omtale de metoder som er mest benyttet.

3.1 Cyanidoksydasjon med hypokloritt

Avgiftning av cyanid med aktivt klor er den metode som er mest utbredt. Som klorkilde benyttes vanligvis hypokloritt. Avgiftningen skjer i to trinn som kan beskrives med de kjemiske ligningene:



av ligningene kan bereges at:

19,2 kg 15%-ig hypokloritt kan avgifte 1 kg cyanid

Ved dosering av hypokloritt til cyanid oksyderes først cyanid til klorcyan (ligning I). Denne prosessen skjer spontant og er egentlig ikke avhengig av pH, men pH holdes $> 10,5$ av hensyn til neste trinn og for å unngå faren for blåsyregass.

NB! Klorcyan er en gass som er like giftig som cyanid

Ved neste trinn (ligning II) finner hydrolysen av klorcyan til cyanat sted. Ligningene I og II beskriver egentlig de viktigste reaksjoner i forbindelse med cyanidavgiftningen, idet avgiftningsprosessen vanligvis stoppes etter hydrolysen til cyanat.

Hydrolysen av klorcyan til cyanat skjer bare i alkalisk miljø og reaksjonshastigheten er dessuten sterkt avhengig av pH.

Ved pH 10,5 behøves ca. 45 minutter for fullstendig hydrolyse av klorcyan, mens ved pH 12,5 behøves 15 minutter. Det er derfor viktig at cyanidoksydasjonstanken dimensjoneres og konstrueres slik at oppholdstiden blir 45 minutter eller større.

Dersom dette krav er oppfylt, må pH holdes $> 10,5$ dersom fullstendig oksydasjon skal oppnås.

Ved overdosering av hypokloritt som følge av gal kalibrering av redokselektroden, kan man få gassutvikling ($\text{CO}_2 + \text{N}_2$) i nøytralisasjonstank og sedimenteringsenhet når pH senkes til 7-8. Gassutviklingen kan forstyrre sedimenteringen.

3.1.1 Oksydasjon av metallcyanidkomplekser

Skyllevannet fra de forskjellige cyanidbadene inneholder i tillegg til fri cyanidioner en rekke cyanidkomplekser av forskjellige metaller, avhengig av hvilke bad det er snakk om. De mest vanlige metallcyanidkomplekser er sink, kadmium, sølv, kobber og jern (2- og 3-verdig), men komplekser av nikkel, gull og kvikksølv kan også forekomme.

Oksydasjonen av metallcyanidkomplekser følger i praksis de samme ligninger (I og II) som for fri cyanid, men det er bare dissosierte (fri) cyanidioner som oksyderes. Derfor vil dissosiasjonsgrad- og hastighet være avgjørende for hvor godt oksydasjonen går.

Komplekser med kadmium og sink er betydelig mer dissosiert enn andre komplekser. Ved oksydasjon med hypokloritt går denne lett med komplekser av kadmium, sink og kobber. At jerncyanidkompleksene ikke brytes ned av klor, mens derimot kompleksene med sølv og nikkel blir brutt ned, har bl.a. sammenheng med dissosiasjonshastighetene. Dissosiasjonen av sølv- og nikkelkompleksene går så langsomt at betydelig lengre oppholdstid må beregnes under oksydasjonen med klor.

Ut fra giftighetsbetraktninger forstår en at det er viktig å avgifte avløpsvannet før det slippes ut fra bedriften. I denne forbindelse er det også viktig å være klar over at dårlig cyanidavgiftning ikke bare fører til økt utslipp av cyanidioner. Cyanidionene vil også forstyrre metallutfellingen, idet vannløselige metallcyanidkomplekser dannes. I graverende tilfeller ved svært dårlig cyanidavgiftning kan også tilførsler av fri cyanidioner til sedimenteringsbassenget løse ut metaller fra det sedimenterte slam. Ved overskridelser over lengre tid vil også slamkaken få et økt cyanidinnhold idet kaken består av ca. 70 prosent vann.

Noe av cyanidinnholdet i slamkaken kan riktignok være bundet i tungtløselige komplekse metall-cyanidsalter (avhengig av type metall), men ved svært dårlig avgiftning kan det også være fare for at slamkaken vil inneholde vannløselige cyanidforbindelser. Spesialdeponiene setter krav til slamkakens cyanidinnhold.

3.1.2 Alternative cyanidavgiftningsmetoder

Det fins en rekke metoder å spalte eller oksydere cyanid på. Vi vil her ikke spesielt komme inn på disse metodene, men bare nevne noen som har funnet anvendelse:

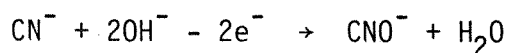
a) Oksydasjon med ozon:



b) Oksydasjon med peroksyd:



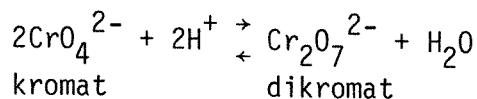
c) Elektrolytisk oksydasjon:



3.2 Kromavgiftning

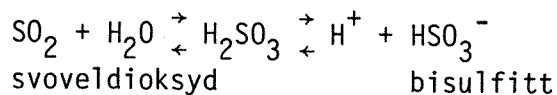
Med kromavgiftning menes reduksjon av seksverdig krom til treverdig.

Seksverdig krom er et sterkt oksydasjonsmiddel og har derfor bl.a. større giftighet enn i treverdig form. I et konvensjonelt renseanlegg som er beregnet for utfelling av metallhydroksyder, vil krom passere anlegget uten å felles ut, dersom krom foreligger i seksverdig form. I seksverdig form foreligger krom enten som gule kromationer i alkaliske eller nøytrale løsninger eller som orange-røde dikromationer i sure løsninger. Dette uttrykkes i likevektsligningen:



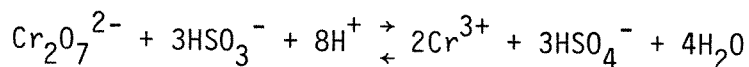
Vanligvis utføres kromreduksjonen i sur løsning, og en har således med dikromationer å gjøre.

Det vanligste reduksjonsmiddel for seksverdig krom er bisulfitt eller svoveldioksyd. Svoveldioksyd løser seg i vann under dannelse av bisulfitter:



I mindre anlegg for satsvis avgiftning av krom er også i en viss utstrekning ditionitt ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), som er et sterkt reduksjonsmiddel, benyttet.

Seksverdig krom reduseres til treverdig med bisulfitt etter denne ligningen:



Av denne ligningen fremgår at det er nødvendig å tilsette syre for å drive reaksjonen over på høyre side.

Det er derfor nødvendig å ha kontroll over pH-målingene i reduksjonstanken for å sikre at reduksjonen løper tilfredsstillende.

Forsøk har vist at pH må være mindre enn 2,5 for at avgiftningen skal løpe fullstendig og tilstrekkelig raskt.

Dersom pH holdes i området 2-2,5, regner en at reduksjonen forløper spontant, dessuten blir behovet for sulfittoverskudd mindre jo lavere pH er.

Det teoretiske forbruk av kjemikalier for oksydasjon av 1 kg kromsyre, regnet som CrO_3 , kan beregnes til 1,56 kg natriumbisulfitt eller 0,98 kg svoveldioksyd og 0,74 kg svovelsyre.

4. NØYTRALISASJON, SEDIMENTERING OG FILTRERING

4.1 Nøytralisasjon

Etter avgiftningsprosessene føres avløpsvannet til nøytralisasjonskaret hvor den siste kjemiske prosess finner sted. Nøytralisasjonens oppgave er å nøytralisere sure og alkaliske avløp og å felle ut løste metaller.

Nøytralt vann har pH 7,0, men ofte er det nødvendig å alkalisere til høyere pH-verdier for å oppnå optimale fellingsbetingelser. Det tillatte pH-område for utslipp av avløpsvann er pH 6,5 - pH 9,2. pH 9,5 tillates og anbefales for å få optimal utfelling av nikkel dersom det arbeides med nikkelbad, men det er vannets innhold av forskjellige metaller som er avgjørende for hvor i dette område pH i nøytralisasjonskaret bør ligge. Et avvik fra optimal pH-verdi på en pH-enhet kan føre til betydelige overskridelser av utslippskravet for enkelte komponenter.

Kjemikaliene som brukes til nøytralisasjonen er vanligvis natronlut, kalkmelk, soda, svovelsyre eller saltsyre.

Som base benyttes fortrinnsvis natronlut som man lager enten ved å for-
tynne konsentrert lut (ca. 50 prosent) til ca. 20-30 prosent eller ved
selv å løse kaustisk soda i vann. Fordelene ved å benytte natronlut er
at den er enkel å dosere og bidrar selv ikke til økte slammengder. En
ulempe er at natronlut er forholdsvis kostbar.

Ved nøytralisasjon av større vannmengder er det økonomisk fordelaktig å
benytte kalkmelk som base. Kalkmelk lages ved å slemme opp hydratkalk
i vann eller man kan benytte avfallskalk som er et biprodukt fra ace-
tylenproduksjonen. Ved siden av de økonomiske fordeler ved å benytte
kalk, kan også avløpsvannets sammensetning gjøre det nødvendig å be-
nytte kalk fordi man samtidig får utfelt en del komponenter som ikke
felles med natronlut. De største ulempene med kalk er mer komplisert
doseringsutstyr og økt slamproduksjon.

I noen tilfeller kan det være gunstig å benytte natriumkarbonat som base, idet man får en utvidelse av fellingsområdet for noen metaller som bly og kadmium.

Som syrer benyttes saltsyre eller svovelsyre. Fortrinnsvis benyttes svovelsyre fordi den er billigere og gir mindre korrosjonsfare. En ulempe med svovelsyre er økt utslipp av sulfat som i en viss konsentrasjon er aggressiv overfor betong.

4.2 Utfelling av metaller

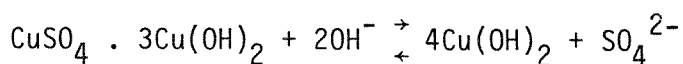
Metallene felles ut som metallhydroksyder eller basiske salter under nøytralisasjonen. Den riktige pH-verdi for nøytralisasjonen vil imidlertid avhenge av hvilke metaller som skal felles ut. Som eksempel kan nevnes at det optimale fellingsområde for jern starter ved pH 3,5, mens den optimale fellings-pH for bly er pH 10,3 ved felling med lut. Vi vil her omtale fellingsbetingelser for de metaller som vanligvis forekommer i avløp vann fra galvanoteknisk industri.

4.2.1 Kobber

Ved felling med lut eller kalk starter fellingen ved pH 5,8, mens med soda starter den allerede ved 5,6. For å greie konsesjonskravet på 1 mg/l bør imidlertid pH være > 7,5.

Et forhold som man må være oppmerksom på er at en løsning med kobberslam av flere årsaker vil få lavere pH-verdi med lagringstiden. Av den grunn bør pH i nøytralisasjonstanken ligge en del høyere enn den pH-verdi hvor optimal felling starter for å sikre optimale forhold i sedimenteringsanlegget.

Kobberslammet har en sammensetning som forandrer seg med pH-verdi og innhold av andre ioner. Således vil man f.eks. ved felling av sulfatholdige kobberløsninger først få utfelt basisk kobbersulfat som ved høyere pH-verdi vil gå over til kobberhydroksyd:



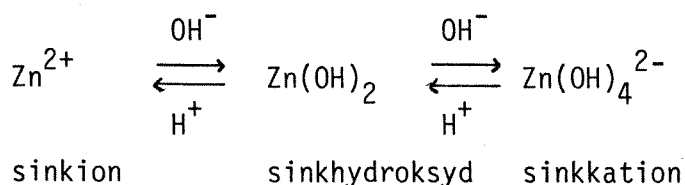
På samme måte vil utfelling av basiske klorider og nitrater finne sted.

4.2.2 Sink

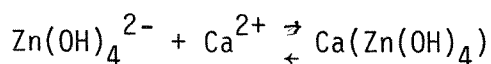
I likhet med kobber har også sink en evne til å felles ut som basiske salter. Ved felling med lut eller kalk starter fellingen ved pH 7,6 og med soda ved pH 7,4.

Konsesjonskravet for sink er vanligvis 3 mg/l, og for å klare dette bør pH ligge over 8,5 ved felling med lut eller kalk og over 8,0 ved felling med soda.

Utfelt sinkhydroksyd har den egenskap at det løses i overskudd av lut og danner sinkkationer:

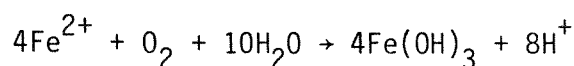


Ved felling med lut eller soda må en derfor passe på å ikke gå for høyt i pH-verdi for å unngå å få utløst sink igjen. Ved felling med kalk vil en derimot få utfelt tungtløselig kalsiumsinkat.



4.2.3 Jern

Jern kan foreligge både i to-verdig og tre-verdig form. I beisesyre foreligger jern i overveiende grad i to-verdig form. Både to-verdig og tre-verdig jern lar seg felle som hydroksyder, men i alt avløpsvann forutsetter en at jern felles som tre-verdig hydroksyd. Felling av to-verdig hydroksyd er ikke å anbefale fordi man bl.a. vil få store problemer med fnokkdannelse og kolloidal utfelling. To-verdig jern oksyderes lett til tre-verdi med luft:



På grunn av syredannelse må oksydasjonen utføres i alkalisk miljø. Fellingen av tre-verdig jern starter allerede ved pH 2,8 og ved pH 3,3 ligger man allerede under konsesjonskravet på 5 mg/l. Jern holder seg utfelt i resten av pH-området.

4.2.4 Krom

Krom kan ha flere tilstandsformer. I galvano-tekniske avløp foreligger krom i tre-verdig og seks-verdig form. Krom felles ut i treverdig form. I seksverdig form vil krom ikke felles ut med lut, kalk eller soda.

Ved felling med lut og kalk starter fellingen ved pH 5,5 og ved pH 7 ligger man under dette kravet på 1 mg Cr/l. Som ved felling av sink vil kromhydroksyd løse seg igjen i overskudd av lut idet det dannes kromittioner. Dette forhold er merkbart over pH 8,5. Ved felling med kalk dannes tungtløselig kalsiumkromitt.

Etter utfelling av kromhydroksyd vil man få en merkbar pH-senkning med lagringstiden på grunn av kjemiske forandringer i slammet.

Soda egner seg ikke til felling av krom på grunn av ufullstendig utfelling.

4.2.5 Nikkel

Nikkel krever en meget høy pH-verdi for å få en tilfredsstillende utfelling. Utfellingen starter ved pH 8 for alle tre fellingskemikalier, men optimale forhold nås først ved pH 9,5. Under utfellingen danner basiske salter som forandrer seg i sammensetning med pH.

Nikkelslam viser beskjedne pH-endringer med lagringstiden.

4.2.6 Kadmium

Kadmium er et element som krever spesiell behandling i et renseanlegg. Ved felling med lut eller kalk må man ligge svært høyt i pH for å ha

mulighet til å overholde utslippskravet, idet pH må være større enn 10,5 for å få tilfredsstillende resultater. Så høye pH-verdier kan man ikke ha i et renseanlegg på grunn av fare for at elementer som sink, krom og aluminium vil gå i løsning igjen. Et alternativ er da å benytte soda som fellingsmiddel og felle kadmium som karbonat. Derved kan pH-området for felling av kadmium senkes til pH 8-9.

Den sikreste måten å ta hånd om kadmium-avfall på er å bygge eget anlegg for avgiftning av cyan-kadmium og felle ut kadmiumhydroksyd i særskilt basseng.

4.2.7 Aluminium

Alle tre fellingskjemikalier gir god utfelling i området pH 5,0 - pH 8,5.

Dersom ytterligere base tilsettes, vil en over pH 9 få en merkbar utløsning av aluminium igjen på samme måte som for sink og krom, idet aluminium går i løsning som aluminationer.

Den optimale pH-verdi for felling av aluminium er pH 6,7.

4.2.8 Bly

Bly har samme fellingsegenskaper som kadmium idet en ved felling med lut eller kalk må svært høyt i pH for å få tilfredsstillende resultater.

En kan også med bly forskyve fellingsområdet ved å benytte soda som fellingsmiddel. Fellingsområdet ved felling med lut og kalk er relativt stort, idet fellingen starter allerede ved pH 6,4, mens fullstendig felling først finner sted over pH 10. Med soda får man fullstendig felling ved pH 6,5.

Bly danner under fellingene en rekke basiske salter med forskjellig sammensetning som er avhengig av pH. Erfaringsmessig er det meget vanskelig å felle ut bly fordi slammet som dannes er meget finfordelt og sedimenterer langsomt. Det er derfor gunstig å benytte seg av en hjelpe-

felling som kan rive med seg blyfnokkene. Det er da vanlig å tilsette jern til skyllevannet eller omvendt.

Bly kan også felles med andre kjemikalier som fosfat og kromat.

4.2.9 Andre komponenter

Av andre metaller kan spesielt nevnes tinn og sølv. Tinn kan foreligge både i to-verdig og fire-verdig form. To-verdig tinn felles allerede ved pH 3,8, men fellingen er ikke sedimenterbart og trenger en hjelpeutfelling, f.eks. med jern, for å oppnå tilfredsstillende resultat. Utfelt tinn (II) hydroksyd løses igjen i alkalieoverskudd ved pH 9 (stannationer). Fire-verdig tinn kan også felles som hydroksyd som løser seg i alkalieoverskudd igjen (stannationer).

Felling av sølv med base starter omkring pH 9,5, og optimale betingelser ligger mellom 10 og 11. Som for tinn er utfellingen kolloidal og behøver en hjelpeutfelling for å få god utfelling. Vanligvis fjernes sølv fra avløpsvannet ved hjelp av andre metoder enn nøytralisering og utfelling (elektrolyse, ionebytting, etc.).

Av andre ioner som det stilles utslippskrav til er anionene fluorid, sulfat og fosfat. Disse tre ionene kan felles ut ved tilsetning av kalsium. Som kalsiumkilde benyttes enten kalkmelk eller en løsning av kalsiumklorid.

Fluorid felles ut som kalsiumfluorid, CaF_2 , som har en løselighet på 15 mg/l. Den teoretiske grense for hvor lavt en kan redusere fluoridinnholdet blir da 7,3 mg/l.

Sulfat felles ut som kalsiumsulfat eller gips. Kalsiumsulfat har en forholdsvis stor løselighet i vann, ca. 2 g/l, som tilsvarer 1400 mg SO_4 /l.

Fosfat kan felles ut som forskjellige kalsiumfosfater som har en sammensetning som varierer med pH, men bedre resultater kan oppnås dersom fosfor felles ut med metaller som jern og aluminium. De basiske metall-

fosfatene som da dannes, har en betydelig mindre løselighet enn kalsiumfosfatene.

4.2.10 Sammendrag

I det foregående er metallene omtalt enkeltvis med hensyn til fellingskjemikalier og optimale fellingsområder. Oftest har man flere metaller i en blanding.

Det kan derfor ofte være aktuelt å inngå et kompromiss for å finne den optimale pH-verdi. Noen metallkombinasjoner kan være meget vanskelige å felle slik at spesielle tiltak må iversettes, som f.eks. for kadmium. Som regel vil man i tillegg i løpet av driftsdagen ha variasjoner i avløpsvannets sammensetning inn på renseanlegget, noe som kompliserer bildet ytterligere. Det er derfor viktig at man skaffer seg erfaringsmateriale fra rensanleggets drift under forskjellige betingelser for eventuelt å justere settpunkt for pH i nøytralisasjonstanken dersom avløpsvannets sammensetning gjør det nødvendig. Det vil da være til hjelp å ta en del stikkprøver for analyse for å få mest mulig erfaringsmateriale om driften.

I fig. 2 er fremstilt pH-områder hvor løseligheten av metallhydroksyder ligger under de vilkår som er stilt i konsesjonskravene.

4.3 Flokkulering og sedimentering

Sedimenteringen går ut på å skille de utfelte metallhydroksyd-partikler m.v. fra vannfasen ved hjelp av tyngdekraften. En forutsetning for en tilfredsstillende sedimentering er en god flokkulering. Under flokkuleringen vi finfordelte partikler og kolloidale stoffer danne større fnokker som sedimenterer raskere.

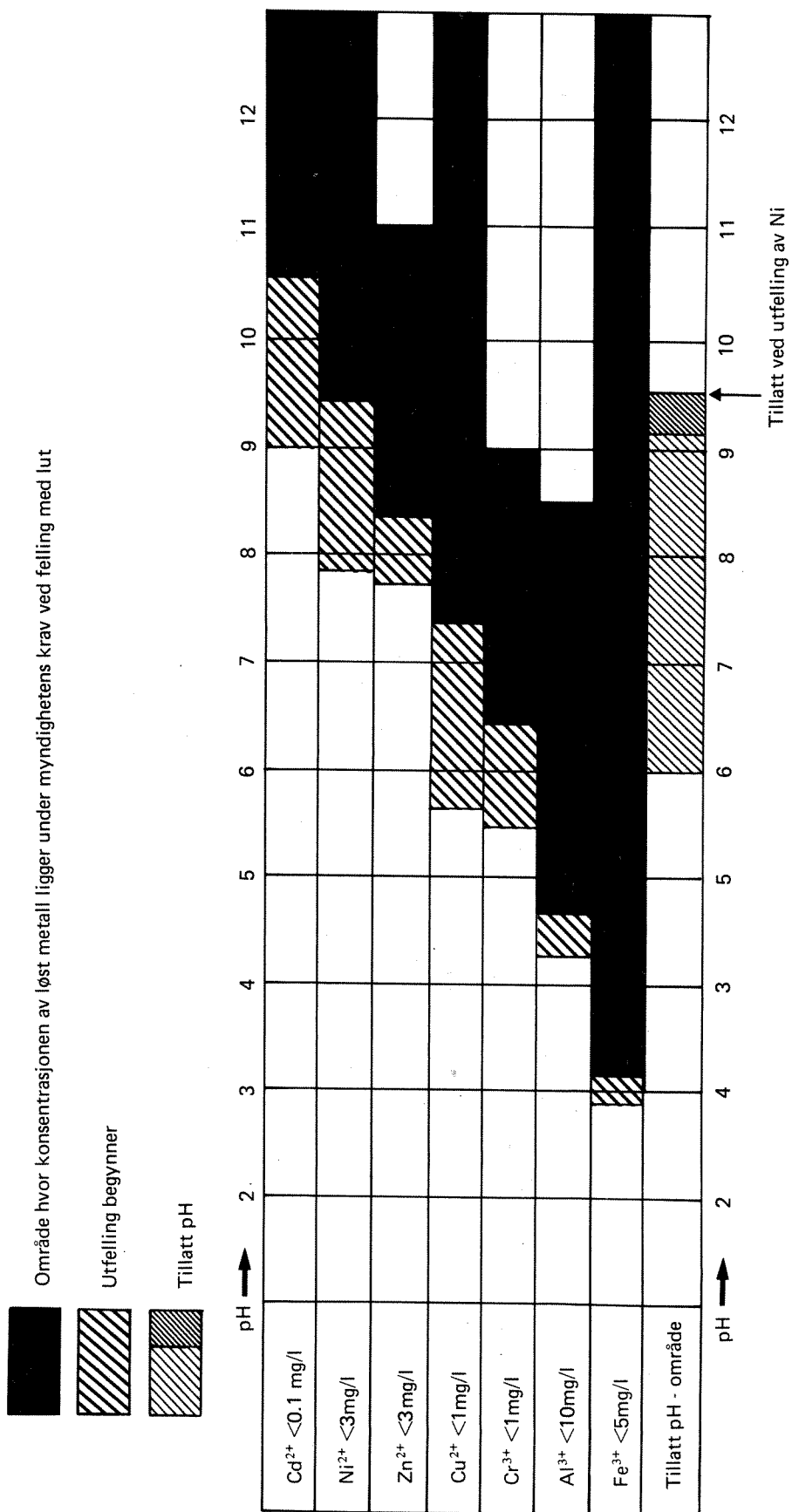


Fig. 4. Fellingsområder for noen metaller ved felling med lut.

En del utfellinger av metallhydroksyder kan være vanskelig å flokkulere slik at slamflukt fra sedimenteringsanlegget forekommer. Et hjelpemiddel som man da kan benytte, er å tilsette et såkalt flokkuleringsmiddel. Det finnes et stort antall produkter på markedet, og de som vanligvis benyttes er syntetisk fremstilt og består av polymerisater med høy molekylvekt. Av forhandlerne vil man få god informasjon om egenskaper og anvendelse, men laboratorietester bør utføres for å finne fram til det gunstigste flokkuleringsmiddel. Det er en rekke forhold som har betydning for flokkuleringen. Av de viktigste kan nevnes: Avløpsvannets art, sammensetning, konsentrasjon, saltinnhold. Ved bruk av flokkuleringsmiddel er det av stor betydning at man velger riktig type og konsentrasjon. Videre har innblandingstid og intensitet stor betydning.

Sedimenteringen kan foretas enten satsvis eller kontinuerlig, avhengig av vannmengder som skal behandles. Noen av de sedimenteringsenheter som er mest vanlig ved kontinuerlige anlegg, kan ofte være utformet som tanker, basseng eller bygd for lamellsedimentering.

Vi vil her nevne noen av de parametre som har betydning for dimensjonering av sedimenteringsbasseng.

Oppholdstiden er viktig for beregning av bassengets nyttbare volum. Vanligvis regner en at vannet bør ha en teoretisk oppholdstid på 4 timer i et sedimenteringsbasseng. Det vil si med en vannføring på $5 \text{ m}^3/\text{time}$ behøves et volum på 20 m^3 pluss slamvolum.

Overflatebelastningen er en parameter som brukes til å gi uttrykk for belastninger på sedimenteringsenheten. Overflatebelastningen er forholdet mellom vannføring i m^3/time og bassengets areal i m^2 og uttrykkes i m/time . Overflatebelastningen bør ikke være større enn $0,5 \text{ m}/\text{time}$ for sedimenteringsbasseng.

Lamellsedimentering har etterhvert vunnet mer innpass også for renseanlegg innen galvanoteknisk industri. Fordelen med denne type sedimenteringsenheter er at de krever mindre plass og i mange tilfeller gir de også bedre resultater. For sedimentering av hydroksydslam benyttes

vanligvis lameller av skråttstilte plater. Lamellsedimenteringsenheten arbeider vanligvis etter motstrømsprinsippet hvor slamvannet føres inn i bunnen, men utskilt slam sklir i motsatt retning langs lamellene og ned i en slamsump. Den klare vannfasen tas ut på toppen.

De parametre som har betydning for lamellsedimenteringstankens virkningsgrad er lamellenes lengde og hellingsvinkel, avstanden mellom lamellene og inngående vannhastighet. Effektiviteten øker med økende lengde på lamellene, minkende avstand mellom lamellene og avtagende hellingsvinkel. Hellingsvinkelen kan imidlertid ikke gjøre for liten på grunn av fare for at slam kan lagre seg på lamellene. Etter erfaringer med hydrokyslam bør vinkelen ikke være mindre enn 54 °C.

Det er viktig med regelmessig renhold av lamellene for å forhindre at slamkaker bygger seg opp på lamellene.

I tillegg til at de hydrauliske betingelser må være tilstede for å sikre en god virkningsgrad, er det også viktig med en god flokkulering fordi den korte oppholdstiden i lamelltanken gjør de nødvendig at flokkuleringen må være avsluttet før innløp.

4.4. Filtrering

Fra bunnen av sedimenteringsenheten tappes tynnslammet for filtrering. Tynnslammet har et tørrstoffinnhold på 1-5 prosent, og i filtreringsenheten økes tørrstoffinnholdet til 20-35 prosent avhengig av slamtype.

Til filtrering av hydrokyslam benyttes i overveiende grad tykkfiltrering i kammerfilterpresser. Automatiseringsgraden øker med renseanleggets størrelse.

Filterduken er hengt opp på plater som presses mot hverandre. Ytterkanten på filterduken avslutter og tett de enkelte parallelle kamrene som derved oppstår. Hvert kammer er forsynt med et avløpsrør for tapping av filteret. Kammertykkelsen er vanligvis 20-25 mm. Tynnslammet pumpes inn i midten.

Pressene er lukket og det er derfor vanskelig å avgjøre når kamrene er fulle, men ved hjelp av filtratmengder og filtreringstid kan en få erfaringsmateriale for å bedømme kaketykkelsen.

Av myndighetene stilles det bl.a. krav til tørrstoffinnholdet. En betingelse for å oppnå et tilfredsstillende tørrstoffinnhold er at filterdukene er tette. Bedøm derfor filtratets klarhet jevnlig fra alle filterkamrene. Huller i filterduken fører også til redusert trykkfall og økt filtreringstid.

Filtratet (rejekt) føres vanligvis i retur til nøytralisasjonstanken.

5. ELEKTRODER - HVORFOR OG HVORDAN KALIBRERER VI DEM?

Det er vanligvis to typer elektroder som benyttes for overvåking av de forskjellige prosesser i et galvanoteknisk renseanlegg:

- pH-elektrode
- redoks-elektrode

pH-elektroden benyttes ved nøytralisering og sluttkontroll og til kontroll av pH ved krom- og cyanavgiftning som er avhengig av korrekte pH-verdier.

Redokselektroden benyttes for å kontrollere forløpet av oksydasjons- og reduksjonsprosesser og kalibreres slik at den f.eks. viser om man har seksverdig eller treverdig krom i kromreduksjonstanken og eventuelt hvor mye.

5.1 Måling av pH

I alminnelighet benyttes glasselektroder for måling av pH. pH-elektroden består egentlig av to elektroder:

- måleelektrode
- referanseelektrode

Den aktive del på måleelektroden er selve tuppen som er laget av spesialglass. Den kan ha forskjellig fasong; oftest har den kuleform, kjegleform eller sylinderform. I tuppen er det buffer-løsning som bl.a. består av kaliumklorid. Ned i bufferløsningen stikker en søvelektrode belagt med sølvklorid som videre står i forbindelse med den skjermede kablen som fører til pH-meteret.

Referanseelektroden består også av et sølv/sølvklorid-system som stikker ned i fyll-løsningen som består av mettet kaliumklorid.

Referanseelektroden står i kontakt med måleløsningen via et membran som består av et porøst materiale.

Ofte er måleelektroden og referanseelektroden bygget sammen til en elektrode, en såkalt kombinasjonselektrode. Oftest benytter man kombinasjonselektroder som laboratorieelektroder, men de kan også benyttes som industrielektroder.

Det er også andre elektrodesystemer som benyttes for måling av pH. Som referanseelektrode benyttes ofte kalomelelektroden ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$). Det er imidlertid å anbefale at man benytter et såkalt symmetrisk målesystem, dvs. at både måleelektroden og referanseelektroden er av samme slag som f.eks. sølv/sølvklorid. Dette gjelder særlig hvis man måler ved forskjellige temperaturer.

5.1.1 Kalibrering av pH-elektroden

Glasselektroden er ikke noen ideell elektrode dvs. den er beheftet med en rekke feil som det må justeres for at måleforsterkeren skal vise riktige verdier. Feilkildene er ikke konstante, men varierer med driftstiden, temperaturen og vanntype. Feilene er dessuten forskjellige for den enkelte elektrode. Ved kalibrering av pH-elektroden kalibrerer en for følgende feil:

5.1.1.1 A s s y m e t r i p o t e n s i a l f e i l

Ved en viss pH-verdi er cellespenningen null. Benytter man et sølv/sølvklorid-målesystem skal spenningen være 0 ved pH 7. Dypper man en slik elektrode ned i en buffer med pH 7, kan den ofte vise en spenning mellom + og - 40 mV i stedet for 0 mV. Denne feil justerer man for ved å dreie på en potensiometerknott på måleforsterkeren. På mange forsterkere er denne merket med f.eks.: "0-calibr.", "zero/asp.", eller bare "zero" eller "0".

5.1.1.2 S t e i l h e t (slope)

Teoretisk kan man beregne at ved en pH-forandring på en enhet vil potensialet forandre seg med $\pm 59,15 \text{ mV}$ ved 25°C . Forholdet mV/pH kalles steilheten. Det kan føre til betydelige målefeil dersom man ikke justerer for avvik fra den teoretiske verdi. Avviket blir større jo eldre

elektroden blir og til slutt blir avviket så stort at man ikke greier å kompensere for det med måleforsterkeren. Elektroden må da kastes.

Etter justering for asymmetri feil (pH 7) justerer man for steilhetsavvik ved å dyppe elektroden ned i en ny buffer. Denne bør ha en pH-verdi som ligger i nærheten av der pH-område som elektroden skal arbeide i, som f.eks. pH 2 ved kromreduksjon eller pH 10 ved cyanidoksydasjon. Ved avvik dreier man på knotten for steilhetsjustering. Denne er oftest merket med "mV-calibr.", "mv" eller "mV/pH".

5.1.1.3 T e m p e r a t u r

Steilheten er avhengig av temperaturen.

Man kompenserer for temperaturen ved å sette knotten for temperaturkompensasjon på den temperatur løsningen har. Denne knotten er ofte et hjul med inndelinger i °C. Noen måleforsterkere har automatisk temperaturkompensasjon ved hjelp av et motstandstermometer dyppet ned i målekaret.

Dersom temperaturen varierer i måleperioden bør bufferne som det kalibreres med, ha en temperatur som ligger midt i det temperaturområde som man arbeider i.

Man må også være oppmerksom på at også buffernes pH-verdi kan endre seg med temperaturen. For sure buffere har dette forhold ingen praktisk betydning, men basiske buffere kan endre seg inntil 0,3 pH-enheter ved en temperaturforandring på 10 °C.

5.1.2 Kort beskrivelse av kalibreringsrutinen for pH-elektroden

1. Ta elektroden ut av karet
2. Skyll elektroden
3. Ved belegg på elektroden, kan dette fjernes ved syrevasking, spyling med vaskemiddelløsning eller med et løsningsmiddel. Hydroksydbelegg fjernes lettest med fortynnet saltsyre (f.eks. 20%). Se for øvrig leverandørs anvisninger.

4. Skyll godt med destillert vann, tørk forsiktig med rent papirtørkle, og skyll elektroden i pH 7 buffer et par ganger før den settes i pH 7 buffer. Ved stabil avlesning juster til pH 7 hvis nødvendig.
5. Fjern bufferløsingen, skyll med destillert vann, tørk av og sett elektroden i en sur eller alkalisk buffer (f.eks. pH 4 eller 9) avhengig av hvilket pH-område elektroden skal måles i. Juster hvis nødvendig.
6. Elektroden er nå ferdig kalibrert og kan monteres i karet. Sjekk også jevnlig referanseelektrodens kaliumkloridnivå hvis denne er av en type som krever etterfylling av mettet kaliumklorid.

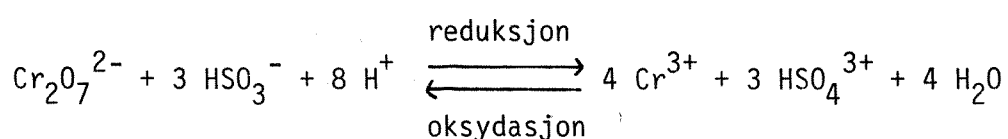
5.2 Red-oks målinger

5.2.1 Hva er red-oks potensial

En oksydasjonsprosess er etter definisjonen en prosess som avgir elektroner, og omvendt er en reduksjon en prosess som opptar elektroner.

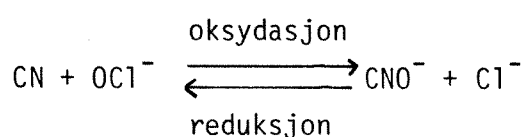
En oksydasjon er alltid forbundet med en tilsvarende reduksjon eller omvendt.

Ser en på ligningen for reduksjon av seksverdig krom med bisulfitt:



ser en at seksverdig krom som dikromationer reduseres til fri kromioner som er treverdige, samtidig oksyderes sulfittioner til sulfationer. Egentlig er det svovelatomet som her oksyderes.

Ved oksydasjon av cyanid med hypokloritt:



er det nitrogenet som oksyderes ved oksydasjonen til cyanat, mens kloratomet i hypoklorittionen reduseres til fri kloridioner.

Redoksprosesser innebærer utveksling av elektroner og følgelig kan en måle potensialforskjeller. Det såkalte redokspotensialet er et mål for redoks-systemets reduserende eller oksyderende virkning.

5.2.2 Måling av redoks-potensial

Redokspotensialet måler en med en målecelle som består av en metallelektrode (gull, platina, amalgamert sølv) og en referanseelektrode av samme type som ved pH-målinger.

Spenningen mellom metallelektroden og referanseelektroden uttrykkes ved hjelp av Nernst's ligning:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} = E_0 + \frac{2,3 RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$

Hvis man som et eksempel titrerer en kromatløsning med bisulfitt og samtidig registrerer spenningsforandringen med en slik målecelle som nevnt, vil man få et slikt bilde som fig. 3 viser.

Ved potensialet E_1 , er det like mengder seksverdig og treverdig krom, mens ved potensialet E_2 er alle kromationer redusert til kromioner. Vi ser at en får et sterkt potensialsprang ved endepunktet og ved tilsetning av ytterligere bisulfitt flater kurven ut igjen.

Renseanleggets redoks-elektroder arbeider på samme måte. Ved kalibrering bestemmer en at ved spenningen E_2 er ingen seksverdig krom eller cyanid tilstede.

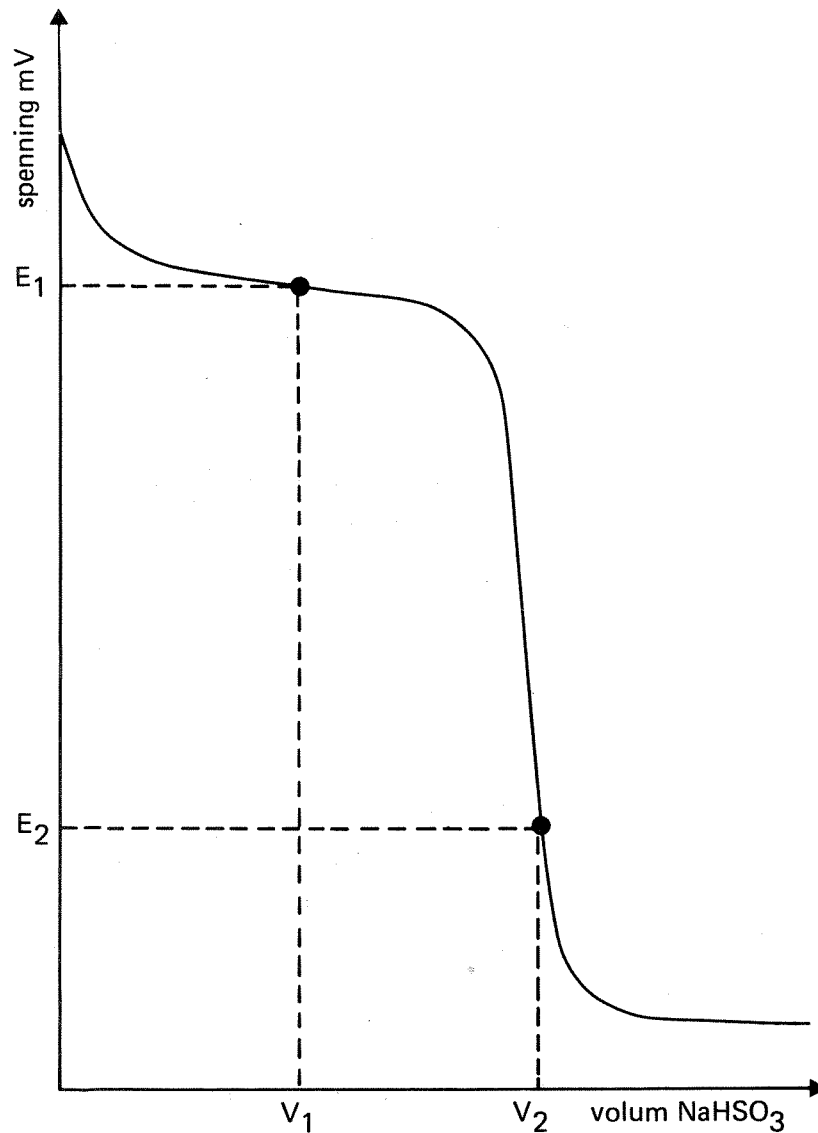


Fig. 5. Titrering av kromatløsning med bisulfitt.

Stiger spenningen over et set-punkt som en har valgt i nærheten av endepunktet, doseres mer bisulfitt eller hypokloritt inntil spenningen igjen faller under set-punktet.

Husk at redoks-prosessene er sterkt pH-avhengige som omtalt i et annet kapittel. Det er derfor også viktig å kontrollere pH-elektrodene.

Ved kalibrering av redoks-elektrodene bruker en to måleløsninger. Den ene har null konsentrasjon av cyanid eller seksverdig krom, den andre kan f.eks. bestå av like deler seksverdig/treverdige krom eller cyanid/cyanat.

5.3 Vedlikehold av elektroder

Når elektrodene står neddyppet i forskjellige typer vann vil det etter hvert danne seg belegg på elektrodene som fett og hydroksydslam. Dette kan lage vanskeligheter ved kalibrering og bruk, idet elektrodene blir tregere og steilheten avtar.

Fett fjernes enklest med et emulgerende løsningsmiddel eller trikloretylen (tri). Man dypper elektrodene ned i løsningsmiddelet eller dusjer elektrodene ved hjelp av en spruteflaske. Skyll godt etterpå. Deretter syrevaskes elektrodene på samme måte med sterk saltsyre (halvkonsentrert). Etter skylling med vann utføres kalibreringen.

Det er en erfaringssak hvor ofte man må fjerne belegg. De elektroder som er mest utsatt for beleggdannelse er elektroder som står i nøytralisasjonstank, sedimenteringsenhet og i cyanidoksydasjonsenhet. Særlig i den sistnevnte er elektrodene sterkt utsatt for beleggdannelse. Ofte vil en daglig syrevask være nødvendig for tilfredsstillende driftsresultater.

Ved store problemer med tilslamming av elektroder kan det lønne seg å anskaffe automatisk rensesystem for elektroder. Derved kan en spare tid ved det daglige ettersyn.

Ofte benyttes en sølv/amalgam-elektrode som indikatorelektrode i cyanidoksydasjonsenheten. Denne må fra tid til annen amalgameres på nytt for å oppnå tilfredsstillende resultater. Dette gjøres ved å stikke elektrodene ned i sterk salpetersyre for å aktivere overflaten før en etter skylling dypper elektrodene ned i kvikksølv.

Husk å kontrollere kaliumkloridnivået til referanseelektrodene og etterfyll hvis nødvendig. Ved gel-fylte elektroder er det ingen etterfylling av kaliumklorid.

Når man tar en ny pH-elektrode i bruk må den som regel kondisjoneres et døgn først i buffer før den brukes for å gi stabile måleresultater. Hvis en ved et uhell likevel må skifte elektrode omgående, er det ingenting i veien for å montere en ny elektrode uten forutgående kondisjonering, men en må da foreta hyppige kalibreringer inntil elektroden viser stabile verdier.

Kontrollere at det ikke lekker vann inn i målearmaturen da dette kan føre til forstyrrelser.

Når man tar ut armaturen for å kalibrere og utføre vedlikehold, vil det lønne seg å ha et arrangement for å sette fast armaturen slik at man slipper å holde denne under kalibreringen. Dette letter arbeidet vesentlig og tid spares.