

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse:
Postboks 333, Blindern
Oslo 3

Brekke 23 52 80

Rapportnummer: 0-83141
Undernummer:
Løpenummer: 1627
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: Driftsassistanse Vannrenseanlegg ASV A/S Fundo Aluminium VA 14/84	Dato: 12. juni 1984
Forfatter(e): Eigil Iversen Torbjørn Damhaug	Prosjektnummer: 0-83141
	Faggruppe: MILTEK
	Geografisk område: Sogn og Fjordane
	Antall sider (inkl. bilag): 36

Oppdragsgiver: INDRENS	Oppdragsg. ref. (evt. NTNF-nr.):
---------------------------	----------------------------------

Ekstrakt:

Forsøk på optimalisering av driften av renseanlegg for behandling av skyllevann som bl.a. inneholder fluorider viste at det under opprinnelige betingelser ikke var mulig å oppnå tilfredsstillende resultater m.h.t. fluoridinnhold i utslippsvannet. Ved dosering av aluminiumsulfat var det likevel mulig å oppnå bedret fluoridutfelling på grunn av adsorpsjonseffekt på utfelt aluminiumhydroksyd. Det er foreslått videre tiltak for å bedre driften av renseanlegget.

4 emneord, norske:
1. Overflatebehandlingsindustri
2. Renseanlegg
3. Driftoptimalisering
4. Fluorider
VA 14/84

4 emneord, engelske:
1. Metal Finishing Industry
2. Waste Treatment Plant
3. Treatment Optimizing
4. Fluorides

Prosjektleder:



Eigil R. Iversen
Divisjonssjef:



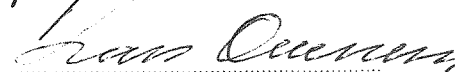
Egil Gjessing

ISBN 82-577-0790-2

For administrasjonen:



J.E. Samdal



Lars N. Overrein

0-83141

DRIFTSASSISTANSE

VANNRENSEANLEGG ASV A/S FUNDO ALUMINIUM

Oslo, 12. juni 1984

Prosjektleder: Eigil Iversen

Medarbeider : Torbjørn Damhaug

For administrasjonen:

John Erik Samdal

Lars N. Overrein

F O R O R D

Undersøkelsen ved ÅSV A/S Fundo Aluminium er utført i samarbeid med bedriften. Laboratoriet ved Høyanger Verk har utført analysearbeidet. Vi takker Fridtjov Natvig, Nordisk Aluminium og Arne Lie, Fundo Aluminium for all bestand og håper at prosjektet vil være til hjelp i det videre arbeid med å bedre driften ved renseanlegget.

Oslo, 12. juni 1984

Eigil Iversen

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
FORORD	2
1. SAMMENDRAG OG ANBEFALINGER	5
2. BAKGRUNN OG MÅLSETTING	7
3. LABORATORIEFORSØK	8
3.1. Sammendrag	8
3.2. Målsetting og forsøksopplegg	8
3.3. Avløpsvannets sammensetning	8
3.4. Felling med kalkslurry	9
3.5. Felling med kalsiumklorid/lut	10
3.6. Fjerning av fluorid	11
3.6.1. Adsorpsjon på aluminiumhydroksyd. pH optimalisering	12
3.6.2. Adsorpsjon på aluminiumhydroksyd. Al-optimalisering	12
3.6.3. Adsorpsjon på jernhydroksyd	13
3.7. Dosering av konsentrater	18
3.8. Forsøk med flokkuleringsmidler	19
4. FORSØK VED RENSEANLEGGET	21
4.1. Sammendrag	21
4.2. Beskrivelse av renseanlegget	21
4.3. Tidligere erfaringer	23
4.4. Gjennomføring av forsøk	24
4.5. Belastning	25
4.6. Resultater og diskusjon	26

Innholdsfort. forts.	Side
5. VURDERING AV RENSEANLEGGETS DRIFT	31
5.1. Generelt	31
5.2. Fordrøyningstanker	31
5.3. Kjemikalie-tillaging og dosering	32
5.4. Elektroder	32
5.5. Kromreduksjon	33
5.6. Lamelltank	33
5.7. Slampresse	34
5.8. Videre oppfølging	34
6. LITTERATUR	36

1. SAMMENDRAG OG ANBEFALINGER

Bakgrunnen for prosjektet er at bedriftens renseanlegg ikke fungerte tilfredsstillende og dette har bl.a. medført overskridelser av kravene i utslippstillatelsen. Anlegget er tungdrevet på grunn av dets plassering og utforming. En rekke kritiske pumpefunksjoner krever hyppig ettersyn for å fungere, og dessuten er kjemikalietilberedningen utfordringsmessig arbeidskrevende.

Den fellingsmetoden som ble benyttet var på grunn av endring i prosessbadenes sammensetning ikke tilpasset det avløpsvannet som renseanlegget nå mottar.

Det er utført laboratorieforsøk som viser at det ikke er mulig å overholde det generelle utslippskravet til fluorid ved å benytte opprinnelig fellingsprosess selv om betingelsene er optimale.

Det er likevel mulig å redusere utslippet av fluorid ved dosering av aluminiumssulfat til renseanlegget. Dette kan gjøres uten store ombygginger av renseanlegget.

Resultatene av forsøkene ved renseanlegget er i overensstemmelse med laboratorieforsøkene. En realistisk målsetting for fluoridinnholdet i utslippsvannet vil være 10-20 mg F/l.

Det var imidlertid ikke mulig å dokumentere virkningen av alle foreslåtte forandringer, dels på grunn av at det ikke var mulig å gjennomføre enkelte av disse før forsøksperioden, og dels på grunn av den korte registreringsperioden.

Det anbefales derfor at dette prosjektet følges opp med et driftskontrollprogram som inkluderer prosessmålinger og analyser.

Renseanlegget dimensjoner er tilstrekkelige til å tåle en dobling av belastningen som følge av en eventuell produksjonsøkning. Slamproduksjonen vil da bli så stor at det bør vurderes å avskaffe filterpresse til avvanning av slam.

Det må bemerkes at sedimenteringstanken er uheldig utformet med for liten helningsvinkel på lamellene og med et innløpsarrangement som synes å ha lett for å tette seg.

2. BAKGRUNN OG MÅLSETTING

Norsk institutt for vannforskning ble i november 1983 kontaktet av ASV A/S Fundo Aluminium for å foreta en optimalisering av driften av renseanlegget for skyllevann fra bedriftens overflatebehandlingsavdeling for bilfelger.

Renseanlegget var opprinnelig beregnet for avgiftning av kromatholdig skyllevann og konsentrater med påfølgende utfelling av krom- og aluminiumhydroksyd. Endringer i prosessbadenes sammensetning medførte at renseanlegget også mottok store mengder fluorid og fosfat. Det knytter seg spesiell interesse til hvilke resultater som kan oppnås med hensyn til fluoridutfelling fordi en ved felling av store fluoridmengder ikke vil oppnå tilfredsstillende resultater ved tradisjonell felling med kalk eller kalsiumklorid/lut.

Da undersøkelsen var av generell interesse, vedtok INDRENS å gi prosjektet finansiell støtte. Prosjektet ble delt i to avsnitt:

1. Laboratorieforsøk for å finne optimale betingelser for behandling av avløpsvannet.
2. Utprøving av forsøksresultater i renseanlegget.

Laboratorieundersøkelsene ble gjennomført i perioden desember 1983 - januar 1984. Etter en befaring på bedriften den 8. februar ble det avtalt videre opplegg for utføring av forsøk på renseanlegget. Disse ble gjennomført i perioden 26.-29. mars 1984.

3. LABORATORIEFORSØK

3.1. Sammendrag

Laboratorieforsøkene viste at det ikke er mulig å overholde det generelle utslippskravet til fluorid ved felling med kalk eller kalsiumklorid/lut.

Det vil likevel være mulig å redusere utslippet av fluorid uten å foreta store ombygginger av renseopplegget. Dette kan gjøres ved adsorpsjon av fluorid på utfelt aluminiumhydroksyd som dannes ved tilsetning av tilstrekkelige mengder aluminiumsulfat. Slamproduksjonen vil bli større ved en slik metode. Den polymertype som benyttes idag gir tilfredsstillende flokkuleringseffekt.

3.2. Målsetting og forsøksopplegg

Laboratorieundersøkelsene hadde som mål å:

- a) Finne de optimale betingelser for rensing av avløpsvann etter eksisterende opplegg.
- b) Foreslå mulige endringer for å bedre renseprosessen uten av omfattende ombygginger er nødvendig.

Renseanlegget er opprinnelig bygget for felling av metallhydroksyder med lut under tilsetning av kalsiumklorid og polymer. Etter endring av prosessbadenes sammensetning, som medførte bruk av fluorid og fosfat, ble det valgt å bruke kalkslurry som fellingsmiddel. Det ble utført to forsøksserier for å sammenligne de to fellingsprosesser. Videre ble det utført forsøk med adsorpsjon på aluminiumhydroksyd og jernhydroksyd. Til slutt ble 3 typer flokkuleringsmidler testet.

3.3. Avløpsvannets sammensetning

Skyllevannet etter prosessbadene skilles i to typer:

- a) Alkalisk skyllevann
- b) Surt, kromatholdig skyllevann.

De to skyllevannstypene og de brukte konsentrater har følgende innhold:

- Alkalisk skyllevann, konsentrat: Borat, fosfat, tensider, aluminium
- Sure skyllevann, konsentrater: Fluorid, fosfat, kromat, tensider, salpetersyre, aluminium.

Det alkaliske skyllevann kommer fra skyllebad etter avfetting. De sure skyllevann inneholder badrester etter i alt 4 forskjellige typer prosessbad.

3.4. Felling med kalkslurry

Jar-test ble utført på en stikkprøve fra utjevningstanken som hadde følgende sammensetning:

Krom, total	mg Cr/l:	247
Aluminium	mg Al/l:	96,3
Fosfat	mg P/l:	130
Fluorid	mg F/l:	170

Som fellingsmiddel ble benyttet en 5 % slurry av $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Prøver ble tatt etter 2 timers sedimentering. Analysene ga som resultat:

pH	5,8	6,9	7,6	8,7	9,5	10,3
Slamvolum, ml/l, 2 timer	190	190	230	230	260	260
Turbiditet, FTU	27	35	58	40	22	12
Fluorid mg F/l	26,8	33,4	40,6	49,5	57,1	63,1
Fosfat mg P/l	52	25	13	2,7	0,9	0,3
Aluminium mg Al/l	3,99	2,36	1,47	0,81	4,3	18,7
Krom mg Cr/l	83	43	16,7	1,14	0,44	0,31

Jar-testen viser at:

1. Optimale betingelser for felling av Al, PO_4 og Cr oppnås når $\text{pH} = 8,7$. For å overholde utslippskravet til nevnte komponenter må $8,5 < \text{pH} < 9,0$.

2. Det er ikke mulig å overholde det generelle utslippskravet til fluorid (10 mg F/l)
3. Det er ikke mulig å oppnå optimale betingelser for felling av fluorid samtidig som optimale betingelser for øvrige komponenter skal oppnås.

Resultatene er fremstilt grafisk i fig. 1.

3.5. Felling med kalsiumklorid/lut

Det ble valgt å utføre et fellingsforsøk med disse kjemikalier da de er enklere å arbeide med enn kalkslurry. Til hvert av begerglassene med 1 l avløpsvann ble tilsatt 10 ml av 200 g/l CaCl_2 . Forsøkene ble utført med en blanding av like deler alkalisk og surt, kromavgiftet skyllevann. Analyse av skyllevannsblanding:

Krom, total	mg Cr/l:	77,3
Aluminium	mg Al/l:	57,6
Fosfat	mg P/l:	135
Fluorid	mg F/l:	77,3

Forsøksbetingelsene var de samme som i foregående forsøk.

Resultater:

pH	6,1	6,8	7,9	8,5	9,3	9,8
Slamvolum, ml/l, 2 timer	250	280	370	400	450	450
Turbiditet, FTU	27	59	10	8,3	5,8	4,8
Fluorid mg F/l	17,2	19,9	24,6	26,8	32,2	33,6
Fosfat mg P/l	28	15	2,0	0,60	0,10	<0,10
Aluminium mg Al/l	0,60	0,15	0,038	0,065	0,05	2,60
Krom mg Cr/l	20	7,1	0,18	0,08	0,09	0,06

Resultatene er også avbildet grafisk i fig. 2. Selv om forsøket ikke er direkte sammenlignbart med det foregående fordi utgangskonsentrasjonene ikke var de samme, kan en likevel trekke de samme konklusjoner som etter foregående forsøk.

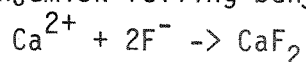
3.6. Fjerning av fluorid

Av de komponenter som renseanlegget skal fjerne fra avløpsvannet, er det fluorid som det knytter seg en viss usikkerhet til om hva som kan oppnås i praksis ved felling med kalk eller kalsiumklorid. Det burde normalt ikke by på problemer å oppfylle renskravene til de øvrige komponenter med eksisterende renseopplegg.

Fjerning av fluorid fra avløpsvann utføres vanligvis med to teknikker:

- a) kjemisk felling
- b) adsorpsjon

Ved kjemisk felling benyttes vanligvis kalk:



Kalsiumfluorid har en løselighet på 16 mg/l ved 18°C): ca 8 mg F⁻/l som da teoretisk blir det beste resultat som kan oppnås. I praksis har det vist seg vanskelig å oppnå verdier under 20 mg F/l. Det vil være mulig å forbedre resultatet noe ved å dosere kalsiumklorid i tillegg, men det vil likevel være vanskelig å overholde det generelle krav for fluorid når fluorid er en av hovedkomponentene i avløpsvannet.

Ved forskjellige adsorpsjonsteknikker vil det være mulig å oppnå vesentlig bedre rensresultater enn ved kjemisk felling. I litteraturen (2) er det rapportert om flere adsorpsjonsmidler.

- Hydroksylapatitt
- Aktivt kull
- Aktivert aluminiumoksyd
- Magnesiumhydroksyd
- Aluminiumsulfat (utfelling av aluminiumhydroksyd)

Ved valg av adsorpsjonsteknikk må det også tas hensyn til det eksisterende renseanlegg og de muligheter som foreligger med hensyn til plass og arrangement osv. Da nevnte adsorpsjonsteknikker bortsett fra sistnevnte vil kreve bygging av et nytt arrangement for fjerning av restfluorid i avløpet fra renseanlegget, ble det valgt å gjøre laboratorieforsøk med dosering av aluminiumsulfat da en slik teknikk også kan utføres på det eksisterende renseanlegg uten omfattende ombygginger.

3.6.1. Adsorpsjon på aluminiumhydroksyd. pH optimalisering

Forsøket ble utført ved at det til hver prøve (11) ble tilsatt 10 ml av 200 g/l CaCl_2 og 300 mg Al^{3+} laget fra $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (Lysaker, 9 % Al). pH-reguleringen ble gjort med 5N NaOH. Forøvrig de samme forsøksbetingelser som tidligere.

Resultater:

pH	5,7	6,7	7,9	8,9	9,7
Slamvolum, ml/l, 2 timer	450	450	450	450	450
Turbiditet, FTU	0,83	0,80	1,3	1,2	0,64
Fluorid mg F/l	4,54	2,49	7,04	14,1	18,0
Fosfat mg P/l	<0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1
Aluminium mg Al/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Krom mg Cr/l	0,22	0,12	0,10	0,12	0,08

Resultatet er avbildet grafisk i fig. 3. Resultatene viser at:

1. Ved dosering av aluminium vil det være mulig å overholde utslippskravet til fluorid
2. Optimale betingelser for fluoridfjerning oppnås ved ca. pH 6,5
3. Felling av øvrige komponenter er ikke avhengig av pH i aktuelt område (pH 6-9)
4. Slammengden vil øke. Det er mer viktig med riktig polymerdosering enn tidligere.

3.6.2. Adsorpsjon på aluminiumhydroksyd. Al-optimalisering

Forsøket ble utført etter samme opplegg som et foregående og ved pH 6,5. Forskjellige mengder av Al^{3+} som $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ -løsning ble tilsatt. Det ble benyttet polymer (10 ml 0,05 % Magnafloc 155 pr.l).

Resultater:

Tilsatt Al ³⁺ mg/l	0	50	100	200	300	500
Slamvolum, ml/l, 30 min	200	220	240	400	500	600
Fluorid mg F/l	18,8	9,93	5,70	3,31	1,98	1,49
Fosfat mg P/l	29	10	2,8	0,3	0,1	0,1
Aluminium mg Al/l	0,11	0,25	0,48	0,38	0,65	0,28
Krom mg Cr/l	14,7	4,86	2,32	0,15	0,13	0,06

H

Resultatene er avbildet grafisk i fig. 4.

Forsøket viser at:

1. Aluminiumsdoseringen bør holdes større enn 150 mg Al³⁺/l (150 g/m³) for å overholde alle utslippskrav.
2. Aluminiumsdoseringen bør holdes på ca 250 g/m³ inntil en får erfaring for hvor store variasjonene er på inngående vann.

3.6.3. Adsorpsjon på jernhydroksyd

Da det i litteraturen (2) er beskrevet at fluorid kan fjernes til en viss grad ved adsorpsjon på jernhydroksyd (2 og 3 verdig) ble det også utført en enkel test med dette. Det ble tilsatt 600 mg Fe³⁺/l. Forøvrig samme betingelser som tidligere.

Resultater:

pH	5,5	6,5	8,3	9,2
Slamvolum, ml/l, 2 timer	350	370	390	400
Fluorid mg F/l	13,8	19,0	35,6	41,7
Fosfat mg P/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Resultatene viser at effekten er beskjeden og av liten praktisk betydning.

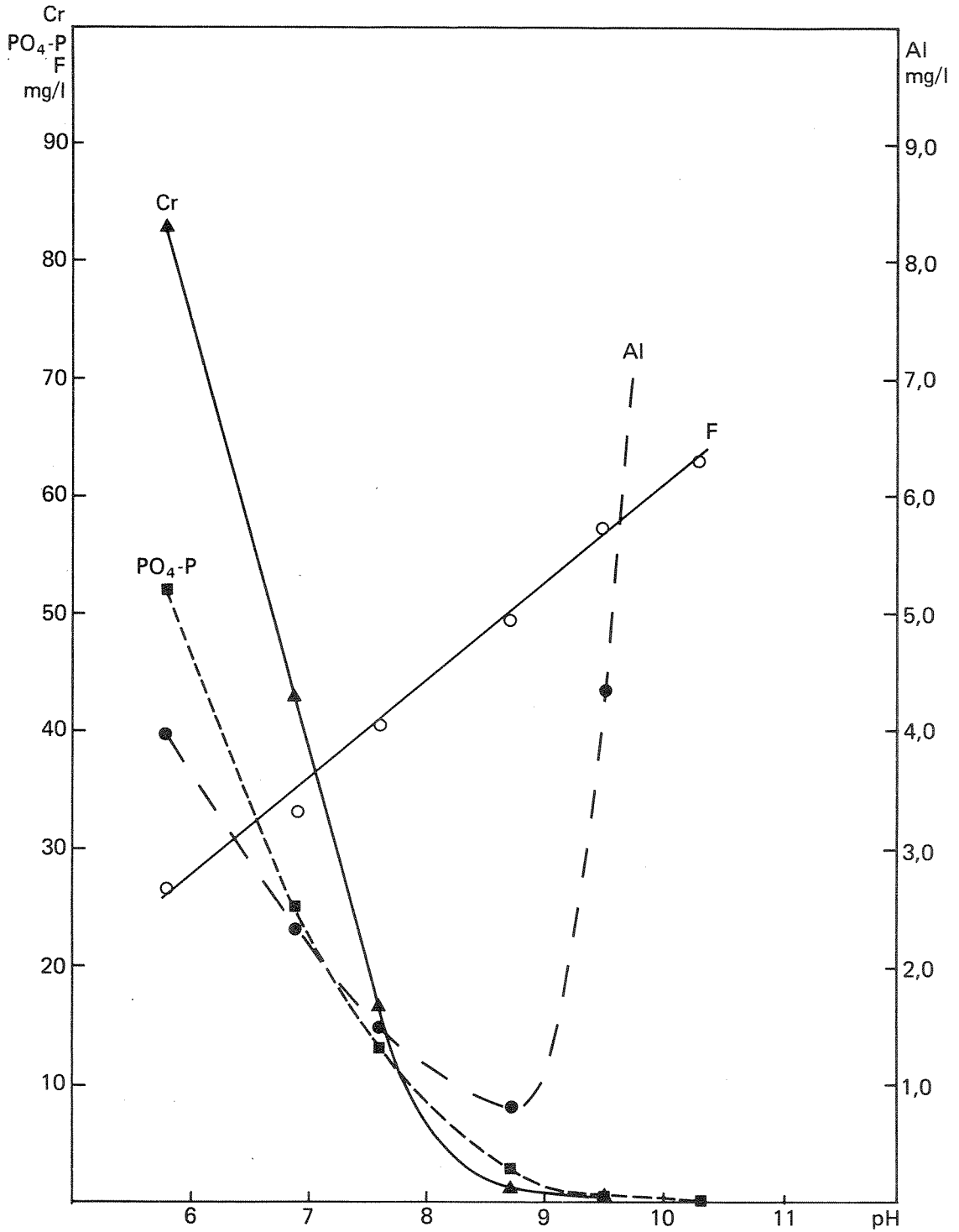


Fig. 1. Felling med Ca(OH)₂

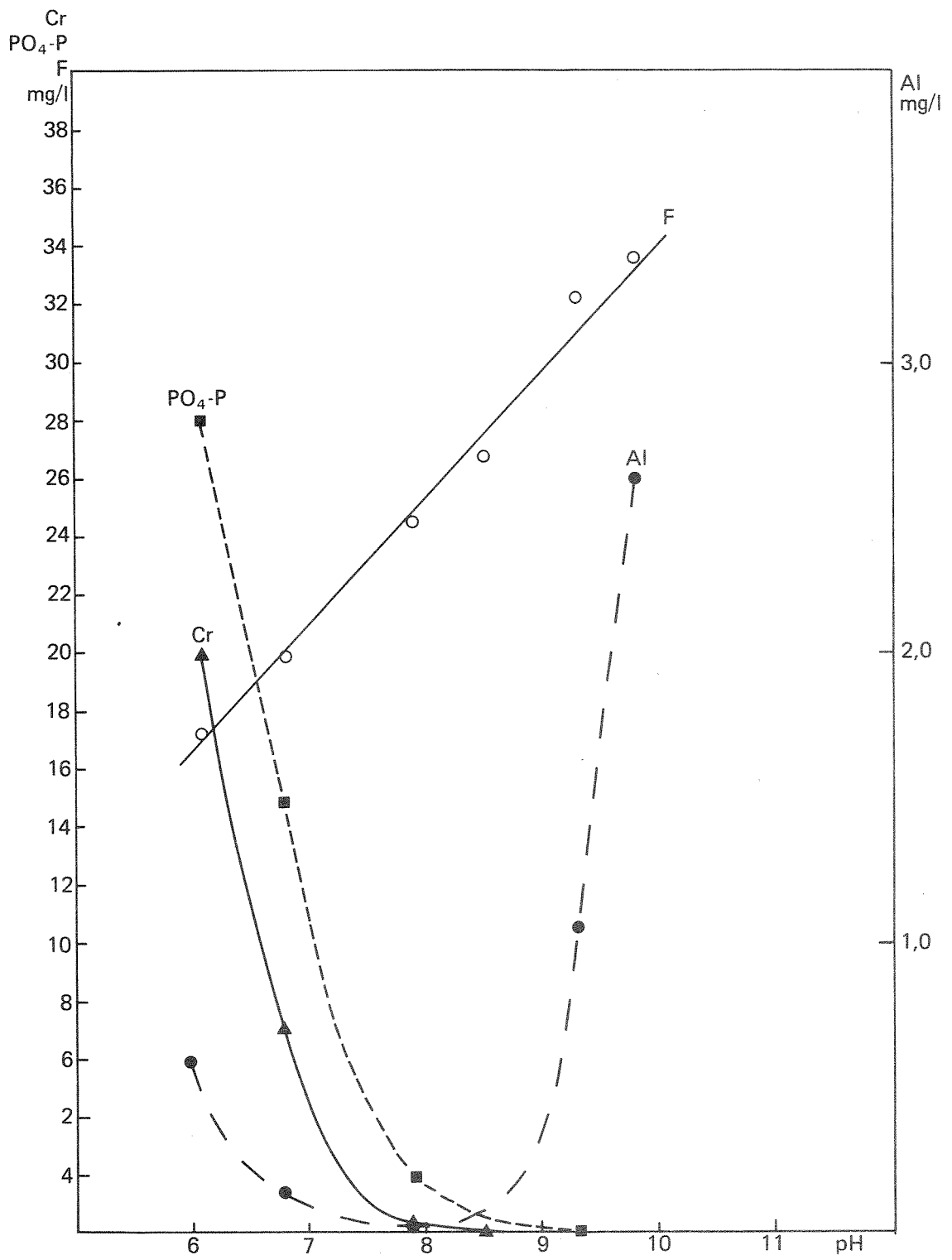


Fig. 2. Felling med NaOH + CaCl₂

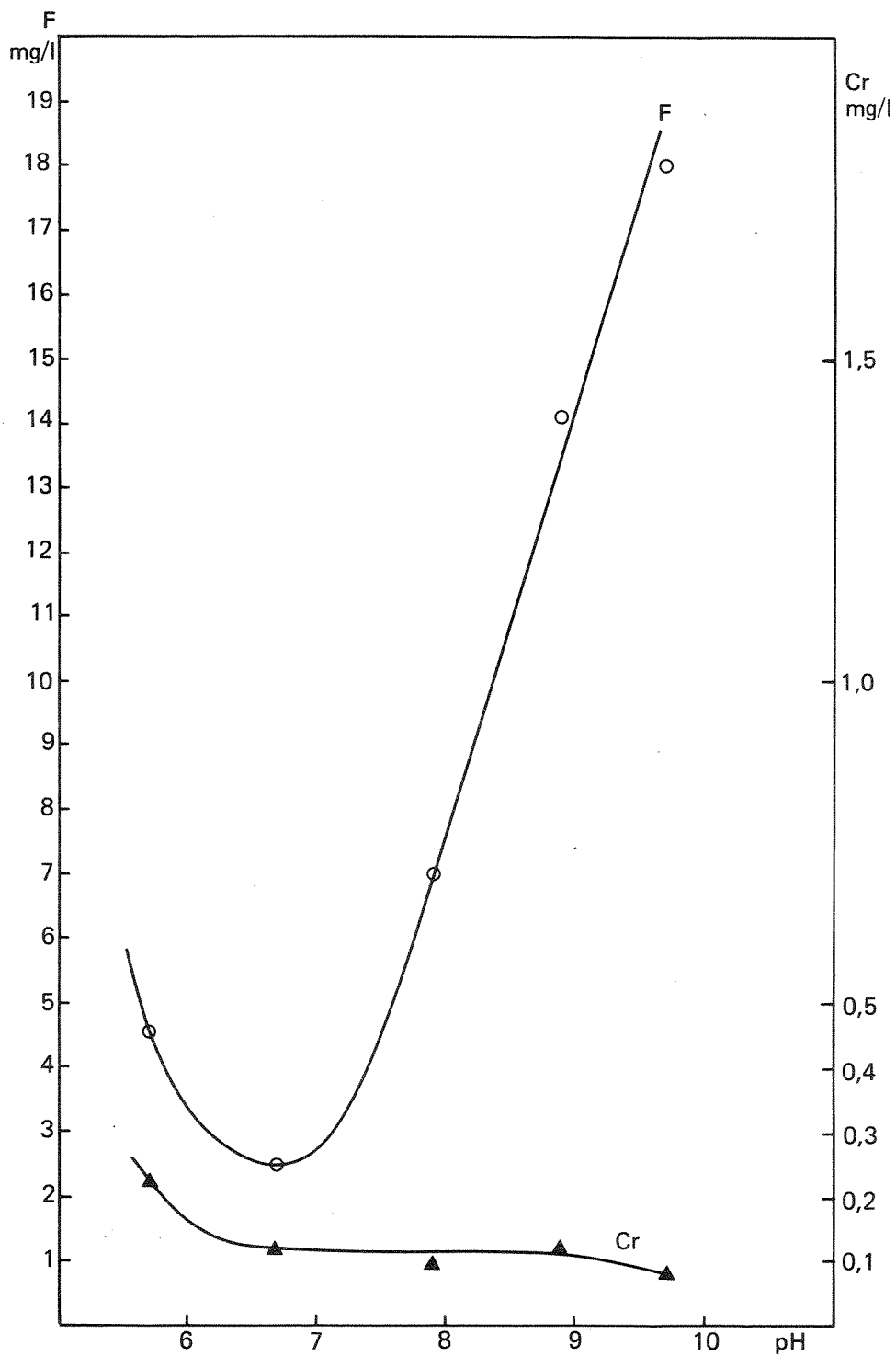


Fig. 3. Felling med NaOH/CaCl₂ + 300 mg Al³⁺/l.

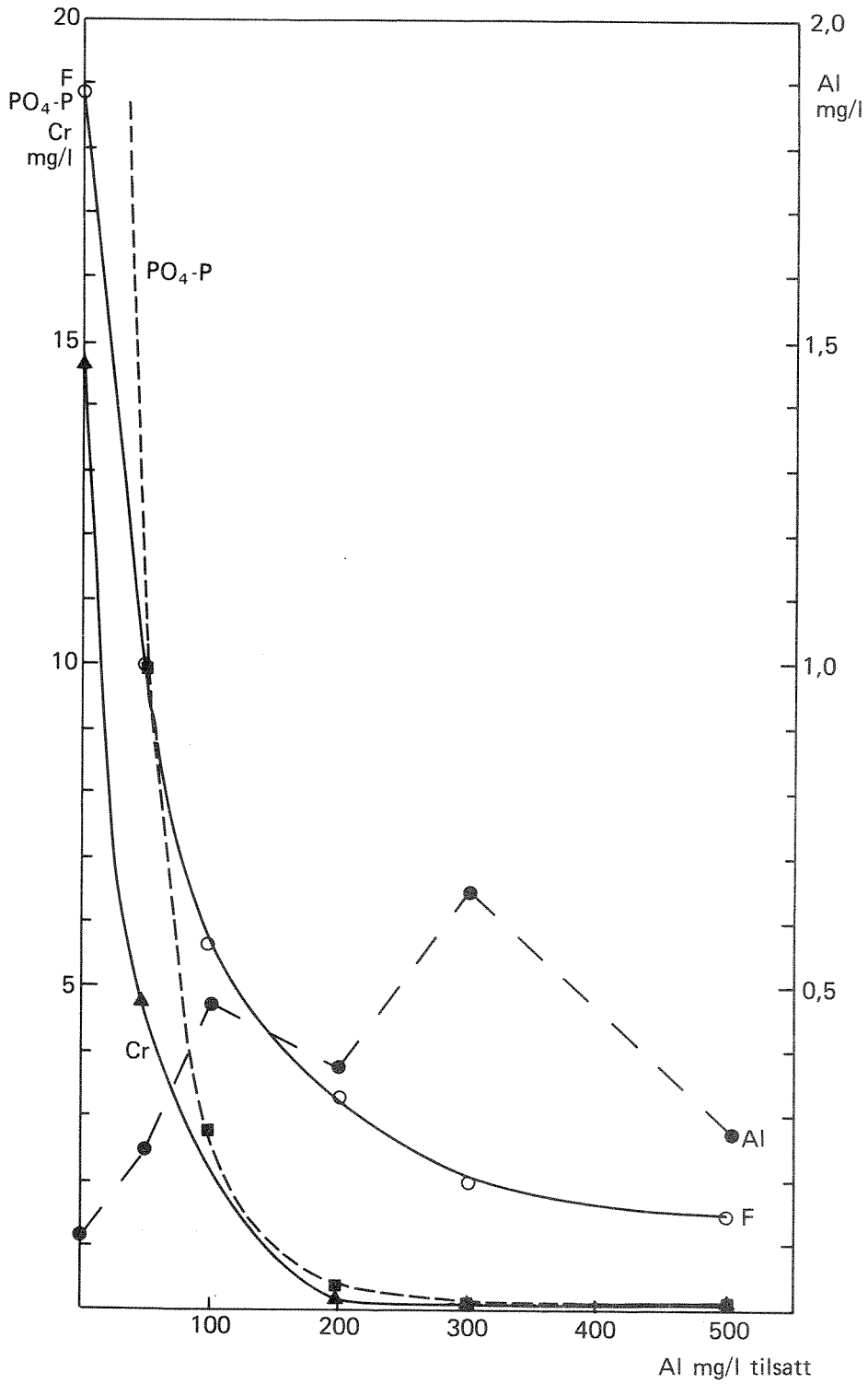


Fig. 4. Felling med NaOH/CaCl₂. Dosering av Al³⁺.

3.7. Dosering av konsentrater

Kjemisk analyse av konsentratene ga som resultat:

Tabell 1. Analyseresultater. Konsentrater.

Bad	Krom, total mg Cr/l	Aluminium mg Al/l	Fluorid mg F/l	Totalfosfor mg P/l
1	10,1	400	12,1	2.500
4A	525	80	246	7.700
4B	11.700	1.800	513	80
6A	291	22,5	315	980
6B	5.870	300	883	9.200

Av badene er bad 1 alkalisk og de øvrige sure. Sammenholdt med opplysninger om badenes opprinnelige innhold av prosesskjemikalier er det tydelig at det foregår et visst overtrekk av badrester i begge retninger. Dette ser en av bad 1 som egentlig burde være fluorid og kromfritt. Årsaken til at en får overtrekk av badrester mot produksjonsretningen, kan bl.a. være at avtrekkssystemet, slik det er arrangert, fører til at kondensvann som er forurenset av badrester, drypper ned i prosess- og skyllekar.

Ut fra bedriftens egne erfaringer ved dosering av brukte prosessbad ga de alkaliske konsentrater størst driftsforstyrrelser under flokkuleringen i renseanlegget. Det ble derfor utført en jar-test med forskjellig dosering av alkalisk konsentrat (Bad 1). Forsøket ble utført ved at det til 800 ml blandet skyllevann ble tilsatt 10 ml 200 g/l CaCl_2 og 200 mg Al^{3+} . pH ble justert til 6.5 etter at forskjellige mengder av bad 1 var tilsatt. Det ble benyttet 10 ml av 0,05 % Magnafloc 155 som flokkuleringsmiddel.

Resultater:

Tilsatt bad 1, ml	10	25	50	100
Fluorid mg F/l	2,60	2,65	2,95	3,45
Aluminium mg Al/l	0,34	0,45	0,85	1,00
Fosfat mg P/l	0,2	0,3	0,5	5,3
Krom mg Cr/l	0,15	0,21	0,53	1,07

Resultatene viser at ved de konsentrasjonsnivå som testen ble utført under, vil det ikke oppstå forstyrrelser som kan gjøre det vanskelig å overholde utslippskravene dersom doseringshastigheten av alkaliske konsentrater holdes under 1/10 av vannføringen gjennom renseanlegget.

Når det gjelder de sure konsentratene, antas disse å variere betydelig i sammensetning, avhengig av hvilke bad som må byttes ut. Selv om disse erfaringsmessig ikke forstyrrer flokkuleringen i samme grad som alkaliske konsentrater, vil de kjemiske betingelser for optimal felling lett bli overskredet dersom doseringen blir for stor. Det ble gjort forsøk med dosering av sure konsentrater under de praktiske forsøk på renseanlegget (4.5.).

3.8. Forsøk med flokkuleringsmidler

Det ble utført forsøk med 3 typer flokkuleringsmidler for å finne egnet doseringsmengde og eventuell type. Følgende midler ble testet:

- FUNDO's egen type som nå benyttes
- SEPARAN AP 273 (DOW)
- MAGNAFLOC 155

Det ble laget 0,05 % doseringsoppløsninger. Forsøket ble utført som de foregående med en 1:1 blanding av alkalisk/surt, kromavgiftet skyllevann. Det ble tilsatt 10 ml av 200 g/l CaCl_2 og pH ble justert til 8 med 5N NaOH.

Etter flokkuleringstid på 15 min, ble slamvolumet observert etter bestemte tidspunkt. Under flokkuleringen ble det samtidig foretatt en visuell bedømmelse av effekten.

Resultater:

FUNDO's type. Slamvolum i ml/l.

Sedimenterings- tid	ml 0,05 % tilsatt:	1	2	5	10
5 min.		930	870	700	390
10 min.		850	730	530	370
15 min.		770	600	490	350
30 min.		550	430	390	350

SEPARAN AP 273. Slamvolum i ml/l.

Sedimenterings- tid	ml 0,05 % tilsatt:	1	2	5	10
5 min.		880	840	650	400
10 min.		850	810	600	380
15 min.		830	780	550	380
30 min.		750	700	430	350

MAGNAFLOC 155. Slamvolum i ml/l.

Sedimenterings- tid	ml 0,05 % tilsatt:	0	1	2	5	10
5 min.		950	930	920	720	390
10 min.		920	910	890	620	370
15 min.		900	890	850	520	360
30 min.		820	820	780	420	350

Laboratorieresultatene tyder ikke på noen vesentlige forskjeller i egenskaper til de 3 testede midler.

4. FORSØK VED RENSEANLEGGET

4.1. Sammendrag

Forsøkene ved renseanlegget ga resultater i overensstemmelse med laboratorieforsøkene og viste at det er mulig å oppnå tilfredsstillende resultater med eksisterende utstyr etter at ny fellingsprosess ble innført.

- Fluoridkonsentrasjonen i utløpet synes å ligge i området fra 3-15 mg/l. Ved normal drift synes det ikke by på problemer å holde fluoridkonsentrasjonen i området 10-20 mg/l. Det er mulig å oppnå lavere konsentrasjoner, men da vil slamproduksjonen bli meget stor.
- Ved normal drift var det ingen problemer med å tilfredsstille det generelle utslippskrav til aluminium, krom og fosfor.
- Dosering av konsentrater til anlegget vil gi driftsforstyrrelser ved for stor doseringshastighet.

4.2. Beskrivelse av renseanlegget

Renseanlegget er konstruert etter tradisjonelle prinsipper med enheter for:

- Kromreduksjon med bisulfitt
- pH-utjevning
- Flokkulering
- Lamellsedimentering
- Slamfortykking.

I tabellen under er angitt renseanleggets viktigste dimensjoner.

Tabell 2. Renseanleggets dimensjoner.

Enhet	Volum m ³	Areal m ²	Anmerkninger
Kromreduksjon	0,8	0,9	
Utjevning	0,8	0,9	
Nøytralisasjon	0,8	0,9	
Flokkulering	1,6	1	Grindrører
Lamellsedimentering	2,4	11,5	14 lameller å 1,3 m ² helningsvinkel: 47 ⁰

Fortykket slam sendes for tiden til Vik Verk for avvanning. Renseanlegget er plassert på en plattform over gulvet i produksjonshallen slik at all dosering av skyllevann, konsentrater og fellingskemikalier skjer ved pumping. De to typer skyllevann samles i respektive pumpesumper på gulvet under prosesslinjen. Derfra ble tidligere foretatt en støtvis dosering til renseanlegget. Før våre forsøk på renseanlegget startet, ble det montert to fordrøyningstanker for sure og alkaliske skyllevann på plattformen hvor renseanlegget er plassert. Herfra ble doseringen av skyllevann til renseanlegget foretatt ved hjelp av sentrifugalpumper. Tappingen av slam fra sedimenteringstanken foregikk tidligere manuelt og ved hjelp av selvføll. Slamloppen i sedimenteringstanken er forholdsvis liten og tappesystemet hadde lett for å tette seg. Før våre forsøk startet, ble derfor montert en monopumpe for kontinuerlig tapping av slam.

Renseanlegget ble styrt ved hjelp av pH og red./oks-elektrode i kromreduksjonen hvor referanselektroden var gel-fyllt, pH-elektrode i nøytralisasjonstanken og pH-elektrode i kum for sluttkontroll. Vannføringen i målekummen for sluttkontroll ble målt ved hjelp av boblerørprinsippet. Alle målepunkter ble registrert på en flerkanalesskriver.

4.3. Tidligere erfaringer

Tidligere ble natronlut og kalsiumklorid benyttet som fellingskjemikalier. På grunn av endringer i prosessbadenes sammensetning var det i denne perioden til dels store overskridelser av utslippskravene til fosfor og fluorid. Høsten 1983 ble det gått over til å benytte kalk som fellingsmiddel. Dette førte til en forbedring for fosforverdiene vedkommende, men fluoridinnholdet i utslippsvannet var fortsatt like høyt. Driften av renseanlegget var også forstyrret av andre problemer:

- I perioder var det betydelig slamflukt fra lamelltanken på grunn av hydrauliske støtbelastninger. Dette førte til høye utslippsverdier også for øvrige komponenter.

- Periodevis funksjonssvikt i kromavgiftningen.

Driften av renseanlegget har siden høsten 1983 vært fulgt opp med daglige kontrollanalyser av utslippsvannet. Et utdrag av kontrollanalysene for de siste 14 dager før NIVA's forsøk startet viste følgende resultater:

pH	Krom, total mg/l	Krom, seksverdig mg/l	Aluminium mg/l	Fosfor mgP/l	Fluorid mgF/l
5,8- 8,2	0,12-6,7	<0,01- 1,2	0,6- 2,6	0,3- 11,0	25,2- 58,7

Resultatene er i overensstemmelse med laboratorietestene som viste at ved felling med kalk er det under normale driftsforhold ingen problemer med å overholde utslippskravene til krom, aluminium og fosfor, mens det ikke er mulig å overholde det generelle kravet til fluorid. Når overskridelser av kravene til krom, aluminium og fosfor forekommer, skyldes dette hovedsakelig problemer med slamflukt på grunn av nevnte støtbelastninger.

4.4. Gjennomføring av forsøk

Forsøkene ved renseanlegget ble gjennomført i perioden 26- 30.3.84. Før forsøkene ble startet, ble det utført en del ombygginger som ble avtalt under befaringen den 8.2.84. Disse forberedelsene besto i:

- Montering av fordrøyningstanker med doseringspumper for sure og alkaliske skyllevann
- Montering av slampumpe for å oppnå kontrollert slamuttak
- Klargjøring av kjemikalietanker med doseringspumper for lut, svovelsyre, bisulfitt, aluminiumsulfat, kaliumklorid og polymer.

Forsøksbetingelsene ble valgt ut fra resultatene fra laboratorieforsøkene:

Fellings-pH

Optimal pH-verdi for felling av fluorid ble funnet å ligge i området 6,5 - 6,8. Nedre og øvre set-punkt for pH i nøytralisasjonstanken ble derfor valgt til 6,8 og 7,8 for at pH i sedimenteringstanken ved sluttkontroll skulle være ca. 6,5. Erfaringsmessig synker pH-verdien noe fra nøytralisasjonstank til utløpet av sedimenteringstanken.

Aluminiumsulfat

Forsøkene ble gjennomført ved at en fast aluminiumdosering på ca. 300 mg Al/l avløpsvann som tilsvarer en doseringshastighet på 15 l/h av en løsning av $150 \text{ kg Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/500 \text{ l}$ (Lysaker Kjemiske) ved en belastning på $1,3 \text{ m}^3/\text{h}$.

Kalsiumklorid

Det ble valgt en doseringshastighet på 12 l/time av en løsning på 40 kg/250 l tekn. kalsiumklorid.

Polymer

Det ble benyttet polymer levert av renseanleggets leverandør. Doseringshastighet ca. 10 l/h av 0,1 % løsning.

Forsøkene ble utført etter følgende opplegg:

Mandag 26.3.: Klargjøring av renseanlegget. Rengjøring. Kalibrering, skifte av lamellsett. Renseanlegget ble startet kl 1300 og hadde overløp fra sedimenteringstank fra kl 1700.

Tirsdag 27.3.: Optimalisering

Onsdag 28.3.: Optimalisering. Dosering av alkalisk konsentrat fra kl 1300.

Torsdag 29.3.: Dosering av sure konsentrat fra kl 0830.

Fredag 30.3.: Prøvetaking avsluttet kl 0900.

Renseanlegget gikk kontinuerlig hele perioden. Det ble tatt prøver av utløpsvann hvert kvarter med automatisk prøvetaker. Kvartersprøvene ble blandet til timesblandprøver. Det ble videre laget blandprøve med automatisk prøvetaker av prøver fra nøytralisasjonstank. I perioden ble renseanleggets registreringer kontrollert med stikkprøver.

4.5. Belastning

Renseanleggets mengdemåler ble kontrollert ved å beregne vannføringen ved å måle overløpets høyde i målekummen. Ved å stenge enten pumper for surt eller alkalisk skyllevann var det mulig å kontrollere belastningen på renseanleggets enheter.

Under våre målinger var forholdet mellom pumpingen av surt og alkalisk skyllevann tilnærmet lik:

Høyest vannmengde gjennom renseanlegget ble målt til $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$. Midlere vannmengde i måleperioden var ca. $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$. Ved stikkprøver ble maksimal pumpehastighet for surt skyllevann målt til $0,8 \text{ m}^3/\text{h}$. I tabell 3 er beregnet oppholdstider ved målt maksimal belastning.

Tabell 3. Teoretiske oppholdstider i renseanleggets enheter ved maksimal belastning.

Enhet	Oppholdstid
Kromreduksjon	1,0 h
Nøytralisering	0,5 h
Flokkulering	1,1 h
Sedimentering	1,6 h

Ved en vannføring på $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ blir overflatebelastningen på lamellseparatoren $0,13 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$.

4.6. Resultater og diskusjon

Analyseresultatene fra undersøkelsen ved renseanlegget er samlet i tabellene 4-7.

Doseringen av aluminiumsulfat startet kl 1700 den 26.3.84 og en ser av tabell 4 at det tok noen timer før en fikk full effekt av doseringen. Ca. kl 0500 var fluoridkonsentrasjonen falt til verdier omkring 10 mg F/l og fosforkonsentrasjonen til verdier omkring 1 mgP/l . Av resultatene fremgår også at det var svikt i kromreduksjonen ca. kl 23-26.3 og ca. kl 14-27.3. Dette skyldes feil ved måleforsterker som deretter ble skiftet.

I løpet av 28.3. falt fluoridverdiene til under 10 mg/l og krom og fosforverdiene til under 1 mg/l . Kl 1300 og den 28.3. ble 800 l alkalisk konsentrat pumpet over i tanken for alkalisk skyllevann som da ble full og inneholdt $6,2 \text{ m}^3$. Doseringen av skyllevann startet umiddelbart og med en utpumpet mengde på ca. $0,7 \text{ m}^3/\text{h}$.

Etter ca. 3 timer var det tydelig at siktedypet i sedimenteringstanken ble noe dårligere på grunn av dårligere flokkulering. Av resultatene for prøvene 18-19, 20-21 og 22-23 fremgår at alle analyseverdier økte

noe på grunn av slamflukten som oppsto. I løpet av natten til 29.3. falt verdiene for fluorid, fosfat og krom betydelig. Laveste fluoridverdi ble målt til 3,2 mg/l.

Den 29.3. kl 0830 ble 250 l av bad 4B og 250 l av bad 6B pumpet over i tanken for surt skyllevann som fra før inneholdt ca. 5 m³ skyllevann. Disse badene er de mest konsentrerte med hensyn til fluorid, kromat og fosfat (tabell 1). Av tabell 5 fremgår det at inngående vann hadde kromkonsentrasjon på omkring 1000 mg Cr/l som idet vesentlige besto av seksverdig krom. Etter ca. 3 timer oppsto en markert dårligere flokkuleringseffekt i flokkuleringstanken og i sedimenteringstanken med en betydelig slamflukt som følge. Som det fremgår av tabell 4 forverret slamflukten seg frem til kl 18-19 for deretter å avta igjen. I løpet av natten til 30.3 ble situasjonen mer normal igjen og om morgenen den 30.3. ble bl.a. fluoridverdier under 3 mg/l registrert.

Ved hjelp av stikkprøver for analyse av seksverdig krom og red/oksmålerens registreringer kunne det fastslås at kromreduksjonen hele tiden foregikk under tilfredsstillende betingelser. Det vil si at det høye krominnholdet i utslippsvannet under baddoseringen besto utelukkende av kromhydroksydpartikler (Cr(OH)₃). Det høye innhold av fluorid og fosfat skyldes sannsynligvis delvis slamflukten hvor fluorid og fosfat er partikulært bundet, men også delvis det forhold at de kjemiske betingelsene for fellingen er overskredet i det aluminium-dosen er for liten (3.5.2.).

Et annet forhold er at den måten baddoseringen ble foretatt på ikke var ideell da prosessbadene ikke ble fullstendig innblandet i fordrøyningstankene på grunn av manglende omrøring.

En bedre løsning vil være å dosere direkte og langsomt fra konsentrattankene. Pumpehastigheten kan avpasses etter behovet for hvor hurtig badene må dumpes, men må ikke være så stor at det oppstår forstyrrelser. Hvis det passer slik, kan det være en fordel å fortynne bad 4B og 6B med andre bad før dosering foretas.

Tabell 4. Analyseresultater. Utløp renseanlegg.

Prøve Dato-tid	pH	F mg/l	Al mg/l	P mg/l	Cr-tot mg/l	Anm.
26/3 20-21	6,10					
21-22	6,45	25,7	0,50	10,5	0,81	
22-23	6,30					
23-24	6,25	24,0	0,56	6,54	2,34	
27/3 00-01	6,40					
01-02	6,50	14,5	0,64	3,66	20,4	Red/oks elektrodesvikt
02-03	6,45					
03-04	6,30	13,0	0,71	2,42	6,04	
04-05	6,40					
05-06	6,35	9,76	0,80	1,57	2,98	
06-07	6,30					
07-08	6,35	8,72	0,70	1,03	1,53	
08-09	6,50					
09-10	6,50	9,21	0,78	0,98	1,27	
10-11	6,50					
11-12	6,60	10,3	1,0	1,1	0,80	
12-13	6,60					
13-14	6,55	10,4	0,90	1,0	0,30	
14-15	6,25					
15-16	6,50	7,23	1,0	1,5	11,7	Red/oks elektrodesvikt
16-17	6,10					
17-18	6,50	9,31	0,90	0,60	2,8	
18-19	6,60					
19-20	6,60	11,3	0,90	0,80	1,3	
20-21	6,50					
21-22	6,30	11,7	0,90	0,80	0,80	
22-23	6,05					
23-24	6,10	9,40	0,90	0,70	0,20	
28/3 00-01	6,25					
01-02	6,15	6,45	0,90	0,60	0,20	
02-03	6,30					
03-04	6,40	5,31	1,0	0,50	0,20	
04-05	4,95					
09-10	5,20					
10-11	5,60					
11-12	5,70	6,49	1,0	0,50	0,17	
12-13	6,10					

Tabell 4. forts.

Prøve Dato-tid	pH	F mg/l	Al mg/l	P mg/l	Cr-tot mg/l	Anm.
13-14	6,70	7,84	1,1	0,80	0,23	Dosering av alk.konsentr.
14-15	6,40					
15-16	6,50	7,45	1,4	1,3	0,50	
16-17	6,65					
17-18	6,80					
18-19	6,90	16,4	2,2	3,0	1,6	
19-20	6,90					
20-21	6,90	15,3	1,8	2,5	1,0	
21-22	6,90					
22-23	6,85	10,6	1,5	1,7	1,6	
23-24	6,80					
29/3 00-01	6,75	6,15	1,4	0,8	0,27	
01-02	6,60					
02-03	6,60	3,53	1,4	0,4	0,13	
03-04	6,50					
04-05	6,70	3,22	1,2	0,4	0,12	
05-06	6,80					
06-07	6,80	3,89	0,85	0,36	0,10	
07-08	6,95					
08-09	7,00	4,32	0,70	0,30	0,10	
-	-					Dos. av sure konsentr.
13-14	6,65	20,1	2,4	4,3	8,4	
14-15	6,06	27,0				
15-16	6,60	29,8	4,1	8,2	16,4	
16-17	6,70	40,0				
17-18	6,75	47,4	17,0	24,0	42,0	Dårlig flokkulering
18-19	6,80	45,0				
19-20	6,85	33,0				
20-21	6,70	21,6	4,9	8,4	10,8	
21-22	6,74	14,5				
22-23	6,65	9,2				
23-24	6,65	7,2				
30/3 00-01	6,60	6,3				
01-02	6,55	5,4				
02-03	6,55	4,6	0,63	0,50	0,34	
03-04	6,65	2,4				
04-05	6,60	2,9				
05-06	6,65	2,6				
06-07	6,65	2,4				
07-08	6,75	2,3	0,45	0,30	0,13	
08-09	6,80	2,2				

Tabell 5. Analyseresultater. Surt skyllevann.

Dato-tid		pH	F mg/l	Al mg/l	P mg/l	Cr-tot mg/l
26/3	2030	1,25	337	152	>420	751
27/3	1000	1,85	172	63,4	215	301
27/3	2000	1,77	121	36	205	288
28/3	0900	1,60	273	64	348	574
28/3	1900	1,40	265	80,7	286	523
29/3	0900	1,30	387	166	400	966

Tabell 6. Analyseresultater. Alkalisk skyllevann.

Dato-tid		pH	F mg/l	Al mg/l	P mg/l	Cr-tot mg/l
26/3	2030	2,10*	40,3	11,2	77,9	8,49
27/3	1000	2,10*	23,0	9,60	36,8	7,65
27/3	2000	2,90*	25,5	-	-	-
28/3	1900	9,50	6,09	25,6	116	5,90

* Svovelsyrelekkasje samlet opp i pumpesump for gulvsøl og overført til alkalisk buffertank.

Tabell 7. Analyseresultater. Blandprøve fra nøytralisasjonstank.

Dato-tid		pH	F mg/l	Al mg/l	Cr-tot mg/l
26-27/3	20-10	6,55	143	204	290
27/3	10-20	6,50	160	140	295
27-28/3	20-09	6,70	73,1	149	193
28/3	09-19	6,70	96,9	203	301
28-29/3	19-09	6,70	85	110	152
29/3	09-20	6,70	249	217	471
29-30/3	21-09	6,70	70	170	148

5. VURDERING AV RENSEANLEGGET DRIFT

5.1. Generelt

Etter det nåværende opplegg går det med mye tid til drift og ettersyn. Renseanlegget er forholdsvis enkelt, og normalt tidsforbruk for den daglige drift burde være ca. 2-3 timer pr. døgn i årsgjennomsnitt. Årsaken til at det nå kreves mye tid til driften er hovedsaklig renselanleggets plassering, tilgjengelighet og kjemikalie-tilblanding og daglig ettersyn som er meget arbeidskrevende. Anlegget har også en dårlig driftsstabilitet på grunn av en rekke viktige pumpefunksjoner som krever ettersyn flere ganger daglig. Det er klart at driften av renselanlegget ville ha vært betydelig enklere og tidsforbruket mindre dersom renselanlegget hadde vært plassert slik at en i størst mulig utstrekning kunne ha basert driften på selvføll i stedet for pumper.

Det er likevel ingenting i veien for å oppnå et godt resultat med den nåværende plassering, men det vil gå med noe mer tid til ettersyn. Vi vil her foreslå noen endringer som kan være en hjelp til å redusere tidsforbruket samtidig som en sikrere drift oppnås.

5.2. Fordrøyningstanker

Fordrøyningstanker for surt og alkalisk skyllevann er nå på plass. Dosering fra tankene skjer ved hjelp av sentrifugalpumper som ser ut til å være et tilfredsstillende arrangement. Det bør anskaffes bedre ventiler for å regulere pumpingen. Det bør også lages et alarmopplegg for høyt nivå i tankene.

Pumping av konsentrater bør skje direkte til renselanlegget respektive trinn, alkalisk konsentrat til utjevningstank og sure konsentrat til kromreduksjon. Det må anskaffes pumper til dette formål. Pumpehastigheten bør sannsynligvis ikke overstige 500 l/døgn, men ytterligere driftserfaringer for konsentratdosering bør først innhentes.

5.3. Kjemikalie-tillaging og dosering

Denne er idag svært arbeidskrevende og medfører stor risiko for søl og arbeidsuhell. Betydelig tid kan spares dersom man for en del kjemikaliers vedkommende lager tilstrekkelige mengder for f.eks. en ukes forbruk av gangen. Slike tillagingskar og eventuelt lagertanker for en ukes forbruk bør plasseres nede på fabrikkgulvet eller i kjellerrom. Kjemikaliene pumpes derfra over i døgntanker som plasseres over renseanlegget. Dosering av kjemikalier fra døgntankene skjer enklest ved hjelp av magnetventiler. Derved unngås en rekke pumper, og tid for vedlikehold og ettersyn reduseres. Følgende kjemikalier er holdbare og kan tillages i større mengder: lut, svovelsyre, aluminiumsulfat og kalsiumklorid.

5.4. Elektroder

Følgende elektroder benyttes: pH-glasselektrode, gelfylt referanselektrode, platina-redokselektrode. Bedriftens erfaringer er at det lett blir et blått belegg på elektrodene også i kromavgiftnings-tanken. Dette belegget består av tungtløselig $\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ (Turnbulls blått) som dannes ved at jern løses ut fra aluminiumgodset, som inneholder mindre mengder jern, og felles ut med hexacyanoferrat-ionene som finnes i mindre mengder i bad 6A (alodine 1200S). Belegget vil ikke fjernes ved syrevasking, men må tørkes forsiktig bort. På elektrodene i nøytralisasjonstanken og i målekummen vil det også sette seg av et hydroksydbelegg. Dette fjernes enklest ved å dyppe elektroden et lite øyeblikk i konsentrert saltsyre.

Bedriftens erfaringer er at det blå belegget forstyrrer red/oksmålingene. Vi antar at man vil oppnå mer stabile måleresultater dersom referanselektroden skiftes ut med en annen type som har kaliumklorid-væskedøpning.

Det sure fluoridholdige miljø i kromreduksjonstanken kan forstyrre pH-målingene og redusere elektrodens levetid. Våre erfaringer var at pH i inngående vann holdt seg i området 1,3-1,8. Det vil si at selv om målefeil oppstår, vil ikke dette få noen konsekvenser for kromreduksjonene forutsatt at red/oks-elektroden virker tilfredsstillende. Reduksjonen av seksverdig krom til treverdig skjer nær spontant når $\text{pH} < 2,5$.

5.5. Kromreduksjon

For å unngå store utslipp av seksverdig krom ved eventuell elektrode-svikt om natten kan det være et aktuelt tiltak å lage et arrangement for kontinuerlig dosering av en viss minimumsmengde bisulfitt. Dose-ringsmengden må beregnes slik at en unngår overdosering.

Dersom en som et eksempel regner at inngående kromskyllevann i gjennom-snitt inneholder $100 \text{ mg Cr}^{6+}/\text{l}$, vil avgiftningen krever $274 \text{ mg nat-riumdisulfitt (Na}_2\text{S}_2\text{O}_5)/\text{l}$ eller $1,1 \text{ ml}$ av en løsning av 250 g/l disulfitt pr. liter kromskyllevann. Dersom belastningen er 700 l kromskyllevann pr. time, blir forbruket $0,77 \text{ l/time}$ av samme disulfitt-løsning. Kromreduksjonstankene er store nok til en eventuell dobling av belastningen som følge av produksjonsøkning.

5.6. Lamelltank

Lamelltanken har tilstrekkelig kapasitet til dagens belastning og vil også kunne benyttes ved en eventuell økning i produksjonen som er antydnet. Imidlertid er vinkelen på lamellene noe for liten, 47° , slik at slammet glir dårlig av. Det ville ha vært ønskelig med en vinkel på minst 55° . Dette er vanskelig å få til uten at kapasiteten reduseres.

Dersom slamutskillingen ikke foregår tilfredsstillende etter en eventu-ell utvidelse av produksjonen, bør det vurderes å anskaffe en mer egnet type som det også er lettere å foreta rengjøring av lamellene på. Det er viktig at lamellene blir rengjort minst én gang pr. uke enten ved hjelp av en gummiskrape eller med trykkluft.

Hellingsvinkelen på lamellpakken er målt til 47° og denne vinkelen er sannsynligvis for liten for å oppnå effektiv slamavglidning. Vannfor-delingen mellom lamellene er av avgjørende betydning for lamellsedi-menteringsprosessen. I den aktuelle enheten fordeles vannet ved hjelp av perforerte rør langs bunnen av lamellpakken. Ved inspeksjon ble det observert et innvendig belegg på fordelingsrørene som trolig skyl-des gipsutfelling. Dette problemet vil bli redusert ved at en går over til lut istedet for kalk som pH-justeringsmiddel.

Det anbefales å øke lamellenes hellingsvinkel til 60°. Dette vil medføre redusert kapasitet, men enheten vil fortsatt ha nok reservekapasitet til å motta dimensjonerende belastning.

Selv med en hellingsvinkel på 60° vil det fortsatt være behov for rutinemessig rengjøring av lamellene ved hjelp av en gummiskrape eller med trykkluftspyling.

5.7. Slampresse

Omlegging av fellingsprosessen medfører økt slamproduksjon. Det bør foretas en vurdering av en anskaffelse av filterpresse. I vurderingen tas med pris, grad av automatisering, tidsbesparelse, utgifter til nåværende slamtransport og utgifter til fremtidig transport og deponering av avvannet slam.

Våre målinger er ikke tilstrekkelige for eksakt å beregne hvor stor slampresse som bør anskaffes. Det bør derfor skaffes ytterligere data for slamproduksjonen etter omlegging av fellingsprosessen. Vi vil her ta med noen av våre data:

Antatt pumpehastighet for slampumpe	:	100-150 l/h
Tørrstoffinnhold i inngående vann på lamelltank	:	0,2 %
Tørrstoffinnhold i slam fra lamelltank	:	ca. 1 %
Tørrstoffinnhold i fortykket slam	:	4,2 %

Det bør innhentes tilbud med funksjonsgaranti fra flere leverandører før utstyret velges.

5.8. Videre oppfølging

Det er viktig at man får dokumentert hvilke resultater som oppnås ved forskjellige doseringsmengder for aluminiumsulfat. Derved vil det være lettere å vurdere hva som bør være en realistisk målsetting med hensyn til fjerning av fluorid og hvilke slammengder dette medfører. Driften bør derfor følges opp med et driftskontrollprogram som inkluderer prosessmålinger og analyser.

Som utgangspunkt kan være til hjelp NIVA-rapport O-79049 "Driftskontrollprogram for galvanoteknisk industri". Det kan i første omgang se ut som et slikt driftskontrollprogram vil medføre økt arbeidsbelastning, men innarbeidelse av hensiktsmessige driftsrutiner vil på sikt effektivisere driften.

Driftsoperatøren bør videre gis anledning til å delta i kurs som drives i regi av Statens teknologiske institutt.

6. LITTERATUR

1. Dr. Ludwig Hartinger: Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie Band 1: Chemie. Band 2: Technik Carl Hanser Verlag München Wien 1977.
2. C. Biver et A. Degols. Epuration physico - chimique des effluents fluorés par le chlorure de calcium. LA TECHNIQUE DE L'EAU ET DE L'ASSAINISSEMENT 428/429 - AOUT-SEPT 1982.
3. Vik, Eilen Arctander og Hendrickson, Kristy. Adsorption in Water Treatment. Fluoride Removal. NIVA 1984. Rapport nr. FP-83828, VA 6/84.