

# **Beste Beschikbare Technieken (BBT) voor oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen**



---

# Beste Beschikbare Technieken (BBT) voor oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen

---

*A. Jacobs, L. Goovaerts, B. Gielen (Ecolas), I. Van Tomme  
(Ecolas), V. Fincken (VOM), M. De Bonte (SIRRIS) en  
E. Hooyberghs, K. Vrancken*



ACADEMIA PRESS



<http://www.emis.vito.be>

© Academia Press – Gent  
Eekhout 2  
9000 Gent

Deze uitgave kwam tot stand in het kader van het project ‘Vlaams kenniscentrum voor de Beste Beschikbare Technieken en bijhorend Energie en Milieu Informatie Systeem’ (BBT/EMIS) van het Vlaams Gewest.

BBT/EMIS wordt begeleid door een stuurgroep met vertegenwoordigers van de Vlaamse minister van Leefmilieu, Energie, Natuur en Openbare werken, het departement Leefmilieu, Natuur en Energie (LNE), het departement Economie, Wetenschap en Innovatie (EWI) en IWT, OVAM, VLM, VMM, ZG en de betrokken bedrijfstakorganisaties.

Hoewel al het mogelijke gedaan is om de accuraatheid van de studie te waarborgen, kunnen noch de auteurs, noch Vito, noch het Vlaams Gewest aansprakelijk gesteld worden voor eventuele nadelige gevolgen bij het gebruik van deze studie. Specifieke vermeldingen van procédés, merknamen, enz. moeten steeds beschouwd worden als voorbeelden en betekenen geen beoordeling of engagement.

De gegevens uit deze studie zijn geactualiseerd tot januari 2008.

De uitgaven van Academia Press worden verdeeld door:

Wetenschappelijke Boekhandel J. STORY-SCIENTIA NV  
Sint-Kwintensberg 87  
9000 Gent  
Tel. (09) 225 57 57 - Fax (09) 233 14 09

Voor Nederland:  
Ef & Ef  
Eind 36  
6017 BH Thorn  
Tel. 0475 561501 - Fax 0475 56 16 60

A. Jacobs, L. Goovaerts, B. Gielen (Ecolas), I. Van Tomme (Ecolas), V. Fincken (VOM), M. De Bonte (SIRRIS) en E. Hooyberghs, K. Vrancken  
Beste Beschikbare Technieken (BBT) voor oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen  
Gent, Academia Press, 2008, xvii + 594 pp.

Opmaak: proress.be

ISBN: 978 90 382 1368 2  
Wettelijk Depot: D/2009/4804/36  
Bestelnummer U 1213  
NUR 973

Voor verdere informatie, kan u terecht bij:

BBT-kenniscentrum  
VITO  
Boeretang 200  
B-2400 MOL  
Tel. 014/33 58 68  
Fax 014/32 11 85  
e-mail: bbt@vito.be

*Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of vermenigvuldigd door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.*

---

## TEN GELEIDE

In opdracht van de Vlaamse Regering is bij VITO in 1995 een kenniscentrum voor Beste Beschikbare Technieken opgericht. Dit BBT-kenniscentrum heeft als taak informatie te verspreiden over milieuvriendelijke technieken in bedrijven. Doelgroepen voor deze informatie zijn milieuverantwoordelijken in bedrijven en de overheid. De uitgave van dit boek kadert binnen deze opdracht. Het BBT-kenniscentrum wordt, samen met het zusterproject EMIS (<http://www.emis.vito.be>) begeleid door een stuurgroep met vertegenwoordigers van de Vlaamse minister van Leefmilieu, Energie, Natuur en Openbare werken, het departement Leefmilieu, Natuur en Energie (LNE), het departement Economie, Wetenschap en Innovatie en de agentschappen IWT, OVAM, VEA, VLM, VMM en Zorg en Gezondheid.

Milieuvriendelijke technieken zijn erop gericht de milieuschade die bedrijven veroorzaken te beperken. Het kunnen technieken zijn om afvalwater en afgassen te zuiveren, afval te verwerken of bodemvervuiling op te ruimen. Veel vaker betreft het echter preventieve maatregelen die de uitstoot van vervuilende stoffen voorkomen en het energie- en grondstoffenverbruik reduceren. Indien dergelijke technieken, in vergelijking met alle gelijkaardige technieken, het best scoren op milieugebied én indien ze bovendien betaalbaar blijken, spreken we over Beste Beschikbare Technieken of BBT.

Milieunormen die aan bedrijven worden opgelegd, zijn in belangrijke mate gebaseerd op de BBT. Zo zijn de Vlaamse II sectorale normen vaak een weergave van de mate van milieubescherming die met de BBT haalbaar is. Het bepalen van de BBT is daarom niet alleen nuttig als informatiebron voor bedrijven, maar ook als referentie waarvan de overheid nieuwe milieunormen kan afleiden. In bepaalde gevallen verleent de Vlaamse overheid ook subsidies aan bedrijven als deze investeren in de BBT.

Het BBT-kenniscentrum werkt BBT-studies uit per bedrijfstak of per groep van gelijkaardige activiteiten. Deze studies beschrijven de BBT en geven achtergrondinformatie. De achtergrondinformatie laat milieu-ambtenaren toe de dagelijkse bedrijfspraktijk beter aan te voelen en geeft bedrijfsverantwoordelijken aan wat de wetenschappelijke basis is voor de verschillende milieuvoorwaarden. De BBT worden getoetst aan de vergunningsnormen en de regels inzake ecologiepremie die in Vlaanderen van kracht zijn. Soms zijn suggesties gedaan om deze normen en regels te verfijnen. Het verleden heeft geleerd dat de Vlaamse Overheid de gesuggereerde verfijningen vaak effectief gebruikt voor nieuwe Vlaamse reglementering en voor de ecologiepremie. In afwachting hiervan moeten ze echter als niet-bindend worden beschouwd.

BBT-studies zijn het resultaat van een intensieve zoektocht in de literatuur, bezoeken aan bedrijven, samenwerking met sectorexperts, het bevragen van leveranciers, uitgebreide contacten met bedrijfsverantwoordelijken en ambtenaren, etc. Het spreekt voor zich dat de geschatte BBT overeenkomen met een momentopname en dat niet alle BBT – nu en in de toekomst – in dit werk opgenomen kunnen zijn.



## LEESWIJZER

### *Hoofdstuk 1 Inleiding*

licht eerst het begrip “Beste Beschikbare Technieken” toe en de invulling ervan in Vlaanderen en schetst vervolgens het algemene kader van voorliggende BBT-studie. Ondermeer het voornemen, de hoofddoelstellingen en de werkwijze van deze BBT-studie worden hierbij verduidelijkt.

### *Hoofdstuk 2 Socio-economische en milieu-juridische situering van de sector*

is een socio-economische doorlichting van de sector van de oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen. In dit hoofdstuk wordt het belang weergegeven van de sector met aantal en omvang van de bedrijven, de tewerkstelling en de omzet. Dit laat ons toe de economische gezondheid en de draagkracht van de sector in te schatten, wat van belang is bij het beoordelen van de haalbaarheid van de voorgestelde maatregelen. Daarnaast worden de voornaamste wettelijke bepalingen opgesomd die op de oppervlaktebehandelingsindustrie van toepassing (kunnen) zijn. Een overzicht van de globale milieu-impact van de sector besluit het hoofdstuk.

### *Hoofdstuk 3 Procesbeschrijving*

beschrijft in detail de verschillende processen die in de sector van de oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen uitgevoerd kunnen worden. Voor elk van de processtappen wordt de bijbehorende milieuproblematiek geschetst. De verschillende deelprocessen zijn de voorbehandelingsprocessen, de oppervlaktebehandelingsprocessen, de thermische reiniging, de spoelprocessen, de afvalwaterzuivering, het verwarmen van waterige baden en de droogprocessen.

### *Hoofdstuk 4 Beschikbare milieuvriendelijke technieken*

licht de verschillende maatregelen toe die in de sector voorzien zijn of geïmplementeerd kunnen worden om milieuhinder te voorkomen of te beperken. De beschikbare milieuvriendelijke maatregelen worden per deelproces besproken. Indien noodzakelijk werden de technieken verder gedetailleerd in aparte technische fiches in bijlage 2. In totaal worden 183 maatregelen voorgesteld, waarvan 78 in aparte technische fiches.

### *Hoofdstuk 5 Selectie van de Beste Beschikbare Technieken*

evalueert de milieuvriendelijke maatregelen die in hoofdstuk 4 beschreven zijn naar hun impact op milieu, technische haalbaarheid en kostprijs. De hieruit geselecteerde technieken worden als BBT beschouwd voor de sector, haalbaar voor een gemiddeld bedrijf. In het tweede gedeelte van dit hoofdstuk wordt per proces samengevat welke de mogelijke badcomponenten zijn en welke onzuiverheden in het procesbad terecht kunnen komen. Tevens worden hierbij de BBT vermeld, die toegepast kunnen worden om het lozen van deze parameters te beperken of voorkomen. Daarnaast worden per proces alle BBT die hierop van toepassing zijn nog een keer bondig samengevat. Tenslotte worden reeds enkele algemene besluiten in verband met de afvalwaterbeperking en -behandeling getrokken.

*Hoofdstuk 6 Aanbevelingen op basis van de Beste Beschikbare Technieken*

geeft suggesties om de bestaande milieuregelgeving te concretiseren en/of aan te vullen. In dit hoofdstuk wordt onderzocht welke van de milieuvriendelijke technieken in aanmerking komen voor investeringssteun in het kader van de ecologiepremie. Enkele innovatieve technieken worden aangegeven waarvoor bijkomend onderzoek en/of technologische ontwikkelingen vereist is vooraleer ze toegepast kunnen worden in de sector.



<b>TEN GELEIDE</b> .....	I
<b>LEESWIJZER</b> .....	III
<b>SAMENVATTING</b> .....	XV
<b>ABSTRACT</b> .....	XVII
<b>Hoofdstuk 1. INLEIDING</b> .....	I
<i>1.1. Beste Beschikbare Technieken in Vlaanderen</i> .....	I
1.1.1. Definitie .....	I
1.1.2. Beste Beschikbare Technieken als begrip in het Vlaamse milieubeleid ..	I
1.1.3. Het Vlaams kenniscentrum voor Beste Beschikbare Technieken . . . .	2
<i>1.2. De BBT-studie “Oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen”</i> . . . .	3
1.2.1. Doelstellingen van de studie .....	3
1.2.2. Inhoud van de studie .....	3
1.2.3. Begeleiding en werkwijze .....	4
<b>Hoofdstuk 2. SOCIO-ECONOMISCHE EN MILIEU-JURIDISCHE SITUERING VAN DE SECTOR</b> .....	5
<i>2.1. Omschrijving en afbakening van de bedrijfstak</i> .....	5
2.1.1. Afbakening van de sector. ....	5
2.1.2. De bedrijfskolom .....	9
<i>2.2. Socio-economische kenmerken van de sector</i> .....	10
2.2.1. Aantal en omvang van de bedrijven. ....	10
2.2.2. De tewerkstelling .....	13
2.2.3. Evolutie van de omzet .....	14
2.2.4. Evolutie van de investeringen .....	16
<i>2.3. Draagkracht van de bedrijfstak</i> .....	18
2.3.1. Evolutie van de bedrijfstak .....	18
2.3.2. Concurrentie-analyse .....	20
2.3.3. Conclusie inschatting draagkracht van de sector .....	22
<i>2.4. Milieu-juridische aspecten</i> .....	23
2.4.1. Inleiding .....	23
2.4.2. Vlarem I .....	23
2.4.3. Vlarem II .....	29
2.4.4. Europese wetgeving .....	47
<b>Hoofdstuk 3. PROCESBESCHRIJVING</b> .....	55
<i>3.1. Inleiding</i> .....	55
3.1.1. Reiniging- en voorbehandelingstechnieken .....	55
3.1.2. Aanbrengen van een metaaldeklaag .....	56
3.1.3. Typisch procesverloop .....	57

<b>3.2.</b>	<b>Waterig ontvetten</b> .....	60
	3.2.1. Procesbeschrijving .....	60
	3.2.2. Milieuaspecten .....	62
<b>3.3.</b>	<b>Mechanisch-chemisch reinigen (trommelslijpen)</b> .....	63
	3.3.1. Procesbeschrijving .....	63
	3.3.2. Milieuaspecten .....	64
<b>3.4.</b>	<b>Ontvetten in organisch milieu</b> .....	65
	3.4.1. Procesbeschrijving .....	65
	3.4.2. Milieuaspecten .....	70
<b>3.5.</b>	<b>Beitsen</b> .....	71
	3.5.1. Procesbeschrijving .....	71
	3.5.2. Milieuaspecten .....	72
<b>3.6.</b>	<b>Specifieke voorbehandelingstechnieken</b> .....	74
	3.6.1. Procesbeschrijving .....	74
	3.6.2. Milieuaspecten .....	79
<b>3.7.</b>	<b>Elektrochemisch polijsten</b> .....	80
	3.7.1. Procesbeschrijving .....	80
	3.7.2. Milieuaspecten .....	81
<b>3.8.</b>	<b>Thermisch reinigen</b> .....	81
	3.8.1. Procesbeschrijving .....	82
	3.8.2. Milieuaspecten .....	85
<b>3.9.</b>	<b>Thermische bewerkingen</b> .....	85
	3.9.1. Procesbeschrijving .....	85
	3.9.2. Milieuaspecten .....	94
<b>3.10.</b>	<b>Etsen</b> .....	96
	3.10.1. Procesbeschrijving .....	96
	3.10.2. Milieuaspecten .....	97
<b>3.11.</b>	<b>Galvano-behandeling</b> .....	98
	3.11.1. Procesbeschrijving .....	98
	3.11.2. Milieuaspecten .....	103
<b>3.12.</b>	<b>Stroomloze chemische metaalafzetting</b> .....	104
	3.12.1. Procesbeschrijving .....	104
	3.12.2. Milieuaspecten .....	106
<b>3.13.</b>	<b>Anodiseren</b> .....	107
	3.13.1. Procesbeschrijving .....	107
	3.13.2. Milieuaspecten .....	110
<b>3.14.</b>	<b>Conversielagen</b> .....	111
	3.14.1. Procesbeschrijving .....	111
	3.14.2. Milieuaspecten .....	116
<b>3.15.</b>	<b>Thermisch verzinken</b> .....	116
	3.15.1. Procesbeschrijving .....	116
	3.15.2. Milieuaspecten .....	121

<b>3.16. Spoelen</b> .....	I 23
3.16.1. Procesbeschrijving	I 23
3.16.2. Milieuaspecten	I 24
<b>3.17. Afvalwaterzuivering</b> .....	I 25
3.17.1. Procesbeschrijving	I 25
3.17.2. Milieuaspecten	I 27
<b>3.18. Verwarmen van waterige baden</b> .....	I 28
3.18.1. Procesbeschrijving	I 28
3.18.2. Milieueffecten	I 28
<b>3.19. Drogen</b> .....	I 29
3.19.1. Procesbeschrijving	I 29
3.19.2. Milieueffecten	I 30
<b>3.20. Uitvoeringsvormen oppervlaktebehandeling in waterig milieu</b> .....	I 31
3.20.1. Dompelen van losse stukken of van stukken op frames, e.d.	I 31
3.20.2. Dompelen met trommel	I 32
3.20.3. Sproeitunnel	I 33
3.20.4. Continue lijnen voor plaat, strip of draad	I 34
<b>3.21. Emissies van de sector als geheel</b> .....	I 36
3.21.1. Emissies naar water	I 36
3.21.2. Emissies naar lucht	I 46
3.21.3. Afvalstoffen	I 46
<b>Hoofdstuk 4. BESCHIKBARE MILIEUVRIENDELIJKE TECHNIEKEN</b> ...	I 49
<b>4.1. Algemene technieken</b> .....	I 49
4.1.1. Leidingen zo aanleggen dat risico op bodemverontreiniging vermeden wordt	I 49
4.1.2. Passende materiaalkeuze en uitvoeringsvorm voor inkuipingen en leidingen	I 49
4.1.3. Vermijden van onnodige emissies naar lucht bij mengen van procesbaden	I 50
4.1.4. Regelmatig opvolgen van de baden	I 50
4.1.5. Standtijdverhoging door regelmatig of continu slibs te verwijderen	I 50
4.1.6. Door vloeistofbeweging de werking van het bad versterken	I 50
4.1.7. Aangepast ontwerp van afzuiging	I 51
4.1.8. Spoelen, verwarming, waterzuivering, vermijden uitsleep	I 51
4.1.9. "Clean shop floor"	I 51
<b>4.2. Reinigen in waterig milieu</b> .....	I 52
4.2.1. Good housekeeping: verminderen van de reinigingsbehoefte	I 52
4.2.2. Standtijdverlenging	I 53
4.2.3. Twee-traps reinigen	I 54
4.2.4. Gebruik van waterige reinigers met zwak-emulgerende of demulgerende systemen	I 54
4.2.5. Gebruik van waterige reinigers met laag fosfaat- of boraatgehalte	I 55
4.2.6. Gebruik van waterige reinigers zonder cyanide	I 55
4.2.7. Gebruik van waterige reinigers zonder EDTA en NTA	I 55

4.2.8.	Overschakelen van waterig reinigen naar reinigen in organisch milieu (met solventen) . . . . .	156
4.2.9.	Vermijden van waterig ontvetten door toepassing van een droge methode (stralen, droog ijs, laserreinenen, ...) . . . . .	156
<b>4.3.</b>	<b><i>Mechanisch-chemisch reinigen (trommelslijpen)</i></b> . . . . .	157
4.3.1.	Droog uitvoeren van trommelslijpen . . . . .	157
4.3.2.	Trommelslijpen met voorafgaande behandeling . . . . .	157
4.3.3.	Behandelen van trommelslijpvloeistof . . . . .	157
<b>4.4.</b>	<b><i>Ontvetten in organisch milieu</i></b> . . . . .	158
4.4.1.	Noodzaak tot solventreinenen en ontvetten beperken / vermijden. . . . .	158
4.4.2.	Good housekeeping met het oog op het beperken van de solventemissies . . . . .	158
4.4.3.	Overschakelen op minder toxische of gevaarlijke solventen. . . . .	158
4.4.4.	Overschakelen op minder vluchtige solventen . . . . .	159
4.4.5.	Overschakelen op vloeibaar of superkritisch CO <sub>2</sub> als solvent . . . . .	159
4.4.6.	Overschakelen van ontvetten in organisch milieu naar waterig milieu. . . . .	159
4.4.7.	Overschakelen naar plasmatechnieken . . . . .	160
4.4.8.	Afzuiging en nabehandeling van verdampende solventen. . . . .	160
4.4.9.	De klassieke open dampontvetters vervangen door 100% gesloten ontvettingstoestellen en bijhorende opslag. . . . .	161
<b>4.5.</b>	<b><i>Beitsen</i></b> . . . . .	162
4.5.1.	Good housekeeping . . . . .	162
4.5.2.	Toevoegen van beitsremmers. . . . .	162
4.5.3.	Minimaliseren van de verliezen van niet-gereageerd vrij zuur in de afvalstroom afkomstig van verworpen / uitgewerkte beitsbaden . . . . .	162
4.5.4.	De beitsbewerking zo uitvoeren dat nuttige toepassing van het afvalzuur mogelijk is . . . . .	163
4.5.5.	Metaalextractie uit afgewerkt zuur met organisch solvent . . . . .	164
4.5.6.	Beperking van de emissies van het beitsbad door het oppervlak af te dekken met een laag kunststofballetjes of met schuimlaagje . . . . .	164
4.5.7.	Afzuigen van het beitsbad met eventuele nabehandeling in demister of gaswasser . . . . .	165
<b>4.6.</b>	<b><i>Speciale voorbehandelingstechnieken.</i></b> . . . . .	166
4.6.1.	Vlambehandeling / vlamstralen: vlam afregelen met bereiken van lage CO/NO <sub>x</sub> vorming . . . . .	166
4.6.2.	“Etsen” in waterig milieu van kunststoffen: standtijdverhoging en herwinnen uitsleep . . . . .	166
4.6.3.	“Etsen” in waterig milieu van kunststoffen: afvalwater op een passende manier behandelen . . . . .	166
4.6.4.	“Etsen” in waterig milieu van kunststoffen: vervangen door watervrije voorbehandeling zoals vlambehandeling, plasma- of coronabehandeling. . . . .	166
4.6.5.	Vereenvoudigde badenreeks als voorbehandeling voor kunststoffen waarop een metaaldeklaag door elektrolyse wordt aangebracht . . . . .	167
4.6.6.	Volledige droge voorbehandeling voor kunststoffen waarop een metaaldeklaag door elektrolyse wordt aangebracht. . . . .	168
4.6.7.	Ozonbehandeling van kunststoffen: ozon-gehalte in afgassen verlagen. . . . .	168

4.6.8.	Fluorbehandeling van kunststoffen: HF- en F2-gehalte in afgassen verlagen .....	168
4.6.9.	Plasmabehandeling: passende afgasbehandeling i.f.v. de gassamenstelling .....	168
<b>4.7.</b>	<b><i>Elektrochemisch polijsten</i></b> .....	169
4.7.1.	Regelmatig slib verwijderen .....	169
4.7.2.	Regenereren van de procesbaden .....	169
4.7.3.	Opvangen van vrijkomend afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden .....	169
4.7.4.	Beperken / verwijderen van gassen en aerosolen .....	170
4.7.5.	Additief voor ongewenste chemische aantasting te onderdrukken ...	170
<b>4.8.</b>	<b><i>Thermisch reinigen</i></b> .....	170
4.8.1.	Good housekeeping: vermijden van stukken bedekt met halogeenhoudend materiaal of met zwavelhoudend materiaal .....	170
4.8.2.	Good housekeeping: optimalisatie van de belading van een pyrolyse-oven .....	171
4.8.3.	Optimalisatie van de O <sub>2</sub> -sturing bij een pyrolyse-oven met naverbrander .....	172
4.8.4.	Afgassen van pyrolyse of werfelbed naverbranden .....	172
4.8.5.	Ontstopping van de afgassen van een werfelbed .....	172
4.8.6.	Terugvoer van het ontstofte afgas naar het werfelbed. ....	173
4.8.7.	Verwijderen van restas / stof op de werkstukken na thermische reiniging .....	173
<b>4.9.</b>	<b><i>Thermische bewerkingen</i></b> .....	174
4.9.1.	Good Housekeeping: Beperking van het energieverbruik door goede isolatie, door goede temperatuursregeling, door behandelingstijden zo kort mogelijk te houden, door goede planning, enzovoort .....	174
4.9.2.	Good housekeeping bij vacuümhardens en andere lagedrukbeperkingen: vermijden / herstellen van lekken .....	174
4.9.3.	Het gebruik van zoutbaden vermijden voor een aantal toepassingen zoals b.v. kernhardens en carboneren .....	174
4.9.4.	Het gebruik van cyanides en andere milieugevaarlijke stoffen in zoutbaden beperken of vermijden .....	175
4.9.5.	Bij vacuümhardens en quenchen in stikstof, het opwarmen en het quenchen in twee gescheiden zones uitvoeren. ....	175
4.9.6.	Gebruik van elektriciteit i.p.v. brandstoffen voor de opwarming ....	175
4.9.7.	Bij gebruik van klassieke brandstoffen, de restenergie in de hete rookgassen hergebruiken voor een andere toepassing .....	176
4.9.8.	Bij toepassingen waarbij enkel oppervlaktehardens nodig is, laser- of inductiehardens toepassen. ....	176
4.9.9.	Bij zoutbaden komen tot nullozing van alle koel- en spoelwaters door kringloopsluiting en hergebruik .....	177
4.9.10.	Zoutbaden: de vrijkomende afvalwalwaters opvangen en op een passende manier zuiveren die functie is van de gebruikte zoutmengsels .....	178
4.9.11.	Bij ovenatmosferen die stoffen zoals CO, waterstof, butaan, propaan, LPG, ... bevatten, de vrijkomende afgasstromen verbranden .....	178

4.9.12.	Bij zoutbaden en ovenatmosferen waar dit nodig is, de vrijkomende gasstroom nabehandelen door gaswassing. . . . .	179
4.9.13.	Emissies van oliehardens preventief of end-of-pipe beheersen . . . . .	179
4.9.14.	Bij harden in olie of polymeer, de gevormde vluchtige organische stoffen (VOS) afzuigen en met een geschikte techniek de concentratie van deze stoffen in het afgas verlagen . . . . .	180
4.9.15.	Geavanceerde sturing bij nitreren, carburizeren en vergelijkbare bewerkingen. . . . .	180
4.9.16.	100% drogen voorafgaand aan behandeling in zoutbad . . . . .	180
<b>4.10.</b>	<b><i>Etsen</i></b> . . . . .	180
4.10.1.	Regenereren / opconcentreren etsoplossingen . . . . .	181
4.10.2.	Opvangen van vrijkomend afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden . . . . .	181
4.10.3.	Afzuigen van aerosolen met eventuele nabehandeling in een demister . . . . .	181
<b>4.11.</b>	<b><i>Galvano-behandeling</i></b> . . . . .	182
4.11.1.	Beperken / verwijderen van aerosolen . . . . .	182
4.11.2.	Beperken / vermijden van het gebruik van schadelijke stoffen . . . . .	182
4.11.3.	Standtijdverlenging door good housekeeping . . . . .	184
4.11.4.	Standtijdverlenging door regeneratie van de procesbaden . . . . .	185
4.11.5.	Standtijdverlenging door verwijdering van slib en zwevende stoffen uit het procesbad . . . . .	186
4.11.6.	Bij toepassing van Cr(VI) houdende baden, zorgvuldig en eventueel chemisch spoelen . . . . .	186
4.11.7.	Opvangen van vrijkomend spoel- en afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden . . . . .	186
4.11.8.	Good housekeeping: optimaliseren van het elektriciteitsverbruik . . . . .	186
4.11.9.	Badcontrole bij oplossende anode . . . . .	187
<b>4.12.</b>	<b><i>Stroomloze chemische metaalafzetting</i></b> . . . . .	187
4.12.1.	Good housekeeping: standtijdverlenging van de procesbaden . . . . .	187
4.12.2.	Standtijdverhoging door overschakeling naar een procesbad met andere formulering. . . . .	188
4.12.3.	Kringloopprocessen bij stroomloos aanbrengen van metaaldeklaagen. . . . .	188
4.12.4.	Beperken / vermijden van het gebruik van cyanide, EDTA en NTA. . . . .	188
4.12.5.	Afzuigen van aerosolen met nabehandeling in demister . . . . .	188
4.12.6.	Opvangen van vrijkomend spoel- en afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden . . . . .	188
4.12.7.	Voorbehandelingstechnieken om de overmaat reductor en zijn reactieproduct te verwijderen uit spoelwater, uit verworpen baden of uit de afvalstroom van processen om baden te regenereren . . . . .	189
4.12.8.	Regenereren van HNO <sub>3</sub> -stripbad dat gebruikt wordt om hulpstukken en reactortanks te reinigen bij stroomloos vernikkelen . . . . .	189
4.12.9.	Gebruik van H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -stripbad in plaats van persulfaat-stripbad om hulpstukken en reactortanks te reinigen bij stroomloos verkoperen. . . . .	189
<b>4.13.</b>	<b><i>Anodiseren</i></b> . . . . .	190
4.13.1.	Standtijdverhoging van het Al-beitsbad door kristallisatie . . . . .	190
4.13.2.	Standtijdverhoging van het Al-beitsbad door toevoegen van additief . . . . .	190
4.13.3.	Standtijdverhoging van het anodiseerbad door zuurretardatie. . . . .	190

4.13.4.	Beperken / verwijderen van aërosolen in het anodiseerbad . . . . .	190
4.13.5.	Deelstroombehandeling van verworpen badvloeistof van anodiseerbaden met oog op sulfaatverwijdering . . . . .	191
4.13.6.	Productie van aluminiumsulfaat uit afvalvloeistof van beitsbad en anodiseerbad . . . . .	191
4.13.7.	Opvangen van vrijkomend spoel- en afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden . . . . .	191
4.13.8.	Energiebesparende maatregelen bij warm sealen . . . . .	192
4.13.9.	Overstappen van warm sealen naar koud sealen . . . . .	192
4.13.10.	Direct hergebruik van spoelen na warm sealen . . . . .	192
4.13.11.	Hergebruik van het beitsbad als reagens in de waterzuivering . . . . .	192
4.13.12.	Water- en energiebesparing bij koeling van het anodiseerbad. . . . .	193
<b>4.14.</b>	<b>Conversielagen . . . . .</b>	<b>194</b>
4.14.1.	Algemene maatregelen. . . . .	194
4.14.2.	Beperken / verwijderen van aërosolen. . . . .	195
4.14.3.	Beperken / vermijden van het gebruik van schadelijke stoffen . . . . .	195
4.14.4.	Standtijdverlenging door good housekeeping en procescontrole bij zinkfosfateren. . . . .	197
4.14.5.	Hergebruik van spoelwater en uitsleep bij zinkfosfateren. . . . .	197
4.14.6.	Chromateren met Cr(VI) – herwinnen van uitsleep en standtijdverhoging door afscheiden van meerwaardige metalen door ionenwisseling . . . . .	197
4.14.7.	Bruneren (zwarten), kleurprocessen . . . . .	197
<b>4.15.</b>	<b>Thermisch verzinken . . . . .</b>	<b>198</b>
4.15.1.	Buiten de productie-uren of bij stilstand van de lijn het fluxbad en zinkbad afdekken . . . . .	198
4.15.2.	Behoeftte aan ontvetten trachten te verlagen door afspraken met klanten . . . . .	198
4.15.3.	Vermijden van slechte ontvetting of van uitsleep van vloeistof uit ontvettingsbaden . . . . .	198
4.15.4.	Spoelen na ontvetten . . . . .	199
4.15.5.	Standtijd van het ontvettingsbad verlengen . . . . .	199
4.15.6.	Ontzinken en beitsen in gescheiden beitsbaden uitvoeren. . . . .	199
4.15.7.	Gebruik van beitsremmer. . . . .	199
4.15.8.	Voldoende capaciteit in de beitssectie . . . . .	200
4.15.9.	Herwinnen van vrij HCl uit afgewerkt beitsbad met zuurretardatie, indamping of diffusiedialyse . . . . .	200
4.15.10.	Interne of externe herwinning van het beitsbad. . . . .	201
4.15.11.	Het niet toepassen van klassieke neutralisatie van afgewerkte beitsbaden bij thermisch verzinken . . . . .	201
4.15.12.	Beperken van HCl-emissies. . . . .	201
4.15.13.	Hergebruik van spoelwater na beitsen . . . . .	202
4.15.14.	Ontvetten en beitsen vervangen door stralen. . . . .	202
4.15.15.	Bij onderhoud van fluxbad, de fluxvloeistof opvangen en terug inzetten. . . . .	202
4.15.16.	Minimaliseren van het ijzergehalte in het fluxbad. . . . .	203
4.15.17.	Opvolgen van kritische parameters voor het fluxbad . . . . .	203

4.15.18.	Afvalwater afkomstig van de voorbehandeling minimaliseren door combinatie van aantal technieken en enkel restdebiet dat niet hergebruikt kan worden zuiveren in functie van lozing. . . . .	204
4.15.19.	Flux enkel aanbrengen op de te verzinken stukken; geen flux aanbrengen op het oppervlak van het zinkbad. . . . .	204
4.15.20.	Gebruik van speciale fluxzouten met verlaagde stofvorming . . . . .	205
4.15.21.	Afzuiging van dampen en stof boven het zinkbad met afgasbehandeling in stoffilter of gelijkwaardig . . . . .	205
4.15.22.	Hergebruik van filterstof voor de aanmaak van flux . . . . .	205
4.15.23.	Externe herwinning van zinkassen, hardzink en zinkspatten. . . . .	205
4.15.24.	Streven naar 100% drogen voorafgaand aan verzinken / vermijden van zinkspatten / opvangen en hergebruiken van zinkspatten . . . . .	206
4.15.25.	Good housekeeping: beperking van het energieverbruik voor de verwarming van het zinkbad . . . . .	206
4.15.26.	Herwinning van warmte in de rookgassen van het zinkbad . . . . .	206
4.15.27.	Overdekt opslaan van zinkassen, hardzink, zinkstof. . . . .	206
4.15.28.	Direct hergebruik van water en warmte van het koelbad (quenchbad). . .	206
4.15.29.	Beperken van waterverbruik van quenchbaden . . . . .	207
4.15.30.	Hergebruik van de warmte van het quenchbad voor opwarming van procesbaden . . . . .	207
4.15.31.	Zuiveren van quenchbad . . . . .	207
4.15.32.	Minimaliseren van zink in regenwaterafvoer . . . . .	207
<b>4.16.</b>	<b><i>Spoelen</i></b> . . . . .	<b>208</b>
4.16.1.	Gebruik van procesbaden waarna geen spoelstap nodig is . . . . .	208
4.16.2.	Uitsleep minimaliseren . . . . .	208
4.16.3.	Zoveel mogelijk gebruik maken van compatibele badenreeksen . . . .	209
4.16.4.	Minimalisatie van het waterverbruik door good housekeeping. . . . .	209
4.16.5.	Geïntegreerde aanpak als noodzakelijke voorwaarde voor herwinnen van uitsleep . . . . .	209
4.16.6.	Herwinnen van de uitsleep met een passende opconcentrerings- of scheidingstechniek. . . . .	210
4.16.7.	Nevelspoelen / sproeispoelen. . . . .	210
4.16.8.	Spaarspoelen . . . . .	211
4.16.9.	Cascadespoelen . . . . .	211
4.16.10.	Eco-rinse . . . . .	211
4.16.11.	Gebruikt spoelwater direct opnieuw inzetten . . . . .	212
4.16.12.	Verregaande minimalisatie van het spoelwaterdebiet . . . . .	212
4.16.13.	Herwinnen van spoelwater. . . . .	213
4.16.14.	Gescheiden opvang van spoelwaters . . . . .	213
4.16.15.	Beperken / vermijden van risico op bodem- en . . . . . grondwaterverontreiniging. . . . .	213
<b>4.17.</b>	<b><i>Afvalwaterzuivering</i></b> . . . . .	<b>214</b>
4.17.1.	Nood aan waterzuivering voorkomen door kringloopsluiting e.d. . . .	215
4.17.2.	Zuivering van afvalwater tot bepaalde eindconcentraties . . . . .	215
4.17.3.	Afvalwaterzuiveringstechnieken . . . . .	219
<b>4.18.</b>	<b><i>Verwarmen en koelen van waterige baden</i></b> . . . . .	<b>224</b>
4.18.1.	Beperken van het gebruik van water onder overdruk om procesbaden op te warmen . . . . .	224



4.18.2.	Minimaliseren van warmteverliezen bij verwarmde baden . . . . .	225
4.18.3.	Vermijden van koeling of verwarming van baden . . . . .	225
4.18.4.	Koelwater opnieuw inzetten als spoelwater. . . . .	226
4.18.5.	Mechanische koeling vervangen door of omvormen tot warmtepomp indien passende warmtevraag aanwezig . . . . .	226
4.18.6.	Bij mechanische koeling overschakelen op hybride koeling, waarbij in de winter direct t.o.v. de lucht gekoeld wordt . . . . .	226
4.18.7.	Overschakelen op koudeopslag in de bodem. . . . .	226
4.18.8.	Gebruik maken van warmte opgewekt met WKK-eenheid . . . . .	227
4.18.9.	Bij decentrale verwarming van baden, gebruik maken van gasgestookte warmte-elementen . . . . .	227
4.18.10.	Menging van procesbaden met perslucht vervangen door mechanische techniek of door mengen met lucht op lage druk. . . . .	227
<b>4.19.</b>	<b>Drogen</b> . . . . .	228
4.19.1.	Zorgvuldig mechanisch voordrogen . . . . .	228
4.19.2.	Good housekeeping: opvolgen van droger . . . . .	228
4.19.3.	Drogen met stralingswarmte op lijnen met enkel stukken met eenvoudige geometrie . . . . .	228
4.19.4.	Gebruik maken van warmte opgewekt met WKK-eenheid . . . . .	229
<b>4.20.</b>	<b>Technieken om de uitsleep te beperken.</b> . . . . .	229
4.20.1.	Algemene maatregelen, onafhankelijk van de uitvoeringsvorm . . . . .	229
4.20.2.	Specifieke maatregelen bij dompelen . . . . .	230
4.20.3.	Specifieke maatregelen bij dompelen met trommel. . . . .	230
4.20.4.	Specifieke maatregelen bij sproeitunnel . . . . .	231
4.20.5.	Specifieke maatregelen bij continue lijn . . . . .	231
<b>Hoofdstuk 5.</b>	<b>SELECTIE VAN DE BESTE BESCHIKBARE TECHNIEKEN (BBT).</b> . . . . .	233
<b>5.1.</b>	<b>Evaluatie van de beschikbare milieuvriendelijke technieken.</b> . . . . .	233
5.1.1.	Technische haalbaarheid . . . . .	233
5.1.2.	Milieuvoordeel. . . . .	233
5.1.3.	Economische beoordeling . . . . .	234
5.1.4.	Globale beoordeling. . . . .	234
<b>5.2.</b>	<b>Overzicht en besluiten per processtap</b> . . . . .	274
5.2.1.	Algemene technieken . . . . .	274
5.2.2.	Reinigen in waterig milieu . . . . .	274
5.2.3.	Mechanisch-chemisch reinigen . . . . .	276
5.2.4.	Ontvetten in organisch milieu . . . . .	277
5.2.5.	Beitsen . . . . .	277
5.2.6.	Speciale voorbehandelingstechnieken . . . . .	279
5.2.7.	Elektrochemisch polijsten . . . . .	281
5.2.8.	Thermisch reinigen . . . . .	282
5.2.9.	Thermische bewerkingen. . . . .	282
5.2.10.	Etsen. . . . .	283
5.2.11.	Galvano-behandeling . . . . .	284
5.2.12.	Stroomloze chemische metaalafzetting . . . . .	287

5.2.13.	Anodiseren . . . . .	288
5.2.14.	Conversielagen. . . . .	290
5.2.15.	Thermisch verzinken . . . . .	292
5.2.16.	Spoelen. . . . .	293
5.2.17.	Afvalwaterzuivering . . . . .	295
5.2.18.	Verwarmen en koelen van waterige baden. . . . .	296
5.2.19.	Drogen . . . . .	296
5.2.20.	Beperken van de uitsleep. . . . .	297
<b>5.3.</b>	<b><i>Globale besluiten in verband met afvalwaterbeperking en -behandeling . . .</i></b>	<b>297</b>
5.3.1.	Voorkomen en behandelen van afvalwater . . . . .	297
5.3.2.	Waterbesparende BBT en concentratieverhoging van polluenten in het afvalwater. . . . .	299
<b>Hoofdstuk 6.</b>	<b>AANBEVELINGEN OP BASIS VAN DE BESTE BESCHIKBARE TECHNIEKEN . . . . .</b>	<b>307</b>
<b>6.1.</b>	<b><i>Inleiding</i></b> . . . . .	<b>307</b>
<b>6.2.</b>	<b><i>Aanbevelingen voor de milieuregelgeving</i></b> . . . . .	<b>307</b>
6.2.1.	BBT in verband met watergebruik en afvalwaterlozing . . . . .	307
6.2.2.	BBT en luchtmissies . . . . .	328
6.2.3.	BBT overige milieuaspecten . . . . .	334
<b>6.3.</b>	<b><i>Aanbevelingen voor ecologiepremie</i></b> . . . . .	<b>334</b>
6.3.1.	Inleiding . . . . .	334
6.3.2.	Toetsing van de milieuvriendelijke technieken voor de oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen aan de criteria voor ecologiepremie. . . . .	337
6.3.3.	Aanbevelingen voor de LTL . . . . .	340
<b>6.4.</b>	<b><i>Innovatieve ontwikkelingen</i></b> . . . . .	<b>341</b>
	<b>BIBLIOGRAFIE</b> . . . . .	<b>343</b>
	<b>LIJST DER AFKORTINGEN</b> . . . . .	<b>347</b>
	<b>BEGRIPPENLIJST</b> . . . . .	<b>349</b>
	<b>BIJLAGEN</b> . . . . .	<b>355</b>
	<b>OVERZICHT VAN DE BIJLAGEN</b> . . . . .	<b>356</b>
<b>Bijlage 1.</b>	<b>MEDEWERKERS BBT-STUDIE</b> . . . . .	<b>357</b>
<b>Bijlage 2.</b>	<b>TECHNISCHE FICHES VAN DE BESCHIKBARE MILIEUVRIENDELIJKE TECHNIEKEN VOOR DE OPPERVLAKTEBEHANDELING VAN METALEN</b> . . . . .	<b>363</b>
<b>Bijlage 3.</b>	<b>FINALE OPMERKINGEN</b> . . . . .	<b>593</b>

---

## SAMENVATTING

Het BBT-kenniscentrum, opgericht in opdracht van de Vlaamse Regering bij Vito, heeft tot taak het inventariseren, verwerken en verspreiden van informatie rond milieuvriendelijke technieken. Tevens moet het centrum de Vlaamse overheid adviseren bij het concreet maken van het begrip Beste Beschikbare Technieken (BBT).

Deze studie heeft tot doel binnen de oppervlaktebehandelende sector technieken op te sporen die de milieu-impact beperken aan een redelijke prijs. Uitgaande van deze geselecteerde BBT worden aan de Vlaamse Overheid voorstellen geformuleerd met betrekking tot milieuvergunningsregelgeving en het aanmoedigen van deze technieken via ecologiepremie.

De studie is een herwerking en uitbreiding van de bestaande BBT-studies 'Elektrolytisch behandelen, chemisch behandelen en ontvetten met oplosmiddelen van metalen' en 'Thermisch verzinken'. Bij de herziening werd de nadruk gelegd op de afvalwaterproblematiek van de sector en het wetgevend kader rond thermische reinigingsinstallaties. De conclusies van de BREF voor oppervlaktebehandeling van metalen en plastics werden hierbij in rekening gebracht.

Verskillende voorbehandelingsprocessen worden besproken, zoals waterig ontvetten, chemisch/fysisch reinigen, ontvetten met oplosmiddelen, beitsen, elektrochemisch polijsten en dergelijke. Het thermisch reinigen in een pyrolyse-oven of een wervelbed wordt ook onder de voorbehandelingen gerangschikt, maar neemt hier een bijzondere positie in.

Onder de natte behandelingenprocessen voor het aanbrengen van deklagen worden technieken verstaan als elektrolytisch en chemisch aanbrengen van deklagen, anodiseren, aanbrengen van conversielagen, maar ook thermisch verzinken en thermische bewerkingen. Verder worden de gemeenschappelijke processtappen en behandelingen besproken, waaronder het spoelen, drogen en verwarmen.

Om de milieu-impact van de sector te beperken worden 183 milieuvriendelijke maatregelen voorgesteld in de studie. Na het toetsen van deze maatregelen aan technische, economische en milieuperformantie criteria werden hieruit 163 technieken weerhouden als BBT. De nadruk van de maatregelen ligt bij het voorkomen van watergebruik en waterverontreiniging. Hiervoor worden tal van maatregelen voorgesteld zoals het regelmatig opvolgen van baden, het verhogen van standtijden, het terugdringen van het gebruik van milieugevaarlijke stoffen zoals cyanides, Cr(VI), EDTA en NTA en ten slotte de zuivering van afvalwaters op een gepaste manier. Bijzondere aandacht wordt besteed aan het voorkomen, beperken en herwinnen van de uitsleep.

De BBT-selectie en de adviesverlening is tot stand gekomen op basis van o.a. een socio-economische sectorstudie, kostprijsberekeningen, een vergelijking met buitenlandse BBT-documenten en bedrijfsbezoeken in nauwe samenwerking met Ecolas en overleg met vertegenwoordigers van de federaties, leveranciers en specialisten uit de administratie. Het formeel overleg gebeurde in een begeleidingscomité.



## ABSTRACT

The Centre for Best Available Techniques (BAT) is founded by the Flemish Government, and is hosted by VITO. The BAT centre collects, evaluates and distributes information on environment-friendly techniques. Moreover, it advises the Flemish authorities on how to translate this information into its environmental policy. Central in this translation is the concept “BAT” (Best Available Techniques). BAT corresponds to the techniques with the best environmental performance that can be introduced at a reasonable cost.

The aim of this study is to identify BAT for the surface treatment of metals and plastics. On the basis of the techniques selected as Best Available Techniques, recommendations are formulated with respect to the environmental permit legislation and the eco-investment support policy.

The study is a review of the existing BAT studies “Electrolytic and chemical treatment and solvent degreasing of metal surfaces” and “Hot dip galvanizing”. Special attention is given to the wastewater issue in this sector and to the legislative approach of the thermal cleaning installations. The conclusions of the BREF Surface Treatment of Metals and Plastics are included.

Different pre-treatment processes are discussed in this study, such as water and solvent degreasing, chemical/physical cleaning, electrolytic polishing, pickling, etc. The thermal cleaning in a pyrolysis furnace or a fluidized bed is also considered as a pre-treatment process.

Wet surface treatment processes discussed in this study are electroplating, anodising, conversion coatings, etc. as well as hot dip galvanizing and thermal treatments. Furthermore generic processes such as rinsing, drying and heating are described separately.

In order to reduce the environmental impact of the sector, 183 environmental friendly techniques are suggested in this study. After evaluation, 163 of them are selected as BAT. Especially the measures that reduce the use and the pollution of water are stressed. These include regular monitoring of the process solutions, increasing the process solution life, using less hazardous substances such as cyanide, Cr(VI), EDTA and NTA and an adequate wastewater treatment. Special attention is paid to the prevention, reduction and reuse of drag-out.

The BAT selection in this study was based on plant visits, a literature survey, a technical and socio-economic study, cost calculations, and discussions with industry experts and authorities, and collaboration with Ecolas. The formal consultation was organised by means of an advisory committee.



## Hoofdstuk 1 INLEIDING

### 1.1. Beste Beschikbare Technieken in Vlaanderen

#### 1.1.1. Definitie

Het begrip “Beste Beschikbare Technieken”, afgekort BBT, wordt in Vlare<sup>1</sup>, artikel 1 29°, gedefinieerd als:

*“het meest doeltreffende en geavanceerde ontwikkelingsstadium van de activiteiten en exploitatiemethoden, waarbij de praktische bruikbaarheid van speciale technieken om in beginsel het uitgangspunt voor de emissiegrenswaarden te vormen is aangetoond, met het doel emissies en effecten op het milieu in zijn geheel te voorkomen of, wanneer dat niet mogelijk blijkt algemeen te beperken;*

- a) *“technieken”*: zowel de toegepaste technieken als de wijze waarop de installatie wordt ontworpen, gebouwd, onderhouden, geëxploiteerd en ontmanteld;
- b) *“beschikbare”*: op zodanige schaal ontwikkeld dat de technieken, kosten en baten in aanmerking genomen, economisch en technisch haalbaar in de industriële context kunnen worden toegepast, onafhankelijk van de vraag of die technieken al dan niet op het grondgebied van het Vlaamse Gewest worden toegepast of geproduceerd, mits ze voor de exploitant op redelijke voorwaarden toegankelijk zijn;
- c) *“beste: het meest doeltreffend voor het bereiken van een hoog algemeen niveau van bescherming van het milieu in zijn geheel.”*

Deze definitie vormt het vertrekpunt om het begrip BBT concreet in te vullen voor oppervlakbehandeling van metalen en kunststoffen in Vlaanderen.

#### 1.1.2. Beste Beschikbare Technieken als begrip in het Vlaamse milieubeleid

##### 1.1.2.1. Achtergrond

Bijna elke menselijke activiteit (vb. woningbouw, industriële activiteit, recreatie, landbouw) beïnvloedt op de één of andere manier het leefmilieu. Vaak is het niet mogelijk in te schatten hoe schadelijk die beïnvloeding is. Vanuit deze onzekerheid wordt geoordeeld dat iedere activiteit met maximale zorg moet uitgevoerd worden om het leefmilieu zo weinig mogelijk te belasten. Dit stemt overeen met het zogenaamde voorzorgsbeginsel.

In haar milieubeleid gericht op het bedrijfsleven heeft de Vlaamse overheid dit voorzorgsbeginsel vertaald naar de vraag om de “Beste Beschikbare Technieken” toe te passen. Deze vraag wordt als zodanig opgenomen in de algemene voorschriften van Vlare<sup>2</sup> (art. 4.1.2.1). Het toepassen van de BBT betekent in de eerste plaats dat iedere exploitant al wat technisch en economisch mogelijk is, moet doen om milieuschade te vermijden. Daarnaast wordt ook de naleving van de vergunningsvoorwaarden geacht overeen te stemmen met de verplichting om de BBT toe te passen.

<sup>1</sup> Vlare I: Besluit van de Vlaamse Regering van 6 februari 1991 houdende vaststelling van het Vlaams Reglement betreffende de milieuvergunning, herhaaldelijk gewijzigd.

<sup>2</sup> Vlare II: Besluit van de Vlaamse Regering houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne van 1 juni 1995, herhaaldelijk gewijzigd.

Ook in de meeste andere geïndustrialiseerde landen kan het BBT-principe worden teruggevonden in de milieuregelgeving, zij het soms met een andere klemtoon. Vergelijkbare begrippen zijn o.a.: BAT (Best Available Techniques), BATNEEC (Best Available Techniques Not Entailing Excessive Costs), de Duitse “Stand der Technik”, het Nederlandse ALARA-principe (As Low as Reasonably Achievable) en “Beste Uitvoerbare Technieken”.

Binnen het Vlaamse milieubeleid wordt het begrip BBT in hoofdzaak gehanteerd als basis voor het vastleggen van milieuvergunningvoorwaarden. Dergelijke voorwaarden die aan inrichtingen in Vlaanderen worden opgelegd steunen op twee pijlers:

- de toepassing van de BBT;
- de resterende milieu-effecten mogen geen afbreuk doen aan de vooropgestelde milieu-kwaliteitsdoelstellingen.

Ook de Europese “IPPC” Richtlijn (96/61/EC), schrijft de lidstaten voor op deze twee pijlers te steunen bij het vastleggen van milieuvergunningvoorwaarden.

### **1.1.2.2. Concretisering van het begrip**

Om concreet inhoud te kunnen geven aan het begrip BBT, dient de algemene definitie van Vlaem I nader verduidelijkt te worden. Het BBT-kenniscentrum hanteert onderstaande invulling van de drie elementen.

“Beste” betekent “beste voor het milieu als geheel”, waarbij het effect van de beschouwde techniek op de verschillende milieucompartimenten (lucht, water, bodem, afval) wordt afgewogen;

“Beschikbare” duidt op het feit dat het hier gaat over iets dat op de markt verkrijgbaar en redelijk in kostprijs is. Het zijn dus technieken die niet meer in een experimenteel stadium zijn, maar effectief hun waarde in de bedrijfspraktijk bewezen hebben. De kostprijs wordt redelijk geacht indien deze haalbaar is voor een “gemiddeld” bedrijf uit de beschouwde sector én niet buiten verhouding is tegenover het behaalde milieuresultaat;

“Technieken” zijn technologieën én organisatorische maatregelen. Ze hebben zowel te maken met procesaanpassingen, het gebruik van minder vervuilende grondstoffen, end-of-pipe maatregelen, als met goede bedrijfspraktijken.

Het is hierbij duidelijk dat wat voor het ene bedrijf een BBT is dat niet voor een ander hoeft te zijn. Toch heeft de ervaring in Vlaanderen en in andere regio’s/landen aangetoond dat het mogelijk is algemene BBT-lijnen te trekken voor groepen van bedrijven die dezelfde processen gebruiken en/of gelijkaardige producten maken.

Dergelijke sectorale of bedrijfstak-BBT maken het voor de overheid mogelijk *sectorale vergunningvoorwaarden* vast te leggen. Hierbij zal de overheid doorgaans niet de BBT zelf opleggen, maar wel de milieuprestaties die met BBT haalbaar zijn als norm beschouwen.

Het concretiseren van BBT voor sectoren vormt tevens een nuttig referentiepunt bij het toekennen van steun bij milieuvriendelijke investeringen door de Vlaamse overheid. De regeling ecologiepremie bepaalt dat bedrijven die milieu-inspanningen leveren die verdergaan dan de wettelijke vereisten, kunnen genieten van een investeringssubsidie.

### **1.1.3. Het Vlaams kenniscentrum voor Beste Beschikbare Technieken**

Om de overheid te helpen bij het verzamelen en verspreiden van informatie over BBT en om haar te adviseren in verband met het BBT-gerelateerde vergunningbeleid, heeft Vito (Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek) op vraag van de Vlaamse overheid een



Kenniscentrum voor Beste Beschikbare Technieken uitgebouwd. Dit BBT-kenniscentrum inventariseert informatie rond beschikbare milieuvriendelijke technieken, selecteert daaruit de beste beschikbare technieken en vertaalt deze naar vergunningsvoorwaarden en ecologiepremie. De resultaten worden op een actieve wijze verspreid, zowel naar de overheid als naar het bedrijfsleven, onder meer via sectorrapporten, informatiesessies en het internet (<http://www.emis.vito.be>).

Het BBT-kenniscentrum wordt gefinancierd door het Vlaams gewest en begeleid door een *stuurgroep* met vertegenwoordigers van de Vlaamse overheid (kabinet Leefmilieu, kabinet Energie, AMINAL, ANRE, AWI, IWT, OVAM, VMM en VLM).

## **1.2. De BBT-studie “Oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen”**

### **1.2.1. Doelstellingen van de studie**

Het doel is de BBT-studies ‘Elektrolytisch behandelen, chemisch behandelen en ontvetten met oplosmiddelen van metalen’ en ‘Thermisch verzinken’ te herwerken en uit te breiden naar oppervlaktebehandelingen van metalen en kunststoffen.

Informatie uit de voorgaande versie van de studies thermisch verzinken en oppervlaktebehandeling zijn hierbij overgenomen, mits toetsing of de gegevens nog van toepassing zijn en de mate van implementatie van de BBT technieken. Bij de herziening van deze studie werden tevens de conclusies uit de afgewerkte BREF voor oppervlaktebehandeling van metalen en plastics in rekening gebracht worden.

Bij de herziening is de nadruk gelegd op volgende aandachtspunten:

- Afvalwater: de BBT-studie voor de metaalbewerkende nijverheid kwam tot de vaststelling dat de problematiek rond afvalwater binnen deze sector voornamelijk een gevolg is van de voorafgaande reinigings-, galvano- en/of beitsprocessen. Daarom wordt in de huidige studie nagegaan in welke mate andere waterzuiveringstechnieken worden ingezet dan in de eerste versie geïnventariseerd of in welke mate de efficiëntie van deze technieken is verbeterd. Hierbij wordt bijzondere aandacht besteed aan de toetsing van de sectorale normen voor lozing op oppervlaktewater (bijlage 5.3.2.55° van Vlarem II) aan wat thans (2007) met de beschikbare waterzuiveringstechnieken haalbaar is binnen de sector van de oppervlaktebehandelingen en de conclusies hieromtrent uit de BREF ‘surface treatment of metals and plastic’.
- Thermische reinigingstechnieken: er bestaat onduidelijkheid omtrent het wetgevend kader voor thermische reinigingsinstallaties, zoals ook reeds aangegeven in de BBT studie voor de metaalbewerkende nijverheid. Dit thema kon echter niet volledig worden uitgewerkt in het toenmalige kader daar enkel metalen substraten werden besproken. Deze problematiek wordt in de huidige studie verder uitgewerkt.

### **1.2.2. Inhoud van de studie**

Vertrekpunt van het onderzoek naar de Beste Beschikbare Technieken is een socio-economische doorlichting (hoofdstuk 2) van de sectoren waarin processen voor de oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen in hoofdzaak worden toegepast. Dit laat ons toe de economische

gezondheid en de draagkracht van de sector in te schatten, wat van belang is bij het beoordelen van de haalbaarheid van de voorgestelde maatregelen.

In het derde hoofdstuk wordt de procesvoering in detail beschreven en wordt per processtap nagegaan welke milieu-effecten optreden.

Op basis van de voorgaande studies, de BREF voor oppervlaktebehandeling van metalen en plastics, een literatuurstudie, aangevuld met gegevens van leveranciers en bedrijfsbezoeken, wordt in hoofdstuk vier een inventaris opgesteld van milieuvriendelijke technieken voor oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen. Vervolgens, in hoofdstuk vijf, vindt voor elk van deze technieken een evaluatie plaats, niet alleen van het globaal milieurendement, maar ook van de technische en economische haalbaarheid. Deze grondige afweging laat ons toe de Beste Beschikbare Technieken te selecteren.

De BBT zijn op hun beurt de basis voor een aantal suggesties om de bestaande milieuregeling te evalueren, te concretiseren en aan te vullen (hoofdstuk 6). Tevens wordt onderzocht welke technieken in aanmerking komen voor investeringssteun in het kader de ecologiepremie. Tenslotte worden enkele innovatieve ontwikkelingen binnen de sector aangegeven.

### **1.2.3. Begeleiding en werkwijze**

In het kader van deze BBT-studie heeft het studiebureau Ecolas in opdracht van Vito een uitgebreide voorbereidende studie uitgevoerd. Deze omvatte het verzamelen van praktijkinformatie over de oppervlaktebehandelende bedrijven, de socio-economische studie, het beschrijven van de toegepaste processen, het beschrijven van de milieuvriendelijke processen en assistentie bij het evalueren van de BBT.

Voor de wetenschappelijke begeleiding van de studie werd een begeleidingscomité samengesteld met vertegenwoordigers van industrie en overheid. Dit comité kwam 6 keer bijeen om de studie inhoudelijk te sturen (10 februari 2006, 26 juni 2006, 2 oktober 2006, 24 november 2006, 25 juni 2007, 26 november 2007). De namen van de leden van dit comité en van de externe deskundigen die aan deze studie hebben meegewerkt, zijn opgenomen in bijlage 1. Het BBT-kenniscentrum heeft voor zover mogelijk rekening gehouden met de opmerkingen van het begeleidingscomité. Dit rapport is evenwel geen compromistekst maar komt overeen met wat het BBT-kenniscentrum op dit moment als de stand der techniek en de daaraan gekoppelde meest aangewezen aanbevelingen beschouwt.

**Hoofdstuk 2****SOCIO-ECONOMISCHE EN MILIEU-  
JURIDISCHE SITUERING VAN DE SECTOR**

*In dit hoofdstuk wordt de sectoren die oppervlaktebehandeling toepassen, gesitueerd en doorgelicht, zowel socio-economisch als milieu-juridisch.*

*Vooreerst wordt getracht de bedrijfsgroepen die oppervlaktebehandeling toepassen te omschrijven en het onderwerp van studie zo precies mogelijk af te bakenen. Daarna wordt een soort barometerstand van de sector bepaald, enerzijds aan de hand van een aantal socio-economische kenmerken en anderzijds door middel van een inschatting van de draagkracht van de bedrijfstak. In het laatste deel van dit hoofdstuk wordt dieper ingegaan op de belangrijkste milieu-juridische aspecten voor oppervlaktebehandeling.*

**2.1. Omschrijving en afbakening van de bedrijfstak****2.1.1. Afbakening van de sector**

Het voorwerp van deze studie betreft “oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen”. In tegenstelling tot het merendeel van de BBT-studies gaat het in deze BBT-studie om een bewerking / activiteit en niet om een “sector” in de strikte zin van het woord. Men spreekt dan van een “horizontale” sectorstudie.

Als sector (of eventueel subsector) wordt doorgaans en ook in deze tekst bedoeld: een groep bedrijven die een min of meer vergelijkbaar product of dienst leveren en hiervoor min of meer vergelijkbare technologieën inzetten. Oppervlaktebehandeling is dus geen “sector”, maar een groep bewerkingen, die in een groot aantal sectoren toegepast wordt. Een aantal bedrijven leveren enkel deze bewerkingen. Daarnaast worden deze bewerkingen in een groot aantal gevallen en uitvoeringsvormen geïntegreerd in productieprocessen waaruit een enorme variatie aan producten ontstaan. Dit maakt de afbakening van het voorwerp van deze studie moeilijker.

Tabel 2.1 is een afbakening op basis van de eenheidsbewerkingen die worden toegepast bij oppervlaktebehandeling en bij metaalbewerking. Zoals gezegd worden deze bewerkingen in veel bedrijven gecombineerd met andere bewerkingen. Deze worden echter in de voorliggende BBT-studie niet besproken. In Tabel 2.1 wordt wel telkens vermeld welke BBT-studie of in sommige gevallen welke Europese BREF (BBT-Referentie document) deze technieken wel behandelt.

De afbakening van de sectoren waarin oppervlaktebehandeling wordt toegepast gebeurt aan de hand van de NACE-BEL code. Het hoofdkenmerk van de NACE-BEL code is de aangeboden dienst of het geproduceerde eindproduct. Het beperken van oppervlaktebehandeling tot NACE-BEL code 28.51 “Oppervlaktebehandeling en bekleding van metaal” levert een veel te beperkte afbakening op en zou enkel die bedrijven in kaart brengen die oppervlaktebehandeling als loon- of servicebedrijf toepassen.

**Tabel 2.1:** Indeling van meest voorkomende bewerkingen en/of processen (SAMSOM, 1997)

Hoofdactiviteit	Bewerkingen en processen	Behandeld in:
Bereiding van metalen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- gieten</li> </ul>	BBT-studie "Gieterijen"
Spanloze bewerkingen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- smeden, warmpersen en walsen;</li> <li>- extruderen;</li> <li>- staaf- en draadtrekken;</li> <li>- dieptrekken;</li> <li>- buigen, zetten, kanten, felsen en kralen;</li> <li>- forceren en vloedraaien;</li> <li>- knippen, uithoeken, ponsen of stansen en nibbelen;</li> <li>- persen;</li> <li>- explosievormen.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- BBT-studie "Metaalbewerkende nijverheid"</li> <li>- Europese BBT-studie (BREF) "BAT for ferrous metals processing"</li> </ul>
Verspanende bewerkingen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- zagen;</li> <li>- schaven, steken en brootsen;</li> <li>- freezen;</li> <li>- draaien;</li> <li>- kotteren;</li> <li>- boren en tappen;</li> <li>- slijpen en schuren;</li> <li>- vonkverspanen;</li> <li>- fysische en chemische bewerkingen, zoals: <ul style="list-style-type: none"> <li>• snijbranden en gutsen;</li> <li>• plasma-, laser- en waterstraalsnijden.</li> </ul> </li> </ul>	BBT-studie "Metaalbewerkende nijverheid"
Verbindingstechnieken	<ul style="list-style-type: none"> <li>- lassen;</li> <li>- snijden;</li> <li>- krimpen;</li> <li>- overige niet-losneembare verbindingstechnieken, zoals: <ul style="list-style-type: none"> <li>• lijmen;</li> <li>• kitten.</li> </ul> </li> </ul>	BBT-studie "Metaalbewerkende nijverheid"
Oppervlaktebehandelingen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ontvetten en reinigen;</li> <li>- beitsen, etsen en passiveren;</li> <li>- aanbrengen van conversielagen, zoals: <ul style="list-style-type: none"> <li>• anodiseren;</li> <li>• fosfateren;</li> <li>• chromateren;</li> <li>• chemisch zwarten;</li> </ul> </li> <li>- aanbrengen van deklagen door/zoals: <ul style="list-style-type: none"> <li>• galvano-behandelen;</li> <li>• dompelen in thermische metaalbaden;</li> <li>• chemisch vernikkelen en verkoperen;</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- BBT-studie "oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen"</li> <li>- Europese BBT-studie (BREF) "BAT for surface treatment of metals"</li> <li>- Europese BBT-studie (BREF) "BAT for ferrous metals processing"</li> </ul>

Hoofdactiviteit	Bewerkingen en processen	Behandeld in:
Oppervlaktebehandelingen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- stralen;</li> <li>- polijsten, leppen, honen, superfijnen en borstelen;</li> <li>- metaalspuiten;</li> <li>- vacuümdeposities (PVD);</li> <li>- emailleren;</li> <li>- verf en lak;</li> <li>- drogen;</li> <li>- ontlakken.</li> </ul>	BBT-studie " <i>Metaalbewerkende nijverheid</i> "
Nevenactiviteiten	<ul style="list-style-type: none"> <li>- montage- en constructiewerk;</li> <li>- isoleren.</li> </ul>	Geen BBT-studie

De afbakening van relevante NACE-BEL codes wordt dus uitgebreid naar alle sectoren die producten produceren waarbij in belangrijke mate gebruik wordt gemaakt van oppervlaktebehandeling van metaal of kunststof. Deze afbakening is dus in de praktijk te ruim; er vallen ook bedrijven onder die enkel metaalbewerking of kunststofbewerking toepassen en die hetzij de oppervlaktebehandeling uitbesteden hetzij geen enkele oppervlaktebehandeling toepassen bij de vervaardiging van hun producten.

De afbakening van de weerhouden NACE-BEL codes is grotendeels overgenomen van de indeling in de sectorstudie "Evaluatie van het reductiepotentieel voor VOS-emissies naar het compartiment lucht en de problematiek van de implementatie van de Europese richtlijn 99/13/EG in de sector van de metaalontvetting en de oppervlaktereiniging in Vlaanderen" (Ecolas, 2002a). Voor meer informatie omtrent de motivatie voor indeling wordt dan ook naar deze studie verwezen. Deze studie gaat, net als deze BBT-studie, uit van een brede afbakening van oppervlaktebehandeling.

Bij de afbakening van deze "horizontale sectorstudie" zijn volgende grenzen getrokken:

- De sectoren ferro- en non-ferro-metallurgie worden uitgesloten. In deze sectoren worden weliswaar ook bepaalde oppervlaktebehandelingen toegepast zoals beitsen en reinigen, maar door de schaalgrootte en door de specifieke technologie worden deze oppervlaktebehandelingen beter specifiek binnen deze sectoren onderzocht. Deze afbakening is ook gemaakt in de Europese BBT-studies (BREF Ferrous metals processing, 2001; BREF Surface treatment metals, 2005; BREF Non-ferrous metals processes, 2001). De NACE-BEL codes 27.1 (vervaardiging van ijzer en staal), 27.4 (productie van non-ferro metalen) zijn dus uitgesloten.
- Discontinu thermisch verzinken is zowat de enige oppervlaktebehandeling die gebeurt in een afzonderlijke en duidelijk afgebakende subsector. Ze vormt een onderdeel van NACE-code 28.51 maar wordt in dit hoofdstuk toch zichtbaar gemaakt als een aparte subsector. Het discontinu thermisch verzinken omvat ook de semi-geautomatiseerde installaties bv. buisverzinken. Ze omvat niet het continu verzinken van draad op plaat; hiervoor wordt verwezen naar de Europese BREF Ferrous Metals Processing, 2001.
- NACE-BEL code 27.5 (gieten van metalen) is eveneens weggelaten; deze bedrijven vormen het voorwerp van een afzonderlijke BBT-studie (BBT Gieterijen, 2000).
- In tegenstelling tot de BBT-studie metaalverwerkende nijverheid worden de subsectoren met NACE-BEL 29 tem. 35 dus wel opgenomen in deze BBT-studie (met uitzondering van 34.1 Vervaardiging en assemblage van auto's). Ze weg laten zou een zware onderschatting zijn van de economische parameters, ze meenemen resulteert in een overschatting.

Op basis van de NACE-BEL-indeling wordt volgende sectorafbakening weerhouden:

*Tabel 2.2: Afbakening volgens NACE-BEL*

<b>NACE</b>	<b>OMSCHRIJVING</b>
27	vervaardiging van metalen in primaire vorm
27.2	vervaardiging van buizen
27.3	overige eerste verwerking van ijzer en staal
28	vervaardiging van producten van metaal
28.1	vervaardiging van metalen constructiewerken voor de bouw
28.2	vervaardiging van tanks, reservoirs en bergingsmiddelen, van metaal; vervaardiging van radiatoren en ketels voor centrale verwarming
28.3	vervaardiging van stoomketels
28.4	smeden, persen, stampen en profielwalsen van metaal, poedermetallurgie
28.5	oppervlaktebehandeling en bekleding van metaal, algemene metaalbewerking
28.6	vervaardiging van scharen, messen, bestekken, gereedschap en ijzerwaren
28.7	vervaardiging van overige producten van metaal
29	vervaardiging van machines, apparaten en werktuigen, n.e.g.
29.1	vervaardiging van machines voor de productie en toepassing van mechanische energie, exclusief motoren voor luchtvaartuigen, motorvoertuigen en bromfietsen
29.2	vervaardiging van overige machines voor algemeen gebruik
29.3	vervaardiging van machines voor de landbouw en de bosbouw
29.4	vervaardiging van gereedschapswerktuigen
29.5	vervaardiging van overige machines voor specifieke doeleinden
29.6	vervaardiging van wapens en munitie
29.7	vervaardiging van huishoudapparaten
30	vervaardiging van kantoormachines en computers
31	vervaardiging van elektrische machines en apparaten n.e.g.
31.1	vervaardiging van elektromotoren en van elektrische generatoren en transformatoren
31.2	vervaardiging van schakel- en verdeelinrichtingen
31.3	vervaardiging van geïsoleerde kabels en draad
31.4	vervaardiging van accumulatoren en elektrische batterijen
31.5	vervaardiging van elektrische lampen en verlichtingsapparaten
31.6	vervaardiging van overige elektrische benodigdheden
32	vervaardiging van audio-, video- en telecommunicatieapparatuur
32.1	vervaardiging van elektronische onderdelen
32.2	vervaardiging van zendapparatuur voor televisie en radio en van apparatuur voor lijntelefonie en voor lijntelegrafie
32.3	vervaardiging van audio- en videoapparatuur
34	vervaardiging en assemblage van auto's, aanhangwagens en opleggers
34.2	vervaardiging van carrosserieën; vervaardiging van aanhangwagens, caravans en opleggers
34.3	vervaardiging van onderdelen en accessoires voor auto's en motoren daarvan
35	vervaardiging van overige transportmiddelen
35.1	scheepsbouw en -reparatie
35.2	vervaardiging van rollend materieel voor spoor- en tramwegen
35.3	vervaardiging van lucht/ruimtevaartuigen
35.4	vervaardiging van (motor)rijwielen
35.5	Vervaardiging van overige transportmiddelen, n.e.g.

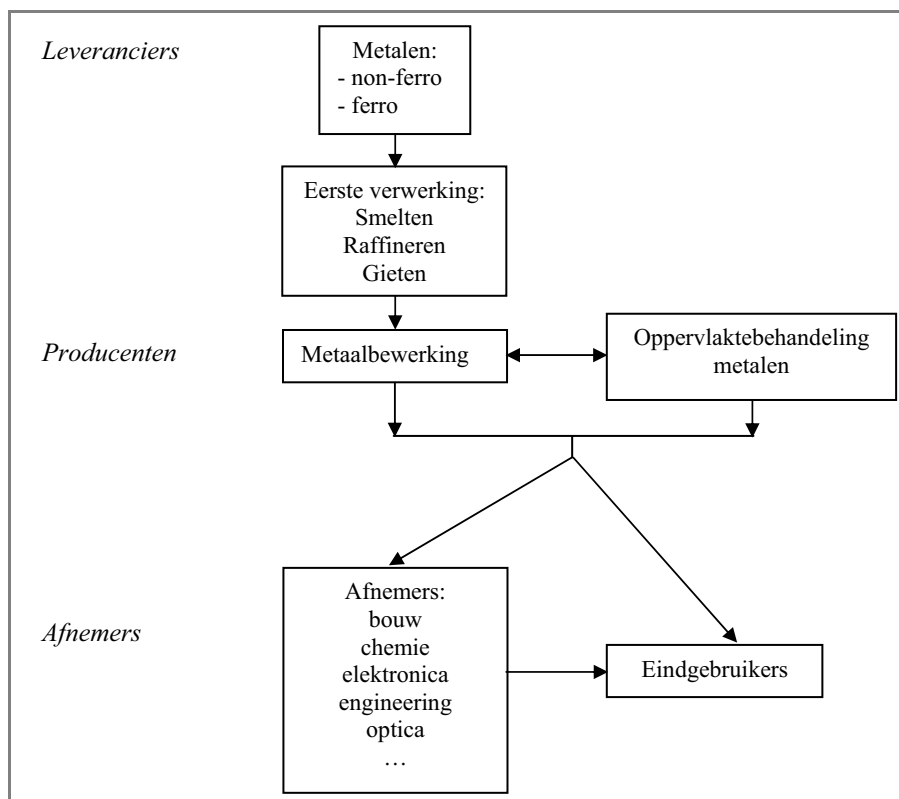
### 2.1.2. De bedrijfskolom

In figuur 2.1 wordt de bedrijfskolom van de metaalbewerkende nijverheid schematisch voorgesteld.

#### Leveranciers

De voornaamste leveranciers van de metaalbewerkende bedrijven zijn de metaalproducenten. De grondstoffen aan het begin van de keten (ferro en non-ferro) zijn afkomstig van primaire en secundaire bronnen. Primaire grondstoffen worden gewonnen uit ertsen; residuen van industriële activiteiten en van consumenten vormen de secundaire input.

In de eerste verwerking worden de grondstoffen verder verwerkt. In de ferro- en non-ferro-nijverheid worden ruwmetalen geproduceerd onder de vorm van ingots, staven e.d., en metallische halffabricaten zoals draad, staven, buizen, profielen e.d.



**Figuur 2.1:** De bedrijfskolom van de metaalbewerkende nijverheid

#### Producenten

De metaalbewerkende bedrijven verwerken deze input tot metaal- en elektrotechnische producten. De processen die hierbij gebruikt worden, zijn in detail beschreven in de BBT-studie Metaalbewerking.

Deze producten ondergaan doorgaans een beperkte of een uitgebreide oppervlaktebehandeling. De processen die hiervoor gebruikt worden, zijn beschreven in hoofdstuk 3 van deze studie.

De verschillende bewerkingen metaalbewerking, oppervlaktebehandeling en gebruik in of omvorming tot een product bestemd voor de eindgebruiker, kunnen al dan niet gescheiden gebeuren in aparte bedrijven of geïntegreerd binnen één bedrijf.

Volgende situaties komen het meest voor:

- loonbedrijf: oppervlaktebehandeling in een afzonderlijk bedrijf;
- metaalbewerking en oppervlaktebehandeling gebeuren in één bedrijf;
- geïntegreerd bedrijf: de volledige productie metaalbewerking – oppervlaktebehandeling en gebruik in of verdere omvorming tot een product bestemd voor de eindgebruiker, gebeuren binnen één bedrijf.

### Afnemers

Gegeven de variëteit aan producten zijn ook de klanten erg divers. De afzetmarkten situeren zich bij zowat alle actoren van de economie (industrie, consumenten, landbouw, ...).

## **2.2. Socio-economische kenmerken van de sector**

In deze paragraaf wordt de toestand van de sector geschetst aan de hand van enkele socio-economische indicatoren. Deze geven een algemeen beeld van de structuur van de sector en vormen de basis om in de volgende paragraaf de gezondheid van de sector in te schatten.

### **2.2.1. Aantal en omvang van de bedrijven**

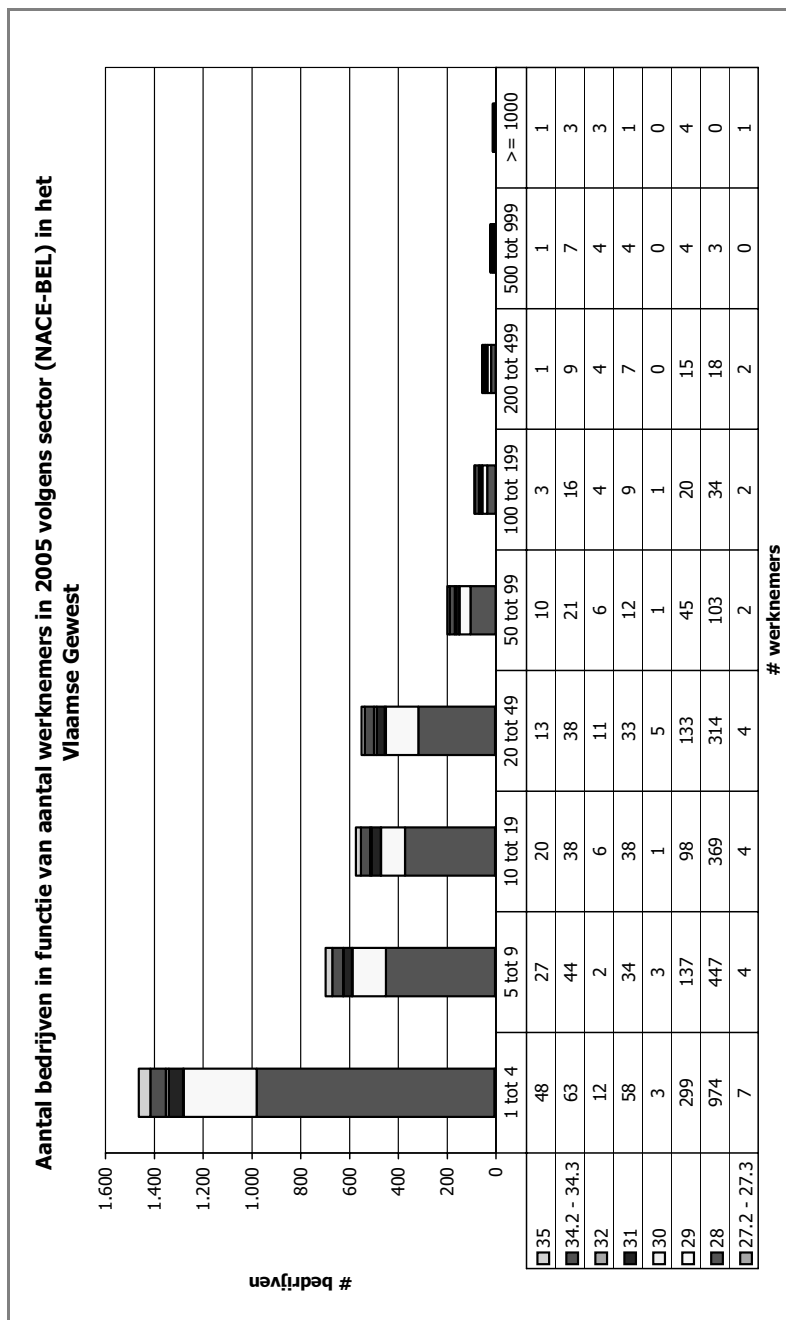
Over alle beschouwde sectoren heen waren er 3668 bedrijven actief in Vlaanderen in het eerste kwartaal van 2005. Het overgrote deel van die bedrijven bevinden zich in de sector van de metaalproducten (62%) en de sector van de machinebouw (21%).

In onderstaande tabel wordt per subsector een overzicht gegeven van het aantal actieve bedrijven onderverdeeld naar omvang in functie van het aantal arbeiders. Daaruit kan afgeleid worden dat 90% van de bedrijven KMO's zijn met minder dan 50 werknemers, 40% van de bedrijven hebben zelfs minder dan 5 werknemers.

9% van de bedrijven hebben tussen de 50 en de 500 werknemers. Er zijn 36 bedrijven met 500 werknemers of meer.

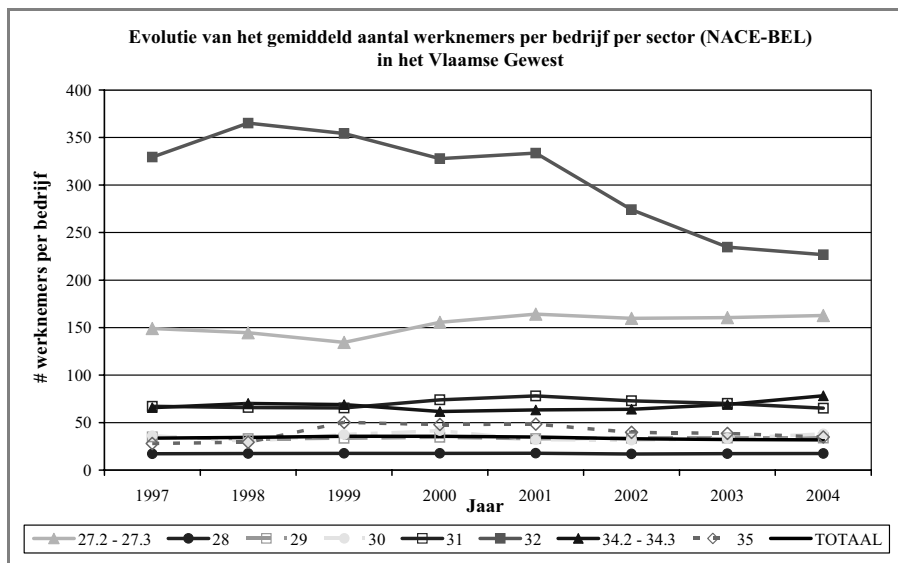
De subsector thermisch verzinken bestond in 2005/2006 uit 17 bedrijven. Op nationaal vlak situeert deze subsector zich hoofdzakelijk in Vlaanderen.





**Figuur 2.2:** Aantal bedrijven per NACE-BEL sector, onderverdeeld naar bedrijfsgrootte (op basis van # werknemers) voor het jaar 2005 (1e trimester) in het Vlaamse Gewest (Bron: RSZ)

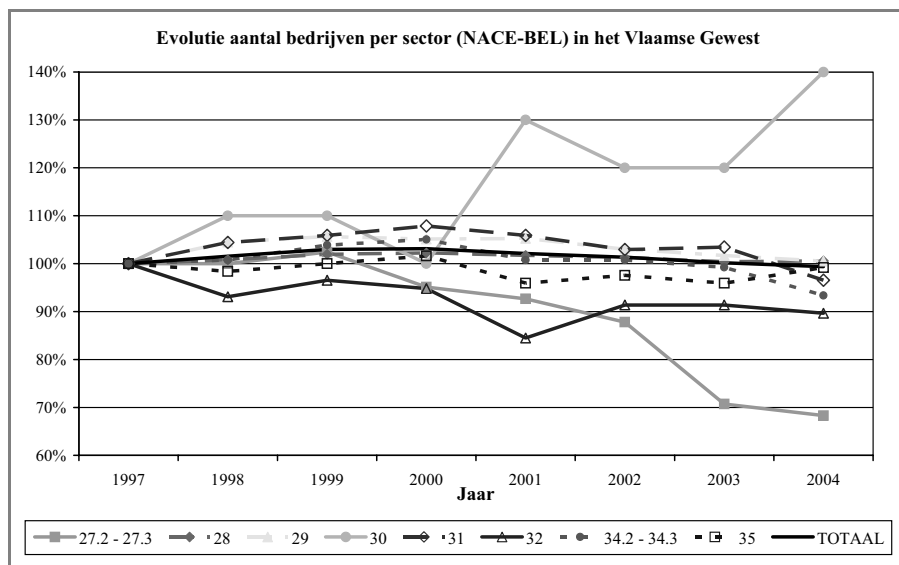
In onderstaande figuur 2.3 wordt de evolutie weergegeven van het gemiddeld aantal werknemers per bedrijf per sector. Over alle sectoren heen waren er in 1997 gemiddeld 34 werknemers per bedrijf, dit getal steeg tot 36 in het jaar 2000 en daalde vanaf dan tot 32 in het jaar 2004. Er zijn twee subsectoren waar het gemiddeld aantal werknemers per bedrijf beduidend hoger ligt. In de sector van de metallurgie, excl. ferro en non-ferro (NACE-BEL 27.2 en 27.3) waren er in 2004 gemiddeld 163 werknemers per bedrijf. In de sector van de vervaardiging van audio-, video- en telecom-apparatuur (NACE-BEL 32) waren er in 2004 gemiddeld 227 werknemers per bedrijf, in 1997 waren er dit nog 329.



**Figuur 2.3:** Evolutie van het gemiddeld aantal werknemers per bedrijf per NACE-BEL sector voor de periode 1997-2004 in het Vlaamse Gewest (Bron: RSZ)

De evolutie van het aantal bedrijven per subsector wordt weergegeven in de onderstaande figuur 2.4 (aantal bedrijven in 1997 = 100%). Voor de belangrijkste sectoren (metaalproducten en machinebouw) is er een lichte stijging van het aantal bedrijven tussen 1997 en 2000 (respectievelijk 2% en 5%), voor beide sectoren is er vanaf 2001 een daling waar te nemen zodat in 2004 het aantal bedrijven ongeveer gelijk is aan het aantal bedrijven in 1997. Voor twee minder grote sectoren is er een significante evolutie waar te nemen tussen 1997 en 2004, een stijging van 40% voor de sector van vervaardiging van kantoormachines en computers (NACE-BEL 30), een daling van 32% voor de sector van de metallurgie, excl. ferro en non-ferro (NACE-BEL 27.2 en 27.3).

Sinds 1998 zijn in het aantal Vlaamse bedrijven in de subsector discontinu thermisch verzinken met 2 toegevoegd tot 17 nu (+13%).



**Figuur 2.4:** Evolutie aantal bedrijven per NACE-BEL sector voor de periode 1997-2004 in het Vlaamse Gewest (Bron: RSZ)

### 2.2.2. De tewerkstelling

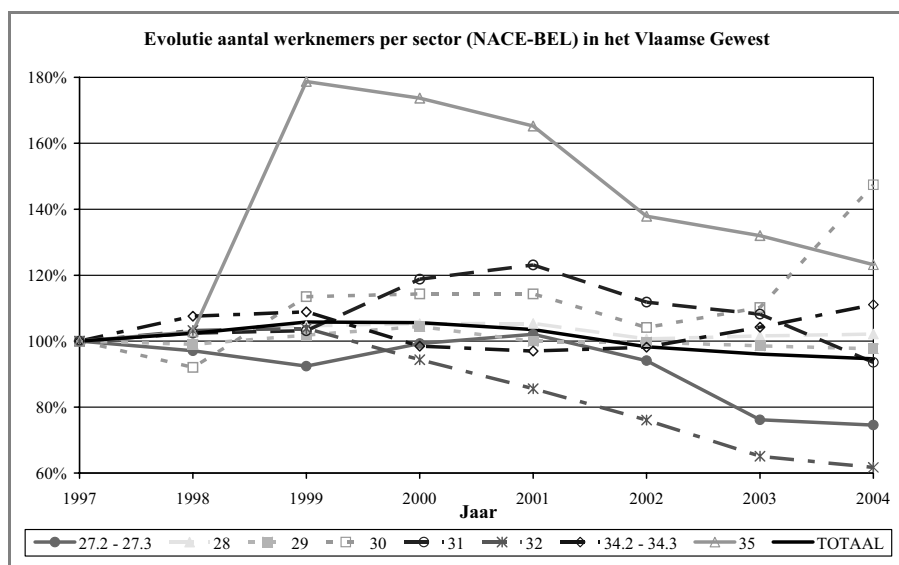
Tabel 2.3 geeft het aantal werknemers per subsector weer opgesplitst naar man-vrouw, arbeider-bediende voor het laatste kwartaal van 2004. Over alle sectoren heen worden meer dan 118.000 mensen tewerkgesteld. De grootste sectoren op het gebied van tewerkstelling zijn de sector van de metaalproducten (34%) en de sector van de machinebouw (22%).

De tewerkstelling heeft een uitgesproken mannelijk karakter: 83% van de werknemers zijn mannelijk, waarvan 71% arbeider. Van de vrouwelijke werknemers zijn er 57% arbeider.

**Tabel 2.3:** Aantal werknemers per NACE-BEL sector; onderverdeeld naar arbeider/bediende en man/vrouw in 2004 in het Vlaamse Gewest (Bron: RSZ)

Sector (NACE-BEL)	Man – Arbeider	Vrouw – Arbeider	Man – Bediende	Vrouw – Bediende	Totaal
27.2-27.3	3.134	101	1.019	304	4.558
28	28.762	2.492	6.033	2.429	39.716
29	16.028	899	6.710	2.165	25.802
30	40	143	259	93	535
31	5.242	2.931	3.447	1.143	12.763
32	2.042	1.999	6.220	1.527	11.788
34.2-34.3	12.522	2.690	2.749	821	18.782
35	2.002	146	1.825	281	4.254
<b>Totaal</b>	<b>69.772</b>	<b>11.401</b>	<b>28.262</b>	<b>8.763</b>	<b>118.198</b>

Figuur 2.5 geeft de evolutie weer van het aantal werknemers per sector. Tussen 1997 en 2000 was er een lichte stijging van het aantal werknemers (+6%), vanaf 2001 was er een daling zodat het aantal werknemers in 2004 uiteindelijk 95% bedroeg van het aantal werknemers in 1997. Voor de sector van de metallurgie, excl. ferro en non-ferro (NACE-BEL 27.2 en 27.3) en de sector van de vervaardiging van audio-, video- en telecom-apparatuur (NACE-BEL 32) was er een significante daling van het aantal werknemers sinds 1997, respectievelijk -25% en -38%. Voor de sector van de vervaardiging van overige transportmiddelen (NACE-BEL 35) en de sector van de vervaardiging van kantoormachines en apparaten (NACE-BEL 30) was er een significante stijging van het aantal werknemers sinds 1997, respectievelijk +23% en +47%. Voor de sector van de vervaardiging van overige transportmiddelen (NACE-BEL 35) was er tussen 1997 en 1999 een stijging van 79%, vanaf 2000 was er dan opnieuw een dalende trend.



**Figuur 2.5:** Evolutie van het aantal werknemers per NACE-BEL sector voor de periode 1997-2004 in het Vlaamse Gewest (Bron: NIS)

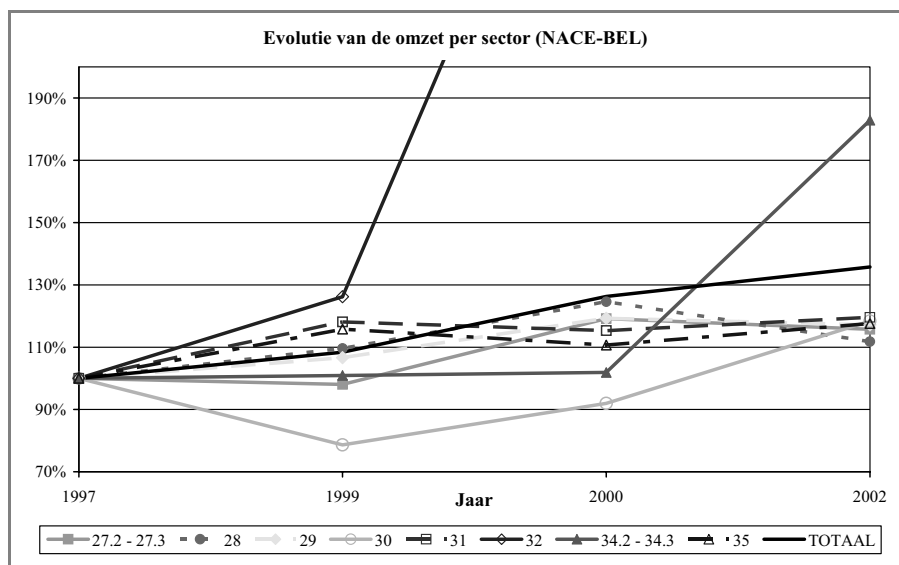
### 2.2.3. Evolutie van de omzet

Tabel 2.4 geeft per sector de omzet weer voor het jaar 2002. De omzet bedraagt over alle sectoren heen bijna 24 miljard euro. De grootste sectoren qua omzet zijn de sector van de metaalproducten (27%) en de sector van de machinebouw (26%).

**Tabel 2.4:** Omzet per sector (NACE-BEL) voor het jaar 2002 (Miljoen euro)

Sector (NACE-BEL)	2002	
27.2-27.3	1.455	6%
28	6.443	27%
29	6.106	26%
30	238	1%
31	2.705	11%
32	3.089	13%
34.2-34.3	3.441	14%
35	261	1%
<b>Totaal</b>	<b>23.738</b>	<b>100%</b>

Onderstaande figuur 2.6 geeft de evolutie weer van de omzet tussen 1997 en 2002 voor de verschillende sectoren. Voor alle sectoren is er tussen 1997 en 2002 een stijging van de omzet met 36%. Voor de meeste (en de grootste) sectoren ligt de stijging rond de 20%. Er zijn twee grote uitschieters. Voor de sector van de vervaardiging van audio-, video- en telecom-apparatuur (NACE-BEL 32) was er een stijging van de omzet met een factor 4,5. Voor de sector vervaardiging van carrosserieën, aanhangwagens, onderdelen en accessoires van motorvoertuigen (NACE-BEL 34.2 en 34.3) was er een stijging met een factor 1,8.

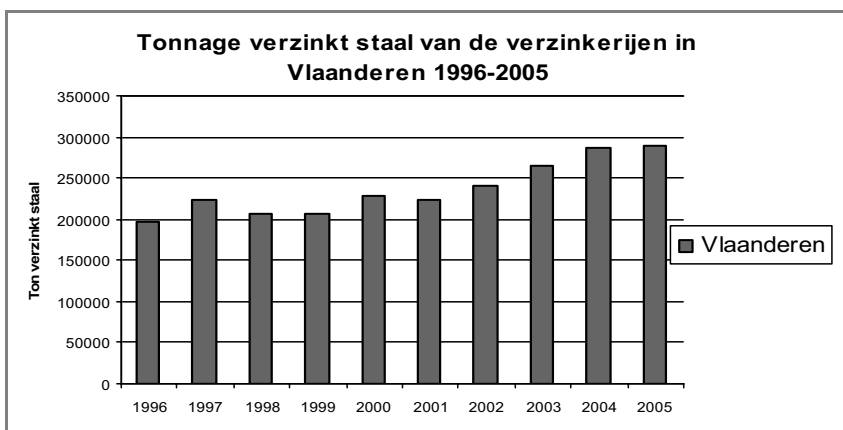


**Figuur 2.6:** Evolutie van de omzet per NACE-BEL sector voor de periode 1997-2002 in het Vlaamse Gewest (Bron: NIS<sup>3</sup>)

<sup>3</sup> Voor de jaren 1998 en 2001 waren er voor bepaalde sectoren geen gegevens beschikbaar. Deze jaren zijn op de figuur weggelaten om geen vertekening te geven van de globale evolutie. Voor de sector met NACE-BEL 32 bedraagt het percentage in 2002 450%. De figuur is herschaald om alles leesbaar te houden.

De omzetevolutie van de subsector discontinu thermisch verzinken wordt niet in financiële termen gegeven. Deze financiële cijfers reflecteren immers vooral de sterk fluctuerende zinkprijs (verdubbeling in 2005 t.o.v. gemiddelde van 1998-2004), de wijziging van de energieprijzen en de invloed van de concurrentie op de verkoopprijzen, en zouden dus een zeer vertekend beeld geven van de evolutie van de bedrijvigheid in de sector.

Belangrijker is de tonnage verzinkt staal waarvan de productie sinds 1998 fors is gestegen (zie figuur 2.7). Deze stijging is grotendeels het gevolg van de oprichting en geleidelijke productietoename van nieuwe, in meer of mindere mate geautomatiseerde verzinkingsinstallaties, elk toegespitst op één producttype. Dankzij hun vergevorderde automatiseringsgraad kunnen deze installaties grote tonnages produceren hetgeen hen in staat stelt de eenheidsprijs van hun producttype te drukken. Deze bedrijven zijn daarom hoofdzakelijk exportgericht.



**Figuur 7:** Evolutie van de activiteitsgraad van discontinu thermisch verzinken in Vlaanderen  
(Bron: Progalva)

#### 2.2.4. Evolutie van de investeringen

In onderstaande tabel wordt per sector de investeringen weergegeven voor het jaar 2002. De investeringen bedragen over alle sectoren heen 826 miljoen euro. De grootste sectoren qua omzet zijn de sector van de metaalproducten (35%) en de sector van de machinebouw (17%) en de sector vervaardiging van carrosserieën, aanhangwagens, onderdelen en accessoires van motorvoertuigen (19%).

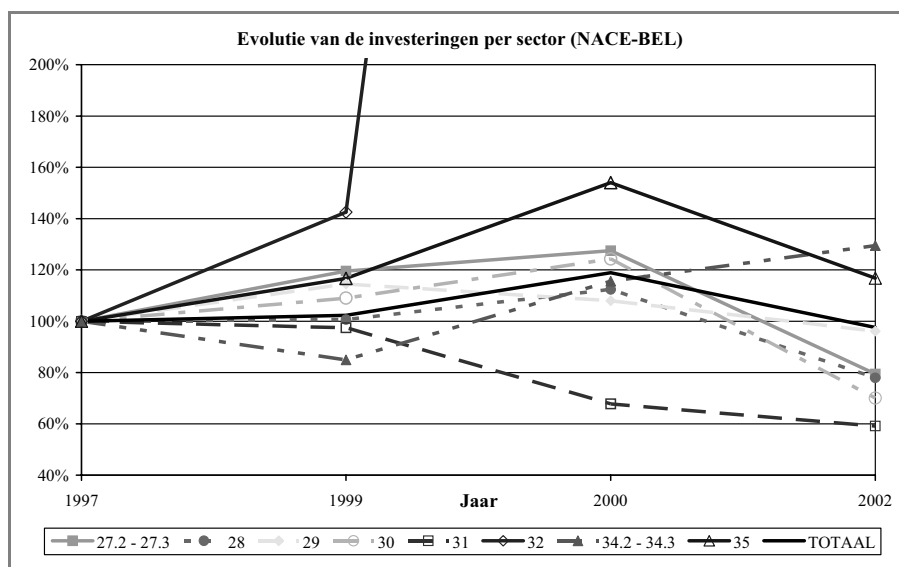
**Tabel 2.5:** Investerings per sector (NACE-BEL) voor het jaar 2002 (Miljoen euro)

Sector (NACE-BEL)	2002	
27.2-27.3	42	5%
28	286	35%
29	141	17%
30	2	0%
31	80	10%
32	109	13%
34.2-34.3	158	19%
35	8	1%
<b>Totaal</b>	<b>826</b>	<b>100%</b>

Figuur 2.8 geeft de evolutie weer van de investeringen tussen 1997 en 2002 voor de verschillende sectoren. Voor alle sectoren samen is er tussen 1997 en 2000 een stijging van de investeringen met 19%, vanaf 2001 dalen de investeringen om in 2002 op -2% uit te komen in vergelijking met 1997. De meeste sectoren volgen een gelijkaardige trend. De sector van de metaalproducten volgt dezelfde trend maar de daling is groter na 2000, -22% t.o.v. 1997. Voor de sector van de machinebouw is er reeds een daling van het investeringsniveau merkbaar vanaf 2000.

De sector vervaardiging van elektrische machines en apparaten (NACE-BEL 31) kent een volledig dalende trend, met een daling van de investeringen in 2002 van 41% t.o.v. 1997.

Twee sectoren kennen een stijgende trend van de investeringen tussen 1997 en 2002. Voor de sector van de vervaardiging van audio-, video- en telecom-apparatuur (NACE-BEL 32) was er een stijging van de investeringen met 732%. Voor de sectoren vervaardiging van carrosserieën, aanhangwagens, onderdelen en accessoires van motorvoertuigen (NACE-BEL 34.2 en 34.3) en vervaardiging van overige transportmiddelen (NACE-BEL 35) was er een stijging van respectievelijk 29% en 17%.



**Figuur 2.8:** Evolutie van de investeringen per NACE-BEL sector voor de periode 1997-2002 in het Vlaamse Gewest (Bron: NIS)<sup>4</sup>

### 2.3. Draagkracht van de bedrijfstak

Er wordt getracht om de evolutie weer te geven voor drie categorieën van bedrijven:

- kleine bedrijven;
- grote bedrijven;
- multinationale bedrijven.

De subsector discontinu thermisch verzinken heeft een aantal specifieke kenmerken en wordt apart besproken.

De informatie in dit hoofdstuk is gebaseerd op interviews met en cijfermateriaal afkomstig van de sectorfederaties VOM, AGORIA en PROGALVA.

#### 2.3.1. Evolutie van de bedrijfstak

In de sector van de metaalproducten is er de laatste jaren een belangrijke evolutie geweest om zich te focussen op de kernactiviteiten, waarbij de niet-kernactiviteiten worden uitbesteed. Deze evolutie is hoofdzakelijk gekomen onder druk van de prijzen. Onder meer daardoor is het aantal kleine bedrijven, sterk gestegen.

<sup>4</sup> Voor de jaren 1998 en 2001 waren er voor bepaalde sectoren geen gegevens beschikbaar. Deze jaren zijn op de figuur weggelaten om geen vertekening te geven van de globale evolutie. Voor de sector met NACE-BEL 32 bedraagt het percentage in 2002 832%. De figuur is herschaald om alles leesbaar te houden.



De sector metaalproducten werd in de jaren 90 gekenmerkt door reorganisaties en herstructureeringen van de productievestigingen. Deze werden doorgevoerd met het oog op kostenbesparingen.

Een huidige trend is dat ondernemingen in de sectoren metaalproducten en machinebouw meer en meer gaan investeren in onderzoek en ontwikkeling om nieuwe technologieën te ontwikkelen. De bedrijven gaan zich specialiseren in bepaalde producten/diensten en gaan zich toeleggen op dienstverlening met een grotere toegevoegde waarde creatie. Deze trend brengt met zich mee dat ondernemingen uit deze sectoren hun niet-kernactiviteiten afstoten en dat productievestigingen worden omgebouwd tot “competentiecentra” met gespecialiseerde kennis op een bepaald domein. Deze evolutie blijkt onder meer uit de toename van het aantal loonbedrijven de voorbije 10 jaar. De invoering van nieuwe technologieën kan een verschuiving meebrengen naar uitbesteding, afhankelijk van de minimale installatiegrootte die nodig is. Wanneer deze groter is dan wat een doorsnee metaalconstructiebedrijf kan dragen, stimuleert die een verschuiving van bepaalde activiteiten naar loonbedrijven. Voorbeelden uit het verleden zijn de opkomst van loonhardens op het moment dat vacuümhardens de standaardtechniek werd voor thermisch harden van metaal of recenter de uitbouw van poederlaklijnen door loonlakkers.

Een andere evolutie is het toegenomen belang van innovatie. Voor KMO's is er vaak een drempel om grote onderzoeksinstituten en universiteiten in te schakelen voor hun knowhow. In België zijn er de laatste jaren wel veel acties op touw gezet om deze drempel te verlagen. De kracht van KMO's is dat het meedenken naar innovaties sterk aanwezig is, meestal met de focus op de lokale markt. Grote organisaties maken makkelijker de stap om producten compleet of gedeeltelijk uit te besteden naar lage-loonlanden zoals Oost-Europa of China. Innovatie is voor KMO's de strategie om concurrentieel te blijven. Het begrip innovatie is hierbij veel ruimer in te vullen dan enkel technologisch inventief maar omvat o.a. ook de logistiek en een andere manier van denken.

Een dergelijk innovatief werken brengt natuurlijk de nodige risico's met zich mee. Een heel belangrijke eigenschap van de loonbedrijven en toeleveringsbedrijven die oppervlaktebehandeling toepassen, is het trans-sectoriële. Eenzelfde bedrijf kan zowel voor totaal verschillende sectoren werken zoals bv. zowel voor de automotive als voor de voedingsmiddelenindustrie; dat betekent zeer veel ondernemerschap.

Om zich te specialiseren in bepaalde technologieën worden samenwerkingsverbanden aangegaan tussen bedrijven, worden gespecialiseerde opleidingen aangeboden aan werknemers, enzovoort.

Naast de investeringen in nieuwe technologieën hebben veel investeringen in de sectoren metaalproducten en machinebouw als achterliggende reden het voldoen aan veranderende wetgeving. De omzetting van Europese richtlijnen en internationale overeenkomsten (protocol v. Montreal, Ospar/Parcom, ...) in Vlaamse milieuwetgeving, nopen tot het uitvoeren van investeringen in schonere technologieën en productiewijzen.

Een andere trend is de toenemende internationalisering. Deze evolutie leidt tot een scherpere concurrentie op Europese schaal. Enerzijds ontstaan multinationale groepen die minstens op Europese schaal opereren, anderzijds specialiseren spelers zich in een bepaalde niche. In elk geval bevindt het beslissingscentrum voor vele bedrijven zich in het buitenland, waardoor Belgische vestigingen zich op een of andere manier binnen hun groep moeten gaan profileren.

Het gebruik van internet en e-business toepassingen is ook in de sectoren metaalproducten en machinebouw doorgedrongen. Een toepassing is bijvoorbeeld het on-line doorgeven van bestellingen aan leveranciers in de sector plaatbewerking.

Recente gegevens van Agoria en de NBB (Nationale Bank van België) wijzen op een terugval van het investeringsniveau in 2001. Vooral in de Agoria-sectoren is deze daling uitgesproken (een daling van 15% t.o.v. het investeringsniveau van 2000). De voorspellingen voor 2002 wijzen op een verdere afname van het investeringsniveau t.o.v. 2001.

De toename van de productie van thermisch verzinkt staal is, zoals eerder gezegd, enkel te wijten aan de oprichting van nieuwe in min of meerdere mate geautomatiseerde verzinkingsinstallaties. Het merendeel van de bijkomende productie door deze nieuwe verzinkingsinstallaties is bestemd voor export.

De vraag naar (de markt voor) thermisch verzinkt staal in Vlaanderen is echter slecht in zeer geringe mate gestegen sedert 1998.

Vlaanderen verschilt hierin weinig van de meeste West-Europese landen voor dewelke de globale vraag zelfs lichtjes daalt sedert 2000.

Ook voor het thermisch verzinken was er in Vlaanderen gedurende de voorbije jaren een toenevende internationalisering die R&D inspanningen in de hand gewerkt heeft. Op termijn kunnen deze laatsten interessante innovaties tot stand brengen, ook in nieuwe marktsegmenten.

### **2.3.2. Concurrentie-analyse**

Naast bedrijfsspecifieke elementen bepaalt ook de “aantrekkelijkheid” van de sector de winstgevendheid van ondernemingen. Die aantrekkelijkheid wordt bepaald door de intensiteit van de concurrentie binnen een bedrijfstak. Algemeen kunnen vijf bronnen van concurrentie onderscheiden worden (Porter, 1980): de interne concurrentie tussen de marktspelers, de macht van de leveranciers en de afnemers (externe concurrentie) en ten slotte de dreiging van substituten en nieuwkomers (potentiële concurrentie).

Gegeven de diversiteit van de onderzochte sector, is het niet eenvoudig om de bronnen van concurrentie te beschrijven. Niettemin wordt in onderstaande paragrafen getracht een aantal factoren op te lijsten voor de beschouwde sectoren in globo, waar relevant (in functie van impact) wordt getracht om de zaken specifiekier te evalueren volgens subsector en/of opsplitsing tussen loonbedrijf / toeleveraar / geïntegreerd bedrijf .

#### **2.3.2.1. Interne concurrentie**

Metaalbewerking en oppervlaktebehandeling kunnen beschouwd worden als een mature basis-industrie die conjunctuurgevoelig is. Veel subsectoren zijn bijvoorbeeld afhankelijk van de bouwactiviteit of de markt voor duurzame gebruiksgoederen. Het groeipotentieel bevindt zich in bepaalde nichemarkten, waarbij bedrijven hun technologie toepassen op andere producten.

De markt waarop de ondernemingen concurreren, wordt steeds globaler. Dit verhoogt enerzijds de concurrentiedruk door toegenomen mogelijkheden voor import, anderzijds zijn er nieuwe mogelijkheden voor buitenlandse expansie. De globalisering blijft wel beperkt omwille van de transportkosten enerzijds en de kwaliteitseisen anderzijds. Dezelfde activiteiten kunnen op dit ogenblik wel tegen een lagere loonkost per uur worden uitgevoerd in bijvoorbeeld de Oost-Europese landen maar door de hoge kwaliteitseisen is het soms goedkoper om de activiteiten hier uit te voeren, omdat de productiviteit hier zeer hoog is. Belangrijk opmerking hierbij is dat

het verschil in loonkosten tussen België en bepaalde Oost-Europese landen kleiner en kleiner wordt.

Wanneer, voor grote geïntegreerde bedrijven gekeken wordt naar de concurrentie tussen verschillende vestigingen van eenzelfde multinationale omgeving dan ziet men dat de beslissingen veel rationeler genomen worden. De kostprijzen van producten die aangeleverd worden van de ene naar de andere vestiging binnen dezelfde multinational moet zeer concurrentieel zijn in vergelijking met externe leveranciers. Wel is bij kapitaalintensieve bedrijven en bij toeleveranciers complementariteit binnen de groep nog altijd zeer belangrijk, daar speelt de concurrentie minder. Hierbij moet dan vooral gedacht worden aan bedrijven buiten het toepassingsgebied van deze BBT-studie zoals de productie van halfproducten (plaat, profielen, enz.).

Grote bedrijven zijn ook competitiever dan kleine bedrijven omdat ze beschikken over een onderzoeksafdeling en zich vooral toeleggen op producten met een hoge toegevoegde waarde.

De concurrentie met lage loonlanden (vooral Oost-Europa en in mindere mate China) is afhankelijk van het product dat behandeld wordt. Voor standaardbewerkingen wordt gemakkelijk een beroep gedaan op lage loonlanden. Voor maatwerk is flexibiliteit, kwaliteit en snelheid zeer belangrijk, daarbij wordt hoofdzakelijk beroep gedaan op Vlaamse toeleveranciers. De hoge snelheid is een echte barrière voor lage loonlanden.

### **2.3.2.2. Macht van de leveranciers**

De basisgrondstoffen voor de metaalbewerkende nijverheid zijn commodities en kunnen dus bij verschillende leveranciers aangekocht worden.

Voor loonbedrijven zijn de producten voor oppervlaktebehandeling de voornaamste grondstoffen, eventueel samen met energie. De behandelde stukken zijn eigendom van de klant. Bij toeleveranciers en geïntegreerd bedrijven is het belang van de producten voor oppervlaktebehandeling ondergeschikt aan die van de andere grondstoffen zoals staal.

De onderhandelingsmacht is sterk afhankelijk van de omvang van het bedrijf.

Het aankoopbeleid voor grote bedrijven (multinationals) gebeurt veelal globaal, daarbij worden leveranciers juridisch gekozen. Er worden contracten onderhandeld op lange termijn waarbij met in dekking tegen prijschommelingen en met juridisch verzekeren van de kwaliteitseis van de grondstof.

Voor kleine bedrijven zijn de diensten die een leverancier aanbiedt zeer belangrijk.

Voor een aantal veel voorkomende oppervlaktebehandelingstechnieken zoals ontvetten of aanbrennen van conversielagen is het gebruikelijk om de knowhow van de toepassing en de gebruikte producten als één geïntegreerd pakket bij dezelfde leverancier aan te kopen. Dit leidt veelal tot een lange-termijn relatie met deze leverancier, waarbij uiteraard naast de geleverde service de kostprijs van groot belang is. Bij eenvoudige basischemicaliën (bv. HCl, klassieke solventen, ...) en bij grote bedrijven speelt dit punt veel minder.

### **2.3.2.3. Macht van de afnemers (klanten)**

Klanten zijn veeleisender geworden. Wie voor bepaalde multinationals toeleverancier wil worden, moet een "open boekhouding" voeren waarbij de klant de winstmarges bepaalt. Deze trend is het eerst en het sterkst doorgezet bij toelevering naar de automobielsector.

Kleine bedrijven proberen actief te vermijden om met één of enkele grote klanten te werken waardoor de afhankelijkheid verkleint. Desondanks is bij veel kleine toeleveringsbedrijven en loonbedrijven er sprake van een zeer sterke afhankelijkheid van de klant.

De prijs van klassieke oppervlaktebehandelingen (bv. conversielagen, lakken, thermisch verzinken), is relatief laag ten opzichte van eventuele transportkosten. Als de productie van de behandelde stukken zelf zich verlegt (naar lage loonlanden), zal de oppervlaktebehandeling moeten meegaan. Wel is het zo dat bijvoorbeeld in Oost-Europa het erg moeilijk is om zeer goede onafhankelijke toeleveranciers te vinden.

Bij een aantal hightech oppervlaktebehandelingen speelt net het omgekeerde. De toegevoegde waarde van de oppervlaktebehandeling is juist zeer hoog t.o.v. de transportkosten. Maar omdat het gaat om kritische en dure behandelingen hebben opdrachtgevers de neiging om hiervoor eerder te opteren voor lokale uitvoerders.

#### **2.3.2.4. *Dreiging van substituten***

Substituten kunnen hier beschouwd worden op het gebied van de producten die behandeld worden als op het gebied van het type coating. Naar bijvoorbeeld de bouw is er zware concurrentie tussen beton enerzijds en gelakt of thermisch verzinkt staal anderzijds. De keuze tussen beide hangt ondermeer af van economische omstandigheden. Op dit ogenblik is er wereldwijd zeer grote vraag naar staal wat de prijzen doet stijgen en de levertermijnen verlengt. Wetgeving (zoals brandnormen, de Europese REACH-richtlijn, productnormering) heeft eveneens een invloed op de keuze tussen staal en beton.

Er is een zeer groot gamma aan mogelijke deklagen en coatings. Bij de keuze spelen een groot aantal factoren mee: naast prijs, ook technische levensduur, uitzicht en uitstraling, invloed van de coating op de nageschakelde productiestappen, randvoorwaarden van milieu- en productwetgeving, ... Dit grote aantal drivers voor innovatie heeft als gevolg dat regelmatig nieuwe types coating ontwikkeld worden. Deze innovaties gebeuren grotendeels binnen de groep van bedrijven die oppervlaktebehandeling toepassen<sup>5</sup>.

#### **2.3.2.5. *Potentiële toetreders (binnendringers)***

In een aantal subsectoren, zoals het thermisch verzinken en de poedercoaters zijn er de voorbije jaren heel wat nieuwe bedrijven toegetreden. In andere sectoren zoals galvano was dat niet het geval. Ook voor de subsector discontinu thermisch verzinken zijn er nieuwe bedrijven toegetreden, doch in een specifieke niche nl. geautomatiseerd verzinkbedrijven voor één welbepaald producttype gericht op export.

Voor de meeste vormen van oppervlaktebehandeling verwacht men niet dat er in de toekomst veel nieuwe bedrijven zullen toetreden, er is sprake van oververzadiging, onder meer door het wegvallen van een aantal belangrijke afnemers. Ook voor de subsector thermisch verzinken geldt dat er voor de klassieke verzinkerijen er sprake is van een hevige concurrentiesituatie in een klimaat van lichtjes gestegen productiecapaciteit in een vrijwel stagnerende markt.

### **2.3.3. *Conclusie inschatting draagkracht van de sector***

De afgebakende groep sectoren van bedrijven die oppervlaktebehandeling toepassen is zeer divers. Ze bestaat voor een groot deel uit kleinschalige ondernemingen. Ze bestaat zowel uit loonbedrijven en toeleveringsbedrijven waarbij oppervlaktebehandeling een kernactiviteit is als uit geïntegreerde ondernemingen waarbij oppervlaktebehandeling een deel is van een veel com-

<sup>5</sup> Oppervlaktebehandeling in een bredere zin dan begrepen in deze BBT-studie, nl. met inbegrip van een reeks technieken zoals lakken of vacuümtechnieken beschreven in de BBT-studie metaalbewerking.

plexer productieproces. Het is dan ook moeilijk om algemene conclusies met betrekking tot de economische prestaties van de ganse sector te trekken.

Wel is duidelijk dat de meeste bedrijven uit de sector klein zijn. Er is een sterke afhankelijkheid van de afnemers. Veel segmenten zijn matuur en in zekere mate conjunctuurgevoelig. In periodes van lage conjunctuur is er sprake van overcapaciteit, en verscherpte concurrentie. Toch zijn er duidelijk mogelijkheden om door technische of andere innovatie te groeien in bepaalde toepassingen of nichemarkten.

Door globalisering en door concurrentie vanuit of verplaatsing van productie naar lage-loon landen o.a. Oost-Europa staat de sector onder druk. Deze druk uit zich vooral indirect, doordat de productiestappen voor en/of na de oppervlaktebehandeling zich verplaatsen en daardoor de oppervlaktebehandeling mee wordt verplaatst. De rechtstreekse concurrentie is eerder beperkt.

## 2.4. Milieu-juridische aspecten

### 2.4.1. Inleiding

Op basis van de reglementering opgenomen Vlarem I is het veelal noodzakelijk om voor de exploitatie van een (deel van een) bedrijf waarin oppervlaktebehandeling wordt toegepast, een milieuvergunning aan te vragen.

De indelingslijst in bijlage 1 bij Vlarem I bepaalt welke inrichtingen of activiteiten vergunningsplichtig zijn en onder welke klasse van vergunningsplicht ze vallen. Er zijn drie klassen (klasse 1, 2 en 3) naargelang de graad van hinderlijkheid van de aanwezige installaties (klasse 1 is het meest “hinderlijk”). Als een bedrijf wordt ondergebracht in klasse 1 of 2 is een milieuvergunning noodzakelijk. De procedure voor het bekomen van een dergelijke vergunning wordt beschreven in Vlarem I.

De (algemene en sectorale) milieuvoorwaarden die aan deze vergunningsplichtige inrichtingen worden opgelegd zijn vastgelegd in Vlarem II.

In elke milieuvergunning tenslotte kunnen nog bedrijfsspecifieke bijzondere voorwaarden worden opgelegd. Gezien deze bedrijfsspecifiek zijn, vallen ze uiteraard buiten de scope van dit overzicht.

Naast de milieuvergunningsplicht, gekoppeld aan algemene en sectorale milieuvoorwaarden, zijn in Vlaanderen ook nog andere milieugerelateerde wetgevingen van kracht, o.a. deze die betrekking hebben op het voorkomen en beheer van afvalstoffen (Afvalstoffendecreet en Vlarea) en de bodemsanering (Vlarebo).

### 2.4.2. Vlarem I

#### 2.4.2.1. Algemene milieuvergunningsplicht

De onderstaande tabel 2.6 vermeldt de belangrijkste indelingsrubrieken van Vlarem I die specifiek van toepassing zijn op de afgebakende inrichtingen/activiteiten, samen met aanduiding van de klasse (1, 2 of 3) en vermelding van:

- In de kolom “bemerkingen”: de overheidsdiensten die advies moeten verstrekken bij een milieuvergunningsaanvraag.

- In de kolom “coördinator”: het al dan niet verplicht aanstellen van een (type A of B) milieu-coördinator.
- In de kolom “audit”: het al dan niet kunnen opleggen door de bevoegde overheid van een eenmalige of periodieke milieu-audit.
- In de kolom “Jaarverslag”: het al dan niet onder de verplichting vallen van een jaarlijkse rapportering inzake milieugegevens (integraal milieujaarverslag).

*Tabel 2.6: Gedeelten uit de lijst van hinderlijke inrichtingen betreffende de oppervlaktebehandeling (Vlaam I, bijlage I)*

Rubriek	Omschrijving	Klasse	Bemerkingen	Coördinator	Audit	Jaarverslag
4.	Bedekkingsmiddelen (verven, vernissen, inktten, emails, metaalpoeders en analoge producten, afbijt- en beitsmiddelen, oppervlaktebehandeling) <i>Opmerking: onder afbijtmiddelen vallen hier niet de onder rubriek 29.5.7 vallende beitsmiddelen gebruikt voor het verwijderen van anorganische verontreinigingen van een metalisch substraat</i>					
4.2.	Inrichtingen voor het aanbrengen van bedekkingsmiddelen door indampeling	2				
4.4.	Inrichtingen voor het thermisch behandelen (bij een temperatuur van 100 °C of meer) van voorwerpen bedekt met bedekkingsmiddelen, wanneer het inwendig volume van de ovens groter is dan 0,25 m <sup>3</sup>	2				
4.6.	Installaties voor oppervlaktebehandeling van stoffen, voorwerpen of producten, waarin organische oplosmiddelen worden gebruikt, in het bijzonder voor appretureren, bedrukken, het aanbrengen van een laag, het ontvetten, het vocht dicht maken, lijmen, verven, reinigen, impregneren, met een verbruikscapaciteit van meer dan 150 kg oplosmiddelen per uur, of meer dan 200 ton per jaar. (Er kan overlapping zijn met deelrubrieken 29 en 41)	1	G,M,T,X	A	P	J
12	Elektriciteit:					
12.2	Transformatoren (gebruik van) met een individueel nominaal vermogen van					
	1° 100 kVA tem. 1.000 kVA	3				
	2° meer dan 1.000 kVA	2	T			
12.4	Inrichtingen voor het vervaardigen van elektrische en elektronische toestellen, gedrukte schakelingen, chips, zonnecellen en geleiders met een geïnstalleerde totale drijfkracht van:					
	1° 5 kW t.e.m. 10 kW	3				
	2° meer dan 10 kW tem. 200 kW	2				
	3° meer dan 200 kW	1		B	E	
23	Kunststoffen (macromoleculaire synthetische stoffen)					
23.2	Inrichtingen voor het behandelen van kunststoffen en het vervaardigen van voorwerpen uit kunststoffen, met uitzondering van deze bedoeld onder rubriek 41, met een geïnstalleerde totale drijfkracht van:					
	1° 5 kW tem. 10 kW	3				
	2° meer dan 10 kW t.e.m. 200 kW	2	T			
	3° meer dan 200 kW	1	T	B		

Rubriek	Omschrijving	Klasse	Bemerkingen	Coördinator	Audit	Jaarverslag
23.4	Installaties voor oppervlaktebehandeling van kunststoffen door middel van een elektrolytisch of chemisch procédé wanneer de inhoud van de gebruikte behandelingsbaden meer dan 30.000 liter bedraagt	1	X	B		
29.	Metalen					
29.5.3.	Inrichtingen voor het thermisch behandelen van metalen of voorwerpen uit metaal met een thermisch vermogen van:					
	1° 5 kW t.e.m. 10 kW	3				
	2° meer dan 10 kW t.e.m. 200 kW	2	T			
	3° meer dan 200 kW	1	T	B		
29.5.5	Installaties voor oppervlaktebehandeling van metalen door middel van een elektrolytisch of chemisch procédé, wanneer de gezamenlijke inhoud van de gebruikte behandelingsbaden en spoelbaden bedraagt:					
	1° 10 l t.e.m. 300 l	3				
	2° meer dan 300 l t.e.m. 5.000 l	2				
	3° meer dan 5.000 l t.e.m. 30.000 l	1	M	B	P	J
	4° meer dan 30.000 l	1	M, X	B	P	J
29.5.6.	Aanbrengen van deklagen van gesmolten metaal:					
	a) met een verwerkingscapaciteit van meer dan 2 ton ruwstaal per uur	1	M, X	B	P	J
	b) door indompeling, in baden met een vloeibaar metaal en met een gezamenlijk inhoudsvermogen van:					
	1° 10 l t.e.m. 300 l	3				
	2° meer dan 300 l t.e.m. 5.000 l	2				
	3° meer dan 5.000 l	1				



Rubriek	Omschrijving	Klasse	Bemerkingen	Coördinator	Audit	Jaarverslag
29.5.7.	Ontvetten van metalen of voorwerpen van metaal door middel van: a) gehalogeneerde oplosmiddelen of oplosmiddelen met een ontvlammingspunt tot en met 55 °C met een totaal inhoudsvermogen van de baden en de speelbaden van: 1° 10 l t.e.m. 300 l 2° meer dan 300 l t.e.m. 5.000 l 3° meer dan 5.000 l b) andere organische oplosmiddelen met een totaal inhoudsvermogen van de baden en speelbaden van: 1° 10 l t.e.m. 300 l 2° meer dan 300 l t.e.m. 5.000 l 3° meer dan 5.000 l	3 2 1	M	B	P	J
59.	Activiteiten die gebruikmaken van organische oplosmiddelen	3				
59.2.	Oppervlaktereiniging	2	T	N		
59.2.1.	Oppervlaktereiniging die gebruik maakt van de in artikel 5.59.2.2. §1 en §3. van titel II van het Vlareem vermelde stoffen	1	T	B	P	J
59.2.2.	Oppervlaktereiniging die geen gebruikmaakt van de in artikel 5.59.2.2. §1 en §3, van titel II van het Vlareem vermelde stoffen	2 1				
	1° met een jaarlijks oplosmiddelverbruik van 2 ton t.e.m. 10 ton	2				
	2° met een jaarlijks oplosmiddelverbruik van meer dan 10 ton	1				

M: Inrichting waarvoor de Vlaamse Milieumaatschappij advies verstrekt.

T: Inrichting waarvoor een tijdelijke vergunning kan worden verkregen.

X: Inrichting die een GPBY-installatie betreft zoals gedefinieerd door sub 16° van artikel I van titel I van het Vlareem en die als dusdanig tevens onder de toepassing valt van de bepalingen van de titels I en II van het Vlareem inzake geïntegreerde preventie en bestrijding van verontreiniging als bedoeld in de EU-richtlijn 96/61/EEG van 24 september 1996. Dergelijke inrichting omvat telkens de vaste technische eenheid waarin de in de overeenkomstige tweede kolom vermelde activiteiten en processen alsmede andere daarmee rechtstreeks samenhangende activiteiten plaatsvinden, die technisch in verband staan met de op die plaats ten uitvoer gebrachte activiteiten en die gevolgen kunnen hebben voor de emissies en de verontreiniging (zie ook artikel 5. § 7 van titel I van het Vlareem)

A: Inrichting waarvoor overeenkomstig titel II van het Vlareem een milieucoördinator van het eerste niveau dient aangesteld.

B: Inrichting waarvoor overeenkomstig titel II van het Vlareem een milieucoördinator van het tweede niveau dient aangesteld.

N: Inrichting waarvoor overeenkomstig titel II van het Vlareem vrijstelling is verleend van de verplichting tot aanstelling van een milieucoördinator.

P: Inrichting waarvoor overeenkomstig titel II van het Vlareem door de vergunningverlenende overheid een periodieke milieuaudit kan worden opgelegd.

J: Inrichting waarvoor overeenkomstig titel II van het Vlareem een milieujaarverslag moet worden ingediend.

Aansluitend bij bovenvermelde rubrieken die specifiek van toepassing zijn op de afgebakende inrichtingen/activiteiten zijn in vele gevallen nog andere rubrieken relevant vnl. in de functie van (noodzakelijke) nutsvoorzieningen:

- Rubriek 3: het zuiveren en lozen van bedrijfsafvalwaters (bv. spoelwater) in oppervlaktewater of de openbare riolering;
- Rubriek 17: opslag en gebruik van gevaarlijke producten;
- Rubriek 43: verbrandingsinstallaties voor verwarmingsdoeleinden;
- Rubriek 53: winning van grondwater ten behoeve van bv. gebruik als koel- en spoelwater.

#### **2.4.2.2. Specifieke verplichtingen gerelateerd aan de milieuvergunningsplicht**

##### GPBV-inrichtingen

Sommige activiteiten hebben betrekking op GPBV- (IPPC) inrichtingen, nl. van de rubrieken die in de kolom “Bemerkingen” met een “X” zijn aangeduid. Dit zijn inrichtingen waarop de Europese Richtlijn 96/61/EG van 24 september 1996 inzake Geïntegreerde Preventie en Bestrijding van Verontreiniging (de IPPC- of GPBV-richtlijn) van toepassing zijn.

Voor deze inrichtingen wordt doorgaans in het kader van een belangrijke wijziging van de vergunning of anders op initiatief van de bevoegde overheid een toetsing uitgevoerd van de voorwaarden aan de toepassing van BBT. Voor de bestaande GPBV-installaties gebeurt een eerste toetsing uiterlijk vóór 30 oktober 2007.

Volgens een inventarisatie van GPBV-bedrijven uitgevoerd in opdracht van Aminal Afdeling Milieuspectie zouden er iets meer dan 100 bedrijven zijn in de hierboven afgebakende sectoren (Ecolas, 2002b).

##### MER-plichtige inrichtingen

In sommige gevallen dienen bedrijven een Milieueffectrapport op te maken voorafgaand aan een milieuvergunningsaanvraag. Het gaat hier specifiek om activiteit onder punt 4.e van Bijlage II bij het MER-besluit (BvR van 10 december 2004):

- 4.e) Installaties voor oppervlaktebehandeling van metalen, plastic materiaal en kunststoffen met een elektrolytisch of chemisch procédé, met gebruik van procesbaden met een individuele inhoud van 100 m<sup>3</sup> of meer of een productiecapaciteit van 100.000 ton per jaar of meer.

Deze inrichtingen moeten vooraf aan de milieuvergunningsaanvraag een beoordeling uitvoeren of een Milieueffectrapport (MER) nodig is en dit desgewenst ook opstellen.

Merk hierbij op dat rubriek 4.e) van bijlage II van het MER-besluit niet van toepassing is op het thermisch verzinkingsproces. Thermische verzinkerijen zijn ingedeeld in rubriek 4 b) van de bijlage van dit besluit. Enkel indien de productiecapaciteit van de thermische verzinkerij de mer-drempel van 100 000 ton per jaar overschrijdt is deze mer-plichtig.

Het aantal bedrijven dat onder deze verplichting valt wordt geschat op een tiental. Er is geen recente inventarisatie bekend.

##### VR-plichtige inrichtingen

In sommige gevallen kunnen bedrijven onder de verplichting vallen om n.a.v. de milieuvergunning een Veiligheidsrapport op te maken (hoge drempel) en/of een veiligheidsbeheersysteem (lage drempel) te implementeren. Deze verplichtingen zijn van toepassing indien de (totale) aanwezigheid van (bepaalde) gevaarlijke stoffen binnen het bedrijf bepaalde hoeveelheden

overschrijdt (lage of hoge drempel). Voor een evaluatie van deze verplichting kan verwezen worden naar de “Wet houdende instemming met het samenwerkingsakkoord van 22 mei 2001 betreffende de beheersing van de gevaren van zware ongevallen waarbij gevaarlijke stoffen zijn betrokken”.

De inrichtingen die hoeveelheden hebben groter dan de hoogste drempelwaarde moeten vooraf aan de milieuvergunningaanvraag een Veiligheidsrapport (VR) laten opmaken door erkende deskundigen inzake “externe veiligheid”. Hierin dienen de risico’s voor externe veiligheid worden beoordeeld.

Volgens een inventarisatie van uitgevoerd in opdracht van Aminor Afdeling Milieuspectie zouden er een 3-tal hoge-drempel en een 11-tal lage-drempel bedrijven zijn in de hierboven afgebakende sectoren. De beoordeling gebeurt grotendeels aan de hand van de opgeslagen hoeveelheden gevaarlijke stoffen; eventueel gebeurt slechts een deel van de opslag in functie van de oppervlaktebehandelingsactiviteiten.

### *Bedrijven met een hoog energieverbruik*

Wanneer het primaire energieverbruik van het bedrijf waarin de activiteiten/inrichtingen aanwezig zijn groter is dan 0,1 PJ/jaar moeten volgende rapporten aan de milieuvergunningaanvraag worden toegevoegd:

- “Energiestudie”: bij een nieuwe vergunning en bij een relevante uitbreiding (verhoging met meer dan 10 TJ) van een bestaande inrichting;
- “Energieplan”: bij een hernieuwing van de vergunning.

De “Energiestudie” en het “Energieplan” zijn studies die, conform de bepalingen van het Besluit van de Vlaamse regering van 14 mei 2004 inzake energieplanning voor ingedeelde energie-intensieve inrichtingen (BS 16 juli 2004), moeten opgemaakt worden door bevoegde energie-deskundigen.

De economisch interessante maatregelen vermeld in deze studie (wettelijk omschreven als de maatregelen die een interne rentevoet van minstens 15% na belastingen hebben), moeten ten laatste 3 jaar na de toekenning van de milieuvergunning uitgevoerd zijn.

Ook bestaande bedrijven met een energieverbruik hoger dan 0,1 PJ/jaar dienen een Energieplan op te maken en dienen de in dit plan als economisch interessant aangeduide maatregelen uit te voeren. Het energieplan moet om de vier jaar hernieuwd worden.

Er zijn geen bruikbare schattingen van het aantal bedrijven dat onder deze regeling valt. Aangezien veel oppervlaktebehandelingen weinig energie-intensief zijn, wordt verwacht dat de andere processen bij geïntegreerde bedrijven van doorslaggevend belang zijn voor deze verplichtingen.

### **2.4.3. Vlarem II**

Vlarem II legt de milieuvoorwaarden vast voor de ingedeelde (= vergunningsplichtige) inrichtingen en ook voor enkele niet-ingedeelde inrichtingen. Voor de ingedeelde inrichtingen wordt onderscheid gemaakt tussen algemene en sectorale milieuvoorwaarden.

De algemene milieuvoorwaarden (deel 4 van Vlarem II) zijn van toepassing op alle ingedeelde inrichtingen. Ze zijn als volgt onderverdeeld:

- algemene voorschriften;

- beheersing van oppervlaktewaterverontreiniging;
- beheersing van bodem- en grondwaterverontreiniging;
- beheersing van luchtverontreiniging;
- beheersing van geluidshinder;
- beheersing van hinder door licht;
- beheersing van asbest;
- verwijdering van PCB's en PCT's;
- energieplanning;
- emissies van broeikasgassen.

De sectorale milieuvorwaarden (deel 5 van Vlarem II) zijn specifieke voorschriften die van toepassing zijn op inrichtingen met een specifieke indelingsrubriek. Ze kunnen afwijken in strenge of minder strenge zin van de algemene milieuvorwaarden, waarop ze voorrang hebben.

Hierna wordt een schets gegeven van de voornaamste algemene en sectorale milieuvorwaarden die betrekking hebben op de beschreven inrichtingen en activiteiten.

#### **2.4.3.1. Algemene Milieuvorwaarden (DEEL 4)**

##### Algemene voorschriften (Hoofdstuk 4.1.)

In het bijzonder verwijzen we naar de voorschriften inzake de toepassing van BBT, hinderbeheersing, het beheer van afvalstoffen, de opslag van gevaarlijke stoffen, het milieujaarverslag en de milieucoördinator.

##### Beheersing van oppervlaktewaterverontreiniging (Hoofdstuk 4.2.)

Onderscheid wordt gemaakt tussen 4 categorieën: bedrijfsafvalwater, koelwater, huishoudelijk afvalwater en niet-verontreinigd hemelwater. Voor elke deelstroom moet op het bedrijfsterrein een aparte controleerbaar afvoer zijn voorzien, zoniet wordt het mengsel integraal beschouwd als bedrijfsafvalwater.

Bedrijfsafvalwater van inrichtingen die een maximum hoeveelheid bedrijfsafvalwater van meer dan 2 m<sup>3</sup> per dag of 50 m<sup>3</sup> per maand of 500 m<sup>3</sup> per jaar lozen, moet worden geloosd via een controle-inrichting. Deze bestaat uit een meetgoot ( $Q > 2 \text{ m}^3/\text{u}$  of  $> 20 \text{ m}^3/\text{d}$ ) eventueel aangevuld met monstername (in deze sector in de praktijk vanaf  $Q > 50 \text{ m}^3/\text{u}$  of  $Q > 100 \text{ m}^3/\text{u}$  voor bedrijfsafvalwater zonder gevaarlijke stoffen).

Koelwater en niet-verontreinigd hemelwater mag, behoudens technische moeilijkheden, niet geloosd worden op de openbare riolering, maar gescheiden van het afvalwater geloosd worden in een oppervlaktewater of een kunstmatige afvoerweg voor hemelwater.

Algemene lozingsnormen worden opgelegd voor:

- bedrijfsafvalwater dat geen gevaarlijke stoffen (bijlage 2c bij Vlarem I) bevat (afdeling 4.2.2.);
- bedrijfsafvalwater dat één of meer gevaarlijke stoffen bevat (afdeling 4.2.3.);
- koelwater (afdeling 4.2.4.);
- huishoudelijke afvalwater (afdeling 4.2.7.).

Daarnaast zijn ook sectorale voorwaarden van toepassing op de lozing van afvalwater (zie 2.4.3.2).

Aansluitend bij deze voorwaarden willen we ook verwijzen naar de randvoorwaarden in het beleid m.b.t. de afvalwaterlozingen, die vastgelegd zijn in de Ministeriële Omzendbrief LNW

2005/01 van 23 September 2005<sup>6</sup> en het besluit van de Vlaamse regering d.d. 21.10.05 houdende vaststelling van de regels inzake contractuele sanering van bedrijfsafvalwater op een openbare RWZI. Deze vormen één van de uitgangspunten bij het vastleggen van bijzondere voorwaarden voor de lozing van afvalwater.

Hieronder zijn de belangrijkste uitgangspunten vermeld:

- Het voorkomen van vervuiling en het maximaal vermijden van bedrijfsafvalwater door ondermeer een optimale bedrijfsvoering staat voorop.
- Bedrijfsafvalwater kan in principe op RWZI geloosd worden via een openbare riolering. Dit mag evenwel geen aanleiding geven tot een minder goed functioneren van de RWZI en het rioleringsstelsel.

Het besluit maakt onderscheid tussen situaties waarbij het bedrijfsafvalwater zonder enig voorbehoud op een RWZI kan verwerkt worden en situaties waarbij afhankelijk van de lokale situatie (bedrijf, rioleringsnet, RWZI, ontvangend oppervlaktewater, enz.) een oordeel moet worden gevormd of, en onder welke randvoorwaarden, deze verwerking mogelijk is.

#### Bedrijfsafvalwater van kleine bedrijven en huishoudelijk afvalwater:

Het bedrijfsafvalwater van kleine bedrijven evenals het huishoudelijk afvalwater van alle bedrijven wordt gesaneerd binnen de noodzakelijke minimale RWZI-zuiveringscapaciteit voor huishoudelijk afvalwater berekend op basis van het aantal aangesloten en aan te sluiten inwoners – hierna RWZI-basiszuiveringscapaciteit genoemd – voor zover het voldoet aan de in de milieuvergunning opgelegde lozingsvoorwaarden. Dit geldt sowieso ook voor het afvalwater van ziekenhuizen, verzorgingsinstellingen, gevangenissen, onderwijsinstellingen kantoorgebouwen, zwembaden, horeca, campings, ... tenzij in het vergunningenadvies andersluidend wordt gemotiveerd.

Het besluit definieert “kleine bedrijven” als bedrijven die:

- onder de N-drempels vallen  $N1 < 600$  en  $N2 < 200$  en  $N3 < 400$ <sup>7</sup>;
- én die geen grote hoeveelheid verdund afvalwater lozen (niet meer dan 200 m<sup>3</sup>/dag met een gemiddelde BZV van minder dan 100 mg/l);
- én die geen andere stoffen lozen in hoeveelheden die de werking van de RWZI kunnen verstoren.

Bedrijfsafvalwater van deze kleine bedrijven wordt in principe vergelijkbaar geacht met huishoudelijk afvalwater en kan dus normaliter op riool worden geloosd.

#### Bedrijfsafvalwater van bedrijven met een kleine impact:

Indien het bedrijfsafvalwater, dat boven deze N-drempels uitkomt en voldoet aan de andere criteria van het uitvoeringsbesluit, slechts een relatief klein deel uitmaakt van de capaciteit van de RWZI, kan het normaal gezien eveneens verwerkt worden op RWZI.

<sup>6</sup> Deze heeft betrekking op de verwerking van bedrijfsafvalwater via de openbare zuiveringsinfrastructuur en op de verenigbaarheid van de lozingen van bedrijfsafvalwater op de openbare riolering met de beleidsaanpak inzake RWZI-exploitatie.

<sup>7</sup> Voor de berekening van de afvalwaterheffing wordt de vuilvracht van een afvalwater uitgedrukt in vervuilingseenheden (N) die vermenigvuldigd worden met het bedrag van een eenheidstarief. Voor de berekening van de heffing op basis van meet- en bemonsteringsresultaten is  $N=N1+N2+N3+Nk$ .

N1=vuilvracht veroorzaakt door lozing van de zuurstofbindende stoffen en de zwevende stoffen

N2= vuilvracht veroorzaakt door lozing van de beschouwde zware metalen

N3= vuilvracht veroorzaakt door lozing van de beschouwde nutriënten (stikstof en fosfor)

Nk= vuilvracht veroorzaakt door het lozen van koelwater.

Een ad hoc benadering voor het bedrijfsafvalwater van de andere bedrijven die maximaal tot een win-win situatie moeten leiden:

Bij het evalueren van de impact van een bedrijf staat de goede werking – de naleving van de Vlaremeffluentnormen – van de RWZI en de overige zuiveringsinfrastructuur centraal.

Indien de werking van de zuiveringsinfrastructuur niet gehypothekeerd wordt, is er geen reden om bedrijven niet aan te sluiten op of af te koppelen van de RWZI.

Indien de werking van openbare zuiveringsinfrastructuur niet voldoet of in de toekomst niet meer dreigt te voldoen aan de opgelegde normen dient de aansluitbaarheid van elk bedrijf binnen het zuiveringsgebied die niet onder de categorie beschreven onder 2.2. of 2.3. valt, onderzocht te worden. Naast de ecologische toezichthouder dient de N.V. Aquafin hierover te waken en hiertoe de nodige initiatieven te nemen. Ook het transport van het bedrijfsafvalwater van deze bedrijven mag hierbij geen toewijsbaar negatief hebben op de kwaliteit van het oppervlaktewater door het veelvuldig overstorten van grote hoeveelheden ongezuiverd afvalwater.

De mogelijkheden tot verwerking van het afvalwater met een belangrijke impact op de RWZI hangt dus van diverse factoren en actoren af. Een integrale benadering van de problematiek is hierbij essentieel. De verschillende mogelijke oorzaken van de slechte werking van de openbare zuiveringsinfrastructuur, dienen geëvalueerd te worden waarbij elke actor zijn verantwoordelijkheid dient te nemen. De aspecten die als toetsingsbasis gehanteerd dienen te worden om de impact van de medeverwerking te bepalen en om de al dan niet aansluitbaarheid van de bedrijven op de openbare zuiveringsinfrastructuur te evalueren, zijn:

- de goede verwerkbaarheid van de aangeboden afvalwaters op RWZI;
- de hydraulische impact;
- de aanwezigheid van gevaarlijke stoffen in bedrijfsafvalwater;
- de aanwezigheid van alternatieven voor aansluiting op riolering.

Contracten op basis van het principe de vervuiler betaalt:

Er werd via het programmadecreet van 24 december 2004 een decretale basis gegeven voor een contractuele band tussen de bedrijven en de N.V. Aquafin. Dit werd verder geconcretiseerd met een uitvoeringsbesluit (B.Vl.R. 21/10/2005 houdende vaststelling van de regels inzake contractuele sanering van bedrijfsafvalwater op een openbare rioolwaterzuiveringsinstallatie, BS 05/12/2005).

Onder toezicht van de economische toezichthouder (een afdeling van VMM) kan de N.V. Aquafin contracten afsluiten met bedrijven voor de sanering van het afvalwater dat niet afkomstig is van huishoudelijke activiteiten en dat aangesloten is op een operationele RWZI. Het uitvoeringsbesluit legt vast onder welke randvoorwaarden een contract kan afgesloten worden (deze randvoorwaarden zijn dezelfde als besproken in de voorgaande paragrafen), welke procedure bij NV Aquafin, VMM en minister hiertoe moet gevolgd worden en op welke manier garanties ingebouwd worden dat de kosten die NV Aquafin maakt of geacht wordt te maken, ook doorerekend worden. De kosten die een bedrijf maakt binnen een dergelijk contract komen in mindering t.o.v. de milieuheffing.

Ook het gebruik van valoriseerbare afvalwaters als grondstof voor de RWZI wordt door middel van een contract tussen Aquafin en het bedrijf geregeld.

Vanuit zuiveringstechnische en natuurtechnische effectiviteit, economische efficiëntie en planologische beperkingen kan de mogelijkheid onderzocht worden om een gemeenschappelijke zuiveringsaanpak van bedrijfsafvalwater te organiseren op een industriële waterzuiveringsinstallatie (IWZI).

Bij sommige bedrijven kan het aangewezen zijn om samenwerkingsverbanden te onderzoeken. De beheerder van het betrokken industrieterrein kan hierbij een belangrijke rol spelen.

De overgrote meerderheid van de bedrijven die lozen op RWZI zijn, wat betreft debiet en N1-vuilvracht, te klasseren als “kleine bedrijven”. Een 10-tal bedrijven die zijn aangesloten op RWZI hebben hetzij een hoge vuilvracht N1, hetzij een hoog debiet in combinatie met een lage BZV.

#### Afleveren en aanpassing van vergunningen:

De vergunningverlenende overheid beslist, op basis van het advies van de adviesverlenende instanties, of een vergunning wordt verleend voor de lozing van bedrijfsafvalwater en onder welke voorwaarden mag worden geloosd.

Wanneer een vergunningsaanvraag of lopende vergunning niet overeenkomstig de bepalingen van deze omzendbrief is, zullen de bevoegde administraties maximaal overleg plegen met het betrokken bedrijf om te komen tot een wijziging van de vergunningsvoorwaarden waarbij de goede werking van de RWZI wordt verzekerd. Zowel de bevoegde administraties als het bedrijf kunnen deskundigen afvaardigen voor het overleg.

Bij eventuele wijzigingen zullen alleszins redelijke overgangstermijnen voorzien te worden.

#### Beheersing van luchtverontreiniging (Hoofdstuk 4.4.)

Van specifiek belang voor onderhavige studie is artikel 4.4.2.1. betreffende de toepassing van de Beste Beschikbare Technieken:

*“De installaties dienen ontworpen, gebouwd en geëxploiteerd volgens een code van goede praktijk derwijze dat de van deze installaties afkomstige luchtverontreiniging maximaal wordt beperkt en zo mogelijk zelfs wordt voorkomen.*

*De installaties zullen daartoe worden uitgerust en geëxploiteerd met middelen ter beperking van de emissies die met de beste beschikbare technieken overeenkomen. De emissiebeperkende maatregelen dienen te zijn gericht zowel op een vermindering van de massaconcentratie als ook van de massastromen of massaverhoudingen van de van de installatie uitgaande luchtverontreiniging. Daarbij moet inzonderheid rekening gehouden worden met:*

- *maatregelen ter vermindering van de hoeveelheid afvalgas, zoals inkapselen van installatiedelen, doelgericht opvangen van stromen afvalgas, enz.;*
- *maatregelen ter optimalisering van de gebruikte stoffen en energie;*
- *maatregelen ter optimalisering van de handelingen voor opstarten en stilleggen en overige bijzondere bedrijfsomstandigheden.”*

Artikel 4.4.3.1. voegt hier aan toe:

*“Voor bestaande installaties dient bij de toepassing van de eis met betrekking tot het gebruik van de beste beschikbare technieken zoals gesteld in artikel 4.4.2.1., rekening gehouden met:*

- 1) de technische kenmerken van de inrichting;*
- 2) de gebruiksgraad en de residuele levensduur van de inrichting;*
- 3) de aard en het volume van de verontreinigende emissies van de inrichting;*
- 4) de wenselijkheid geen overmatige hoge kosten te veroorzaken voor de betrokken inrichting, met name rekening houdende met de economische situatie van de tot de betrokken categorie behorende ondernemingen.”*

Afvalgassen moeten opgevangen of opgezogen worden op de plaats waar ze ontstaan en mogen in de omgevingslucht worden geloosd indien emissie- en immissievoorschriften zijn nageleefd

(art. 4.4.2.2.). Dit kan een zuivering inhouden. Bij lozing via een schoorsteen moet deze aan bepaalde dimensionele voorwaarden voldoen, zoals een minimumhoogte.

Artikel 4.4.3.1. verwijst naar de in bijlage 4.4.2. bij Vlarem II opgenomen emissiegrenswaarden die van toepassing op de geloosde afvalgassen (geleide emissies) vanaf een bepaalde massastroom (g of kg/uur). Hierbij moet niet enkel rekening gehouden worden met de emissie per emissiepunt, maar met de totale emissie voor de ganse milieutechnische eenheid (alle emissies van het totale bedrijf). Voor een overzicht van de (algemene) emissiegrenswaarden kan verwezen worden naar bijlage 4.4.2 van Vlarem II. De luchthoeveelheden die naar een onderdeel van een installatie worden toegevoerd om het afvalgas te verdunnen of af te koelen, blijven bij de bepaling van de emissiewaarden buiten beschouwing. Bij toepassing van de Beste Beschikbare Technieken kunnen in de milieuvergunning afwijkende emissiegrenswaarden worden opgelegd.

#### Beheersing van geluidshinder (Hoofdstuk 4.5.)

De exploitant treft ter naleving van de bepalingen van dit hoofdstuk, de nodige maatregelen om de geluidsproductie aan de bron en de geluidsoverdracht naar de omgeving te beperken. Naar gelang van de omstandigheden en op basis van de technologisch verantwoorde mogelijkheden volgens de beste beschikbare technieken wordt hierbij gebruikgemaakt van een oordeelkundige (her)schikking van de geluidsbronnen, geluidsarme installaties en toestellen, geluidsisolatie en/of absorptie en/of afscherming.

In afdelingen 4.5.3. en 4.5.4 van Vlarem II zijn de algemene geluidsvoorschriften voor klasse 1 en 2 inrichtingen opgenomen. Deze voorschriften vermelden ondermeer normen voor het toegelaten specifiek geluid van bestaande en nieuwe inrichtingen. Aansluitend hierop is in deze voorschriften ook opgelegd dat indien een akoestisch onderzoek uitwijst dat het specifieke geluid van een bestaande inrichting de geldende richtwaarde met 10 dB(A) overschrijdt de betrokken inrichting een saneringsplan moet opstellen en uitvoeren. Deze sanering dient rekening te houden met de beste beschikbare technieken.

De toepasselijke normen voor het specifiek geluid dat veroorzaakt wordt door de inrichting zijn vnl. afhankelijk van:

- De milieukwaliteitsdoelstelling voor het omgevingsgeluid (bijlage 4.5.4) die op hun beurt gerelateerd zijn aan de ligging van het bedrijf volgens het gewestplan;
- Het feit of het om een nieuwe of bestaande inrichting gaat.
- Het tijdstip (dag-, avond-, nachtperiode).

#### **2.4.3.2. Sectorale Milieuvorwaarden (Deel 5)**

De sectorale milieuvorwaarden zijn voorwaarden die van toepassing zijn op inrichtingen van bepaalde rubrieken van Vlarem I. Voor de scope van de studie zijn volgende sectorale voorwaarden relevant.

#### Lozing van bedrijfsafvalwater (rubriek 3)

Specifiek voor bepaalde inrichtingen die ingedeeld zijn in rubriek 4 en subrubrieken 29.5 (sectorale lozingsvoorwaarden nr. 55. werktuigbouw, koudbewerking en oppervlaktebehandeling van metalen) zijn volgende sectorale lozingsvoorwaarden van toepassing.



**Table 2.7:** Sectorale lozingsnormen voor bepaalde inrichtingen bedoeld in rubriek 4 en subrubrieken 29.5 van de indelingslijst (punt 55° van bijlage 5.3.2 bij Vlarem II)

<b>a) Lozing op oppervlaktewater</b>		
ondergrens pH	6,5	Sørensen
bovengrens pH	9,0	Sørensen
temperatuur	30,0	°Celsius
zwevende stoffen	60,0	mg/l
bezinkbare stoffen	0,50	ml/l
CCL4 extraheerbare stoffen	10,0	mg/l
CCL4 extraheerbare stoffen, daggemiddelde	5,0	mg/l
detergent (anion./kation./nonion)	3,0	mg/l
olie en vet	n.v.w.b.	
petroleum ether extr. stoffen	20,0	mg/l
ammoniakale stikstof	100,0	mg N/l
BZV	25,0	mg/l
chloor oxydeerbare Cyanide	1,0	mg CN/l
chrom VI	0,50	mg Cr/l
CZV	300,0	mg/l
lozing emulsies en afvalbaden	verbod	
opgelost chroom	2,0	mg Cr/l
opgelost ijzer	2,0	mg Fe/l
opgelost koper	1,5	mg Cu/l
opgelost mangaan	2,0	mg Mn/l
opgelost nikkel	3,0	mg Ni/l
opgelost tin	2,0	mg Sn/l
opgelost zink	3,0	mg Zn/l
sulfaten	2000,0	mg SO <sub>4</sub> /l
totaal arseen	0,10	mg As/l
totaal chroom	5,0	mg Cr/l
totaal ijzer	20,0	mg Fe/l
totaal koper	4,0	mg Cu/l
totaal lood	1,0	mg Pb/l
totaal mangaan	10,0	mg Mn/l
totaal nikkel	3,0	mg Ni/l
totaal tin	2,0	mg Sn/l
totaal zilver	0,10	mg Ag/l
totaal zink	7,0	mg Zn/l
vrije chloor	0,50	mg Cl/l
<i>aluminium</i>		
1) anodisering van aluminium: opgelost aluminium	10,0	mg Al/l
2) geen anodisering van aluminium: opgelost aluminium	2,0	mg Al/l
<i>cadmium</i>		
galvanotechniek:		
– totaal cadmium	0,60	mg Cd/l
– totaal cadmium maandgemiddelde	0,12	g Cd / kg Cd

a) Lozing op oppervlaktewater		
<i>fluoride</i>		
met HF beitsing	15,0	mg F/l
zonder HF-beitsing	10,0	mg F/l
<i>fosfor</i>		
met fosfatatie: totaal fosfor	2,0	mg P/l
zonder fosfatatie: totaal fosfor	2,0	mg P/l
Som totale metalen: Cu + Ni + Zn + Cr + Pb	8,0	mg/l

b) Lozing op riolering		
ondergrens pH	6,0	Sörensen
bovengrens pH	9,5	Sörensen
temperatuur	45,0	°Celsius
zwevende stoffen	1000,0	mg/l
afmeting zwevende stoffen	10,0	mm
petroleum ether extraheerbare stoffen	500,0	mg/l
ammoniakale stikstof	v.g.t.g.	mg N/l
chloor oxideerbare Cyanide	1,0	mg CN/l
chrom VI	0,50	mg Cr/l
lozing emulsies en afvalbaden	verbod	
sulfaten	2000,0	mg SO <sub>4</sub> /l
totaal arseen	0,50	mg As/l
totaal chroom	5,0	mg Cr/l
totaal koper	4,0	mg Cu/l
totaal lood	1,0	mg Pb/l
totaal nikkel	5,0	mg Ni/l
totaal zink	7,0	mg Zn/l
galvanotechniek:		
– totaal cadmium	0,60	mg Cd/l
– totaal cadmium maandgemiddelde	0,12	g Cd / kg Cd
Som totale metalen: Cu + Ni + Zn + Cr + Pb	15,0	mg/l

De tekst van punt 55° van bijlage 5.3.2 bij Vlarem II vermeldt dat de emissiegrenswaarden gelden voor een specifiek referentievolumen van het effluent dat is uitgedrukt in m<sup>3</sup> per ton staalplaat. De afbakening van deze referentievolumen is dus enkel mogelijk voor een handvol bedrijven die staalplaat maken of behandelen. Voor de grote meerderheid van de bedrijven besproken in deze BBT zijn de referentievolumen dus onbepaald. Voor de bedrijven waarop ze wel toepasbaar zijn, zijn ze tot een grootteorde groter dan wat in de praktijk wordt toegepast (BREF Ferrous Metals Processing).

Daarnaast gelden voor het grootste deel van de bedrijven strengere grenswaarden voor metalen dan degenen die in de bovenstaande tabel zijn opgesomd. Hierbij wordt een onderscheid gemaakt naar de omvang van de metaalvracht in het bedrijfsafvalwater. Volgende paragrafen zijn immers van toepassing sinds eind 2000:

Onverminderd de voorwaarden gesteld in dit artikel gelden voor de inrichtingen bedoeld in de subrubrieken 29.5.5. en 29.5.7. volgende voorwaarden:

- afvalwaterstromen moeten worden gescheiden overeenkomstig de noodzakelijke behandeling zodanig dat een slibsamenstelling wordt bekomen dat de metalen kunnen gerecupereerd worden. De behandeling moet worden uitgevoerd in batch-reactoren.
- cadmium- en kwikhoudende afvalwaterstromen moeten afzonderlijk worden behandeld en afzonderlijk worden bemonsterd. De maximumconcentraties in deze afvalwaterstromen zijn:

totaal cadmium	0,2	mg Cd/l
totaal kwik	0,05	mg Hg/l

- voor lozing in de openbare riolering of in oppervlaktewater moet het afvalwater zodanig behandeld worden dat de concentraties van de volgende substanties volgende gehalten niet overschrijden; deze gehalten dienen worden bereikt zonder enige vorm van verdunning:

totaal chroom	0,5	mg Cr/l
totaal chroom (VI)	0,1	mg Cr/l
totaal koper	0,5	mg Cu/l
totaal lood	0,5	mg Pb/l
totaal nikkel	0,5	mg Ni/l
totaal zink	0,5	mg Zn/l
chloor oxydeerbare cyanide	0,2	mg CN/l
vluchtige organische halogeenvverbindingen (VOX)	0,1	mg Cl/l
totaal chroom	0,5	mg Cr/l
totaal chroom (VI)	0,1	mg Cr/l

- inrichtingen met een kleine metaalvracht (dit komt overeen met een vracht waarbij het effluent van de afvalwaterbehandelingsinstallatie een som aan totaal chroom, totaal koper, totaal lood en totaal nikkel en totaal zink bevat kleiner dan 200 gram per dag), mogen mits motivatie door de vergunningverlenende overheid maximaal volgende gehalten aan totaal chroom, totaal koper, totaal nikkel en totaal zink lozen:

totaal chroom	2,0	mg Cr/l
totaal koper	2,0	mg Cu/l
totaal nikkel	2,0	mg Ni/l
totaal zink	2,0	mg Zn/l

- afvalwater van processen waar vluchtige gehalogeneerde verbindingen worden gebruikt zoals bij vetten en ontvetten, moeten afzonderlijk worden behandeld en mogen volgende gehalten niet overschrijden:

som van trichlooretheen, tetrachlooretheen en dichloormethaan	0,1	mg Cl/l
---	-----	---------

Tenslotte kunnen ook geval per geval strengere grenswaarden in de milieuvergunning worden opgelegd. In dit verband is ook het Vlaams Reductieprogramma Gevaarlijke Stoffen 2005 relevant.

#### Aanbrengen van bedekkingmiddelen (Rubriek 4)

Het aanbrengen van bedekkingmiddelen in veel gevallen wordt voorafgegaan door een oppervlaktebehandeling. In dat geval zijn op deze voorbehandelingsstappen de voorwaarden van toepassing vermeld in Afdeling 5.4.3. van Vlarem II. De belangrijkste bepalingen zijn hieronder weergegeven.

De aan de bron afgezogen dampen en nevels, dienen naverbrand of gefilterd te worden hetzij door een watergordijn, hetzij door droge filters, hetzij met actief kool of enige andere doeltreffende zuiveringsinstallatie, voor ze in de omgevingslucht worden geloosd om zodanig onderstaande emissiegrenswaarde na te leven.

Emissies van ventilatie lucht:

Organische oplosmiddelen	90,0	mg/Nm <sup>3</sup>
--------------------------	------	--------------------

Emissies van dampen en nevels uit de voorbehandelingszone:

- Bij mechanische voorbehandeling (gedefinieerd als voorbehandeling op mechanische wijze zoals bikken, borstelen, schuren, en stralen):

Stof ≤ 500 g/h	150,0	mg/Nm <sup>3</sup>
Stof > 500 g/h	50,0	mg/Nm <sup>3</sup>

- Bij thermische voorbehandeling (gedefinieerd als voorbehandeling door afbranden of vlamstralen):

Stof ≤ 500 g/h	150,0	mg/Nm <sup>3</sup>
Stof > 500 g/h	50,0	mg/Nm <sup>3</sup>
CO	100,0	mg/Nm <sup>3</sup>
Zwavel dioxide (SO <sub>2</sub> )	100,0	mg/Nm <sup>3</sup>
Stikstofdioxide (NO <sub>x</sub> )	100,0	mg/Nm <sup>3</sup>

- Bij chemische voorbehandeling (gedefinieerd als het chemisch reinigen met een alkalisch ontvettingsmiddel in ontvettingsbaden, in sproeitunnels of met een stoomstraal; chemisch reinigen met organische oplosmiddelen in dompelbakken, sproeitunnels, met de hand of in dampontvettingstoestellen; chemisch reinigen met emulsies of met producten die tijdens het reinigen emulsies vormen; beitsen om oxyden of walshuid te verwijderen; aanbrengen van anorganische conversielagen gevormd door inwerking van chemische stoffen waaraan het metaal zelf meewerkt)

Stof ≤ 500 g/h	150,0	mg/Nm <sup>3</sup>
Stof > 500 g/h	50,0	mg/Nm <sup>3</sup>
som 1,1,1-trichloorethaan, per-, tri- en tertrachloorethyleen bij een massastroom van 2 kg/h of meer	100,0	mg/Nm <sup>3</sup>
methyleenchloride bij een massastroom van 3 kg/h of meer	150,0	mg/Nm <sup>3</sup>

### Thermisch behandelen van voorwerpen bedekt met bedekkingsmiddelen

De vraag rijst of sommige processen die in deze BBT-studie besproken worden, met name thermisch reinigen en thermische oppervlaktebehandeling (een onderdeel van thermische bewerkingen) onder de bepalingen vallen van Afdeling 5.4.4.

De bepalingen van deze voorschriften zijn, cfr. Art. 5.4.4.1 en de omschrijving van rubriek 4.4 van de indelingslijst, immers van toepassing op de “installaties voor het thermisch behandelen (bij een temperatuur ≥ 100°C) van voorwerpen bedekt met bedekkingsmiddelen, wanneer het inwendig volume van de ovens groter is dan 0,25 m<sup>3</sup>”.

In de verschillende artikelen van deze afdeling 5.4.4 van Vlarem II is het toepassingsgebied telkens verder beperkt tot emailleren, het moffelen (gedefinieerd als het versneld laten drogen en doorharden van laklagen bij objecttemperatuur > 100 °C) en het drogen. Deze rubriek slaat dus

in de eerste plaats op bewerkingen besproken in de BBT-studie Metaalbewerking bv. drooginstallaties of “ovens” na natlakken, poedercoaten, aanbrengen van een email,...

Art. 5.4.4.2 stelt dat dampen en nevels die bij het emaileren, moffelen of drogen gevormd worden, moeten op de plaats van ontstaan worden opgevangen en naar een zuiveringsinstallatie geleid worden. In afwijking van de algemene emissiegrenswaarden moeten de inrichtingen die behoren onder rubriek 4.4 onderstaande emissiegrenswaarden worden nageleefd:

totaal stof bij pyrolyse-ovens	30,0	mg/Nm <sup>3</sup>
totaal stof in overige gevallen	3,0	mg/Nm <sup>3</sup>
CO: richtwaarde	100,0	mg/Nm <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	100,0	mg/Nm <sup>3</sup>
organische stoffen (totaal C)	50,0	mg/Nm <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub> : richtwaarde	100,0	mg/Nm <sup>3</sup>

Deze emissiegrenswaarden gelden bij temperatuur 0°C, druk 101,3 kPa, droog gas en een zuurstofgehalte dat hetzij in de milieuvergunning is vastgelegd, hetzij gelijk genomen wordt aan:

- zuurstofgehalte van 18% als naverbranding als afvalgasreinigingstechniek wordt gebruikt;
- zuurstofgehalte van 21% bij ovens zonder naverbranding.

In Art. 5.4.4.2 is dus ook sprake van pyrolyse-ovens. Dit is merkwaardig. Het toepassingsgebied van dit artikel is ingeperkt (door de definities bij Hoofdstuk 5.4 van Vlarem II en door de afbakening van de subrubrieken van rubriek 4 van de indelinglijst van Vlarem I) tot drogen, emaileren en moffelen (gedefinieerd als het versneld laten drogen en doorharden van laklagen bij objecttemperatuur > 100 °C). Verwijderen van een laklaag door afbranden is wel beschreven in Vlarem II, maar dan enkel als thermische voorbehandelingstechniek voorafgaand aan het aanbrengen van een laklaag op het stuk en ook deze activiteit is uitgesloten van het toepassingsgebied van Art. 5.4.4.2. In zijn huidige vorm (2006) is Art. 5.4.4.2 dus niet bruikbaar om de emissies van thermisch reinigen te regelen. Dit geldt zeker niet voor thermische reinigen in de meest algemene vorm (dus ook andere technieken dan pyrolyse, dus ook andere te verwijderen lagen dan lak, zie 3.9.1). Het lijkt met andere woorden zelfs moeilijker om de emissies naar lucht thermisch verwijderen van lak door pyrolyse te regelen met Art. 5.4.4.2. Ten slotte kunnen ook nog opmerkingen gemaakt worden bij de manier waarop de grenswaarden zijn geformuleerd. Omrekening van de gemeten waarden bij het gemeten zuurstofgehalte naar de te toetsen waarde bij 21% geeft per definitie altijd een te toetsen waarde van 0 mg/Nm<sup>3</sup>. Wellicht wordt bedoeld dat bij ovens zonder naverbranding er geen omrekening nodig is.

### Elektriciteit (Rubriek 12)

Hoofdstuk 5.12 Vlarem II legt milieuvorwaarden op voor bv. elektrische transformatoren (vanaf 100 kVA) en voor (vaste) batterijen (vanaf 10 kW).

### Opslag en gebruik van gevaarlijke stoffen (Rubriek 17)

Voor opslagplaatsen en het gebruik van gevaarlijke stoffen zijn afhankelijk van aard, hoeveelheid, opslag- en gebruikswijze vrij gedetailleerde milieuvorwaarden van toepassing.

Gezien de uitgebreidheid van deze voorschriften en het feit dat ze voornamelijk van toepassing zijn op de aanhorigheden/nutsvoorzieningen ten behoeve van de afgebakende doelactiviteiten, wordt verwezen naar hoofdstuk 5.17 van Vlarem II.

### Kunststoffen (Rubriek 23)

In hoofdstuk 5.23 staan een aantal bepalingen rond het belijmen van kunststoffen. Deze zijn normaal niet van toepassing op de bewerkingen die in deze BBT-studie besproken worden.

### Metaalbewerking (Rubriek 29)

Het grootste deel van de bepalingen in hoofdstuk 5.29 van Vlarem II slaan op emissies naar lucht van installaties die buiten de afbakening van deze BBT-studie vallen. Hieronder worden de voor deze BBT-studie relevante bepalingen opgesomd:

#### Algemene bepalingen:

- Stof en afvalgassen dienen op de plaats waar ze ontstaan opgevangen en, na de eventueel noodzakelijke zuivering, in de omgevingslucht geloosd derwijze dat de van toepassing zijnde emissie- en immissievoorschriften zijn nageleefd.  
Wanneer de afvalgassen voor verdere verdunning in de atmosfeer via een schoorsteen worden geloosd, dient deze schoorsteen voldoende hoog te zijn met het oog op een vanuit milieuoogpunt en voor de volksgezondheid voldoende spreiding van de geloosde stoffen.
- Deze bepalingen zijn niet van toepassing bij handelingen uitgevoerd aan volumineuze metalen constructies, die noodzakelijkerwijs dienen uitgevoerd in open lucht, zoals scheepsrompen, boven- en onderbouw van schepen, kunstwerken, masten, e.d.. Hiervoor kunnen evenwel in de milieuvergunning specifieke maatregelen worden opgelegd.

#### Installaties voor thermisch verzinken<sup>8</sup>:

Zuivering van afgewerkt gas:

- installaties voor thermisch verzinken waarin vloeibaar metaal wordt toegepast, moeten worden uitgerust met opvangsystemen voor afvalgas, zoals omsluitingen of kappen; de afgewerkte gassen moeten naar een zuiveringsinrichting voor afgewerkt gas worden geleid;
- grenswaarden:
  - stof: 10 mg/Nm<sup>3</sup>;
  - chloorverbindingen (als HCl): 20 mg/Nm<sup>3</sup> (hiermee worden anorganische chloorverbindingen bedoeld).
- emissiemetingen: het resultaat van afzonderlijke metingen moet over verscheidene dompelingen worden bepaald; de meettijd komt overeen met de som van de afzonderlijke dompeltijden en dient als regel een half uur te bedragen; de dompeltijd is de periode tussen het eerste en laatste contact van het te verzinken materiaal met het verzinkingsbad.

#### Installaties voor elektrolytisch of chemisch behandelen en/of ontvetten van voorwerpen van metaal:

Artikel 5.29.0.9 geeft een reeks uitvoeringsvoorschriften voor installaties die vallen onder subrubrieken 29.5.5, 29.5.6 en 29.5.7.

Het gaat om middelvoorschriften rond de inplanting, materiaalkeuze, uitvoeringsvorm, bouw, onderhoud en calamiteitenbeheer van kuipen, leidingen en de bijhorende gebouwen en inkuipingen van de installaties waarin oppervlaktebehandelingen worden toegepast.

---

<sup>8</sup> Vlarem II gebruikt de onjuiste term "vuurverzinken".

Grondwaterwinning (Rubriek 53)

Het winnen van grondwater bv. voor gebruik als spoelwater of proceswater is onderhevig aan de milieuvorwaarden van Hoofdstuk 5.53.

Gebruik van organische oplosmiddelen (rubriek 59)

Het reinigen in organisch milieu kunnen, bij installaties met een solventverbruik boven een bepaalde drempel (1 of 2 ton/jaar afh. van het type solvent), onder de bepalingen vallen van Hoofdstuk 5.59 Vlare II.

Nieuwe inrichtingen die onder deze bepalingen vallen moeten onmiddellijk voldoen aan:

- ofwel de toepasselijke emissiegrenswaarden zoals vastgelegd in Bijlage 5.59.1 van Vlare II (en zoals aangegeven in onderstaande tabel);
- ofwel aan de bepalingen van het reductieprogramma zoals vastgesteld in Bijlage 5.59.2 Vlare II.

Het reductieprogramma is bedoeld om de exploitant de mogelijkheid te bieden de emissie op een andere manier in dezelfde mate te beperken als door toepassing van de emissiegrenswaarden vermeld in Bijlage 5.59.1 zou gebeuren.

Daartoe mag de exploitant ieder speciaal voor zijn installatie ontworpen reductieprogramma gebruiken, mits uiteindelijk dezelfde emissiebeperking wordt bereikt.

Voor bestaande installaties (artikel 5.59.1.2.§1) zijn de bepalingen van toepassing vanaf de volgende data:

- voor de emissiegrenswaarden: 31 oktober 2007;
- voor het equivalent reductieprogramma: de data, vermeld in bijlage 5.59.2;
- voor het opstellen van een document zoals vermeld in §2 van artikel 5.59.3.2: 1 januari 2002 (eerste document beschikbaar 31 maart 2003);
- voor de meetstrategie (artikel 5.59.3.1): 1 januari 2004;

Als de exploitant voor installaties gebruik wenst te maken van het reductieprogramma van bijlage 5.59.2 moet hij dat per aangetekend schrijven, melden aan de vergunningverlenende overheid en aan de afdeling Milieuvergunningen op volgende data:

- uiterlijk op 31 oktober 2005 in het geval van bestaande installaties;
- bij de vergunningsaanvraag of melding in het geval van nieuwe installaties waarvoor voor 1 april 2001 nog geen vergunningsaanvraag of melding is ingediend;
- voor de ingebruikname in het geval van nieuwe installaties waarvoor voor 1 april 2001 reeds een vergunningsaanvraag of melding is ingediend.

Voor rubriek 5.59.2 zijn de mogelijkheden om het reductieprogramma toe te passen sterk ingeperkt.

- Oppervlaktereïngen met de “in Art. 5.59.2.2, §1 en §3 vermelde stoffen” en een verbruik > 1 ton/jaar, is uitgesloten van het reductieprogramma. In de praktijk: indien de reiniging geheel of gedeeltelijk gebeurt met PER, TRI of dichloormethaan, dan gelden de grenswaarden in de onderstaande tabel. Deze zijn strenger dan de grenswaarden die vermeld zijn in Art. 5.4.3. De strengere grenswaarden van Art. 5.59.2.2 zijn niet van toepassing.
- Oppervlaktereïning waarbij deze stoffen niet worden gebruikt, mag wel gebruik maken van een reductieprogramma. Bij een reductieprogramma is het de bedoeling om de totale emissie van oplosmiddelen te toetsen aan een grensvracht, die op zijn beurt functie is van de productie of de doorzet in een bepaalde periode. Voor de meeste andere subrubrieken ligt

deze vast, hetzij rechtstreeks in Bijlage 5.59.1, hetzij via een berekening die vertrekt van de aangebrachte hoeveelheid droge stof die is vastgelegd in Bijlage 5.59.2. Voor oppervlakte-reiniging is een dergelijke berekeningstechniek niet voorhanden. In de solventenrichtlijn 1999/13/EG is voorzien dat voldaan wordt aan het equivalent reductieprogramma indien wordt aangetoond dat het gemiddelde gehalte aan organische oplosmiddelen van al het in een installatie gebruikte reinigingsmateriaal niet hoger ligt dan 30 gewichtsprocenten; hierbij is impliciet aangenomen dat dit regelmatig aangetoond wordt. Bij de omzetting naar Vlarem II is voorzien dat dit eenmalig wordt aangetoond in de vorm van een individuele afwijking die wordt aangevraagd bij de minister. Het is overigens nergens vastgelegd hoe het gemiddelde gehalte aan organische oplosmiddelen bepaald moet worden.



Toepasselijke emissiegrenswaarden

Activiteit en drempelwaarde (*)	Drempelwaarde (verbruik oplosmiddelen in ton/jaar)	Emissiegrenswaarde in afgasen (mg C/Nm <sup>3</sup> )	Diffuse emissiegrenswaarde (% oplosmiddelen- input)		Totale emissiegrenswaarde		Bijzondere bepalingen
			Nieuw	Bestaand	Nieuw	Bestaand	
Oppervlaktereining <sup>(1)</sup> (> 1)	1-5 > 5	20 <sup>(2)</sup> 20 <sup>(2)</sup>	15 10				(1) Met de in artikel 5.59.2.2.§1 en §3, vermelde stoffen. (2) Grenswaarde in massa van de verbindingen in mg/Nm <sup>3</sup> ; en niet in totale massa koolstof.
Overige oppervlakte-reiniging (> 2)	2-10 > 10	75 <sup>(1)</sup> 75 <sup>(1)</sup>	20 <sup>(1)</sup> 15 <sup>(1)</sup>				(1) Overeenkomstig artikel 5.59.2.1. §2, kan een afwijking worden verleend van deze emissiegrenswaarden indien in de afwijkingaanvraag wordt aangetoond dat het gemiddelde gehalte aan organische oplosmiddelen van al het in een installatie gebruikte reinigingsmateriaal niet hoger ligt dan 30 gewichtsprocenten. In dergelijk geval kan in de afwijking worden bepaald dat de emissiegrenswaarden niet gelden voor die installatie.
Andere coating-processen, waaronder metaal-, kunststof-, textiel-, film- en papiercoating (> 5)		100 <sup>(1)</sup> 50 / 75 <sup>(2)</sup>	20 20				(1) Deze emissiegrenswaarde geldt voor coating- en droogprocessen in een gesloten systeem. (2) De eerste emissiegrenswaarde geldt voor droogprocessen en de tweede voor coatingprocessen.

(\*) drempelwaarde voor verbruik oplosmiddelen in ton/jaar

### 2.4.3.3. *Het beleid met betrekking tot verwerking van bedrijfsafvalwater*

De omzendbrief LNW 2005/01<sup>9</sup> en het uitvoeringsbesluit<sup>10</sup> stellen dat de verwerkbaarheid van bedrijfsafvalwater op de openbare zuiveringsinfrastructuur moet worden beoordeeld naargelang de categorie van bedrijven, met name ‘kleine bedrijven’, ‘bedrijven met kleine impact’ en ‘andere bedrijven’.

- Kleine bedrijven zijn alle bedrijven die voor wat betreft het bedrijfsafvalwater onder de N-drempels vallen ( $N1 < 600$ ,  $N2 < 200$  en  $N3 < 400$ ), geen grote hoeveelheid verdund afvalwater lozen (niet meer dan 200 m<sup>3</sup>/dag met een gemiddelde BZV < 100 mg/l) en geen andere stoffen lozen in hoeveelheden die de werking van de RWZI kunnen verstoren. Het bedrijfsafvalwater van kleine bedrijven kan gesaneerd worden binnen de RWZI-basiszuiveringscapaciteit.
- Bedrijven met kleine impact zijn bedrijven die boven de N-drempels uitkomen, maar voldoen aan de andere criteria van ‘klein bedrijf’, en bijkomend aan een geloosde vracht van minder dan 15% van de ontwerpvracht van de RWZI aan BZV en van minder dan 5% van de ontwerpvracht van de RWZI aan totaal stikstof, totaal fosfor, totaal CZV en totaal ZS en vergund debiet van minder dan 5% van de hydraulische capaciteit van de RWZI (op basis van ontwerp IDWA). Het bedrijfsafvalwater van deze bedrijven kan normaalgezien ook op de RWZI worden verwerkt.
- Voor de andere bedrijven geldt een ‘ad hoc’ benadering.

Bij het evalueren van de impact van een bedrijf staat de goede werking – de naleving van de VLAREM-effluentnormen – van de RWZI en de overige zuiveringsinfrastructuur centraal. Indien de werking van de zuiveringsinfrastructuur niet gehypothekeerd wordt, is er geen reden om deze bedrijven niet aan te sluiten op of af te koppelen van de RWZI. Indien de werking van openbare zuiveringsinfrastructuur niet voldoet of in de toekomst niet meer dreigt te voldoen aan de opgelegde normen dient de aansluitbaarheid van elk bedrijf van deze categorie binnen het zuiveringsgebied onderzocht te worden.

Het transport van het bedrijfsafvalwater van deze bedrijven mag geen toewijsbaar negatieve impact hebben op de kwaliteit van het oppervlaktewater door het veelvuldig overstorten van grote hoeveelheden ongezuiverd afvalwater.

Om de impact van de medeverwerking te bepalen en de al dan niet aansluitbaarheid van de bedrijven op de openbare zuiveringsinfrastructuur te evalueren dienen onderstaande aspecten onderzocht:

- Zijn de aangeboden afvalwaters goed verwerkbaar op de openbare rioolwaterzuiveringsinstallatie? Hierbij zijn de samenstelling van het afvalwater en de capaciteit van de RWZI van belang.

*opmerkingen:*

- Het afvalwater is in de regel goed verwerkbaar op de RWZI indien het afvalwater gemiddeld aan de volgende verhoudingen voldoet:
  - ▲  $CZV/BZV < 4$ ;
  - ▲  $BZV/N > 4$ ;
  - ▲  $BZV/P > 25$ ;
- Valoriseerbaar afvalwater is bedrijfsafvalwater waarvan de concentratie en de samenstelling van die aard is dat het rechtstreeks als een grondstof in het RWZI-zuiveringsproces (bv. voor denitrificatie of defosfatatie) kan gebruikt worden.

<sup>9</sup> Omzendbrief LNW 2005/01: Ministeriële omzendbrief van van 23 september 2005 met betrekking tot verwerking van bedrijfsafvalwater via de openbare zuiveringsinfrastructuur (BS 14/11/2005).

<sup>10</sup> Besluit van de Vlaamse Regering van 21 oktober 2005 houdende vaststelling van de regels inzake contractuele sanering van bedrijfsafvalwater op een openbare rioolwaterzuiveringsinstallatie (BS 05/12/2005).

- Complementair bedrijfsafvalwater heeft een zodanige samenstelling dat het een positief effect heeft op de RWZI-bedrijfsvoering, bv. door een gunstige impact op de verhoudingen CZV/BZV, BZV/N of BZV/P. Dit betekent dat dit afvalwater saneerbaar is binnen de RWZI basiszuiveringscapaciteit, met andere woorden geen extra capaciteit inneemt op de RWZI. Bedrijven met dergelijk afvalwater kunnen verder aangesloten blijven op RWZI.
- Wat is de hydraulische impact van de geloosde afvalwaters op de rioolwaterzuiveringsinstallatie?
- Bevat het afvalwater grote hoeveelheden gevaarlijke stoffen? In dat geval is een nadere evaluatie eveneens aangewezen, waarbij verwezen wordt naar VLAREM, BBT en het Reductieprogramma Gevaarlijke Stoffen.
- Zijn er mogelijke alternatieven voor aansluiting op riolering?

Via het programmadecreet van 24 december 2004 is een decretale basis gegeven voor een contractuele band tussen de bedrijven en de NV Aquafin. Bedoeling is om een correcte kostenallocatie voor de zuivering van het bedrijfsafvalwater in rekening te brengen. Indien de te behandelen afvalwaters aanleiding geven tot bijkomende ingrepen en dus hogere kosten zal het vervuiler-betaalt-principe maximaal toegepast worden. De regels inzake deze contractuele sanering van bedrijfsafvalwater werden opgenomen in het hoger vermelde uitvoeringsbesluit.

De oudere omzendbrieven LNM 2001<sup>11</sup> en LNW 2003/01<sup>12</sup> zijn ingetrokken door omzendbrief LNW 2005/01 en het uitvoeringsbesluit.

#### **2.4.3.4. Decreet voorkoming en beheer van afvalstoffen en Vlarea**

Het besluit Vlarea van 07/12/1997 ter uitvoering van het Afvalstoffendecreet van 02/07/1981 legt ondermeer voorschriften op omtrent de verwijdering van afvalstoffen en de mogelijke aanwending van afvalstoffen als secundaire grondstoffen.

Het algemeen principe is dat de verwijdering van afvalstoffen gebeurt via erkende ophalers en verwerkers van afvalstoffen.

Bedrijven moeten ook een afvalstoffenregister bijhouden waarin de gegevens van geproduceerde en verwijderde afvalstoffen minstens maandelijks worden geregistreerd.

Met betrekking tot de aanwending van afvalstoffen als secundaire grondstoffen vermeldt het besluit dat de afvalstoffen die voorkomen in bijlage 4.1 als secundaire grondstoffen gebruikt mogen worden mits ze voldoen aan de in het besluit vastgelegde voorwaarden inzake samenstelling en/of gebruik. Voor de sector "Oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen" zal dit in de praktijk nauwelijks voorkomen. Er zijn weliswaar tal van voorbeelden waarbij afvalstoffen van oppervlaktebehandeling door een externe firma worden herwonnen; de subsector thermisch verzinken is daarvan het sterkste voorbeeld. De bedrijven die dergelijke herwinningsactiviteiten toepassen dienen echter altijd als afvalverwerkend bedrijf te zijn vergund.

De (meeste) afvalstoffen specifiek afkomstig van de doelsector worden conform de EURAL-afvalstoffenlijst ingedeeld zoals hieronder aangegeven (nummers te gebruiken in afvalstoffen-

<sup>11</sup> Omzendbrief LNM 2001/01: Ministeriële omzendbrief van 21/11/2001 met betrekking tot de beoordeling van de verenigbaarheid van de lozing van bedrijfsafvalwater op de openbare riolering met de beleidsaanpak inzake RWZI-exploitatie (B.S. 14/12/01).

<sup>12</sup> Omzendbrief 2003/01: Ministeriële omzendbrief LNW 2003/01 met een addendum bij de ministeriële omzendbrief LNM 2001/01 van 21/11/2001 met betrekking tot de beoordeling van de verenigbaarheid van de lozing van bedrijfsafvalwater op de openbare riolering met de beleidsaanpak inzake RWZI-exploitatie (B.S. 25/07/03).

register en –indien van toepassing – de meldingsplicht in het kader van het integraal milieujaarverslag).

EURAL-code	Omschrijving
11 01	afval van de chemische oppervlaktebehandeling en coating van metalen en andere materialen (bijvoorbeeld galvanische processen, verzinken, beitsen, etsen, fosfaatbehandeling, alkalisch ontvetten, anodisatie)
11 01 05*	beitszuren
11 01 06*	niet elders genoemde zuren
11 01 07*	basen gebruikt voor beitsen
11 01 08*	slib van fosfaatbehandeling
11 01 09*	slib en filterkoek die gevaarlijke stoffen bevatten
11 01 10	niet onder 11 01 09 vallende slib en filterkoek
11 01 11*	waterige spoelvoeistoffen die gevaarlijke stoffen bevatten
11 01 12	niet onder 11 01 11 vallende waterige spoelvoeistoffen
11 01 13*	afval van ontvetting dat gevaarlijke stoffen bevat
11 01 14	niet onder 11 01 13 vallend afval van ontvetting
11 01 15*	eluaat en slib van membraansystemen of ionenwisselaars die gevaarlijke stoffen bevatten
11 01 16*	verzadigde of afgewerkte ionenwisselaarharsen
11 01 98*	overig afval dat gevaarlijke stoffen bevat
11 01 99	niet elders genoemd afval
11 03	slib en vaste stoffen van temperingsprocessen
11 03 01*	cyanidehoudend afval
11 03 02*	overig afval
11 05	afval van thermische galvanisatieprocessen
11 05 01	hardzink
11 05 02	zinkas
11 05 03*	vast afval van gasreiniging
11 05 04*	fluxbad afval
11 05 99	niet elders genoemd afval

\* gevaarlijk afval

#### 2.4.3.5. *Bodemsaneringsdecreet en Vlarebo*

Het besluit Vlarebo van 05/03/1996 ter uitvoering van het Bodemsaneringsdecreet van 22/02/1995 legt voorschriften op omtrent het vrijwaren, controleren en saneren van de bodem waarop het bedrijf gevestigd is.

De exploitanten van inrichtingen van categorie A, B of C moeten periodiek op eigen kosten een oriënterend bodemonderzoek doen resp. 15-, 10- en 5-jaarlijks. Bij wijze van voorbeeld wordt hieronder de indeling gegeven de voor de deze BBT-studie belangrijkste activiteiten. Zie de bijlage bij Vlarebo voor de volledige lijst.

- 29.5.3. Inrichtingen voor het thermisch behandelen van metalen of voorwerpen uit metaal met een thermisch vermogen van:
  - 2° meer dan 10 kW tot en met 200 kW O
  - 3° meer dan 200 kW A
- 29.5.5. Installaties voor oppervlaktebehandeling van metalen door middel van een elektrolytisch of chemisch procédé, wanneer de gezamenlijke inhoud van de gebruikte behandelingsbaden en spoelbaden bedraagt:
  - 2° meer dan 300 l tot en met 5 000 l A
  - 3° meer dan 5 000 l tot en met 30 000 l B
  - 4° meer dan 30 000 l C
- 29.5.6. Aanbrengen van deklagen van gesmolten metaal
  - a) met een verwerkingscapaciteit van meer dan 2 ton ruwstaal per uur C
  - b) door indompeling, in baden met een vloeibaar metaal (verzinken, vertinnen, enz.) en met een gezamenlijk inhoudsvermogen van de baden en spoelbaden van:
    - 2° meer dan 300 l tot en met 5 000 l B
    - 3° meer dan 5 000 l C
- 29.5.7 Ontvetten van metalen of voorwerpen uit metaal door middel van gehalogeneerde of ontvlambare oplosmiddelen in kuipen met een totaal inhoudsvermogen van:
  - a) gehalogeneerde oplosmiddelen of oplosmiddelen met een ontvlammingspunt tot en met 55°C met een totaal inhoudsvermogen van de baden en de spoelbaden van:
    - 1° 10 l tot en met 300 l O
    - 2° meer dan 300 l tot en met 5 000 l A
    - 3° meer dan 5 000 l C
  - b) andere organische oplosmiddelen met een totaal inhoudsvermogen van de baden en de spoelbaden van:
    - 2° meer dan 300 l tot en met 5 000 l O
    - 3° meer dan 5 000 l B

Ook bij overdracht (verkoop, huur, .....) of sluiting van de inrichting of stopzetting dient een dergelijk onderzoek uitgevoerd te worden. Dit geldt niet alleen voor de percelen waarop een activiteit in categorie A, B, C gevestigd is of was, maar ook voor deze aangeduid met O.

In geval van vastgestelde verontreinigingen zijn er wettelijke procedures uitgewerkt voor de opvolging ervan. In functie van de aard, omvang en oorzaak (historisch/nieuw) worden bepaalde maatregelen opgelegd (bv. uitvoeren beschrijvend bodemonderzoek, bodemsanering).

#### 2.4.4. Europese wetgeving

##### 2.4.4.1. Richtlijn 91/338/EEG of Cadmiumrichtlijn

Het gebruik van cadmium is niet toegelaten in een hele reeks toepassingen. Specifiek voor oppervlaktebehandeling wordt het gebruik van cadmium in deklagen beperkt tot toepassingen in lucht- en ruimtevaart, offshore en mijnbouw en de nucleaire sector. Omgezet naar Belgische wetgeving.

#### **2.4.4.2. Richtlijn 2002/95/EG inzake de beperking van het gebruik van gevaarlijke stoffen in elektrische en elektronische apparaten**

In deze richtlijn (ook wel de RoHS richtlijn genoemd) wordt vereist dat de lidstaten vanaf 1 juli 2006 geen nieuwe elektrische en elektronische apparatuur op de markt brengen waar lood, kwik, cadmium, chroom VI, polybroombifenylen (PBB's) en polybroomdifenylethers (PBDE's) in verwerkt zijn.

De voornaamste verwachte effecten op oppervlaktebehandeling zijn het vermijden van Cr(VI) in conversielagen (als eindbescherming of als basislaag voor een laklaag), het vervangen door alternatieven van Pb en Cd bij het aanbrengen van sommige metaaldekkingen, het verbod om Cd te gebruiken in soldeer. Bepaalde toepassingen blijven mogelijk maar worden jaarlijks herzien.

#### **2.4.4.3. Richtlijn 2003/53/EG inzake de 26ste wijziging van Richtlijn 76/769/EEG betreffende beperkingen op het in de handel brengen en het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen en preparaten (nonylfenol, nonylfenol-ethoxylaat en cement)**

Hierin wordt vereist dat de lidstaten vanaf 17 januari 2005, nonylfenol en nonylfenol-ethoxylaat niet meer als verbinding of bestanddeel van preparaten in de handel mogen worden gebracht of worden gebruikt in concentraties > 0,1% (g/g) voor bepaalde toepassingen, waaronder o.a. metaalbewerking (behalve in gecontroleerde gesloten systemen met recycling of verbranding van het reinigingsmiddel).

Het voornaamste verwachte effect is het vergaand vervangen van nonylfenoethoxylaten, in het verleden zowat de meest gebruikte niet-ionische oppervlakte actieve stof, door alternatieve oppervlakteactieve stoffen in o.a. waterige reinigers en andere waterige procesbaden.

#### **2.4.4.4. Richtlijn 2000/53/EG betreffende autowrakken**

In deze richtlijn (ook wel de ELV richtlijn genoemd) wordt o.a. vereist dat de lidstaten erop toezien dat materialen en onderdelen van voertuigen die na 1 juli 2003 in de handel worden gebracht, geen lood, kwik, cadmium of zeswaardig chroom bevatten, tenzij eventueel in bepaalde zeer lage concentraties of voor zeer specifieke toepassingen bv. lood in gedrukte schakelingen.

Er zijn een reeks overgangsmaatregelen voorzien, zodat een groot deel van de beperkingen in werking treedt op 1 juli 2007.

De voornaamste verwachte effecten zijn het elimineren of vergaand beperken van Cr(VI) in conversielagen die fungeren als beschermingslaag of hechtingslaag voor lak op verzinkt staal, zinklegeringen en aluminium(legeringen).

#### **2.4.4.5. Richtlijn 2004/42/EG van het Europees Parlement en de Raad van 21 april 2004 inzake de beperking van emissies van vluchtige organische stoffen ten gevolge van het gebruik van organische oplosmiddelen in bepaalde verven en vernissen en producten voor het overspuiten van voertuigen, en tot wijziging van Richtlijn 1999/13/EG**

Deze richtlijn is erop gericht het totaalgehalte van VOS in bepaalde verven en vernissen en producten voor het overspuiten van voertuigen te beperken ter voorkoming of vermindering van luchtverontreiniging. De lidstaten zien erop toe dat op hun grondgebied de in bijlage I genoemde producten na de in bijlage II aangegeven data uitsluitend in de handel worden gebracht indien zij een VOS-gehalte hebben dat de in bijlage II genoemde maximale grenswaar-

den niet overschrijdt, dit in 2 verschillende fases: grenswaarde vanaf 01/01/2007 (fase 1) en/of vanaf 01/01/2010 (fase 2). De lidstaten doen de nodige wettelijke en bestuursrechtelijke bepalingen in werking treden om uiterlijk op 30 oktober 2005 aan deze richtlijn te voldoen.

Deze richtlijn is grotendeels omgezet naar federale wetgeving. Ze heeft weinig of geen directe invloed op de bewerkingen die in deze BBT-studie besproken worden. De richtlijn slaat in de eerste plaats op oplosmiddelen in lak, verf en vernis en slechts zijdelings, en dan nog in de eerste plaats bij carrosserieherstel, op het gebruik van organische oplosmiddelen voor reinigen en ontvetten.

Er is een mogelijke indirecte invloed, namelijk als volgt: deze richtlijn is een stimulans voor het gebruik van solventarme watergedragen lakken en van solventvrije lakken zoals poederlakken. Deze worden in veel gevallen aangebracht in andere types installaties, met een waterige voorbehandeling bestaande uit waterig reinigen en het waterig aanbrengen van een conversielaag ofwel met een voorbehandeling die bestaat uit stralen.

#### **2.4.4.6. Richtlijn 1999/13/EG inzake de beperking van de emissie van vluchtige organische stoffen ten gevolge van het gebruik van organische oplosmiddelen bij bepaalde werkzaamheden en in installaties**

Deze richtlijn is omgezet naar VlareM.

Wat betreft de processen die in deze BBT-studie besproken worden, heeft deze richtlijn een invloed op het gebruik van organische oplosmiddelen voor reinigen en ontvetten. Kleinschalige en occasioneel gebruikte toepassingen vallen buiten het toepassingsgebied van de richtlijn.

De verwachte effecten zijn een omschakeling van ontvetten en reinigen in organische oplosmiddelen naar reinigen in waterig milieu en het invoeren van meer gesloten uitvoeringsvormen voor het reinigen met organische oplosmiddelen in het algemeen en met gechlorideerde oplosmiddelen in het bijzonder.

#### **2.4.4.7. Richtlijn 2006/122/EC m.b.t. de marketings- en gebruiksbepalingen van stoffen die Perfluoro-octaansulfonaat of PFOS vormen**

Het gebruik van stoffen die PFOS kunnen vormen, wordt door deze richtlijn gereguleerd. De voornaamste producent 3M heeft de productie vrijwillig stopgezet; andere leveranciers brengen deze stoffen nog wel op de markt. Uit een risicoanalyse blijkt dat PFOS persistent, bioaccumulerend en giftig is (UK EA, 2004a & 2004b). De richtlijn voorziet in een aanpassing van Richtlijn 76/769/EEG, waardoor het gebruik van stoffen die PFOS kunnen vormen, beperkt wordt tot een strikt afgebakende lijst toepassingen, waaronder o.a. additief in galvano-baden voor niet-decoratieve harde verchroming op basis van Cr(VI) als onderdrukker van aërosolvorming en als bevochtigingsmiddel bij gecontroleerde galvanisatie. Gebruik als onderdrukker van aërosolvorming bij anodiseerbaden in het algemeen of chromaathoudende anodiseerbaden in het bijzonder, is niet weerhouden. De bepalingen van de richtlijn gaan in vanaf 27 juni 2008. De uitzondering blijft alleen gelden voor essentiële toepassingen, op voorwaarde dat er geen veiliger stoffen of technologieën bestaan die technisch en economisch haalbaar zijn, en dat de BBT worden aangewend om de emissies van PFOS tot een minimum terug te brengen. Voor de toepassingen waarin toch nog PFOS gebruikt mag worden, schrijft de risicoanalyse algemene normen op voor gefluoreerde polymeren (PTF, inclusief PFOS en PFOA).

**2.4.4.8. Richtlijn 2000/532/EG: Beschikking van de Commissie van 3 mei 2000 tot vervanging van Beschikking 94/3/EG houdende vaststelling van een lijst van afvalstoffen overeenkomstig artikel 1, onder a), van Richtlijn 75/442/EEG van de Raad betreffende afvalstoffen en Beschikking 94/904/EG van de Raad tot vaststelling van een lijst van gevaarlijke afvalstoffen overeenkomstig artikel 1, lid 4, van Richtlijn 91/689/EEG van de Raad betreffende gevaarlijke afvalstoffen**

Deze richtlijn verduidelijkt de indeling van sommige afvalstoffen als gevaarlijk. De effecten van deze richtlijn op de praktijk in Vlaanderen zijn wellicht klein.

**2.4.4.9. REACH programma (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals)**

Verwacht wordt dat in de loop van 2006 het REACH-programma definitief wordt omgezet naar een richtlijn en dat het in de praktijk zal worden opgestart vanaf 2008. Dit omvangrijke programma beoogt dat voor ca. 30 000 bestaande chemische stoffen met een verbruik boven een bepaalde drempel, alle informatie inzake risico voor gezondheid en milieu verzameld wordt (zoals dat ook nu al het geval is voor nieuwe chemische stoffen). De ervaring die beschikbaar is voor bv. 140 in hoge volumes geproduceerde stoffen, leert dat het gaat om een zeer complex en zeer langdurig programma.

De vermoedelijke invloed op oppervlaktebehandeling is:

- Sommige stoffen zullen anders geklasseerd worden; in de praktijk gaat het dan vooral om een andere indeling die is gebaseerd op ongunstige chronische effecten waarvoor de informatie nu ontoereikend is. Verwacht wordt dat een aantal gebruikte stoffen geklasseerd zullen worden als carcinogeen, mutageen, enz. (vergelijkbaar met de recente herklassering van trichloorethyleen van R40 tot R45). Wellicht zullen er ook een aantal stoffen zijn, die nu uit voorzorg ingedeeld zijn als R40 (“Onherstelbare effecten zijn niet uitgesloten”) en waar na bijkomend onderzoek blijkt dat deze aanduiding overbodig was.
- Naar verwachting zal voor sommige stoffen op basis van deze informatie ingeschat worden dat het risico voor mens of milieu bij het gebruik te groot is, waardoor risicobeperkende maatregelen zullen worden ingevoerd. Deze kunnen variëren van gebruiksbeperkingen, na te leven grenswaarden in eindproducten, na te leven grenswaarden bij emissies, convenanten, enzovoort.
- Op basis van de ervaring voor pesticiden, waar een inhoudelijk vergelijkbaar maar uiteraard veel kleinschaliger programma loopt, mag eveneens aangenomen worden dat een aantal minder frequent gebruikte stoffen van de markt worden gehaald, omdat de kosten van de informatieverzameling niet in verhouding staan tot de baten van het aanmaken en gebruiken van deze stoffen.
- Indien voor mengsels van producten een aparte beoordeling moet gemaakt worden zullen om redenen van kosten een aantal mengsels niet meer beschikbaar gesteld of gebruikt worden.

Verder mag ook verwacht worden dat voor veel stoffen meer gegevens over chronische aquatische blootstelling zullen beschikbaar komen. Dat laat toe om de PNEC (predicted no effect value, een begrip dat technisch gesproken min of meer overeenkomt met de kwaliteitsdoelstellingen voor oppervlaktewater) met meer kennis van zaken te bepalen. Uit de ervaring met enkele metalen waarvoor deze bijstelling op basis van nieuwe chronische data reeds gebeurde, blijkt dat dit veelal leidt tot een hogere waarde (m.a.w. de concentratie vanaf wanneer een schadelijk effect optreedt is een stuk hoger dan tot dan toe werd gedacht) en eerder zelden tot een strengere waarde.



#### 2.4.4.10. Voorbeelden van emissiegrenswaarden voor lucht in Duitsland

Tabel 2.8 toont enkele voorbeelden van emissiegrenswaarden voor lucht in Duitsland bij verschillende activiteiten.

**Tabel 2.8:** Emissiegrenswaarden voor lucht in Duitsland bij verschillende activiteiten

Activiteit	Parameter	Grenswaarde afgas	Bron
Thermisch verzinken	Stof	5 mg/m <sup>3</sup>	TA Luft, 2002
	Anorganische chloorverbindingen (uitgedrukt in HCl)	10 mg/m <sup>3</sup>	
Beitsen met HNO <sub>3</sub> in bestaande gebouwen	Som van NO + NO <sub>2</sub> (uitgedrukt in NO <sub>2</sub> )	350 mg/m <sup>3</sup> (richtwaarde)	TA Luft, 2002
		700 mg/m <sup>3</sup> (grenswaarde)	
Oppervlaktebehandeling	NOx	350 mg/m <sup>3</sup>	ÜBA, 2003 uit BREF Surface treatment metals
	HF	3 mg/m <sup>3</sup>	
	HCl	30 mg/m <sup>3</sup>	
	SOx	350 mg/m <sup>3</sup>	
	Cr(VI) componenten	0,05 mg/m <sup>3</sup>	

#### 2.4.4.11. Voorbeelden van emissiegrenswaarden voor afvalwater

Tabel 2.9 geeft de emissiegrenswaarden (mg/l) weer voor afvalwater afkomstig van oppervlaktebehandeling in Europa zoals vermeld in de BREF Surface treatment metals.

*Tabel 2.9: Emissiegrenswaarden (mg/l) voor afvalwater afkomstig van oppervlaktebehandeling in Europa*

	PARCOM	Belgium	France <sup>1</sup>	Germany	England & Wales <sup>2</sup>	Italy <sup>3</sup>	Netherlands	Spain	Portugal
Discharge to public sewer (PS) of surface water (SW)	PS or SW		SW		Indicative BAT values to PS	SW			
Ag	0.1	0.1		0.1	0.1		0.1		
Al		10.0	5.0	3.0		1.0		1.0-2.0	5.0
Cd	0.2 <sup>4</sup>	0.6	0.2	0.2	0.01	0.02	0.2	0.1-0.5	0.2
CN free	0.2		0.1	0.2	0.2	0.5	0.2	0.5-1.0	0.1
Cr(VI)	0.1 <sup>5</sup>	0.5	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2-0.5	0.1
Cr Total	0.5 <sup>5</sup>	5.0	3.0	0.5	1.0	2.0	0.5	Cr(III) 2.0-4.0	Cr(III) 3.0
Cu	0.5 <sup>5</sup>	4.0	2.0	0.5	2.0	0.1	0.5	0.2-10.0	2.0
F		10.0	15.0	50		6		6.0-12.0	15.0
Fe		20.0	5.0	3.0		2.0		2.0-10.0	5.0
Hg	0.05 <sup>4</sup>		0.1			0.005	0.05	0.05-0.1	0.05
Ni	0.5 <sup>5</sup>	3.0	5.0	0.5-1	1.0	2.0	0.5	2.0-10	5.0
NO <sub>2</sub>			1.0			0.6			1.0
P		2.0	10	2		10	15	10-20	10
Pb	0.5 <sup>5</sup>	1.0	1.0	0.5		0.2		0.2-0.5	1.0
Sn	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	10	2.0	10.0	2.0
Zn	0.5 <sup>5</sup>	7.0	5.0	2.0	2.0	0.5	0.5	3.0-20	5.0
COD		300	150	400		160			150
EDT				0			0		
HC Total			5.0	0.1	0.1	5	0.1	20-40	
VOX				1.0	0.1		0.1		
Settleable solids	0.1				50				60

	PARCOM	Belgium	France <sup>1</sup>	Germany	England & Wales <sup>2</sup>	Italy <sup>3</sup>	Netherlands	Spain	Portugal
Total loads of salt			Not limits regionally partly for sulphates	No limits			No limits		
Total load of heavy metals	(see note 5)		15	No limits			50 kg N/factory, 20 kg/y/metal	3	Sum of all metals 15-20 mg/l

HC: Hydrocarbons

1. France: water consumption: 8 litres per square metre of treated surface for each rinsing stage.
2. Environment Agency for England and Wales: these are indicative BAT standards from guidance for permit writing expected to be reached by the application of BAT.
3. Lower limits are provided by law for some areas (i.e. catchment basin of the Lagoon of Venice) [112, Assoglavantica, 2003]
4. PARCOM: for waste water streams treated specifically [112, PAECOM, 1992]
5. PARCOM plants discharging small loads of metals (defined as: sum of total chromium, copper, lead, nickel and zinc less than 200 g/day prior to end-of-pipe treatment on demonstration by the applicant) may be subject to limit values up to a maximum four times higher for total chromium, copper, lead and nickel. This is to be granted by the competent authority.



## Hoofdstuk 3

## PROCESBESCHRIJVING

### 3.1. Inleiding

#### 3.1.1. Reinigings- en voorbehandelingstechnieken

Verskillende reinigings- en voorbehandelingstechnieken zijn mogelijk, vooraleer overgegaan wordt tot de eigenlijke oppervlaktebehandeling. Alhoewel sommige van de bewerkingen reeds beschreven werden in de BBT-studie Metaalbewerking, wordt hieronder (tabel 3.1) een overzicht gegeven van de belangrijkste bewerkingen. Voor een uitgebreide beschrijving van de bewerkingen wordt ofwel verwezen naar de BBT-studie Metaalbewerking ofwel naar voorliggende studie.

*Tabel 3.1: Overzicht klassieke reinigings- en voorbehandelingstechnieken*

Reinigingsbewerking	Omschrijving
Ontbramen, droog trommelen	Verwijderen van spanen, bramen; wegwerken van scherpe snijranden. Zie BBT Metaalbewerking.
Stralen	Verwijderen van roest, walshuid, oude laklagen, ... met straalzand, straalgrit of andere soms ook zachtere materialen. Zie BBT Metaalbewerking.
Mechanisch schuren, slijpen	Verspanende bewerking, waarbij de oppervlakterutheid wordt verbeterd door van het oppervlak kleine metaaldeeltjes te verwijderen. Zie BBT Metaalbewerking
Mechanisch glanzen, polijsten	Bewerking waarbij het oppervlak glad en glanzend wordt gemaakt door platdrukken van de "topjes" van de oppervlakterutheid. Zie BBT Metaalbewerking.
Nat trommelen en aanverwante mechanisch-chemische technieken	Mengvorm. Techniek waarbij het stuk enerzijds ontbraamd of gepolijst wordt terwijl tegelijkertijd roest en oliën en vetten verwijderd worden. Zie 3.3
Ontvetten in organisch milieu	Verwijderen, door oplossen in een organisch oplosmiddel, van resten olie, emulsie, vet, roet en vergelijkbare stoffen die bv. op het stuk werden aangebracht tijdens de voorafgaande bewerking. Zie 3.4
Ontvetten in waterig milieu	Verwijderen, door oplossen in een geschikte waterige oplossing, van resten olie, emulsie, vet, en vergelijkbare stoffen die bv. op het stuk werden aangebracht tijdens de voorafgaande bewerking. Zie 3.2
Beitsen	Verwijderen van metaaloxiden, doorgaans door oplossen in een sterk zuur of sterk alkali. Zie 3.2
Elektrochemisch ontbramen, glanzen, polijsten	Verwijderen van bramen en spanen door het selectief oplossen. Oppervlak glad en blinkend maken door het selectief oplossen van de "topjes" van de oppervlakterutheid. Zie 3.7
Thermisch reinigen	Verwijderen van (veelal dikke) deklagen van lak, rubber, kunststof en vergelijkbare stoffen. Zie 3.8

Daarnaast bestaan nog een hele reeks andere voorbehandelingstechnieken met een beperktere of specialistische toepassing, zoals vlambehandeling, behandeling met plasma of corona, behandeling met fluorgas, behandeling met ozon of UV, reinigen met een laserstraal, reinigen met superkritisch CO<sub>2</sub>. Deze worden deels besproken in hoofdstuk 3.6, speciale reinigingstech-

nieken, ofwel, indien het gaat om recente ontwikkelingen, in hoofdstuk 4, milieuvriendelijke technieken.

### 3.1.2. Aanbrengen van een metaaldeklaag

Er zijn een reeks technieken beschikbaar om op een stuk een metaaldeklaag aan te brengen. De keuze wordt uiteindelijk gemaakt op basis van kostprijs, het materiaal waarop de deklaag moet worden aangebracht, de gewenste functies van de deklaag (corrosiewering, decoratief uitzicht, slijtvastheid, hardheid, oppervlaktespanning, gladheid, ...), de gewenste afwerkingsgraad, de mate waarin vervormingen van het stuk getolereerd kunnen worden, de vraag of de coating ook binnen in holtes van het stuk aanwezig moet zijn enzovoort.

*Table 3.2: Overzicht van technieken om een metaaldeklaag aan te brengen op een voorbehandeld stuk*

Reinigingsbewerking	Omschrijving
Thermisch verzinken / dompelen in een gesmolten metaalbad	Onderdompelen van het stuk in een metaalsmelt waardoor zich een coating vormt van dit metaal of een legering ervan. In de praktijk een zink-coating op staal. Zie 3.15
Elektrolytisch afzetten van een metaallaag	Het stuk dompelen in een oplossing die metaalionen bevat; deze worden door elektrolyse afgezet op het stuk. Enkel geschikt voor elektrisch geleidende materialen. Zie 3.11
Stroomloos afzetten van een metaallaag	Het stuk dompelen in een waterige oplossing die metaalionen bevat; deze worden door een chemisch reductieproces afgezet op het stuk. Bruikbaar voor breed gamma aan metalen of kunststoffen oppervlakken. Zie 3.12
Thermisch spuiten	Verspuiten van gesmolten metaaldeeltjes die op het stuk afkoelen en een deklaag vormen. Bruikbaar voor breed gamma aan metalen of kunststoffen oppervlakken. Zie BBT Metaalbewerking. Ook gebruikt voor niet-metallische deklagen.
Diffusiedeklagen	In contact brengen van het stuk met metaal dat, onder invloed van hoge temperatuur, naar het stuk migreert en aan het oppervlak van het stuk een deklaag van dit metaal of een legering ervan vormt. Zie 3.9
Opdampen en andere vacuüm-technieken	Aanbrengen van een dunne metaaldeklaag vanuit vacuüm. Breed gamma aan uitvoeringsvormen. Toepasbaar op grote verscheidenheid aan deklaagmaterialen en oppervlakken. Zie BBT Metaalbewerking.
Mechanische technieken zoals cladding, triboapplicatie, ...	Bij deze technieken wordt door een fysisch vormgevingsproces bv. opwalsen een metaallaag afgezet op een bepaald stuk. Zie BBT Metaalbewerking
Verf met metaaldeeltjes	Het aanbrengen van een verf met metaaldeeltjes bv. een zinkrijke primer is in sommige gevallen een alternatief voor een metaaldeklaag. Zie BBT Metaalbewerking.

### 3.1.3. Typisch procesverloop

Deze BBT-studie is grotendeels opgebouwd rond een aantal eenheidsbewerkingen. Deze staan zelden alleen. In de praktijk worden een aantal bewerkingen gecombineerd in een productielijn. In deze productielijn kunnen ook bewerkingen voorkomen die niet in deze BBT-studie besproken worden, zoals zuiver mechanische bewerkingen of zoals het aanbrengen van een laklaag.

De globale opbouw van een lijn is doorgaans:

- Plaatsen van het stuk in de lijn.  
De wijze waarop is sterk afhankelijk van de lijn en het te behandelen stuk (bestukken van een frame; in mand of trommel laden van kleine stukken; aanbinden aan ophangbalken e.d. van grotere stukken; afwikkelen en planeren van plaat of rechten van draad voor continue lijnen, enz.).
- Zuiver maken van het oppervlak.  
Dit is afhankelijk van de aanwezige vervuiling enerzijds en van de voor de volgende bewerkingen noodzakelijke zuiverheidsgraad anderzijds. Dit omvat veelal het verwijderen van aangehecht vuil (bv. ontvetten) of oxides (beitsen) of beide, maar kan ook bijkomende stappen omvatten.
- Aanbrengen van één of meer deklagen.  
In veel gevallen gaat het om één enkele deklaag. In andere gevallen gaat het om één of meer deklagen achter elkaar.
- Drogen.
- Afnemen van het behandelde stuk.  
Ook hier is de wijze sterk afhankelijk van de lijn en het te behandelen stuk.

Na bijna alle processtappen wordt gespoeld; dit kan in één of meer spoelstappen.

De meeste oppervlaktebehandelingen omvatten het intensief in contact brengen van een vloeistof en het stuk. Dit gebeurt door onderdompelen of door intensief besproeien.

Hieronder worden enkele veel toegepaste sequenties kort beschreven. De eerste en laatste stap nl. de stukken op de lijn plaatsen en van de lijn afnemen, worden voor de eenvoud telkens weggelaten.

In principe wordt na iedere waterige processtap gespoeld. Ook dit wordt voor de eenvoud hier weggelaten. Op deze regel zijn uiteraard een aantal uitzonderingen; die worden verder in dit hoofdstuk vermeld.

#### 3.1.3.1. *Reinigen en ontvetten in het kader van mechanische bewerkingen*

Dit is een courante toepassing, waarbij de oppervlaktebehandeling uit slechts één enkele stap bestaat, namelijk reinigen en ontvetten. Dit kan waterig gebeuren (waterig ontvetten – spoelen – drogen) of in organisch milieu. Zie 3.2 of 3.4.

Het is een gebruikelijke bewerking wanneer de volgende bewerking vereist dat het oppervlak zuiver is (bv. voorafgaand aan lassen, thermisch spuiten, lakken, enzovoort). Het is verder ook een gebruikelijke bewerking indien het stuk na mechanische bewerking geen verdere oppervlaktebehandeling behoeft.

### 3.1.3.2. Fosfateren en lakken

Het aanbrengen van een zink- of ijzerfosfatatie is een klassieke voorbehandeling voor lakken. De conversielaag wordt eerst aangebracht en zorgt voor een betere hechting van de laklaag en een betere corrosiebestendigheid.

De klassieke opbouw van de lijn is als volgt:

- Waterig ontvetten Zie 3.2
- Fosfateren Zie 3.14.1.1
- Soms: passiveren Zie 3.14.1.3
- Drogen Zie 3.19
- Lakken Zie BBT Metaalbewerking
- Uitharden van de lak Zie BBT Metaalbewerking

Soms worden fosfateren en ontvetten in één enkele processtap gecombineerd.

Dit type lijn, is – in al zijn varianten – wellicht de meest toegepaste vorm van oppervlaktebehandeling van metalen in Vlaanderen. De meest klassieke uitvoeringsvorm is die van een lopende band of ketting (zie 3.21.3).

De meerderheid van de laklijnen vallen deels onder deze BBT-studie namelijk voor waterig ontvetten en fosfateren en deels onder de BBT-studie Metaalbewerking namelijk voor lakken en uitharden van de lak.

### 3.1.3.3. Klassieke galvano-lijn

De klassieke opbouw van de lijn is als volgt:

- Waterig ontvetten Zie 3.2  
(ofwel ontvetten in organisch milieu) (Zie 3.4)
- Beitsen Zie 3.5
- Soms: activeren (veel uitvoeringsvormen, veel gebruikte uitvoeringsvormen zijn een lichte elektrolytisch ondersteunde beitsstap of elektrolytisch ontvetten) (Zie 3.5, 3.2)
- Elektrolytisch of stroomloos aanbrengen van metaaldeklaag of het aanbrengen van een conversielaag (soms meerdere achter elkaar). Zie 3.11 of 3.12 of 3.14
- Drogen Zie 3.19

Een klassieke galvano-lijn wordt doorgaans flexibel opgebouwd, waarbij er keuze is tussen meerdere types deklagen en/of voorbehandelingen. Om deze flexibiliteit te kunnen garanderen gaat het veelal om dompellijnen (zie 3.21.1 en 3.21.2).

### 3.1.3.4. Anodiseren van aluminium

Anodiseren van aluminium is in essentie het elektrochemisch aanbrengen van een oxidelaagje. Dit gebeurt in de praktijk vrijwel steeds in combinatie met een aantal andere bewerkingen.

De klassieke opbouw van een anodisatielijns voor aluminium is +/- als volgt (zie 3.13):

- Waterig ontvetten
- Beitsen in alkalisch milieu (NaOH)
- Zuur spoelen
- Anodiseren



- Soms: kleuren van de anodisatielaag
- Sealen van de anodisatielaag

### 3.1.3.5. *Thermisch verzinken van staal*

Het discontinu thermisch verzinken van staal, door onderdompelen in een zinksmelt, is een klassiek proces met een vaste voor- en nabehandeling.

Het discontinu thermisch verzinken van staal gebeurt als volgt (zie 3.15):

- Waterig ontvetten
- Beitsen in zuur milieu (HCl)
- Flux aanbrengen
- Drogen
- Dompelen in vloeibaar zink
- Soms: afschrikken in water

Het discontinu verzinken gebeurt doorgaans in een dompellijn (zie 3.21.1 en 3.21.2). Voor continu verzinken van plaat worden volledig andere processen toegepast (zie BREF Ferrous Metals Processing).

### 3.1.3.6. *Lakken van kunststoffen*

Veel kunststoffen zijn zonder voorbehandeling ongeschikt voor het aanbrengen van een laklaag. Daarom wordt eerst het oppervlak van de kunststof behandeld zodat de lak beter uitvloeit en beter hecht.

- Soms waterig ontvetten (en ontstoffen) Zie 3.2
- Etsen, vlambehandeling, plasmabehandeling of nog andere behandeling Zie 3.6
- Lakken Zie BBT Metaalbewerking
- Uitharden van de lak Zie BBT Metaalbewerking

### 3.1.3.7. *Elektrolytisch aanbrengen van metaaldeklagen op kunststoffen*

Net als voor elektrolyse op metaal zijn hier veel combinaties mogelijk en is de gebruikelijke uitvoeringsvorm een dompellijn (zie 3.21.1 en 3.21.2). Het grootste verschil met elektrolyse op metaal is dat de voorbehandeling veel uitgebreider is. De voorbehandeling dient om de specifieke moeilijkheden eigen aan kunststof te overwinnen. Kunststof is namelijk in tegenstelling tot metalen substraten 1) waterafstotend, 2) niet geleidend, 3) en heeft geen kiemen op het oppervlak van waaruit een metaaldeklaag kan groeien.

Hieronder wordt een klassieke uitvoeringsvorm gegeven; hierop zijn veel varianten mogelijk:

- Soms waterig ontvetten Zie 3.2
- Hydrofiel en microruw maken van oppervlak, doorgaans met "etsen" in chroomzuur Zie 3.6
- Neutraliseren -
- Chemisch spoelen waarbij een reductans aan het spoelwater toegevoegd, waardoor in situ alle Cr(VI) tot Cr(III) omgezet wordt -
- Activeren (aanbrengen van metaalkiemen van waaruit een metaaldeklaag kan groeien, bv. een Pd-Sn bad voor aanbrengen Pd-kiemen) Zie 3.6

- Stroomloos aanbrengen van nikkel of koper Zie 3.12
- Hierop aanbrengen van de uiteindelijk gewenste metaaldeklaag Zie 3.11 of 3.12
- (Eén of meerdere in serie)

## 3.2. Waterig ontvetten

### 3.2.1. Procesbeschrijving

Ontvetten in waterig milieu is één van de mogelijke bewerkingen die worden toegepast als voorbehandeling voor het aanbrengen van een deklaag of als eindreiniging (zie tabel 3.1 voor een situering van ontvetten in waterig milieu t.o.v. andere reinigingsbewerkingen).

Het doel van waterig ontvetten is om vuil in de vorm van olie, emulsies, vet, roet enz. die doorgaans afkomstig zijn van voorafgaande bewerkingen, te verwijderen.

Waterige reinigers worden meestal onderverdeeld in functie van hun zuurtegraad (zie ook tabel 3.3); soms gaat men onderscheid maken tussen emulgerende en demulgerende reinigers.

*Tabel 3.3: Indeling van waterige reinigers volgens zuurtegraad*

Klasse	pH	Samenstelling	Gebruik
zwak zuur	2.6	zouten, tensiden	staal/alkali-gevoelige substraten reinigen/ontvetten fosfateren
neutraal	6-9	tensiden, fosfaten inhibitoren, emulgatoren	non-ferro reinen/ontvetten van gevoelige oppervlakken met geringe vervuiling
zwak alkalisch	9-12	tensiden, fosfaten boraten, carbonaten complexen	lichte metalen/non-ferro koper, zink hoge reinigingsgraad
sterk basisch	> 12	alkali, tensiden silicaten, fosfaten complexen	vooral staal; ongeschikt voor amfotere metalen geschikt voor hoge verontreinigingsgraad

De samenstelling van een waterige reiniger is sterk afhankelijk van het werk-pH-gebied en de toepassing. Vaak bevat een waterige reiniger tensiden (of detergenten), zuren, basiszouten, complexvormers, amines en andere additieven zoals inhibitoren, biocides, oxidatiemiddelen, kleurstoffen, etc.

Voor het alkalisch ontvetten van kunststoffen oppervlakken wordt veelal een waterig isopropanolmengsel gebruikt. Ook voor reinigen van metalen oppervlakken worden soms dergelijke reinigers gebaseerd op een mengsel van water en een oplosmiddel ingezet.

Bij kunststofoppervlakken is de reiniging in veel gevallen beperkt tot het verwijderen van stof dat als gevolg van elektrostatische oplading zich afzet. Het verwijderen van het stof en het tijdelijk verlagen van de elektrostatische oplading kan uitgevoerd worden met krachtig sproeien met water.

Alkalische reinigers worden in de metaalsector het meest ingezet. Alkalische reinigers worden verder onderverdeeld in demulgerende en emulgerende reinigers. Beide typen reinigers zijn

succesvol inzetbaar mits gebruik van de hun eigen specifieke apparatuur. Bij emulgerende systemen worden de oliën en vetten in fijne deeltjes (typisch 1 tot 25 µm) verdeeld in de reiniger. Wanneer de reiniger met vuil verzadigd geraakt moet deze worden gewisseld, wat een piekbelasting betekent voor de afvalwaterzuivering. Daarom wordt vaak gebruik gemaakt van demulgerende reinigers waarbij de tensiden zodanig gekozen zijn dat de verontreinigingen terug vrijgesteld worden en continu kunnen worden afgescheiden.

De snelheid en efficiëntie van de ontvetting is in functie van de juiste chemische samenstelling, temperatuur, tijd en mate van beweging.

Het is belangrijk de juiste chemische samenstelling op punt te houden. Overdosereren heeft doorgaans geen zin. Het op punt houden van de chemische samenstelling vereist ofwel:

- voortdurend een deel van de vloeistof aflaten en vervangen door vers aangemaakte oplossing;
- voortdurend de vloeistof regenereren door continu olie en vuil af te scheiden (standtijdverlenging):
  - enkel fysisch: met gebruik van een olie-afscheider, skimmer, centrifuge, ... (zie ook 4.2);
  - met membraantechnieken (zie ook 4.2).

De oplossingen zijn vnl. werkzaam bij verhoogde temperaturen (40-90 °C), gezien de verbeterde werking bij hogere temperaturen. Bij hoge temperatuur is de viscositeit van de te verwijderen vetten en oliën aanzienlijk lager zodat normaliter het verwijderen ervan wat makkelijker wordt op voorwaarde dat het “weekwordingspunt” van het te verwijderen vuil lager ligt dan de gangbare werktemperatuur van het ontvettingsbad. Te hoge temperaturen moeten worden vermeden omdat ze leiden tot onnodig energieverbruik en anderzijds te zeer de temperatuur van de nageschakelde spoel- of procesbaden beïnvloeden. De huidige trend is naar lagere werktemperaturen te gaan (energiebesparing). Door de samenstelling van de reinigings elektrolyt te optimaliseren kunnen lagere werktemperaturen aangewend worden.

Lange behandelingstijden hebben doorgaans geen zin en leiden alleen tot een niet tolereerbare toename van de proceduur van het reinigingsproces. De efficiëntie van de ontvetting wordt niet in hoofdzaak bepaald door de behandelingstijd maar veeleer door de chemische samenstelling van de ontvetter.

Voor ontvetting is ook de mate van beweging belangrijk. Beweging zorgt ervoor dat verwijderd vuil voortdurend van het oppervlak weggevoerd wordt. Sommige technieken stimuleren ook het loslaten van aanklevend vuil. Dit kan op verschillende manieren gebeuren:

**Dompelreinigen** m.a.w. het te reinigen stuk enkele minuten in de reiniger onderdompelen.

**Ultrasoon reinigen** is een vorm van dompelreinigen waarbij trillingen met hoge frequentie, 20-40 kHz, gebruikt worden. Deze veroorzaken schokgolfsjes en in een aantal gevallen ook cavitatiebelletjes aan het oppervlak van het substraat, waardoor de reiniging versneld wordt.

**Dompelreinigen met beweging van de badvloeistof t.o.v. het stuk.** Dit kan door met mechanische agitatie, door roeren, rondpompen, lucht doorblazen (nadeel: hoge verdampingsverliezen en hieraan verbonden energiekost), borstelen, plonzen, intensieve relatieve beweging van het substraat en het spuiten van het reinigingsmiddel op het substraat. Door verhoging van de pompdruk en van de turbulentie kan de ontvettingstijd sterk ingekort worden of kunnen ook spanen van het substraat verwijderd worden.

**Dompel-spuitreinigen bij zeer hoge drukken** tot 1000 bar. Als reinigingsmedium wordt water gebruikt waaraan corrosiebeschermers worden toegevoegd. Voor het reinigingseffect is hier alleen nog de kinetische energie verantwoordelijk; deze technologie kan ook worden gebruikt voor het ontbramen en ontlakken.

Het **sproeiontvetten** wordt meestal uitgevoerd in sproei-installaties vergelijkbaar met een vaatwasmachine ofwel in tunnelsproei-installaties.

Bij **elektrolytische ontvetting** worden door elektrolyse van water aan het oppervlak van het stuk kleine belletjes van zuurstof en/of waterstof gevormd die het vuil helpen losweken. In sommige gevallen worden in dezelfde bewerking ook oxideresten verwijderd van het oppervlak en wordt het oppervlak lichtjes aangetast; deze bewerking wordt **activeren** genoemd en wordt frequent toegepast vlak voor het aanbrengen van metaaldeklagen. Bij activeren reikt het ontvettingsbad ook aan met metaal van het substraat.

Waterig ontvetten wordt ook soms met andere bewerkingen gecombineerd in één enkele stap of procesbad. Voorbeelden zijn combinaties van beitsen met ontvetten o.a. bij thermisch verzinken of van ontvetten met aanbrengen van een ijzerfosfaatconversielaag.

### 3.2.2. Milieuaspecten

#### 3.2.2.1. Water

Afvalwater ontstaat door:

- spoelwater van het spoelen na de waterige ontvetting;
- geconcentreerd afvalwater, afkomstig van geheel of gedeeltelijk vervangen ontvettingsvloeistof.

Relevante contaminanten zijn, afhankelijk van de toepassing:

- Afwijkende pH:
  - Vooraleer spoelwater in de waterzuiveringsinstallatie (WZI) behandeld kan worden, kan een pH-wijziging nodig zijn.
  - Metalen afkomstig van het substraattoepervlak kunnen na een pH-correctie afgescheiden worden.
  - Gebruikte zure of basische geconcentreerde afvalwaterstromen worden veelal apart behandeld, aangezien grote pH-verschillen kunnen optreden die niet kunnen opgevangen worden door de WZI.
- Detergenten: het gaat in de praktijk om goed biodegradeerbare anionische of niet-ionische detergenten. Het gebruik van detergenten met specifieke milieunadelen zoals nonylfenol-derivaten is niet meer aan de orde, gezien de geplande uitfasering (zie ook 2.4.4.3). Kationische detergenten worden zo goed als nooit ingezet.
- In sommige gevallen: boor- of fosforverbindingen; fosfor kan voorkomen als anorganische stof (fosfaat, pyrofosfaat, ...) of als fosfonaat;
- BZV, CZV;
- Oliën en vetten;
- In sommige gevallen sterke complexvormers zoals EDTA, NTA

#### 3.2.2.2. Afval

Bij standtijdverlenging wordt de afgescheiden zijstroom, waarin het vuil opgeconcentreerd is, als afvalstof afgevoerd. De gebruikelijke verwerkingstechniek voor deze sterk met oliën en vetten belaste vloeistof, is verbranding.

Daarnaast kunnen ook slibs ontstaan bij de waterzuivering en bij het reinigen van de ontvettingsbaden.

### 3.2.2.3. *Energie*

Het ontvettingsproces in een waterig milieu geschiedt voornamelijk bij temperaturen van 40-90 °C. Daarnaast worden ook energie verbruikt voor afzuiging.

Indien waterig reinigen als afzonderlijke bewerking wordt toegepast, dan is daarna een droogstap nodig.

## 3.3. Mechanisch-chemisch reinigen (trommelslijpen)

### 3.3.1. Procesbeschrijving

Het mechanisch-chemisch reinigen, meestal in trommel uitgevoerd, is een oppervlaktebehandeling voor kleinere massadelen uit ijzer, staal en non-ferro metalen. De te behandelen delen worden in een trommel gemengd met rollende slijpmassa (met o.a. slijpsteentjes van een bepaalde vorm en grootte, meestal uit staal, glas, natuursteen of keramiek) en chemische stoffen om het slijpproces beter en sneller te laten verlopen.

Het trommelslijpen dient als voorbehandeling (ontroesten, ontbramen, ...) of als eindbehandeling (polijsten, aanbrengen van finale glans) van werkstukken.

De chemische stoffen die in de trommelslijpvloeistof gebruikt kunnen worden, moeten een goed reinigend vermogen bezitten. Ze moeten in eerste instantie het vuil (meestal vetten en oliën) opnemen, oxiden en roest verwijderen en het mogelijk maken een glans- of polijsteffect te bereiken. Er bestaat een heel gamma van chemische stoffen die gebruikt kunnen worden naargelang de toepassing.

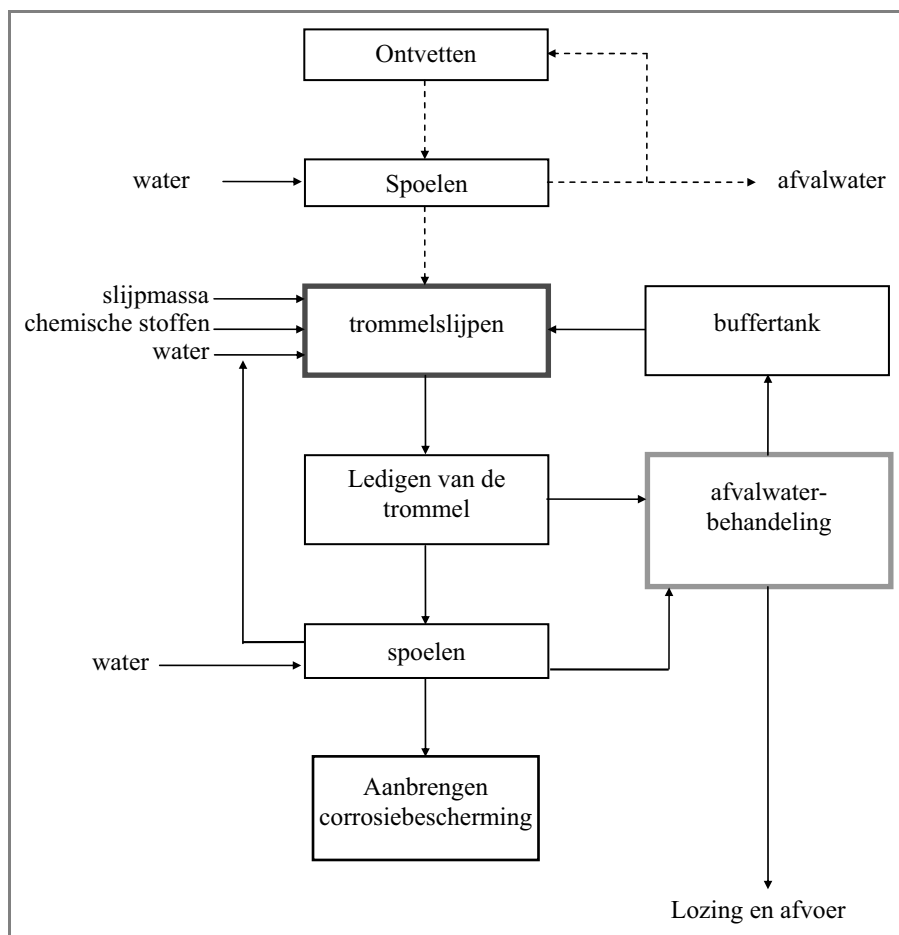


*Figuur 3.1: Voorbeelden van machines voor trommelslijpen*

De trommelslijpvloeistof wordt standaard geschikt gemaakt voor hergebruik door bv. centrifugatie, filtratie of ultrafiltratie, waarbij CZV en opgeloste metalen verwijderd worden. De restanten die overblijven na de behandeling, worden doorgaans afgevoerd als (gevaarlijke) afvalstof, aangezien het kleine hoeveelheden en zeer moeilijk te behandelen restanten betreft. Een alternatief is dat een aangepaste trommelslijpvloeistof wordt aangekocht samen met additieven om de overblijvende vloeistof door flocculatie / precipitatie te behandelen waarna lozing van de restvloeistof eventueel mogelijk is.

Het trommelslijpen kan ook voorafgegaan worden door een ontvetting en spoelen (zie ook 4.3.2).

Indien mechanisch-chemisch reinigen als voorbehandeling dient, dan moeten de werkstukken vóór de volgende behandeling grondig gereinigd worden (door waterig of solvent ontvetten).



*Figuur 3.2: Procesverloop bij het trommelslijpen*

### 3.3.2. Milieuaspecten

#### 3.3.2.1. Water

Afvalwater ontstaat door:

- het ledigen van de trommel;
- spoelwater van het spoelen na het trommelslijpen.

Afvalwaters afkomstig van het trommelslijpen zijn zeer milieuvorstrend en daarenboven uitermate moeilijk te behandelen. Dergelijke afvalwaters kunnen volgende stoffen bevatten:

- detergents (anionische, kationische of niet-ionogene);

- alkyl alcoholen;
- organische zuren (citroenzuur, appelzuur, wijnsteenzuur, ...);
- corrosie-inhibitoren;
- boraten, gluconaten, carbonaten, fosfaten;
- anti-schuimmiddelen;
- kleurstoffen;
- geëmulgeerde oliën en vetten;
- opgeloste metaalionen (gebonden aan complexen);
- fijn verdeelde vaste deeltjes (metaal, keramiek, glas, ...).

Vooraf aan de mogelijks aanwezige complexanten moet de nodige aandacht worden besteed. Het gebruik van sterke (of stabiele) complexvormers (zoals EDTA, NTA, ...) kan achteraf heel wat moeilijkheden veroorzaken bij de afvalwaterbehandeling (veel te hoge metaal-restconcentraties). Deze worden echter tegenwoordig enkel nog gebruikt in toepassingen waar het echt niet anders kan.

Andere complexvormers zoals fluorides, sommige organische zuren, pyrofosfaat, ... worden ook veelvuldig gebruikt, en geven minder problemen bij de afvalwaterzuivering. Deze alternatieven zijn, in tegenstelling tot de sterke complexvormers, toepasbaar in een enger pH-gebied en voor een beperkt aantal metalen.

Een andere belangrijke bron is de afscheiding van de zeer fijn verdeelde vaste deeltjes. Deze deeltjes zijn elektrisch geladen en sedimenteren niet of zeer traag.

#### 3.3.2.2. *Afval*

Bepaalde afval(-water)stromen, waarin het vuil opgeconcentreerd is, worden als afvalstof afgevoerd.

#### 3.3.2.3. *Geluid*

Daarnaast wordt ook geluidshinder geassocieerd met deze activiteit.

### 3.4. **Ontvetten in organisch milieu**

#### 3.4.1. **Procesbeschrijving**

Naast ontvetten in waterig milieu, kan men ook reinigen en ontvetten met organische oplosmiddelen. Ontvetten in organisch milieu is één van de mogelijke bewerkingen die worden toegepast als voorbehandeling voor het aanbrengen van een deklaag of als eindreiniging (zie tabel 3.1 voor een situering van ontvetten in organisch milieu t.o.v. andere reinigingsbewerkingen).

Het doel van het ontvetten in organisch milieu is om vuil in de vorm van olie, emulsies, vet, roet enz. die doorgaans afkomstig zijn van voorafgaande bewerkingen, te verwijderen.

##### 3.4.1.1. *Soorten oplosmiddelen*

Er zijn ontzettend veel oplosmiddelen die voor ontvettingsopgaven in aanmerking komen of kunnen komen. Een mogelijke indeling is gebaseerd op de voornaamste chemische groep:

- koolwaterstoffen: KWS (moleculen opgebouwd uit enkel C- en H-atomen), deze worden op hun beurt ingedeeld in:

- parafines of normaal-alkanen: rechte of onvertakte KWS;
- iso-parafines of iso-alkanen: KWS met vertakkingen;
- cyclische KWS of cyclo-alkanen: aanwezigheid van ringstructuur;
- aromaten;
- gechloreerde KWS of CKWS (toevoeging van één of meer Cl-atomen); deze zijn op hun beurt een deelgroep van de gehalogeneerde KWS of X-KWS;
- zuurstofhoudende KWS of OKWS: moleculen met één of meer zuurstofhoudende groepen zoals ether-groep [ O ], estergroep [ COO ], keton [ CO ], alcohol [ OH ];
- multifunctionele: bevatten 2 groepen met verschillende eigenschappen.

Bij de keuze van solventen dient voldoende aandacht geschonken te worden aan:

- Het type vervuiling dat moet verwijderd worden:
  - Niet-polaire koolwaterstoffen (hydrofoob) bezitten een goed tot uitstekend oplossend vermogen voor niet-polaire vuilvrachten zoals oliën en vetten, maar een slecht reinigingsvermogen voor polaire vuilvrachten zoals partikels, spanen, stof. Deze laatste zijn goed oplosbaar in polaire waterige reinigers.
  - Het oplossend vermogen voor oliën en vetten neemt als volgt toe:
    - Isoparafinen < cyclische KWS < aromatische KWS < gechloreerde KWS
- Het basismetaal: sommige metalen geven ongewenste reacties in contact met CKWS, bv.:
  - Gechloreerde oplosmiddelen (maar vooral trichlooretheen of TRI) ontbinden in contact met aluminium waarbij HCl gevormd wordt; ze worden zodoende best niet in contact gebracht met stukken die gemaakt zijn uit aluminium tenzij het solvent extra gestabiliseerd is en de samenstelling nauwgezet gevolgd wordt.
- De veiligheid:
  - bijna alle solventen hebben een dampdruk die hoger is dan de MAC-waarde; in de praktijk is een goede ventilatie of afzuiging dus nodig om te vermijden dat de solventconcentratie op de werkvloer te hoog wordt
  - OKWS en KWS zijn ontvlambaar en kunnen met lucht ontplofbare mengsels vormen; CKWS hebben geen vlampunt en er is geen explosierisico.

#### 3.4.1.2. Gebruikte apparatuur

Onder invloed van de strengere milieuwetgeving (solventenrichtlijn 1999/13/EG, omgezet naar Vlare II hoofdstuk 5.59, indeling van TRI als carcinogene stof met risicozin R45) wordt een verschuiving in de toegepaste apparatuur vastgesteld.

##### *Volledig gesloten<sup>13</sup> systeem voor CKWS*

Zodra een bedrijf CKWS systematisch of op een bepaalde schaalgrootte toepast voor reiniging, betekent dit in de praktijk het gebruik van CKWS in een volledig gesloten systeem. Dit is ingegeven door de eisen van Vlare II hoofdstuk 5.59 voor gechloreerde oplosmiddelen met R40-zin nl. PER en DCM en voor stoffen met R45 zin nl. TRI). De huidige aangeboden installaties zijn standaard uitgerust met een reinigingssysteem voor de lucht die mogelijks de machine verlaat (regeneerbare actief koolfilter evt. een ingebouwde koelgroep). Een variant is het systeem met een zak.

<sup>13</sup> Er wordt gekozen voor de term “volledig gesloten”. In Vlare II Hoofdstuk 5.59 en in solventenrichtlijn 1999/13/EG staat “gesloten” voor een toepassing die gebeurt binnen een afgezogen omkasting. Er zijn dus bijna altijd ook diffuse emissies. “Volledig gesloten” slaat op toepassingen waarbij er geen geleide én geen diffuse emissies zijn, tenzij uitzonderlijk en beperkt bij het openen van het toestel of bij onderhoud.



Ook de aan- en afvoer van gechloreerde koolwaterstoffen en de tussentijdse manipulaties (vullen en ledigen van de installatie) moet volledig emissievrij gebeuren. Dit is op zich geen probleem met toepassing van een volledig gesloten opslag- en transportsysteem, die gebaseerd is op:

- aanvoer van vers solvent en afvoer in verschillende containers zodat vermenging uitgesloten is;
- containers die dubbelwandig zijn (m.a.w. minimalisatie van risico op bodemverontreiniging) en permanent gesloten (m.a.w. geen verdampingsverliezen uit de containers);
- het overbrengen van solvent in ontvetter, afvalsolvent uit ontvetter naar container en van container naar terugwinning door distillatie (intern of extern): via verpompen, zonder openen van de container. Deze is hiertoe uitgerust met speciale “droge” koppelstukken;
- bij interne terugwinning door distillatie: gebruik van “afvoercontainer” voor afvoer van de bodemfractie na distillatie, die bestaat uit vet, oliën en nog wat oplosmiddel.

Bij dergelijke volledig gesloten ontvettingsinstallaties, gecombineerd met een gesloten opslag- en transportsysteem, wordt een emissiereductie van minimaal 95% bereikt t.o.v. de corresponderende klassieke dompel- of dampontvettingsinstallatie, uiteraard gepaard gaande met een analoog dalend verbruik aan CKWS. Dergelijke gesloten systemen bevatten doorgaans maar één reinigingskamer, waar de te reinigen substraten in geplaatst worden en waar ze dan worden gereinigd ofwel in het solvent zelf (dompelontvetten in het vloeibare solvent) ofwel in de damp van het solvent (dampontvetten).

De milieuprestaties van een volledig gesloten systeem variëren naargelang de toegepaste techniek. Voor een gelijke toepassing en gelijke sturing van het eindpunt van de ontvettingscyclus, kunnen de systemen als volgt gerangschikt worden voor de restemissie:

systeem met zak < systeem met actief kool < systeem met diepkoeling

Welk systeem nodig is, hangt af van de reinigingsbehoefte van het bedrijf. Voor bedrijven met een grote reinigingsbehoefte moet effectief voldaan worden aan de grenswaarden voor diffuse en geleide emissie voor een R40 resp. een R45 stof. Dit kan enkel met de meest performante systemen (zaksysteem; evt. ook actief kool systeem of systeem met diepkoeling tot zeer lage temperatuur). Voor bedrijven met een gemiddelde reinigingsbehoefte is de doelstelling in de praktijk om het CKWS-verbruik met voldoende marge onder 1 ton/jaar te houden. Dit kan in veel gevallen ook met een minder performant gesloten systeem (dat toch nog steeds een emissiereductie van 90% of meer bereikt t.o.v. een klassieke dompel- of dampontvetter).

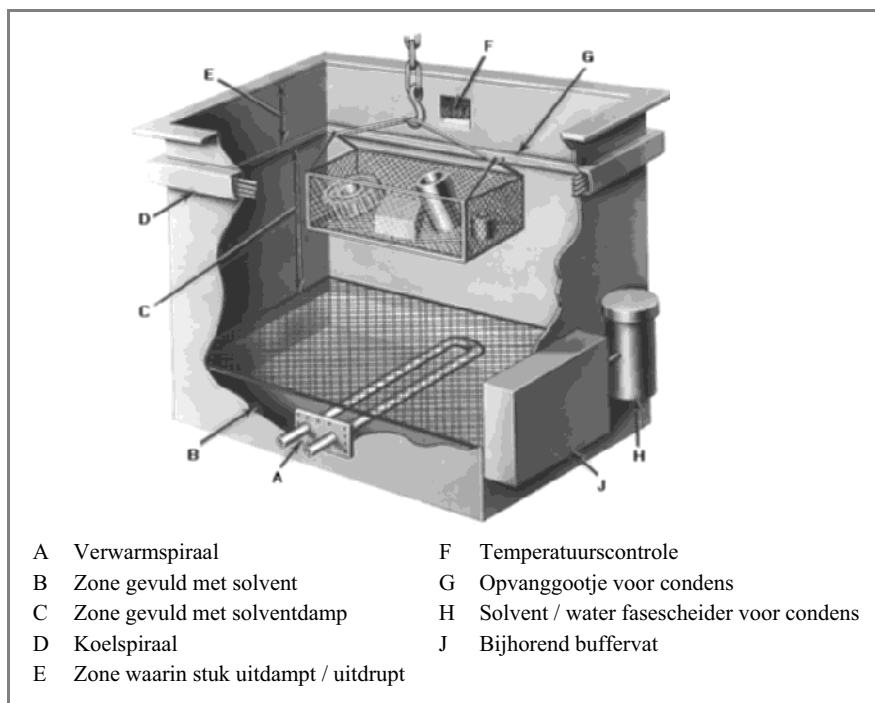
### Dampontvetten

Dampontvetten is een methode van solventreinigen waarbij het oplosmiddel continu wordt gezuiverd door destillatie. De koude, verontreinigende substraten worden in de damp van het kokende solvent gebracht, waardoor dit solvent als vloeistof op het substraat condenseert en bij het afvloeien de vuilvracht meeneemt

Het voordeel van dampontvetten is dat er voortdurend vers solvent met het substraat in aanraking komt, waardoor een zeer intensieve en hoog kwalitatieve ontvetting wordt verkregen. Na de behandeling zijn de voorwerpen droog en blijven er geen resten achter (vlekvrije droging).

Dampontvetten kan hetzij in een klassieke open dampontvetter uitgevoerd worden, hetzij in een volledig gesloten systeem. De normale uitvoeringsvorm van een klassieke open dampontvetter is een recipiënt waarin drie zones aanwezig zijn:

- in de onderste zone is het solvent in vloeibare vorm aanwezig; het wordt verwarmd tot kookpunt.
- de middelste zone is gevuld met nagenoeg zuivere solventdamp; deze is veel zwaarder dan lucht. Hierin gebeurt de eigenlijke dampontvetting.
- in de bovenste zone is de wand uitgerust met koelspiralen. Hierop wordt de solvent-damp die ontwijkt uit de middelste zone of van de stukken die de middelste zone verlaten, zoveel mogelijk terug gecondenseerd en teruggevoerd.



*Figuur 3.3: Schematische voorstelling van klassieke open dampontvetter*

In de klassieke open uitvoeringsvorm zijn er solventemissies door verdamping vanaf het gereinigde stuk op het moment dat het toestel verlaat en door diffuse verliezen vanuit de open dampontvetter naar de omgeving.

In een volledig gesloten systeem wordt de hele ontvettingskamer, nadat ze is afgesloten, met damp gevuld, zodat het dampontvettingsproces doorgaat. Nadat de reiniging is voltooid, wordt de kamer terug solventvrij gemaakt, waarna de stukken kunnen verwijderd worden.

Door de diffuse verliezen die inherent zijn aan een dampontvetter, wordt het toepassingsgebied van deze techniek door de invoering van Vlarem II hoofdstuk 5.59 in de praktijk grotendeels beperkt tot toepassingen met een verbruik van 1 ton per jaar of minder. Dit is een veel lager gebruik dan het typische verbruik van een dampontvetter (Ecolas, 2002a). Het toepassingsgebied van een dampontvetter is dus in de praktijk beperkt tot kleinschalige en occasionele toepassingen, doorgaans in bestaande installaties.

### Dompelontvetten

De te reinigen substraten worden in een kamer geplaatst waar ze dan worden gereinigd in het solvent zelf. Hierbij is er dan ook de mogelijkheid tot ultrasonische ondersteuning (bij een 10-tal kHz), wat aanzienlijk betere resultaten geeft.

Bij kleinschalige toepassingen gebeurt dit in een zeer eenvoudige opstelling, bestaand uit een met een deksel afsluitbaar recipiënt gevuld met solvent.



*Figuur 3.4: Voorbeeld van een eenvoudige installatie voor dompelontvetten*

Zoals reeds eerder gesteld, gebeurt het hele reinigingsproces, inclusief het droogproces, bij de moderne installaties vanaf enige schaalgrootte in een gesloten systeem. Alle materiaalkringlopen, en dus ook de droogluchtkringloop, vinden intern in de machine plaats waardoor deze geen afzuiging meer nodig heeft. De deur van de reinigingskamer gaat pas open als de solventdampconcentratie lager is dan bijvoorbeeld  $1 \text{ g/m}^3$  (afgasreiniging met actieve koolfilter of met een zaksysteem).

Als alternatief voor CKWS worden naast waterige reinigers, ook nog niet-gechloreerde koolwaterstoffen gebruikt met als belangrijkste nadeel hun brandbaarheid. De installaties waarbij dergelijke KWS worden gebruikt zijn wat mechanische opbouw betreft zowat gelijkaardig aan deze geschikt voor CKWS, m.a.w. met de mogelijkheid tot dompelreinigen, dampreinigen, evt. een ingebouwde destillatie-eenheid, waarbij dit alles opgenomen is in een gesloten systeem. Wegens het gebruik van brandbare ontvetters wordt steeds onder vacuüm gewerkt zowel voor de ontvetting als bij het drogen.

Wenst men bij een normale druk (omgevingsdruk = 1013 mbar) te reinigen, moet beroep worden gedaan op een explosiebeveiligde installatie.

### Manueel, met reinigingstafel

Deze techniek wordt typisch gebruikt bij kleinere en sterk verontreinigde onderdelen, bijvoorbeeld machineonderdelen in onderhoudswerkplaats of reiniging van stukken na een verspanende bewerking. De reiniging gebeurt met een borsteltje waarover continu oplosmiddel kan geleid worden. Het oplosmiddel en het verwijderd vuil worden vervolgens opgevangen en naar een recipiënt onder de reinigingstafel geleid. Hierin bezinken spanen, water, enz.; het oplosmiddel wordt opnieuw ingezet. Na verloop van tijd wordt het recipiënt met oplosmiddel afgevoerd als afvalstof en vervangen door vers product.

Afhankelijk van de toepassing wordt gewerkt met klassieke min of meer vluchtige solventen of met oplosmiddelen op KWS-basis met een zeer lage dampspanning (indien het aanvaardbaar is dat een dunne KWS-film op het stuk achterblijft).

## **3.4.2. Milieuaspecten**

### **3.4.2.1. Water**

Bij een normale procesvoering verdampen alle solventen voorafgaand aan de volgende processtap en is er dus geen transfer naar (afval)water.

De organische reinigers kunnen oplosbaar zijn in water in concentraties die beduidend hoger liggen dan de milieukwaliteitsdoelstellingen.

Bij klassieke open dampontvetters ontstaat een kleine hoeveelheid condensvocht verzadigd met PER of TRI.

### **3.4.2.2. Bodem**

Gechloreerde oplosmiddelen dringen gemakkelijk door niet-aangepaste inkuipingen en vloeren, en zorgen zodoende voor bodem- en grondwaterverontreiniging.

De verontreiniging geassocieerd met het (historisch) gebruik van gechloreerde oplosmiddelen in deze (en ook andere sectoren) is de 2<sup>e</sup> meest voorkomende oorzaak van bodemverontreiniging in Vlaanderen na verontreiniging met KWS afkomstig van brandstofopslagtanks.

### **3.4.2.3. Lucht**

De gebruikte stoffen zijn bijna allemaal vluchtig, behalve bij hoogkokende stoffen die gebruikt worden bij mechanisch verwijderen van oliën en vetten in o.a. onderhoudswerkplaatsen, maar die geen vet- of olie vrij eindoppervlak opleveren.

In de praktijk verdampt > 80% van de ingezette hoeveelheid solvent (Ecolas, 2002a). In 2000 bedroeg de Vlaamse solventemissie m.b.t. reinigen en ontvetten van metalen oppervlakken in totaal ca. 1576 ton/jaar. De afbakening van de betrokken bedrijven en toepassingen is +/- gelijkwaardig als voor deze BBT-studie. Er wordt verwacht dat de emissie verder zal dalen tot 236 ton/jaar in 2010 (Ecolas, 2002a).

Uit gesprekken met de betrokken sectoren (VOM, SIRRIS, Agoria), blijkt dat deze trend zich effectief doorzet.

Deze dalende trend wordt ook bevestigd door VMM. Deze gebruikt een andere techniek om de emissies te schatten. Het VMM-cijfer slaat ook op alle toepassingen van reinigen en ontvetten van metalen stukken; dit is ruimer dan voor de voorliggende BBT-studie en omvat ook bv. reiniging in sectoren die hier zijn uitgesloten bv. garages en carrosserieherstel en het onderhoud

van het machinepark in om het even welke sector. VMM rekent met een daling van de emissies van 3227 ton/jaar in 1999 naar 2060 ton/jaar in 2005. Tevens is er een verschuiving van CKWS naar niet gechloreerde.

OKWS en KWS zijn, samen met stikstofoxides en onder invloed van zonlicht, verantwoordelijk voor de vorming van ozon; CKWS hebben daarentegen geen bijdrage tot ozonsmog.

Freonen en andere solventen die de stratosferische ozonlaag aantasten, worden sinds eind jaren '90 niet meer gebruikt.

Gefluoreerde koolwaterstoffen worden op kleine schaal in sommige niches als organische reiniger ingezet; deze zijn een extreem sterk broeikasgas.

Sommige solventen hebben speciale R-zinnen, bv.:

- glycoethers: R60 (kan de vruchtbaarheid schaden) – R61 (kan het ongeboren kind schaden);
- Trichloorethyleen: R45 (kan kanker veroorzaken).

Aromatenrijke white spirit (cellulosethinner) met een benzeengehalte dat van die aard is dat het preparaat als R45 wordt ingedeeld, wordt niet meer toegepast. Nieuwe toestellen bestemd voor reinigen met CKWS zijn ontworpen voor gebruik met PER of DCM; er worden nauwelijks of geen toestellen op de markt aangeboden die ontworpen zijn voor TRI. CKWS andere dan PER, TRI of DCM worden niet meer gebruikt.

#### 3.4.2.4. *Afval*

Door ontvetten in organisch milieu ontstaat er ook afval, dat meestal een externe herwinning ondergaat. Daarnaast is er ook soms interne herwinning door distillatie. In dat geval wordt distillatieslib afgevoerd als afval.

#### 3.4.2.5. *Energie*

Ontvetten gebeurt doorgaans bij kamertemperatuur. Dampontvetten en de ingebouwde distillatiestap in een aantal volledig gesloten ontvettingstoestellen vergen wat energie.

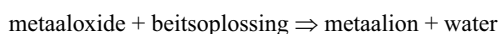
## 3.5. **Beitsen**

### 3.5.1. **Procesbeschrijving**

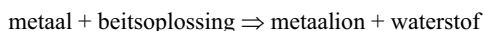
Beitsen is één van de mogelijke bewerkingen die worden toegepast als voorbehandeling voor het aanbrengen van een deklaag of als eindreiniging (zie tabel 3.1 voor een situering van beitsen t.o.v. andere reinigingsbewerkingen).

Het doel van beitsen is het verwijderen van roest, walshuid en andere vormen van metaaloxides. De term activeren wordt soms gebruikt voor het verwijderen van een zeer dunne oxidefilm die altijd aanwezig is op een metaaloppervlak, onmiddellijk voorafgaand aan het aanbrengen van een metaaldeklaag.

De typische beitsreactie wordt beschreven door de volgende chemische reactie:



Beperkte erosie van het metaaloppervlak is wenselijk, maar in een zuur milieu is er een sterke ongewenste nevenreactie, waarbij het basismateriaal gedeeltelijk oplost:



Deze nevenreactie kan onderdrukt worden door het toevoegen van *beitsremmers*.

Het te beitsen stuk moet vooraf volledig ontvet zijn, zoniet gebeurt het beitsen onregelmatig. Voor een aantal toepassingen kan dit opgevangen worden door aan het beitsmiddel additieven (bevochtigers, emulgatoren) toe te voegen, waardoor oliën en vetten ook in sterk zuur milieu van het stuk kunnen verwijderd worden.

Het beitsen kan gebeuren in verschillende oplossingen (zie tabel 3.4), afhankelijk van het type substraat. Gezien de aanrijking met opgeloste metaalions, dient na verloop van tijd het bad vervangen te worden ofwel continu vers zuur erbij en oud zuur afgelaten te worden. Beitsen wordt versneld door het aanpassen van de samenstelling, door het verhogen van de temperatuur, door mechanische agitatie en door elektrolyse. Elektrolytisch ondersteund beitsen is een gevoelige bewerking met een hoog risico op aantasting van het basismetaal. De meest voorkomende toepassing is het activeren voorafgaand aan het elektrolytisch of stroomloos aanbrengen van een metaaldeklaag

**Tabel 3.4:** *Indeling van de beitsoplossing o.b.v. het gebruikte substraat*

Beitoplossing	Substraat	Opmerkingen
Waterige oplossing van één zuur of een mengsel van enkele sterke zuren: – zwavelzuur (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) – fosforzuur (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) – zoutzuur (HCl) – salpeterzuur (HNO <sub>3</sub> ) – fluorzuur (HF)	staal, koper, zink, gietijzer, roestvast staal, messing	Fluorzuur wordt bijna uitsluitend gebruikt voor gietijzer. Mengsels van salpeterzuur en fluorzuur worden bijna uitsluitend gebruikt voor roestvast staal.
NaOH-oplossing	Voor amfotere metalen zoals zink en aluminium	Aluminium wordt ook gebeitst in HNO <sub>3</sub> omwille van de glans
Toevoegen van een oxidans: bv. ijzer(III)chloride, kalium-permanganaat of kalium-dichromaat	Voor speciale metalen bv. nikkel, magnesium	
Organische zuren (citroenzuur, sulfaminezuur, e.a.)	Worden weinig gebruikt voor beitsen	Vooral om te reinigen en te ontkalken, of in combinatie met desinfectie

### 3.5.2. Milieuaspecten

#### 3.5.2.1. Water

Het beitsen is een belangrijke stap in een aantal oppervlaktebehandelingsprocessen. Indien aanwezig, ontstaan daarbij aanzienlijke afvalwaterstromen (concentraten, half-concentraten en de uitsleep van badinhoud naar spoelwaters).

Relevante stoffen in deze afvalwaterstromen zijn:

- extreme pH;
- hoog gehalte aan opgeloste metalen;
- in sommige gevallen opgeloste zware metalen;
- in sommige gevallen fosfor, fluoride, nitraat/nitriet.

De geconcentreerde afvalwaterstromen bestaan hoofdzakelijk uit uitgewerkte beitsbaden die gekenmerkt worden door een hoog metaalgehalte. Zonder voorzorgsmaatregelen ontstaat er bij de ontgifting van deze afvalstromen zeer veel metaalhoudend slib.

De ontgifting wordt gekenmerkt door een hoog chemicaliënverbruik en dito kosten. Bovendien gaan in de ontgifting waardevolle zuren voor het proces verloren.

Om die reden wordt in veel bedrijven gestreefd naar een combinatie van één of meer van:

- standtijdverhoging;
- het afvoeren van het concentraat naar een externe verwerker die deze stroom geheel of gedeeltelijk recycleert;
- een behandelingstechniek waarbij een slib ontstaat dat op zijn beurt geschikt is voor recycling door een externe verwerker.

Deze technieken worden verder besproken in hoofdstuk 4.5.

Spoelwaters zijn veel minder geconcentreerd.

Daarnaast kunnen ook de gaswassers en demisters afvalwaterstromen veroorzaken (zie hieronder, 3.5.2.3).

### 3.5.2.2. *Bodem*

Indien beitsvloeistof in de bodem terecht komt, kan dit aanleiding geven tot ernstige bodemverontreiniging:

- De meeste beitsmiddelen zijn als grondstof, tijdens het gebruik en in de afvalfase zwaarder dan water. Een lek van een beitsmiddel zal zich dus ook versneld in de diepte van een grondwaterlaag verspreiden
- Een aantal beitsmiddelen bevatten zelf schadelijke stoffen (bv. HF, HNO<sub>3</sub>, ...) of worden in een aantal gevallen tijdens het gebruik aangerijkt met zware metalen (dit is niet het geval bij de meest gebruikte metalen nl. staal en aluminium alhoewel deze ook kleine hoeveelheden zware metalen als legeringselement kunnen bevatten).
- Zelfs indien de beitsmiddelen zelf niet schadelijk zijn en ook de opgeloste metalen niet schadelijk kan de lage pH een ongunstig effect hebben. Hierdoor kunnen een aantal in de bodem aanwezig stoffen oplossen en in het grondwater aanrijken tot boven de kwaliteitsnormen.

Beitsvloeistoffen en spoelwaters na de beitsstap zijn in staat om klassiek toegepaste bouwmaterialen voor inkuipingen en afvoerbuizen, zoals beton en staal, versneld op te lossen, waardoor deze na een aantal jaren kunnen lekken.

### 3.5.2.3. *Lucht*

Tijdens het beitsen kunnen zowel nevels (aërosolen) als dampen ontstaan.

Nevels ontstaan bij het gebruik van alle zuren, en zijn met een demister te verwijderen. Dampen zijn gassen die niet met een demister te verwijderen zijn.

Dampen ontstaan enkel bij gebruik van HCl (HCl-damp), HF (HF-damp) en HNO<sub>3</sub> (NO<sub>x</sub>-dampen). Bij het gebruik van NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ontstaan eventueel aerosolen; dampen zijn hierbij verwaarloosbaar.

#### **3.5.2.4. Afval**

Bij het beitsen ontstaan er afvalzuren, die als afvalstof kunnen afgevoerd worden. In veel gevallen worden deze dan door een externe verwerker geheel of gedeeltelijk herwonnen.

Daarnaast ontstaat er ook slib, zie 3.5.2.1.

### **3.6. Specifieke voorbehandelingstechnieken**

In dit hoofdstuk worden een aantal specifieke voorbehandelingstechnieken samengebracht. Het gaat om technieken met een beperkt toepassingsgebied of om relatief recente technieken.

Door het sterk toegenomen gebruik van watergedragen coatings op kunststof, zijn ook voorbehandelingstechnieken voor kunststof belangrijker geworden.

#### **3.6.1. Procesbeschrijving**

##### **3.6.1.1. Waterig behandelen van kunststoffen**

Kunststoffen dienen voorbehandeld te worden, indien daarna gelijmd of gelakt wordt of wanneer een metaaldeklaag op kunststof aangebracht wordt.

De voorbehandeling is vooral nodig bij kunststoffen met een apolair oppervlak zoals de steeds meer gebruikte polyethyleen en polypropyleen (polyolefines), en minder voor polaire kunststoffen. Daarnaast wordt ook een mechanische opruwing zoals insnijden of schuren toegepast. Ten slotte is in veel gevallen een grondlaag (primer) nodig vooraleer de uiteindelijke lijmlaag of coating wordt aangebracht.

Waterige behandelingstechnieken van kunststoffen hebben een of meer van de volgende als doelstellingen:

- reinigen;
- de chemische samenstelling van het oppervlak te wijzigen om het meer geschikt te maken voor de aanhechting van een ander materiaal;
- het vermijden of verminderen van elektrostatische oplading om het aantrekken van stof te beperken;
- aanbrengen op het oppervlak van stoffen die kunnen dienen als startpunt voor de groei van de structuur van de aangebrachte metaaldeklaag (kiemen, nuclei).

Het waterig reinigen van kunststof is besproken in 3.2.1.

Voorwerpen uit kunststof kunnen ook ondergedompeld worden in een sterk zuur en eventueel ook oxiderend bad. Het doel van de voorbehandeling is het bekomen van een oppervlak waarop lak goed hecht. De behandeling zorgt voor micro-ruwheid en voor het oplossen van bepaalde componenten uit het oppervlak van de kunststof. Omdat de kunststof stukken lichter en flexibeler zijn dan metalen stukken en in veel gevallen ook lichter dan water, is dikwijls een aangepaste apparatuur nodig.



In tabel 3.5 wordt de samenstelling van een aantal procesbaden voor de voorbehandeling van kunststoffen gegeven.

**Tabel 3.5:** Samenstelling van de procesbaden bij het waterig voorbehandelen van kunststoffen

Procesbad	Toepassing	Opmerkingen
Zwavelzuur of natrium-hydroxide, carbonaat, wateroplosbare organische biodegradeerbare solven-ten (alcohol, glycol derivaten)	Conditioneren: bevochtiging van het oppervlak ter voorbereiding van het bedekken van holtes en voor de goede adhesie van metaallagen	
Puimsteen en water	Reinigen van gedrukte schakelingen (of "Printed board circuits": PCB)	Deze techniek kan beschouwd worden als een fysico-chemische reiniging
Waterig mengsel van chroomzuur, zwavelzuur en bevochtigingsmid-del	"Etsen" van kunststoffen	Bij kunststoffen van het ABS-type wordt het gebruikt om het oppervlak te oxideren en de buta-dieen-component op te lossen met micro-ruwheid als gevolg.
Oplossing van tin/palladium chloride in HCl	Activeren. Aanbrengen van palladiumdeel-tjes die als kiemen dienen voor het aanbrengen van een metaal-deklaag	Enkel gebruikt als deel van de voorbehandeling bij stroomloos aanbrengen van metaaldeklaag op kunststof.
Oplossing van hypochloriet (javel)	Glad en slijtbestendig maken van rubber.	Lost ook bepaalde componenten uit het rubber op.

### 3.6.1.2. Vlambehandeling / vlamstralen

Vlambehandeling wordt zowel toegepast bij metalen oppervlakken (hiervoor ook wel vlamstralen genoemd) als bij kunststofoppervlakken.

Onder *vlamstralen* verstaat men het reinigen van *staal* door middel van hitte (bv. onder de vorm van acetyleen/zuurstofbranders). Vlamstralen vindt in beperkte mate toepassing bij het verwijderen van walshuid en andere oxyden van staal. De branders bewegen over het oppervlak, en door de hete vlam zal een verschil in uitzetting plaatsvinden tussen het staal en het te verwijderen vuil. Het vuil zal daardoor van het oppervlak afspringen, waarna men het losse vuil wegborstelt. Het nadeel van deze hitte is dat het metaal kan vervormen. Metalen met een dikte van 7 mm of minder kunnen niet op deze manier gereinigd te worden. In de praktijk wordt de techniek nog toegepast op bv. bouwerven maar nauwelijks of niet in productielijnen.

Bij de *vlambehandeling van kunststof* wordt het kunststofoppervlak kort in contact gebracht met een aardgasvlam met zuurstofovermaat (zie ook figuur 3.5). De juiste zuurstofovermaat is een kritische procesfactor en wordt daarom automatisch gestuurd. Het oppervlak wordt in contact gebracht met het buitenste, oxiderend gedeelte van de vlam (Sherman Treaters, 2005). Daardoor worden in de polymeerketens aan de buitenkant van het stuk zuurstofrijke groepen ingeplant.

Ofwel wordt gewerkt met een vaste brander, ingebouwd in een productielijn, waarvan de vorm zeer sterk is aangepast aan het te behandelen materiaal. Ofwel wordt gewerkt met een eenvoudige mobiele brander op een robotarm of met manuele bediening.

Door de lage investeringskost en de afwezigheid van gevaarlijke stoffen is vlambehandeling de meest populaire voorbehandelingstechniek voor kunststoffen. Voor veel toepassingen is de techniek echter niet bruikbaar, o.a. omwille van vervormingen door de hitte van de vlam of omdat ook niet-zichtbare delen moeten worden voorbehandeld.



*Figuur 3.5: Vlambehandeling van kunststoffen <http://www.kbrasch.co.jp/>*

Onder deze noemer vallen behandelingen met een gas dat gedeeltelijk in de vorm van ionen en radicalen aanwezig is. Doorgaans zal men in deze context de term plasma gebruiken indien de ionen in het gas opgewekt worden door radio- en microgolffrequentie (in range 40 kHz-2,5 Ghz). Bij corona is een koude elektrische ontlading de techniek om de ionen in het gas te creëren.

Het proces verloopt veelal in vacuüm, maar soms ook in atmosferische toepassing.

Er is een heel breed gamma aan plasmabehandelingen.

Sommige toepassingen zijn gericht op het aanbrengen van een deklaag. De voornaamste toepassingen van plasma voor het aanbrengen van metaaldeklagen zijn besproken in de BBT Metaalbewerking; specifieke combinaties van hoge temperatuursbehandelingen met plasma zijn besproken in 3.9.1.6.

Andere zijn te beschouwen als een voorbehandeling en hebben als doel om het oppervlak klaar te maken voor een volgende bewerking. Bij metalen oppervlakken kan het gaan om een eindreiniging voor de verwijdering van oxyderesten of resten van organische vervuiling. Bij kunststofoppervlakken kan het gaan om reinigen of om het wijzigen van de oppervlaktespanning. Plasmareinigen vindt vooral toepassing bij high-tech toepassingen met zeer strenge eisen naar zuiverheid (bv. bij micro-elektronica, medische toepassingen). (ACMS, 2005; Kolzer, 2005; Materia, 2005).

Het gas waarin plasma wordt gemaakt is afhankelijk van het type toepassing.

### Plasmareinigen

Wanneer het accent ligt op ontvetting of sterilisatie, dan wordt eerder een inert gas gebruikt zoals stikstof (N<sub>2</sub>) of argon (Ar). Eventueel wordt een kleine hoeveelheid zuurstof of een ander reactief gas toegevoegd die reageert met de te verwijderen verontreiniging, die dan wordt omgezet tot een vluchtige stof die met het plasma wordt afgevoerd. Indien het accent ligt op het verwijderen van oxides, dan wordt waterstof toegevoegd, om de oxides te reduceren.

### Plasma-activeren

Om met een plasma het oppervlak van de kunststof geschikt te maken voor hechting van een laklaag, lijm, metaaldeklaag, hechting aan een metaal, enzovoort, wordt veelal een plasma met toevoeging van zuurstof gebruikt. Hierbij worden polymeerketens aan het oppervlak doorbroken en/of worden hierop verbinding zoals -OH, -C=O, -COOH gevormd. Hierdoor verbetert de hechting door een combinatie van wijzigen van de oppervlaktespanning en het aanbieden van functionele groepen die chemisch aan de goede hechting kunnen bijdragen.

Ook andere functionele groepen kunnen ingeplant worden, door aan het gas kleine hoeveelheden andere stoffen zoals vluchtige organo-silicium verbindingen, organohalogenen, ... toe te voegen.

### Wijzigen van het oppervlak

Een plasma- of coronabehandeling kan simultaan voor één of enkele van de volgende doelen gebruikt worden (ACMS, 2005):

- het oppervlak polair maken of een hogere oppervlaktespanning meegeven, zodat lijmen en lakken beter hechten of zodat er een betere bevochtiging is;
- de polymeerketens aan het oppervlak met elkaar laten reageren (crosslinking);
- het oppervlak reinigen van oppervlakkig vuil zoals vingerafdrukken, ontmallingsreagenten, enz.;
- het oppervlak steriel maken;
- het oppervlak gasdicht maken bv. het verhinderen of zeer sterk verlagen van diffusie van zuurstof doorheen een PET- of PE-film of -verpakking, zodat dergelijke verpakkingen goedkoper worden en veel gemakkelijker recycleerbaar.

Een kunststof die met een plasma voorbehandeld is, behoudt enkele weken of maanden de gewenste oppervlakte-eigenschappen. Daardoor vindt het ook toepassingen als eindbehandeling, bv. bij toepassingen in medische of laboratoriumomgeving, bij de inktcontainers van ballpennen, bij vezels die in composieten worden ingezet.

In vergelijking met klassieke technieken zoals waterige baden of vlambehandeling vergt een corona- of plasmabehandeling een zwaardere investering. Die blijkt in veel gevallen verantwoordbaar door lagere werkingskosten en verbeterde kwaliteit. Momenteel worden plasmabehandelingen vooral toegepast bij kleinschalige toepassingen met hoge kwaliteitseisen bv. elektronica of medische toepassingen.

#### **3.6.1.3. Behandeling met UV en/of ozon**

Een minder courante techniek van kunststofoppervlakken is de voorbehandeling met UV en / of ozon. Zowel het doel als de resultaten (effecten) van deze behandelingen zijn vergelijkbaar aan deze van plasma- en coronabehandeling (zie ook 3.6.1.3; OAI, 2005).

Er bestaan verschillende behandelingstypes (Society of Plastic Engineers, 2005; Vasile & Seymour, 2000), waarbij het werkstuk in één van de volgende omgevingen wordt gebracht:

- enkel met UV (al dan niet in combinatie met lucht);
- UV / lucht / ozon;
- enkel met ozon.

Gedurende de behandeling met UV-licht, worden UV-fotonen geabsorbeerd door het kunststofoppervlak. Er wordt aanbevolen om te werken met een golflengte  $< 254$  nm (Xenon, 2005).

Er zijn twee absorptiemechanismen nl. onder de vorm van warmte en een ander, waarbij elektronen in atomen aan het oppervlak geëxciteerd worden. Polymeren worden in deze optiek ondergebracht in 2 verschillende categorieën (Vasile & Seymour, 2000):

- zwak absorberende polymeren, zoals bv. PE en PP: waarbij fothermische processen (thermische degradatie) domineren, waardoor het kunststofoppervlak mogelijks kan smelten, wat doorgaans niet de bedoeling is;
- sterk absorberende polymeren, zoals bv. PVC en PS, waarbij fotochemische processen domineren, waardoor wijzigingen in chemische samenstelling, oppervlakte-energie, reactiviteit, etc. kunnen ontstaan.

In het geval van PP blijkt dat de voorbehandeling efficiënter verloopt bij de combinatie UV / lucht / ozon, dan in enkel met UV / lucht of ozon (Vasile & Seymour, 2000).

Ozon wordt gevormd door de reactie van zuurstof ( $O_2$ ) in lucht met UV-straling, waardoor de zuurstofmolecule gesplitst wordt tot 2 zuurstofatomen. Deze sterk reactieve zuurstofatomen kunnen vervolgens met een zuurstofmolecule  $O_2$  reageren tot ozon ( $O_3$ ). Ozon kan ook ter plaatse aangemaakt worden uit lucht of zuurstofgas, door speciale toestellen met coronaontlading.

Anderzijds kunnen UV-fotonen ook reageren met  $O_3$ , en zodoende actieve zuurstofatomen vormen die het kunststofoppervlak kunnen oxideren.

#### **3.6.1.4. Fluorbehandeling**

De meest gekende toepassing van behandeling van kunststoffen met fluor is de behandeling van kunststofbrandstoftanks en verpakkingen waardoor deze ondoorlatend worden voor koolwaterstoffen en solventen.

Daarnaast wordt fluorbehandeling ook toegepast op polyethyleenvezels (waardoor deze in gewapend beton als alternatief voor staal gebruikt kunnen worden) of voor de behandeling van kunststofoppervlakken die gelijmd of gelakt moeten worden.

De behandeling gebeurt door het stuk in een lucht / fluor, een zuurstof / fluor of een stikstof / fluor mengsel te brengen, bij een druk van ca. 0,5 bar. Een dunne oppervlaktelaag (~10 nm) wordt gewijzigd door een uitwisseling van waterstofatomen met fluoratomen uit het gas (Air Products, 2005).

#### **3.6.1.5. Laserreinigen**

Laserreinigen vindt toepassingen bij zeer gevoelige oppervlakken. voornaamste toepassingsgebied is conservering of restauratie van kunstwerken.

Het reinigingseffect is dat vuildeeltjes onder invloed van de laserstraal zeer lokaal sterk opwarmen en loskomen van het oppervlak. Het effect kan versterkt worden door vooraf te bevochtigen met water dat door de laserstraal explosief verdampst en daardoor het vuil losmaakt.

### 3.6.1.6. *Droogijstralen*

Bij dit proces wordt het stuk bestraald met korrels CO<sub>2</sub>-ijs (koolzuurijs, “droogijs”) op ca. -80°C. Daardoor treden drie effecten simultaan op:

- een zeer dunne buitenlaag van het stuk, waarop de te verwijderen vervuiling aanwezig is, koelt zeer sterk af; daardoor wordt de vervuiling brosser en kan de vervuiling eventueel krimpen ten opzichte van het substraat;
- mechanisch aanstralen;
- loskomen van de vervuiling door de explosieve verdamping van de CO<sub>2</sub> op het oppervlak.

De losgekomen vervuiling valt met de resten CO<sub>2</sub>-korrels langs het stuk. Na verdamping van de CO<sub>2</sub> blijft het vuil achter zonder vermenging met andere componenten.

Indien de mechanische impact van de korrels ongewenst is, kan een variëte met CO<sub>2</sub>-sneeuw toegepast worden; hierbij is het tweede effect nl. aanstralen van ondergeschikt belang. Deze uitvoeringsvorm is tevens goedkoper.

Een installatie omvat een straalunit, een aantal straalnozzles, een productie-installatie waarin vloeibaar CO<sub>2</sub> (aangeleverd in flessen of bulk) wordt omgezet tot korrels. Daarnaast zijn ook afzuiging en perslucht nodig. Soms volstaat een klassiek persluchtsysteem op 5 à 6 bar zoals dat op veel bedrijven aanwezig is; in sommige gevallen is een specifieke machine nodig op een hogere druk, bv. 10 bar.

Droogijstralen kan voor voornamelijk manueel uitgevoerde reinigingen een alternatief zijn voor waterig ontvetten (bv. hogedrukreiniger) of reinigen met solventen. Zie 4.2.9.

### 3.6.1.7. *Vloeibaar of superkritisch CO<sub>2</sub>*

Bij hoge druk (~50 bar) gedraagt CO<sub>2</sub> zich als een vloeistof met goede eigenschappen als oplosmiddel. Het kan grote hoeveelheden koolwaterstoffen en andere verontreinigingen opnemen. Herwinnen van het CO<sub>2</sub> kan heel eenvoudig door de druk te verlagen en de CO<sub>2</sub> te verdampen en vervolgens terug te comprimeren.

Het blijkt niet zo eenvoudig is om een praktische en betrouwbaar werkende machine op punt te stellen bij deze hoge drukken en dat de speciale eigenschappen van deze stof aankan.

Superkritisch en ook subkritisch vloeibaar CO<sub>2</sub> laten toe om een zeer zuivere oppervlak te verkrijgen bij een breed gamma aan substraten en organische verontreinigingen. Het toepassingsgebied overlapt met dat van het klassieke dampontvetten en kan eventueel als een alternatief hiervoor beschouwd worden. Zie 4.4.5.

## 3.6.2. **Milieuaspecten**

### 3.6.2.1. *Water*

Er ontstaat afvalwater ontstaat bij:

- het waterig behandelen van kunststoffen in de vorm van spoelwater en door verworpen baden met chemische stoffen zoals vermeld in tabel 3.5 en met BZV/CZV afkomstig van de kunststof.
- indien gaswassing wordt toegepast op afgasstroom van fluoridebehandeling: fluoriderijk afvalwater ontstaat.

### 3.6.2.2. *Lucht*

Luchtemissies ontstaan bij:

- vlambehandeling: rookgassen van acetyleen, aardgas of LPG-vlam;
- ozonbehandeling: overmaat ozon;
- fluorbehandeling: afgasstroom met HF en F<sub>2</sub>, die uiteraard zorgvuldig nabehandeld moet worden. Gaswassing is hierbij de meest gebruikte techniek.
- in het geval van plasmabehandeling met toevoeging van bepaalde gassen: beperkte emissie van deze gassen.

### 3.6.2.3. *Energie*

Vlam-, plasma-, corona-, UV- en ozonbehandeling reinigingstechnieken met CO<sub>2</sub> vergen telkens energie.

### 3.6.2.4. *Afval*

Bij de meeste technieken die hierboven zijn besproken ontstaat geen afval of is het afval beperkt tot enkel de verwijderde verontreiniging zonder bijmenging van andere stoffen. Er ontstaat afval bij:

- afvalwaterzuiveringsslib, in geval van waterige voorbehandeling van kunststoffen
- beladen kalk, in geval van afgasbehandeling door adsorptie van fluoride op kalk bij fluoridebehandeling.

## 3.7. **Elektrochemisch polijsten**

### 3.7.1. **Procesbeschrijving**

Een op beperkte schaal gebruikte voorbehandeling, of meestal zelfs een eindbehandeling, is het elektrochemisch polijsten van metalen substraten. Elektrochemisch polijsten is een bewerking waarbij het metaaloppervlak (anode) in een elektrolyt door het gebruik van elektrische stroom wordt opgelost, en waarbij tegelijk een glans of hoogglans ontstaat. Het elektrochemisch polijsten als voorbehandeling wordt vaak gebruikt om scherpe en ruwe kanten te verwijderen, eerder dan om glans te bekomen (men spreekt van elektrochemisch ontbramen).

In Vlaanderen is elektrochemisch polijsten van roestvast staal voor toepassingen in de voeding- en farmaceutische industrie de meest voorkomende toepassing.

Bij het elektrochemisch polijsten kunnen verschillende elektrolyten gebruikt worden, die kunnen bestaan uit:

- een mengsel van verschillende zuren (zwavelzuur, chroomzuur, citroenzuur en/of fosforzuur); de zuurmengsels worden in veel gevallen ingezet zonder of met slechts een beperkte verdunning met water;
- organische componenten (zoals glycerine of diethyleenglycolmonobutylether).

Elektrochemisch polijsten kent de volgende voordelen in vergelijking met (droge of natte) mechanische polijsttechnieken: het oppervlak is zuiverder, is chemisch homogeen en is meer resistent tegen corrosie.

Sterk verwante bewerkingen zijn elektrolytisch boren, honen, ... waarbij door selectief elektrolytisch oplossen gaten e.d. in het stuk worden aangebracht.

Een variante van de elektrochemisch polijsten is plasmapolijsten. Het polijsten gebeurt eveneens ondergedompeld in een chemicaliën oplossing, weliswaar niet onder invloed van een elektrische spanning, maar wel door genereren van een plasma. De chemicaliën zijn een stuk minder zuur en minder geconcentreerd dan bij elektrochemisch polijsten. Anderzijds is er een hoger energieverbruik. De techniek is nog volop in ontwikkeling.

### 3.7.2. Milieuaspecten

Sommige van de gebruikte chemicaliën zijn toxisch. Dit is een belangrijk aspect, zowel voor de werkplaats als voor de afvoer van gebruikte baden.

#### 3.7.2.1. Water

Afvalwater ontstaat door:

- het gebruik van elektrolyten en zuren;
- spoelwater.

Relevante contaminanten zijn, afhankelijk van de toepassing:

- lage pH;
- hoge concentratie aan opgeloste metalen zoals Al, Fe, Cr, Ni enz., afhankelijk van het gepolijste metaal
- fosfaat, BZV, CZV, ... afh. van het gebruikte procesbad.

Het procesbad is zeer geconcentreerd. Er moet dus rekening gehouden worden met een belangrijke uitsleep naar het spoelwater.

#### 3.7.2.2. Lucht

Bij elektrochemisch polijsten wordt  $H_2$  gevormd, dat vermengt met  $O_2$  aan het oppervlak van de oplossing, waardoor explosiegevaar mogelijk is. Afzuiging van de gevormde gassen aan het oppervlak is daarom noodzakelijk.

In de afzuiging komen aerosolen voor en indien een vluchtig zuur gebruikt wordt, ook dampen. Deze moeten met een demister of gaswasser verwijderd worden. Zie 3.5.2.3.

#### 3.7.2.3. Afval

Gebruikte elektrolyten moeten als gevaarlijk afval beschouwd worden, en worden zodoende ook behandeld en/of afgevoerd.

## 3.8. Thermisch reinigen

Thermisch reinigen omvat bewerkingen met als hoofddoel het door opwarming verwijderen van in hoofdzaak organische verontreiniging of deklagen.

Belangrijke toepassingen zijn:

- *ontlakken*, waarbij laklagen van hulpstukken van lakcabines enerzijds of van te herlakken stukken anderzijds worden verwijderd; zie BBT Metaalbewerking voor verdere bespreking en voor vergelijking met andere ontlakkingstechnieken;

- verwijderen van *kunststoffen* vnl. bij het reinigen van onderdelen van verwerkingsapparatuur voor kunststoffen, productie van kunstvezels, etc;
- verwijderen van *vuil, roet en olie* van onderdelen van motoren, machines, pompen, ... voorafgaand aan herstellingswerken, hernieuwen van hardingslagen of coatings enzovoort; verwijderen van aangekoekt organisch vuil van metalen filtermateriaal en filterbehuizingen, etc;
- verwijderen van *aangekoekt vet, roet en andere organische neerslaglagen* uit warmtewisselaars, bakvormen uit de voedingsindustrie, etc;
- verwijderen van *rubber*, bv. afgesleten rubberlagen, voorafgaand aan het herrubberen o.a. bij rupsvoertuigen.

### 3.8.1. Procesbeschrijving

#### 3.8.1.1. Inleiding

Er zijn twee technieken beschikbaar:

- pyrolyse-oven;
- wervelbed.

Hierbij kan een verder onderscheid gemaakt worden naar grootte van de installatie:

- klein (bedrijven die af en toe bepaalde stukken dienen te reinigen); het volume van de reinigingsruimte is van de orde van enkele 100 l en het thermisch vermogen van de orde van enkel tientallen kW
- tot zeer groot (bv. bedrijven die in opdracht van andere bedrijven werkstukken thermisch reinigen); het volume is dan van de orde van enkele m<sup>3</sup> en het thermisch volume van de orde van 0,1-1 MW.

Het afbranden met open vlam wordt nauwelijks nog toegepast, omwille van de nadelen op vlak van milieu, veiligheid en gezondheid, omwille van de risico's op vervorming en beschadiging van de behandelde stukken en omwille van het sterk arbeidsintensief karakter.

Bij thermische reiniging worden de stukken gelijkmatig opgewarmd tot ca. 400°C. Bij veel metalen stukken treden dan geen vervormingen op noch wijzigingen in de kristalstructuur. Dit is echter geen algemene regel. Bij sommige materialen en stukken kan er ook bij die temperaturen al sprake zijn van vervorming, achteruitgang van de kwaliteit van metallische deklagen of hardingslagen, enzovoort.

#### Te verwijderen verontreinigingen:

Volgende verontreinigingen dienen soms thermisch verwijderd te worden: kunststoffen, rubbers, verven of lakken, roet, aangekoekte resten van voedingswater na bv. bakproces, ...

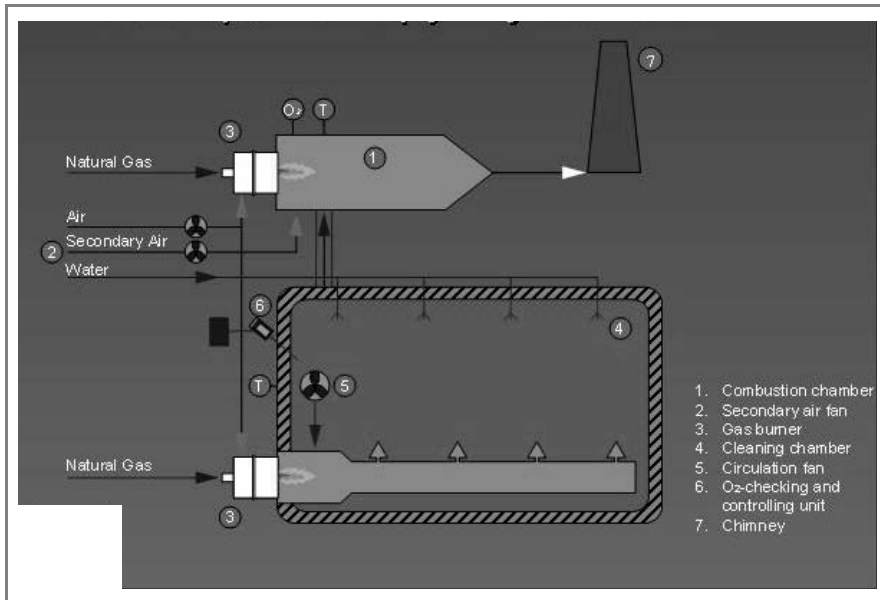
Organische vervuiling met een belangrijke fractie aan chlorides of fluorides, wordt in principe nooit thermisch gereinigd omwille van het risico op vorming van zure dampen waardoor de installatie ernstig beschadigd kan worden (zie ook hoofdstuk 4.8) of wordt enkel thermisch gereinigd in een speciaal hiervoor ontworpen installatie.

#### 3.8.1.2. Pyrolyse-oven

Bij thermische reiniging in een pyrolyse-oven (zie figuur 3.6: Thermoclean, 2006) worden de voorwerpen met een grotendeels organische vervuiling in een oven verhit tot ca. 400 °C, zonder



of met een beperkte luchttoevoer. Daardoor ontbindt deze vervuiling. Indien geen lucht of zuurstof wordt toegevoegd is er sprake van zuivere pyrolyse. Er worden evenwel betere resultaten verkregen wanneer een beperkte hoeveelheid lucht wordt toegelaten (partiële verbranding). De daarbij gevormde gassen zijn rijk aan VOS en CO en worden naar een verbrander (800 °C) geleid, waarin als verbrandingsgassen hoofdzakelijk koolzuurgas en waterdamp ontstaan.



*Figuur 3.6: Principeschema van een pyrolyse-oven met naverbrander*

De verbrandingswarmte kan dienen om de ovenverwarming door middel van gas geheel of gedeeltelijk te vervangen. Nadat het proces gestart is, is het dan zelfverzorgend. Dit hangt af van de hoeveelheid te reinigen materiaal die men ter beschikking en van de aard en hoeveelheid organisch materiaal op deze stukken.

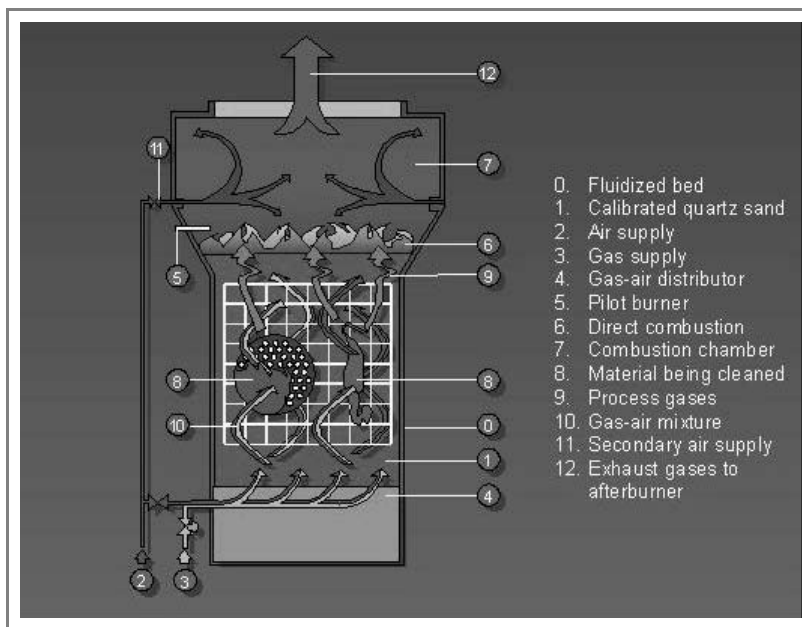
Bij pyrolyse gevolgd door katalytische verbranding worden de voorwerpen op soortgelijke wijze als hierboven beschreven in een oven verhit. De gevormde gassen worden echter bij een lage temperatuur katalytisch verbrand. Hierdoor is in de verbrander een vulling nodig van poreus materiaal, waarop de katalysator is aangebracht. De naverbrandingsreactie vindt dan al plaats bij ca. 400 °C en niet, zoals in eerste geval, bij 800 °C. Gebruik van katalytische verbranding is eventueel interessant indien de gevormde pyrolysegassen niet volstaan om de nodige warmte te leveren om het pyrolyseproces op gang te houden. Katalytische naverbranding is echter niet bruikbaar indien het risico bestaat dat de katalysator versneld veroudert of vergiftigt (komt o.a. voor bij sommige pigmenten in lak, bij verzinkt materiaal); tevens kan een voorafgaande ontstopping bij hoge temperatuur nodig zijn.

### 3.8.1.3. *Wervelbed*

Bij thermische reiniging in een wervelbed worden de stukken rechtstreeks of in geperforeerde manden geplaatst in een verhit wervelbed (zie figuur 3.7: Thermoclean, 2006; Seghers-Keppel, 2006). Dit is een pakket nauwkeurig op korrelgrootte uitgezeefd kwartszand of korund dat door-

stroomd wordt met hete gassen (lucht, rookgas, stoom). Er is een goede warmte-overdracht en bovendien wordt metaal schoongeschuurd door de bewegende korrels.

De ontstane gassen worden naverbrand en in een cycloon of stoffilter ontdaan van stof. Bij recente installaties worden de onvolledig verbrande gassen naverbrand in een nageschakelde naverbrander. De techniek om de gassen ongecontroleerd na te verbranden aan de bovenrand van het wervelbed is verouderd maar zou op oudere en kleine wervelbedinstallaties nog kunnen bestaan (Seghers-Keppel, 2005, Mitraco, 2006). Bij grootschalige installaties worden soms de hete, doorgeblazen gassen in verband met de warmte-economie, na filtratie gerecirculeerd.



*Figuur 3.7: Principeschema van een grootschalige wervelbedoven*

Het reinigen in wervelbed loopt veel sneller dan bij pyrolyse. Bij ontlakken bedragen de asresten typisch een tiende van het gewicht aan verwijderd materiaal.

Naast een thermische reiniging zorgt de schurende werking van het wervelbed ervoor dat ook anorganische vervuiling in sommige gevallen verwijderd kan worden.

#### **3.8.1.4. Nareinigen**

Na het thermisch reinigen zijn de behandelde stukken meestal bedekt met residu en stof. Dit wordt verwijderd door stralen, natstralen, beitsen, hogedruksproeien, droogjtsstralen of een manuele behandeling (zie ook hoofdstuk 4.8).

### 3.8.2. Milieuaspecten

#### 3.8.2.1. Lucht

De afgassen van een wervelbedoven en van een pyrolyseoven kunnen naverbrand en indien nodig ontstoft worden. Dit is voornamelijk het geval bij grotere en recentere installaties. Bij kleinschalige (< ca. 2 m<sup>3</sup>) en oudere wervelbedinstallaties van voor 2000 of ouder) komt het voor dat de naverbranding in een minder gecontroleerde vorm gebeurt aan de rand van het wervelbed (Seghers-Keppel, 2005; Mitraco 2006). Dit uit zich in het af en toe uitvallen van deze vorm van naverbranding en in een iets lagere afbraakefficiëntie voor TOC bij normale werking (geen betrouwbare cijfers beschikbaar; in een afgas van typisch 100-1000 Nm<sup>3</sup>/h bij een kleinschalige installatie: een TOC-waarde van de orde van 50-200 mg/Nm<sup>3</sup> in plaats van < 20 mg TOC/Nm<sup>3</sup> zoals bij een goed werkende naverbrander).

Bij ontlakken, verwijderen van de meeste polymeren, verontreinigingen afkomstig van voedingsmiddelen, roet, ... is de emissie beperkt tot TOC, CO (bij onvoldoende naverbranding), NO<sub>x</sub> (bij naverbranding bij te hoge temperatuur) en stof (bij onvoldoende ontstopping).

Indien rubber, tussenproducten bij de productie van viscose, en andere S-houdende stoffen thermisch gereinigd worden, komt ook SO<sub>2</sub> vrij.

Indien halogeenhoudende polymeren of verontreinigingen thermisch verwijderd worden, komen ook stoffen zoals HCl of HF vrij.

#### 3.8.2.2. Afval

De hoeveelheid vast afval hangt in hoofdzaak af van de fractie anorganisch materiaal in het behandelde materiaal. Bij zuivere organische coatings (bv. roet, reiniging van bakplaten...) is dit zeer laag; bij rubber, lak of kunststoffen die anorganische pigmenten of additieven bevatten is dit een stuk hoger.

#### 3.8.2.3. Energie

De techniek wordt in hoofdzaak ingezet voor stukken die met een relatief dikke laag organisch materiaal bedekt zijn. Deze levert een belangrijk deel van de energie (zie ook hoofdstuk 4.8).

## 3.9. Thermische bewerkingen

### 3.9.1. Procesbeschrijving

#### 3.9.1.1. Overzicht

Thermische behandelingen ook warmtebehandeling genoemd zijn specifieke metallurgische behandelingen met als doel metalen, meestal ijzer- en staallegeringen en daarnaast ook non-ferrometalen, bepaalde gewenste eigenschappen te geven.

In de meeste gevallen wordt gestreefd naar een verhoging van de sterkte-eigenschappen (treksterkte, vloeigrens, hardheid). Thermische bewerkingen kunnen ook toegepast worden om andere eigenschappen te verbeteren zoals vervormbaarheid, ductiliteit en verspaanbaarheid.

De thermische behandelingen kunnen onderverdeeld worden in twee groepen:

- **Behandelingen in de massa** waarbij men de eigenschappen tot in de kern van het stuk wenst te wijzigen; de meest toegepaste is kernharden;

- **Behandelingen van de rand** (thermische oppervlaktebehandeling) waarbij men enkel de oppervlakte-eigenschappen tot op een zekere diepte wenst te wijzigen. Binnen deze laatste groep wordt voornamelijk het **oppervlakteharden** toegepast, dit is het verhogen van de hardheid om bijvoorbeeld de slijtageweerstand te verbeteren, maar in principe kan men ook andere eigenschappen nastreven. Bij het oppervlakteharden wordt dikwijls een onderverdeling gemaakt naargelang het type behandeling. Men onderscheidt:
  - **Fysico-chemische processen** waarbij door middel van stoftransport op hoge temperatuur bepaalde chemische elementen in het oppervlak kunnen diffunderen. Meestal gebeuren deze processen vanuit de gasfase doch ze zijn ook mogelijk vanuit de vaste en de vloeibare fase. Ze worden hoofdzakelijk in ovens uitgevoerd.
  - **Fysische processen** waarbij door een externe energietoevoer gestreefd wordt naar een gelijkmatige opwarming van het oppervlak tot boven de hardingstemperatuur zodanig dat na afkoelen een martensitische hardingslaag bekomen wordt. De voornaamste processen zijn vlamharden, inductieharden, laser- en elektronenstraalharden. Deze processen worden niet in ovens uitgevoerd.

Thermische bewerkingen zijn zeer duidelijk onderscheiden van:

- drogen van stukken of uitharden van een coating op stukken, die typisch bij veel lagere temperaturen doorgaan;
- thermisch reinigen, waarbij het doel is om een doorgaans omvangrijke hoeveelheid vervuiling van organische aard te verwijderen en hierbij de eigenschappen van het behandelde stuk zelf niet te wijzigen.

In dit hoofdstuk worden de toegepaste technieken volgens uitvoeringsvorm geordend en niet volgens de aard van de behandelde stukken of de doelstelling van de behandeling zoals hierboven afgebakend.

Deze logica wordt door de markt gevolgd: bedrijven beschikken over een bepaalde installatie en zijn in staat om de diverse bewerkingen die in zo'n installatie kunnen toegepast worden ook effectief uit te voeren (eventueel na een relatief beperkte aanpassing aan de installatie). Ook vanuit milieuoogpunt is het logischer om een indeling per type installatie te volgen.

Hetzelfde einddoel (bv. uitgloeien, harden, opkolen, ...) kan bereikt worden in een reeks verschillende installatietypes.

Behalve afschrikken (quenchen) zijn alle thermische bewerkingen langdurige bewerkingen met een cyclustijd van vele uren.

Een thermische oppervlaktebehandeling wordt bijna altijd voorafgegaan door een grondige reiniging (beitsen, ontvetten). Indien er slechts een deel van het stuk behandeld moet worden, kunnen delen van het stuk voorafgaand gecoat worden (pasta's van koper, elektrolytisch afgezet koper).

### 3.9.1.2. *Ovens met gecontroleerde atmosfeer*

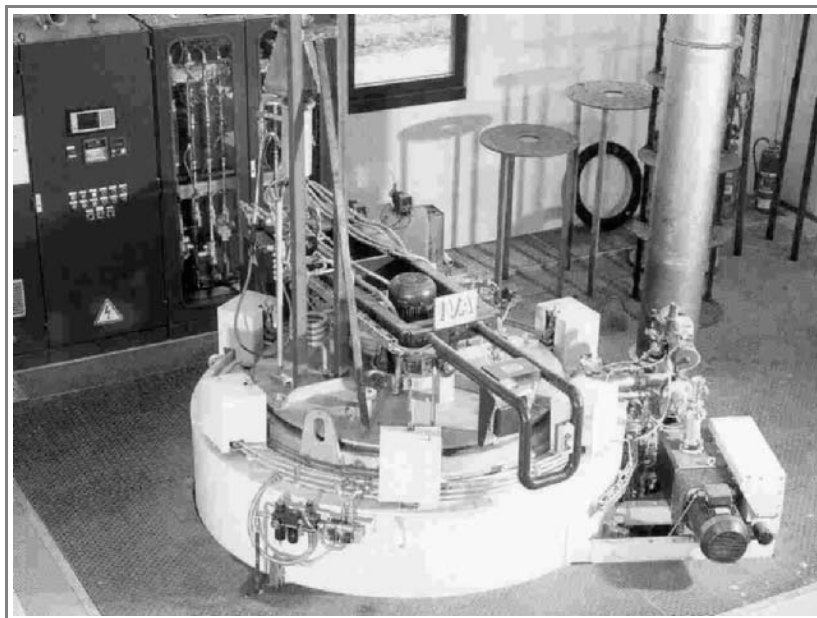
De stukken worden opgewarmd in een kamer die gevuld is met een gas met een bepaalde gecontroleerde samenstelling. Indien het gaat om een loutere kernbewerking, dan wordt doorgaans een neutrale of reducerende atmosfeer gebruikt. Indien het accent ligt op een oppervlaktebewerking, dan wordt het gas in de oven aangepast aan de beoogde oppervlaktewijziging.

Tabel 3.6 geeft een overzicht van de mogelijke bewerkingen en de hierbij toegepaste gasmengsels en condities.

Tabel 3.6: *Bewerkingen in ovens met gecontroleerde atmosfeer*

Bewerking	Doel	Atmosfeer en andere condities indien uitgevoerd in oven met gecontroleerde atmosfeer
Ontlatten, spanningsvrij gloeien	Wegnemen van spanningen die in het stuk zijn ontstaan na gieten, lassen, intensieve vervorming, thermisch harden (olieharden) ...	Neutrale stikstof of reducerende stikstof-waterstof atmosfeer. (Wordt aangemaakt door menging van N <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> , ofwel door kraken van ammoniak tot 25% N <sub>2</sub> / 75% H <sub>2</sub> -mengsel).
Uitgloeien ("annealing")	Rekristallisatie van de metalen in het stuk. Metaal wordt zachter en beter bewerkbaar. De voornaamste toepassing zijn halffabricaten zoals dungewalste plaat of getrokken draad.	Atmosfeer: idem. De afkoeling gebeurt geleidelijk onder gecontroleerde atmosfeer of soms in open lucht. Voor staal, T 750-1000 °C. Waterstof zorgt voor het wegwerken van oxides van het oppervlak ("bright annealing")
Carboneren (opkolen, cementeren)	In laag van 0,5-2 mm het koolstofgehalte verhogen, waardoor harder oppervlak verkregen kan worden.	Koolstofrijke atmosfeer: stikstof met toevoegen van methaan ofwel endogas, het H <sub>2</sub> /CO/methaan mengsel dat ontstaat bij partiële verbranding van aardgas. In plaats van methaan kan ook methanol, propaan, ... als koolstofbron toegevoegd worden. T 850-1000 °C. In veel gevallen gecombineerd met kernharden.
Carbontreken	In oppervlaktelaag C- en N-gehalte verhogen, waardoor harder oppervlak verkregen kan worden.	Idem, maar bovendien ook een stikstofafgevende component (bv. NH <sub>3</sub> ) in de atmosfeer.
Nitreren	In laag van ca. 0,3 mm het stikstofgehalte verhogen, waardoor een harde slijtvaste laag ontstaat. Soms daarna oxidatie (corrosieweerstand)	Atmosfeer met stikstofafgevende component (bv. NH <sub>3</sub> ). T = 500-550 °C. Wordt niet gevolgd door thermisch harden. Soms daarna ook oxidatie (bijmengingen van O <sub>2</sub> ).
Nitrocarboneren	Idem, maar naast aanrijking met N ook aanrijking met C.	Idem, maar ook een koolstofafgevende component (bv. methaan). Verloopt sneller dan nitreren.
CVD (chemical vapor deposition, diffusiecoatings vanuit gasfase)	Vormen van dunne (2-10 µm) deklaag van zeer harde legering of keramisch materiaal.	Indien uitgevoerd in ovens, dan doorgaans bij 800-1000°C en gevolgd door thermisch harden door afschrikken in olie of lucht. Gewenste metaal wordt in verdampbare vorm in oven gebracht (bv. Ti als TiCl <sub>4</sub> , ...) al dan niet in combinatie met een N-bron (bv. als TiN het einddoel is) of een C-bron (bv. als TiC de gewenste deklaag is).
Diffusiecoatings vanuit vaste fase (pakdiffuse)	Vormen van deklaag van legering van aangebrachte metaal met het metaal van het stuk. Voorbeelden zijn: Cr (pakchromeren, inchromeren), Al (pakalumineren), C (poedercarboneren), B (boreren), V (vanaderen), Zn (sherardiseren). Poedercarboneren en sherardizeren worden nog weinig toegepast.	Het stuk wordt vooraf in een kist ingepakt in metaalpoeder of gecoat met een metaalpoeder ofwel wordt behandeld in een roterende oven die deels met metaalpoeder gevuld is. Bewegingstemperatuur typisch 100-200 °C onder smelttemperatuur van metaalpoeder (Zn, Al) of 800-1000 °C.

Ovens met gecontroleerde atmosfeer zijn zeer flexibel naar temperatuur, behandeldingsduur en atmosfeertypes. Doorgaans is het ook mogelijk om meerdere bewerkingen in één cyclus te combineren.



*Figuur 3.8: Moderne retortoven voor carboneren van staal*

De gebruikte ovens zijn ofwel:

- Kamerovens bestaande uit een kamervormige ruimte die met een deur worden afgesloten meestal in combinatie met een hardingsoven en een oliebad.
- Bandovens bestaande uit een continue band waarop meestal kleine stukken doorheen de oven geleid worden. Op het einde worden deze stukken in een oliebad geworpen voor het harden.
- Putovens (ook retortovens genoemd) bestaande uit een kuipvormige oven waarin de stukken enkel opgekoeld worden. Daarna moeten ze in een aparte oven opgewarmd en in olie afgeschrikt worden.

### **3.9.1.3. Ovens met vacuüm**

In tegenstelling tot de oven met gecontroleerde atmosfeer kan men ook behandelingen uitvoeren waarbij de reactie aan het oppervlak dient vermeden te worden. Bij het opwarmen van ijzerlegeringen in een oven gevuld met lucht ontstaat vanaf 300°C een verkleuring en aantasting van het oppervlak door thermische oxidatie. Teneinde deze aantasting te vermijden wordt ofwel in een beschermatmosfeer, bestaande uit stikstof of een inert gas, ofwel in vacuüm gewerkt.

Het kernharden van staal wordt meestal uitgevoerd in vacuümovens. Kernharden verloopt in drie stappen:

- opwarming van het stuk tot 800-1000 °C; het staal neemt hierbij een andere kristalstructuur aan (austenietstructuur)

- zeer snel afkoelen of afschrikken (hierbij wordt deze kristalstructuur als het ware bevroren; het resultaat is martensiet, een veel harder kristal dan de ferriet, wat het normale kristal is bij lage temperatuur)
- ontlaten bij 400-500 °C; hierbij worden de interne spanningen die ontstonden bij het afschrikken weggewerkt en wordt de gewenste hardheid in het stuk precies ingesteld.

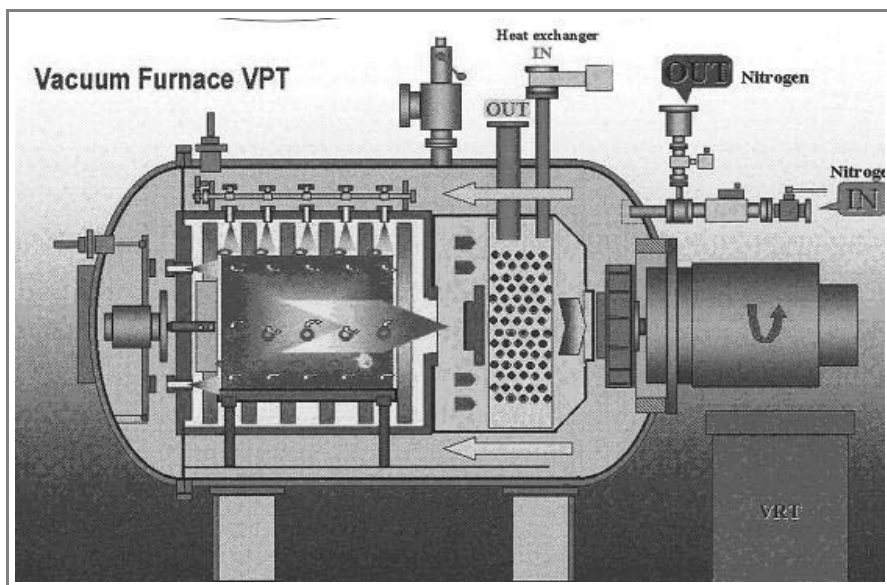
De opwarming gebeurt onder vacuüm. Doorgaans wordt een hoogvacuüm gebruikt, waarbij metaaloxides ontbinden en zuurstof wordt vrijgesteld.

Voor het afschrikken wordt stikstof onder hoge druk (bv. 5-20 bar) in de oven gebracht. In sommige ovens is het mogelijk om onder vacuüm het stuk af te schrikken in olie, doch dit is eerder ongebruikelijk.

Vacuümovens zijn eerder weinig flexibel. Om rendabel te zijn is volcontinue werking nodig en is een voldoende hoeveelheid te harden materiaal nodig. Daarnaast verloopt de warmteoverdracht een stuk trager dan bij andere technieken, zodat vacuümharden voor een aantal staalsoorten niet bruikbaar is.

Ook andere gloeibehandelingen kunnen in principe in een vacuümoven uitgevoerd worden, alhoewel deze meestal in lucht of in onder inerte atmosfeer gebeuren. Binnen de algemene term gloeien wordt, afhankelijk van het gewenste effect op de kristalstructuur, o.a. onderscheiden:

- ontlaten of aanlaten: opwarmen tot max. 500°C na afschrikken in lucht, olie of water ten einde de gewenste hardheid in te stellen
- spanningsarmgloeien: opwarmen tot 600°C gevolgd door een trage afkoeling om interne spanningen (bv. na gieten, lassen) te verwijderen zonder dat de kristalstructuur verandert
- zachtgloeien van staal: opwarmen tot net onder de austeniteertemperatuur gevolgd door een trage afkoeling in de oven, waardoor een lage hardheid bekomen wordt
- normaalgloeien van staal: opwarmen tot de austeniteertemperatuur gevolgd door een gecontroleerde afkoeling waardoor een optimale structuur en hardheid bekomen wordt.
- rekristallisatiegloeien: opwarmen tot boven 600°C maar beneden de rekristalisatietemperatuur zodat metalen welke door koudvervorming verhard en bros zijn terug vervormbaar en taai worden
- homogeengloeien: opwarmen in het austeniteergebied gedurende zeer lange tijd om lokale concentratieverschillen (segregaties) op te heffen.



*Figuur 3.9: Doorsnede van een vacuümoven voor kernharden van staal*

#### **3.9.1.4. Wervelbed**

In een wervelbedoven wordt verbrandingsgas met een overdruk door het warmte-overdragend medium bestaande uit zand of korund gestuurd waardoor een turbulent mengsel (fluidized bed) van gas en vaste deeltjes ontstaat. Het te behandelen werkstuk wordt hierin ondergedompeld. Door de sterke beweging van het medium wordt het werkstuk gereinigd (straaleffect) en is er een zeer goede warmteoverdracht.

Het wervelbed laat kernharden toe; het afschrikken gebeurt dan in een oliebad.

Ook andere gloeiprocesen zijn mogelijk. Het is ook mogelijk om in één bewerking het stuk te carboneren; in dat geval wordt aan het gas dat het wervelbed doorstroomt ook metaan of methanol toegevoegd.

#### **3.9.1.5. Zoutbad**

Bij thermische behandeling in zoutbaden worden bepaalde zouten in een oven gesmolten waarna het werkstuk erin wordt gedompeld of gehangen. De gebruikte zouten zijn meestal mengsels van neutrale en actieve producten zoals natriumcyanide, natriumcarbonaat, natriumchloride en bariumchloride.

Een zoutbad is zeer flexibel. De stukken worden gewoon in het bad gedompeld; daardoor is combinatie met andere oppervlaktebehandelingsprocessen mogelijk. De behandelingstijden zijn zeer kort in vergelijking met andere thermische bewerkingen. Doordat het stuk tijdens de behandeling met een zoutfilmje bedekt blijft, zijn ongewenste reacties zoals oxidatie of ontkolen niet mogelijk.

Zoutbaden worden in de eerste plaats ingezet voor thermische oppervlaktebehandeling. In principe kunnen zoutbaden gebruikt worden voor de basisbewerkingen zoals kernharden of gloeien,



doch dit gebeurt in de praktijk niet meer, tenzij in een gecombineerde behandeling waarbij zowel de kern als het oppervlak behandeld worden.

Volgende behandelingen kunnen onder meer in zoutbaden uitgevoerd worden:

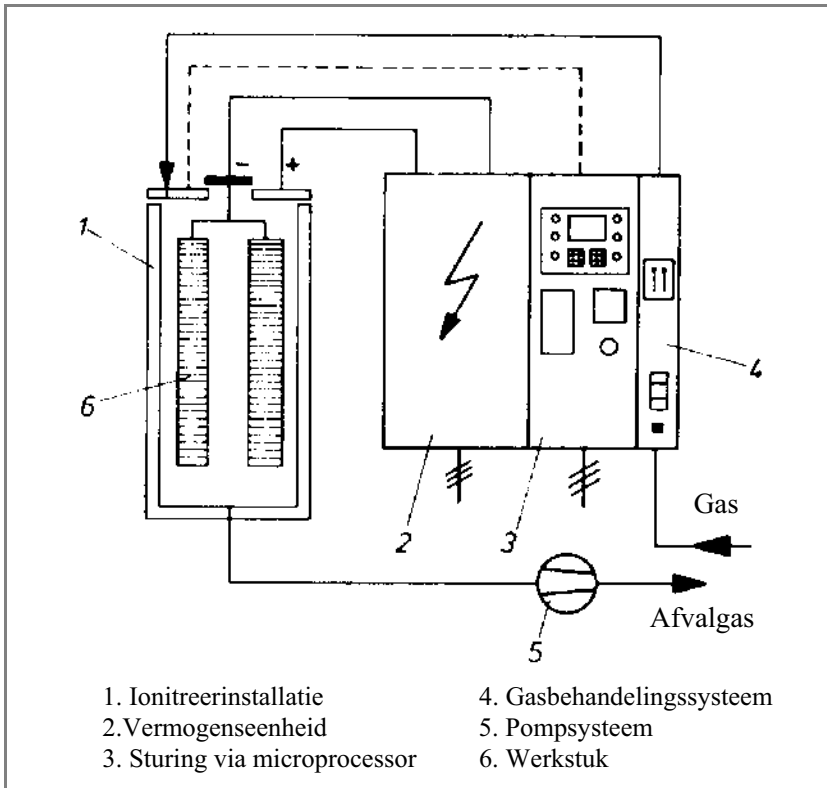
- Carboneren:
- Diffusie van koolstof vanuit een zoutbad van natriumcyanide / natriumcarbonaat / natriumchloride. Wordt nog zeer weinig gebruikt.
- Nitreeren (Tenifer-proces) (zie hieronder)
- Opzwavelen of sulfoneren (Sursulf-proces) en sulfocarbonitreeren.
- Diffusie van koolstof en zwavel. Hiertoe worden zwavelhoudende zouten zoals natriumthio-sulfaat of kaliumsulfide aan het zoutbad toegevoegd. Wordt weinig toegepast.
- Kernharderen in zoutbaden: wordt in Vlaanderen niet meer toegepast.

De precieze samenstelling van de zoutbadmengsels is veelal enkel bekend aan de leverancier ervan.

Het meest gebruikte proces op basis van gesmolten zouten is het zoutbadnitreeren ook **teniferen** genoemd. Een variëteit is het Quench Polish Quench-proces afgekort als QPQ. Het werkstuk wordt in een eerste zoutbad (TF1) genitreerd bij ca 580°C vervolgens afgekoeld in een tweede bad (AB1) op 400°C en afgeschrikt in water (Q), gepolijst (P) in een trommel gevuld met glasperele en terug in het AB1 bad gebracht en finaal afgeschrikt in water (Q). Door deze laatste behandeling wordt de poreuze nitreerlaag nageoxideerd waardoor de corrosieweerstand aanzienlijk verhoogd. Zoutbadnitreeren is in vergelijking met het gasnitreeren een zeer reactief en snel proces.

### 3.9.1.6. *Plasmatechniek*

Onder de plasmatechnieken zijn er twee thermische behandelingen te vermelden namelijk het plasmacarboneren en het plasmanitreeren ook ionitreeren genoemd. Naast het gas- en zoutbadcarboneren en nitreeren is plasmacarboneren en -nitreeren een veel gebruikte techniek vergelijkbaar met het Physical Vapour Deposition-proces (PVD). Het proces werkt in vacuüm bij 450-600 °C. De stukken worden als kathode in een elektrisch hoogspanningsveld geschakeld. Het koolstof- of stikstofhoudend gas wordt in een gesloten ovenreactor geïoniseerd waarbij de gevormde ionen het oppervlak bombarderen en diffusie optreedt. Dunne passivatielaagjes op roestvaste staalsoorten welke belemmerend zijn voor het gasnitreeren kunnen met deze techniek verwijderd worden zodat het diffusieproces ongeremd verloopt.



*Figuur 3.10: Schematisch werkingsplan van een ionitreeinstallatie*

Bij het **PVD-proces** worden onder hoog-vacuüm dunne en harde keramische laagjes via een plasmaontlading op de stukken afgezet. Hiervoor wordt een anode bestaande uit het deklaagmateriaal gebruikt en geen reactiegas. Zie BBT-studie Metaalbewerking voor een bespreking.

### 3.9.1.7. Afschrikken of quenchen

Na het opwarmen tot de hardingstemperatuur (ook austeniteertemperatuur genoemd) voor staal en tot de oplostemperatuur voor aluminiumlegeringen moet het metaal snel afgekoeld worden om het gewenste hardingseffect te bekomen. Men spreekt in dit geval van afschrikken (quenching, trempe).

Al naargelang de hardbaarheid van het staal kan het afschrikken gebeuren in volgende koelmedia, gerangschikt volgens hun afkoelcapaciteit:

- **water of polymeeroplossing**, naast het kernharden van slecht hardbare stalen ook toegepast bij het vlam- en inductieharden van staal en het oplosharden van aluminiumlegeringen;
- **hardingsolie** (olieharder);
- lucht of een inert **gas**.

Hoe meer legeringselementen een staal bevat des te gemakkelijker het gehard kan worden in olie of lucht. De manier van afschrikken beïnvloedt ook het vervormingsgedrag en het optreden van hardingscheuren.

Bij constructiestaal wordt meestal het olieharden toegepast.

### 3.9.1.8. Randharden

Deze technieken behoren tot de fysische processen omdat geen chemische producten gebruikt worden. Men onderscheidt drie technieken:

Bij het **vlamharden** wordt het werkstuk of delen ervan door middel van meerdere gasvlammen (zuurstof/acetyleen- of zuurstof/propanaan) tot even boven de hardingstemperatuur verhit en direct daarna afgeschrikt met behulp van een waterdouche. Veelal zijn de branders en de douche op één gestel gemonteerd dat zich langs het metaaloppervlak beweegt.

Bij het **inductieharden** wordt het werkstuk of delen ervan met behulp van een snelwisselend elektromagnetisch veld in korte tijd tot de hardingstemperatuur verhit. Dit wisselend veld wekt in het werkstuk zogenaamde inductiestromen op welke het metaal verwarmen. De frequentie van het veld bepaalt de bereikbare diepte. Het vermogen en de verplaatsingssnelheid zijn instelbaar waardoor de hardingsdiepte variabel is. Men kan werken met een vaste specifieke inductor welke de vorm heeft van het te harden oppervlak (omloopharden en slagharden) of met een beweegbare ringinductor in geval van lange cilindrische stukken. Zoals bij het vlamharden gebeurt het harden door een waterdouche. Door de behandeling wordt enkel de rand gehard terwijl de kern ongewijzigd blijft.

Het ontlaten na inductieharden kan eveneens via inductie gebeuren maar gebeurt meestal in een aparte warmeluchtoven.



*Figuur 3.11: Inductieharden van een tandwiel*

Bij het **laser- en elektronenstraalharden** wordt zeer lokaal en in zeer korte tijd een hoge energie op het materiaal overgebracht. Het laserharden wordt meestal in lucht of eventueel met een beschermgas uitgevoerd; het elektronenstraalharden gebeurt steeds onder vacuüm. In tegenstelling tot het vlam- en inductieharden wordt geen enkel afschrikmiddel gebruikt omdat de opgewekte warmte zeer snel in de massa afgeleid wordt. Dit self-quenching effect werkt zolang de

massa van het werkstuk voldoende groot is. In andere gevallen wordt tijdens het laserharden een bijkomende afkoeling met perslucht voorzien. In tegenstelling met het vlam- en inductieharden is na de behandeling geen ontlaten nodig.

Voor het laserharden met compacte maar krachtige hoogvermogen-dielasers wint momenteel aan belangstelling. Het voordeel van deze techniek ligt vooral bij de flexibiliteit voor het randharden van kleine en complexe oppervlakken, de nauwkeurigheid van de hardingszone en de minimale vervorming.



*Figuur 3.12: Diodelaser gemonteerd op robot tijdens het harden van matrijsranden*

## 3.9.2. Milieuaspecten

### 3.9.2.1. Water

- Koelwater: veel installaties van thermische bewerkingen vergen koeling. Die varieert van een beperkte koeling van kritische onderdelen van de installatie tot een omvangrijk koelwatercircuit bij het afschrikken in hoge druk stikstofatmosfeer bij vacuümharden.
- Koelwater / spoelwater bij zoutbaden: bij het carboneren en nitreren in zoutbaden kan afvalwater vrijkomen indien het gebruikte water voor het afkoelen van hete werkstukken wordt afgevoerd. Dit afvalwater kan verontreinigd zijn met zouten (o.a. cyaniden). Moderne zoutbadbehandelingslijnen werken met een gesloten kringloop.
- Afschrikoplossing: in het geval van vlam- en inductieharden wordt meestal een polymeeroplossing in gesloten kring gebruikt. Dit water bevat na verloop van tijd ijzerionen en ijzeroxide en wordt regelmatig vervangen. Het bevat een zeer hoge CZV (typisch 10% polymeeroplossing) en is ruwweg vergelijkbaar met een koel-emulsie zoals gebruikt bij metaalbewerking.
- Waswater: na afschrikken in olie worden de geharde stukken gereinigd in een alkalisch ontvettingsbad voor de finale ontlaatbehandeling.

### 3.9.2.2. *Lucht*

- Bij de toepassing van hardings- en koelbaden met zouten kunnen zoutdampen vrijkomen in de vorm van nevels/aërosolen.
- Bij de toepassing van hardings- en koelbaden met olie kunnen oliedampen en nevels vrijkomen alsook vluchtige organische stoffen (VOS) als gevolg van kraken of partieel verbranden van de olie.
- Door de verbranding van energiedragers voor het verwarmen van de ovens komen verbrandingsgassen vrij. Rookgassen en procesafgas zijn doorgaans gescheiden van elkaar, tenzij in het geval van een wervelbed.
- Bij behandelingen met een bepaalde gasatmosfeer (ovens, wervelbed) kan dit gas vrijkomen door lekken en bij het openen van de oven. Tevens komt een deel van het gas continu vrij. Bij een wervelbed gaat het om een groot gasdebiet, bij een oven met gecontroleerde atmosfeer om een verwaarloosbaar laag debiet.

### 3.9.2.3. *Afval*

- Bij het harden komen niet meer bruikbare hardingszouten, hardingsoliën en koelolie als gevaarlijk afval vrij.
- Bij het afschrikken in oliebaden kunnen spatverliezen olie verspreiden.
- De olie- en zoutbaden raken verontreinigd met hardingszouten, water, oxidatieproducten enz. Deze verontreinigingen bezinken op de bodem en kunnen als gevaarlijk afval verwijderd worden.
- Bij zoutbadlijnen die in gesloten kringloop werken, komen afvalslibs vrij.

### 3.9.2.4. *Bodem*

Opslag of bepaalde behandelingen van hardingszouten en -olie kunnen aanleiding geven tot bodemverontreiniging indien passende voorzorgsmaatregelen ontbreken.

### 3.9.2.5. *Geluid*

Specifieke verhoogde geluidshinder komt voor bij volgende thermische bewerkingen:

- behandelingen met wervelovens: veroorzaakt door de ventilatoren;
- vlamharden: door de hoge uitstroomsnelheid van de verbrandingsgassen.

### 3.9.2.6. *Energie*

Alle thermische behandelingen vergen veel energie. Het grootste deel van de energie wordt hierbij gebruikt voor de opwarming van de oven en de lading en voor het constant houden van de procestemperatuur tijdens de behandeling. Verder wordt energie verbruikt voor het rondpompen van procesgassen en voor afzuiging. Veel hangt af van de grootte, de isolatie van de ovens en de duur van de behandeling.

Bij vacuümovevens vergt het onderhouden van het vacuüm veel elektrische energie; tevens verloopt de warmteoverdracht minder vlot omdat die enkel via straling verloopt.

Diffusieprocessen zoals carboneren en nitreren met gassen zijn zeer energieverslindend omwille van de soms zeer lange behandeling (tot 200 uren).

De meeste ovens werken momenteel op elektriciteit. Er zijn echter nog veel ovens welke met branders op basis van aardgas en stookolie verwarmd worden.

## 3.10. Etsen

### 3.10.1. Procesbeschrijving

Etsen en beitsen zijn wezenlijk verschillende technieken, ondanks het feit dat het in beide gevallen gaat om een oppervlaktereactie tussen het stuk een zuur of ander bijtend materiaal.

Bij het beitsen gaat het erom een gelijkmatig en chemisch reactief metaaloppervlak te verkrijgen. Etsen is een groep bewerkingen waarbij selectief metaal van het substraat wordt weggenomen<sup>14</sup>. Dit gebeurt doorgaans in een sterk zuur of een sterk alkali. De grens tussen “beitsen” en “etsen” is dus niet altijd scherp te trekken. In deze BBT-studie is de grens dus getrokken bij het hoofddoel van de bewerking nl. enkel metaaloxides wegnemen versus gericht een deel van het metaalsubstraat wegnemen.

Beitsen is in de meeste gevallen een voorbehandeling en wordt doorgaans grootschalig toegepast. Etsen is doorgaans een hoofd- of eindbewerking en heeft doorgaans eerder kleinschalige toepassingen.

De belangrijkste toepassingen van etsen zijn:

**Wijziging van de oppervlakte-eigenschappen.** Bv. etsen om het oppervlak (plaatselijk) te ruwen of een bepaalde glans te geven.

**Etsen van speciale legeringen voor toepassingen in lucht- en ruimtevaart.** Dit gebeurt bv. om gewichtsbesparingen te realiseren. Toepassingen zijn etsen van titanium en RVS in een HF/HNO<sub>3</sub> mengsel of etsen van aluminium-legeringen in NaOH met bepaalde additieven, bv. amines.

In de praktijk wordt enkel een deel van het stuk geëtsd; delen die niet geëtsd moeten worden, worden vooraf afgedekt met een masker. Verwijderen van de maskeerfilm gebeurt mechanisch.

**Precisie-etsen.** Deze techniek wordt vooral gebruikt om in dunne metaalfolie zeer nauwkeurige uitsparingen of putjes aan te brengen. Vooraf wordt een lichtgevoelige film aangebracht. Deze wordt selectief belicht; belichte delen harden uit en niet belichte delen worden in een waterige reiniger verwijderd. Vervolgens wordt het metaal ondergedompeld in een geschikt zuur; dit tast enkel de niet-bedeekte plaatsen aan. Na grondig spoelen wordt tenslotte de resterende kunststof-film verwijderd; dit gebeurt in principe opnieuw in een waterige reiniger.<sup>15</sup>

**Selectief verwijderen van metaaldeklagen** vnl. bij de productie van bedrukte schakelingen. De meest gebruikelijke toepassing is deze waarbij een koperdeklaag vooraf selectief bedekt wordt met een tin- of lood/tin-patroon dat bepaalt hoe de bedrukte schakeling er uiteindelijk zal uitzien, gevolgd door het selectief oplossen van de niet met tin of lood/tin bedekte delen. Een overzicht van de gebruikte etsmiddelen wordt gegeven in tabel 3.7. Vervolgens wordt de tinlaag verwijderd in tetrafluorborzuur (HBF<sub>4</sub>), tinfluorboraat (SnB<sub>2</sub>F<sub>8</sub>) of salpeterzuur (HNO<sub>3</sub>).

<sup>14</sup> “Etsen van kunststoffen” is een volledig ander proces dat wordt besproken in 3.6.1.1

<sup>15</sup> Deze techniek kan gezien worden als de moderne vorm van de meer dan 500 jaar oude etstechniek waarbij een negatief voor het drukken werd gemaakt door koperplaat met zwart gemaakte bijenwas te bedekken, hierin een lijntekening aan te brengen en daarna de plaat te dompelen in een bijtende vloeistof. Als gevolg daarvan wordt de term etsen niet alleen gebruikt voor “al dan niet selectief wegnemen van metaal door dompelen in een geschikte vloeistof” maar ook voor “technieken om lijnpatronen te realiseren in een metaalplaat”. Vandaar ook technieken zoals laser-etsen, mechanisch etsen, ... die in deze context niet ter zake doen en die deel uitmaken van technieken besproken in de BBT Metaalbewerking.

**Tabel 3.7:** Indeling van de etsmiddelen bij de productie van gedrukte schakelingen

Etsmiddel	Toepassing	Opmerkingen
ammoniumzouten (chloride, sulfaat en carbonaat)	Etsen van Cu bij gedrukte schakelingen waarop een tin of lood/tin patroon is aangebracht.	
Zure etsmiddelen: oplossing van $\text{CuCl}_2$ / $\text{HCl}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$	Etsen van Cu bij aantal types gedrukte schakelingen	
$\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{H}_2\text{SO}_4$	Precisie-etsen	Ter vervanging van persulfaat / zwavelzuur $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{FeCl}_3$	Etsen van folie (roestvast staal, koperlegeringen, ...)	

Het gebeurt soms ook dat een metaaldeklaag volledig verwijderd wordt. Dit wordt soms aangeduid als “**strippen**”. Voorbeelden zijn verwijdering van oude metaaldeklagen voorafgaand aan het aanbrengen van een nieuwe deklaag, het verwijderen van metaaldeklagen van hulpmateriaal dat bij elektrolyse wordt ingezet of verwijderen van een slecht aangebrachte deklaag bij een productiefout. De keuze van het etsmiddel wordt bepaald door het te verwijderen metaal (dat volledig moet opgelost worden) en het substraat (dat zo minimaal mogelijk moet aangetast worden). Elektrolytisch etsen en verwijderen kan een optie zijn voor moeilijke metaalcombinaties.

Soms wordt de term etsen ook gebruikt voor bepaalde types **kwaliteitscontrole bij zeer kritische stukken** bv. voor luchtvaart en militaire toepassingen. Doel is om defecten zoals barstjes, onjuiste kristal grootte of -type, afwijkende oppervlaktesamenstelling, ... op te sporen tijdens het productieproces of voorafgaand aan een onderhoudsbeurt. Door onderdompelen in geschikt zuren of oxidantia worden kleine hoeveelheden oppervlaktemetaal (bv. 0,1  $\mu\text{m}$ ) geëtsd en omgezet tot een oxide of een andere verbinding<sup>16</sup>. Hierbij ontstaan kleurpatronen door interferentie. Doordat de verschillende materiaal- en kristalvormen en -oriëntaties met verschillende snelheden geëtsd worden, worden deze als een kleurpatroon zichtbaar.

<http://www.astresstech.com/bproducts.html>

Typische etsoplossingen voor deze toepassing zijn  $\text{HCl}$  / methanol / water;  $\text{HNO}_3$  / water;  $\text{HNO}_3$  / methanol / water, ... al dan niet gecombineerd met kleurstoffen.

### 3.10.2. Milieuaspecten

De milieuaspecten bij het etsen zijn vrij gelijkaardig aan die van beitsen (zie 3.5.2).

De voornaamste verschillen zijn echter:

- de schaalgrootte: etsen gebeurt doorgaans veel kleinschaliger dan beitsen;
- de eisen naar zuiverheid van de gebruikte chemicaliën zijn doorgaans hoger bij etsen dan bij beitsen.

<sup>16</sup> Het gaat dus om een mengvorm van etsen en aanbrengen van een conversielaagje. Omwille van de gebruikte oplossingen is het logischer om deze toepassing onder etsen in te delen.

### 3.11. Galvano-behandeling

Onder deze noemer vallen alle bewerkingen waarbij door middel van elektrische stroom metaalionen uit een oplossing afgezet worden op een substraat, zodat een metaaldeklaag gevormd wordt. Het galvano-behandelen (vaak verkeerd gebruikt als naam voor het thermisch verzinken) is het langs elektrolytische weg aanbrengen van een hechtende metaallaag op een meestal metalen substraat, met als doel de oppervlakte-eigenschappen te veranderen en/of te verbeteren.

#### 3.11.1. Procesbeschrijving

Veruit de meeste deklagen worden aangebracht in waterig midden, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en ca. 100 °C. In de elektrolytoplossing waarin de metaallaag op het voorwerp wordt aangebracht, bevindt zich het betreffende metaalzout. In het procesbad hangen anoden van het aan te brengen metaal of van inert materiaal (bv. geplatineerd titaan). Tussen de anoden wordt meestal het voorwerp opgehangen dat fungeert als kathode. Aluminium wordt aangebracht uit organisch milieu. De neerslag van deklagen uit zouten met een laag smeltpunt (ook ionische vloeistoffen genoemd) is in volle ontwikkeling. Enkel de elektrolyse uit waterig milieu wordt verder nog besproken.

Anode en kathode zijn aangesloten op een gelijkstroombron. Bij stroomdoorvoer (gelijkstroom of pulsformige gelijkstroom) worden de metaalionen aan de kathode ontladen en ingebouwd in opgroeiende kristallen. Tegelijkertijd gaat het metaal van de anode in oplossing ofwel treden andere oxidatiereacties op; meestal de productie van O<sub>2</sub>. De hoofdbestanddelen van de galvanoelektrolyten zijn zuren, basen en hun metaalzouten. Bij de meeste galvanobaden worden toevoegingen gebruikt die de deklaagvorming in verschillende opzichten beïnvloeden. Doel van deze toevoegingen is het verbeteren van macro- en microspreidend, dekkend, opvullend en hechtend vermogen, verhogen van glans en hardheid, etc.

##### 3.11.1.1. Kathode, anode, anode-types

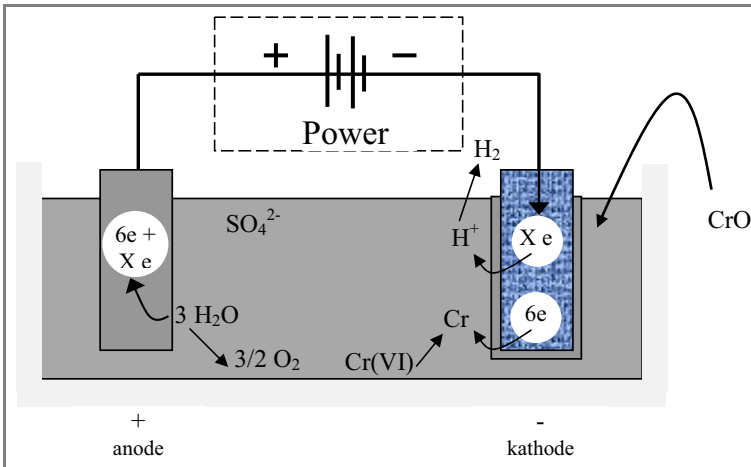
Het stuk waarop de metaaldeklaag wordt aangebracht wordt kathodisch geschakeld. De voornaamste reactie is het afzetten van metaal op het stuk.

Daarnaast wordt elektrische stroom verbruikt door andere reacties dan voor het afzetten van metaal. De voornaamste is de vorming van waterstofgas uit water, dat vrijkomt als minuscule gasbelletjes.

De tegen-elektrode is de anode. Hier grijpt noodzakelijkerwijze een oxidatiereactie plaats. Afhankelijk van het gebruikte proces zijn er twee types anodes, die elk een wezenlijk andere procesvoering vergen:

- Inerte anodes.
- Bij inerte anodes is de tegenreactie de omzetting van OH<sup>-</sup> naar zuurstofgas dat vrijkomt als minuscule gasbelletjes. Hierdoor daalt de pH. Tegelijkertijd wordt ook de metaalconcentratie van het bad verlaagd door de vorming van de metaaldeklaag aan de kathode.
- Er moeten dus regelmatig metaalzouten of metaaloxides aan het bad toegevoegd worden.



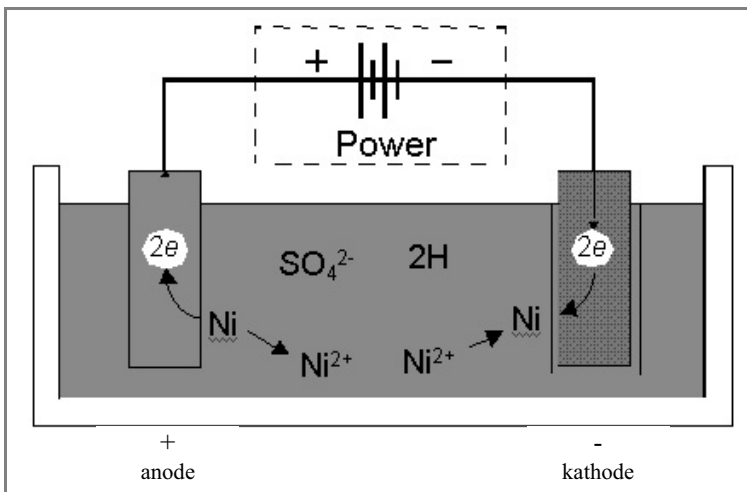


**Figuur 3.13:** Schematische voorstelling van een elektrolyseproces met links een inerte anode (loodlegering of platina) en rechts de kathode

– Oplosbare anodes.

Oplosbare anodes zijn uit hetzelfde metaal vervaardigd als het metaal dat afgezet wordt op het stuk. In het ideale geval wordt exact evenveel metaal in oplossing als er wordt afgezet. In de praktijk is er door uitsleep, door ongewenste nevenreacties enz. altijd een klein onevenwicht dat door een combinatie van toevoegen van kleine hoeveelheden metaalzouten, continu of regelmatig aflaten van een klein deel van het bad wordt opgevangen.

Oplosbare anodes komen voor als platen, als manden die gevuld worden met brokjes van het af te zetten metaal, enzovoort.



**Figuur 3.14:** Schematische voorstelling van een elektrolyseproces met links een oplosbare anode en rechts de kathode

### 3.11.1.2. *Elektrische stroom*

Het proces verbruikt gelijkstroom bij een lage spanning. De gelijkstroom wordt dicht bij de procesbaden opgewekt door omvorming van netstroom door transformatoren en gelijkrichters. Omdat het veelal om hoge stroomsterktes bij een lage spanning gaat, gebeurt het transport verder met dikke koperen leidingen, waarop zich contactpunten of contactkabels bevinden. Deze worden dan op de rekken met de te bedekken stukken of op de stukken zelf, aangesloten.

### 3.11.1.3. *Elektrolytsamenstelling*

#### Metaalzout

De elektrolyt is de bron van de neer te slaan metalen en is een goede elektrische geleider. De elektrolyten zijn dan ook gekenmerkt door hoge concentraties aan opgeloste zouten: de metaalzouten en eventueel bijkomende zogenaamde geleidingszouten. Gebruikte metaalzouten zijn: sulfaat, chloride, sulfamaat, fluoboraat, methylsulfonyl en ook een aantal metaaldragende anionen als stannaat en zinkaat.

#### Complexvormers

Veel metalen zijn moeilijk gecontroleerd af te zetten als metaaldeklaag uit eenvoudige zouten, of zijn slecht oplosbaar.

Om uit dit dilemma te ontsnappen worden complexvormers gebruikt. Tot 1970-1980 was cyanide de veruit de meest toegepaste complexvormer. De meeste metalen vormen met cyanide een stabiel en zeer goed oplosbaar complex. Ook NTA en EDTA hebben deze eigenschap.

Op dit ogenblik worden cyanides, EDTA en NTA slechts in zeer beperkte mate toegepast. In plaats daarvan zijn een hele reeks andere complexvormers in gebruik genomen die zeer specifiek zijn voor een welbepaald metaal. Het gaat doorgaans om zouten van organische zuren (bv. acetaat, tartraat, gluconaat) en om anorganische verbindingen (pyrofosfaat, ammonium).

#### Glansmiddelen

Zonder speciale aanpassingen aan het proces zouden veel elektrolytisch afgezette metaaldeklagen poreus en mat zijn. Op micro-schaal is het oppervlak ruw; dit is een gevolg van de manier waarop de kristallen zich selectief op welbepaalde plaatsen en volgens bepaalde patronen vormen.

Glansmiddelen grijpen in dit proces in door de kristalgroei te verstoren of het transport van metaalionen preferentieel naar bepaalde plaatsen te leiden, waardoor een gladde en glanzende en in een aantal gevallen ook beter gesloten en hardere metaaldeklaag ontstaat.

Er is een ruim gamma aan glansmiddelen beschikbaar. Het gaat om:

- kleine hoeveelheden van een andere metaal dan wordt afgezet (bv. Pb, As, Se, Mb, Ni, Co);
- wateroplosbare organische stoffen zoals vluchtige organische vetzuren (bv. appelzuur, melkzuur, ...), sulfonamides, sulfonimides (hebben ook een oppervlakte-actieve werking), specifieke stoffen zoals coumarin, butynediol.

#### Anti-schuim-middelen

In baden met veel vorming van gasbelletjes is het gebruikelijk om een antischuimmiddel toe te voegen.

Voorname bij hardverchromen wordt hierbij gebruik gemaakt van producten die de oppervlaktespanning verlagen en bestand zijn in het zeer zure en oxiderende milieu, maar aanleiding

geven tot vorming van PFOS (perfluorooctaansulfonaat), dat slechts in uitzonderlijke toepassingen toegestaan is.

Bevochtigers

Essentieel is een goede bevochtiging van de kathode door de elektrolyt, en het verhinderen dat gasbellen blijven vasthangen aan het oppervlak. Een bekend product is natriumlaurylsulfaat. De keuze wordt per elektrolyt mee bepaald door de interactie met de andere producten in de elektrolyt.

**3.11.1.4. Elektroformereren**

Elektroformereren is een speciale vorm van galvanisch bedekken waarbij het de bedoeling is de gemaakte deklaag van de ondergrond te verwijderen en als zelfstandige vorm te behouden. De techniek wordt toegepast om matrijsschalen te maken, bijvoorbeeld met een ledertextuur, of stukken met een complexe inwendige vorm als golfgeleiders, of replica's van kunstwerken. In dat geval wordt op een model in was, gips of een ander materiaal bv. met stroomloos vernikken eerst een dunne grondlaag afgezet, en wordt vervolgens door elektrolyse een dikkere laag van het gewenste metaal afgezet. Na afwerking wordt het gipsen of wassen model verwijderd.

De techniek wordt veel gebruikt voor dunne, vlakke producten, en is dan een alternatieve productietechniek voor het eerder beschreven etsen (zie 3.10). Bij het vlak elektroformereren (meestal met nikkel(legeringen)) wordt op een inerte geleidende drager (doorgaans roestvast staal) een masker aangebracht waardoor delen van deze drager afgeschermd worden. Daarna wordt op deze plaat een deklaag afgezet. Deze deklaag vormt zich uiteraard alleen op de delen die niet afgeschermd werden. Wanneer de laag dik genoeg is, wordt de elektrolyse stopgezet. De gevormde deklaag wordt verwijderd van de dragerplaat waardoor het gewenste eindproduct ontstaat: één of een reeks dunne vlakke metalen voorwerpjes of folies met een doorgaans complexe vorm. De resten van het masker worden verwijderd met een waterige reiniger.

Indien deze bewerking in een aantal laagjes na elkaar herhaald wordt, kunnen ook meer complexe vormen verkregen worden.

*Tabel 3.8: Procesbaden bij galvano-behandelingen in functie van de aangebrachte deklagen*

Aangebrachte deklaag	Typisch procesbad	Opmerkingen
Koper / koperlegeringen	Cu / Cyanide of Cu/Zn / cyanide of Cu/Sn / cyanide	
	Cu / sulfaat / zwavelzuur	
	Cu / pyrofosfaat / ammonium / organisch zuur	
Nikkel en nikkel-houdende legeringen	Breed gamma. Ni + van geval tot geval: boor, ammonium, fosfaten, cyanide	
Hardverchromen (aanbrengen van dikke slijtvaste chroomlaag)	Cr(VI), zuur	
Decoratieve chroomlagen / Glansverchromen	Cr(VI)	Recent ook uit Cr(III) houdende baden

Aangebrachte deklaag	Typisch procesbad	Opmerkingen
Zink / zinklegeringen (relevante zink-legeringen: Zn met beetje Fe, Zn met beetje Co en Zn/Ni)	alkalisch-cyanidisch: NaCN, NaOH, ZnO, Zn(CN) <sub>2</sub> en glansmiddelen	
	alkalisch-cyanidevrij: diverse combinaties van: Zn, NaOH, natriumacetaat, kaliumnatriumtartraat, glansmiddelen	
	zwak zure elektrolyten: diverse combinaties van: zinkchloride; zinksulfaat; KCl, NaCl; glansmiddelen Bij Zn/Ni ook ammoniumchloride	
	sterk zure zinkbaden: zinksulfaat en zwavelzuur	wordt beperkt gebruik b.v. continu verzinken van draad of buizen
Cadmium	Natriumcyanide / NaOH / Cd	
	Fluoroboraat (Cd en NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) / boorzuur	
	Cadmiumsulfaat / zwavelzuur	
	Chloride (Cd en NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) / EDTA	
Tin / Tinlegeringen	Alkalisch, stannaat (SnO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) (kalium- of natriumstannaat).	Door de RoHS richtlijn worden Sn/Pb legeringen voor solderen grotendeels vervangen door Sn waar mogelijk, of Sn/Cu/Ag legeringen.
	zuur o.b.v. Sn(II) zouten met sulfaat, fluoroboraat of sterke organische zuren bv. methylsulfoonaat	
Lood / loodlegeringen	vrijwel altijd in een fluoroboraatbad, soms in sulfamaatbaden.	
IJzer	zure (HCl) baden met Fe(II)-zouten en geleidingszouten zoals CaCl <sub>2</sub>	
Goud / goudlegeringen	Zeer divers gamma: cyanidisch (alkalisch, neutraal, (sterk) zuur); niet cyanidisch (sulfietgoudbaden).	
Zilver / zilverlegeringen	KAg(CN) <sub>2</sub> met een hoeveelheid vrij cyanide in de vorm van KCN en KOH, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
Palladium / palladium-legeringen	Veelal ammoniakaal: Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> of Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
Platina	Sterk zuur: PtCl <sub>4</sub> ·2HCl; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; HCl	
Rhodium	sterk zure baden o.b.v. zwavelzuur of fosforzuur	
Ruthenium	ruthenium (als sulfamaat); sulfaminezuur of zwavelzuur	

### 3.11.2. Milieuaspecten

#### 3.11.2.1. Water

Afvalwater ontstaat vooral in de vorm van spoelwater. Het spoelwater is een verdunde vorm van het bijhorende procesbad. Voor relevante stoffen in het spoelwater wordt verwezen naar tabel 3.8. Het concentratieniveau hangt af van de wijze van optimalisatie van het spoelwaterverbruik.

Omdat het gebruikelijk is om met gedemineraliseerd water te spoelen, is er ook afvalwater van een ionenwisselaar of van een omgekeerde osmose eenheid. Uitzonderlijk komen ook afge-  
werkte baden vrij. In de praktijk worden voor galvanobaden hoge standtijden bereikt.

Het is in veel gevallen noodzakelijk om een aantal afvalwatercircuits naast elkaar te gebruiken. Op die manier wordt de menging vermeden van waters die omwille van de risico's voor veiligheid en gezondheid of omwille van de noodzaak tot een gescheiden deelstroombehandeling apart moeten gehouden worden van andere deelstromen.

Afhankelijk van de badsamenstelling kan er een cyanideverwijdering nodig zijn op het spoelwater en het afvalbad bij het aanbrengen van deklagen zoals bv.:

- koper en koperlegeringen;
- nikkel en nikkelhoudende legeringen;
- zink en zinklegeringen;
- goud en goudlegeringen;
- zilver en zilverlegeringen;
- cadmium.

Volgende deelstromen worden ook best apart behandeld van andere deelstromen:

- EDTA-gebruik bij goud / goudlegeringen;
- ammoniumchloride-deelstromen uit de zwak zure elektrolyten bij zink / zinklegeringen;
- fluoroboraat-elektrolyten bij lood / loodlegeringen en tin / tinlegeringen.

Er zijn veelal bijkomende zuiveringstappen nodig bij Cr(VI)- of Cd-houdende spoelwaters.

#### 3.11.2.2. Lucht

De enige relevante impact op lucht is de vorming van waterstof- en/of zuurstofbelletjes die aanleiding geven tot de vorming van aërosolen. Dit probleem doet zich vooral voor bij baden met een lage efficiëntie (waarbij veel waterstof gevormd wordt) en bij baden met een inerte anode (waarbij zuurstof gevormd wordt). De aërosolen bestaan uit fijne druppeltjes badvloei-  
stof. Indien emissie naar lucht gebeurt, dan doen ze zich hetzij voor als een fijne nevel, hetzij als een contaminatie van regenwater. Bij sommige verbindingen die toxisch of carcinogeen zijn, is het vermijden van aërosolmissies van groot belang.

Het probleem van aërosolvorming is het grootst en ook het best gekend bij hardverchromen, waar diverse factoren samenkomen nl. de hoge oppervlaktespanning (zonder oppervlaktespanningsstof als PFOS), de inerte anode met zuurstofontwikkeling, het slecht kathodisch rendement (maximum 25%), de zeer hoge stroomdichtheden nodig om mooi en hard te verchromen, en een hexavalent chromaat dat carcinogeen is bij inademing.

Zure aërosolen kunnen ontstaan bij het aanbrengen van bv. volgende deklagen (zie ook tabel 3.8):

- tin / tinlegeringen;
- zink / zinklegeringen;

- koper / koperlegeringen;
- goud / goudlegeringen;
- ijzer;
- platina;
- rhodium;
- ruthenium;

in combinatie met het gebruik van sterke zuren zoals zwavelzuur, zoutzuur, fosforzuur, boorzuur, sulfaminezuur, sterke organische zuren (b.v. methylsulfoaat), etc.

Bij nikkel en nikkelhoudende legeringen kunnen ook Ni-houdende aërosolen ontstaan in de afzuiging. Deze zijn veelal carcinogeen bij inademing.

Anderzijds werken dan weer tal van baden zonder enige vorming van aërosolen.

Indien de vorming van aërosolen niet vermeden kan worden of niet onderdrukt kan worden door maatregelen ter hoogte van het proces, dan is een afzuiging met demister noodzakelijk.

Bij het aanbrengen van zink / zinklegeringen en palladium / palladiumlegeringen kunnen sommige baden ammonium bevatten (zie ook tabel 3.8), waardoor eventueel ammoniakale dampen kunnen vrijkomen zodat eventueel een gaswasser nodig is.

### 3.11.2.3. Afval

Volgende afvalstromen zijn mogelijk bij de galvano-behandeling:

- Afvalstromen van (zijstromen van) procesbaden, al dan niet na recuperatie van edele metalen.
- Bij een aantal processen wordt slib (bv. giftig loodchromaat bij hardverchromen) gevormd, of een aankorsting van zouten die geregeld moeten verwijderd worden.
- Vele baden moeten gefilterd worden; hierdoor ontstaat afval van filterkaarsen en filterdoeken beladen met metaalzouten en andere residu's.

## 3.12. Stroomloze chemische metaalafzetting

### 3.12.1. Procesbeschrijving

#### Stroomloze metaalafzetting onder invloed van reductoren

Het betreft een aantal processen waarbij een metaaldeklaag wordt afgezet zonder de tussenkomst van elektrische stroom. Dit heeft een aantal voordelen:

- ook toepasbaar op niet-geleidende materialen zoals kunststoffen;
- mogelijkheid om ook op onregelmatig gevormde objecten een uniforme deklaag aan te brengen wat een gemiddeld dunnere laag toelaat;
- kleine stukken kunnen veel sneller gecoat worden omdat een arbeidsintensieve stap wegvalt of vereenvoudigd wordt nl. het aanbrengen op rekken met stroomcontact;
- het dompelproces laat een hoge badbelasting toe (hoog aantal stukken per l bad).

De rol van elektrische stroom wordt vervangen door een additief dat deze rol overneemt nl. de reductor zoals hypofosfiet; demethylaminoboraan (DMAB, vooral voor toepassingen in de elektronica-sector); formaldehyde. De basisreactie is:



Veruit het belangrijkste reductans voor nikkel is hypofosfiet, voor koper is het formaldehyde.

Voor “klassieke” chemisch nikkelbaden worden kleine hoeveelheden Cd of Pb (enkele ppm in de oplossing) toegevoegd om spontane metaalneerslag te vermijden (stabilisator) en de glans van de deklaag te bevorderen. Door de invoering van de ELV en de RoHS richtlijn worden het Pb en Cd-gehalte in de laag sterk beperkt, wat het gebruik van andere glansmiddelen stimuleert. Deze processen bevatten meer organische producten en zijn meestal veel moeilijker om te analyseren en sturen.

**Tabel 3.9:** *Procesbaden bij stroomloze chemische metaalafzettingen in functie van de aangebrachte deklagen*

Aangebrachte deklaag	Typisch procesbad	Opmerkingen
Koper	Kopersulfaat / NaOH / K-Na-tartraat (of EDTA) / formaldehyde	Formaldehyde afzuiging noodzakelijk Bij toepassing op kunststof moet die vooraf geëetst worden. Vooral gebruikt bij verkoperen van kunststoffen, doorcontacteren van gedrukte schakelingen (plated through hole) en elektromagnetische afscherming van kunststofbehuizingen van elektronica (shielding)
Nikkel	nikkelsulfaat of nikkelchloride / natriumhypofosfiet (reductor) / organische zuren (complex-vormers) / NaOH / Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ni-houdende aerosolen in afzuiging.
Edelmetalen	Au, Ag, ... baden op cyanidebasis met b.v. hypofosfiet als reductor	Milieuproblematiek identiek aan die van galvanisch aangebrachte edelmetaaldeklaagen.

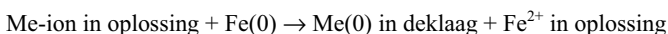
Een algemeen nadeel van de chemische baden is dat het procesbad steeds verder aanrijkt met de omgezette reductor en dus na verloop van tijd moet vervangen worden.

Een tweede groot nadeel van chemische baden is dat hulpmateriaal en in veel gevallen ook (delen van) het procesbad zelf bedekt worden met een metaallaagje. Dit moet regelmatig (bv. dagelijks) verwijderd worden (“strippen”). Dit gebeurt met een geschikt etsmiddel. Voor stroomloos nikkel wordt hierbij doorgaans een HNO<sub>3</sub>-oplossing gebruikt.

Stroomloze metaalafzetting door uitwisseling met het substraat

Dit soort deklagen is doorgaans van een lagere kwaliteit en ook de laagdikte is in de praktijk beperkt tot grootteorde 1 µm. Ze kunnen alleen afgezet worden voor een beperkt aantal combinaties van deklaag en metaalsubstraat.

Bij deze toepassingen wordt geen gebruik gemaakt van een reductor. Het in oplossing gaan van het metaal zelf levert de nodige elektronen om de opgeloste metalen in het procesbad te reduceren zodat deze een metaaldeklaag kunnen vormen. De basisreactie wordt ook cementeren genoemd en is, in het geval van staal:



Een aantal voorbeelden zijn vermeld in tabel 3.10.

**Tabel 3.10:** Procesbaden bij stroomloze chemische metaalafzettingen in functie van de aangebrachte deklagen

Aangebrachte deklaag	Typisch procesbad	Opmerkingen
Koper (uitwisselingsverkoperen, zuur verkoperen)	Kopersulfaat / zwavelzuur / evt. organische glansmiddelen	Enkel op staal.
Tin	Zure baden op basis van tinzouten, zwavelzuur en zoutzuur	Op staal en zink
	Alkalisch tinhoudend bad	Dunne grondlaag voor daarna galvanisch aanbrengen van een metaaldeklaag op aluminium
Zink	Zinkaart: $Zn(OH_4)^{2-}$ ; sterk alkalisch	Op aluminium

Ook deze baden worden na verloop van tijd onbruikbaar door te hoge concentratie van het substraatmetaal in oplossing.

### 3.12.2. Milieuaspecten

#### 3.12.2.1. Water

Afvalwater ontstaat voornamelijk bij de nageschakelde spoelstap, bij de behandeling van de procesbaden en de oplossingen gebruikt om de installatie te ontkalken en passiveren. De voornaamste stoffen zijn:

- overmaat Ni en Cu;
- afhankelijk van de reductor en van de organische complexvormers: BZV / CZV, P, B;
- NTA en EDTA zouden nauwelijks of niet gebruikt worden bij nikkeldeklagen, maar wel nog voorkomen bij aanbrengen van koperdeklagen (BREF Surface treatment metals);
- het gebruik van cyanide is beperkt tot edelmetalen.
- bij stroomloos vernikkelen: nitraat afkomstig van het reinigen en passiveren van de apparatuur.

#### 3.12.2.2. Lucht

De emissies naar lucht zijn eerder beperkt:

- Aërosolen in afzuiging: Ni-houdende aërosolen zijn veelal carcinogeen bij inademing omwille van bepaalde opgeloste zouten.
- Formaldehyde-dampen indien deze stof als reductor wordt gebruikt.

#### 3.12.2.3. Afval

Het procesbad moet regelmatig vervangen worden. Dit gebeurt na een aantal “turnovers” (badleeftijd uitgedrukt als verhouding tussen de totale hoeveelheid metaalzout en de hoeveelheid die in de startvloeistof aanwezig was).

- voor stroomloos vernikkelen op ijzer / staal is dit typisch nodig na 10 tot 15 turnovers;
- voor stroomloos vernikkelen op aluminium is dit typisch na 3 turnovers (een dergelijk bad wordt doorgaans opzij gezet en daarna opnieuw ingezet voor vernikkelen op een ander substraat);
- voor het chemisch vernikkelen in trommel van een grote lading kleine stukjes kan voor bepaalde toepassingen het procesbad uitgeput worden. Men doseert dan de hoeveelheid



reagentia in functie van de behoeften van één trommellading; hierna wordt een nieuwe oplossing aangemaakt.

Afvoer als een afvalstof naar een erkende verwerker is een mogelijke oplossing.

### 3.13. Anodiseren

#### 3.13.1. Procesbeschrijving

Anodiseren is één van de meest toegepaste oppervlaktebehandelingen van aluminium. Anodiseren is een elektrolytisch proces waarbij de natuurlijke neiging van aluminium om een oxidefilm op het oppervlak te vormen, wordt versterkt door een elektrolytische bewerking. Hierbij wordt het werkstuk als anode geschakeld. De resulterende deklaag heeft beschermende, decoratieve en functioneel betere eigenschappen.

Het spreidingsvermogen van het anodiseerproces is uitstekend omdat naarmate de laag dikker wordt, de elektrische weerstand toeneemt. Hierdoor neemt de laagdiktegroei af en zoekt de beschikbare stroom moeilijker bereikbare delen van het oppervlak op. Dit houdt tevens in dat de laagdikte gelimiteerd is. Afhankelijk van de samenstelling van het procesbad en de werktemperatuur is de laagdikte gelimiteerd tot 5 µm (toegepast als elektrische isolator), tot 35 µm (toegepast als decoratieve laag) en tot meer dan 100 µm (toegepast als harde slijtvaste laag).

Volgens de toepassingsgebieden kunnen volgende anodisatieprocessen worden ingezet:

- decoratief en corrosiewerend:
  - zwavelzuuranodisatie;
  - oxaalzuuranodisatie (mengsel van zwavelzuur en oxaalzuur);
- chroomzuuranodisatie (bijvoorbeeld bij vliegtuigonderdelen);
- hardanodisatie (voor apparatenbouw, vliegtuigbouw, hydrauliek, pneumatiek, ...);
- fosforzuuranodisatie als voorbehandeling voor het lijmen of voor een deklaag (bv. corrosiebeschermende tussenlaag voor elektrolytisch aan te brengen koper en nikkel, of voor verf-lagen).

Het anodiseerproces wordt voorafgegaan door diverse voorbehandelingen en wordt gevolgd door een aantal nabehandelingen. Omdat deze voor- en nabehandelingen nogal specifiek zijn voor het anodiseren worden ze hier ook kort besproken. Het leidt te ver in te gaan op de waaier van alle mogelijke processen die worden ingezet. Hier wordt de bespreking beperkt tot het basisproces dat in de grote meerderheid van de gevallen wordt toegepast nl. voor natuurkleur resp. een glanzende gekleurde anodisatie. De opeenvolgende stappen in een dergelijk proces zijn:

- ontvetten;
- spoelen;
- beitsen;
- spoelen;
- zuurdip;
- spoelen;
- anodiseren;
- spoelen;
- inkleuren van aluminium;
- sealen of dichten.

#### a) Ontvetten

Het ontvetten kan gebeuren in neutrale of alkalische of zure ontvetters, steeds op waterige basis. Alkalische ontvetters bevatten NaOH, fosfaten, silicaten, carbonaten, oppervlakreactieve stoffen en emulgatoren. Complexvormers zoals EDTA zijn niet meer toegelaten.

#### b) Beitsen

Het beitsen van aluminium gebeurt meestal in NaOH-baden. Aluminium gaat daarbij in oplossing. Beschadigingen en bramen verdwijnen van het werkstuk dat een optisch mooi uitzicht krijgt. Om te vermijden dat het opgeloste aluminium terug neerslaat, worden aan het NaOH-bad complexvormers toegevoegd, zoals b.v. natriumgluconaat. De concentraties in het beitsbad kunnen oplopen tot 60 g/l NaOH en 90 g/l Al. Overschrijding van deze concentraties wordt voorkomen door hetzij continu, hetzij discontinu het beitsbad gedeeltelijk te verwerpen en te vervangen door vers bad.

Het beitsen met beperkte metaalafdracht en met het oog op een behoud van glans kan ook in HNO<sub>3</sub>-baden gebeuren.

#### c) Neutraliseren / zuurdip

Niettegenstaande het grondig spoelen na het alkalisch beitsen, kunnen op het werkstuk nog resten alkali of vrijgebeitste legeringsbestanddelen achterblijven. Deze stoffen worden door een zuurdip verwijderd. Voor deze behandeling komen zwavelzuur of salpeterzuur in concentraties van 5% tot 30% in aanmerking. Tenzij dit technisch echt niet mogelijk is, wordt zwavelzuur gebruikt; dit is immers veel goedkoper (lagere aankoopkost; zwavelzuur is al aanwezig op de lijn; meer mogelijkheden om de spoelkringloop te optimaliseren enzovoort).

#### d) Anodiseren

Dit proces gebeurt in 90% van de gevallen in een zwavelzuurbad. Daarnaast zijn ook andere badsamenstellingen mogelijk. Bij anodiseren wordt het aluminium stuk als anode geschakeld. Aan het metaaloppervlak grijpen dan twee reacties plaats: het aluminium oxideert tot de gewenste oxidelaag en aluminium lost op in de badvloeistof. De tegenreactie is waterstofvorming aan inerte kathodes.

Het bad rijkt dus aan met aluminiumsulfaat. In de praktijk is slechts een eerder lage concentratie van aluminium toelaatbaar; het bad moet dus relatief snel vervangen worden door een verse zwavelzuuroplossing. Sommige anodisatielijnen zijn uitgerust met een zuurretardatie om de standtijd van het anodisatiebad te verhogen, dit met wisselend succes (bron: VOM, twee bedrijven die zuurretardatie verkopen).

Het basisbad bestaat uit een oplossing van ca. 200 mg/l zwavelzuur en ca. 15 g/l Al. Voor sommige toepassingen waarbij specifieke eigenschappen van de aluminiumoxidedeeklaag gewenst worden (b.v. dik en slijtvast, poreus als uitgangspunt voor een goedhechtende lak- of metaalcoating, ...) worden ook andere badsamenstellingen gebruikt. Hierbij wordt een deel van het zwavelzuur vervangen door oxaalzuur, fosforzuur of chroomzuur (Cr(VI)). Het anodiseerbad wordt doorgaans gekoeld tot 17-20°C. Dit vergt mechanische koeling of doorstroomkoeling met vers leiding- of grondwater.

### e) Kleuren

Kleuren kan op vier manieren.

Zelfkleurende anodiseerbaden, de meeste op basis van sulfosalicylzuur, produceren in één stap gekleurde anodisatielagen bv. brons tot zwart. Het zijn echter zeer dure baden die beperkt zijn in kleurengamma, vandaar hun gering gebruik. Ze zijn in de praktijk grotendeels vervangen door elektrolytisch kleuren.

De anodiseerlagen worden dus meestal gekleurd na het anodiseren.

De meest gebruikte techniek is adsorptie van organische of anorganische kleurstoffen in de poriën van de aluminiumoxidedeklaag onmiddellijk na het anodiseren en nageschakelde spoelen. De poriën absorberen de kleurstoffen door capillaire werking. In de volgende stap, sealen, worden de poriën afgesloten.

Het elektrolytisch kleuren bestaat erin na anodisatie een metaal neer te slaan in de poriën van de anodisatielaag. Onmiddellijk na anodisatie worden de nog natte delen in een bad gedompeld dat een geschikt metaalzout (veelal Sn, verder ook Ni, Cu, Co) bevat. Door elektrolyse wordt het metaal neergeslagen en kleurt de anodisatielaag.

Interferentiekleuren is een variante van het elektrolytisch kleuren. Hierbij wordt door elektrolyse onder een wisselspanning een metaallaagje neergeslagen in de poriën, waarvan tevens de vorm gestuurd wordt in het oplossingsproces. De kleur wordt ondermeer bepaald door de vorm en grootte van de poriën in de anodisatie en de hoeveelheid neergeslagen metaal.

### f) Sealen of verdichten

Decoratieve coatings worden doorgaans geseald. Technische coatings b.v. bij hardanodiseren of fosforzuuranodiseren worden doorgaans niet geseald.

Een anodiseerlaag heeft zeer vele onzichtbare poriën die open zijn aan de bovenkant. Worden deze poriën niet afgesloten, dan wordt de laag snel vuil en donker door opvulling van de poriën met stof en vuil. Het proces waarbij poriën afgesloten worden noemt men “sealen” of verdichten. Het meest verspreide proces is een behandeling door onderdompelen in gedemineraliseerd water van 98-100 °C of in lichtjes verhitte stoom. Hierbij ondergaat het oxide een hydratatie waarbij de poriën zich afsluiten. Om de sealingtijd te verkorten wordt kobalt- of nikkelaacetaat toegevoegd.

Een alternatief voor dit “warm sealen” of “hydrothermisch verdichten” is koud sealen, waarvoor “impregneren” een correctere maar minder vaak gebruikte omschrijving is. Hierbij worden de poriën dichtgemaakt met een afzetting van een geschikt metaalzout. Het bad bevat typisch een nikkelzout, een fluoride en een organische stof b.v. butanol. Soms wordt ook kobalt gebruikt. Dit proces is moeilijker te controleren. Het proces is beschreven in een norm en is ook erkend voor toepassingen buitenshuis (Qualanod), doch de controverse over het gedrag op lange termijn b.v. bij architecturale toepassingen blijft bestaan.

Het grote voordeel van koud sealen, dat gebeurt bij 25 tot 30 °C, is de energiebesparing. In de praktijk is het vaak nodig om na het eigenlijke “koud sealen” of “impregneren” nog een behandeling bij een hogere temperatuur nl. fixeren uit te voeren. Dit gebeurt bij 60°C (lagere tijd) ofwel kort in het warme sealbad, bij 95-100°C. Zeker in dit laatste geval blijft er van de energiebesparing weinig over, omdat het warme sealbad gewoon behouden blijft.

Als besluit kan worden gesteld dat het anodiseren een vrij omvangrijk proces is, waarbij diverse chemicaliën worden ingezet. Sommige processtappen zijn gevoelig aan verontreinigingen en vereisen een zorgvuldig spoelen met zuiver water. De nodige aandacht aan het spoelsysteem is derhalve een noodzaak.

#### Pre-anodiseren of Flash-anodiseren

Dit is een vereenvoudigde vorm van anodiseren die dient als basislaag voor het aanbrengen van een laklaag. De aluminiumoxidefilm is minder dik en kleuren en verdichten vallen weg.

### **3.13.2. Milieuaspecten**

#### **3.13.2.1. Water**

Na elk procesbad moet in min of meerdere mate gespoeld worden. Het anodisatieproces leent zich goed tot het integreren van de verschillende spoelwaters in één kringloop.

Het spoelwater bevat:

- hoge sulfaatconcentraties, afwijkende en sterk schommelende pH en een hoog gehalte aan opgelost aluminium;
- in sommige gevallen fosfaten, Cr(VI), oxaalzuur;
- in sommige gevallen Ni of Co-acetaat of -fluoride afkomstig van het sealen;
- in sommige gevallen nitraat, fosfaat, detergenten, ... van de waterige reiniging en eventuele zure beitsstap.

Daarnaast worden ook de procesbaden (beitsen, anodiseren) regelmatig vervangen, waarbij geconcentreerd afvalwater ontstaat, rijk aan aluminium en sulfaat. Het is gebruikelijk om deze te zuiveren in het bedrijf zelf. Bij deze doorgaans in batch uitgevoerde behandeling ontstaat een afvalwater dat zeer rijk is aan natriumsulfaat. Bij onzorgvuldige uitvoering van deze zuivering komen bovendien afwijkende pH en hoge gehalten aan opgelost aluminium vrij.

Indien kleuren wordt toegepast komen ook nog afvalbaden vrij die opgeloste metaalzouten bevatten of organische pigmenten.

#### **3.13.2.2. Lucht**

De tegenreactie aan de kathode is vorming van waterstofgas. Dit wordt afgezogen; in de afgezogen gasstroom komen zuurdruppeltjes en aerosolen voor. Deze kunnen met een eenvoudige demister afgescheiden en teruggevoerd worden naar het procesbad.

#### **3.13.2.3. Afval**

Bij de waterzuivering en eventueel bij de standtijdverhoging van het beitsbad komen grote hoeveelheden aluminiumrijk afvalslib vrij. Dit wordt afgevoerd naar een erkende verwerker.

## 3.14. Conversielagen

### 3.14.1. Procesbeschrijving

Een conversiebehandeling is het chemisch of elektrochemisch proces dat toegepast wordt om een deklaag (conversielaag) te verkrijgen die ondermeer bestaat uit een verbinding met het metaal van het substraat. Anodiseren van aluminium voldoet aan deze definitie, maar kan ook behandeld worden als een elektrolytisch proces. Anodiseren werd in aansluiting met de galvano-behandelingen in hoofdstuk 3.13 beschreven. Conversielagen bestaan meestal uit oxiden, chromaten, fosfaten of sulfiden. De vloeistof waarin het proces plaatsvindt, bevat bestanddelen die aanvankelijk een deel van het metaaloppervlak oplossen. De opgeloste metaalionen reageren met bestanddelen uit de vloeistof zelf en vormen de neerslag of conversielaag.

Conversielen worden toegepast omwille van hun bijdragen aan de corrosiebestendigheid, dikwijls in combinatie met andere functionele eigenschappen als uitzicht en kleur, elektrische geleidbaarheid, hechtingsverbetering van volgende deklaag of lijm.

Vóór het aanbrengen van de conversielaag wordt het oppervlak vaak gereinigd en geactiveerd, achteraf kan de conversielaag gepassiveerd worden.

De belangrijkste families conversielagen waren traditioneel de fosfataties, chromataties en de kleurprocessen (zwarten van staal, bronzeren van koper,...). De keuze aan processen is in enkele jaren sterk veranderd onder invloed van de Europese richtlijnen (ELV, RoHS) betreffende de aanwezigheid van zeswaardig chromaat in deklagen (zie ook hoofdstuk 2.4.4). De chromateerprocessen op basis van driewaardig chroom werden gediversifieerd en wonden aan belang. Chromaatvrije alternatieven zoals ceriaten, silanen en SAM's (Self assembling molecules of monolayers) werden ontwikkeld en in de markt geïntroduceerd. Door de snelle wijzigingen is de normalisatie niet gevolgd en is evenmin duidelijk welke processen de slag om het hexavrije chromaat zullen winnen.

Voorlopig worden deze "chromaatvrije chromataties" behandeld onder de groep passivaties.

#### 3.14.1.1. Fosfateren

**Fosfateren** wordt toegepast op ijzer en staal, zink, aluminium, magnesium, cadmium en hun legeringen, alsmede op deklagen van deze metalen, met als doel:

- de corrosieweerstand te verbeteren;
- de hechting van organische deklagen te verbeteren;
- het koudvormen te vergemakkelijken;
- de wrijving te verminderen;
- de elektrische weerstand te vergroten (zinkfosfaatlagen).

Het werkstuk wordt behandeld in een procesbad bestaande uit metaalfosfaten en een activator opgelost in fosforzuur. Het metaaloppervlak wordt als gevolg van een chemische reactie met de behandelingsoplossing omgezet in een beschermende laag van onoplosbare fosfaatkristallen. De behandelingsoplossing wordt op het werkstuk aangebracht door dompelen of sproeien.

Een uitgebreide behandelingslijn omvat: ontvetten, spoelen, beitsen (indien nodig), spoelen (indien wordt gebeitst), activeren, fosfateren, spoelen, passiveren, drogen.

Het aanbrengen van fosfaatlagen kan plaatsvinden:

- in dompelbaden (meestal om de beste kwaliteit te bekomen; algemeen in de auto-industrie)
- in sproeitunnels;
- met een kwast;
- met een stoomstraalproces.

Het gewicht en de kristalstructuur van de fosfaatlaag en de penetratiediepte in het basismateriaal worden gecontroleerd door:

- de voorbehandeling, meer specifiek de reinigingsmethode;
- de samenstelling van de behandelingsoplossing;
- de samenstelling van het substraat en in het bijzonder de oppervlaktetoestand;
- de procesvoorwaarden zoals temperatuur en behandelingsduur;
- de aanbrenghmethode van de behandelingsoplossing.

De hoeveelheid aangebracht fosfaat, uitgedrukt in  $\text{g/m}^2$ , wordt eerder gebruikt dan de laagdikte om de hoeveelheid afgezette laag weer te geven.

Afhankelijk van het gebruikte metaalfosfaat (nl. Fe, Zn en Mn) onderscheidt men de volgende typen fosfaatlagen:

- ijzerfosfaatlagen (ook amorfe fosfatatie genoemd);
- zinkfosfaatlagen (ook kristallijne fosfatatie genoemd);
- mangaanfosfaatlagen.

Bij het fosfateren worden procesbaden gebruikt op basis van fosforzuur die daarnaast ook zink-, zink/calcium-, mangaan- of zink/nikkel/mangaanfosfaat bevatten. Er wordt gewerkt bij een pH tussen 1,8-3,5; bij alkali-fosfaatoplossingen bij een pH tussen 3,5-6. Fosfateerbaden bevatten tevens oxidatiemiddelen zoals nitrieten, nitraten, waterstofperoxide of organische nitro-verbindingen.

Het **ijzerfosfateren** kan erg compact uitgevoerd worden: ontvetten, spoelen, fosfateren, spoelen, passiveren, drogen. Ontvetten en fosfateren kunnen zelfs gecombineerd worden tot een zure ontvetting, gevolgd van een spoelen, en een passivatie of spoeling in gedemineraliseerd water. Een goede ijzerfosfaatlaag bestaat uit Fe(III)-fosfaat en Fe(III)-oxide. Om deze Fe(III)-verbindingen te vormen is zuurstof nodig, vandaar de toevoeging van oxidatiemiddelen. Typische laaggewichten bedragen 0,02 tot 0,2  $\text{g/m}^2$ . Door het passiveren (met of zonder chromaat) kan nog een belangrijke verbetering van de corrosieweerstand verkregen worden.

Het **zinkfosfateren**. Zinkfosfaatlagen hebben een muisgrijs uiterlijk en worden als corrosiebestendige hechtingsondergrond voor lakken en elektroforetische lak voor toepassingen met hoge eisen ingezet, ondermeer de automobieliindustrie. Triktion fosfataties (Zn-Mn-Ni) zijn standaard. De formulaties worden meer en meer gericht op een laag nikkelgehalte (van 1.5  $\text{g/l}$  tot 20 ppm) en verlaagd nitriet. Typische laaggewichten bedragen 2 tot 6  $\text{g/m}^2$ .

Na het zinkfosfateren wordt gespoeld met gedemineraliseerd water. De corrosiebestendigheid van zinkfosfaatlagen kan verbeterd worden door na te spoelen met chromaat of een silaanoplossing.

De opeenvolgende processtappen voor het **mangaanfosfateren** zijn analoog aan deze van het zinkfosfateren. De behandelinstemperatuur is hoger en de tijden langer. Typische laaggewichten bedragen 10 tot 40  $\text{g/m}^2$ . Mangaanfosfaatlagen hebben een aantrekkelijk matzwart uiterlijk, zijn mechanisch steviger en zijn corrosiebestendiger dan ijzerfosfaat- en zinkfosfaatlagen. Het proces is duurder dan de andere fosfataties. Deze lagen worden vooral gebruikt voor slijtagetoepassingen, soms omwille van de zwarte kleur. De corrosiebestendigheid wordt voornamelijk bekomen door de behandeling met olie.

#### 3.14.1.2. Chromateren

Het uiterlijk van chromaatlagen loopt in kleur uiteen. Bij de chromaatlagen aangebracht uit zeswaardige chromaatoplossingen variëren, afhankelijk van proces, grondmateriaal en deklaag,

de lagen van dunne, helder glanzende en blauw glanzende lagen, over dickere, geelkleurige lagen, tot de dikste, bruine, olijfkleurige en zwarte lagen. De “gele” kleur was een indicatie voor een laag die meer corrosiebescherming bood in tegenstelling tot de transparante of lichtblauwe. Door de introductie van driewaardige chromatielagen is deze eenvoudige indeling niet langer praktisch bruikbaar. Driewaardige chromateringen kunnen een transparante of een bruin iriserende kleur hebben, en worden ook gekleurd.

Chromaatlagen worden voornamelijk toegepast op aluminium en magnesium, en op zink en hun legeringen met als doel:

- de corrosieweerstand te verbeteren;
- de hechting van organische deklagen te verbeteren;
- corrosiewerende deklaag met geringe elektrische weerstand op.

Worden deze metalen gedompeld in een chroomzuuroplossing met de gepaste katalysatoren en etsmiddelen, dan lost metaal op en reageert verder tot de vorming van een chromaatlaag bestaande uit metaalchromaat, oxide, hydroxide, chroomoxide en chroomhydroxide, fosfaat etc. De samenstelling van de laag is afhankelijk van de gebruikte oplossing, pH, temperatuur, tijd en wijze van aanbrengen (sproeien, dompelen). In tabel 3.11 en tabel 3.12 wordt een overzicht gegeven met indicaties van mogelijke samenstellingen. Deze blijken in de praktijk nog sterk te evolueren, afhankelijk van de toepassing en de optimalisatiedoelen.

**Tabel 3.11:** *Overzicht van chromateerlagen op aluminiumlegeringen*

Type chromaat	Belangrijke componenten	kenmerken
Geelchromatie (donker)	2-10 g/l chroomzuur 2-10 g/l Na (K) dichromaat 0,2-10 g/l Na (K) F (of complexe fluoriden) pH 1,2 tot 2,2 ca. 30°C pH instelling met HNO <sub>3</sub> additieven zoals K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , Mo	3-12 g/m <sup>2</sup> donker geel Voor corrosiewering zonder bijkomende deklaag
Iriserend geel	Zoals boven in aangepaste concentraties o.a. van activator (F)	0.5-4 g/m <sup>2</sup> Corrosiewering zonder deklaag Dunnere varianten als voorbehandeling voor lakken
Transparant-blauw	Zoals boven in aangepaste concentraties o.a. van activator (F)	< 1 g/m <sup>2</sup> decoratief, elektrische contacten
Groen (III) Chromateren of Chromaat-Fosfaat	10-100 g/l H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2-6 g/l NaF 5-20 g/l chroomzuur 5-10 g/l K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> kamertemperatuur tot 50°C	3-12 g/m <sup>2</sup> Hechtingslaag voor verven en vernissen, ook in voedingsindustrie Coil coat: 300-800 mg/ m <sup>2</sup>

**Tabel 3.12:** Overzicht chromateerlagen op zink en zinklegeringen

Type chromaat	Belangrijke componenten	karakteristieken
Geelchromatatie (hexavalent)	2-20 g/l chroomzuur 2-10 g/l Na (K) dichromaat 0,2-10 g/l Na (K) F (of complexe fluoriden) pH 1,2 tot 2,2 ca. 30°C pH instelling met HNO <sub>3</sub> additieven zoals K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , Mo	0,5-1 g/m <sup>2</sup> geel iriserend Voor corrosiewering zonder bijkomende deklaag Voorbehandeling voor verven
Transparant-blauw (trivalent)		0,05-0,25 g/m <sup>2</sup> decoratief
Transparant-blauw (hexavalent)	0,3-0,9 g/l als Cr(VI) pH 1,1-2,5 katalysatoren: sulfaat, nitraat, chloride, fluoride, acetaat	0,05-0,25 g/m <sup>2</sup> decoratief
Chromateren (driewaardig)	1-10 g/l Cr <sup>3+</sup> 1 g/ Co <sup>2+</sup> 0,5 g/l F <sup>-</sup> oxalaat, fosfaat, sulfaat, nitraat, chloride, carbonaat	Variabel, transparant, paars-blauw iriserend
Zwartchromateren (zeswaardig)	Chromaat Fosfaat, acetaat zilverzout	Op zink
Zwartchromateren (trivalent) Op zink-ijzer, zink-nikkel	1-15 g/l Cr <sup>3+</sup> 1 g/ Co <sup>2+</sup> 1 g/l F <sup>-</sup> oxalaat, fosfaat, sulfaat, chloride, nitraat (5 g/l) carbonaat (1-150 g/l)	
Olijfgroen	13-25g/l Cr(VI) pH 1-3 fosforzuur, mierenzuur	2 μm, laaggewicht ca. 2 g/m <sup>2</sup> Corrosiebestendige laag

### 3.14.1.3. Passiveren (chromovrij)

Passiveren is een brede term, die gebruikt wordt voor een brede groep conversielagen die tot doel hebben het oppervlak te beschermen, corrosievaster te maken en/of een betere hechting van een volgende deklaag (vnl. lakken) te realiseren. Hieronder wordt ingegaan op technieken die een alternatief vormen voor conversielagen die uit Cr(III)- of Cr(VI) baden worden aangemaakt en die in vorig hoofdstuk besproken werden.

Zirkonaat, titanaat (samen met polymeer) worden met goed gevolg op aluminium veel toegepast als voorbehandeling voor het lakken van profielen en diverse toepassingen voor de bouw- en transportsector. Deze lagen zijn transparant. De stukken worden grondig gespoeld voor ze te dompelen in het procesbad; na onderdompeling wordt niet meer gespoeld maar droogt de dunne film. Zonder laklaag bieden deze hechtingslagen weinig bijkomende corrosiebescherming. Met een laklaag voldoen ze uitstekend en worden ook in de bouwsector toegepast met Qualicoat-label. De lay-out van de installatie is sterk verschillend van deze met een zeswaardige chromatatie.



SAM (Self assembling molecules of monolayers): Dit proces is de voorkeurs-behandeling geworden op aluminium velgen omdat een uitstekende corrosiewering en hechting van de transparante vernis wordt bekomen, zonder enige verkleuring of vlekvorming. De zeer dunne laag (typisch 5-10 mg/m<sup>2</sup>) wordt aangebracht in een laag geconcentreerde (typisch 300 mg/l) oplossing van fosfonzuur bij pH 3 en bij 50°C. De stukken moeten goed gereinigd zijn, en met zeer zuiver gedemineraliseerd water gespoeld worden voor de behandeling met SAM. In sommige behandelingslijnen wordt nagespoeld, in andere wordt onmiddellijk gedroogd.

Ceriaten worden beperkt toegepast om chromaten te vervangen. De processen werken goed op bepaalde legeringen (vnl. met koper gelegerde), zowel met als zonder bijkomende organische deklaag. De procesvoering is vrij analoog aan deze met chromaten. De ervaring is beperkt, ceriaten zijn veel minder giftig dan chromaten.

Processen gebaseerd op silanen (organosilaan polymeren) kunnen toegepast worden op goed gereinigd staal, verzinkt staal en aluminiumlegeringen. Het gaat om eenvoudige dompelprocessen in verdunde en vervuilingsgevoelige baden. De chemicaliën zijn duur, doch het verbruik is heel gering. Het goed spoelen met gedemineraliseerd water van uitstekende kwaliteit voor en na de silaanbehandeling is essentieel.

#### 3.14.1.4. Bruneren

Onder bruneren of zwarten wordt het aanbrengen verstaan van een gelijkmatige grijze tot zwarte ijzeroxidelaag op ijzer- en staalsubstraten door onderdompelen van het werkstuk in een kokende, oxiderende alkalische vloeistof (werktemperatuur ca. 140 °C). Bruneren wordt in de eerste plaats om decoratieve redenen uitgevoerd bij voorwerpen die weinig corrosiebestendig hoeven te zijn. Bij het bruneren wordt op het voorwerp een zeer dunne, zwarte ijzeroxidelaag (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) aangebracht (laagdikte ongeveer 1 µm). De kokende hydroxideoplossing vormt geen oxidelaag, die ontstaat wel hoofdzakelijk door de aanwezigheid van zuurstofproducerende oxidatiemiddelen.

De technologie van het bruneren gebeurt in drie stappen:

- voorbehandelen:
  - ontvetten (in alkalisch waterige ontvetters);
  - koud spoelen (cascade);
  - beitsen (in 15% HCl of in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, soms in 10% HF);
  - koud spoelen (cascade);
- bruneren:
  - bruneren;
  - koud spoelen;
  - koud spoelen (cascade);
  - heet spoelen;
- nabehandeling:
  - invetten (corrosiebescherming).

Het optimaal bruneren gebeurt bij een temperatuur van 140 °C. De samenstelling van het bad moet een dergelijke hoge kooktemperatuur mogelijk maken. Een typische badsamenstelling voor 100 liter brunerbad is:

- 60 tot 80 liter water;
- 50 tot 70 kg NaOH;
- 10 tot 30 kg NaNO<sub>2</sub>;
- 5 tot 30 kg NaNO<sub>3</sub>;

- 1 tot 3 kg fosfaten;
- 0,5 tot 1,5 kg zwavelverbindingen.

Moderne procesbaden zijn nitrietvrij. Toch wordt tijdens het bruneren wat nitriet gevormd. Soms wordt in twee of drie brunerebaden gewerkt, die alle op een verschillende werkteemperatuur worden gehouden en die werken bij verschillende concentraties. Bij een regelmatig nazicht van badsamenstelling er vormt zich in het brunerebad zeer weinig slib.

### **3.14.2. Milieuaspecten**

#### **3.14.2.1. Water**

Er kunnen afvalwaterstromen ontstaan in de vorm van spoelwater, uitsleep van badinhoud naar spoelwater en uitgewerkte procesbaden.

Relevante stoffen in de afvalwaterstromen zijn:

- bij het fosfateren:
  - soms de extreme pH (pH tussen 1,8-3,5; bij alkali-fosfaatoplossingen bij een pH tussen 3,5-6);
  - hoog gehalte aan metalen (Zn, Ni);
  - fosfaten, (organische) N-verbindingen.
- bij het chromateren:
  - zie stoffen in tabel 3.11 en tabel 3.12;
  - hoog gehalte aan metalen: hoofdzakelijk Cr (zes- en/of driewaardig afhankelijk van het proces) naast metalen afkomstig van het substraat zoals zink, aluminium, koper, nikkel;
  - in nieuwe badsamenstellingen: Mo, Co, Zr, titaan, ...
- bij het bruneren:
  - fosfaten en nitraten;
  - in sommige gevallen nitriethoudend afvalwater.

Bij het bruneren wordt gebruikt gemaakt van hoog geconcentreerde oplossingen. Men moet dus rekening houden met een belangrijke uitsleepen naar het spoelwater.

#### **3.14.2.2. Afval**

De geconcentreerde afval(water)stromen bestaan hoofdzakelijk uit uitgewerkte procesbaden, die als afvalstof kunnen afgevoerd worden. Indien deze stromen behandeld worden door afvalwaterzuivering, ontstaat hierbij afvalslib.

Tijdens het fosfateren ontstaat het niet te vermijden fosfateerslib ( $\text{FePO}_4$ ) dat moet worden verwijderd.

## **3.15. Thermisch verzinken**

### **3.15.1. Procesbeschrijving**

Dit hoofdstuk geeft de procesbeschrijving voor het thermisch verzinken van staal ook wel, maar minder juist, “galvaniseren”, “warm verzinken”, “vuurverzinken” of “volbadverzinken” genoemd.

Discontinuu thermisch verzinken wordt gebruikt om een dikke, goed hechtende en goed corrosiewerende deklaag (verzinklaag) op stalen voorwerpen of constructies aan te brengen.

Voor het discontinuu thermisch verzinken kan een onderscheid gemaakt worden tussen twee types toepassingen, weliswaar met zelfde processtappen en zelfde procesbeschrijving:

- discontinuu verzinken waarbij allerhande voorwerpen of constructies verzinkt worden
- discontinuu verzinken in min of meer geautomatiseerde installaties waarin één of een beperkt aantal soortgelijke voorwerpen verzinkt worden

*Het continu thermisch verzinken van plaat of draad gebeurt volgens andere processen en maakt geen deel meer uit van deze voorliggende BBT-studie. Het wordt waar nodig sporadisch aangehaald. Voor meer informatie m.b.t. continu verzinken wordt verwezen naar de BREF Ferrous metals processing.*

Een verzinklaag die op staal wordt aangebracht door discontinuu thermisch verzinken, is vrij ingewikkeld van opbouw. Tijdens het verblijf in het zinkbad groeien er door Fe-Zn diffusie aan het staaloppervlak een aantal Fe-Zn legeringslagen. Bij de verwijdering uit het zinkbad wordt zink meegeslept uit het bad. Bij voldoende snelle afkoeling stolt dit zink bovenop de Fe-Zn legeringslagen.

Doordat zij ontstaan door diffusie zijn de legeringslagen als het ware “metallurgisch verankerd” aan het staaloppervlak waardoor er een zeer goede hechting ontstaat. De legeringslagen zijn dik en hard zodat het staal na thermisch verzinken niet noemenswaardig meer kan worden vervormd omdat er anders scheuren in de verzinklaag zouden optreden. De dunne deklaagen, zoals verkregen bij continu thermisch verzinken, vertonen dit verschijnsel niet, of in veel mindere mate.

### **3.15.1.1. Processtappen van het discontinuu thermisch verzinken**

Het proces van discontinuu thermisch stukverzinken kan opgedeeld worden in volgende deelstappen:

- aanbinden;
- (soms: ontzinken)
- ontvetten;
- spoelen;
- beitsen;
- spoelen;
- fluxen;
- drogen;
- dompelen in zinkbad (verzinken);
- koeling (quenchen in water of koelen aan lucht);
- afwerken en poetsen.

Verder is ook een ontzinkingsbad aanwezig voor verwijderen van zinklagen van te verzinken stukken of van hulpstukken. Dit hulpbad valt buiten de processtappen die de te verzinken producten normaal doorlopen en wordt apart toegelicht (zie hieronder, puntje h).

#### a) Het aanbinden

Bij het aanbinden wordt het te verzinken of “zwart” materiaal aan de rolbrug vastgemaakt. Dit gebeurt door middel van speciaal ophang- en aanbindgereedschap zoals staaldraad, haken of kettingen. De staaldraad wordt na het verzinken afgevoerd naar een schroothandelaar. Het aanbindgereedschap kan opnieuw gebruikt worden, het moet wel regelmatig ontzinkt worden.

### b) Het ontvetten

Het alkalisch ontvetten gebeurt meestal in een 5-20% loogoplossing bij 40 tot 90 °C om vet- en oliesporen te verwijderen (zie 3.2). Soms wordt ontvet in laag geconcentreerde zoutzuurbaden met toevoeging van bevochtigers. De badtemperatuur bedraagt dan 20 tot 40 °C. Indien ontvet wordt met een loogoplossing moet nadien gespoeld worden. Bij het ontvetten met zoutzuur (zure ontvetting), kan men een spoeling achterwege laten.

Ontvetten is erg belangrijk bij het verzinken. Indien de te verzinken stukken niet of onvolledig ontvet zijn kan dit aanleiding geven tot plaatsen waar de verzinklaag slecht hecht of afwezig is. Bovendien worden vet en olie versleept in de beits- en fluxbaden. Dit verkort de standtijd van deze baden en bemoeilijkt de verwerking van de baden na vervanging. Olie en vet kunnen dan zelfs tot in het zinkbad meegesleept worden. Zo kan er dan vet in de fluxrook komen, wat de stofilters doet verstopen. Het vet dat in het zinkbad terecht komt, kan ook de aanwezigheid van dioxines in het filterstof veroorzaken. Deze dioxines ontstaan uit organische verbindingen (bijvoorbeeld olie en vet) en chloorverbindingen (flux) bij de temperatuur van het zinkbad.

### d) Het beitsen

Het beitsen zorgt voor walshuid- en roestverwijdering, en vindt plaats in een zoutzuuroplossing (soms met beitsremmer) bij temperaturen en concentraties afhankelijk van het gebruikte concept. De concentratie aan vrij zoutzuur van een beitsbad dat in gebruik is daalt geleidelijk terwijl er steeds meer ijzer opgelost wordt in de vorm van ijzerchloride. Verder komt er, ondanks het gebruik van een ontzinkbad, toch wat zink in het beitsbad terecht t.g.v. resten zink op het takel en ophangmateriaal, zink aanwezig in hergebruikt spoelwater, druppeltjes flux of zinkstof die van de rolbrug e.d. vallen, ...

Wanneer de beitssnelheid te laag wordt, wordt het beitsbad vaak voor een deel vernieuwd. Het afgewerkte beitszuur wordt afgevoerd voor regeneratie. Aangezien meegesleept beitsmiddel de kwaliteit van de flux kan aantasten wordt na het beitsen gespoeld met water.

### e) Het fluxen

Het fluxen met een flux of vloeimiddel gebeurt meestal in een zinkchloride / ammoniumchloride-oplossing, bij een temperatuur van 20 tot 70 °C en een zout concentratie van 300-400 g/l. Na het fluxbad wordt niet gespoeld. Na het fluxbad vormt zich op het staaloppervlak dus een fluxlaagje. Dit speelt een meervoudige rol:

- het verhindert dat het staal opnieuw oxideert alvorens het in aanraking komt met het gesmolten zink.
- in het fluxbad wordt het staaloppervlak intensief gereinigd zodat het goed met het zink zal kunnen reageren.
- bij contact met het gesmolten zink ontbindt het fluxlaagje waardoor een goede bevloeiing van het staaloppervlak met het vloeibare zink tot stand komt.

### f) Het drogen

De stukken die nog nat zijn van de flux worden gedroogd, hetzij aan de lucht, hetzij door de stukken boven het warme zinkbad te laten drogen, hetzij in een droogoven. De droogoven kan opgewarmd worden met de gassen van het verbrandingsproces om de zink- en andere baden op temperatuur te houden. Indien het drogen in een oven gebeurt, wordt het te verzinken stuk reeds opgewarmd tot ca 80°C alvorens in het zinkbad gedompeld te worden. Dit beperkt de afkoeling van het zinkbad en de vorming van zinkspatten.

Overdrogen, waarbij de flux chemisch ontbindt, is ongewenst (slechte kwaliteit, ongewenste emissies naar lucht).

#### g) Het verzinken

##### *Het zinkbad*

Het zinkbad is meestal een stalen kuip, die gesmolten zink bevat en die aan de zijwanden wordt verwarmd. Dit verwarmen gebeurt direct op de stalen kuip.

Zuiver zink heeft een smeltpunt van 419,5 °C. Men verhit het zink meestal tot temperaturen tussen 445 en 465 °C. Bij temperaturen boven 480°C worden de stalen kuipen snel aangetast. Uitzonderlijk wordt een keramische kuip gebruikt waarin het zogenaamde “hoge temperatuur verzinken” kan worden toegepast. Hierbij zijn hogere temperaturen, 530-560 °C mogelijk. Deze kuipen worden door stralingsbranders langs de bovenzijde verwarmd. Deze techniek wordt ook toegepast als men in de plaats van aardgas een vloeibare brandstof gebruikt.

##### *Toevoegingen aan het zinkbad*

De traditioneel belangrijkste toevoegingen zijn: Al, Ni, Pb, Sn, Ni en Bi. De aard, de gehalten en de combinaties van deze toevoegingen beïnvloeden zeer sterk het uiterlijk, met name de glans, de aan- of afwezigheid van een bloemenstructuur (vlammen) en de deklaagdikte van de verzinklaag, alsmede de invloed van de staalsamenstelling hierop. Ook de oxidevorming op het zinkbad wordt beïnvloed door bepaalde toevoegingen (Al).

Het gaat steeds om kleine hoeveelheden, nl. concentraties van de orde van 0,1% of minder.

##### *Het dompelen en hijsen*

Het dompelen van de werkstukken in het gesmolten zink is een bewerking die veel ervaring vraagt. Men moet ervoor zorgen dat de werkstukken op zo een manier in het zinkbad komen dat het gehele oppervlak door gesmolten zink wordt geraakt en dat nergens lucht wordt gevangen. Vooral voor holle voorwerpen, buizen bijvoorbeeld, is dit noodzakelijk. Bovendien moet men ervoor zorgen dat het dompelen zo weinig mogelijk spatten veroorzaakt.

Een grote dompelsnelheid komt de uniformiteit van de verzinklaag ten goede

Het hijsen of uithalen van de werkstukken uit het zinkbad moet eveneens met zorg gebeuren. Hijst men te langzaam dan krijgt het zink veel gelegenheid om af te vloeien en zal men een dünnere laag krijgen. Dit geldt alléén voor de zuivere zinklaag die op de legeringslagen aanwezig is. De legeringlaag zelf is namelijk niet vloeibaar. Dikwandige voorwerpen houden beter de warmte vast en het zink vloeit daarop langer na. Hiermee moet men rekening houden bij de hijsnelheid. Vaak wordt een hijsnelheid van 1,20 tot 1,50 m/min toegepast.

Vaak wordt na het hijsen getrild en/of geslagen tegen de voorwerpen om zinkdruppels die zich aan de onderzijde van de voorwerpen vormen, af te slaan, zodat men deze niet later tijdens de nabewerking hoeft te verwijderen.

#### h) Koelen

Meestal gebeurt het koelen van de verzinkte stukken aan de lucht.

Na het verzinken kan ook gekoeld worden in water. Deze bewerking wordt ook “quenchen” genoemd. Het doel is de verdere omzetting van de zinklaag in Fe-Zn-legeringen stop te zetten. Het koelen in water wordt vooral toegepast voor massieve stukken.

Het quenchbad kan ook gebruikt worden om op de verse zinklaag een dunne conversielaag aan te brengen (passiveren). In dat geval worden aan het quenchbad additieven toegevoegd. Passivatie met Cr(VI) is in Vlaanderen voor deze toepassing in onbruik geraakt. In plaats daarvan wordt fosfatatie toegepast of worden Cr(VI)-vrije passivatie- of chromatatieproducten gebruikt, doorgaans van een type waarvoor geen spoelstap na het procesbad nodig is. Zie 3.14.1 voor een bespreking van mogelijke conversielagen op zink. Passiveren zorgt voor een beter uitzicht en vermindert de neiging tot vorming van witroest.

Het koelbad heeft tenslotte ook als effect dat ook zinkhoudend stof dat op het stuk zou terecht komen bij het verlaten van het zinkbad, afgespoeld wordt. Daardoor rijkt het koelbad aan met zink.

#### *j) Nabewerking*

Nadat de stukken verzinkt en eventueel gekoeld zijn, worden ze losgemaakt. De staaldraden waarmee de stukken vastgemaakt waren, worden verzameld en afgevoerd naar een schroothandelaar. Het aanbindmateriaal dat meerdere keren gebruikt wordt, dient telkens ontzinkt te worden.

De mechanische bewerkingen (schuren, vijlen b.v. wegvijlen van zinkdruppeltjes,...) die noodzakelijk zijn om het verzinkte materiaal in overeenstemming te brengen met de vereisten inzake uiterlijk van de heersende norm, staan bekend als het “poetsen”.

#### *j) Opslag en verzending*

Het verzinkt materiaal wordt hetzij direct getransporteerd naar de klant, hetzij binnen, onder dak of onder dekzeilen e.d. opgeslagen. Indien het buiten wordt opgeslagen is er door contact met regenwater risico op witroest en oplossen van kleine hoeveelheden zink in het regenwater.

#### *k) Ontzinken*

Wanneer er op het te verzinken materiaal om de een of andere reden zink aanwezig is (oude zinkdekklagen, verzinkte stukken die afgekeurd zijn en opnieuw verzinkt moeten worden...), zal men eerst ontzinken vooraleer de volledige verzinkingscyclus te starten. Het ontzinken gebeurt in een bad dat op dezelfde manier wordt aangemaakt en bedreven als het beitsbad. Men gebruikt een afzonderlijk bad voor het ontzinken om te voorkomen dat de beitsbaden een te hoog zinkgehalte bevatten. Ook het herbruikbaar aanbindmateriaal dat tijdens het verzinken bedekt raakt met zink, moet in het ontzinkbad ontzinkt worden. Verzadigde ontzinkbaden worden afgevoerd en geregenereerd

#### **3.15.1.2. Continu verzinken van plaat of draad**

Continu verzinken van plaat gebeurt met een volledig ander proces. De plaat wordt eerst onderworpen aan een uitgloeibehandeling in een reducerende atmosfeer. Deze heeft tot doel om de mechanische eigenschappen van de plaat in te stellen maar verwijdert ook alle oxiden. Vanuit deze gloeioven wordt de plaat rechtstreeks door het zinkbad geleid. Er is geen beitsbad of flux nodig.

Ook continu verzinken van draad gebeurt in veel gevallen in een geïntegreerde lijn waarbij de draad eerst een aantal andere mechanische of thermische bewerkingen ondergaat en daarna een beitsstap, een fluxbad en het zinkbad doorloopt. De emissies zijn in de praktijk veel kleiner dan bij stukverzinken: beitsbad en fluxbad zijn omkast; verder is het mogelijk om de stofemissies

van het zinkbad tot een zeer lage waarde te herleiden door combinaties van het afdekken van het zinkbad, beperken van de flux-behoefte, enzovoort.

Voor een volledige bespreking wordt verwezen naar de BREF Ferrous Metals Processing.

### **3.15.1.3. *Het trommelverzinken***

Trommelverzinken wordt uitgevoerd op kleinere artikelen, vaak bouten en moeren. Deze worden in een geperforeerde korf in het zinkbad gehangen. Als alle voorwerpen met vloeibaar zink zijn bedekt, wordt de trommel gehesen en gecentrifugeerd om de overmaat zink af te slingeren. Daarna worden de nog warme voorwerpen uitgestort om los van elkaar verder af te koelen.

### **3.15.1.4. *Het buisverzinken***

Buisverzinken wordt uitgevoerd in een deels geautomatiseerde installatie. De buizen worden met een speciaal lopende-band-systeem door het zinkbad geleid. Bij het verlaten van het zinkbad wordt overtollig zink door afblazen met stoom en/of lucht verwijderd.

## **3.15.2. Milieuaspecten**

### **3.15.2.1. *Ontvetten en beitsen***

Het ontvetten geeft aanleiding tot afvalwater in de vorm van spoelwater en verworpen ontvettingsbad. Voor de verdere bespreking van de milieu-aspecten van het ontvetten wordt verwezen naar hoofdstuk 3.2.2.

Een onvoldoende uitgevoerde ontvetting heeft als gevolg dat organisch materiaal in het beitsbad en daarna in het zinkbad terecht komt. Dit is niet alleen zeer nadelig voor de kwaliteit van de aangebrachte zinkdeklaag maar geeft ook aanleiding tot risico op vorming van dioxine en tot de vorming van organische dampen boven het zinkbad, waardoor de normale afscheiding van het zinkstof in de stoffilter bemoeilijkt wordt.

Het beitsen geeft aanleiding tot afvalwater in de vorm van spoelwater en spui van een gaswasser. Verder ontstaat afvalzuur in de vorm van verzadigde beits- en ontzinkingsbaden. Voor een verdere bespreking wordt verwezen naar 3.5.2.

Onvoldoende spoeling na beitsen geeft aanleiding tot insleep van ijzer en zuur naar het fluxbad.

### **3.15.2.2. *Water***

Afvalwater ontstaat in de vorm van:

- spoelwater na ontvetten (olie en vetten, detergenten, BZV, CZV, evt. P, ...)
- spoelwater (en uitzonderlijk afvalwater van een gaswasser) na beitsen (HCl, Fe, Zn)
- en eventueel overloop van het quenchbad (Zn, vnl. in de vorm van zwevende stoffen; indien quench-passiveren wordt toegepast ook producten voor Cr(VI)-vrij passiveren; in volle evolutie, zie 3.14).

Daarnaast wordt in een aantal bedrijven de procesbaden verwarmd met stoom; doorgaans is het condensaat dan niet herbruikbaar als suppletiewater van de stoomketel (hergebruik van het condensaat is zelden haalbaar wegens het te grote risico op lekjes in de warmtewisselaars in deze zeer corrosieve baden). Het condensaat wordt dan hergebruikt als spoelwater.

Een aantal verzinkerijen slagen erin om door een uitgekiend spoelwaterbeheer te komen tot nullozing. Er is dan slechts een kleine hoeveelheid restvloeistof die als afvalstof wordt afgevoerd.

### 3.15.2.3. *Lucht*

De emissies naar lucht bestaan uit:

- De emissies van het beitsen, nl. dampen van HCl.
- het drogen, waarbij een deel van het fluxmiddel verdampt
- het dompelen in het zinkbad: waarbij een deel van het vloeimiddel dat tijdens het fluxen aangebracht was op het staal verdampt. Dit is de belangrijkste bron van luchtemissies bij het thermisch verzinken. Daarbij ontstaan emissies van ammonium en chloride. Andere emissies die optreden bij het dompelen van het staal zijn emissies van stof en zinkoxide. Het is gebruikelijk om deze emissies te behandelen in een stoffilter.
- Het verwarmen van het zinkbad vergt uiteraard veel energie met de daaraan gekoppelde rookgasemissies.

### 3.15.2.4. *Afval en reststoffen*

Vervallen procesbaden afkomstig van het ontvetten, ontzinken, beitsen en uitzonderlijk ook fluxen kunnen intern herwonnen ofwel afgevoerd en extern verwerkt of geregenereerd worden.

De staaldraad gebruikt bij het opbinden wordt na het verzinken afgevoerd naar een schroothandelaar. Het aanbindgereedschap kan opnieuw gebruikt worden, het moet wel telkens ontzinkt worden.

Zowel zinkassen als hardzink bevatten een hoge concentratie aan zink, en kunnen verkocht worden aan recyclagebedrijven. Zinkassen (met 80-90% zink) ontstaan door oxidatie van het zinkoppervlak aan lucht, drijven op het oppervlak van het zinkbad en worden daar voor en na elke dompeling manueel verwijderd (“afgespaand”).

In het zinkbad vormt zich door het oplossen van ijzer geleidelijk een hoeveelheid zink-ijzerlegering (ongeveer 25 delen zink op 1 deel ijzer), die een hoger smeltpunt en een hoger soortelijk gewicht heeft dan het zinkbad. Daardoor ontstaan in het gesmolten zink kristallen van zogenaamd hardzink die langzaam naar de bodem van het zinkbad zakken waar zich een laagje lood bevindt. In de kuip verzamelen. Het hardzink drijft op deze loodlaag en wordt daarvan regelmatig verwijderd. Normaal gezien is de loodconcentratie in het zinkbad ten gevolge van het loodlaag op de bodem van het zinkbad, te verwaarlozen.

Indien de te verzinken stukken te koud of niet volledig droog zijn, zullen zinkspatten (= zink met dezelfde samenstelling als het zinkbad) ontstaan. De zinkspatten worden normaal terug gesmolten in het zinkbad; zij kunnen ook verwerkt worden.

In de stoffilter komt een fijn stof vrij, dat voornamelijk bestaat uit ammoniumchloride, maar dat verder ook ~25% zink bevat in de vorm van zinkchloride of zinkoxide. Gebruikelijke bestemmingen zijn opwerking tot fluxzout of externe verwerking in de non-ferro nijverheid.

### 3.15.2.5. *Energie*

Het verwarmen van het zinkbad is een belangrijke verbruiker van energie. Het zinkbad wordt continu op temperatuur gehouden, ook bij bedrijven die niet volcontinu werken.

Het fluxbad en in een aantal gevallen ook het beits- en het ontvettingsbad, worden verwarmd met stoom of heet water.



## 3.16. Spoelen

### 3.16.1. Procesbeschrijving

Er wordt bijna na iedere waterige processtap in de oppervlaktebehandeling gespoeld met water. Spoelen is noodzakelijk om:

- de reactie van de stoffen in de behandelingsvloeistof met het stuk stop te zetten onmiddellijk nadat het stuk uit het bad gehaald wordt;
- vlekvorming te vermijden;
- te vermijden dat uitgesleepte vloeistoffen de erna volgende baden vervuilen.

#### Aanmaak van spoelwater

Volgende vormen van water kunnen ingezet worden als spoelwater:

- Gebruikelijke vormen van proceswater zoals leidingwater, grondwater, ...;
- Bij sommige processen b.v. na ontvetting of indien het oppervlak na het spoelen niet vlek-vrij of volledig zuiver moet zijn.
- Onthard water: zelfde toepassingen. Ontharden wordt vooral toegepast om de vorming van afzettingen e.d. te vermijden.
- Gedemineraliseerd water (deminwater). Spoelen met deminwater wordt toegepast overal waar een zuiver en vlek-vrij oppervlak nodig is ofwel telkens waar aanrijking met stoffen in het leidingwater (kalk, chloride, ...) ongewenst is. Deminwater wordt aangemaakt met met één van de volgende technieken:
  - Ionenwisseling: leidingwater of grondwater wordt behandeld met sterk zure en vervolgens sterk basische ionenwisselaars. Indien zeer zuiver deminwater nodig is volgt nog een nabehandeling in een mengbedionwisselaar. De ionenwisselaars worden regelmatig geregenereerd, doorgaans met NaOH en HCl-oplossingen.
  - Omgekeerde osmose. Een drukgedreven membraanproces, waarbij 70-90% van het ingezette water omgezet wordt tot gedemineraliseerd water en de verontreinigingen in een zijstroom opgeconcentreerd worden.
  - Elektrodialyse. Eveneens een membraanproces, doch de drijvende kracht is in dit geval een elektrisch veld. Levert net zoals omgekeerde osmose een zijstroom op waarin alle onzuiverheden zijn opgeconcentreerd.
- Hergebruik van spoelwater (zie 4.16).

#### Beperken van uitsleep

Uitsleep is de algemene term waarmee het volgende wordt aangeduid: wanneer een stuk op het einde een behandeling in een procesbad uit dit bad wordt gehaald, zal altijd een hoeveelheid badvloeistof met het stuk meegenomen worden naar het volgende bad. Om te vermijden dat het volgende bad wordt gecontamineerd, en ook om bepaalde reacties (b.v. beitsen) snel stil te leggen, wordt het stuk intensief gespoeld. Hoe gevoeliger het volgende bad voor contaminatie, hoe intenser er wordt gespoeld.

Uitsleep beperken is dan ook een essentiële stap voor de beperking van het spoelwaterverbruik en het beperken van het verlies aan badvloeistof. Zie hoofdstuk 4.16 en 4.20 voor een overzicht van de technieken.

### Spoelen

Het spoelen gebeurt via één van de volgende technieken:

- dompelen in een reeks spoelbaden;
- sproeien;
- vernevelen van spoelwater.

Het gebruik van spoelwater kan beperkt worden door het spoelwater verschillende keren na elkaar te gebruiken in telkens minder veeleisende toepassingen, of door het spoelwater geheel of gedeeltelijk te zuiveren en in kringloop te gebruiken (zie 4.16).

### **3.16.2. Milieuaspecten**

#### **3.16.2.1. Water**

Afvalwater ontstaat in de vorm van spoelwater. Het spoelwater is een verdunde vorm van het bijhorende procesbad. Voor relevante stoffen in het spoelwater wordt verwezen naar de beschrijving de de gebruikte procesbaden, zie 3.2 tot en met 3.15. Het concentratieniveau hangt af van de wijze van optimalisatie van het spoelwaterverbruik.

Omdat het gebruikelijk is om met gedemineraliseerd water te spoelen in de eindspoeling of in spoelingen net voor de procesbaden, is er ook afvalwater van een ionenwisselaar of van een omgekeerde osmose eenheid.

Het is in veel gevallen noodzakelijk om een aantal afvalwatercircuits naast elkaar te gebruiken. Op die manier wordt de menging vermeden van waters die omwille van de risico's voor veiligheid en gezondheid of omwille van de noodzaak tot een aparte deelstroombehandeling apart moeten gehouden worden. Voorbeelden zijn:

- apart houden van zure stromen en cyanidehoudende stromen (risico op vorming van HCN-gas-blauwzuurgas);
- apart houden van cyanidehoudende stromen i.f.v. deelstroombehandeling;
- apart houden van chromaathoudende stromen i.f.v. deelstroombehandeling;
- apart houden van EDTA-houdende stromen i.f.v. deelstroombehandeling;
- apart houden van sterk zure en sterk alkalische waters om de sturing van de waterzuivering niet te verstoren resp. het chemicaliënverbruik te beperken;
- apart houden van deelstromen waarvoor dit wettelijk opgelegd wordt (zie 2.4.3.2, sectorale voorwaarden water)
- apart houden in functie van een specifieke techniek om het spoelwater geschikt te maken voor hergebruik (kringloopsluiting).

Voor een uitgebreid overzicht van waterzuiveringstechnieken wordt verwezen naar 4.17.3.

## 3.17. Afvalwaterzuivering

### 3.17.1. Procesbeschrijving

#### 3.17.1.1. Situering

Het klassieke beeld voor afvalwaterzuivering is gebaseerd op een strikte tweedeling:

- verdunde afvalwaters (vnl. spoelwaters maar ook spui, afvalwater gaswasser, ...);
- concentraten.

Spoelwaters kan men dan ongezuiverd of indien nodig na een passende zuivering lozen; concentraten kan men niet lozen, tenzij na een grondige “ontgiftiging”. In dit klassieke beeld komt de waterzuivering achter het oppervlaktebehandelingsproces, vlak voor de lozing en is letterlijk end-of-pipe. Deze tweedeling is ook nu nog op veel plaatsen zichtbaar, o.a. ook juridisch via de sectorale voorwaarden in Bijlage 5.3.2 55° bij Vlarem II.

Deze klassieke tweedeling volstaat doorgaans niet meer om de huidige situatie te beschrijven. Het verlagen van de hoeveelheden ongewenste stoffen in het geloosde afvalwater tot een bepaald laag niveau gebeurt steeds meer in het proces zelf.

Dit is het gevolg van volgende trends:

- aandacht voor minder chemicaliënverbruik door standtijdverhoging en andere maatregelen;
- waterbesparing;
- invoering van kringloopprocessen en hergebruik;
- strengere grenswaarden;
- aandacht voor verlagen van de vuilvracht eerder dan verlagen van concentraties.

Deze kaders in een algemeen begrip dat preventie beter is dan hergebruik en hergebruik beter dan zuiveren+lozen.

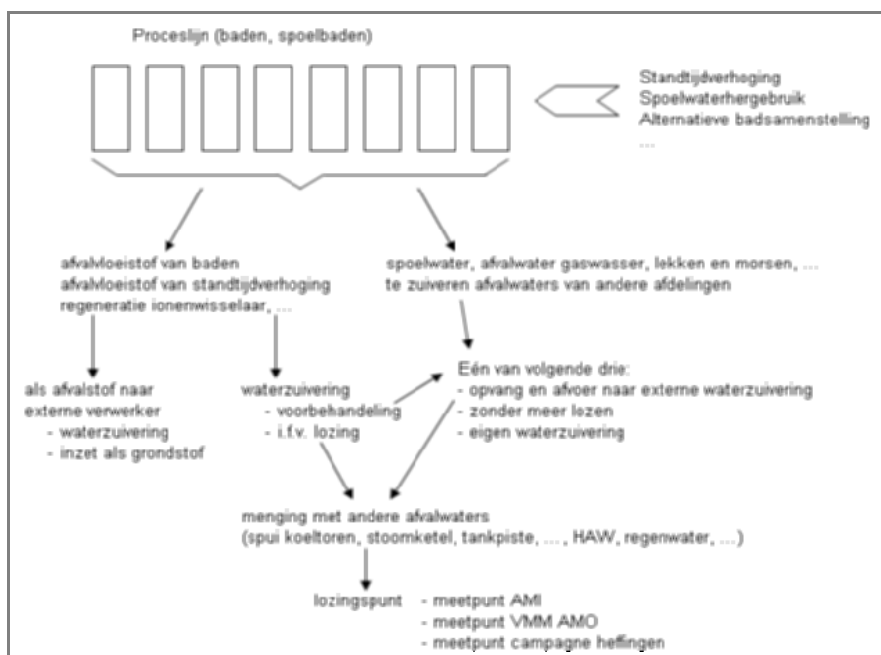
Onderstaande figuur situeert de verschillende mogelijkheden:

- Preventie en hergebruik: door spoelwaterhergebruik, standtijdverhoging, vermijden van bepaalde chemicaliën, beperken van de spui, ... wordt de hoeveelheid afvalwater beperkt.
- Dergelijke maatregelen worden besproken in hoofdstuk 4, telkens bij het betrokken proces. Algemeen toepasbare maatregelen zoals spoelen (4.16) en uitsleep beperken (4.20) zijn voor de eenvoud in een afzonderlijk deelhoofdstuk ondergebracht.
- Desondanks ontstaan hierbij afvalwaters. Afhankelijk van de concentratie, de hoeveelheid die in totaal vrijkomt, de technische eenvoud van een behandeling, ... zijn er een reeks opties:
  - afvoeren voor externe verwerking met het oog op nuttig hergebruik;
  - afvoeren als afvalstof voor externe behandeling (in functie van lozing);
  - ter plaatse zuiveren in functie van lozing;
  - lozing zonder meer (als het gaat om een erg verdunde stroom).

De technieken om zelf te zuiveren worden besproken in 4.17.

De oppervlaktebehandeling is in veel bedrijven slechts een onderdeel van de bedrijfsactiviteit. Ook uit andere afdelingen kan afvalwater vrijkomen. Zelfs als dat niet zo is ontstaan afvalwaters bij nutsvoorzieningen (b.v. aanmaak deminwater, spui stoomketel, spui koeltoren, ...). Verder is er ook huishoudelijk afvalwater en moet er ook regenwater afgevoerd worden. Afhankelijk van de historie van het bedrijf en van tal van andere factoren worden deze verschillende afvalwaters los van elkaar geloosd of geheel of gedeeltelijk met elkaar gemengd.

Het is dus duidelijk dat de samenstelling en de vuilvrachten van het afvalwater in het lozingspunt dus door heel wat factoren bepaald worden, waarvan de werking van de waterzuivering slechts één element is, en waarbij tal van andere factoren een rol spelen.<sup>17</sup>



**Figuur 3.15:** Situering van waterzuivering t.o.v. andere technieken om de geloosde vuilvracht te verlagen en t.o.v. hetgeen via het lozingspunt het bedrijf verlaat

Het is eveneens duidelijk dat er geen scherpe grens meer kan getrokken worden tussen “concentraten” en afvalwaters. Sommige spoelbaden (b.v. spaarspoelbad) en sommige afvalwaters van ondersteunende processen (gaswasser, ionenwisselaar voor deminwater) zijn geconcentreerder dan sommige van de procesbaden. Er is veeleer sprake van een continuüm.

### 3.17.1.2. Waterzuiveringstechnieken

Er staan een hele reeks technieken ter beschikking. Sommige zijn klassiek en goedkoop. Andere zijn geavanceerd en omwille van de hoge kostprijs of het feit dat de techniek nog niet op punt staat slechts zelden inzetbaar. De technieken worden besproken in hoofdstuk 4.17.

De meest gebruikte zuiveringstechniek bestaat uit pH-correctie gecombineerd met het toevoegen van een aantal additieven waardoor veel verontreinigingen in de vorm van een goed bezinkend slib neerslaan. Dit slib wordt dan nadien (intern of extern) omgezet tot filterkoeken.

In functie van de optredende verontreinigingen worden:

- ofwel passende voorzuiveringsstappen toegepast;

<sup>17</sup> Het gevolg is dan ook dat het overnemen van “BAT-associated emission values” (uit b.v. de BREF), als een grenswaarde in de lozingsvergunning, uiterst omzichtig moet gebeuren. De BAT-associated emission values slaan op hetgeen haalbaar is na de waterzuivering, maar slaat in het geheel niet op hetgeen haalbaar is in het lozingspunt.

- ofwel passende nabehandelingen (“polishing”) toegepast;
- ofwel maatregelen genomen om deze verontreinigingen door proceswijzigingen tot een passend niveau te herleiden.

Sommige vooral kleinere bedrijven opteren ervoor om geen afvalwaterzuivering te installeren. In dat geval worden alle deelstromen waarvoor zuivering nodig is apart opgevangen en naar een externe verwerker afgevoerd.

### **3.17.2. Milieuaspecten**

Het doel van waterzuivering is om de geloosde hoeveelheid van bepaalde ongewenste stoffen sterk te verlagen. De waterzuivering heeft dus doorgaans een uitgesproken positieve invloed op het waterig milieu.

Anderzijds zijn er ook bepaalde emissies die volledig aan de waterzuivering zijn toe te schrijven.

#### **3.17.2.1. Afval**

Ontstaan van slib of filterkoek dat (na eventueel een bijkomende externe behandeling) nuttig hergebruikt of gestort wordt.

#### **3.17.2.2. Water**

In sommige gevallen lozing van stoffen die als reagens gebruikt worden in de waterzuivering. Voorbeelden zijn:

- actieve chloor (bij sommige oxidatieprocessen);
- verhoging van de zoutvracht (bij tal van processen);
- sulfiden of organo-sulfide (bij neerslaan van zware metalen).

In sommige gevallen vorming van ongewenste bijproducten. Het voornaamste voorbeeld is de vorming van organohalogenen vnl. haloformen bij oxidatie met hypochloriet.

#### **3.17.2.3. Lucht**

In sommige gevallen emissie naar lucht van stoffen die als reagens gebruikt worden in de waterzuivering. Het gaat bijna altijd om kleine emissies, bv. SO<sub>2</sub> bij inzet van sulfiet als reductans in zuur milieu

#### **3.17.2.4. Energie**

Sommige zuiveringsprocessen zijn energie-intensief. Hiervoor wordt verwezen naar hoofdstuk 4.17 en de bijhorende technische fiches.

## 3.18. Verwarmen van waterige baden

### 3.18.1. Procesbeschrijving

De meeste procesbaden moeten verwarmd worden tot een temperatuur hoger dan deze van de omgeving om efficiënt te kunnen werken. Om te verwarmen worden vooral stookolie en gas gebruikt maar in principe komt elke energiedrager in aanmerking.

Er zijn verschillende technieken om waterige baden te verwarmen:

- met centraal verwarmd water, thermische olie of stoom;
- met decentraal opgestelde (gas)branders;
- elektrische verwarming;
- met ingeblazen stoom door directe injectie: deze techniek wordt soms toegepast bij sommige zeer corrosieve baden of baden met een hoog gehalte aan zwevende stoffen.

Alle systemen hebben specifieke voor- en nadelen:

- elektrische systemen zijn compact en flexibel, gebruiken echter een veel duurdere energiebron; er is verder geen risico dat de badsamenstelling aangetast wordt door lekken;
- centraal opgestelde systemen gebruiken een goedkope brandstof; de energie-efficiëntie is afh. van de benuttingsgraad van de centrale ketel en de warmteverliezen van het verdeelnet; bij een lek in de warmtewisselaars is er een risico op verdunning van het procesbad en van contaminatie van het circulerende warm water, thermische olie of retourcondensaat
- decentraal opgestelde gasbranders leiden in veel gevallen tot de eliminatie van één verdeelnet (er is immers in veel gevallen toch een verdeelnet nodig voor gas voor de opwarming van drogers).

Verwarmenten kunnen opgesteld worden in het procesbad (kwetsbaar, nemen plaats in) of de procesvloeistof kan rondgepompt worden over een warmtewisselaar die langs het bad opgesteld staat (complexer).

Voor corrosieve media zijn speciale warmtewisselaars nodig in speciale staalsoorten, titaan, tantaal, PVDF-gecoat materiaal enz.

### 3.18.2. Milieueffecten

#### 3.18.2.1. Afval(-water)

Directe injectie van stoom voor het verwarmen van waterige procesbaden is een verouderde techniek die in onbruik geraakt is doordat het onnodig de vloeistof in de procesbaden verdunde, waardoor de standtijd van het procesbad veel korter wordt, en meer afvalwater gecreëerd wordt. Deze techniek wordt nauwelijks nog toegepast.

In sommige gevallen moeten de verwarmenten af en toe ontkalkt worden. Dit gebeurt veelal met een oplossing van een organisch zuur.

#### 3.18.2.2. Lucht

Emissies van rookgassen.

### 3.18.2.3. *Energie*

Voor het verwarmen van waterige baden is energie vereist. Toch is energieverbruik voor verwarming in de praktijk eerder beperkt en in veel gevallen ondergeschikt aan energieverbruik voor processen. Dit wordt geïllustreerd met typische energieverbruiken bij elektrolytisch bedekken (zie tabel 3.13).

**Tabel 3.13:** *Typisch energieverbruik (%) bij elektrolytisch aanbrengen van zinkdeklaag*

Processtap	Energieverbruik (%)
Gelijkstroom voor voorbehandeling en het elektrolytisch bedekken	20-40
Procesverwarming voor voorbehandeling en elektrolytisch bedekken	20-40
Procesafkoeling voor elektrolytisch bedekken	0-17
Afzuiging van dampen en aërosolen	5-13
Drogen, aandrijfmotoren, ruimteverwarming, verlichting	13-40

## 3.19. Drogen

### 3.19.1. Procesbeschrijving

Na alle natte processtappen, moeten de werkstukken of het substraat snel en efficiënt gedroogd worden om bevuling en corrosie tegen te gaan. Er zijn verschillende methodes om te drogen beschikbaar.

#### *Drogen met heet water*

Hierbij worden de stukken gedurende enkele seconden in heet water geplaatst, waarbij ze vervolgens gedroogd worden in de lucht. Dit is de eenvoudigste methode om te drogen. De watertemperatuur is in sommige gevallen begrensd (zie b.v. tabel 3.14) en veelal wordt er deminwater gebruikt om droogvlekken te vermijden.

**Tabel 3.14:** *Enkele voorbeelden van de maximale watertemperatuur i.f.v. het type component bij het drogen met heet water*

Type component	Watertemperatuur (°C)	Opmerking
Kunststof	< = 60	Hierdoor vermijden van vervorming
Zink	< = 60	Hierdoor vermijden van dehydratatie van de deklaag en verlies van corrosiebescherming van de passivatielaag
Chroom	< = 90	

In sommige bedrijven wordt de stap van het drogen met heet water beschouwd als de laatste spoelwaterstap (zie ook 3.16).

Drogen met heet water vereist dat de stukken relatief massief zijn (veel massa / weinig oppervlak).

### ***Drogen met hete lucht***

Bij bedrijven met geautomatiseerde behandelingslijnen wordt veelal ook gebruik gemaakt van drogen met hete lucht. De droger staat op het einde van de lijn en heeft dezelfde dimensies als de rest van de behandelingsbaden. Hete lucht wordt in de drogertank gecirculeerd van boven naar beneden bij een temperatuur van 60-80 °C. Het is soms noodzakelijk om de werkstukken of het substraat op te warmen tot meer dan 80 °C, b.v. bij nieuwe dikke filmpassivatie of om de droogtijd te verminderen. Hiervoor moet de luchttemperatuur dan wel meer dan 100 °C bedragen.

De lucht wordt gewoonlijk opgewarmd door circulatie of door warmtewisselaars met stoom of hete olie. Een ander alternatief zijn directe warmtesystemen, waarbij een speciale gasbrander met een open gasvlam in de circulerende lucht gebruikt wordt. Het brandende gas verwarmt de lucht direct met een efficiëntie van bijna 100% in vergelijking met de input van energie.

### ***Drogen door blazen met lucht***

Drogen door blazen met lucht gebeurt d.m.v. “air knives”, waarbij de lucht met een lage druk en een hoog volume door “nozzles” (blaasmondjes) geblazen wordt, zodat een laminaire luchtstroom gevormd wordt. Het drogen gebeurt deels mechanisch (afblazen), deels door verdamping. Het voordeel van drogen met blazen van lucht is dat het stuk als geheel niet opgewarmd moet worden.

### ***Warmtebehandeling voor elimineren van waterstofbroshheid***

Het betreft een thermische behandeling van 4-24 uur bij 150-230 °C (afhankelijk van materialen en behandeling) die zeer snel, normaliter binnen het uur, na beitsen of sommige galvano-bewerkingen moet gebeuren om waterstofbroshheid te elimineren.

## **3.19.2. Milieueffecten**

### ***3.19.2.1. Lucht***

In voorkomend geval emissies van rookgassen.

Bij drogen door blazen met lucht en air-knives: risico op emissie van vloeistofdruppeltjes met de afgevoerde luchtstroom.

### ***3.19.2.2. Energie***

Voor het drogen is energie vereist. Toch is energieverbruik voor drogen in de praktijk eerder beperkt en in veel gevallen ondergeschikt aan energieverbruik voor processen. Dit wordt geïllustreerd met typische energieverbruiken bij elektrolytisch aanbrengen van een zinkdeklaag (zie tabel 3.13).

Bij drogen met heet water of hete lucht kunnen er hoge energieverliezen optreden. Drogen met hete lucht is vooral inefficiënt indien lucht niet voldoende efficiënt gecirculeerd wordt. Bij drogen door blazen met lucht zijn de energieverliezen duidelijker beperkter dan met de andere technieken.



### 3.20. Uitvoeringsvormen oppervlaktebehandeling in waterig milieu

In dit hoofdstuk is er, in tegenstelling tot de andere hoofdstukken, geen opsplitsing naar procesbeschrijving en milieueffecten. Voor ieder van de uitvoeringsvormen worden volgende zaken behandeld:

- beschrijving van de uitvoeringsvorm en de erbij horende randapparatuur;
- het soort stukken waarvoor deze uitvoeringsvorm wordt gebruikt;
- specifieke vormen van uitsleep en andere vormen van contaminatie van baden door andere baden / beperken van uitsleep;
- andere opmerkingen.

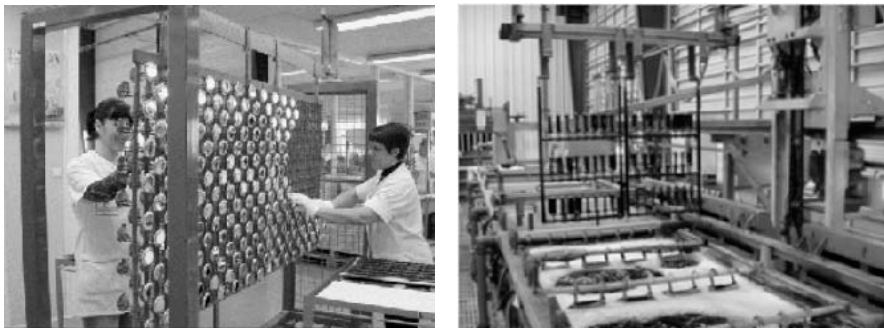
De tekst en voorbeelden zijn gericht op oppervlaktebehandeling in waterig milieu. De geschetste principes zijn echter ook van toepassing op behandelingen in gesmolten metaal, wervelbed, zoutbad, organische milieu, enzovoort, mits aangepaste materiaalkeuze, veiligheidsvoorzieningen...

#### 3.20.1. Dompelen van losse stukken of van stukken op frames, e.d.

Het dompelen van losse stukken of van stukken op frames, etc. wordt in de meeste literatuurbronnen als basis of referentie gebruikt. Ze wordt voor een zeer breed gamma aan afmetingen en vormen toegepast.

De behandelingslijn bestaat uit een reeks baden met tussengeschakelde spoelbaden (zie figuur 3.16). De grootte is aangepast aan de grootste te behandelen stukken. Kleinere stukken worden op rekken of frames bevestigd.

De stukken en rekken worden manueel of met een hefbrug van bad naar bad verplaatst; bij moderne lijnen gebeurt dit met een automaat of robot. Indien nodig worden stroomcontacten manueel verbonden of wordt het frame tussen stroomcontacten opgehangen. De rolbrug en kabels die hierbij gebruikt worden zijn bij voorkeur nooit in contact met de badvloeistoffen; het omgekeerde zou immers voor een bijkomende bron van uitsleep en badcontaminatie leiden.



*Figuur 3.16: Dompelen van stukken op rekken*

Warme baden, droogzones, baden waaruit bepaalde dampen kunnen vrijkomen, ... kunnen met een (eventueel automatisch openend) deksel worden uitgerust.

Na afwerken van de behandeling in een bepaald procesbad worden de stukken uit het bad gehaald. De uitsleep wordt beperkt door te trillen, door een tijd te laten uitdruppen; bij warme

baden met een beduidend vloeistofverlies wordt eventueel een kleine hoeveelheid spoelwater verneveld om zo de uitsleep te beperken. Daarna wordt het stuk gespoeld in één of meer na elkaar geschakelde spoelbaden. De verblijftijd in de spoelbaden is in verhouding kort; het spoelen wordt eventueel versterkt door de stukken in het bad te bewegen, of de spoelvloeistof te bewegen door luchtinjectie of rondpompen.

In sommige gevallen wordt met centraal opgestelde spoelbaden gewerkt. Dit beperkt zeer sterk het aantal spoelbaden of maakt een uitgebreide spoelcascade mogelijk. Het groot nadeel is het risico op contaminatie van baden door afdruipe van vloeistofdruppeltjes van de stukken die over deze heen naar de spoelsectie gebracht worden.

Behandeling in baden laat toe om zeer flexibele behandelingsreeksen toe te passen. Na elke behandeling (+ bijhorend spoelen) kan om het even welke andere behandeling gekozen worden.

### 3.20.2. Dompelen met trommel

Deze variante wordt gebruikt voor kleine stukken die in massa geproduceerd worden (b.v. bevestigingsmateriaal, elektronische componentjes, ...), die niet de neiging hebben om in elkaar vast te haken en die niet kunnen vervormen of beschadigd worden door tegen elkaar te wrijven. Trommels zijn doorgaans hexagonale of octagonale tonnen met veel gaten waardoor de vloeistof uit het procesbad kan dringen. Doorgaans is een lijn die uitgerust is voor trommels ook in staat om grotere stukken of stukken op een rek te behandelen.



*Figuur 3.17: Dompellijn voor kleine stukken met trommel*

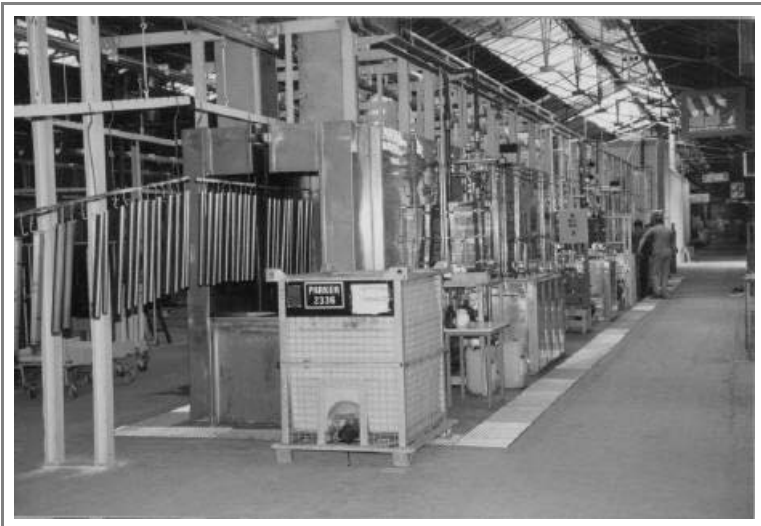
De trommels worden doorgaans bewogen door transportersystemen (zie ook figuur 3.17) en zijn uitgerust met een systeem waardoor de trommel kan ronddraaien. Dit systeem is essentieel voor goede stroomoverdracht naar de binnenste stukken bij elektrolyse, voor circuleren van badvloeistof, voor bevorderen van het uitdruipe enzovoort.

Voor zeer kleinschalige lijnen worden de trommels echter manueel bewogen.

De trommels worden gevuld vanuit rekken met werkstukken en na behandeling leeggemaakt b.v. op de vloer.

### 3.20.3. Sproeitunnel

Doorgaans wordt de sproeitunnel voor meerdere processtappen achter elkaar gebruikt. De stukken worden direct, of via een rek of frame, opgehangen aan een ketting of een lopende band systeem en continu van de ene proceszone naar de andere vervoerd. (Zie figuur 3.18).



*Figuur 3.18: Voorbeeld van een sproeitunnel*

De vloeistoffen worden in afzonderlijke tanks aan de onderzijde van de sproeitunnel bewaard, worden op de stukken gesproeid, en vloeien daarna terug naar de tanks onder of naast de lijn. Verwarming van de vloeistoffen, maatregelen voor standtijdverhoging, ... gebeuren op deze tanks. De uitvoeringsvorm van een spoelstap is identiek; doorgaans wordt het verse water via de laatste ring sproeiers toegevoegd en niet in het procesbad zelf zodat de cascaderwerking van de spoeling versterkt wordt. Na iedere processtap en na iedere spoelstap is er een uitdruipzone.

De verblijftijd van de stukken in iedere zone kan niet bijgestuurd worden en is eens en voorgoed vastgelegd door de lengte van die zone. Indien deze niet volstaat moet dit opgevangen worden door de temperatuur of de samenstelling van het bad te wijzigen of desnoods de snelheid van de ketting aan te passen. Een sproeitunnel is dus weinig flexibel en wordt gebruikt wanneer alle te behandelen stukken dezelfde oppervlaktebehandeling vereisen.

In veel gevallen doorlopen de stukken aan de ketting niet alleen natte oppervlaktebehandelingsprocessen maar ook lakcabines, droogzones, enz. Ook dompelbewerkingen kunnen tussengeschakeld worden, bv voor een zinkfosfatatie en voor het elektroforetisch neerslaan van lakken zoals gebruikelijk in de automobielsector en bij de productie van radiatoren.

Een sproeitunnel is de standaard uitvoeringsvorm voor ontvetten, eventueel beitsen en aanbrengen van een conversielaag (doorgaans fosfateren) als voorbehandeling voor aanbrengen van een natlak of poederlak. Elektrolytische bewerkingen worden nooit uitgevoerd in een sproeitunnel.

Een sproeitunnel in een volledig gesloten uitvoering is niet mogelijk omdat er steeds openingen moeten zijn voor de doorvoer van de stukken aan de ketting of op de lopende band.

Het concept “uitsleep” zoals dit bij dompelen gehanteerd wordt, is ontoereikend bij sproeitunnels. In de praktijk is het aangewezen om onderscheid te maken tussen vier mechanismen waardoor badvloeistof van één bad terecht kan komen in het erna liggende bad. Drie van de vier mechanismen werken ook stroomopwaarts en kunnen m.a.w. een voorliggend bad contamineren. Het gaat om:

- uitsleep: badvloeistof die zich na het verlaten van de uitdruipzone nog op het oppervlak van het stuk bevindt;
- fijne vloeistofdruppeltjes die bij het sproeien ontstaan en die met de luchtstroom in de sproeitunnel naar een naastliggende zone gevoerd worden;
- slecht afgestelde of beschadigde sproeiers: deze sproeien de vloeistof in de verkeerde richting en in extreme gevallen tot in de naastliggende zone;
- afstromen van vloeistof langs stukken; deze vorm doet zich voor wanneer de behandelde stukken groot zijn in vergelijking met de lengte van de sproeizones en uitdruipzones.

#### 3.20.4. Continue lijnen voor plaat, strip of draad

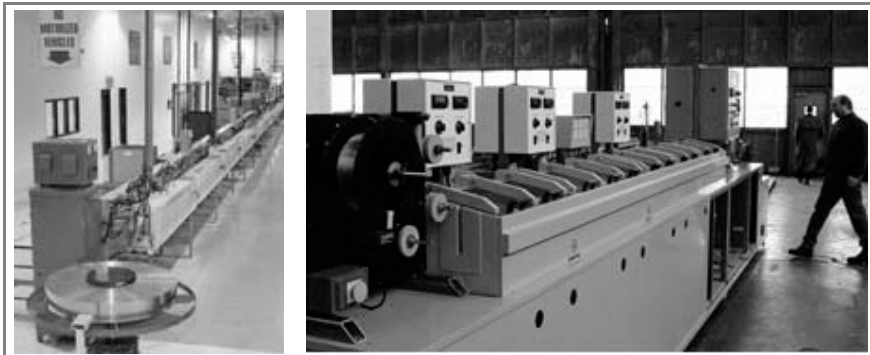
Net als bij sproeitunnels beweegt het stuk zich continu en met een snelheid die voor de hele behandelingsreeks dezelfde is, door de baden.

De plaat of draad wordt afgerold, door een specifiek toestel vlak gemaakt of gerecht, doorloopt een reeks baden en eventueel ook andere bewerkingen (b.v. thermische bewerkingen) en wordt daarna terug opgerold (zie figuur 3.19). Het einde van een rol plaat of draad wordt gewoon aan het begin van de volgende vastgelegd, zodat de lijn continu kan bedreven worden. Vaak zijn alle baden van de lijn volledig afgesloten behalve tijdens onderhoud. Dit is zeker het geval voor alle verwarmde baden en baden waaruit nevels of dampen kunnen vrijkomen.

De plaat of draad wordt hetzij ondergedompeld in de vloeistof ofwel wordt de vloeistof met sproeiers verspreid. Onderdompeling wordt gerealiseerd door de plaat of draad met passende rollen tot in de vloeistof te drukken, door centraal in het bad het vloeistofpeil enkele cm te verhogen met pompwerking, of door het gebruik van afpersrollen. In dat laatste geval kunnen langs de zijkant van de rollen lekstromen optreden; het is gebruikelijk om deze op te vangen en terug te voeren naar het procesbad.

Indien elektrolyse nodig is, wordt de stroom overgebracht door contactrollen.

De uitsleep wordt verlaagd door het gebruik van afpersrollen of door afblazen met lucht (“air-knife”). Door de eenvoudige vorm van plaat of draad zijn zeer lage waarden mogelijk, typisch < 10 ml/m<sup>2</sup>.



*Figuur 3.19: Continue lijnen voor plaat, strip, draad*

Volledigheidshalve wordt vermeld dat oppervlaktebehandeling manueel kan worden uitgevoerd. Dit gebeurt o.a. bij kleinschalige toepassingen, bij toepassingen waarbij slechts een klein deel van het oppervlak moet behandeld worden, bij retoucheringen, bij toepassingen op zeer grote stukken die niet in een sproeitunnel of dompelinstallatie kunnen behandeld worden, bij bewerkingen of herstellingen van constructies of installaties bij derden.

De voornaamste manuele technieken die ook in productiebedrijven worden toegepast zijn:

- aanbrengen van behandelingsvloeistoffen met kwast, doek, spuitbus
- reinigen of afspoelen met een met de hand bediende sproeier of hogedrukreiniger

Elektrolyse op een deel van een stuk (tamponelektrolyse) vindt hoofdzakelijk toepassingen bij herstellen van installaties bij derden.

Ook andere technieken kunnen handmatig toegepast worden op zeer grote stukken (het gehele stuk of alleen een specifieke zone):

- sproei-beitsen
- beitsen met beitspasta (lokaal, b.v. alleen op lasnaden)
- ontvetten met sproeier met waterige ontvettingsvloeistof
- enzovoort.

Deze technieken worden in de praktijk altijd gevolgd door spoelen en drogen aan de lucht; het droogproces wordt soms versneld met infraroodstralers.

### **3.21. Emissies van de sector als geheel**

Hieronder wordt een overzicht gegeven van de impact van de sector als geheel op de volgende milieudomeinen:

- water;
- lucht;
- afval.

Met de sector als geheel wordt hier bedoeld alle bedrijven die aan oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen doen. Het betreft de bedrijven met specifieke NACE-BEL codes zoals vermeld in tabel 2.2 (p. 29).

#### **3.21.1. Emissies naar water**

Voor de bespreking van de emissies naar water zijn er verschillende gegevensbronnen van de VMM, Afdeling Meetnetten en Onderzoek (VMM-AMO) beschikbaar:

- gegevens van de verschillende parameters van het bedrijfsafvalwater van de bedrijven die zelf metingen uitvoeren of waar door VMM-AMO of een andere overheid metingen zijn uitgevoerd;
- totale jaarvrachten van alle bedrijven in de MIRA subsectoren: dit is dus de som van de vrachten van bedrijven die meten en een bijschatting van de vrachten voor de bedrijven die niet meten.

De gebruikte cijfers zijn van 2004.

##### ***3.21.1.1. Resultaten van bedrijven die metingen uitvoeren***

In dit hoofdstuk worden de resultaten van de gemiddelde jaarconcentraties (2004) van het bedrijfsafvalwater van bedrijven die metingen uitvoeren, gegroepeerd volgens verschillende parameters:

- lozingsituatie;
- NACE-BEL code;
- debietsklasse.

In functie van één van bovenstaande parameters werd vervolgens nagegaan of er bepaalde trends, verbanden, etc. konden waargenomen worden m.b.t. de gemiddelde jaarconcentraties van het afvalwater van alle bedrijven die metingen uitvoeren.

Er wordt benadrukt dat het gaat om algemene trends voor de sector als geheel. Individuele bedrijven wijken hierop in grote mate af, in functie van de toegepaste productie- en zuiveringsprocessen. De hier gegeven cijfers zijn ongeschikt om uitspraken te doen over haalbare grenswaarden in het geval van individuele bedrijven.

### In functie van de lozingssituatie

In onderstaande figuren worden de karakteristieken van de gemiddelde kwaliteit van het afvalwater gegeven in functie van de lozingssituatie:

- Oppw. Direct = 41 bedrijven die het afvalwater lozen rechtstreeks in het oppervlaktewater;
- Oppw. Indirect = 27 bedrijven die het afvalwater indirect lozen in het oppervlaktewater b.v. via openbare rioleringen die (momenteel nog) niet aangesloten zijn op een (al dan niet bestaande) RWZI;
- RWZI = 105 bedrijven die het afvalwater lozen in de riool met aansluiting op een RWZI (rioolwaterzuiveringsinstallatie).

In figuur 3.20 wordt de gemiddelde jaarconcentratie (in 2004) van CZV, BZV en ZS gegeven van de groep bedrijven die respectievelijk lozen op oppervlaktewater (direct en indirect) en de RWZI. Hierbij werden de BZV- en CZV-resultaten van 1 bedrijf (indirect lozend op oppervlaktewater) niet weerhouden, omdat het duidelijk om een outlayer binnen deze klasse gaat: een bedrijf dat de resultaten van de hele klasse volledig scheeftrekt.

Uit figuur 3.20 blijkt dat er gemiddelde jaarconcentratie voor CZV, BZV en ZS hoger ligt voor de groep bedrijven die lozen op de RWZI. Vooral voor CZV kan dit zeer uitgesproken aangehouden worden. Ook voor bedrijven die indirect lozen op oppervlaktewater blijken de gemiddelde jaarconcentraties hoger te liggen dan voor bedrijven die rechtstreeks op oppervlaktewater lozen.

Wanneer de gemiddelde jaarconcentratie van de groep bedrijven die direct lozen op oppervlaktewater voor de verschillende parameters vergeleken worden met de door VMM aanbevolen (dus wettelijk niet verplichte) grenswaarden voor lozing van bedrijfsafvalwater op oppervlaktewater, nl. 25 mg BZV/l, 125 mg CZV/l en 60 mg ZS/l<sup>18</sup>, dan blijkt dat deze hieraan grotendeels voldoen. Enkel voor BZV ligt de gemiddelde jaarconcentratie iets hoger, nl. 27,3 mg/l.

In figuur 3.21 wordt de gemiddelde jaarconcentratie (in 2004) van de nutriënten stikstof (N) en fosfor (P) gegeven van de groep bedrijven die respectievelijk lozen op oppervlaktewater (direct en indirect) en de RWZI. Voor fosfor wordt dezelfde trend waargenomen in functie van de lozingssituatie als voor CZV, BZV en ZS. Voor stikstof blijkt dat gemiddelde jaarconcentratie van het afvalwater van bedrijven die rechtstreeks lozen op oppervlaktewater ongeveer gelijk te zijn als deze van de bedrijven die lozen op de RWZI. Deze 2 groepen van bedrijven lozen bovendien afvalwater met een beduidend hoger N-gehalte dan bedrijven die indirect lozen op oppervlaktewater.

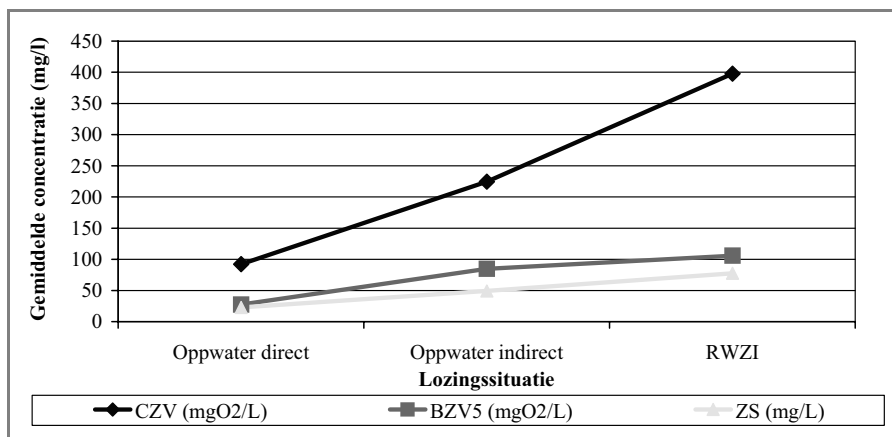
Wanneer de gemiddelde jaarconcentratie van de groep bedrijven die direct lozen op oppervlaktewater voor de verschillende parameters vergeleken worden met de door VMM aanbevolen (dus wettelijk niet verplichte) grenswaarden voor lozing van bedrijfsafvalwater op oppervlaktewater, nl. 2 mg P/l en 15 mg N/l<sup>18</sup>, dan blijkt dat enkel voor fosfor aan deze eis voldaan wordt.

In figuur 3.22 wordt de gemiddelde jaarconcentratie (in 2004) van de metalen Cr, Cu, Ni, Zn gegeven van de groep bedrijven die respectievelijk lozen op oppervlaktewater (direct en indirect) en de RWZI. Aangezien Hg, Pb, Cd slechts in het afvalwater van een beperkt aantal bedrij-

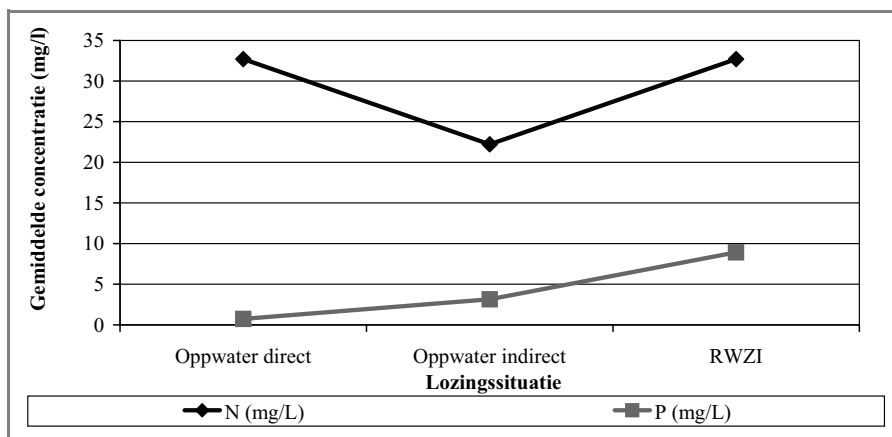
<sup>18</sup> Deze zijn gebaseerd op de emissiegrenswaarden voor RWZI's zoals vermeld in de Omzendbrief van 31/7/1996 m.b.t. de vaststelling van de Code van Goede Praktijk voor de aanleg van openbare riolen en individuele voorbehandelingsinstallaties (gepubliceerd in het Belgisch Staatsblad van 10/09/1996).

ven voorkomen, worden deze resultaten niet weergegeven. Dit zou immers een vertekend beeld van de gemiddelde waarde opleveren.

Voor Cr, Cu en Zn wordt dezelfde trend waargenomen in functie van de lozingsituatie als voor CZV, BZV, ZS en P. Enkel voor Ni blijken de gemiddelde jaarconcentraties vrij gelijkaardig te zijn in de verschillende lozings situaties.

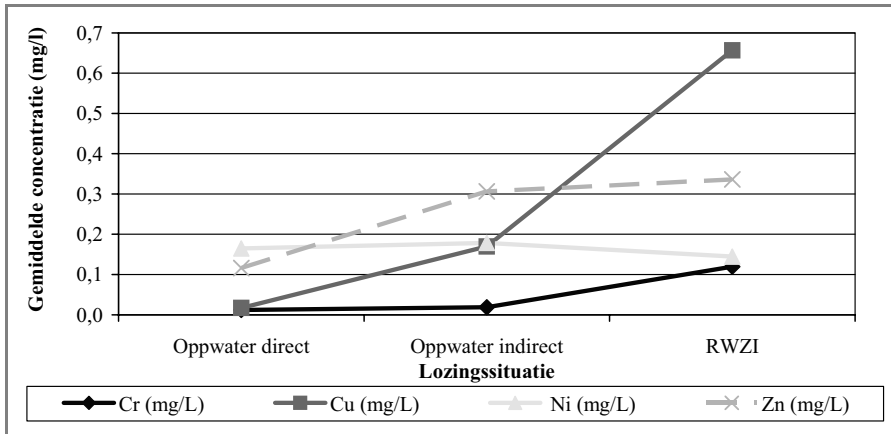


**Figuur 3.20:** Sectorgemiddelde CZV, BZV, ZS in bedrijfsafvalwater i.f.v. lozingsituatie



**Figuur 3.21:** Sectorgemiddelde N, P in bedrijfsafvalwater i.f.v. lozingsituatie





**Figuur 3.22:** Sectorgemiddelde Cr, Cu, Ni, Zn in bedrijfsafvalwater i.f.v. lozingsituatie

De trend dat bij lozing op riolering de concentratie aan metalen gemiddeld hoger ligt dan bij lozing op oppervlaktewater lijkt plausibel; er zijn meerdere technische verklaringen hiervoor:

- Een deel van de metalen zijn aanwezig als zwevende stoffen. De grenswaarde voor zwevende stoffen op oppervlaktewater is veel lager dan voor rioolozers (en dat argument gaat inderdaad minder op voor Ni dan voor de andere metalen)
- Bij lozing op oppervlaktewater is er zeer weinig druk vanuit de vergunningverlener om het afvalwaterdebiet te beperken; bij bedrijven die lozen op RWZI juist wel
- Er is een heel duidelijke correlatie tussen: hoe hoger het debiet, hoe lager de concentraties en omgekeerd (zie verder: resultaten in functie van debietsklasse). Bedrijven met hoge debieten zijn dan weer eerder oppervlaktewaterlozers en bedrijven met lage debieten eerder rioolozers.

Voor de trend dat er gemiddeld een hoge N-concentratie is bij bedrijven die lozen op oppervlaktewater is er dan weer geen verklaring. Het gaat niet om één of twee outliers die het gemiddelde scheefrekken, maar er is wel degelijk sprake van een groep bedrijven met relatief hoog N-gehalte die lozen op oppervlaktewater. Voor deze trend zijn geen plausible verklaringen te vinden.

Verder is ook onderzocht in welke mate voldaan wordt aan de beoordelingscriteria van de omzendbrief van 23/09/2005 en de criteria van het uitvoeringsbesluit B.VI.R. 21/10/2005.

- Van de 105 bedrijven die aangesloten zijn op RWZI voldoen er 100 aan de beleidscriteria CZV/BZV < 4 of  $Q < 200 \text{ m}^3/\text{d}$  of ( $Q > 200 \text{ m}^3/\text{d}$  en  $BZV > 100$ ).  
Voor de 5 overige ging het steeds om een zuivere hydraulische belasting (hoog debiet en  $BZV < 25 \text{ mg/l}$ ).  
Indien verder ook nog de beleidscriteria voor BVZ/N en BZV/P bijkomend beschouwd worden, dan blijven de conclusies grotendeels gelijk op 2 bedrijven na ( $N1 > 600$  en  $BZV/N < 4$ )
- Van de 41 bedrijven die lozen op oppervlaktewater voldoen er 34 aan de criteria  $BZV < 25$  en  $CZV < 125$ . In 5 gevallen gaat het om afvalwater met een zeer gunstige BZV / CZV verhouding en een eerder laag debiet, zodat biologische zuivering van het afvalwater of een geschikte deelstroom hetzij in een eigen installatie, hetzij in een RWZI, zeker haalbaar is. In de 2 overige gevallen gaat het om water met een eerder ongunstige BZV/CZV verhouding en is een conclusie niet onmiddellijk duidelijk.

Indien verder nog getoetst wordt aan de criteria  $N < 15 \text{ mg/l}$  en  $P < 2 \text{ mg/l}$  dan blijken 22 bedrijven van deze deelgroep te voldoen aan deze criteria. Veruit de voornaamste reden is een hoog N gehalte. Er is nauwelijks overlap tussen de groep met een hoge N-concentratie en een hoge BZV- of CZV-concentratie.

- De bedrijven die indirect lozen op oppervlaktewater is de toetsing aan beide groepen criteria gedaan. Het gaat immers om bedrijven die lozen op een riolering die op het moment van de meting is aangesloten op oppervlaktewater, maar die op termijn kan aangesloten worden op RWZI.

Van de 27 bedrijven die indirect lozen op oppervlaktewater voldoen er 26 aan de genoemde beleidscriteria voor Q, CZV en BZV voor lozing op RWZI. De ene uitzondering betreft opnieuw een bedrijf met een hoge debiet en een zeer lage BZV-concentratie. Bij uitbreiding met N en P zijn de conclusies identiek.

Van de 27 bedrijven die indirect lozen op oppervlaktewater voldoen er 19 aan de genoemde criteria voor lozing op oppervlaktewater. Van de 8 overige blijft voor 7 bedrijven uit de gunstige BZV/CZV verhouding dat biologische zuivering van het afvalwater of van een geschikte deelstroom zeker haalbaar is. In 1 geval gaat het om water met een eerder ongunstige BZV/CZV verhouding en is een conclusie niet onmiddellijk duidelijk.

De overlap tussen beide groepen (m.a.w. de bedrijven die voldoen aan beide sets criteria) is te wijten aan de bedrijven met een laag debiet én een lage concentratie.

De algemene conclusie is dus:

- ca. 90% van de bedrijven voldoet aan de criteria voor Q, BZV en CZV van het uitvoeringsbesluit.

De uitzonderingen zijn in hoofdzaak te wijten aan:

- hoge debieten met lage concentraties aangesloten op RWZI
- bedrijven waarvoor biologische zuivering (intern of in RWZI) haalbaar is
- Indien verder ook de beleidscriteria voor N en P beschouwd worden, dan blijkt ook daarnaast een aantal bedrijven met lozing op oppervlaktewater en relatief hoge N-concentratie voor te komen.

#### In functie van de NACE-BEL code

Alle bedrijven die metingen uitvoeren werden hierbij gegroepeerd volgens de NACE-BEL codes: 27 t.e.m. 29, 31 t.e.m. 35. Hieruit blijkt dat het aantal bedrijven bij de meeste NACE-BEL codes te beperkt was om statistisch verantwoorde resultaten van de gemiddelde jaarconcentraties van het bedrijfsafvalwater weer te geven.

Dit is grotendeels te wijten aan het feit dat VMM-AMO de bedrijven een NACE-BEL code toewijst op basis van de processen die afvalwater veroorzaken, en niet o.b.v. de socio-economische indeling (nl. aangeboden dienst of het geproduceerde eindproduct). Hierdoor krijgen de meeste bedrijven dus NACE-BEL code 28 toegewezen.

#### In functie van de debietsklasse

Uit een studie uitgevoerd in opdracht van VMM Heffingen (Ecolas, 2003) is gebleken dat er voor de vuilvracht als geheel (uitgedrukt als vervuilingseenheden – ve) enkel een duidelijk statistisch verband bestaat tussen het aantal  $\text{ve/m}^3$  en het debiet, en zo goed als geen verband tussen de globale vervuiling van het afvalwater als  $\text{ve/m}^3$  en de sector of de lozings situatie. Het vastgestelde verband was: hoe lager het debiet van het bedrijfsafvalwater van een bedrijf, hoe hoger de concentratie van de verschillende relevante parameters.

Dit verband werd opnieuw onderzocht, nu niet voor het aantal vervuilingseenheden versus het jaardebiet, maar voor verschillende afzonderlijke parameters en met de bedrijfsafvalwaterkarakteristieken van 2004 van de bedrijven waarvoor metingen beschikbaar zijn. De debietsklassen zijn benaderend ingesteld op de 25-, 50-, 75- en 90-percentiel van de jaardebieten van alle bedrijven die metingen uitvoeren. Volgende debietsklassen werden ingevoerd, waarbij  $Q_j$  het jaardebiet voorstelt:

- (1):  $Q_j < 2.500 \text{ m}^3/\text{jaar}$ : debietsklasse met 44 bedrijven;
- (2):  $2.500 \leq Q_j < 6.000 \text{ m}^3/\text{jaar}$ : debietsklasse met 39 bedrijven;
- (3):  $6.000 \leq Q_j < 20.000 \text{ m}^3/\text{jaar}$ : debietsklasse met 43 bedrijven;
- (4):  $20.000 \leq Q_j < 100.000 \text{ m}^3/\text{jaar}$ : debietsklasse met 29 bedrijven
- (5):  $Q_j \geq 100.000 \text{ m}^3/\text{jaar}$ : debietsklasse met 18 bedrijven.

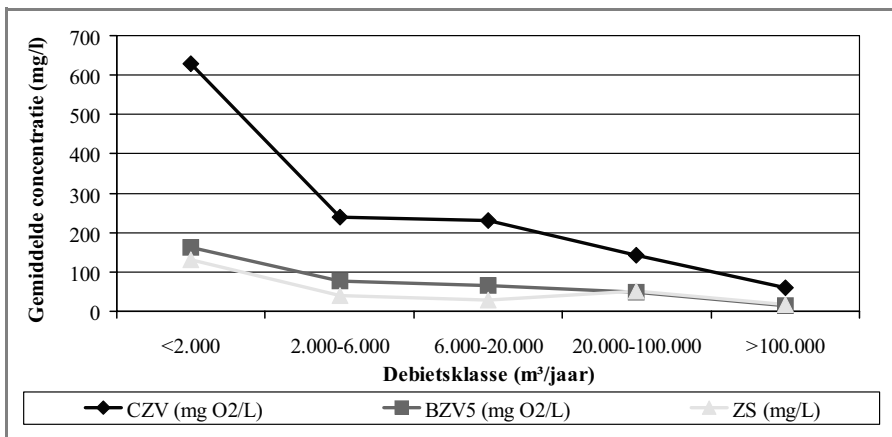
De gemiddelde jaarconcentratie (in 2004) van de groep bedrijven binnen eenzelfde debietsklasse wordt gegeven in:

- Figuur 3.23 voor CZV, BZV en ZS;
- Figuur 3.24 voor N en P;
- Figuur 3.25 voor Cr, Cu, Ni en Zn.

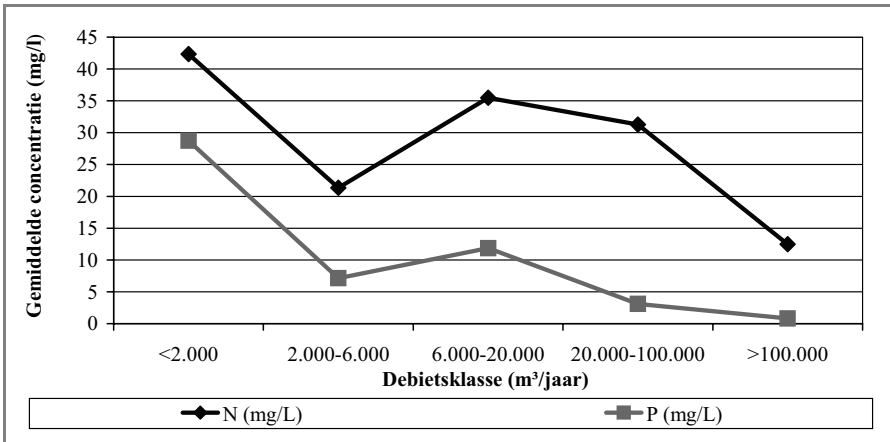
Uit deze figuren blijkt dat de waargenomen trend in de studie van de omzettingcoëfficiënten (Ecolas, 2003) grotendeels bevestigd wordt voor de meeste parameters in de recentere resultaten van het jaar 2004. Dit is vooral duidelijk te zien voor CZV, BZV (figuur 3.23), Cu, Zn (figuur 3.25), en in mindere mate ook voor de andere parameters ZS, N, P, Cr en Ni.

Algemeen kan dus gesteld worden, dat hoe hoger het debiet, hoe meer verdund (= hoe lager de jaargemiddelde concentraties) het bedrijfsafvalwater is. Of omgekeerd, hoe lager het debiet, hoe hoger de jaargemiddelde concentraties.

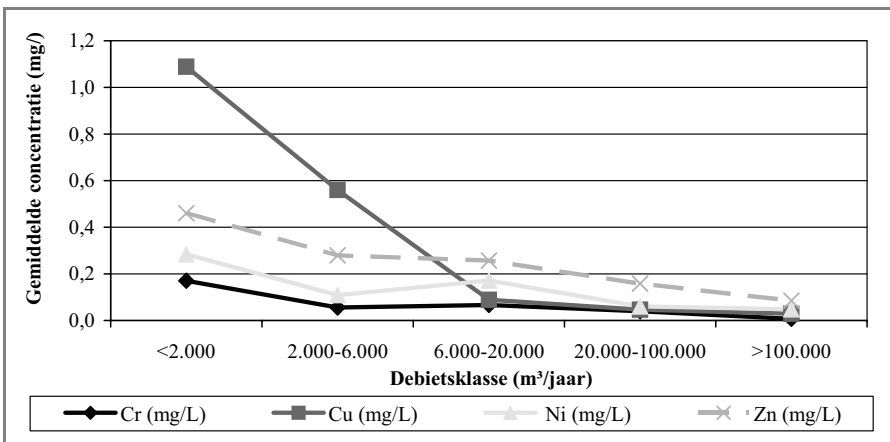
De trends zijn hier weergegeven voor de gemiddelden, maar blijken ook uit b.v. de maxima of uit bepaalde percentielen.



**Figuur 3.23:** Sectorgemiddelde CZV, BZV, ZS in bedrijfsafvalwater i.f.v. het jaardebiet



**Figuur 3.24:** Sectorgemiddelde N, P in bedrijfsafvalwater i.f.v. het jaardebiet



**Figuur 3.25:** Sectorgemiddelde Cr, Cu, Ni, Zn in bedrijfsafvalwater i.f.v. het jaardebiet

### 3.21.1.2. Resultaten van alle bedrijven

De totale jaarvrachten van de bedrijven in de verschillende MIRA subsectoren worden bepaald door:

- de jaarvrachten van bedrijven die metingen uitvoeren (zie 3.22.1.1);
- een bijschatting van de jaarvrachten voor de bedrijven die geen metingen uitvoeren. Deze bijschatting is gebaseerd op een methodiek uit een deelopdracht van de studie inzake de aanpassing van de omzettingcoëfficiënten van grootverbruikers (Ecolas, 2003). Hierbij worden de vrachten berekend o.b.v. debieten uit de heffingen van de bedrijven en een emissiefactor (gemiddelde concentratie uit de meetgegevens van de relevante MIRA subsectoren).

Hierbij zijn momenteel enkel resultaten gekend uit de periode 2000-2003. Vóór 2000 werden deze bijschattingen nog niet berekend. Voor meer recentere jaren 2004-2005 werden nog geen bijschattingen uitgevoerd, aangezien nog geen (volledige) heffingsgegevens voor debieten beschikbaar zijn.

De door de VMM-AMO beschouwde MIRA subsectoren zijn weergegeven in tabel 3.15 en kunnen gelinkt worden aan verschillende NACE-BEL codes (voor een beschrijving: zie tabel 2.2).

**Tabel 3.15:** Beschrijving van de beschouwde MIRA subsectoren en NACE-BEL codes

MIRA subsector	Beschrijving MIRA subsector	NACE-BEL codes
282	Vervaardiging van producten van metaal	28
283	vervaardiging van machines, apparaten en werktuigen	29, 31 t.e.m. 33
284	Vervaardiging transportmiddelen	34 en 35

- (1) De gegevens werden geaggregeerd aangeleverd per MIRA subsector. Dit betekent concreet voor deze voorliggende studie dat de gegevens met NACE-BEL codes 33.1, 33.3, 33.4 en 34.1 ook inbegrepen zitten in de verder vermelde resultaten. Het betreft de gegevens van een 9-tal bedrijven die dus volgens tabel 2.2 niet in de sectorafbakening van voorliggende studie thuishoren.
- (2) VMM-AMO wijst de NACE-BEL code bij een bedrijf aan o.b.v. de processen die afvalwater veroorzaken, en niet o.b.v. de gebruikelijke socio-economische indeling (nl. aangeboden dienst of het geproduceerde eindproduct).

Tabel 3.16 geeft voor de periode 2000-2003 een overzicht van:

- het aantal dossiers (ongeveer gelijk aan het aantal bedrijven) per MIRA subsector;
- de jaarvrachten per parameter per MIRA subsector;
- de totale jaarvracht (ton/jaar) van deze 3 MIRA subsectoren.

Hieruit blijkt dat MIRA subsector 283 (NACE-BEL codes 29, 31 t.e.m. 33) in 2003 het meest aantal bedrijven bevat (ca. 340). In subsector 282 zijn er een 130-tal bedrijven en in subsector 284 slechts ca. 30. Het aantal bedrijven in het totaal van deze 3 subsectoren is in 2003 ongeveer gelijkaardig aan het aantal in 2000. Het aantal bedrijven in MIRA subsector 282 is in 2003 met ca. 7% toegenomen t.o.v. 2000.

**Tabel 3.16: Overzicht van de jaarvrachten (ton/jaar) per parameter voor het totale aantal bedrijven in de 3 beschouwde MIRA subsectoren in de periode 2000-2003**

NACE-BEL codes	Emissiejaar	Aantal dossiers	Jaarvracht (ton/jaar)													
			BZV5	CZV	ZS	N	P	As	Ag	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
28	2000	122	8	26	20	2,3	2,1	0,5	1,9	0,4	30	35	0,019	99	3	55
	2001	123	8	24	14	2,4	1,6	0,4	1,8	0,1	25	28	0,016	85	2	46
	2002	121	7	25	10	2,9	1,7	0,3	1,8	0,1	22	22	0,018	77	2	43
	2003	131	9	33	10	4,2	2,3	0,1	0,3	0,2	28	20	0,015	85	2	54
	<b>2003 t.o.v. 2000</b>	9	1	7	-10	1,9	0,2	-0,4	-1,5	-0,2	-2	-16	-0,004	-14	-1	-1
	<b>2003 t.o.v. 2000</b>	<b>+7%</b>	<b>+26%</b>	<b>-49%</b>	<b>+84%</b>	<b>+12%</b>	<b>-78%</b>	<b>-82%</b>	<b>-82%</b>	<b>-54%</b>	<b>-8%</b>	<b>-45%</b>	<b>-23%</b>	<b>-14%</b>	<b>-36%</b>	<b>-1%</b>
29 + 31 +	2000	348	33	106	16	13,5	4,2	2,2	5,0	0,6	26	185	0,125	54	45	144
32 + 33	2001	328	30	102	19	13,6	4,0	2,4	4,9	0,6	22	138	0,070	82	30	135
	2002	337	29	103	21	15,5	3,8	2,8	5,3	0,5	21	99	0,063	85	19	125
	2003	343	28	106	21	15,5	4,3	1,8	10,0	0,3	13	83	0,081	86	15	116
	<b>2003 t.o.v. 2000</b>	-5	0	5	5	1,9	0,1	-0,5	5,0	-0,3	-13	-102	-0,044	32	-30	-28
	<b>2003 t.o.v. 2000</b>	<b>-1%</b>	<b>0%</b>	<b>+33%</b>	<b>+14%</b>	<b>+4%</b>	<b>-21%</b>	<b>+99%</b>	<b>+99%</b>	<b>-56%</b>	<b>-50%</b>	<b>-55%</b>	<b>-35%</b>	<b>+59%</b>	<b>-66%</b>	<b>-19%</b>
34 + 35	2000	29	19	60	17	2,9	0,6	0,03	0,7	0,4	16	5	0,004	54	7	71
	2001	26	17	52	14	2,5	0,5	0,03	0,6	0,4	8	4	0,023	40	4	69
	2002	28	13	46	13	2,3	0,4	0,02	0,3	0,1	6	3	0,022	31	3	64
	2003	28	12	42	11	2,3	0,4	0,01	0,3	0,1	4	3	0,028	22	2	52
	<b>2002 t.o.v. 2000</b>	-1	-8	-17	-6	-0,6	-0,3	-0,02	-0,4	-0,3	-12	-3	0,024	-32	-5	-19
	<b>2003 t.o.v. 2000</b>	<b>-3%</b>	<b>-41%</b>	<b>-29%</b>	<b>-37%</b>	<b>-19%</b>	<b>-41%</b>	<b>-69%</b>	<b>-60%</b>	<b>-79%</b>	<b>-74%</b>	<b>-50%</b>	<b>+587%</b>	<b>-59%</b>	<b>-66%</b>	<b>-27%</b>
<b>TOTAAL</b>	2000	499	60	192	53	19	6,9	2,8	7,6	1,4	72	225	0,15	207	56	270
	2001	477	54	179	47	19	6,2	2,8	7,2	1,1	55	170	0,11	207	36	251
	2002	486	50	174	44	21	5,9	3,1	7,3	0,7	49	124	0,10	193	24	232
	2003	502	48	181	42	22	7,0	1,9	10,7	0,5	45	105	0,12	193	20	222
	<b>2003 t.o.v. 2000</b>	<b>+1%</b>	<b>-21%</b>	<b>-6%</b>	<b>-20%</b>	<b>+18%</b>	<b>+2%</b>	<b>-33%</b>	<b>+40%</b>	<b>-62%</b>	<b>-38%</b>	<b>-53%</b>	<b>-16%</b>	<b>-7%</b>	<b>-64%</b>	<b>-18%</b>

Met betrekking tot de jaarvrachten in het totaal van de 3 MIRA subsectoren wordt het volgende waargenomen in tabel 3.16:

- een vermindering van de jaarvracht tussen 50 en 70% in 2003 t.o.v. 2000 voor Cu, Cd en Pb, die gezien het hoogste aantal bedrijven vooral gerealiseerd wordt (indien uitgedrukt in ton/jaar) door subsector 283 (NACE-BEL codes 29, 31, 32 en 33);
- een vermindering van de jaarvracht tussen 20 en 40% in 2003 t.o.v. 2000 voor ZS, BZV5, As en Cr;
- een vermindering van de jaarvracht tussen 5 en 20% in 2003 t.o.v. 2000 voor CZV, Ni, Hg en Zn;
- een verhoging van de jaarvracht in 2003 t.o.v. 2000 voor:
  - P (+ 2%) en N (+ 18%): waarbij de verhoging te wijten is aan bedrijven met NACE-BEL code 28, 29, 31 t.e.m. 33;
  - Ag (+ 40%): waarbij de verhoging uitsluitend te wijten is aan bedrijven uit MIRA subsector 283 (NACE-BEL code 29, 31 t.e.m. 33). Dit is in duidelijke tegenstelling met de andere subsectoren waarbij een significante afname voor deze parameter in dezelfde periode vastgesteld wordt.

Wanneer de 3 MIRA subsectoren elk apart beschouwd worden, dan valt op dat:

- Voor subsector 284 (= NACE-BEL codes 34 en 35) voor alle parameters (met uitzondering van Hg) een vrachtvermindering waargenomen kan worden in 2003 t.o.v. 2000. Voor Hg daarentegen wordt een vrachtverhoging met factor 6 vastgesteld in dezelfde periode. Wanneer gekeken wordt naar de Hg-vracht in 2001, dan is de vrachtverhoging in 2003 eerder beperkt te noemen.
- Voor subsector 283 (= NACE-BEL codes 29, 31 t.e.m. 33) bij 5 van de 14 parameters een vrachtverhoging (2003 t.o.v. 2000) kan waargenomen worden. Het betreft de parameters N, P, Ag (zie ook voorgaande paragrafen), ZS en Ni.
- Voor subsector 282 (= NACE-BEL code 28) er bij 4 van de 14 parameters een vrachtverhoging (2003 t.o.v. 2000) plaatsvindt. Het betreft de parameters BZV, CZV, N en P.

### 3.21.1.3. *Andere parameters*

VMM-AMO bepaalde in 2004 bij 39 bedrijven in de sector op een aantal schepstalen een groot aantal parameters.

VMM-AMO wijst bijna al deze bedrijven toe aan sector 28.5 (oppervlaktebehandeling); zoals eerder al gezegd is dit een eigen indeling van VMM-AMO gebaseerd op de aard van de afvalwaterveroorzakende processen en niet een indeling op basis van de klassieke indeling van bedrijven in sectoren zoals aangehouden in hoofdstuk 2. Er zijn ook slechts 2 bedrijven die indirect lozen op oppervlaktewater; onderzoek van de trends per sector of per lozings situatie zoals hierboven gebeurde, is dus niet mogelijk

Uit de beschikbare gegevens (jaargemiddelde concentratie, jaardebiet, lozings situatie) blijkt het volgende:

- ook voor deze parameters geldt in grote mate dat bedrijven die lozen op RWZI geconcentreerder afvalwater lozen dan bedrijven die lozen op oppervlaktewater, en geldt eveneens grotendeels de trend dat hoe lager het debiet, hoe geconcentreerder het afvalwater;
- veel micropolluenten komen slechts bij enkele bedrijven voor;
- micropolluenten die – in vergelijking met lozingsvoorwaarden of kwaliteitsdoelstellingen – in relevante concentraties worden vastgesteld, zijn:
  - de metalen Al, Sn, Mo

- de zouten fluoride, chloride en boorzouten (sulfaat wordt door VMM-AMO niet opgevolgd)
  - aromaten, en dan vooral toluen, ethylbenzeen en xylenen (oplosmiddelen, vnl. in lak)
  - organochloorverbindingen: haloformen (is een bijproduct van het gebruik van chloor of javel o.a. in het leidingwater, gebruik in b.v. koeltorens of bij cyanide-oxidatie) en in mindere mate ook trichloorethyleen en dichloormethaan
- volledigheidshalve wordt vermeld dat nauwelijks of geen metingen beschikbaar zijn voor Cr(VI) en cyanide die nochtans relevant zijn voor deze sector. Er zijn ook geen metingen beschikbaar voor PAK, pesticiden en gechloreerde fenolen maar deze zijn niet relevant voor deze sector.

### 3.21.2. Emissies naar lucht

Er werd navraag gedaan bij de databank van de Emissie-inventaris van de Vlaamse Regio (EIVR) naar de emissies en kwaliteit van lucht in de sector als geheel. Het aantal beschikbare bedrijven was echter te beperkt om een goed beeld te kunnen schetsen van de milieu-impact naar lucht toe van de sector als geheel.

Bij deze beperkte groep bedrijven zijn de gerapporteerde emissies dan quasi uitsluitend rookgasemissies en emissies van oplosmiddelen geassocieerd met lakken. Er worden quasi geen cijfers gerapporteerd over de emissies die direct in verband staan met de in deze BBT besproken processen.

Voor meer informatie m.b.t. emissies door het reinigen met solventen wordt verwezen naar hoofdstuk 3.4.2.3.

### 3.21.3. Afvalstoffen

Er werden door OVAM cijfergegevens verstrekt voor de totale sector m.b.t.:

- afvalstoffenproductie per afvalcategorie (> 1000 ton), zie tabel 3.17;
- afvalstofhoeveelheden voor de verschillende verwerkingswijzen, zie tabel 3.18.

Deze cijfers hebben betrekking op het jaar 2003. Hierbij wordt geen onderscheid gemaakt naar de verschillende NACE-codes, zoals vermeld in tabel 2.2 (p. 29).

In deze 2 tabellen, wordt niet alleen het totaal per afvalcategorie of per verwerkingswijze gegeven, maar ook de onder- en bovengrens in een 95% betrouwbaarheidsinterval (BI).

Daarnaast wordt ook een kwalitatieve quotering gegeven voor de kwaliteit van de cijfers gaande van matig (M) over goed (G) tot zeer goed (ZG).

Tenslotte wordt in tabel 3.17 de relevantie van de afvalcategorie t.o.v. de hiervoor besproken processen gegeven, gaande van 0 (niet relevant), over + en ++, tot +++ (zeer relevant).

Deze cijfers slaan op de productie aan afvalstoffen van de bedrijven in de sectoren waarin oppervlaktebehandeling wordt toegepast en omvatten dus ook de afvalproductie van de andere afdelingen dan oppervlaktebehandeling bij geïntegreerde bedrijven en verder ook de afvalproductie van bedrijven in de sector die geen oppervlaktebehandeling toepassen of deze uitbesteden.

Afvalstoffencategoriën in deze tabellen die grotendeels aan oppervlaktebehandeling kunnen worden toegewezen zijn: slibs van industriële waterzuivering, zuren en basen, zouten.



Tabel 3.17: Afvalstoffenproductie per afvalcategorie voor de totale sector (in 2003)

Afvalcategorie (> 1000 ton)	afvalhoeveelheid (ton)	ondergrens 95% BI	bovengrens 95% BI	kwaliteitsfactor	Relevantie voor besproken processen
ferrometaalafval en -schroot	298.995	213.281	384.710	ZG	+
metallurgische slakken	129.946	76.474	294.105	M	0
gemengd en ongedifferentieerd afval	73.388	63.312	83.464	ZG	++
papier- en kartonafval	41.898	32.201	51.595	ZG	++
non-ferrometaalafval en -schroot	36.013	14.328	64.208	ZG	+
slib van industriële waterzuivering	32.559	9.488	66.668	G	+++
zuren, basen	31.541	15.511	47.572	G	+++
bouw- en sloopafval	23.914	12.514	35.313	ZG	++
oliestib en slib van olie/water emulsies	20.679	10.854	31.559	ZG	+
houtafval	19.676	15.954	23.398	G	++
divers mineraal afval	16.792	2.369	33.495	G	++
zeepafvalstoffen	13.087	3.333	27.601	M	+
andere chemische afvalstoffen	12.957	3.431	28.766	M	+++
afgewerkte oplosmiddelen	11.495	2.303	26.139	ZG	+
verpakkingen	7.805	5.812	9.798	ZG	+
Gevaarlijke afvalstoffen niet-gespecificeerd	7.731	1.095	20.069	ZG	++
kunststofafval	7.233	5.694	8.772	ZG	++
afval van verf, lak, inkt, lijm	7.001	1.824	12.178	M	0
inhoud van septic tanks	5.490	2.583	9.650	M	++
slib van de reiniging van drink- en proceswater	4.294	1.996	6.781	M	+
zouten	4.114	2.504	6.389	G	+++
afgewerkte olie	2.696	1.989	3.402	G	++
afgewerkte filtratie en absorptiematerialen	2.428	968	3.887	ZG	++

Afvalcategorie (> 1000 ton)	afvalhoeveelheid (ton)	ondergrens 95% BI	bovengrens 95% BI	kwaliteitsfactor	Relevantie voor besproken processen
metaalhoudende slibs afkomstig van ferro en non-ferrometallurgie	2.178	1.071	4.239	M	+++
Afval van elektrische centrales	1.791	162	4.158	M	0
rubberbanden	1.579	88	4.457	M	++
glasafval	1.361	858	2.101	G	++
verontreinigde grond	1.181	794	1.801	G	++
afgedankte elektrische en elektronische apparaten en grote huishoudelijke apparaten	1.154	849	1.562	G	++
Afgedankte batterijen	1.000	792	1.619	ZG	++
Overige	6.259	-	-	-	
TOTAAL ganse sector	828.235	573.086	1.083.384	ZG	

*Tabel 3.18: Afvalstofhoeveelheden voor de verschillende verwerkingswijzen voor de totale sector (in 2003)*

Verwerkingswijze	afvalhoeveelheid (ton)	ondergrens 95% BI	bovengrens 95% BI	kwaliteitsfactor
conditioneren	536.423	394.190	678.656	ZG
recycleren	107.732	63.883	151.580	ZG
gebruik als secundaire grondstof	128.970	76.503	293.116	S
storten	16.868	9.942	23.793	ZG
tijdelijke opslag binnen het bedrijf	18.998	1.656	41.188	ZG
verbranden	19.245	6.658	31.832	ZG
TOTAAL ganse sector	828.235	573.086	1.083.384	ZG

## **Hoofdstuk 4**                      **BESCHIKBARE MILIEUVRIENDELIJKE TECHNIEKEN**

### **4.1.        Algemene technieken**

Volgende algemene technieken zijn niet gekoppeld aan een welbepaald deelproces maar kunnen toegepast worden op zowat alle processtappen en ondersteunende stappen:

#### **4.1.1.        Leidingen zo aanleggen dat risico op bodemverontreiniging vermeden wordt**

Combinatie van:

- leidingen voor ongezuiverde afvalwaters, chemicaliën, ... niet ondergronds aanleggen maar bovengronds, buis-in-buis, etc.;
- passende materiaalkeuze b.v. kunststof of met kunststof bekleed staal i.p.v. onbeschermd beton of onbeschermd staal;
- vermijden van doorboringen van inkuipingen ofwel indien dit niet mogelijk is lekdichte afwerking van de doorboringen.

Open gootjes, afvoer via de inkuiping of de vloer, ondergrondse leidingen ... zijn te vermijden. Vroeg of laat ontstaat er toch een barst of lek, maar omdat dit zeer moeilijk te detecteren is ontstaat hiermee vroeg of laat bodemverontreiniging.

Voor bestaande bedrijven kan een ombouw complex en technisch en financieel moeilijk haalbaar zijn.

#### **4.1.2.        Passende materiaalkeuze en uitvoeringsvorm voor inkuipingen en leidingen**

Inkuipingen en afvoerleidingen in klassieke bouwmaterialen zoals beton en staal, worden door gebruikte chemicaliën of vloeistoffen (b.v. zuren, spoelwaters en baden met lage pH of hoog zoutgehalte, stromen afkomstig van hulptoestellen b.v. gaswassers, ionenwisselaars, ...) snel aangetast.

Aangetaste inkuipingen en leidingen kunnen:

- vervangen worden door nieuwe uitvoeringen in een geschikt materiaal;
- vervangen worden door een dubbelwandige tank respectievelijk bovengrondse leidingen;
- inkuipingen kunnen na herstelling gecoat worden met een zuur- of alkalibestendig materiaal; buizen kunnen bekleed worden met een kunststof binnenbuis.

Hetzelfde geldt voor nog niet aangetaste inkuipingen en leidingen waarvoor een beduidend risico op aantasting bestaat, b.v. omwille van een verschuiving in de toegepaste chemicaliën en vloeistoffen.

Bij nieuwbouw kunnen deze uitvoeringsvormen van bij aanvang voorzien worden.

#### 4.1.3. Vermijden van onnodige emissies naar lucht bij mengen van procesbaden

- Bij baden die vluchtige verbindingen bevatten, de baden niet mengen met stoom- of persluchtinjectie maar door roeren, rondpompen enz.
- vermijden dat door hevig mengen nevels ontstaan, druppels rondspatten, enz.

#### 4.1.4. Regelmatig opvolgen van de baden

Een regelmatige opvolging van de proces- en spoelbaden is nodig vanuit economisch, kwaliteits- en milieuoogpunt:

- indien te weinig wordt opgevolgd is het risico groot dat procesbaden buiten de specificaties liggen en de uitgevoerde oppervlaktebehandeling niet voldoet qua kwaliteit;
- herwerken als gevolg van onvoldoende kwaliteit, te hoge verbruiken op het moment dat de concentraties in procesbaden veel te hoog liggen of debieten te hoog afgesteld staan, hogere waterzuiveringskosten indien baden door onvoldoende opvolging vervroegd verworpen moeten worden, ... zijn financieel niet interessant;
- deze effecten leiden eveneens tot een hogere milieubelasting.

De wijze van opvolgen, de op te volgen parameters, de toepasbare meettechnieken, ... variëren van toepassing tot toepassing. Er is een goede balans nodig tussen frequentie en intensiteit van opvolging en hiertoe gemaakte investeringen enerzijds en milieubaten door kleinere verbruiken en verliezen anderzijds. Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 1.

#### 4.1.5. Standtijdverhoging door regelmatig of continu slibs te verwijderen

In veel procesbaden ontstaan ongewenste zwevende stoffen of slib; het ligt voor de hand om deze uit het bad te verwijderen eerder dan het bad om die reden te verwerpen. Dit kan continu door rondpompen over filter, centrifuge, etc. of discontinu b.v. door het slib te laten bezinken, de badvloeistof in een container op te vangen; het bad te reinigen en de badvloeistof opnieuw in te zetten.

#### 4.1.6. Door vloeistofbeweging de werking van het bad versterken

Oppervlaktebehandeling is in de praktijk een oppervlaktereactie tussen het metaaloppervlak en moleculen in oplossing. Het is dus van belang dat de vloeistof in onmiddellijk contact met het oppervlak voortdurend ververst wordt om de gewenste moleculen aan te voeren en om reactieproducten of verwijderd vuil van bij het oppervlak weg te voeren.

Vloeistofbeweging zorgt voor kortere verwerkingstijden en/of laat toe om met lagere concentraties of lagere werkingstemperaturen hetzelfde resultaat te bereiken.

De vloeistofbeweging kan gerealiseerd worden door:

- rondpompen van de vloeistof;
- roeren;
- perslucht of stoom doorblazen;
- het stuk zelf trillen of bewegen doorheen de vloeistof;
- ultrasone trillingen;
- enzovoort.

#### 4.1.7. Aangepast ontwerp van afzuiging

Sommige processen geven aanleiding tot dampen, nevels, aerosolen of stof. Om te vermijden dat deze terechtkomen in de omgeving van het procesbad, is een aangepaste afzuiging nodig.

Een aangepaste afzuiging voorziet in:

- voldoende afzuiging zodat vermeden wordt dat in de lucht omheen de toepassing stoffen voorkomen in te hoge concentraties
- door omkasting, deksels, een aangepast ontwerp en in een aantal gevallen een aangepaste sturing van de afzuiging om te vermijden dat teveel debiet wordt afgezogen. Een te hoog debiet leidt tot een hoger energieverbruik (ventilator, gebouwenverwarming)

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 2.

#### 4.1.8. Spoelen, verwarming, waterzuivering, vermijden uitsleep

Algemene maatregelen rond spoelen, verwarming, waterzuivering en vermijden van uitsleep zijn verder in dit hoofdstuk gegroepeerd (zie 4.16 t.e.m. 4.18 en 4.20).

#### 4.1.9. “Clean shop floor”

Een nette, functionele en goed ingerichte werkomgeving leidt tot betere kwaliteit en tot betere milieuprestaties. Dit is uiteraard geen algemene regel, maar een praktische vuistregel die door ervaring van milieu- en kwaliteitsauditors en door managers en consultants uit de sector bevestigd wordt<sup>19</sup>.

Specifiek voor oppervlaktebehandeling, omvat dit:

##### Droge werkvloer

Zeker bij nieuwe productielijnen zou het een minimale doelstelling moeten zijn om elke vorm van spatten en lekken op de vloer te vermijden. Dit wordt gerealiseerd met een combinatie van:

- lijnopstellingen vermijden waarbij natte stukken over gangpaden e.d. moeten bewogen worden; bij U-vormige lijnen een afdruipplaat plaatsen;
- tussen alle baden afdruipplaten voorzien;
- inkuipingen;
- leidingen bovengronds of buis-in-buis; volledig vermijden van afvloeit over de vloer; vermijden van open goten.

Indien er dan toch een plas verschijnt, dan is er een grote kans dat dit wijst op een lek of dergelijke en dan wordt dit ook hersteld. Bij lijnen waarbij altijd plassen aanwezig zijn, is de kans reëel dat een lek onopgemerkt maandenlang blijft bestaan, met alle kosten in termen van chemicaliënverlies en afvalwaterbehandeling vandien.

##### Veel licht

Onvoldoende licht leidt vroeg of laat tot onvoldoende kwaliteit en tot herwerken. De kosten van herwerken (en zelfs de kosten van de energie die de baden verbruiken tijdens dit herwerken)

<sup>19</sup> Het begrip “clean shop floor” komt oorspronkelijk uit de Japanse aanpak van kwaliteitsdenken en slaat op een algemene visie op inrichting, onderhoud en attitude die als essentieel voor goede prestaties op vlak van kwaliteit in de meest brede zin van het woord wordt aanzien.

wegen niet op tegen de kosten van performante verlichting. Verouderde verlichting vervangen door moderne performante verlichting (relighting) is in veel gevallen ook financieel aantrekkelijk.

### Net en ordelijk

Lijnen zijn bij voorkeur toegankelijk langs alle zijden zodat onderhoud en opruimen vlot kunnen gebeuren. Hulpstukken en materialen hebben een vaste plaats. Verwijder alles wat niet gebruikt wordt voor het werk op de productielijn. De materiaalkeuze, afzuiging en onderhoud zijn zodanig dat apparatuur en gebouw niet noemenswaardig aangetast worden door corrosie.

### Functionele heldere kleuren

Baden, leidingen, elektrisch hulpmateriaal, ... worden in een systematische en heldere kleur geschilderd. Leidingen voor perslucht, aardgas, deminwater, leidingwater, zure stromen, alkalische stromen, ... hebben allemaal een verschillende kleur. Baden en tanks met gevaarlijke vloeistoffen worden voorzien van het passende symbool en opschrift. Dit verhoogt de duidelijkheid, vergemakkelijkt onderhoud en verhindert pijnlijke vergissingen door b.v. externe onderhoudsploegen. (Zie ook <http://www.finishing.com/Library/2000.html>)

## **4.2. Reinigen in waterig milieu**

### **4.2.1. Good housekeeping: verminderen van de reinigingsbehoefte**

Een aantal technieken laten toe om de hoeveelheid vuil op te ontvetten stukken te beperken:

- gebruik van vluchtige hulpstoffen in de voorafgaande bewerkingen;
- toepassen van minimale hoeveelheid koelolie;
- boren koelen met perslucht in plaats van met koelemulsie;
- uitdruppen en/of centrifugeren (uitslingeren van olie, vetten) van de werkstukken;
- vóórreiniging van de werkstukken vlak voor de eigenlijke productie;
- beperken van de opslagperiodes;
- smering met kunststoffilm bij plooiën, persen, diepduwen e.d.

Andere good housekeeping technieken om de reinigingsbehoefte te verminderen zijn:

- vermijden van te verwijderen verontreiniging die het gevolg is van handling en opslag (gebruik handschoenen indien vingerafdrukken ongewenst, vermijden van te lange opslagperiode waardoor beschermende oliefilm nodig is of waardoor oxidatie optreedt, ...);
- niet het hele stuk reinigen;
- minder intens reinigen;
- etc.

Dit is evenwel een maatregel met beperkte mogelijkheden. Deze maatregel zal zo goed als nooit een (waterige) ontvettingsstap overbodig maken. De maatregel kan wel bijdragen tot het verhogen van de standtijd.

#### 4.2.2. Standtijdverlenging

Een waterig ontvettingsbad rijkt aan met olie en vergelijkbaar organisch materiaal enerzijds en met vuildeeltjes, bramen, ... anderzijds. Door deze continu te verwijderen kan de standtijd van het bad verhoogd worden.

Als mogelijkheden om tot een standtijdverlenging van de reinigingsvloeistof te komen dienen zich volgende technieken aan:

- Enkel **mechanisch afscheiden van deeltjes** in een papierfilter of kaarsenfilter.
- **Fysisch afscheiden** van de olie in combinatie met **zwak emulgerende detergenten** (demulgerende systemen). Mogelijke fysische afscheidingstechnieken zijn:
  - *Olieskimmer*: in een rustige zone van het ontvettingsbad wordt de olie afgescheiden met een olieskimmer. Deze bestaat b.v. uit een eindeloze band waaraan de oliefilm zich hecht en die dan buiten het bad van deze band wordt afgeveegd.
  - *Olie-afscheider*: emulsie-druppeltjes worden aan het oppervlak van kunststof-platen of -ringen aaneengeklonterd tot zwaardere druppels (coalescentie) die dan in een apart compartiment zich afscheiden als een gemakkelijk te verwijderen drijfslag. Zie technische fiche 3.
  - De olieaf scheiding kan eventueel ook verbeterd worden door toevoegen van een kleine *DAF- eenheid* (Dissolved Air Flotation- eenheid). In een DAF- eenheid wordt de lucht onder druk opgelost in het water, bij ontspanning van het met lucht verzadigde water in de flotatie- unit, worden kleine belletjes gevormd die voor het floterende effect zorgen, en zodoende olie kunnen afscheiden.
  - In plaats daarvan kan de olieaf scheiding gebeuren door *centrifugeren*, evt. ook door een drie fazecentrifuge waarbij niet alleen de lichtere oliefractie wordt verwijderd maar tegelijkertijd ook de zwaardere vuilvracht bestaande uit metaalpartikels. Zie technische fiche 4.
- **Breken van de emulsie** door *elektroflotatie*. Tussen inerte anoden (b.v. uit titanium) wordt een spanning van enkele tientallen V aangelegd waardoor de olie- emulsie zeer snel breekt. Hierbij ontstaan kleine waterstof- en zuurstofbellen die de olie naar boven drijven; de drijf- laag wordt verwijderd. Zie technische fiche 5.
- **Membraanfiltratie**: *Micro- of Ultrafiltratie* (MF of UF): Door speciale membranen (> 100 nm bij de microfiltratie, 10-100 nm bij de ultrafiltratie) kunnen de emulsiedeeltjes uit de reinigingsvloeistof verwijderd worden. Bij gebruik van ultrafiltratie worden door- gaans ook de tensiden uit het ontvettingsbad verwijderd; om de efficiëntie op peil te houden moeten deze extra toegevoegd worden. Zie technische fiche 6.

De milieuwinst bij dergelijke maatregelen is het beperken van de hoeveelheid afvalvloeistof en in sommige gevallen ook het werken met lagere concentraties in de waterige reiniger waardoor er minder contaminatie is van de nageschakelde spoelstap.

Elk van de vermelde technieken heeft zijn eigen toepassingsgebied. Olieaf scheiding met een fysische techniek (skimmer, afscheider, DAF, centrifuge) kunnen alleen bij een ontvettingsbad met demulgerende werking. Indien daarentegen de afgescheiden olie en vet e.d. als een emulsie wordt opgenomen in het ontvettingsbad, zijn aangepaste technieken (vnl. membraanfiltratie en evt. elektroflotatie) aangewezen.

Verder speelt ook de beschikbare plaats een rol.

Tenslotte heeft het geen zin om de techniek in te zetten voor baden die omwille van preventieve maatregelen (zie 4.2.1) al een voldoende standtijd (meerdere maanden) hebben.

Een speciale uitvoeringsvorm is het zogenaamde “biologisch ontvetten” deze waarbij de verwijderde oliën en vetten continu door *biologische of enzymatische afbraak* uit het ontvettingsbad gehaald worden. Deze toepassing beperkt zich vnl. tot zwak alkalische ontvettingsbaden.

Deze oplossing wordt in de praktijk gerealiseerd door:

- Aankoop van een aangepaste reiniger; deze bevat niet alleen detergenten om het vuil en de olie van het oppervlak te verwijderen en een buffer voor de pH-regeling. Deze bevat ook enzymen of micro-organismen die olie omzetten tot koolstofdioxide en water en eventueel nutriënten voor de micro-organismen.
- Continu circuleren van het ontvettingsbad over een aparte tank, waarin de reinigingsvloeistof wordt belucht.

Voor meer informatie, zie technische fiche 7.

#### 4.2.3. Twee-traps reinigen

Een specifieke variant om de nuttige levensduur van een ontvettingsbad te verlengen is om twee reinigingsbaden na elkaar te zetten. Het tweede dient als eindreiniging. Wanneer het te sterk verzadigd wordt met verontreinigingen, wordt het tweede bad geheel of gedeeltelijk verpompt naar het eerste bad. Dat bad wordt ingezet als voorreiniging.

Deze techniek laat toe om een gelijkwaardige standtijdverlenging te realiseren als één van de maatregelen genoemd onder 4.2.2.

Niet alle bedrijven die twee ontvettingsbaden in serie gebruiken, kunnen die omvormen naar een systeem in cascade. Het eerste ontvettingsbad kan bijvoorbeeld heel andere eisen hebben dan het tweede. Bij wijze van voorbeeld: een klassieke waterige ontvetting gevolgd door een elektrolytische ontvetting (waarbij het tweede b.v. een verhoogd zoutgehalte heeft om de geleidbaarheid te verbeteren en daardoor het stroomverbruik te verlagen).

De techniek is een alternatief voor de technieken beschreven in 4.2.2. De techniek is eerder van toepassing op grootschalige lijnen. Net als bij de andere technieken voor standtijdverlenging heeft het geen zin om de techniek toe te passen indien het ontvettingsbad door preventieve maatregelen al een lange standtijd heeft, b.v. enkele maanden.

#### 4.2.4. Gebruik van waterige reinigers met zwak-emulgerende of demulgerende systemen

Demulgerende of zwak-emulgerende reinigers zijn zo geformuleerd dat de aanwezige tensiden wel in staat zijn om het vuil van het stuk te halen, maar daarentegen geen stabiele emulsie vormen.

Het gebruik van zwak-emulgerende systemen is, zoals al vermeld, een vereiste om met fysische systemen relatief gemakkelijk de van het stuk afgescheiden olie en vet continu uit het bad te kunnen verwijderen.

De techniek is niet bruikbaar als de te verwijderen verontreiniging zelf niet hydrofoob is, m.a.w. niet de neiging heeft om een afzonderlijke fase te vormen. Een voorbeeld hiervan is het waterig bad voor verwijderen van niet uitgeharte foto-resist o.a. bij de productie van printplaten.



Daarnaast vergemakkelijkt dit in sommige gevallen de afvalwaterbehandeling. Toevoegen van grote hoeveelheden flocculant, membraantechnieken of andere technieken om stabiele emulsies te breken, kunnen dan immers achterwege blijven.

#### 4.2.5. Gebruik van waterige reinigers met laag fosfaat- of boraatgehalte

In heel wat gevallen is het mogelijk om een waterige reiniger met fosfaten te vervangen door een fosfaatarm of fosfaatvrij alternatief. Dit is zeker geen algemene regel. Geval per geval is deze substitutie wel of niet technisch haalbaar en heeft deze substitutie wel of niet een gunstig milieu-effect.

- indien fosfaat alleen pH-regeling als functie heeft, dan is vervanging door carbonaten bijna altijd mogelijk;
- indien fosfaat (b.v. als pyro- of tripolyfosfaat, fosfonaat) ook de functie heeft om kalk in het water te verhinderen om neerslagen te vormen, dan is vervanging door een complexvormer mogelijk; sommige alternatieve complexvormers zijn vanuit milieuoogpunt ook ongewenst (b.v. EDTA); eventuele geschikte alternatieven zijn gluconaten, citraat, hydroxycarbonzuren, ...
- indien de reiniger ook andere functies heeft, dan is vervanging veelal niet mogelijk; het bekendste voorbeeld is gezamenlijk fosfateren en ontvetten;
- indien de spoelwaters hetzij niet geloosd worden, hetzij gezuiverd worden met een techniek die fosfaten voor een groot deel verwijdert, dan heeft deze maatregel geen meerwaarde.

Op dezelfde wijze kunnen in een aantal gevallen boorhoudende waterige reinigers vervangen worden door een boorvrije variant. Ook hier geldt dat als boor alleen pH-regeling als functie heeft, een boorvrij alternatief bijna altijd mogelijk is. Indien boor ook andere functies heeft (b.v. inhibitor bij substraten uit Zn, Al, ...) ligt een alternatief veel minder voor de hand.

Voor de selectie van een alternatief is een bedrijf in de praktijk volledig afhankelijk van de leveranciers van chemicaliën.

#### 4.2.6. Gebruik van waterige reinigers zonder cyanide

Waterige reinigers zijn reeds geruime tijd in quasi alle gevallen cyanidevrij. De techniek is algemeen toepasbaar. Het is steeds mogelijk om, evt. in samenspraak met een leverancier, een cyanidevrij alternatief te vinden voor waterig ontvetten.

#### 4.2.7. Gebruik van waterige reinigers zonder EDTA en NTA

Waterige reinigers bevatten in veel gevallen complexvormers, b.v. om kalk in het aanmaakwater in oplossing te houden om zo te vermijden dat er zich een aanslag vormt op verwarmelementen, om metalen die vanop het stuk of vanop vuildeeltjes in oplossing gaan ook in oplossing te houden enzovoort. Hiervoor kunnen EDTA en NTA ingezet worden.

Hiervoor staan ook echter ook andere additieven ter beschikking, b.v. gluconaten, citraat, hydroxycarbonzuren, ...

Voor de selectie van een alternatief is een bedrijf in de praktijk volledig afhankelijk van de leveranciers van chemicaliën.

#### **4.2.8. Overschakelen van waterig reinigen naar reinigen in organisch milieu (met solventen)**

Reinigen met oplosmiddelen is sinds ca. 2000 sterk afgenomen, voornamelijk door de invoering van de solventenrichtlijn 1999/13/EG.

Nochtans blijft reinigen met oplosmiddelen een zinvol alternatief voor waterig reinigen, afhankelijk van de situatie. Bij de afweging spelen argumenten van technische aard, kwaliteit en milieu.

In technische fiche 12 worden de verschillende argumenten die bij deze afweging een rol spelen, opgesomd.

Een klassiek voorbeeld van een toepassing waarbij reinigen in solventen duidelijk interessanter is dan reinigen in waterig milieu, is een toepassing waarbij alleen een reiniging nodig is, die verder niet wordt gevolgd door andere waterige bewerkingen. In dat geval kunnen de milieunadelen van waterig reinigen (afvalwater van spoelen en eventueel aanmaak deminwater, energieverbruik van droger) veel zwaarder wegen dan de milieunadelen van reinigen met oplosmiddelen.

#### **4.2.9. Vermijden van waterig ontvetten door toepassing van een droge methode (stralen, droog ijs, laserreinigen, ...)**

In sommige gevallen kan in plaats van waterig reinigen een droge techniek gebruikt worden. De toepasbaarheid van deze maatregel hangt zeer sterk af van de te verwijderen stoffen. Klassiek stralen (zandstralen, gritstralen, ...) is doorgaans geen bruikbaar alternatief, want is gericht op een andere range aan verontreinigingen dan waterig ontvetten. Zie BBT Metaalbewerking voor een beschrijving van deze technieken.

Droogijdsstralen is in een aantal gevallen wel een bruikbare techniek. Bij deze techniek worden CO<sub>2</sub> korreltjes met persluchtdruk op het stuk gestraald. De reiniging gebeurt door een combinatie van het mechanisch aanstralen, de sterke afkoeling van het vuil aan het oppervlak waardoor het verbrost en loslaat van het stuk, en de explosieve verdamping van de onderkoelde CO<sub>2</sub> wanneer de korreltjes tegen het oppervlak slaan. Voor meer informatie, zie technische fiche 8.

Nadeel van deze techniek is dat ze in de praktijk niet beschikbaar is in versies die in een geautomatiseerde of continue lijn kunnen ingeschakeld worden.

Voor zeer specifieke toepassingen bij onderhoudswerken kan in situ gereinigd worden met laser. De uitrusting en werking zijn kostelijk. Door het ter beschikking komen van draagbare systemen (in 2006) zijn evenwel nieuwe toepassingen mogelijk (Cleanlaser, 2006).

### 4.3. Mechanisch-chemisch reinigen (trommelslijpen)

#### 4.3.1. Droog uitvoeren van trommelslijpen

Om de hoeveelheid afvalwater met allerlei stoffen te beperken, kan trommelslijpen ook droog uitgevoerd worden. In plaats van een problematisch afvalwater, ontstaat dan afgas beladen met fijn stof. Dit moet behandeld worden met een stoffilter (mouwenfilter, patronenfilter, ...)

In een aantal bedrijven was deze omschakeling sterk kostenbesparend, maar dit is geen algemene regel.

#### 4.3.2. Trommelslijpen met voorafgaande behandeling

Om de afvalwaterbehandeling van het trommelslijpen enigszins optimaal door te voeren is het raadzaam het trommelslijpen zelf te laten voorafgaan (zie ook figuur 3.2) door een ontvettingsstap (waterige reiniging) en te laten volgen door een anti-corrosiebehandeling. Op die manier kunnen chemisch stoffen met een minder complexe samenstelling worden gebruikt, waardoor spoelwaters gemakkelijker te behandelen zijn.

#### 4.3.3. Behandelen van trommelslijpvloeistof

Het procesverloop wordt in figuur 3.2 weergegeven. Hierbij wordt opgemerkt dat:

- standtijdverlenging van het ontvettingsbad ook hier toegepast kan worden (zie ook 4.2.2);
- een gedeeltelijke recyclage van het spoelwater mogelijk is (afhankelijk van de kwaliteitseisen);
- een gedeelte van het gezuiverde afvalwater kan hergebruikt worden.

##### 4.3.3.1. Voor hergebruik

De trommelslijpvloeistof kan geschikt gemaakt worden voor hergebruik door het afscheiden van vaste deeltjes en sedimenteerbare stoffen. Dit kan gebeuren door centrifugatie, ultrafiltratie / microfiltratie of klassieke fysische technieken (afhankelijk van geval tot geval) waarbij terugvoer van de slijpvloeistof mogelijk is. De resten van de trommelslijpvloeistof worden afgevoerd als afvalstof. Voor meer informatie, zie technische fiche 9.

##### 4.3.3.2. Voorafgaand aan lozing

De trommelslijpvloeistof kan ook behandeld worden door een aangepaste waterzuiveringstechniek voorafgaand aan de lozing. De afvalwaterbehandeling wordt in batch uitgevoerd en is wat concept betreft veelal complex, afhankelijk van de behoeften van andere installaties aan zuivering, en sterk afhankelijk van de samenstelling van de gebruikte chemische stoffen (zie ook 3.3.2.1 voor een opsomming van mogelijke chemische stoffen in het afvalwater).

Bruikbare voorbehandelingstechnieken:

- Precipitatie; in dat geval zijn specifieke aan het productmengsel aangepaste flocculant nodig. Veel leveranciers leveren een combinatie van het ingezette productmengsel en een bijhorend flocculant voor de (voor)zuivering van spoelwater.
- Micro- of ultrafiltratie.

## 4.4. Ontvetten in organisch milieu

### 4.4.1. Noodzaak tot solventreinigen en ontvetten beperken / vermijden

Om het solventreinigen en ontvetten te beperken of te vermijden kunnen volgende maatregelen ingevoerd worden:

- proceswijzingen, zodat het stuk niet meer moet gereinigd worden. Het gaat om:
  - technieken zoals droog verspanen, emulsieverspanen, centrifugeren na verspanende bewerking, minimale smering, etc.;
  - mechanische voorreinigingstechnieken, zoals voorreinigen met perslucht, met vodden, etc.;
- het niet reinigen van delen van stukken waarvoor reinigen overbodig is;
- het maken van afspraken met klanten, onderaannemers en toeleveranciers over het vermijden van bepaalde hulpstoffen die solventreiniging noodzakelijk maken;
- etc.

Dit is een maatregel met beperkte mogelijkheden. De maatregel zal zo goed als nooit (solvent)-reinigen overbodig maken. De maatregel kan wel de hoeveelheid afvalsolvent beperken. De emissie naar lucht vermindert in de praktijk niet door de hoeveelheid te verwijderen vervuiling op het stuk te beperken.

### 4.4.2. Good housekeeping met het oog op het beperken van de solventemissies

De emissie van reinigingssolventen kan door een reeks eenvoudige maatregelen beperkt worden. Deze maatregelen zijn er vooral op gericht om de verdamping van oplosmiddelen uit recipiënten e.d. te vermijden. Ze hebben weinig of geen effect op de emissies die gebeuren tijdens het reinigen zelf.

Typische good housekeeping maatregelen zijn:

- recipiënten met solventen sluiten na gebruik: opslagvaten e.d., reinigungsapparatuur met solventen, ...;
- reinigungsapparatuur met solventen enkel openen om stukken in- en uit het toestel te laden; verder het toestel gesloten laten;
- stukken (delen van stukken) die niet moeten gereinigd worden, niet reinigen;
- met solventen beladen materiaal (poetsdoeken, ...) niet laten uitdampen, maar onmiddellijk in een afgesloten vat opslaan;
- morsen, lekken, ... van solvent vermijden;
- directe omgeving van reinigungsapparatuur afzuigen en niet apparatuur zelf; met andere woorden geen luchtstroom creëren doorheen de reinigungsapparatuur, waardoor de verdamping alleen maar toeneemt;
- oplosmiddelen niet opslaan of toepassen op een hiervoor niet geschikte vloer of inkuiping (b.v. gechloroerde solventen dringen snel door een betonnen vloer).

### 4.4.3. Overschakelen op minder toxische of gevaarlijke solventen

Voor reinigingstoepassingen met meer dan 1 ton/jaar is dit reeds verankerd in Vlare II. Ook voor meer kleinschalige toepassingen is het aan te raden om toxische (T) of milieugevaarlijke (N) oplosmiddelen te vervangen door alternatieven en om in het algemeen bij een keuze uit meerdere alternatieve oplosmiddelen een minder toxisch alternatief te kiezen. De MAC-

waarde is een bruikbare parameter om verschillende oplosmiddelen te vergelijken voor dit criterium.

Dit is echter niet het enige criterium; het heeft weinig zin om een alternatief te hebben dat in veel grotere hoeveelheden verdampt of dat grote hoeveelheden energie (blazen, opwarming) vereist om het te kunnen drogen.

#### 4.4.4. Overschakelen op minder vluchtige solventen

In de meest eenvoudige vorm komt deze maatregel neer op het simpelweg vervangen van één solvent door een ander, zonder verdere ingrepen of onkosten.

Deze meest eenvoudige vorm is enkel haalbaar voor *manueel reinigen* b.v. met poetsdoeken. Het productiepotentieel is eerder klein omdat enkel de emissies van de doeken zelf vermeden worden; de emissies van het drogen nadien blijven onveranderd.

Bij *dompelreinigen* is meestal een *beperkte aanpassing* van het proces nodig. De droogtijd neemt door de substitutie sterk toe; om die reden is een droogzone nodig (ruimte waar solventen deels afdruipen, deels verdampen), waarvan de voornaamste kost het ruimtebeslag is. Het aantal bedrijven waar deze maatregel nog kan worden toegepast blijkt zeer klein te zijn (Ecolas, 2002a).

Bij *continue processen* (dompelreinigen van producten aan ketting, op lopende band) of van producten die continu vervaardigd worden zoals draadproducten, is het veel moeilijker om de techniek toe te passen. De minder vluchtige solventen vergen een veel langere droogtijd en die veel langere droogtijd kan zelden in een continue productielijn worden ingebouwd.

Voor meer informatie, zie technische fiche 10.

#### 4.4.5. Overschakelen op vloeibaar of superkritisch CO<sub>2</sub> als solvent

Bij zeer hoge drukken (b.v. 50 bar) gedraagt CO<sub>2</sub> zich bij kamertemperatuur als een vloeistof met een goede ontvettende werking. Het is een mogelijk alternatief voor gechlorideerde koolwaterstoffen bij kritische ontvettingstoepassingen en voor eerder kleine stukken. Reinigen met vloeibaar CO<sub>2</sub> levert even goede en in een aantal gevallen zelfs betere resultaten dan klassiek dampontvetten met CKW.

Het inbouwen van dit principe in een betrouwbaar werkende machine blijkt echter helemaal niet eenvoudig.

Omschakeling op vloeibaar CO<sub>2</sub> als solvent, is een zeer recente techniek, die pas sinds kort commercieel op de markt beschikbaar is. De technische betrouwbaarheid van de installaties en de bruikbaarheid voor een hele reeks toepassingen zijn nog onvoldoende gekend.

Voor meer informatie, zie technische fiche 11.

#### 4.4.6. Overschakelen van ontvetten in organisch milieu naar waterig milieu

Zeer veel solventtoepassingen kunnen door waterig reinigen vervangen worden. De inspanningen en investeringen die voor deze omschakeling nodig zijn, variëren sterk.

In technische fiche 12 worden de verschillende argumenten die bij deze afweging een rol spelen, opgesomd.

#### 4.4.7. Overschakelen naar plasmatechnieken

Voor stukken met weinig verontreiniging en waarbij een hoge zuiverheidsgraad gewenst is, kan plasmareinigen een mogelijk alternatief zijn. Het stuk wordt hierbij in batch gereinigd met een koud plasma; behalve een kleine hoeveelheid gas is er geen verbruik aan chemicaliën; er ontstaat geen afval.

Voor meer informatie, zie technische fiche 13.

#### 4.4.8. Afzuiging en nabehandeling van verdampende solventen

De nabehandeling van afgassen wordt reeds uitvoerig besproken in de BBT-studie Metaalbewerking: zie technische fiches ALG 7, ALG 8, ALG 9 en ALG 10.

Hieronder wordt zowel algemene informatie m.b.t. de nabehandeling van afgassen gegeven als ook enkele toelichtingen bij de technische fiches specifiek voor nabehandeling van afgassen van ontvetting.

Solventreiniging kan in verschillende systemen gebeuren (cfr. terminologie in de oplosmiddelenrichtlijn en in rubriek 59 van Vlareml 1):

- volledig gesloten: in een 100% gesloten installatie waarbij het te reinigen stuk in een kamer geplaatst wordt, die hermetisch afgesloten is tijdens de reiniging en de droging. De emissies zijn beperkt tot een kleine emissie op het moment van het laden en lossen van te reinigen stukken enerzijds en tot lekemissies (pakkingen van pompen, flenzen, afsluiters, ...) en vergelijkbare. De emissies zijn hierdoor beperkt en volledig diffuus.
- gesloten: reinigingsstap en/of droogstap zijn minstens gedeeltelijk omkast of op een andere manier afgesloten en worden tijdens gebruik afgezogen. Bijgevolg is minstens een deel van de emissies geleid.
- open: volledig vrijstaand, zonder omkast of afzuiging. Zowel de emissie van de eigenlijke reinigingsstap zelf, als de solventemissies van het stuk dat na de eigenlijke reiniging droogt, zijn diffuus.

Gesloten systemen met een afzuiging en omkast hebben per definitie een solventhoudend afgas. Dit kan in principe naar een afgasreinigingssysteem afgezogen worden. Solventhoudende afgassen kunnen met een hele reeks technieken aangepakt worden: actief kool met interne of externe regeneratie, thermische of katalytische naverbranding, biofiltratie of biowassing; naast deze gekende bestaande technieken zijn er nog nieuwe of experimentele technieken als corona-destructie of UV / fotokatalyse.

De **technieckeuze** is functie van de solventconcentratie en van het solventtype.

Bij *weinig vluchtige solventen* is – in geval van een afzuiginstallatie die voldoende krachtig is om de afzuigendementen van de solventenrichtlijn te behalen – de solventconcentratie van de orde van 50 mg VOS/m<sup>3</sup> of lager, waardoor geen enkele techniek met een zinvol rendement kan worden ingezet.

Bij *vluchtige solventen* wordt een onderscheid gemaakt tussen CKWS en andere.

- Bij CKWS is actief kool de enige haalbare techniek; andere technieken zoals naverbranding en biofiltratie zijn in de praktijk niet haalbaar voor CKWS (toxische effecten, productie HCl, vorming dioxines, ...).
- Bij OKWS of KWS zijn in principe wel de destructieve technieken toepasbaar, doch valt in de praktijk de keuze op actief kool, wegens de relatief lage concentraties.

De combinatie van adsorptie op actief kool / desorptie in een klein afgasdebiet (b.v. 10% van het oorspronkelijke debiet dus ook 10 x hogere concentratie) met aansluiting van die deelstroom op een naverbrander is in principe mogelijk, en is wellicht zelfs aantrekkelijk bij bedrijven die reeds beschikken over een naverbrander. Omdat het hierbij op Vlaams niveau gaat om hoogstens enkele bedrijven, is de toepasbaarheid slechts zeer beperkt.

Naverbranding is in de praktijk zelden geschikt, aangezien solventdampen in pieken vrijkomen. Het overgrote deel van de ontvettingsinstallaties zijn ondersteunende installaties die punctueel gebruikt worden; dampen ontstaan vooral op het moment dat het stuk uit het ontvettingstoestel gehaald wordt. In een aantal gevallen (b.v. waar solventhoudende lak aangebracht wordt) is bijvoegen van de afzuiging van de ontvetter op de grotere afgasstroom van de spuitinstallatie wel een mogelijkheid.

Bij end-of-pipe technieken is synergie mogelijk met andere activiteiten met solventemissies. In de praktijk is vooral de combinatie solventreinigen / solventlakken relevant. Beide activiteiten kunnen in de praktijk ook dicht bij elkaar uitgevoerd worden.

Actief kool wordt ook toegepast binnen volledig gesloten ontvetters. Deze toepassing is geen end-of-pipe behandeling; de functie van het actief kool is om het solvent grotendeels uit de lucht in de mengkamer te verwijderen, en enkele minuten later, tijdens de volgende reinigingscyclus, terug vrij te stellen. De werkingsomstandigheden binnen dit toestel zijn totaal anders dan bij de end-of-pipe toepassing:

**Tabel 4.1:** *Overzicht werkingsomstandigheden van actief kool als end-of-pipe en binnen gesloten ontvetters*

Parameter	end-of-pipe	geïntegreerd in volledig gesloten ontvetter
debiet:	1000-10.000 m <sup>3</sup> /h	10-100 m <sup>3</sup> /h
solventconcentratie:	0,05-1 g/m <sup>3</sup>	1-1000 g/m <sup>3</sup>
werkingsritme:	Opladen gedurende enkele weken of maanden, dan (extern) regenereren. Ofwel, bij slechts af en toe gebruikte installaties: piekvang gevolgd door vertraagde afgifte.	ter plaatse regenereren na iedere reinigingscyclus

Afgasbehandeling is in een aantal gevallen onmogelijk namelijk als het gaat om zeer grote stukken waarbij een omkasting en afzuiging moeilijk of niet realiseerbaar zijn. Afgasbehandeling heeft tenslotte ook niet veel zin indien het gaat om occasioneel of kleinschalige toepassingen van reinigen met solventen.

#### **4.4.9. De klassieke open dampontvetters vervangen door 100% gesloten ontvettingstoestellen en bijhorende opslag.**

Een bestaande klassieke dampontvetter kan vervangen worden door een 100% gesloten ontvetter en bijbehorende opslag, tenzij bij kleinschalig gebruik. Deze techniek is beschreven onder 3.4.1.2.

Een klassieke opslag van solventen in vaten e.d. kan vervangen worden door een volledig gesloten opslagsysteem waarbij bovendien afvalsolvent en vers solvent volledig van elkaar gescheiden worden.

Voor meer informatie over 100% gesloten systemen wordt verwezen naar technische fiche 14.

## 4.5. Beitsen

### 4.5.1. Good housekeeping

Door het toepassen van good housekeeping, voorafgaand aan het beitsen, kan de roestvorming en oxidatie vermeden of beperkt worden:

- kortere opslagperiodes;
- opslag in vochtige omstandigheden vermijden door oordeelkundige verpakking, opslag, ventilatie;
- de opslag in een omgeving van corrosieve dampen vermijden;
- het aanbrengen van een tijdelijke corrosiebescherming met oliefilm. Dit is enkel zinvol voor stukken die om andere redenen toch al ontvet moeten worden voorafgaand aan het beitsen.

### 4.5.2. Toevoegen van beitsremmers

Het vermijden van de aantasting van het basismetaal is belangrijk, aangezien aantasting kan leiden tot:

- een overconsumptie van de zure beitsoplossing, met een verhoogde afvalproductie (meer opgeloste metalen en afvalzuren) als gevolg;
- een verminderde kwaliteit van het basismateriaal;
- een verminderde kwaliteit van het oppervlak van het werkstuk en/of nadelige wijzigingen van de geometrische afmetingen.

De aantasting van het basismetaal in een zuur milieu kan onderdrukt worden door toevoegen van beitsremmers. Waar voor een bepaalde combinatie van zuur / metaal een beitsremmer beschikbaar is, wordt deze maatregel reeds op brede schaal toegepast.

In sommige gevallen hebben beitsremmers een ongunstige invloed op technieken om het zuur te herwinnen of om de standtijd te verhogen.

### 4.5.3. Minimaliseren van de verliezen van niet-gereageerd vrij zuur in de afvalstroom afkomstig van verworpen / uitgewerkte beitsbaden

Een beitsbad genereert per definitie een afvalzuur. Het is immers de bedoeling dat het zuur reageert met roest en metaaloxide waarbij metaalzouten in de oplossing gevormd worden.

Deze zuurverliezen kunnen geminimaliseerd worden door:

- het proces zo uit te voeren dat het vrij zuur maximaal omgezet wordt
- uit het selectief herwinnen van vrij zuur uit het afvalzuur

#### Vrij zuur maximaal omzetten

Bij **2-traps cascadebeitsen** doorlopen de stukken eerst een voorbeits in een bad dat reeds vrij veel metalen bevat, en daarna een bad waaraan vers zuur wordt toegevoegd, waarin de eindbeitsing gebeurt. Deze aanpak minimaliseert de verliezen van ongereageerd zuur in het afvalbeitsbad, zonder echter het risico te lopen op onvolledige beitsing of teveel metalen in het spoelwater.

Deze techniek wordt vooral toegepast bij grootschalige installaties.

Ook meer dan 2 baden kunnen in cascade gebruikt worden.



Voor meer informatie m.b.t. deze techniek wordt verwezen naar technische fiche 15.

Indien het niet mogelijk is om een vergaande omzetting van vrij zuur naar gebonden zuur te doen, bevat het afvalzuur een belangrijke fractie vrij zuur. Deze kan herwonnen worden.

#### Recupereren van vrij zuur uit afvalzuur

Er zijn verschillende beschikbare milieuvriendelijke technieken voor beitsen die betrekking hebben op regenereren / opconcentreren van de beitsoplossing.

De terugwinning bij beitsen door **zuurretardatie** wordt uitvoerig beschreven in technische fiche 16.

Zuurretardatie voert een ruwe scheiding door tussen vrije zuren of basen, die dan teruggevoerd worden naar het beitsbad en anderzijds een stroom waarin vooral de metaalzouten aanwezig zijn, en die afgevoerd wordt.

**Kristallisatie** is een andere maatregel die enkel mogelijk is in een aparte installatie, en commercieel beschikbaar is voor verschillende combinaties. Kristallisatie is een bewezen en standaard toegepaste techniek voor grootschalige toepassingen bij beitsen van staalplaat of staaldraad en bij grootschalige anodisatie. Voor meer informatie, zie technische fiche 17.

Voor zuren die vluchtiger zijn dan water, zoals HCl en HF, en in sommige gevallen ook voor andere zuren, kan **indamping** toegepast worden voor de herwinning van beitsmiddel. Voor meer informatie, zie technische fiche 18.

Sommige beitsoplossingen kunnen geregeneerd worden door **toevoegen van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** (waterstofperoxide). De techniek is vooral relevant voor oxyderende beitsoplossingen zoals b.v. HNO<sub>3</sub> of HNO<sub>3</sub>/HF. Voor meer informatie, zie technische fiche 24.

Volgende methodes voor terugwinning / opconcentreren van de beitsoplossing zijn in de praktijk nauwelijks haalbaar (Bron: BREF Ferrous Metals Processing) en/of vergen een schaal-grootte die nooit bereikt wordt bij oppervlaktebehandeling zoals afgebakend in deze BBT-studie:

- diffusiedialyse of elektrodialyse: beiden technisch zeer complex (zie technische fiche 19 en technische fiche 20);
- elektrolytisch terugwinnen van de opgeloste metalen (technisch mogelijk voor sommige beitstoepassingen zoals ijzer in HCl, doch in die gevallen zo goed als nooit toegepast omdat andere technieken goedkoper zijn) (zie technische fiche 21);
- afscheiding van de opgeloste metalen door ionenwisseling (zo goed als niet mogelijk om technische redenen: bij een klassiek hars nauwelijks adsorptie van metalen omwille van de zeer lage pH, bij een speciaal hars dat ook bij lage pH de metalen capteert is de regeneratie van het hars tot de zure vorm zeer lastig) (zie technische fiche 22).
- Roosten of Pyrohydrolyse. Technisch alleen beschikbaar in schaalgroottes die één of meer grootteordes groter zijn dan relevant voor deze studie.

#### **4.5.4. De beitsbewerking zo uitvoeren dat nuttige toepassing van het afvalzuur mogelijk is**

Door de beitsbewerking te optimaliseren kan het afgewerkt beitsbad extern nuttig toegepast worden. Het beitsbad wordt dan gestuurd op twee doelstellingen: naast de vereiste kwaliteit van de toegepaste oppervlaktebehandeling wordt er naar gestreefd dat het afgewerkt beitsbad ook

aan een reeks samenstellingseisen voldoet, b.v. een minimale concentratie aan totaal zuur, een minimale insleep van onzuiverheden enz.

Doorgaans is voor externe herwinning een procedure voor grensoverschrijdend transport van afval nodig. Een aantal externe herwinningstechnieken zijn mogelijk (bronnen: Rhodia Eco-Services, Kemira, Tessenderlo Chemie, BREF Ferrous Metals Processing), b.v.:

- thermisch (b.v. zwavelzuur, zoutzuur);
- productie van een metaalzout: b.v. ijzer(III)chloride uit een met ijzer-verzadigd HCl-beitsbad;
- productie van flux-zout;
- directe inzet van het afvalzuur als neutralisatiemiddel, flocculant en precipitatiemiddel voor fosfaten in de waterzuivering (alkalisch beitsbad voor Al).

De voornaamste vereiste voor herwinning is het beperken van contaminatie met andere metalen dan ijzer of aluminium. De relevante grenswaarden zijn sterk afhankelijk van techniek tot techniek en van verwerker tot verwerker. In de praktijk kan dit b.v. betekenen dat afbeitsen van metaaldeklagen of beitsen van staal met bepaalde legeringselementen afzonderlijk dient te gebeuren.

Afhankelijk van de verwerkingstechniek kan ook geëist worden om het zuur zover mogelijk uit te putten en het metaalgehalte zo veel mogelijk te verhogen. Dit kan door beitsen bij hogere temperatuur, beitsen in een 2-trapstelsel (enkel haalbaar bij beitsen met hoog zuurverbruik), contacttijd stuk / beitsoplossing te verhogen.

#### **4.5.5. Metaalextractie uit afgewerkt zuur met organisch solvent**

Naast externe herwinning, is ook herwinning door extractie met een organisch solvent een mogelijke maatregel (BREF Ferrous metals processing). Voor de solventextractie wordt doorgaans gebruik gemaakt van TBP (tributylfosfaat) of van andere esters van organische alcoholen en fosforzuur als extractiemiddel.

Het nadeel van deze maatregel is een mogelijk milieurisico bij het lekken of bij de uitsleep van deze solventen. Het blijkt in de praktijk zeer moeilijk om in het geloosde bedrijfsafvalwater de concentratie aan TBP voldoende laag te houden; in de praktijk blijkt het onvermijdelijk dat continu of accidenteel extractiemiddel met de behandelde zuurstroom meestroomt en zo zich verder verspreidt door uitsleep naar spoelwater.

TBP en vergelijkbare extractiemiddelen zijn stoffen die schadelijk zijn voor het aquatisch milieu; de PNEC (vervangende waterkwaliteitsdoelstelling) van TBP is niet gekend uit de literatuur maar uit de beschikbare gegevens voor aquatische toxiciteit wordt deze ingeschat op grootorde 0,1 mg/l. De PNEC van een aantal alternatieve extractiemiddelen is minder laag, doch de problematiek blijft.

#### **4.5.6. Beperking van de emissies van het beitsbad door het oppervlak af te dekken met een laag kunststofballetjes of met schuimlaagje**

Het beitsbad kan bedekt worden met een laag kunststofballetjes. Omdat het vloeistofoppervlak bedekt is, neemt de verdamping af. Daardoor zijn er minder emissies (indien er sprake is van vluchtige zuren) of zijn er minder verdampingsverliezen en dus een lager energieverbruik (bij warme baden waarbij verdamping van water relevant is).

Bij heel wat toepassingen zijn kunststofballetjes weinig praktisch. Ze worden met de behandelde stukken meegeschept en komen terecht in volgende baden wat storend of soms ronduit gevaarlijk kan zijn.

Daarom wordt ook gebruik gemaakt van een schuimlaagje. Hiertoe wordt aan het bad een schuimvormend additief toegevoegd en wordt in de baden een kleine beluchter geplaatst. Ook hier kan uitsleep van de schuimlaag naar volgende baden ongewenst zijn.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 28 en technische fiche 29.

#### **4.5.7. Afzuigen van het beitsbad met eventuele nabehandeling in demister of gaswasser**

Afzuiging en eventuele nabehandeling van de afgassen is noodzakelijk:

- aangezien niet afzuigen in veel gevallen leidt tot ontoelaatbaar hoge concentraties in de omgeving van het beitsbad, met nadelige gevolgen voor:
  - de gezondheid van de operatoren;
  - de kwaliteit van de stukken die in de omgeving van het beitsbad zijn opgeslagen;
  - de levensduur van gebouw en apparatuur;
- om de emissie van stoffen in het beitsbad naar de omgeving te beperken;
- om te vermijden dat door de beitsdampen of beitsnevel aangezuurd regenwater, zink en andere bouwmaterialen zouden aangetast worden, met een bijkomende emissie (b.v. van zink) voor gevolg.

Afzuiging is zinloos indien in het beitsbad de concentratie en de temperatuur zodanig beperkt zijn, dat de dampdruk van het zuur of van andere relevante stoffen voldoende laag is (b.v. onder de MAK-waarde) én indien het beitsbad zo bedreven wordt dat er geen vloeistofdruppeltjes (mist, aerosolen) ontstaan. Zie technische fiche 50 voor het specifieke geval van beitsen in HCl.

Het beitsbad kan afgezogen worden over een demister of een vergelijkbare techniek. Deze maatregel beperkt zich tot het gebruik bij beitsbaden die geen dampen opleveren zoals zwavelzuur, fosforzuur en NaOH. Hierbij kan de vloeistof die terugvloeit vanuit de demister teruggevoerd worden naar het beitsbad. Voor meer informatie over demisters, zie technische fiche 25.

Het beitsbad kan ook over een gaswasser (scrubber) geleid worden. De toepasbaarheid beperkt zich tot beitsbaden waarbij een vlot in water oplosbare damp vrijkomt en waarbij eventueel ook het effluent hergebruikt kan worden. Zodoende is deze techniek zeer geschikt voor HCl en HF, en eventueel ook voor NO<sub>x</sub> afkomstig van HNO<sub>3</sub>-beitsbaden mits dosering van waterstofperoxide in de gaswasser.

Er wordt aanbevolen om de scrubber in de waterkringloop te integreren. Hierbij wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van een scrubber met laag waterverbruik. Daarnaast dient overwogen te worden of:

- het scrubber effluent opnieuw kan in gezet worden als aanmaakwater of water voor compensatie van verdampingsverliezen van het beitsbad;
- het spoelwater na beitsen gebruikt kan worden als suppletiewater voor de scrubber.

Voor meer informatie over gaswassers wordt verwezen naar technische fiche 26.

## 4.6. Speciale voorbehandelingstechnieken

### 4.6.1. Vlambehandeling / vlamstralen: vlam afregelen met bereiken van lage CO/NO<sub>x</sub> vorming

Bij vlambehandeling van kunststoffen wordt gebruik gemaakt van een brander met oxiderende vlam. Door goed onderhoud kan de brander zo ingesteld worden dat de vorming van CO maar ook van NO<sub>x</sub> minimaal is.

### 4.6.2. “Etsen” in waterig milieu van kunststoffen: standtijdverhoging en herwinnen uitsleep

Bij etsen van kunststoffen van het ABS-type in Cr(VI)-milieu evolueert het etsbad als volgt:

- het actieve etsmiddel Cr(VI) wordt omgezet tot Cr(III)
- het etsbad rijkt aan met organisch materiaal dat uit de kunststofmatrix wordt opgelost

Cr(III) kan selectief afgescheiden worden door met ionenwisseling (zie technische fiche 22). Het Cr(III) kan selectief geoxideerd worden tot Cr(VI) (zie technische fiche 21). Het opgelost organisch materiaal wordt chemisch geoxideerd.

Om technische redenen worden deze technieken eerder ingezet op het spaarspoelbad dan op het procesbad.

### 4.6.3. “Etsen” in waterig milieu van kunststoffen: afvalwater op een passende manier behandelen

Verworpen badvloeistof of spoelwater van een “etsbad” op basis van chroomzuur dient voorbehandeld te worden door chemische reductie (zie technische fiche 68). Het meest gebruikelijk is reductie met Fe(II), b.v. in de vorm van ijzer(II)sulfaat, met bisulfiet of met thiosulfaat.

Verworpen badvloeistof of spoelwater van een behandlingsbad voor rubber op basis van hypochloriet (javel) dient voorbehandeld te worden door chemische reductie (zie technische fiche 68). Het meest geschikt is waterstofperoxide; maar ook ijzer(II), sulfiet, thiosulfaat, ... zijn bruikbaar.

### 4.6.4. “Etsen” in waterig milieu van kunststoffen: vervangen door watervrije voorbehandeling zoals vlambehandeling, plasma- of coronabehandeling

Het “etsen” in waterig milieu van kunststoffen kan – indien de geometrie het toelaat – steeds vervangen worden door watervrije voorbehandelingstechnieken zoals vlambehandeling, plasma- of coronabehandeling indien het gaat om een voorbehandeling voor lijmen, lakken, bedrukken, etc.

Bij het “etsen” van kunststof in waterig milieu als voorbehandeling voor elektrolytisch bedekken heeft de overstap op een watervrij proces weinig meerwaarde:

- Elektrolytisch coaten van kunststof is doorgaans een erg delicaat en gevoelig proces met heel wat tussenstappen met typisch ca. 25 baden (spoelen inbegrepen). Die voorbehandeling is zo ingewikkeld omdat de voorbehandeling zoveel doelstellingen heeft. In tegenstelling tot de voorbehandeling voor lijmen, lakken, bedrukken, ... die hoofdzakelijk gericht is op

verkrijgen van microruwheid en/of het wijzigen van de oppervlaktespanning, moet de voorbehandeling voor elektrolytisch bedekken ook het kunststof stuk geleidend maken en kieren aanbrengen van waaruit de metaaldeklaag zich kan beginnen vormen. Het weglaten van etsen of het etsen uitvoeren in een chroomvrij etsbad is mogelijk, doch doorgaans vergt dit ingrijpende aanpassingen aan het productieproces en aan de samenstelling van de kunststofpellets waaruit de kunststof stukken worden vervaardigd.

- Nieuwe ontwikkelingen in het domein van het elektrolytisch aanbrengen van metaaldeklagen op kunststoffen zijn er veeleer op gericht om het totaal aantal baden in de productielijn te verminderen met als gevolg een eenvoudiger en korter productieproces en een vermindering van het aantal spoelwaters en afvalwaters en zijn niet specifiek op het etsbad gericht (zie hieronder, 4.6.5).
- De milieuwinst is eerder beperkt omdat hoe dan ook een waterzuivering aanwezig moet zijn voor de behandeling van de vele andere concentraten en spoelwaters.
- In theorie is het mogelijk om een geleidende metaalfilm aan te brengen op het kunststof stuk door vacuümtechnieken (b.v. sputteren) of thermisch spuiten (“metalliseren”), als voorbereiding voor een elektrolytisch aangebrachte deklaag. In de praktijk is dat niet het geval, en zijn omwille van technische en kwaliteitsredenen elektrolytisch aangebrachte deklagen en deklagen die door vacuümtechnieken resp. thermisch spuiten worden aangebracht, technieken die volledig naast elkaar staan.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 27.

Men zou zich verder ook de vraag kunnen stellen of er binnen de groep vlambehandeling, plasmabehandeling of coronabehandeling een voorkeur kan aangeduid worden. Dit is in de praktijk niet mogelijk. Alle drie hebben hun voor- en nadelen op technisch vlak, milieuvlak en productkwaliteit. De drie staan dus naast elkaar. De gewenste kwaliteit, het feit of het productieproces batchbewerking toelaat of enkel in-lijn behandeling, de mate waarin het oppervlak mag aangetaast worden, het feit of enkel hechting gewenst is of ook andere bewerkingen zoals sterilisatie of nareiniging, de vraag of enkel het buitenoppervlak moet geactiveerd worden of ook niet zichtbare delen, ... spelen allemaal een rol.

#### **4.6.5. Vereenvoudigde badenreeks als voorbehandeling voor kunststoffen waarop een metaaldeklaag door elektrolyse wordt aangebracht**

De klassieke voorbehandelingsreeks voor kunststoffen van het ABS-type (het meest gebruikte type kunststofsubstraat voor het elektrolytisch aanbrengen van metaaldeklagen) is ontvetten – etsen – activeren – stroomloos nikkel. Tussen deze procesbaden wordt ook gespoeld (chemisch spoelen, klassiek spoelen). De klassieke badenreeks voor voorbehandeling omvat ca. 25 baden. De toonaangevende leveranciers van chemicaliën ontwikkelen voor dit type kunststof kortere badenreeksen. Het doel is in de eerste plaats om het productieproces te vereenvoudigen. Ook op milieuvlak zijn er voordelen nl. minder baden, dus minder spoelwaters en een beduidend lagere vuilvracht in het afvalwater en in de vrijkomende badvloeistoffen (Atotech, 2006; Enthone, 2006).

De techniek is nog in volle ontwikkeling en onvoldoende bewezen om af te bakenen wanneer de techniek technisch en economisch haalbaar is.

#### **4.6.6. Volledige droge voorbehandeling voor kunststoffen waarop een metaaldeklaag door elektrolyse wordt aangebracht**

Vooraleer elektrolyse van (niet-geleidende) kunststoffen kan toegepast worden, is de eerste stap het niet-elektrolytisch aanbrengen van een dunne metaalfilm. Deze dunne film fungeert daarna als elektrische geleider, waardoor de deklaag verder in het gewenste metaal en de gewenste dikte elektrolytisch kan aangebracht worden.

De klassieke natte voorbehandeling brengt die dunne metaalfilm aan in waterig milieu, door stroomloos vernikkelen.

Voor sommige toepassingen (b.v. folies op rol), kan dit droog gebeuren. Reinigen en het aanbrengen van een metaalfilm gebeuren dan in vacuüm, met plasma- en sputtertechnieken.

De techniek is nog in volle ontwikkeling en onvoldoende bewezen om af te bakenen wanneer de techniek technisch en economisch haalbaar is.

#### **4.6.7. Ozonbehandeling van kunststoffen: ozon-gehalte in afgassen verlagen**

Bij een behandeling van kunststoffen met ozon komt een kleine gasstroom beladen met resten ozon vrij. Hiervoor is nabehandeling noodzakelijk. Dit gebeurt door het afgas te leiden door een filter waarin ozon katalytisch wordt omgezet tot zuurstof.

#### **4.6.8. Fluorbehandeling van kunststoffen: HF- en F<sub>2</sub>-gehalte in afgassen verlagen**

Bij een fluorbehandeling van kunststoffen komt een kleine gasstroom beladen met F<sub>2</sub> en HF bijproduct vrij. Hiervoor is nabehandeling met een kleine gaswasser een mogelijkheid (zie technische fiche 26). Het nadeel is dat het vrijkomende afvalwater eveneens moet behandeld worden om de fluor-ionen als slib af te scheiden.

Om die reden is het gebruikelijk om het afgas door een absorber gevuld met calciumhydroxidekorrels te leiden. De gebruikelijke uitvoeringsvorm bij deze kleine afgasdebieten is een vast bed. Het fluorgas en de HF worden gebonden als CaF<sub>2</sub>. Het adsorbens moet na verloop van tijd vervangen worden door verse kalk en afgevoerd worden als afvalstof (Air Products, 2005). Nuttige toepassing van deze afvalstof in de glasnijverheid is in theorie technisch mogelijk, maar in de praktijk niet uitvoerbaar omwille van de te kleine hoeveelheden.

#### **4.6.9. Plasmabehandeling: passende afgasbehandeling i.f.v. de gassamenstelling**

Bij plasmabehandeling worden in veel gevallen enkel inerte of milieu-ongevaarlijke gassen ingezet (He, Ar, stikstof, zuurstof, waterstof, ...). Afgasbehandeling is dan in de praktijk overbodig.

In sommige gevallen worden specifieke gassen toegevoegd, waarvoor een afgasbehandeling aangewezen is. Deze is functie van het ingezette gas.

Indien het gaat om een vluchtige organische stof die als donor fungeert van een bepaald element (b.v. organo-silicium, organo-halogenen, ...), dan is een actiefkool of condensatietechniek aangewezen.

Indien het gaat om fluor, dan is gaswassing of adsorptie aangewezen, cfr. maatregel 4.6.8.

## 4.7. Elektrochemisch polijsten

### 4.7.1. Regelmatig slib verwijderen

Een deel van de elektrochemisch opgeloste metalen vormen met de badoplossing onoplosbare verbindingen die als slib neerslaan. Voorbeelden zijn Ni- en Fe(III)-fosfaten bij elektrochemisch polijsten.

Dit slib wordt bij voorkeur continu of op regelmatige basis uit het bad verwijderd door filtratie of bezinking.

### 4.7.2. Regenereren van de procesbaden

Een aantal technieken zijn in theorie geschikt om aanrijking met bepaalde stoffen ten gevolge van ongewenste nevenreacties te beheersen, door de ongewenste stoffen continu af te scheiden in een zijstroomproces:

- selectief verwijderen van opgeloste metalen door membraanelektrolyse (zie technische fiche 21);
- selectieve ionenuitwisseling (zie technische fiche 22);
- elektrolyse (zie technische fiche 19);
- diffusiedialyse (zie technische fiche 20).

Directe elektrolyse blijkt technisch niet haalbaar. Membraanelektrolyse blijkt technisch wel haalbaar en is zeer recent ook op praktijkschaal aangetoond; er is echter nog te weinig ervaring met deze techniek om algemene conclusies te trekken over de toepasbaarheid.

Selectieve ionenwisseling, elektrolyse en diffusiedialyse zijn in de praktijk wellicht niet haalbaar. De erg hoge zuurconcentraties die bij doorgaans bij elektrochemisch polijsten worden toegepast liggen ver buiten de typische concentratierange waarin deze technieken toepasbaar zijn.

### 4.7.3. Opvangen van vrijkomend afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden

De voornaamste badingrediënten zijn zuren (zwavelzuur, fosforzuur, citroenzuur) en organische componenten (b.v. glycerine, diethyleenglycolmonobutylether, citroenzuur). Door het gebruik rijkt het bad zeer sterk aan met opgeloste metalen. Bij de meest courante toepassing nl. roestvast staal is dat vnl. ijzer (als Fe(II)), en verder nikkel en chroom (als Cr(III) en Cr(VI)). Verder komen ook sporen van de tegenelektrode voor (b.v. Cu of Pb).

Afvalwaters van het proces (concentraten – indien niet afgevoerd voor externe verwerking), spoelwaters, eventuele regeneratievloeistof van een ionenwisselaar indien het spoelwater in gesloten kringloop wordt gebruikt, ...) kunnen behandeld worden door:

- indien Cr(VI) aanwezig is: voorbehandeling gericht op reductie tot Cr(III); zie 4.17.3.5 en technische fiche 68
- neerslaan van zware metalen en indien aanwezig de fosfaten; zie 4.17.3.2 en technische fiche 65.

Bij speciale toepassingen van elektrochemisch polijsten kunnen ook andere chemicaliën gebruikt worden en zijn andere behandelingsschema's nodig.

Afhankelijk van de concentratie aan organisch materiaal en de wijze waarop het afvalwater geloosd wordt, kan ook een biologische nabehandeling gewenst voor de organische vuilvracht in het afvalwater.

#### 4.7.4. Beperken / verwijderen van gassen en aerosolen

Gedurende het elektrochemisch polijsten van RVS wordt  $H_2$  gevormd, dat vermengt met  $O_2$  aan het oppervlak van de oplossing, waardoor explosiegevaar mogelijk is. Afzuiging van de gevormde gassen aan het oppervlak is daarom noodzakelijk.

Daarnaast dienen ook aerosolen afgezogen te worden en verwijderd te worden met een demister. Voor meer informatie m.b.t. deze techniek wordt verwezen naar technische fiche 25.

Aerosolen kunnen beheerst worden door toevoegen van additieven om de oppervlaktespanning te onderdrukken. Voor meer informatie m.b.t. deze techniek wordt verwezen naar technische fiche 29.

#### 4.7.5. Additief voor ongewenste chemische aantasting te onderdrukken

In veel gevallen is het zinvol om aan het elektropolijstbad ook een additief toe te voegen dat de chemische aantasting van het stuk door de geconcentreerde badvloeistof onderdrukt of stilletgt. Deze additieven hebben een gelijkaardige werking en functie als beitsremmers bij beitsbaden.

### 4.8. Thermisch reinigen

#### 4.8.1. Good housekeeping: vermijden van stukken bedekt met halogeenhoudend materiaal of met zwavelhoudend materiaal

Chloor-, broom- of fluorhoudende verontreinigingen zoals b.v. PVC of teflon zijn te vermijden stoffen bij het thermisch reinigen in een pyrolyse-oven of wervelbed:

- hierdoor ontstaat een emissie van zure gassen zoals HF of HCl
- hierdoor kan versnelde corrosie van de installaties optreden; deze corrosie kan evenwel grotendeels vermeden worden door condensatie te vermijden dus m.a.w. overall in de installatie de temperatuur steeds boven  $\sim 75^\circ C$  te houden en door een passende materiaalkeuze
- door de aanwezigheid van chloride is het ook mogelijk dat dioxines gevormd worden, aangezien in deze installaties in een optimaal temperatuursbereik gewerkt wordt voor vorming van dioxines; indien de afgassen nabehandeld worden in een naverbrander is dit knelpunt echter van ondergeschikt belang.

Om (te hoge)  $SO_2$ -emissies te beperken, worden ook stukken verontreinigd met rubber of met tussenproducten afkomstig van de productie van viscose best vermeden<sup>20</sup>. Rubber bevat immers 0,3-1,2% zwavel. Viscose eindproduct is zo goed als zwavelvrij, maar de verschillende tussenproducten voor de productie van viscose zijn wel sterk zwavelhoudend en thermisch reinigen

<sup>20</sup> Viscose wordt gemaakt door cellulosevezels eerst te laten reageren met NaOH en  $CS_2$ , vervolgens het resulterende stroperige product in de gewenste vorm (vezel, vlies, ...) te brengen, vervolgens te neutraliseren met zwavelzuur en tenslotte te spoelen. De tussenproducten zijn dus rijk aan zwavel; het eindproduct na spoelen heeft daarentegen een laag zwavelgehalte.



wordt vooral toegepast op stukken die vervuild zijn met de tussenproducten bij de productie van viscosse en veel minder bij stukken die vervuild zijn met het eindproduct.

Bedrijven die regelmatig zelf stukken willen reinigen die bedekt zijn met een halogeenhoudend of een zwavelhoudend materiaal, kiezen hierbij in de praktijk veelal voor een andere techniek dan thermisch reinigen.

In de praktijk komt het erop neer dat bedrijven die in opdracht van andere bedrijven werkstukken thermisch reinigen veelal volgende maatregelen nemen:

- goede afspraken maken met de klant i.v.m. type verontreiniging;
- screening door opvragen van technische fiches (MSDS: material safety data sheet) van aangebrachte deklagen die te verwijderen zijn;
- proefreïngen: testen op een beperkt aantal thermisch te reinigen stukken;
- etc.

Voor meer informatie, zie technische fiche 31.

#### 4.8.2. Good housekeeping: optimalisatie van de belading van een pyrolyse-oven

De werking van de pyrolyse-oven is onderhevig aan:

- het type vervuiling (samenstelling);
- de hoeveelheid vervuiling;
- de mix aan te verwijderen materialen;
- de hoeveelheid stukken (gewicht);
- het gekozen programma.

Indien mogelijk, moet er getracht worden om de belading van de pyrolyse-oven te optimaliseren. Vooral bij bedrijven die stukken met verschillende types van vervuiling thermisch reinigen zou dit mogelijk moeten zijn.

De samenstelling en hoeveelheid van het te verwijderen materiaal zijn van zeer groot belang voor een goede werking van de oven. De laksoorten hebben immers alle verschillende temperaturen vanaf waarboven deze beginnen te pyrolyseren (zie tabel 4.2: Mitraco, 2006).

**Tabel 4.2:** Relatieve energie-inhoud en pyrolysetemperatuur van enkele laksoorten

Laksoort	Energie (relatief)	Pyrolysetemperatuur °C
Poederlak: PE epoxy	350	210
Poederlak: P polyester	290	180
Natlak: automobiel, solvent	250	90
Natlak: acrylaat zwart	200	260
Natlak: polyurethaan	300	290
Bitumen: luchtdrogend	400	110
Waterlak: automobielsector	60	200

Het is opportuun om stukken met verschillende types van vervuiling (en met verschillende pyrolyse-temperaturen en energie-inhoud) samen in de pyrolyse-oven te steken. Hierdoor kan vermeden worden dat er pieken ontstaan waardoor de pyrolyse-ovengasreactie ontspooit en de energie te snel vrijkomt (zie tabel 4.2). Op deze manier kunnen immers grote hoeveelheden gassen vrijkomen die vervolgens naar de naverbrander gestuurd worden. Door deze plotse piek van gassen

(met een te laag zuurstofgehalte) in de naverbrander, verloopt de verbranding immers niet optimaal. Het is dus gevaarlijk om een kort programma te kiezen voor b.v. snelontbrandende laksoorten, of voor laksoorten met eenzelfde energiewaarde.

Daarnaast is ook het totale gewicht van de geladen werkstukken van belang. Hoe hoger het gewicht, hoe langer het duurt totdat de oven opgewarmd is.

#### **4.8.3. Optimalisatie van de O<sub>2</sub>-sturing bij een pyrolyse-oven met naverbrander**

Bij een pyrolyse-oven is er O<sub>2</sub>-sturing mogelijk vanuit de naverbrander naar de pyrolyse-oven zelf. Dit is vnl. van toepassing bij grote installaties om ontploffing te vermijden. De sonde voor O<sub>2</sub>-sturing met bijhorende randapparatuur en plaatsing kost ca. 15.000 EUR (Mitraco, 2006).

#### **4.8.4. Afgassen van pyrolyse of wervelbed naverbranden**

Bij alle moderne pyrolyse of wervelbed toestellen worden de afgassen naverbrand. Bij kleinschalige toestellen gaat het om een in het toestel ingebouwde kamer waar de gassen ca. 800-850 °C gebracht worden. Bij grootschalige toestellen gaat het veelal om een aparte naverbrander.

Bij oudere wervelbedden is het gebruikelijk om de afgassen vlak boven het wervelbed na te verbranden. Deze vorm is onbetrouwbaar: de temperatuur is te laag en de vlam is niet stabiel.

Voor meer informatie over het specifieke gebruik van naverbranders na pyrolyse en na een wervelbed wordt verwezen naar technische fiche 32.

#### **4.8.5. Ontstopping van de afgassen van een wervelbed**

Door het wervelbed ontstaat stof in het afgas, dat best verwijderd kan worden in een cycloon of stoffilter. De grootte van de stofdeeltjes is ook afhankelijk van het type te verwijderen lak of verontreiniging.

Het ontstoffen kan op hoge temperatuur of na afkoeling. Ontstoffen op hoge temperatuur gebeurt traditioneel met een cycloon; ook een keramische filter wordt toegepast. Een keramische filter is kwetsbaar en levert vaak technische problemen op, maar kan tot ~900 °C gebruikt worden. De recent ontwikkelde en veel minder kwetsbare filters uit metaalvezels zijn nog niet uitgetest bij deze toepassing maar zijn mogelijk bruikbaar. Ook technieken die toegepast worden bij reinigen van pyrolysegas bij b.v. steenkool of biomassaverbranding zijn niet uitgetest voor deze toepassing en zijn veelal niet toepasbaar op ontstoffen na thermisch reinigen omdat gassenstelling en schaalgrootte totaal anders zijn.

Het stof van bepaalde laksoorten is veel fijner dan wat met een cycloon kan tegengehouden worden. Een keramische filter houdt stof tegen tot < 0,3 à 1 µm. De afscheidingsgraad van filters en cyclonen is een cijfer dat technisch geldt bij kanaalomstandigheden. Afhankelijk van de temperatuur is de concentratie bij omrekening naar normaalomstandigheden een factor 3 tot 4 hoger (1 Nm<sup>3</sup> komt overeen met ca. 3 m<sup>3</sup> bij 550°C en ca. 4 m<sup>3</sup> bij 825 °C).

**Tabel 4.3:** Overzicht ontstoffingsinstallatie en haalbare grenswaarden volgens fabrikanten in  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  bij opmeten  $\text{O}_2$  %

Type ontstoffingsinstallatie	Haalbare grenswaarden volgens fabrikant ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ bij gemeten % $\text{O}_2$ )
Cycloon	50-150
Keramische filter	10-15

#### 4.8.6. Terugvoer van het ontstofte afgas naar het werfelbed

Het is in principe mogelijk om het ontstofte afgas terug te voeren naar het werfelbed. In sommige Duitse systemen wordt het afgas na naverbranding wel teruggevoerd naar het werfelbed (pers. comm. Mitraco, 2006):

- belangrijkste randvoorwaarden:
  - het afgas mag niet kleverig zijn;
  - het afgas moet een stofconcentratie  $< 5 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  hebben (bij  $0^\circ\text{C}$ ,  $101,3 \text{ kPa}$ ; droog gas)
- belangrijkste voordelen:
  - goede menging van afgassen in naverbrander;
  - energetisch interessant: het verbrandingsproces in het bed gebeurt dan zonder grote luchtovermaat en in periodes waarbij de verontreiniging op de stukken niet volstaat om het bed op temperatuur te houden is er warmteterugwinning;
  - gecontroleerde naverbranding van de afgassen wordt mogelijk;
- belangrijkste nadelen:
  - mogelijke verstopping van verdeelkanalen;
  - thermische werking van de branderkamer wordt beperkt;
  - alleen commercieel beschikbaar voor grootschalige types ( $>$  enkele  $100 \text{ kW}$ ).

In de praktijk is de toepasbaarheid van de techniek beperkt:

- de meeste leveranciers van werfelbedovens bieden deze techniek niet aan; degene die het wel doen rekenen een zware meerkost aan van minstens het dubbele;
- de grootschalige systemen worden in de praktijk voornamelijk gebruikt voor toepassingen waarop een breed gamma aan verontreinigingen te verwerken; voor deze toepassingen is het moeilijk om continu te garanderen dat de verwerkte verontreinigingen het retoursysteem voor afgas niet verontreinigen of verstoppen.

#### 4.8.7. Verwijderen van restas / stof op de werkstukken na thermische reiniging

De restas (“het poederstof”) die ontstaat op de werkstukken na thermische reiniging in de pyrolyse-oven is in principe niet te vermijden. Dit stof is afkomstig van het anorganisch gedeelte van het materiaal, zoals b.v. pigmenten, vulstoffen, corrosieproducten, etc. (zie ook 3.8.1.1).

Deze restas wordt van de werkstukken verwijderd door reinigen met water (vnl. afsprengen met hogedrukreiniger), door stralen, afblazen, etc (zie ook 3.8.1.4). Hierdoor kan er evenwel een verschuiving van de milieuproblematiek naar een ander milieu-compartment optreden (in de praktijk vooral naar water).

## 4.9. Thermische bewerkingen

### 4.9.1. Good Housekeeping: Beperking van het energieverbruik door goede isolatie, door goede temperatuursregeling, door behandelings tijden zo kort mogelijk te houden, door goede planning, enzovoort

Voor thermische bewerkingen is het energieverbruik in de context van deze BBT-studie zonder meer het belangrijkste thema; zowel naar werkingskosten als naar impact op milieu (Kyoto-normen, verbruik eindige grondstoffenvoorraad) is dit het belangrijkste en in de meeste gevallen zelfs het enige relevante thema.

Good housekeeping, organisatorische maatregelen zoals betere opvolging en beheer, en een betere logistiek en planning zouden in de orde van 15 à 20% energiebesparing opleveren; in uitzonderlijke gevallen zelfs 40% (SenterNovem, 2001).

### 4.9.2. Good housekeeping bij vacuümhardens en andere lagedruk bewerkingen: vermijden / herstellen van lekken

Vacuümhardens en een aantal plasmabewerkingen vinden plaats bij zeer lage druk.

Een systematische opvolging en een preventief onderhoudsschema gericht op het snel opsporen en herstellen resp. vermijden van lekken betalen zichzelf terug in de vorm van lagere energiekosten voor opwekking van het vacuüm.

### 4.9.3. Het gebruik van zoutbaden vermijden voor een aantal toepassingen zoals b.v. kernhardens en carboneren

In de praktijk worden in Vlaanderen voor standaard thermische bewerkingen zoals kernhardens, carboneren sinds geruime tijd geen zoutbaden meer ingezet. Het gebruik van zoutbaden is beperkt tot specifieke thermische oppervlaktebehandelingen zoals o.a. het nitreren volgens QPQ proces<sup>21</sup>.

In plaats daarvan zijn vacuümovens (in de eerste plaats voor kernhardens) en ovens met een gecontroleerde gasatmosfeer (in de eerste plaats voor thermische oppervlaktebehandeling) de standaardmethode geworden. Met deze technieken in de gasfase werden immers enkele belangrijke nadelen van de traditionele zoutbaden vermeden: het afvalwater is beperkt tot de spui van koeltorens i.p.v. afvalwater beladen met cyanide en zware metalen bij zoutbaden; er ontstaat geen gevaarlijk afval en de bewerkingen in gasfase zijn intrinsiek veiliger dan zoutbadbewerkingen.

De thans gebruikelijke technieken in de gasfase hebben t.o.v. zoutbaden echter de volgende nadelen:

- in verhouding een erg hoog energieverbruik (langere behandelingsduur; slechte warmteoverdracht; noodzaak om niet alleen het stuk, maar ook de hele apparatuur telkens op te warmen en af te koelen);
- de ongeschiktheid voor sommige staalsoorten met een minder goede hardbaarheid die zich wegens hun samenstelling niet goed lenen tot het eerder trage afkoelproces bij vacuümovens of ovens met gecontroleerde atmosfeer.

<sup>21</sup> QPQ-proces of Quench-Polish-Quench proces is meest gebruikte proces voor nitreren. Zie 3.9.1.5

Om die reden is het zinvol om snellere technieken zoals wervelbedharden en zoutbadharden toch beschikbaar te houden. Voor zoutbadharden worden dan de moderne lijnen bedoeld, waarbij maatregelen ingebouwd zijn om elke vorm van lozing van hardingszouten via het afvalwater, te vermijden. Zie hieronder 4.9.9 en technische fiche 33.

#### **4.9.4. Het gebruik van cyanides en andere milieugevaarlijke stoffen in zoutbaden beperken of vermijden**

Bij de klassieke behandelingen in zoutbaden worden door uitsleep een deel van de zouten uit de zoutsmelt overgebracht naar het koel- en spoelwater. Deze zouten bevatten milieugevaarlijke stoffen zoals in de eerste plaats cyanide, en verder ook (thio)cyanaten, nitriet, sulfide, enzovoort.

Men kan overwegen om de samenstelling van de zoutbaden aan te passen zodat deze geen cyanides of andere milieugevaarlijke stoffen bevatten.

Dit is in de praktijk niet altijd realiseerbaar omdat de meeste van de gebruikte zouten steeds een zekere belasting voor het milieu betekenen.

In de praktijk heeft de exploitant trouwens geen enkele greep op de samenstelling van de zoutmengsels; de exacte samenstelling is vaak alleen bepaald en gekend door de leverancier.

De oppervlaktebehandeling waarvoor thans nog het vaakst een zoutbad wordt gebruikt, nl. nitreren in zoutbad, maakt gebruik van cyanide (CN is de bron van de stikstof in de metaalnitrifilm die wordt gevormd).

In de praktijk stelt men vast dat men de zoutbadsamenstelling niet aanpast (of dan toch niet specifiek voor milieudoeleinden), maar dat men in plaats daarvan het vrijkomen van afvalwater gecontamineerd met stoffen uit de zoutbaden, vermijdt. Zie hieronder 4.9.9 en technische fiche 33.

#### **4.9.5. Bij vacuümharden en quenchen in stikstof, het opwarmen en het quenchen in twee gescheiden zones uitvoeren**

Bij een compacte installatie voor kernharden wordt een stuk in de oven gebracht, opgewarmd, een tijd op de gewenste temperatuur gehouden om de rekristallisatie volledig te laten aflopen, vervolgens snel afgekoeld in stikstof (afschrikken, quenchen) zodat de gewenste martensietkristalstructuur bekomen wordt en tenslotte uit de oven gehaald.

Het nadeel is dat de hele oven zelf ook moet opgewarmd worden. Vanaf een voldoende grote capaciteit kan dit nadeel vermeden worden door in een tweekamersysteem te werken. In de eerste kamer (die altijd warm blijft), wordt het stuk opgewarmd; in de tweede kamer (die nooit volledig wordt opgewarmd) wordt het stuk afgeschrikt.

Twee +/- identieke compacte ovens kunnen dus vervangen worden door een tweekamersysteem.

#### **4.9.6. Gebruik van elektriciteit i.p.v. brandstoffen voor de opwarming**

De klassieke vuistregel is, dat het altijd beter is om te verwarmen met brandstof (aardgas, stookolie, ...) dan met elektriciteit. *Deze vuistregel geldt echter alleen voor lage temperaturen* b.v. voor verwarming van gebouwen. Hoe hoger de temperatuur, hoe minder deze regel opgaat.

In geval van voorwarm- en droogovens, welke in principe bij temperaturen lager dan 500 °C werken opteert men vaak voor elektriciteit om volgende redenen:

- de veiligheid (minder brandgevaar, geen gaslekken);
- de soepele regeling van de temperatuur wat kan leiden tot kortere doorlooptijden;
- bij frequent afkoelen en opwarmen in combinatie met indirecte verwarming zijn elektrische stralers (ingebed in isolatiemateriaal) interessanter dan verwarming van de ovenwand met een brandstof: de thermische massa m.a.w. de hoeveelheid materiaal die telkens moet opgewarmd en terug afgekoeld worden, is kleiner;
- de neutrale atmosfeer (geen gevaar voor oxiderende of reducerende atmosfeer die bij directe verwarming altijd aanwezig is).

Voor de hoge temperaturen (500-1200 °C) waarbij thermische bewerkingen doorgaan, is het bovenstaande evenzeer geldig: elektriciteit en klassieke warmte zijn minstens gelijkwaardig maar in een aantal gevallen is elektriciteit superieur t.o.v. klassieke warmte, zeker in die gevallen waar geen warmterecuperatie uit de rookgassen plaatsvindt of kan plaatsvinden.

In de praktijk staan beide types: elektrische verwarming en verwarming met klassieke brandstoffen mits toepassing van warmteherwinning, naast elkaar.

#### **4.9.7. Bij gebruik van klassieke brandstoffen, de restenergie in de hete rookgassen hergebruiken voor een andere toepassing**

Bij thermische bewerkingen in wervelbed, in vacuüm (indien verwarmd met klassieke brandstoffen) en onder gecontroleerde gasatmosfeer (idem) komt een belangrijke gasstroom vrij op hoge tot zeer hoge temperatuur.

Het is mogelijk om de warmte in dit rookgas te herwinnen. Dit gebeurt door:

- warmtewisselaars in de afvoer van rookgassen (vergelijkbaar met de condensatieketels voor centrale verwarming);
- recuperatiebranders.

Vooral deze laatste worden veel toegepast in gasgestookte ovens en zorgen voor een belangrijke energiebesparing. In beide systemen zorgen de warme rookgassen voor een voorverwarming van de verbrandingslucht.

Deze herwinningstechnieken winnen aan belang door de stijgende brandstofprijzen.

Voor een meer gedetailleerde beschrijving, kostprijs en milieuvoordelen wordt verwezen naar technische fiche 34.

#### **4.9.8. Bij toepassingen waarbij enkel oppervlakteharden nodig is, laser- of inductieharden toepassen.**

##### ***4.9.8.1. Randharden uitvoeren met een laser***

Bij het randharden wordt enkel een oppervlakkige laag van ca 1 mm opgewarmd tot boven de hardingstemperatuur en vervolgens snel afgekoeld om een harde structuur te bekomen.

In geval van een laserbron wordt een zeer geconcentreerde hoeveelheid warmte (ca 2 kW/cm<sup>2</sup>) onder de vorm van monochromatisch en coherent licht met verschillende golflengte (afhankelijk van het type laser) gebruikt om het metaaloppervlak op te warmen. Dit opwarmen gaat zeer snel (meer dan 1000 °C/s) bij verplaatsingsnelheden tussen 1 en 10 mm/s. Het beste rendement

(verhouding ingebrachte energie op resulterende lichtenergie) wordt bekomen met een hoogvermogen diodelaser (tot 6 kW). Oudere type lasers zoals de CO<sub>2</sub> laser hebben een eerder lage energieopbrengst en verliezen veel energie via koeling.

Deze techniek van randharden is t.o.v. inductieharden duidelijk beter op milieuvlak omdat het elektrisch energieverbruik lager is en omdat:

- geen afschrikmiddelen nodig zijn (self quench effect);
- geen ontlaatbehandeling nodig is na het harden.

Ten opzichte van het klassieke vlamharden met behulp van een gasgestookte brander is het laserharden duidelijk superieur op vlak van temperatuurscontrole, scheurvorming en maatstabiliteit, maar het energieverbruik ligt hoger.

Laserharden is enkel toepasbaar wanneer oppervlakteharden nodig is. De toepasbaarheid van laserharden in vergelijking met inductieharden of andere vormen van oppervlakteharding varieert van geval tot geval en hangt in de eerste plaats af van de kwaliteitseisen en de inpasbaarheid in de productielijn. Ook de milieuvoordelen van laserharden t.o.v. andere technieken variëren van geval tot geval.

#### **4.9.8.2. *Randharden uitvoeren met inductieverwarming en afschrikken in water in gesloten circuit***

In tegenstelling tot het laserharden wordt bij het inductief harden gebruikt gemaakt van inductiestromen welke in het staal Foucoultstromen opwekken, waardoor het staal opwarmt. Naarmate de frequentie van de wisselstroom toeneemt concentreren de geïnduceerde stromen zich meer aan het oppervlak (skin-effect). De inductiemachines werken met lage, midden en hoge frequenties bij vermogens tussen 5 en 1 MW.

Het inductieharden leent zich goed tot het harden van massieve cilindrische stukken doch ook andere en kleine stukken kunnen hiermee gehard worden. Dit vereist wel telkens een aangepaste inductorspoel.

Net zoals het laserharden worden de onderdelen (spoel) gekoeld door water meestal in gesloten circuit. Voor het afschrikken wordt gebruikt gemaakt van een polymeeroplossing in water. Dit zorgt voor een minder drastische afkoeling in vergelijking met zuiver water en minder scheur-gevoeligheid. Er dient wel regelmatig polymeer toegevoegd te worden om verliezen door verdamping, ontbinding, enz., te compenseren.

Inductieharden is enkel toepasbaar wanneer enkel oppervlakteharden nodig is. De toepasbaarheid van inductieharden in vergelijking met laserharden of andere vormen van oppervlakteharding varieert geval tot geval en hangt in de eerste plaats af van de kwaliteitseisen en de inpasbaarheid in de productielijn. Concreet ligt bij complexe stukken die maar langs één zijde gehard moeten worden, b.v. matrijzen, laserharden meer voor de hand en voor symmetrische stukken b.v. assen, inductieharden meer voor de hand. Ook de milieuvoordelen van inductieharden t.o.v. andere technieken variëren van geval tot geval.

#### **4.9.9. *Bij zoutbaden komen tot nullozing van alle koel- en spoelwaters door kringloopsluiting en hergebruik***

Bij een moderne zoutbadlijn komt geen afvalwater vrij. Er wordt weliswaar water ingezet voor koeling (quenchen, afschrikken), voor de gaswaster waarop de afzuiging van de zoutbaden is aangesloten en voor het afspoelen van zoutresten vooraleer het thermisch behandelde stuk de lijn verlaat.

Al dit water wordt echter zoveel mogelijk gerecycleerd. Door indamping van de afgezogen damp (deels als gevolg van het inbrengen van zeer hete stukken, deels met een aparte indamper) wordt een concentraat bekomen, dat als afvalstof wordt afgevoerd naar afvalverwerkende bedrijven.

Voor een meer gedetailleerde beschrijving, kostprijs en milieuvordelen wordt verwezen naar technische fiche 33.

#### **4.9.10. Zoutbaden: de vrijkomende afvalwalwaters opvangen en op een passende manier zuiveren die functie is van de gebruikte zoutmengsels**

Moderne zoutbadlijnen werken afvalwatervrij. Bij bestaande zoutbadlijnen kan eventueel nog afvalwater ontstaat, dat vervuild is met de zoutmengsels uit de zoutbaden<sup>22</sup>. Deze bevatten cyanides, nitrieten, sulfiden, cyanaten.

Deze afvalwaters moeten dus intern behandeld worden of extern afgevoerd worden naar een installatie die geschikt is voor de verwijdering van deze stoffen.

Technieken voor de verwijdering van deze stoffen zijn beschreven in volgende technische fiches:

- oxidatie van cyanide: zie technische fiche 67;
- oxidatie of reductie van nitriet: technische fiche 67 resp. technische fiche 68;
- neerslag van sulfide met b.v. ijzer(II) of Fe(III): indien sulfide samen met cyanide voorkomt wordt sulfide mee geoxideerd tot sulfaat;
- neerslag van barium en vergelijkbare metalen door hydroxideprecipitatie, zie technische fiche 65.

Doorgaans kunnen deze bewerkingen gecombineerd worden in een tweetal stappen b.v. eerst chemische oxidatie, daarna neerslagvorming.

#### **4.9.11. Bij ovenatmosferen die stoffen zoals CO, waterstof, butaan, propaan, LPG, ... bevatten, de vrijkomende afgasstromen verbranden**

Bij bewerkingen onder gecontroleerde atmosfeer wordt de ovenatmosfeer continu ververst.

De vrijkomende gasstroom is klein in debiet, maar bestaat naast inerte gassen zoals stikstof en CO<sub>2</sub> voor een groot deel uit CO, waterstof, VOS... Om veiligheids- en milieuredenen is het noodzakelijk om deze stoffen te verbranden. Door de zeer hoge concentratie is het gasmengsel meestal zelfontbrandend, en gebeurt de verbranding in een soort "waakvlam" of een permanent brandersysteem indien de vrijkomende gasstroom onvoldoende zelfontbrandend is.

Bij inerte atmosferen (in de praktijk atmosfeer vnl. uit stikstof) zijn er twee opties:

- In de meeste gevallen gaat het dan om koelgas na vacuümharden. Aan de stikstof worden geen andere stoffen toegevoegd en er is ook geen contaminatie vanuit het stuk. De stikstofstroom kan dus zonder meer in de atmosfeer worden gebracht.
- Indien de opwarming onder stikstof gebeurt (uitzonderlijk), kunnen vanop het stuk resten olie en vuil pyrolyseren. Hierdoor komt een lage concentratie VOS in de stikstofstroom. Deze VOS worden naverbrand door de kleine gasstroom afkomstig uit de ovenatmosfeer bij te mengen bij de hete rookgassen die de oven opwarmen.

<sup>22</sup> Deze worden in de milieu-literatuur en –wetgeving veelal nog aangeduid als hardingszouten, alhoewel zoutbaden voor thermische oppervlaktebehandeling gebruikt worden en niet voor (kern)harden.



#### **4.9.12. Bij zoutbaden en ovenatmosferen waar dit nodig is, de vrijkomende gasstroom nabehandelen door gaswassing**

In veel gevallen is het nodig om de zoutbaden af te zuigen. In het afgezogen afgas komen stoffen voor die vrijkomen door ontbinding of reactie in het zoutbad. De vrijkomende stoffen zijn sterk afhankelijk van de samenstelling van het zoutbad. Volgende stoffen kunnen o.a. voorkomen: waterstofcyanide, fluoride, chloride, NO<sub>x</sub>. Good housekeeping (o.a. juiste samenstelling van het zoutbad bewaken, zeer goed spoelen na zure voorbehandeling en oververhitting van de baden vermijden...) beperkt in sterke mate het vrijkomen van dergelijke stoffen. Indien deze preventieve maatregelen niet volstaan is een nageschakelde techniek nodig. Voor de genoemde zure gassen is een gaswasser een geschikte techniek.

Voor een meer gedetailleerde beschrijving van deze techniek wordt verwezen naar technische fiche 26.

#### **4.9.13. Emissies van oliehardens preventief of end-of-pipe beheersen**

##### **4.9.13.1. Oliehardens vermijden door te harden in een ander medium ofwel oliehardens in 100% gesloten omgeving uitvoeren**

Kernhardens vergt een snelle afkoeling; de afkoeling mag echter niet te snel zijn omdat het stuk dan vervormd of beschadigd kan worden door scheuren of interne spanningen. De afkoelsnelheid is ook afhankelijk van het staaltipe.

Om die reden wordt in veel gevallen reeds van bij het ontwerp een staaltipe gekozen dat toelaat of zelfs vraagt om bij het harden een ander medium te gebruiken. Het kan dan gaan om gas (meestal lucht of stikstofgas onder druk), water (met toevoeging van geschikte additieven) en in sommige gevallen ook zoutbad of wervelbed. Uiteraard spelen nog tal van andere factoren mee bij de keuze van het staaltipe en is zijn er dus nog heel wat toepassingen waarbij lucht of stikstof een te trage afkoeling geeft en water juist een te bruuske afkoeling.

Verder is het ook mogelijk om het oliehardens 100% gesloten uit te voeren door het te integreren in de oveninstallatie. Dit heeft technische voordelen, b.v. het hete stuk blijft in de gecontroleerde atmosfeer en er is minder energieverlies. Het heeft ook milieuvoordelen nl. het oliebad staat niet in contact met lucht en kan niet ontvlammen en de olieniveaus en -dampen blijven binnen de installatie.

##### **4.9.13.2. Bij hardens in olie, de verdamping beperken en vrijkomende nevels en druppeltjes afzuigen en afscheiden in b.v. een demister**

Het verlies aan hardingsolie ontstaat voornamelijk door verdamping enerzijds van de warme en bewegende olie (tot 80°C) en de overdracht van olie uit het afschrikbad door de geharde stukken anderzijds.

De emissie naar lucht kan gereduceerd worden door een demister (zie technische fiche 25). De oversleep van olie met het stuk wordt beperkt door een afdruiptzone te voorzien (verminderen verliezen oliebad en beperken van de belasting van ontvettingsstap).

De verdamping van de olie wordt beperkt door het oliebad te koelen.

#### **4.9.14. Bij harden in olie of polymeer, de gevormde vluchtige organische stoffen (VOS) afzuigen en met een geschikte techniek de concentratie van deze stoffen in het afgas verlagen**

De techniek is equivalent met een naverbrandingssysteem gebruikt bij de droogovens voor lak en verf maar wordt weinig toegepast in de harderijen (zie ook BBT-studie metaalbewerking: technische fiches ALG.7 en verder).

#### **4.9.15. Geavanceerde sturing bij nitreren, carburizeren en vergelijkbare bewerkingen.**

Bij een klassieke oven wordt de sturing beperkt tot temperatuur (gemiddelde van aantal sensoren b.v. thermokoppels), debiet en samenstelling van het gas dat gevoed wordt (bij een behandeling onder gas), sterkte van het vacuüm. De snelheid van opwarming en afkoeling wordt ingesteld op basis van ervaring met soortgelijke toepassingen.

Bij een meer geavanceerde sturing wordt de temperatuur in verschillende zones van de oven afzonderlijk geregeld (dit kan b.v. gemakkelijk bij elektrische verwarming) en wordt de samenstelling van het gas in de oven zelf met een continue gas-analyser opgevolgd en bijgestuurd (multicomponent IR, laser, keramische sensoren... bij bewerkingen onder gas, continue meting van koolstofpotentialiaal bij vacuümhardening).

Toepassing van een dergelijke sturing kan het energieverbruik en de bijhorende emissies per batch of per behandeld stuk met 10-20% doen dalen, voornamelijk als gevolg van een kortere doorlooptijd.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 35.

#### **4.9.16. 100% drogen voorafgaand aan behandeling in zoutbad**

Resten vocht op de stukken reageren zeer heftig met de zoutsmelt. Om die reden worden de stukken gedroogd vooraleer ze in het zoutbad gedompeld worden.

Dit kan door in de lijn een aparte droogpositie te voorzien, door de restwarmte die nog in het stuk aanwezig is b.v. na dompelen in een afschrikbad of door het stuk (dat uiteraard voldoende droog moet zijn dat er geen druppels meer vrijkomen) voldoende lang vlak boven een zoutsmeltbad te hangen.

### **4.10. Etsen**

Hier worden mogelijke milieuvriendelijke maatregelen besproken voor etsen van stukken. In veel gevallen is het ook nodig om een gelijkaardige bewerking, nl. oplossen van metaal, toe te passen als hulpbewerking. Voorbeelden zijn ontzinken (hulpbewerking bij thermisch verzinken, zie 4.15) en stripbad voor reinigen van tanks en hulpstukken (bij stroomloos afzetten van metalen, zie 4.12). Mogelijke milieuvriendelijke maatregelen voor deze hulpbewerkingen worden niet in dit hoofdstuk maar wel bij de hoofdbewerking besproken.

#### 4.10.1. Regenereren / opconcentreren etsoplossingen

Een aantal technieken zijn geschikt om aanrijking met bepaalde stoffen ten gevolge van ongewenste nevenreacties te beheersen, door de ongewenste stoffen continu af te scheiden in een zijstroomproces:

- (membraan)elektrolyse, waarbij de opgeloste metalen systematisch terug verwijderd worden en/of waarbij gereageerde oxidantia geregeneerd worden (zie technische fiche 21);
- door toevoegen van  $H_2O_2$ , waarbij gereageerde oxidantia chemisch geregeneerd worden (zie technische fiche 24);
- kristallisatie, meer concreet voor het regenereren van het  $H_2SO_4 / H_2O_2$  bad voor oplossen van koper bij productie van gedrukte schakelingen (zie technische fiche 17).

Toepassing van elektrodialyse, diffusiedialyse en ionenwisseling zijn in theorie ook mogelijk, maar worden weinig of niet toegepast op etsbaden.

- elektrodialyse (zie technische fiche 19);
- diffusiedialyse (zie technische fiche 20);
- ionenwisseling (zie technische fiche 22).

De technische toepasbaarheid van de techniek hangt in grote mate af van:

- de hoeveelheid van het chemicaliënverbruik zonder standtijdverhoging, en de kostprijs van de badchemicaliën
- de mate waarin het gaat om een stabiel en uniform proces zonder veel schommelingen; vooral deze voorwaarde is in de praktijk kritisch; daardoor zijn bewezen toepassingen vooral te vinden bij zeer goed afgelijnde processen met een goed gestandaardiseerd product, b.v. productie van gedrukte schakelingen.

Indien aan beide voorwaarden voldaan is, is de techniek doorgaans kosteneffectief.

#### 4.10.2. Opvangen van vrijkomend afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden

Afvalwaters (spoelwaters, soms afvalwater van een gaswasser, kleine debieten geconcentreerd afvalwater van het etsbad zelf of van een techniek gebruikt voor standtijdverhoging) van etsen bevatten:

- lage pH
- metalen in oplossing (Cu, Ni, Fe, Sn, Pb, ...)
- zouten

In de meeste gevallen volstaat een behandeling door pH-correctie en neerslagvorming. (zie technische fiche 65) of elektroflotatie (technische fiche 70).

#### 4.10.3. Afzuigen van aërosolen met eventuele nabehandeling in een demister

Aërosolen worden best afgezogen en vervolgens verwijderd met een demister. Voor meer informatie m.b.t. deze techniek wordt verwezen naar technische fiche 25.

## 4.11. Galvano-behandeling

### 4.11.1. Beperken / verwijderen van aerosolen

Er zijn verschillende maatregelen mogelijk om aerosolen te beperken / verwijderen:

- vermijden van doorborrelen van lucht voor het mengen of het afkoelen van baden indien dit aanleiding geeft tot aerosolvorming;
- beperken of vermijden van aerosolvorming door keuze van type badvloeistof en goede opvolging van deze baden zodat ongewenste nevenreacties zoals H<sub>2</sub>-vorming en O<sub>2</sub>-vorming die aan de basis liggen van aerosolvorming, beperkt of vermeden worden;
- aerosolvorming beperken door deze mechanisch af te vangen ter hoogte van het vloeistofoppervlak met kunststofballetjes (zie ook technische fiche 28);
- Aerosolvorming beperken door additieven aan vloeistof toe te voegen die oppervlaktespanning wijzigen (zie ook technische fiche 30);
- afzuigen van aerosolen met nabehandeling in demister (zie ook technische fiche 25);
- afzuigen van aerosolen bij hardverchromen met nabehandeling in performante demister of demister + stoffilter (verwijdering van Cr(VI)), zie ook technische fiche 36.

Bij de meeste toepassingen is er een keuze aan technieken mogelijk, die een gelijkaardig resultaat opleveren. Preventie (additief, wijziging badchemie, laag op het badoppervlak, etc.) zijn complementair met afzuiging + een demister.

Bij sommige toepassingen, met name hardverchromen, is er een discussie tussen gebruik van een aerosolonderdrukkend additief (dat om milieuredenen sterk onder druk staat) en een afgasbehandeling.

### 4.11.2. Beperken / vermijden van het gebruik van schadelijke stoffen

#### 4.11.2.1. Cyanide

Cyanide-vrije alternatieven bij galvano-behandelingen zijn reeds algemeen ingevoerd (cfr. verzinken) bij toepassingen waar dit makkelijk mogelijk is. De algemene voordelen hierbij zijn:

- geen cyanides in het afvalwater of de afvalstoffen;
- volledig elimineren van het risico dat accidenteel een cyanidehoudende vloeistof en een zuur bij elkaar komen met een toxische HCN-emissie als gevolg;
- geen noodzaak tot afbraak van cyanide in afvalwaters met de hierbij horende milieuknelpunten nl. EOX-vorming, restchlor in het afvalwater, eventueel opslag van chloor.

De belangrijkste nadelen van het gebruik van cyanide-vrije alternatieven zijn:

- de kritischere voorbehandeling (cyanidehoudende elektrolyten zijn toleranter voor restvervuiling en bevochtigen zeer goed);
- de cyanidevrije baden kunnen andere probleemstoffen bevatten.

Cyanide was tot 1970-1980 een algemeen gebruikt ingrediënt voor galvano-baden. Het gebruik is sterk teruggelopen, maar het wordt ook nu nog in een aantal sterk uiteenlopende toepassingen gebruikt, zoals legeringsbaden, baden met edele metalen en als startlaag op zamak. Er is geen algemeen toepasbare vervanger. Voor meer informatie m.b.t. deze techniek wordt verwezen naar technische fiche 37.

Voor veel klassieke metaaldeklagen is een cyanidevrij alternatief de regel en zijn cyanidehoudende toepassingen enkel in uitzonderlijke situaties nog te verantwoorden. Voorbeelden zijn:

- zink (verschillende cyanidevrije badtypes, enkele beperkte uitzonderingen in b.v. militaire of luchtvaartsfeer waar lastenboeken dit voorschrijven),
- koper (verschillende cyanidevrije badtypes, enkele beperkte uitzondering in b.v. militaire of luchtvaartsfeer waar lastenboeken dit voorschrijven).

#### 4.11.2.2. Cr(VI)

Het gebruik van hexavalent chroomvrije alternatieven op basis van trivalent chroom is technisch niet mogelijk voor **hardverchromen**.

Voor een aantal **decoratieve toepassingen** is het wel mogelijk om een Cr(III)-houdend bad te gebruiken in plaats van een Cr(VI) houdend bad. Deze omschakeling is vrij complex en vergt in de praktijk een grotendeels nieuwe lijn. De toepasbaarheid is in de praktijk eerder beperkt tot nieuwe lijnen of bedrijven.

De bezwaren bij Cr(III) gebaseerd verchromen zijn de meestal optredende kleurverschillen (een bruinetint chroomlaag), een verminderde corrosiewering en een moeilijker processturing en controle van de oplossing.

De algemene voordelen zijn:

- geen chromaat Cr(VI) in afvalwater of afvalstoffen;
- de noodzaak om in een aparte zuiveringsstap de reductie van chromaat tot Cr(III) uit te voeren vervalt, samen met de erbij horende nadelen (risico op plotse vrijstelling van SO<sub>2</sub> op de werkvloer indien sulfiet als reductans wordt gebruikt in de waterzuivering, ...);
- minder energieverbruik (driewaardig ion, en elektrolyt met hoger rendement).

Ter vergelijking: dezelfde milieuprestaties op vlak van *emissies* als wordt bereikt door bij decoratief verchromen om te schakelen naar Cr(III), wordt bereikt door een combinatie van maatregelen nl. baden zonder PFOS, goede afzuiging en beheersing van Cr(VI) houdende aërosolen, minimaliseren van spoelwaterdebiet en reductie van Cr(VI) in het afvalwater op een aparte deelstroombehandeling.

Een aantal deklagen op basis van legeringen met Ni, Co, Sn worden gesuggereerd als **alternatief voor chroomdeklagen**. Veel van deze alternatieven zijn technisch nog niet bewezen of zijn enkel voor heel welbepaalde nichetoepassingen een alternatief voor een chroomdeklaag. Voor sommige van deze alternatieven is er bovendien ook geen milieuwinst: de voornaamste milieureden om Cr(VI)-houdende procesbaden te vervangen door een alternatief is het feit dat Cr(VI)-verbindingen carcinogeen zijn bij inademing<sup>23</sup>. Dit is ook het geval voor een aantal nikkelzouten die gebruikt worden in de alternatieve baden.

Voor meer informatie m.b.t. de alternatieven voor chromaat bij het elektrolytisch afzetten van metaaldeklagen wordt verwezen naar technische fiche 38.

#### 4.11.2.3. EDTA / NTA

Veel metalen zijn moeilijk gecontroleerd neer te slaan uit eenvoudige zouten, of zijn slecht oplosbaar. De meeste metalen vormen met NTA en EDTA een stabiel en zeer goed oplosbaar complex.

<sup>23</sup> De ELV- en RoHS richtlijnen spelen hier niet mee. Elektrolytisch aangebrachte chroomlagen zijn vrij van Cr(VI), ook indien aangebracht vanuit een Cr(VI)-houdend procesbad.

Op dit ogenblik worden EDTA en NTA nog slechts in zeer beperkte mate toegepast. In plaats daarvan zijn een hele reeks andere complexvormers in gebruik genomen die zeer specifiek zijn voor een welbepaald metaal. Het gaat doorgaans om zouten van organische zuren (acetaat, tartraat, gluconaat) en om anorganische verbindingen (pyrofosfaat, ammonium).

Voor meer informatie over alternatieven voor EDTA / NTA verwezen naar technische fiche 40.

#### **4.11.2.4. PFOS-genererende stoffen**

Stoffen gebaseerd op PFOS (Perfluoro-octaansulfonaat) worden gebruikt als onderdrukker van aërosolvorming, vooral bij galvanobaden op basis van Cr(VI). Daarnaast wordt PFOS ook gebruikt in:

- alkalische cyanide-vrije procesbaden voor het aanbrengen van zink;
- procesbaden voor zinklegeringen;
- sterk zure procesbaden voor het aanbrengen van goud;
- het anodiseren.

Zoals reeds vermeld in 2.4.4.7, is het gebruik van stoffen die PFOS (Perfluoro-octaansulfonaat) kunnen vormen, gereguleerd in Richtlijn 2006/122/EC, deze voorziet in een aanpassing van Richtlijn 76/769/EEG, waardoor het gebruik van stoffen die PFOS kunnen vormen, beperkt wordt tot een strikt afgebakende lijst toepassingen, waaronder o.a. additief in galvanobaden voor niet-decoratief hardverchromen (op basis van Cr(VI)) als onderdrukker van aërosolvorming, als bevochtigmiddel bij gecontroleerde galvanisatie en in fotolithografische toepassingen. Gebruik als onderdrukker van aërosolvorming in andere toepassingen is verboden. Hierbij moeten de beste beschikbare technieken uit de BREF Surface Treatment of Metals and Plastics toegepast worden.

Bij sommige processen is het mogelijk om alternatieven in te zetten (b.v. anodiseren), en zodoende PFOS volledig te vermijden. Bij galvanobaden o.b.v. Cr(VI) en het beitsen is dit echter niet mogelijk. Er bestaan wel technieken om PFOS te beperken.

Voor meer informatie m.b.t. deze techniek wordt verwezen naar technische fiche 41.

#### **4.11.3. Standtijdverlenging door good housekeeping**

In veel gevallen is het mogelijk om de levensduur van een procesbad onbeperkt te verlengen. Dit betekent in de praktijk dat er een dynamisch evenwicht is tussen enerzijds allerlei fenomenen zoals insleep, onzuiverheden, ongewenste nevenreacties, ... waardoor de kwaliteit van het bad achteruitgaat, en anderzijds uitsleepverliezen.

Hoe meer de uitsleep beperkt of herwonnen wordt, hoe meer een goede opvolging en verzorging van de badkwaliteit aan belang wint.

Het verlengen van de standtijd van procesbaden vergt dan ook een aantal aandachtspunten:

- Vermijden van contaminatie door het voorliggende procesbad door minimaliseren van de uitsleep vanuit het vorige bad (zie 4.20) en door zorgvuldig spoelen (zie 4.16).
- Procédé en installatie om onvermijdbare vervuiling (b.v. door oplossen van substraat) te verwijderen.
- Bij baden met inerte anoden, gebruik maken van zeer zuivere grondstoffen; bij aankoop specificaties opleggen en opvolgen van kritische onzuiverheden.

- Gebruik van deminwater (direct of nadat het als spoelwater heeft dienstgedaan) om verliezen van het bad aan te vullen en op deze wijze onzuiverheden afkomstig van het ruwe proceswater vermijden.

#### 4.11.4. Standtijdverlenging door regeneratie van de procesbaden

Er zijn verschillende technieken voor de galvano-behandelingen die betrekking hebben op het regenereren / opconcentreren van de procesbaden of van b.v. spaarspoelbaden tot een concentratieniveau dat overeenstemt met dat van procesbaden:

- indampen, hetzij klassiek door het bad zelf bijkomend op te warmen, hetzij met vacuümindamping in een specifiek toestel, zie technische fiche 18
- elektrolyse, zie technische fiche 12;
- diffusiedialyse, zie technische fiche 20;
- selectieve verwijderen van een bepaald metaal door elektrolyse, zie technische fiche 21;
- ionenuitwisseling, zie technische fiche 22;
- actief kool behandeling, zie technische fiche 23;
- selectief uitkristalliseren van carbonaten bij cyanidebaden, zie technische fiche 17.

Deze technieken zorgen ervoor dat aanrijking met bepaalde stoffen t.g.v. ongewenste nevenreacties beheerst kan worden door de ongewenste stoffen continu af te scheiden in een zijstroomproces.

Zoals reeds vermeld in de vorige paragraaf en in hoofdstuk 3 hebben galvano-baden in de praktijk bijna altijd een onbeperkte levensduur. In de praktijk wordt dit veelal gerealiseerd doordat continu een deel van het bad door uitsleep naar het spoelwater wordt afgevoerd en vervangen wordt door verse procesvloeistof.

Indien echter de uitsleep beperkt wordt (zie 4.20) en/of herwonnen wordt uit het spoelwater door b.v. spaarspoelen, eco-rinse of een andere techniek, dan zijn doorgaans bijkomende maatregelen nodig om de kwaliteit van het procesbad op peil te houden.

Sommige technieken zijn hierbij breed inzetbaar en relatief onafhankelijk van de badsamenstelling of de wijze waarop het bad wordt bedreven:

- Indamping
- Bedoeld om het teveel aan water dat via insleep uit het voorliggende spoelbad of door hergebruik van het spaarspoelbad in het procesbad terechtkomt, terug af te voeren.
- Actiefkool behandeling
- Bedoeld om allerlei organische verontreinigingen uit het bad te verwijderen.

De andere vermelde technieken (elektrolyse, diffusiedialyse, afzetten van bepaalde metalen door elektrolyse, ionenuitwisseling), zijn slechts af en toe inzetbaar, bij welbepaalde combinaties van procesbaden, substraten en gebruik van het bad. Elke techniek is slechts voor een beperkt aantal badvloeistof – substraatcombinaties beschikbaar. Verder is de techniek in de praktijk alleen inzetbaar bij grotere toepassingen (waarbij de investeringkost in verhouding staat tot de milieuwinst en de besparingen) waarbij tegelijkertijd het proces erg stabiel en voorspelbaar is (b.v. slechts één type stukken die behandeld worden, plaat, draad, ...).

Tenslotte is het uitkristalliseren van carbonaat (dat zich ongewenst vormt door elektrolytische omzetting van cyanide tot carbonaat) een klassieke techniek voor het onderhouden van cyanidische baden.

Voor volgende toepassingen is standtijdverhoging in combinatie met herwinnen van de uitsleep altijd toepasbaar<sup>24</sup>:

- Cr(VI)-houdende baden (vnl. door elektrolyse of ionenwisseling)
- cyanidehoudende baden (vnl. door kristallisatie; uitz. zijn cyanidebaden op KCN)

#### **4.11.5. Standtijdverlenging door verwijdering van slib en zwevende stoffen uit het procesbad**

Allerlei processen geven aanleiding tot slib of fijne metaaldeeltjes in het procesbad. Deze worden continu (b.v. rondpompen over filter) of discontinu (b.v. 's nachts laten bezinken en slib verwijderen) uit het bad verwijderd.

#### **4.11.6. Bij toepassing van Cr(VI) houdende baden, zorgvuldig en eventueel chemisch spoelen**

Na een Cr(VI) houdend bad is het van belang dat alle Cr(VI) resten volledig van het oppervlak verwijderd worden. De redenen hiervoor lopen uiteen van wettelijke eisen (ELV-richtlijn, RoHS-richtlijn), productkwaliteit tot het feit dat er bij onzorgvuldig spoelen insleep is van Cr(VI) in het volgende procesbad, dat echter niet noodzakelijk aangesloten is op de deelstroomzuiveringsinstallatie waarin Cr(VI) gereduceerd wordt.

Dit gebeurt in de praktijk door meervoudig spoelen, en in sommige gevallen met chemisch spoelen. Bij chemisch spoelen wordt een reductans aan het spoelwater toegevoegd, waardoor in situ alle Cr(VI) tot Cr(III) omgezet wordt.

#### **4.11.7. Opvangen van vrijkomend spoel- en afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden**

Het vrijkomende afvalwater (uitzonderlijk concentraten afkomstig van baden, spoelwaters, regeneratiestromen of afvalwater van eventuele technieken om het spoelwater in kringloop te houden, ...) kunnen een hele reeks verontreinigingen bevatten. De klassieke afvalwaterbehandeling is neerslaan van metalen als een slib (zie 4.17.3.2 – technische fiche 62). In een aantal gevallen zijn één of meer bijkomende voor- of nabehandelingen nodig, afhankelijk van de stoffen in het afvalwater en de concentratierange (zie 4.17 voor meer informatie).

#### **4.11.8. Good housekeeping: optimaliseren van het elektriciteitsverbruik**

Het elektriciteitsverbruik kan geoptimaliseerd worden door het beheer van reactief vermogen (cos phi dicht bij 1 / tg phi dicht bij 0,5).

Het elektriciteitsverbruik kan verder beperkt worden door een reeks maatregelen om allerlei vormen van verliezen te beperken:

- beperken van de weerstand van geleiders door deze voldoende zwaar uit te voeren, door geschikte keuze van materiaal en vorm van verbindingen, enzovoort;

<sup>24</sup> Een gelijkaardige vermindering van de vuilvracht die intern of extern moet gezuiverd worden kan evt. ook verkregen worden zonder herwinning van het uitgeslept materiaal door een standtijdverhoging op het spaarspoelbad met b.v. elektrolytisch verwijderen van naar spaarspoelbad uitgeslept metaal, elektrolytisch afbreken van naar spaarspoelbad uitgeslepte cyanide, EDTA, NTA, ...



- regelmatig onderhoud van de gelijkrichters; regelmatig onderhoud van de contacten tussen de geleiders en de rekken / de rekken en de stukken;
- toevoegen van een goed geleidende stof aan de elektrolyt;
- laag houden, b.v. door continue verwijdering, van stoffen die zorgen voor nutteloze nevenreacties zoals  $\text{Fe(II)} \leftrightarrow \text{Fe(III)}$  in de meeste baden en  $\text{Cr(III)} \leftrightarrow \text{Cr(VI)}$  in chromaatbaden;
- vervangen van de gelijkrichters door moderne toestellen, die een beter rendement hebben bij pieken in de belasting;
- inerte tegenelektrode voldoende groot uitvoeren.

#### 4.11.9. Badcontrole bij oplossende anode

Bij een hoger anoderendement dan kathoderendement, de metaalconcentratie in het bad onder controle houden door:

- toevoegen van een inerte elektrode;
- herwinnen met elektrolyse;
- andere vergelijkbare technieken in plaats van door een deel van het bad af te laten.

Voor meer informatie, zie technische fiche 42.

Deze techniek is in theorie toepasbaar in quasi alle procesbaden met een oplosbare anode waarbij het anoderendement hoger is dan het kathoderendement. In de praktijk is dit helemaal niet het geval en is de techniek alleen inzetbaar bij zeer voorspelbare processen, met slechts één type te behandelen stuk, of ook op lijnen voor plaat of draad.

Bij wisselende types stukken, laagdiktes, geometriën, enz. is het in de praktijk zo goed als onmogelijk om met deze maatregel het metaalgehalte op een bruikbare manier te sturen. Het knelpunt is niet dat de techniek in theorie niet zou werken, wel dat in de praktijk de meetinstrumenten ontbreken om dit proces correct te sturen in de snel wisselende omgeving en binnen de grenzen die door de vereiste kwaliteit worden opgelegd.

## 4.12. Stroomloze chemische metaalafzetting

### 4.12.1. Good housekeeping: standtijdverlenging van de procesbaden

Het is onvermijdelijk dat het bad aanrijkt en op een bepaald moment moet vervangen worden. Door het gebruikt rijkt het immers continu aan met volgende stoffen:

- Het tegenion van het metaal dat stroomloos wordt afgezet. Het metaal wordt immers als onderdeel van een zout ingebracht (concreet b.v. Ni wordt ingebracht als  $\text{NiSO}_4$  en het sulfaation rijkt door het gebruik voortdurend aan in het bad)
- De omgezette reductor. Om het metaal af te zetten wordt een reductiemiddel toegevoegd; deze wordt verbruikt, maar het omgezette reductiemiddel rijkt voortdurend aan (concreet b.v. de reductor hypofosfiet zet zich om tot orthofosfiet en door het gebruik rijkt het bad voortdurend aan met deze stof).

Toch kan de standtijd beperkt verhoogd worden door een aantal maatregelen:

- zorgvuldig opvolgen van concentratie, pH, etc.;
- minimaliseren van de insleep vanuit het vorige procesbad of van andere bronnen van contaminatie;
- minimaliseren van ongewenste metaalafzetting op de badwand en op hulpstukken.

#### **4.12.2. Standtijdverhoging door overschakeling naar een procesbad met andere formulering**

Een aantal leveranciers brachten voor sommige toepassingen nieuwe badformuleringen op de markt waarbij de standtijd met 30-100% verhoogd wordt. De toepasbaarheid moet geval per geval onderzocht worden. De hoeveelheid omgezet reductans (b.v. concreet orthofosfiet bij stroomloos vernikkelen) die vrijkomt via de uitgewerkte baden, wijzigt hierbij echter nauwelijks; er is wel een evenredig lagere vorming van metaalhoudend slib. De omschakeling op een dergelijk alternatief bad is +/- onafhankelijk van de schaalgrootte, maar is in de praktijk vaak beperkt door klanteneisen (kwaliteit, lastenboeken).

#### **4.12.3. Kringloopprocessen bij stroomloos aanbrengen van metaaldeklagen**

De standtijd kan ook in sterk mate (factor 10-100) verhoogd worden door een combinatie van een geschikt procesbad met een aangepast kringloopproces, waarbij het omgezet reductiemiddel selectief wordt verwijderd.

Mogelijke technieken zijn:

- elektrolyse
- omzetten tot een slecht oplosbare verbinding en deze door filtratie verwijderen

Voor meer informatie, zie technische fiche 43.

De invoering van deze vorm van standtijdverhoging is een stuk complexer dan invoeren van standtijdverhoging bij pakweg bij beitsen of ontvetten, omdat de kringloopprocessen in de praktijk ook een sterke aanpassing van de badchemie vereisen.

#### **4.12.4. Beperken / vermijden van het gebruik van cyanide, EDTA en NTA**

Voor het stroomloos afzetten van koper en nikkel zijn voldoende alternatieven op de markt om dit te doen zonder gebruik van EDTA, cyanide of NTA. Zie ook 3.12.1.

Voor stroomloos afzetten van edelmetalen b.v. goud, is dit onmogelijk. Cyanide blijft de enige beschikbare techniek om goud in oplossing te houden.

#### **4.12.5. Afzuigen van aërosolen met nabehandeling in demister**

Aërosolen worden best afgezogen en vervolgens verwijderd met een demister. Voor meer informatie m.b.t. deze techniek wordt verwezen naar technische fiche 25.

#### **4.12.6. Opvangen van vrijkomend spoel- en afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden**

Bij de cementatiebaden (waarbij een metaalion uit het procesbad wordt uitgewisseld tegen metalen in het substraat) volstaan technieken om zware metalen uit het afvalwater te verwijderen. Doorgaans volstaat het om de afvalwaters van deze toepassing te behandelen door pH-correctie en neerslagvorming (zie technische fiche 65)

Bij stroomloos afzetten van metalen onder invloed van reductoren, is geval per geval naast verwijdering van de metalen, ook afbraak van complexvormers en oxidatie van de overmaat aan reductor nodig. Dit gebeurt met een combinatie van de technieken beschreven in 4.17.

#### **4.12.7. Voorbehandelingstechnieken om de overmaat reductor en zijn reactieproduct te verwijderen uit spoelwater, uit verworpen baden of uit de afvalstroom van processen om baden te regenereren**

De reductor hypofosfiet  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  en het reactieproduct orthofosfiet ( $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ , het ion van fosforigzuur) zijn in tegenstelling tot orthofosfaat en polyfosfaten goed oplosbaar; ze vormen geen weinig oplosbare verbindingen met stoffen die in een fysicochemische waterzuivering normaal in grote mate voorhanden zijn zoals Fe(III), Al of Ca. Om een voldoende lage P-concentratie te halen in het afvalwater is een chemische omzetting van deze gereduceerde fosforverbindingen tot orthofosfaat nodig.

Dit kan door chemische oxidatie (zie technische fiche 67). In sommige gevallen volstaat een overmaat Fe(III) om het orthofosfiet om te zetten tot fosfaat dat dan als een neerslag kan afgescheiden worden (zie technische fiche 74).

Voor formaldehyde, een ander frequent gebruikte reductor, is een voorbehandeling wellicht niet nodig. Deze stof en zijn reactieproduct dragen enkel bij tot een verhoging van de BZV / CZV in het effluent.

#### **4.12.8. Regenereren van $\text{HNO}_3$ -stripbad dat gebruikt wordt om hulpstukken en reactortanks te reinigen bij stroomloos vernikkelen**

Het is mogelijk om dit bad te regenereren of om de standtijd te verhogen door:

- zuurretardatie (zie technische fiche 16);
- elektrolyse (zie technische fiche 19);
- diffusiedialyse (zie technische fiche 20);
- indamping (zie technische fiche 18).

Toepassing van de techniek is alleen mogelijk bij voldoende grootschalige toepassingen.

Indamping is in de praktijk nooit toepasbaar voor deze toepassing (zeer duur, technisch niet beschikbaar in deze schaalgrootte, enkel vrij zuur wordt herwonnen). De drie andere technieken zijn voor deze toepassing reeds toegepast op praktijkschaal. De technische haalbaarheid en de verhouding tussen de te maken investering en de financiële en milieubaten moeten geval per geval nagegaan worden.

#### **4.12.9. Gebruik van $\text{H}_2\text{SO}_4$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ -stripbad in plaats van persulfaat-stripbad om hulpstukken en reactortanks te reinigen bij stroomloos verkoperen**

Het verwijderen van ongewenste koperafzettingen van hulpstukken gebeurt traditioneel in een persulfaatbad. Dit bad kan niet geregenereerd worden en moet na verloop van tijd verworpen worden omdat de sulfaatconcentratie te hoog oploopt. In plaats daarvan kan een zwavelzuur / peroxidebad gebruikt worden (zie technische fiche 24).

Indien het kopergehalte in dit bad te hoog oploopt, is regeneratie mogelijk door uitkristalliseren van kopersulfaat of door elektrolytisch verwijderen van koper (zie technische fiche 17 resp.

technische fiche 21). Toepassing van deze technieken is in de praktijk beperkt tot baden met voldoende doorzet en capaciteit.

## **4.13. Anodiseren**

### **4.13.1. Standtijdverhoging van het Al-beitsbad door kristallisatie**

Meer informatie m.b.t. deze techniek wordt in technische fiche 17 gegeven. Door kristallisatie kan nl. 70-80% minder Al-hydroxide in het afval bekomen worden in vergelijking met een bedrijf die deze vorm van standtijdverhoging niet toepast. Het bijproduct is een grondstof voor de aluminiumproductie. Om een voldoende zuiverheid te verkrijgen wordt in de praktijk voor de kristallisatie een bezinking of filtratie ingelast om hydroxides af te scheiden. Deze metaalhydroxides zijn afkomstig van de legeringselementen in het aluminium.

Een kristallisatie-installatie is een complexe installatie, die enkel haalbaar is vanaf een voldoende schaalgrootte en is dus enkel toepasbaar voor de grootste anodiseerbedrijven.

Gebruik van een kristallisatie-eenheid geeft bij de meest kritische toepassingen een onvoldoende kwaliteit. Ook dit kan een reden zijn om de techniek niet toe te passen (BREF Metals Surface Treatment).

### **4.13.2. Standtijdverhoging van het Al-beitsbad door toevoegen van additief**

De standtijd van het Al-beitsbad kan eveneens verhoogd worden door het toevoegen van een additief waardoor de oplosbaarheid van aluminium verhoogd wordt.

Dit additief wordt doorgaans niet toegevoegd wanneer de lijn is uitgerust met een kristallisatie-eenheid, omdat dit additief de vorming van kristallen verstoort.

### **4.13.3. Standtijdverhoging van het anodiseerbad door zuurretardatie**

De terugwinning door zuurretardatie wordt beschreven in technische fiche 16. Hierbij worden vrije zuren en metaalzouten gescheiden door gebruik te maken van speciale ionenuitwisselaars. Het specifieke van de gebruikte harsen is de eigenschap zuren (in theorie niet-gedissocieerde zuren) te absorberen terwijl hun zouten ongehinderd het harsbed kunnen doorlopen.

### **4.13.4. Beperken / verwijderen van aërosolen in het anodiseerbad**

Aërosolmissies kunnen via verschillende maatregelen beheerst worden:

- preventief:
  - door het aanbrengen van kunststofballetjes op het badoppervlak (zie ook technische fiche 28);
  - door het toevoegen van additief om aërosolvorming te onderdrukken (zie ook technische fiche 30);
- door afgasbehandeling met demister (zie ook technische fiche 25).

Het aanbrengen van kunststofballetjes heeft in de praktijk weinig effect op de hoeveelheid aërosol die wordt vrijgesteld. Het hoofdoel van de kunststofballetjes is immers het beperken van de warmteverliezen.

Het toevoegen van additieven om aërosolvorming te onderdrukken staat ter discussie (zie 2.4.4.7). De meest performante groep additieven zijn PFOS-vormende stoffen. Hierbij komt een hoeveelheid PFOS vrij. Dit is een persistente en toxische organische stof, waarvoor het gebruik ingeperkt wordt tot een beperkt aantal toepassingen. Alternatieven die minder milieuschadelijk zijn beschikbaar. Ze hebben het nadeel dat ze aan de elektrodes worden afgebroken.

Bij toepassingen waar een goede rand- of bovenafzuiging mogelijk is, is een demister een geschikte oplossing. De afgescheiden druppeltjes worden best teruggevoerd naar het procesbad. Een gaswasser levert naar luchtmissies weliswaar gelijkaardige prestaties als een demister, maar heeft als nadeel dat er een bijkomend afvalwater ontstaat en dat er geen mogelijkheid is om de aërosolen opnieuw als badvloeistof in te zetten.

#### **4.13.5. Deelstroombehandeling van verworpen badvloeistof van anodiseerbaden met oog op sulfaatverwijdering**

Hiervoor staan in theorie verschillende technieken ter beschikking. In de praktijk is de enige beschikbare techniek behandeling met kalkmelk. Zie technische fiche 44 voor een volledige bespreking.

De techniek is sterk kostenverhogend en genereert grote hoeveelheden afvalslib. In sommige gevallen is hergebruik van dit slib (dat grotendeels uit gips, resten kalkmelk en aluminiumhydroxide) mogelijk als ingrediënt voor de productie van cement. In de praktijk is een gescheiden behandeling van het concentraat afkomstig van het anodiseerbad hiervoor noodzakelijk.

#### **4.13.6. Productie van aluminiumsulfaat uit afvalvloeistof van beitsbad en anodiseerbad**

Op het eerste zicht lijkt het erg aantrekkelijk om de afvalstroom van het anodiseerbad (rijk aan sulfaat, arm aan aluminium) te mengen met de stroom afkomstig van het beitsbad (verzadigd met aluminium). Uit dit mengsel zou dan aluminiumsulfaat kunnen neergeslagen worden. Aluminiumsulfaat is – indien voldoende zuiver – immers een commercieel interessant product. In de praktijk blijkt dit niet haalbaar om een hele reeks redenen. Zie technische fiche 44.

#### **4.13.7. Opvangen van vrijkomend spoel- en afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden**

Het spoelwater bevat voornamelijk sulfaat, natrium, aluminium in oplossing en in suspensie, schommelende pH en sporen zware metalen (afkomstig van sealbad en van legeringselementen).

De gebruikelijke behandeling is pH-correctie tot neutrale pH en afscheiding van het aluminiumhydroxide. Aan dit slib binden zich de zware metalen; ook resten olie en vet en fosfor afkomstig van het ontvettingsbad binden zich vlot op dit slib. Zie technische fiche 65.

Bij het gebruik van speciale baden (b.v. anodiseren in een chromaathoudend bad, speciale kleur-baden, intensief gebruik van HNO<sub>3</sub>-bad) zijn specifieke andere technieken nodig.

#### **4.13.8. Energiebesparende maatregelen bij warm sealen**

Een warm sealbad wordt dicht bij 100 °C bedreven. De warmteverliezen van dit bad kunnen beperkt worden door het bad en de bijhorende piping goed te isoleren en door de verdamping maximaal te onderdrukken hetzij door het bad af te sluiten, hetzij door het vloeistofoppervlak af te dekken met één of meer lagen kunststofbolletjes.

#### **4.13.9. Overstappen van warm sealen naar koud sealen**

Een gelijkwaardige of zelfs betere energiebesparing kan gerealiseerd worden door koud sealen (zie ook procesbeschrijving, p. 137). Koud sealen wordt echter voor heel wat toepassingen (nog) niet aanvaard als voldoende kwaliteitsvol alternatief voor warm sealen.

Er is in principe een belangrijke energiebesparing, vnl. omdat het proces gebeurt bij 30°C. Omdat na koud sealen vaak om kwaliteitsredenen een bijkomende stap nodig is nl. fixeren bij 60°C ofwel kort bij 95°C.

Het koud sealbad bevat meer chemicaliën dan het warm sealbad; er is dus een extra belasting van de waterzuivering met stoffen zoals Ni, Co, F, ..., maar ook soms met organische stoffen (BZV, CZV) in de vorm van butanol.

Samengevat kan gesteld worden dat op dit moment beide technieken hun voor- en nadelen hebben en naast elkaar kunnen bestaan.

In welbepaalde gevallen kan sealen (koud of warm) weggelaten worden. Dit is voornamelijk het geval indien onmiddellijk na het anodiseren een performante laklaag wordt aangebracht (zogenoemde pre-anodiseren of flash-anodiseren).

#### **4.13.10. Direct hergebruik van spoelen na warm sealen**

Het spoelen na sealen gebeurt met deminwater. Dit wordt enkel gecontamineerd met de uitsleep van het sealbad. Het warm sealbad heeft belangrijke verdampingsverliezen omdat het quasi werkt bij het kookpunt van water.

Het ligt dus voor de hand om de spoeling na het sealen te optimaliseren naar waterverbruik en de overloop van deze spoelstap geheel of gedeeltelijk te hergebruiken in het sealbad.

Een nodige voorwaarde is het minimaliseren van de insleep uit het bad voor het warm sealen. Zoniet loopt de concentratie aan ongewenste stoffen in het sealbad snel op.

De voornaamste milieuwinst is de herwinning van de zouten in het sealbad. Er is niet noodzakelijk een waterbesparing; in een anodiseerlijn is het immers mogelijk om alle spoelbaden in tegenstroom met de te anodiseren stukken op elkaar aan te sluiten. Het hergebruik van het water uit de laatste spoelstap (na het sealen) heeft dan geen invloed op het waterdebiet in de andere spoelstappen.

#### **4.13.11. Hergebruik van het beitsbad als reagens in de waterzuivering**

Het spoelwater van een typische anodiseerlijn heeft een schommelende pH; nu eens is het eerder zuur, dan weer eerder alkalisch.

In plaats van een externe bron van alkali (kalkmelk, NaOH) aan te wenden voor het wegwerken

van de zure pieken, is het zinvol om hiervoor verworpen (verzadigde) badvloeistof van het alkalisch beitsbad te gebruiken (waste-to-waste principe).

Belangrijk is dat enkel hetgeen vrijkomt wordt ingezet voor neutralisatie, en niet hetgeen door standtijdverhoging met een additief of standtijdverhoging door kristallisatie kan vermeden worden (zie 4.13.1).

Ook hergebruik in een externe biologische waterzuivering (b.v. RWZI) is mogelijk, nl. als reagens voor neerslag van fosfor. Dit werd in 2006 niet of nauwelijks toegepast in Vlaanderen, maar wel in Duitsland.

#### 4.13.12. Water- en energiebesparing bij koeling van het anodiseerbad

Het anodiseerbad wordt typisch bij een temperatuur van 17-20 °C bedreven. Uitzonderlijk, b.v. hardanodiseren, zijn zelfs nog lagere temperaturen nodig.

De klassieke manier om het anodiseerbad te koelen is om vers grondwater (op ca. 10°C) op te pompen en via een warmtewisselaar het anodiseerbad af te koelen. Een deel van dit opgewarmde grondwater wordt dan als spoelwater hergebruikt, de rest geloosd. Door invoering van diverse waterbesparende maatregelen (zie 4.16) is er een steeds groter overschot aan niet als spoelwater herbruikbaar koelwater. Inzet van grondwater voor doorstroomkoeling is door het strenger vergunningenbeleid en door de hogere heffing op grondwater steeds minder toepasbaar.

Doordat het anodiseerbad typisch op 17-20 °C geregeld moet worden, is een koelwaterkringloop met koeltoren geen oplossing; hiermee zou in de hele zomerperiode de temperatuur van het anodiseerbad tot 20-30 °C oplopen.

In plaats daarvan wordt gebruik gemaakt van een elektrische koelmachine. Deze heeft een hoog energieverbruik. De uit het anodiseerbad onttrokken warmte wordt afgevoerd naar de omgevingslucht en wordt niet hergebruikt.

Volgende waterbesparende maatregelen zijn mogelijk:

- Doorborrelen van luchtbellens
  - Deze hebben als eerste doel om het bad te mengen. Daarnaast zorgen ze voor een verdamping van een deel van het anodiseerbad. Deze verdamping zorgt voor een beperkte afkoeling. Het doorborrelen van luchtbellens is hooguit een beperkte ontlasting van de koeling van het anodiseerbad en volstaat op zich niet om het bad voldoende te koelen.
- Inzet van het opgewarmde grondwater in andere toepassingen b.v. andere productielijnen dan anodiseren.
  - Slechts uitzonderlijk toepasbaar, afh. van de lokale situatie. Zelfs indien een andere lijn beschikbaar is die het debiet kan opnemen, moet deze steeds in werking zijn op het moment dat de anodiseerlijn in werking is.
- Omvorming van de doorstroomkoeling met grondwater naar een koude-opslag in de bodem. Het grondwater wordt na het passeren van het anodiseerbad teruggepompt in dezelfde watervoerende laag, via een andere put (injectieput). In de zomer gebeurt dit rechtstreeks en wordt dus warmte in de bodem ingebracht. In de winter wordt het koelwater eerst afgekoeld met omgevingslucht en daarna in de bodem geïnjecteerd: in de winter wordt dus netto koude in de bodem ingebracht. Over een jaar uitgemiddeld moet de ingebrachte hoeveelheid koude minstens de ingebrachte hoeveelheid warmte overtreffen.
  - Voor deze techniek moeten een aantal geohydrologische randvoorwaarden vervuld zijn.

Bij toepassing van deze techniek bij anodiseren is het noodzakelijk om de kwaliteit van het geïnjecteerde water continu te bewaken met b.v. een pH- of geleidbaarheidsmeter. Dit is nodig om accidentele grondwaterverontreiniging te vermijden als gevolg van een lek in de warmtewisselaar.

Meer informatie over koude-opslag in de bodem is gegeven in technische fiche 45.

- In de winterperiode kan het bad toch rechtstreeks gekoeld worden met een koeltoren of met omgevinglucht. Op die manier wordt de elektrische koelmachine gedurende enkele maanden per jaar ontlast. De elektriciteitsbesparing is van de orde van 30-50% voor een standaard anodisatiebad.
- In plaats van een koelmachine kan een warmtepomp toegepast worden. De warmte die uit het anodiseerbad verwijderd wordt, wordt dan nuttig ingezet voor de opwarming van b.v. een procesbad, in plaats van afgevoerd te worden naar de omgeving. Meer informatie wordt gegeven in technische fiche 46.

## 4.14. Conversielagen

### 4.14.1. Algemene maatregelen

Voor het aanbrengen van conversielagen gelden uiteraard ook de algemene maatregelen die elders vermeld zijn:

- De algemene maatregelen voor good housekeeping, opvolging van de badvloeistoffen en beheer van de lijn in het algemeen, die beschreven zijn in 4.1.
- Beperken van oversleep: zie 4.20.
- Veruit het meest gebruikte installatietype voor het aanbrengen van conversielagen is de sproeitunnel; naast oversleep moet hierbij ook aandacht besteed worden aan het goed uitlijnen en afregelen van sproeiers en het vermijden van ongewenst vloeistoftransport van één zone naar een andere langsheen de stukken; zie specifiek 4.20.4.
- Beperking van het spoelwaterverbruik door cascadespoeling, goede afregeling van de sproeiers en mogelijks debietsbegrenzers of -regeling; zie 4.16
- In de praktijk blijkt dat bij veel bedrijven het invoeren van waterbesparende maatregelen sterk afgeremd wordt door opleggen van grenswaarden uitgedrukt als concentratie (i.p.v. als vracht); dit is met name het geval voor fosfatatielijnen waarbij een lage grenswaarde voor fosfaat wordt opgelegd. Daardoor stimuleert de wetgeving onbedoeld een hoog spoelwaterdebiet en wordt waterbesparing tegengewerkt.
- Indien haalbaar, kringloopsluiting bij gebruik van deminwater, zie 4.16.13

Specifiek voor *ijzerfosfatatie* komt het frequent voor dat ontvetting en fosfatatie in één stap gebeuren. Op deze stap zijn ook de maatregelen van toepassing die gelden voor waterige ontvettingsbaden. Zie 4.2.

Een ijzerfosfatatiebad rijkt voortdurend aan met  $\text{FePO}_4$ -neerslag. Deze wordt continu of regelmatig uit het bad verwijderd. Zie 4.1.5.

Herwinnen van de uitsleep b.v. door gebruik van een spaarspoelbad of vergelijkbare technieken (cfr. 4.16.8 of 4.16.10) is bij het aanbrengen van conversielagen zelden zinvol en in veel gevallen ook moeilijk haalbaar:

- Aanbrengen van conversielagen en zeker ijzerfosfatatie gebeuren vooral als voorbehandeling voor lakken in een sproeitunnel. Bij sproeitunnels is het in de praktijk niet mogelijk om meer dan een 2-tal spoelstappen in serie te zetten. Langere spoelsecties zou de tijd dat de



stukken in de spoelzone verblijven te hoog doen oplopen, met als gevolg kwaliteitsproblemen b.v. corrosie en om een meetbaar rendement te halen voor de herwinnen van uitsleep zijn in de praktijk meer spelstappen nodig.

- Bij een aantal toepassingen b.v. ijzerfosfatatie gaat het om een eerder verdund en goedkoop bad waarbij herwinnen van de uitsleep weinig of geen milieu- of kostenvoordelen oplevert

Deze conclusie geldt zeker voor de meest frequent toegepaste vorm van conversielagen nl. (ijzer)fosfatatielijnen.

#### 4.14.2. Beperken / verwijderen van aërosolen

Bij het aanbrengen van conversielagen kunnen aërosolen ontstaan. In het geval er gebruik gemaakt wordt van chromaat (Cr(VI)) vergen deze specifieke aandacht.

Het mechanisme van ontstaan is bij conversielagen totaal anders dan bij elektrolytisch aangebrachte deklagen: de aërosolen ontstaan immers bij het versproeien van de vloeistof in een sproeitunnel en niet door gasontwikkeling in het procesbad.

Verder is ook de concentratie aan chromaat (Cr(VI)) bij conversielagen grootteordes lager dan bij elektrolytisch verchromen en is de oppervlaktespanning lager: de aërosolen worden dus minder gemakkelijk gevormd.

Sproeitunnels voor dergelijke toepassingen moeten worden omkast en afgezogen en sproeiers moeten goed worden afgesteld en onderhouden. Eventueel is een demister nodig in de afzuiging. Zie technische fiche 25. Terugvoer van de afgescheiden vloeistof naar het procesbad is in de praktijk niet mogelijk: er is immers één centrale afzuiging (met demister) voor de hele behandelingslijn.

Bij chromatatie in dompellijnen ontstaan er nauwelijks of geen aërosolen en zijn de omkast en afzuiging bijgevolg zelden of nooit nodig.

#### 4.14.3. Beperken / vermijden van het gebruik van schadelijke stoffen

In de context van conversielagen gaat het in de praktijk om beperken van / alternatieven voor zeswaardig chroom (chromaat, Cr(VI)).

Cr(VI) mag voor vele toepassingen niet meer als deklaag aanwezig zijn. Zie 2.4.4. Ook voor deze toepassingen blijft het echter toegelaten om deze Cr(VI)-vrije deklagen aan te brengen vanuit een Cr(VI)-houdend procesbad. Nietemin zorgden deze productrichtlijnen voor een stroomversnelling in de ontwikkeling van alternatieve processen.

Zie ook technische fiche 39.

##### 4.14.3.1. Chromateren met driewaardig chroom

Voor toepassingen met geringe eisen voor corrosieweerstand kunnen oplossingen op basis van driewaardig Cr ingezet worden.

De driewaardige chromataties voor hoogwaardige toepassingen zijn in sterke evolutie. Sommige werken bij hogere temperatuur (b.v. 60°C) en kunnen met spaarspoelingen aangevuld worden om de verdampingsverliezen te compenseren en de kostelijke(r) chemicaliën te recycleren.

De kwaliteit (corrosiebestendigheid) van de meeste passivaties is erg gevoelig voor verontreiniging (o.a. door Fe) die bovendien gemakkelijk ontstaat omdat de baden erg etsend zijn.

Voor grotere installaties kan een drievoudige spoelcascade met verwijdering van ijzer door ionenwisseling ingezet worden (zie technische fiche 22). Voor kleinere installaties is terugvoer van spaarspoeling naar het procesbad wellicht geen optie meer. De ervaringen zijn nog te kort om een kwantitatieve beoordeling te kunnen maken.

#### 4.14.3.2. *Chromaatvrij passiveren*

In de vorige paragraaf werden technieken besproken waarbij conversielagen die traditioneel met een Cr(VI)houdend bad worden aangebracht, met een Cr(III)houdend alternatief worden aangebracht.

Deze paragraaf gaat in op conversielagen die geen Cr(VI) noch Cr(III) bevatten en die een chemisch totaal verschillende conversielaag op het stuk aanbrengen, maar die functioneel als alternatief gebruikt worden of zouden kunnen worden voor chromateren.

In een aantal toepassingsgebieden zijn chromaatvrije alternatieven nieuwe en grotendeels onbekende technologie; in andere niches en toepassingsgebieden is een chromaatvrij alternatief ingeburgerd. Zie technische fiche 39.

De chromaatvrije alternatieven als **polymeer-zirconiumfluoride en titaanfluoride** komen normaliter niet in het spoelwater, doch drogen aan de stukken. In theorie komen de zirconium- en titaanfluoridecomplexen dus niet terecht in het afvalwater. In de praktijk is dat echter wel mogelijk, zeker indien onvoldoende aandacht besteed wordt aan uitregeling van de sproeiers of aan het vermijden van ongewenst afstromen van procesvloeistof langsheen het stuk; hierdoor kan procesvloeistof terechtkomen in de voorliggende (spoel)zone .

Als voorbehandeling voor het lakken op aluminium en verzinkt staal komen deze behandelingen meestal in aanmerking.

De behandelingslijnen zijn anders opgebouwd zodat een omschakeling meestal niet eenvoudig en soms niet mogelijk is. Voor nieuwe installaties zou het kostenplaatje voor de oppervlaktebehandeling gelijkaardig zijn met dit voor een chromatatie.

**SAM (Self-assembly molecules)**. Spoelwaters kunnen samen met spoelwater van ontvetting behandeld worden. SAM baden bevatten geen zware metalen of fluoriden maar (typisch minder dan 1g/l) fosfonzuren.

Met SAM wordt een extreem verzorgde waterhuishouding gevraagd, met zeer zuiver spoelwater in de spoelbaden voor de procesbaden die bijzonder gevoelig zijn voor vervuiling door tweewaardige en driewaardige kationen.

SAM is sinds ca. 2003 de standaardtechniek voor de behandeling van aluminiumvelgen voor auto's, doch uitbreiding naar andere toepassingen is twijfelachtig; voor de veel grotere markt van behandeling van aluminium profielen b.v. zijn SAM ongeschikt.

**Silaantechnologie** wordt normaliter in gesloten kringloop gevoerd. Silaan wordt voorgesteld als milieuvriendelijk alternatief voor zinkfosfataties; of de technische eisen voldoende worden gehaald is nog niet volledig duidelijk. Er is nog weinig of geen ervaring met de processtabiliteit, kosten en milieu-effect bij gebruik op grote schaal.

#### 4.14.4. **Standtijdverlenging door good housekeeping en procescontrole bij zinkfosfateren**

Om een goed resultaat te bekomen op het vlak van corrosieweerstand is een goede sturing van het bad vereist, met vnl. aandacht voor pH, gelijkmatige vloeistofverhitting en de belangrijkste badbestanddelen.

Uit het bad moet continu of zeer regelmatig fosfaatslib afgescheiden worden. Het gelijkmatig verwarmen en geleidelijk (zelfs continu) toevoegen van correctievloeistoffen beperkt de slibvorming door fosfaatprecipitatie. Dit beperkt het verbruik van grondstoffen en de hoeveelheid moeilijk te verwijderen, en daarna af te voeren slib.

#### 4.14.5. **Hergebruik van spoelwater en uitsleep bij zinkfosfateren**

Bij grotere installaties, kan een groot deel van het spoelwater na de fosfatatie gerecupereerd worden. Dit kan met ionenwisseling of omgekeerde osmose (zie ook 4.16.13).

Nog een stap verder is het gebruik van tweetraps omgekeerde osmose, met tussenin een fluorideprecipitatie in neutraal milieu kan het permeaat herbruikt worden als spoelwater, en een deel van het concentraat om de verdampingsverliezen te compenseren. (ChemetallNews, maart 2004, casus bij Volvo Gent).

#### 4.14.6. **Chromateren met Cr(VI) – herwinnen van uitsleep en standtijdverhoging door afscheiden van meerwaardige metalen door ionenwisseling**

Metaalverontreinigingen kunnen worden verwijderd door de elektrolyt over een sterk zure kationenuitwisselaar te leiden. Op deze wijze kan de standtijd van chromateerbaden aanzienlijk verlengd worden door het verwijderen van  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . In de praktijk gebeurt deze bewerking gemakkelijker op het spaarspoelbad dan op het eigenlijke procesbad. Voor meer informatie, zie technische fiche 22.

De combinatie van spaarspoelen en ionenwisseling laat toe om het grootste deel van de Cr(VI) houdende uitsleep te herwinnen.

#### 4.14.7. **Bruneren (zwarten), kleurprocessen**

Bruneren is een zeer geconcentreerd en nitrietrijk bad. De omschakeling naar nitrietvrije brunerbad is aan te raden. Een optimale spoeltechniek is wenselijk om de uitsleep van base te beperken. Doordat het bad zeer geconcentreerd is, levert het hergebruik van de uitsleep (zie 4.20) zeer snel een milieuvoordeel op.

Indien toch nog nitriethoudend afvalwater ontstaat kan dit best behandeld worden door chemische oxidatie tot nitraat, met peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Zie technische fiche 67. Nadien kan deze deelstroom – al dan niet samen met andere afvalwaters, behandeld worden door pH-correctie en precipitatie (klassieke ONO).

De dampen boven de kleurbaden worden afgezogen, zo nodig door een scrubber gevoerd, en het condensaat teruggevoerd naar de waterbehandeling (BREF Surface Treatment of Metals).

Bruneren kan ook afvalwatervrij uitgevoerd worden. Dit is mogelijk door een combinatie van cascade- en spaarspoelen (zie ook technische fiche 58 en technische fiche 59), en door de badkwaliteit op peil te houden door indamping en door afscheiden van slib.

## **4.15. Thermisch verzinken**

### **4.15.1. Buiten de productie-uren of bij stilstand van de lijn het fluxbad en zinkbad afdekken**

Eenvoudige en financieel evidente maatregel, gericht op beperking van het energieverbruik van deze verwarmde baden en gericht op het beperken van de emissies.

Uiteraard is het alleen zinvol om de verwarmde baden af te dekken. Beitsbaden en spoelbaden zijn in de praktijk niet verwarmd; voor deze baden is de maatregel overbodig.

### **4.15.2. Behoeftte aan ontvetten trachten te verlagen door afspraken met klanten**

Indien op de toegeleverde stukken een kleinere hoeveelheid olie en vet aanwezig is, dan wordt hierdoor het ontvettingsbad minder belast en levert het minder afvalvloeistof op. Thermische verzinkers kunnen hierover afspraken proberen te maken met klanten maar hebben hierop – als loonbedrijf – eigenlijk geen invloed.

### **4.15.3. Vermijden van slechte ontvetting of van uitsleep van vloeistof uit ontvettingsbaden**

Het is vanuit procestechnisch-, milieu- en economisch oogpunt zeer belangrijk oliën en vetten en vergelijkbare stoffen vergaand van het te verzinken stuk te verwijderen. Resten olie en vet op het stuk leiden tot een slechte beitskwaliteit van de aangebrachte zinklaag; tevens zouden deze verdampen ter hoogte van het zinkbad wat aanleiding kan geven tot kleverig stof waardoor dan de stoffilters verstopten en/of tot VOS-emissies; onvoldoende ontvetting zou tenslotte ook een risico kunnen opleveren op vorming van dioxines.

Bij het thermisch verzinken kan best de voorkeur gegeven worden aan het alkalisch ontvetten. Deze manier van ontvetten heeft volgende voordelen:

- in vergelijking met andere ontvettingsmethoden heeft het alkalisch ontvetten een betere ontvettingswerking;
- bij het alkalisch ontvetten kan in vergelijking met zure ontvetting door middel van verschillende technieken op een vrij eenvoudige manier olie en vet van het ontvettingsbad afscheiden worden. Dit kan de standtijd van het bad aanzienlijk verlengen.
- het gehalte organisch materiaal in het beitsbad blijft laag, waardoor het gemakkelijker is om het afgewerkte beitsbad te regenereren
- de insleep van organisch materiaal in het fluxbad is laag, waardoor de zinkassen en het filterstof minder aanrijken met organisch materiaal.

#### 4.15.4. Spoelen na ontvetten

Bij het alkalisch ontvetten is het noodzakelijk te spoelen na het ontvetten; zoniet tast dit de werking van het beitsbad aan.

Uitdruppen van het stuk gevolgd door één of meer spoelstappen zal de versleping van vetten en oliën naar de volgende processtappen verder voorkomen.

#### 4.15.5. Standtijd van het ontvettingsbad verlengen

De standtijd van een alkalisch ontvettingsbad met demulgerende reinigers kan verhoogd worden door één van de volgende maatregelen:

- gebruik van een fysische olieafscheider: skimmer, gravitaire afscheider, ... (zie technische fiche 3);
- ofwel, maar ongebruikelijk, door afscheiding van olie e.d. met een centrifuge (zie technische fiche 4).

Een alternatief is om continu de ingesleepte verongreiniging biologisch af te breken; dit is het zogenaamde biologisch ontvetten (zie technische fiche 7).

Het zal zelden of nooit nodig zijn om een alkalisch ontvettingsbad zonder demulgerende werking in te zetten. In dat laatste geval kan de standtijd niettemen verhoogd worden, doch mits inzet van één van de volgende duurdere en complexere technieken:

- flotatie of elektroflotatie (zie technische fiche 5);
- micro- of ultrafiltratie (zie technische fiche 6).

#### 4.15.6. Ontzinken en beitsen in gescheiden beitsbaden uitvoeren

Deze maatregel is in veel gevallen, maar niet altijd, noodzakelijk om het beitsbad in de afvalfase nuttig te kunnen hergebruiken. Parallel met deze maatregel is het van belang om hulpstukken en aanbindmateriaal die in contact komen met het zinkbad, apart te ontzinken.

Deze maatregel heeft als doel om het zinkgehalte (g Zn/l) of de Zn/Fe-verhouding in het afgewerkte beitsbad onder een bepaalde grens te houden, met het oog op een rendabele verwerking. Indien ontzinken en beitsen gescheiden gebeurt, is in de praktijk het zinkgehalte voldoende laag om externe verwerking (zie 4.15.10) toe te laten. Zie verder ook technische fiche 47. Technieken om het zinkgehalte te verlagen b.v. door ionenwisseling bestaan, maar zijn niet zinvol.

Externe verwerking van het ontzinkingsbad gebeurt met het oog op valoriseren van het zinkchloride. Ook bij interne verwerking is dat het geval, en wordt het ontzinkingsbad ontijzerd en geneutraliseerd met ammoniumhydroxide en vervolgens opgewerkt tot fluxbadoplossing. Zie technische fiche 48.

#### 4.15.7. Gebruik van beitsremmer

In het eigenlijke beitsbad wordt best een beitsremmer toegevoegd, zodat enkel roest en oxides verwijderd worden, maar het basismetaleel zo weinig mogelijk wordt aangetast. Dit vermindert ook het risico op waterstofbrosheid.

#### 4.15.8. Voldoende capaciteit in de beitssectie

Het is aanwezig om over ruim voldoende beitscapaciteit te beschikken. Hoe kleiner de beitscapaciteit, hoe meer men gedwongen zal zijn om het beitsen uit te voeren bij hogere temperaturen en/of bij hogere gehalten aan vrij HCl in het beitsbad om zo het beitsen sneller te laten verlopen. Deze zijn beide ongewenst:

- bij een warmer beitsbad is het moeilijker om de HCl-emissies onder controle te houden zonder toepassen van een gaswasser; een gaswasser is dan weer ongewenst omdat dit bijkomend afvalwater genereert (zie 4.15.12);
- indien er systematisch met hogere gehalten aan vrij HCl gewerkt wordt in de beitsbaden, dan rijkt het beitsbad minder aan met ijzer en is er een hoger chemicaliënverbruik en is het zuur minder interessant voor externe herwinning (zie 4.15.10).

Dit kan op twee manieren opgelost worden:

##### 4.15.8.1. Cascadebeitsen

Hierbij worden twee of meer beitsbaden in serie bedreven. De stukken doorlopen achtereenvolgens alle beitsbaden. In het eerste beitsbad wordt het afgewerkt zuur van het de vorige beitsbaden volledig opgebruikt. De techniek laat toe om lage gehalten aan vrij zuur en zeer hoge ijzergehalten in het afgewerkte zuur te realiseren. Het eerste bad is laag in ijzer, waardoor er minder ijzer in het fluxbad ingeslept wordt.

De techniek is enkel toepasbaar indien de beitsbehoefte en beitsijd voor alle stukken +/- dezelfde is. Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 15.

##### 4.15.8.2. Overcapaciteit met meerdere baden in parallel

Men kan ook verschillende beitsbaden in parallel gebruiken, met een gezamenlijke capaciteit die veel groter is dan deze van fluxbad en zinkbad. Dit laat toe om de stukken verhoudingsgewijs lang in het beitsbad te laten.

Vanuit organisatorisch standpunt heeft deze tweede vorm het voordeel dat de beitsbaden eenvoudiger van opbouw zijn en goedkoper te bedienen zijn dan een installatie voor twee-traps of cascadebeitsen. Tevens is er meer flexibiliteit omdat men met meerdere baden in parallel de verblijftijd van elk stuk afzonderlijk verschillend kan instellen. In de praktijk blijkt deze techniek het meest gebruikt te worden.

Zowel bij cascade-beitsen als bij parallel beitsen is een overcapaciteit aan beitsbaden zeer sterk aan te bevelen. Hierdoor kan men, mits langere verblijftijden, de concentratie van vrij zoutzuur alsook de temperatuur gevoelig verminderen. Dit heeft als onmiddellijk gevolg dat de verdamping van HCl vermindert.

Anderzijds bieden de langere verblijftijden de mogelijkheid toch hoge Fe-concentraties te bereiken en leveren aldus een ijzerrijk afvalzuur op voor externe herwinning.

#### 4.15.9. Herwinnen van vrij HCl uit afgewerkt beitsbad met zuurretardatie, indamping of diffusiedialyse

Het is technisch mogelijk om vrij HCl te herwinnen uit een afgewerkt beitsbad door zuurretardatie (zie technische fiche 16).

De techniek wordt weinig toegepast bij thermisch verzinken:

- Het bijproduct is in de praktijk te verdund om werkelijk interessant te zijn voor intern of extern hergebruik.
- Het met zuurretardatie gerecupeerde HCl is aanwezig in de vorm van een verdunde waterige oplossing die dan enkel nuttig kan ingezet worden om verse beitsoplossing aan te maken.
- Veel thermische verzinkers verkiezen echter om hiervoor spoelwater te hergebruiken en zo het uitgesleepte zuur te herwinnen (spaarspoelen).
- Verder is het ook gebruikelijk om het vrij HCl in het afvalzuur zo veel mogelijk te verlagen door het beitsbad verder op te gebruiken zodat er weinig vrij zuur te recupereren valt.

Bovendien heeft zuurretardatie weinig meerwaarde naar het milieu, indien de hele stroom (vrij HCl én gebonden HCl) intern of extern wordt herwonnen.

Dezelfde redenering gaat op voor twee andere technieken die alleen het vrije zuur herwinning, namelijk:

- indamping;
- diffusiedialyse.

Deze beide technieken zijn bovendien ook nog veel duurder in investering en onderhoudsgevoeliger dan zuurretardatie.

#### **4.15.10. Interne of externe herwinning van het beitsbad**

Er zijn een hele reeks technieken beschikbaar om afvalbeitsbaden te herwinnen. De meeste van deze technieken zijn echter alleen bruikbaar vanaf een bepaalde schaalgrootte ofwel zijn onvoldoende bewezen voor het specifieke afvalzuur van thermische verzinkers.

Daarom opteren de meeste thermische verzinkers voor het extern laten valoriseren van het afvalzuur; hierbij worden zowel het HCl als het opgelost ijzer nuttig aangewend.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 49.

#### **4.15.11. Het niet toepassen van klassieke neutralisatie van afgewerkte beitsbaden bij thermisch verzinken**

Bij klassieke neutralisatie worden door toevoeging van bij voorkeur kalk ofwel van een andere base ijzer, zink en eventuele andere metalen als slib neergeslagen. Slib en waterfase worden van elkaar gescheiden. Het slib wordt als afvalstof afgevoerd. De waterfase is een geconcentreerde zoutoplossing en wordt geloosd. Dit kan intern in het bedrijf gebeuren of extern bij een hierin gespecialiseerde firma.

Deze techniek is achterhaald en wordt binnen het discontinu thermisch verzinken nauwelijks of niet meer toegepast. In plaats daarvan worden afgewerkte beitsbaden afgevoerd naar een externe firma die deze nuttig toepast.

#### **4.15.12. Beperken van HCl-emissies**

HCl-emissies kunnen beperkt worden door:

- te werken met beitsbaden op lagere temperatuur,
- afdekken van de beitsbaden,

- door overcapaciteit aan beitsbaden,
- door het beperken van de hoeveelheid vrij HCl in het spoelbad.

Indien dit niet mogelijk is (door een te hoge temperatuur en/of een te hoge concentratie, zie technische fiche 50 voor de afbakening), dan is het nodig om de vrijkomende HCl-dampen af te zuigen en te behandelen met gaswassing. Zie ook technische fiche 2 en technische fiche 26.

#### **4.15.13. Hergebruik van spoelwater na beitsen**

Het spoelwaterdebiet wordt geminimaliseerd door cascadespoelen en/of spaarspoelen. Dit spoelwater kan terug ingezet worden in het beitsbad (aanvullen verdampingsverliezen, verdunningswater voor vers zuur).

Sommige bedrijven neutraliseren dit spoelwater met NaOH of kalkmelk om zo het ijzer uit dit spoelwater te precipiteren, en zetten vervolgens het geneutraliseerde water opnieuw in als spoelwater. Op deze manier kan het spoelwater enkele keren hergebruikt worden, tot het zoutgehalte te hoog oploopt. Deze techniek is echter minder efficiënt dan cascadespoelen.

#### **4.15.14. Ontvetten en beitsen vervangen door stralen**

Voor bepaalde types te verzinken stukken blijkt het mogelijk te zijn om de badenreeks ontvetten – spoelen – beitsen – spoelen te vervangen door een behandeling met stralen (zandstralen, korrelstralen, trommelstralen). Dit levert een compactere installatie op, waarbij enkel afvalstraalgrit en stof door passende maatregelen onder controle moeten gehouden worden, maar waar de problematiek van afvalbaden, afvalwater en zure dampen volledig afwezig is. Daarnaast is het gamma aan staalsoorten dat kan verzinkt worden iets breder: ook staalsoorten waarbij beitsen met zoutzuur kwaliteitsproblemen oplevert, zoals gietijzer, zouden na een voorbehandeling met stralen, verzinkt kunnen worden.

De toepasbaarheid is sterk afhankelijk van de vormgeving van de te verzinken stukken en lijkt op dit ogenblik beperkt tot 1° kleine en middelgrote stukken en 2° stukken waarbij alle oppervlakken direct toegankelijk zijn voor het reinigen met stralen.

De techniek is nog volop in ontwikkeling. Ondermeer in Nederland is sinds kort een lijn opgestart op demonstratieschaal (Verzinklijn Cranendonck). Verder is de meerwaarde van stralen t.o.v. een moderne verzinkerij waarbij alle afvalbaden gerecycleerd worden en waarbij geen afvalwater ontstaat uit de voorbehandeling eerder beperkt.

#### **4.15.15. Bij onderhoud van fluxbad, de fluxvloeistof opvangen en terug inzetten**

De warme fluxvloeistof is een erg corrosieve omgeving, zodat af en toe onderhoud nodig is aan de warmtewisselaar (voor de opwarming van het bad) of aan het bad zelf.

Tijdens het onderhoud kan de inhoud van het fluxbad in een vaste of mobiele opslagtank worden opgevangen en na het onderhoud opnieuw worden ingezet.

Deze maatregel is ook financieel rendabel t.g.v. vermijden van behandeling van een niet opnieuw ingezette fluxoplossing enerzijds en het verminderen van de aankoop van vers fluxzout.



#### 4.15.16. Minimaliseren van het ijzergehalte in het fluxbad

Het ijzer in het fluxbad is grotendeels afkomstig van een deel van de uitsleep uit het beitsbad; daarnaast lost ook een beetje ijzer op vanop het stuk in het fluxbad.

Ijzer in het fluxbad komt onvermijdelijk via de stukken in het zinkbad terecht en vormt daar hardzink.

Minimaliseren van het ijzergehalte in het fluxbad gebeurt door één van beide of door een combinatie van beide onderstaande technieken.

##### 4.15.16.1. *Beperken van ijzergehalte in flux door minimaliseren van uitsleep en door goed te spoelen*

Door na het beitsbad de stukken te laten uitdruppen en in één of meer stappen goed te spoelen wordt de overdracht van ijzer naar het fluxbad sterk beperkt.

In de praktijk kiezen echter veel verzinkerijen om beperkt te spoelen en met andere woorden een bepaalde instroom van ijzer in het fluxbad toe te staan. Deze verzinkerijen kiezen dan voor het ontijzeren van het fluxbad en voor een minimalisatie van het waterverbruik en de hoeveelheid vrijkomend spoelwater.

##### 4.15.16.2. *Ontijzeren van het fluxbad*

Het continu on-line of regelmatig off-line ontijzeren van het fluxbad is mogelijk via vier verschillende technieken (zie technische fiche 51):

- ionenwisseling;
- oxidatie met elektrolyse;
- oxidatie met waterstofperoxide ( $H_2O_2$ );
- beluchting met ijzerprecipitatie.

Ontijzeren met in situ gevormd chloorgas is een verouderde techniek die duurder en gevaarlijker is dan de alternatieven en wordt daarom best niet meer toegepast.

Deze technieken halen doorgaans een veel lager ijzergehalte in het fluxbad (nl. grootteorde 2 g/l) dan typisch mogelijk met enkel goed spoelen.

#### 4.15.17. Opvolgen van kritische parameters voor het fluxbad

Er is steeds een minimale fluxconcentratie nodig in het fluxbad om een goede kwaliteit te bereiken. Verder zijn ook pH en ijzergehalte kritisch.

Deze kwaliteitseisen worden periodiek opgevolgd. Voor de fluxconcentratie zijn densiteit, in sommige gevallen ook geleidbaarheid of brekingsindex geschikte meettechnieken. Voor het ijzergehalte zijn een rechtstreekse meting van de hoeveelheid ijzer of een indirecte metingen via de pH geschikte technieken.

Regelmatige opvolging laat toe om dichterbij de ideale concentratie te werken. Daardoor is het fluxverbruik lager en ontstaat minder stof boven het zinkbad. Tevens is het proces stabiel en daalt het uitvalpercentage van stukken met onvoldoende kwaliteit.

De investering in continue sensoren en doseersystemen lijkt alleen haalbaar voor zeer groot-schalige toepassingen en is te duur voor middelgrote of kleine toepassingen. Algemeen is een goede balans nodig tussen frequentie en intensiteit van opvolging en hiertoe gemaakte investeringen enerzijds en milieubaten door kleinere verbruiken en verliezen anderzijds.

#### 4.15.18. Afvalwater afkomstig van de voorbehandeling minimaliseren door combinatie van aantal technieken en enkel restdebiet dat niet hergebruikt kan worden zuiveren in functie van lozing

Het is mogelijk om de voorbehandeling van een thermische verzinkerij zo te bedrijven, dat er *geen afvalwater ontstaat in de voorbehandeling* of slechts een dermate kleine hoeveelheid dat het goedkoper en eenvoudiger is om deze hoeveelheid extern te laten verwerken dan om dit afvalwater te zuiveren en te lozen.

Hiertoe is een combinatie nodig van één of meer van de volgende technieken:

- maatregelen om het spoelwaterverbruik te minimaliseren, zoals cascadespoelen en eco-rinse en door het spoelwaterverbruik zorgvuldig op te volgen, zie 4.16;
- het spoelwater in te zetten bij de aanmaak van vers beitsbad;
- voldoende beitscapaciteit voorzien zodat gebeitst kan worden bij lage temperatuur, waardoor een gaswasser overbodig is (ofwel een gaswasser met minimaal waterdebiet selecteren en het afvalwater ervan terugvoeren naar het warme beitsbad om de verdampingsverliezen te compenseren), zie 4.15.13;
- eventuele vloeistof afgescheiden uit de afzuiging van het fluxbad terugvoeren naar het fluxbad (4.15.15);
- op het fluxbad een pH-correctie en ontijzering voorzien, waardoor de spoelvereisten na het beitsbad minder zwaar zijn en dus de hoeveelheid spoelwater na het beitsen minimaal kan gehouden worden (4.15.16.2);
- indien een quenchbad aanwezig is, het waterverbruik hiervan minimaliseren (4.15.29).

Deze maatregel is *niet in alle verzinkerijen toepasbaar*. Afhankelijk van het aantal baden en de daaraan gekoppelde verdampingsverliezen enerzijds en de mate van waterbesparing door cascadespoeling en dergelijke, kan er meer afvalwater (spoelwater, quenchwater) vrijkomen, dan er – al dan niet na behandeling in de waterzuivering – kan hergebruikt worden als aanmaakwater, om verdampingsverliezen te compenseren e.d. De eventuele rest van het water moet dan geloosd worden na zuivering. De aangewezen techniek is doorgaans neutralisatie en neerslagvorming (4.17.3.2).

Bij deze zuivering wordt bovendien aanbevolen om de verschillende *deelstromen apart* te behandelen. Concreet: zinkrijke afvalwaters (quenchbad) worden bij voorkeur gescheiden gezuiverd van zure afvalwaters (spoelen na beitsen).

Er is in de praktijk altijd een hoeveelheid water die niet hergebruikt kan worden. Vanuit technisch oogpunt is dan een onderscheid tussen bedrijven die opteren om de kleine hoeveelheden niet herbruikbaar water als afvalstof af te voeren enerzijds en bedrijven die om allerlei redenen (historisch, noodzaak voor andere afdelingen, ...) beschikken over een waterzuivering en het afvalwater hierin behandelen.

#### 4.15.19. Flux enkel aanbrengen op de te verzinken stukken; geen flux aanbrengen op het oppervlak van het zinkbad

De techniek om een fluxlaag op (een deel van) het zinkbad aan te brengen en de te verzinken stukken doorheen deze fluxlaag in het zinkbad te dompelen, is verouderd. Deze techniek, die aanleiding geeft tot veel stofvorming, wordt niet meer toegepast.<sup>25 26</sup>

<sup>25</sup> Wordt niet meer toegepast in Vlaanderen en is zeer ongebruikelijk geworden in Europa. Het is toch nog gebruikelijk in b.v. de Verenigde Staten.

<sup>26</sup> Hiermee wordt niet bedoeld: het manueel aanbrengen van kleine hoeveelheden droge flux op welbepaalde plaatsen van sommige stukken waar b.v. door de vorm het beitsen en/of fluxen onvoldoende kan zijn.

#### 4.15.20. Gebruik van speciale fluxzouten met verlaagde stofvorming

Fluxzout bestaat normaal uit een mengsel van ammoniumchloride en zinkchloride. Er bestaan fluxzouten met een andere samenstelling die bij gebruik minder fluxrook opleveren. Het gebruik van hiervan heeft op dit ogenblik in Vlaanderen nog weinig meerwaarde naar lucht toe:

- de fluxrook wordt van boven het zinkbad afgezogen (wettelijk verplicht);
- dit stof wordt afgescheiden in een geschikte stoffilter (wettelijk verplicht);
- het afgescheiden stof bestaat grotendeels uit fluxzouten en wordt hergebruikt.

Daartegenover staat dat bij stofarme flux er meer vorming is zinkassen (Katzung & Rittig, 1998) en dat het beitsen zorgvuldiger moet gebeuren.

Er is dus geen enkele reden om de speciale “stofarme flux” waarin ammoniumchloride wordt vervangen door b.v. alkalischloride, te gebruiken.

#### 4.15.21. Afzuiging van dampen en stof boven het zinkbad met afgasbehandeling in stoffilter of gelijkwaardig

Dampen en stof afkomstig van het zinkbad worden best afgezogen (zie ook technische fiche 2), en vervolgens behandeld in een stoffilter (zie technische fiche 52). Deze techniek is voor discontinu verzinken wettelijk verplicht en algemeen ingevoerd<sup>27</sup>.

De stoffilter moet zo uitgevoerd worden dat:

- stof dat ontstaat bij de normale werking (fluxrook) maximaal gecaptureerd wordt;
- stof dat ontstaat bij het verwijderen van zinkassen van het bad en het overbrengen hiervan naar een container maximaal gecaptureerd wordt.

Het afzuigen van het stof van het verwijderen van de zinkassen van het bad gebeurt in regel met een lokale afzuiging die enkel tijdens deze bewerking actief is.

Een alternatief voor de stoffilter is een gaswasser (zie technische fiche 26), mits zo ontworpen en bedreven dat dezelfde emissiegrenswaarden gehaald worden als bij een stoffilter.

#### 4.15.22. Hergebruik van filterstof voor de aanmaak van flux

Filterstof bestaat voor een groot deel uit ammoniumchloride en zinkchloride. Filterstof wordt dan ook routinematig teruggenomen door de leverancier van fluxzout voor opwerking tot fluxzout van commerciële kwaliteit. Het filterstof moet zeer laag zijn in organisch materiaal (< 3%, BREF Ferrous Metals Processing).

#### 4.15.23. Externe herwinning van zinkassen, hardzink en zinkspatten

Zinkassen, hardzink en zinkspatten worden extern verwerkt door de non-ferro nijverheid, die deze opwerkt tot zink van commerciële kwaliteit.

<sup>27</sup> Bij continu verzinken van draad blijkt een stoffilter niet nodig indien de hoeveelheid aangebrachte flux door goede procescontrole op of net boven de minimale fluxhoeveelheid gehouden wordt. Hiermee kunnen stofgehalten in de afzuiging gerealiseerd worden die gelijkaardig zijn als bij een stoffilter. Bij stukverzinken is het technisch niet mogelijk om enkel mits zorgvuldige processturing de stofemissies van het zinkbad onder een aanvaardbare waarde te houden. Bij continue verzinken van plaat wordt geen flux gebruikt en is afzuiging overbodig.

**4.15.24. Streven naar 100% drogen voorafgaand aan verzinken / vermijden van zinkspatten / opvangen en hergebruiken van zinkspatten**

Vocht op stukken geeft aanleiding tot explosieve verdamping en daardoor tot vorming van zinkspatten. Zorgvuldig voordrogen is dus van belang.

Vooral bij stukken met holtes is 100% drogen nooit mogelijk. Bij het inbrengen in het zinkbad geeft dit dan aanleiding tot explosief verdampen en vorming van zinkspatten. Het is van belang om de omgeving van het zinkbad zeer zuiver te houden en zo de zinkspatten terug te kunnen voeren naar het zinkbad zonder dat dit aanleiding geeft tot kwaliteitsverlies in het zinkbad.

**4.15.25. Good housekeeping: beperking van het energieverbruik voor de verwarming van het zinkbad**

Het zinkbad en de bijhorende verwarmingsmantel zijn doorgaans uitstekend geïsoleerd. Beperken van warmteverliezen gebeurt door:

- afdekken van het zinkbad wanneer er niet verzinkt wordt (nacht, weekend);
- optimale afstelling van de branders; vermijden van intrede van valse lucht.

Het heeft doorgaans weinig zin om het zinkbad beduidend te laten afkoelen tijdens de stand-by periode.

**4.15.26. Herwinning van warmte in de rookgassen van het zinkbad**

De rookgassen die de verwarmingszone van het zinkbad verlaten, hebben een temperatuur van 500 tot 700 °C.

Herwinning van de warmte is mogelijk door:

- productie van warm water of stoom (dat dan ingezet wordt voor de verwarming van fluxbad en andere baden); hiertoe wordt een recuperatiewarmtewisselaar in het rookgaskanaal ingebouwd;
- verwarming van de droogzone waarin de stukken gedroogd worden na het fluxen; in dat geval wordt de buitenkant van de droogzone verwarmd met de rookgassen.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 53.

**4.15.27. Overdekt opslaan van zinkassen, hardzink, zinkstof**

Opslag van zinkafval (zinkassen, hardzink, zinkspatten) zo dat er geen diffuse emissies zijn in de vorm van verspreiding door wind, contact met regen, contact met de bodem,...

Het filterstof dient opgeslaan te worden in afgesloten vaten, afgesloten bigbags of gelijkwaardig.

**4.15.28. Direct hergebruik van water en warmte van het koelbad (quenchbad)**

Indien een quenchbad aanwezig is, dan is het mogelijk om dit water beperkt opnieuw in te zetten in het fluxbad om verdampingsverliezen te beperken. Hierbij wordt niet alleen het water van het quenchbad opnieuw gebruikt, maar ook de warmte. Door de voorverwarming van de stukken in het spoelbad wordt het erna volgende warme fluxbad immers ontlast.

In gevallen waar aan het quenchedbad additieven worden toegevoegd (corrosieinhibitoren, passivatiemiddelen), is direct hergebruik niet altijd mogelijk. Dit kan leiden tot insleep van organisch materiaal in het fluxbad, wat ongewenst is.

Hergebruik van quenchedwater als spoelwater is in de praktijk niet mogelijk omdat het quenchedwater zinkrijk is. Indien het zou ingezet worden als spoelwater zou dit leiden tot een verhoging van het zinkgehalte in het beitsbad, wat ongewenst is.

#### **4.15.29. Beperken van waterverbruik van quenchedbaden**

Verder is het ook mogelijk om het waterverbruik van het quenchedbad zeer laag te houden. De afkoeling in het quenchedbad gebeurt immers vooral door verdamping van water. Het waterverbruik in het quenchedbad moet dus beperkt zijn tot het compenseren van de verdampingsverliezen, de uitsleep met de gekoelde stukken, eventueel hergebruik in andere baden.

#### **4.15.30. Gebruik van de warmte van het quenchedbad voor opwarming van procesbaden**

Een alternatief voor 4.15.28 is om het quenchedbad (waarvan de temperatuur kan oplopen tot 70-90 °C) te circuleren over een verwarmingselement in het fluxbad of het ontvettingsbad. Daardoor wordt het quenchedbad afgekoeld en wordt de warmte van het quenchedbad nuttig aangewend. Deze maatregel is doorgaans niet realiseerbaar in een bestaande verzinkerij (te grote afstand), maar kan gemakkelijk ingevoerd worden bij nieuwe lijnen.

#### **4.15.31. Zuiveren van quenchedbad**

Indien ondanks toepassing van de maatregelen 4.15.28-4.15.30 er toch afvalwater ontstaat uit het quenchedbad, dan kan dit intern of extern behandeld worden in functie van lozing. Behandeling door neutralisatie en neerslagvorming (zie technische fiche 65) is op dit ogenblik de meest geschikte techniek. Veel verzinkerijen voegen aan het quenchedbad additieven toe om de zinklaag te passiveren. Doordat de producten voor het passiveren in volle evolutie zijn (o.a. passiveren zonder Cr(VI) – zie 4.14) is het niet mogelijk om in deze studie verdere aanbevelingen te doen over de wijze van zuiveren van het quenchedbad.

#### **4.15.32. Minimaliseren van zink in regenwaterafvoer**

Historisch gezien (15 tot 20 jaar geleden) was de voornaamste bron van zink in het regenwater afkomstig van zinkstof afkomstig van het zinkbad dat op het daken en omliggende verharding terecht kwam en zo in het regenwater. Door de veralgemeende invoering van goede afzuiging aangesloten op een stoffilter is deze bron verdwenen.

Bij buitenopslag van pas verzinkte stukken kan door contact van regenwater met deze stukken het regenwater in beperkte mate aanrijken met zink. Deze bijdrage van zink van vermeden worden door:

- de verzinkte stukken onder dak op te slaan;
- de verzinkte stukken buiten opslaan, los van de grond en onder een dekzeil of gelijkwaardig;
- just-in-time productie, waarbij de verzinkte stukken vanuit de productieruimte onmiddellijk op de vrachtwagen geladen worden.

Deze bescherming tegen regenwater wordt ook vanuit kwaliteitsoogpunt aangeraden (vermijden van witroest) en in veel gevallen ook expliciet opgelegd.

Indien deze maatregelen niet mogelijk zijn, dan is ook nazuivering van het regenwater een mogelijkheid. In de praktijk gebeurt dit door het regenwater eerst op te vangen in een opvangbekken (ontworpen op de gebruikelijke wijze voor opvang van piekdebieten) en nazuivering van het regenwater.

## 4.16. Spoelen

Na bijna alle oppervlaktebehandelingstechnieken moet gespoeld worden. Het hoofddoel van spoelen is om de procesadvloeistof die met de stukken uit het procesbad uitgesleept wordt, van de behandelde stukken te verwijderen.

Om goed te spoelen is een hoeveelheid water nodig. In veel gevallen is water van hoge kwaliteit nodig, b.v. onthard water of deminwater. Een dergelijke kwaliteit wordt geëist daar waar bepaalde stoffen uit leiding- of grondwater zelf het proces kunnen verstoren (calcium, chlorides, zouten, ...).

Een eerste reeks milieuvriendelijke maatregelen zijn er dus op gericht om **met minder water te spoelen**. Daardoor wordt bespaard op water (grondwater, leidingwater, ...), maar worden ook de milieu-effecten van de waterbereiding verminderd (zuren / basen van regeneratie van ionenwisselaars, energieverbruik en waterverlies van omgekeerde osmose, zouten van ontharden ...).

Door het spoelen komt de uitsleep uit het procesbad in het spoelwater terecht. Een tweede reeks milieuvriendelijke maatregelen is er dan op gericht om deze **uitsleep opnieuw nuttig te gebruiken**.

In ideale omstandigheden levert dit een lager chemicaliënverbruik op en tegelijkertijd een lagere vuilvracht in het te zuiveren afvalwater. Dit vertaalt zich in een lagere slibproductie in de waterzuivering of in lagere vuilvrachten in het effluent. Om het hergebruik mogelijk te maken zijn vaak complexe technieken nodig om de uitsleep te isoleren uit het spoelwater, om het accumuleren van onzuiverheden als gevolg van herhaald hergebruik tegen te gaan, om verdunning van het procesbad te vermijden, enzovoort.

### 4.16.1. Gebruik van procesbaden waarna geen spoelstap nodig is

In uitzonderlijke gevallen kan een spoelstap achterwege blijven en is het toelaatbaar dat de uitsleep indroogt op het oppervlak van het stuk.

Bij deze toepassingen moet uiteraard vermeden worden dat de uitsleep later, bij het gebruik van het stuk, terug vrijkomt. Dit gebeurt in de praktijk voornaamelijk als volgt:

- de restvloeistof reageert verder met het stuk met vorming van een goed hechtende conversielaag;
- de restvloeistof speelt een rol bij de hechting van de erna aangebrachte laklaag.

### 4.16.2. Uitsleep minimaliseren

Hoe minder materiaal uit het procesbad in het spoelwater terechtkomt, hoe lager in principe het spoelwaterdebiet kan zijn.

Afhankelijk van het type lijn en de vorm en eigenschappen van de behandelde stukken zijn er een hele reeks technische uitvoeringsvormen om uitsleep te verminderen. Deze gaan van het langer laten afdruppen, het mechanisch verwijderen (afblazen, uitslingeren, afschudden, afpersrollen, air knife, ...), het gecontroleerd uit de vloeistof halen, scheppende delen vermijden, etc.

Omdat de maatregelen om uitsleep te vermijden specifiek zijn voor elk lijntype, zijn ze voor elk lijntype afzonderlijk uitgewerkt (zie 4.20).

#### **4.16.3. Zoveel mogelijk gebruik maken van compatibele badenreeksen**

Door het gebruik van compatible badenreeksen, wordt het tussenspoelen minder veeleisend en kan het spoelwaterdebiet dus dalen. Enkel ter illustratie, enkele voorbeelden:

- beitsen van zoutzuur vervangen door beitsen met b.v. zwavelzuur indien het daaropvolgende procesbad gevoelig is voor vervuiling met chlorides;
- vermijden van anti-schuim op siliconenbasis indien dergelijke stoffen verderop in het proces de kwaliteit van de deklaag kunnen verstoren;
- gebruik van hetzelfde zuur in beitsbewerking en bij het activeren van het oppervlak voorafgaand aan b.v. elektrolytisch aanbrengen van een deklaag.

Indien na het spoelen kleine resten onzuiverheden uit het vorige procesbad in het volgende procesbad mogen ingeslept worden, is het spoelen minder kritisch en is er minder spoelwater nodig. Tevens wordt zo de klassieke situatie vermeden dat bij een kwaliteitsprobleem onmiddellijk alle spoelwaterdebieten op maximum ingesteld worden, ook al heeft het kwaliteitsprobleem niets te maken met het al dan niet zorgvuldig spoelen.

Deze methode is goed gekend en is aangewezen bij de selectie / het ontwerp van elke badenreeks voor oppervlakbehandeling.

#### **4.16.4. Minimalisatie van het waterverbruik door good housekeeping**

Spoelwaterdebiet niet te hoog instellen door regelmatige opvolging, door het plaatsen van tellers, door het plaatsen van debietsbegrenzers op de toevoer, door het plaatsen van een geleidbaarheidssturing, enz.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 57.

#### **4.16.5. Geïntegreerde aanpak als noodzakelijke voorwaarde voor herwinnen van uitsleep**

In de praktijk is uitsleep uit een procesbad een medaille met twee kanten:

- het is nadelig: uitsleep is verlies van vaak dure badchemicaliën, die dan op hun beurt in het afvalwater terecht komen en daar op hun beurt nog milieu-nadelen en waterzuiveringskosten veroorzaken;
- het is voordelig, want zonder uitsleep zou het bad aanrijken met allerlei onzuiverheden en zo snel onbruikbaar worden. Het bad zou ook verdunnen en / of overlopen door insleep van spoelwater uit de spoelstap na het vorige procesbad.

Bij het herwinnen van uitsleep uit het spoelwater moet hiermee rekening gehouden worden. Herwinnen van uitsleep is slechts mogelijk mits toepassen van (BREF Surface Treatment of Metals):

- een techniek om verdunning van het procesbad tegen te gaan (doorgaans verdampingsverliezen uit het procesbad);
- technieken om accumulatie van onzuiverheden onder controle te houden, b.v.:
  - zeer zuivere chemicaliën gebruiken;
  - zeer zuiver water b.v. deminwater inzetten;
  - technieken om regelmatig of continu allerlei ongewenste onzuiverheden af te scheiden;
- in sommige gevallen: technieken om essentiële badingrediënten die onbedoeld bij één van deze scheidings- of zuiveringsbewerkingen zouden verwijderd worden, selectief terug aan te vullen.

Een project voor het herwinnen van uitsleep moet met al deze aspecten rekening houden:

- herwinnen uitsleep;
- waterbalans beheersen;
- accumulatie van onzuiverheden beheersen;
- selectieve verliezen van essentiële badingrediënten beheersen.

Indien één van deze aspecten verwaarloosd wordt, is er een reële kans dat het netto milieu-effect van de herwinningstechniek veel lager is dan verwacht. Dit uit zich dan b.v. in het feit dat er wel een belangrijke materiaalstroom is die uit het spoelwater herwonnen wordt, maar dat een vergelijkbare stroom continu of regelmatig uit het procesbad moet worden afgelaten omdat het bad te sterk vervuild of verdund wordt.

#### **4.16.6. Herwinnen van de uitsleep met een passende opconcentrerings- of scheidingstechniek.**

Herwinning van de uitsleep is mogelijk door:

- indamping, zie ook technische fiche 54;
- ionenwisseling, zie ook technische fiche 55;
- omgekeerde osmose, zie ook technische fiche 56;
- elektrolyse, zie ook technische fiche 63.

Deze technieken scheiden het spoelwater (evt. het spaarspoelbad) in een geconcentreerde stroom en een verdunde stroom. De geconcentreerde stroom wordt teruggevoerd naar het procesbad; de verdunde stroom wordt hetzij als afvalwater afgevoerd hetzij opnieuw ingezet (of geschikt gemaakt) als spoelwater.

De techniek is niet algemeen inzetbaar; voor een nadere afbakening van het toepassingsgebied wordt verwezen naar de Technische Fiches.

#### **4.16.7. Nevelspoelen / sproeispoelen**

Bij deze techniek wordt het stuk, nadat het uit het procesbad gehaald is en na de nodige uitdruptijd, boven het bad kort gespoeld met een kleine hoeveelheid water of nevel. Het grootste deel van procesvloeistof die aan het stuk bleef hangen, vloeit zo direct terug naar het procesbad.

Samen met spaarspoelen is het wellicht de meest gebruikte en goedkoopste techniek om uitsleep te herwinnen. Net zoals bij de hierboven in 4.16.6 vermelde opconcentratietechniek levert een nevelspoelbad alleen een netto terugwinnen van de uitsleep op, indien ook tegelijkertijd verdunning van het procesbad met water en accumulatie van onzuiverheden aangepakt worden.



Deze techniek brengt extra water in het procesbad en is dus enkel toepasbaar bij warme procesbaden met verdampingsverliezen.

De techniek is vooral aangewezen bij warme en geconcentreerde of visceuse procesbaden waar de badvloeistof snel indroogt op het stuk in plaats van gewoon van het stuk af te druipen.

Indien technisch mogelijk (o.a. geen risico op verstopping of corrosie van de sproeikoppen) is het aangewezen om geen vers spoelwater in te zetten, maar water dat afkomstig is van het spaarspoelbad of het laatste spoelbad uit de spoelcascade.

#### **4.16.8. Spaarspoelen**

Bij spaarspoelen (static rinse) wordt het eerste spoelbad na een procesbad niet ververst maar wordt hergebruikt als suppletiewater in het procesbad. Op die manier kan een belangrijk deel van de uitsleep herwonnen worden.

Samen met nevelspoelen is het wellicht de meest gebruikte en goedkoopste techniek om uitsleep te herwinnen. Net zoals bij de hierboven in 4.16.6 vermelde opconcentratietechniek levert een spaarspoelbad alleen een netto terugwinnen van de uitsleep op, indien ook tegelijkertijd verdunning van het procesbad met water en accumulatie van onzuiverheden aangepakt worden.

In een aantal gevallen is een spaarspoelbad technisch onmogelijk. Typische redenen zijn de noodzaak om de reactie tussen substraat en procesvloeistof onmiddellijk stil te leggen (wat dan b.v. niet kan in het relatief geconcentreerde spaarspoelbad), ongunstige pH (met risico op neerslagvorming), enz.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 58.

#### **4.16.9. Cascadespoelen**

Spoelen gebeurt in 2 of meer baden of zones na elkaar; de overloop van het laatste spoelbad loopt over naar het ervoor gelegen spoelbad. Op die manier wordt het spoelwaterdebiet sterk verlaagd. Ten opzichten van spoelen in 1 stap daalt het spoelwaterverbruik met 90% of beter. Op enkele uitzonderingen na is deze techniek bij nieuwe lijnen steeds toepasbaar. Bij bestaande lijnen is plaatsgebrek een knelpunt. Bij sproeitunnels is het vaak onmogelijk om meer dan 2 spoelzones in cascade te voorzien.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 59.

#### **4.16.10. Eco-rinse**

Eco-rinse is net als spaarspoelen een techniek om de uitsleep uit het procesbad op een eenvoudige manier terug te voeren naar het procesbad. Bij Eco-rinse gebeurt dit door het stuk vooraf én achteraf in het statische spoelbad te dompelen. Ruwweg 50% van de uitsleep wordt zo herwonnen.

Op enkele uitzonderingen na is de techniek bij dompellijnen steeds toepasbaar. Bij continue lijnen en bij lijnen waarbij de stukken aan een lopende band of ketting doorheen het proces bewegen, is de techniek niet of zeer moeilijk toepasbaar.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 60.

#### 4.16.11. Gebruikt spoelwater direct opnieuw inzetten

Gebruikt spoelwater na één processtap, kan in een aantal gevallen direct opnieuw ingezet worden als spoelwater na een andere processtap in de lijn. Afhankelijk van de spoelwaterbehoefes van elk van beide spoelstappen, wordt het spoelwaterverbruik met enkele tientallen % verminderd.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 61.

#### 4.16.12. Verregaande minimalisatie van het spoelwaterdebiet

Door een combinatie van diverse technieken voor het herwinnen van uitsleep en herwinnen van spoelwater is het mogelijk om het debiet zeer vergaand te minimaliseren. Noodzakelijke voorwaarden zijn:

- combinatie van verschillende basistechnieken (b.v. uitsleep minimaliseren + cascadespoelen + spaarspoelen + meervoudig inzetten van spoelwater);
- inzetten van zeer zuivere chemicaliën en water;
- beheersen van de waterbalans in en omheen de procesbaden:
  - compenseren van verdampingsverliezen door terugvoeren van met uitsleep aangerijkt spoelwater;
  - voldoende verdamping om alle spoelwater effectief te kunnen opnemen; eventueel een bijkomende verdamper inschakelen;
- inzetten van technieken om alle ongewenste onzuiverheden selectief te verwijderen uit het procesbad of uit het spoelwater.

Een dergelijk programma wordt niet in één stap uitgevoerd, maar vergt in de praktijk meerdere jaren.

Bij een dergelijk programma daalt het geloosde effluentdebiet zeer sterk. Daardoor neemt de concentratie van een aantal stoffen in het geloosde effluent toe. De geloosde vuilvracht blijft in de praktijk echter gelijk of neemt af als gevolg van o.a. herwinning van uitsleep en betere efficiëntie in de waterzuivering.

Het feit dat in de wetgeving of in de milieuvergunning voor de concentraties van de geloosde stoffen bovengrenzen opgelegd worden, in plaats van voor de vuilvrachten van de geloosde stoffen, vormt in de praktijk een hinderpaal voor het opstarten van een programma voor vergaande minimalisatie van het spoelwaterdebiet.

Bedrijven met een doorgedreven programma voor minimalisatie van het spoelwaterdebiet vermelden een vergunning waarin de bijzondere grenswaarden alleen als vuilvracht en niet als concentratie zijn uitgedrukt, als een cruciaal element voor het succes van hun programma (Bekaert, 2001).

In theorie kan een volledige kringloopsluiting bereikt worden. Dit is in de praktijk te duur en alleen mogelijk met complexe en weinig bewezen technieken (RIZA, 1999). Voor bedrijven die een vergaande minimalisatie uitvoeren, is het doorgaans aangewezen om te streven naar een niveau waarbij het niet meer zinvol is om de afvalwaters van de afdeling oppervlaktebehandeling zelf te zuiveren, maar waarbij deze in plaats daarvan extern kunnen behandeld worden<sup>28</sup>. Dit niveau varieert van bedrijf tot bedrijf; het wordt typisch bereikt bij 1 tot 2 m<sup>3</sup>/d afvalwater. Bij een debiet van die orde is externe zuivering doorgaans goedkoper dan zelf zuiveren.

<sup>28</sup> Er is dus geen sprake van nullozing van bedrijfsafvalwater. Denk aan afvalwaters van de b.v. stoomketel, koeltorens, spuier, aanmaak van proceswater uit grondwater of aanmaak van deminwater met RO, ...

#### 4.16.13. Herwinnen van spoelwater

Spoelwater kan herwonnen door:

- pH-verhoging en precipitatie van metalen, zie ook technische fiche 62;
- ionenwisseling, zie ook technische fiche 55;
- elektrolyse, zie ook technische fiche 63;
- omgekeerde osmose, zie ook technische fiche 56;
- indamping, zie ook technische fiche 54;
- SLM (Supported liquid membrane), zie ook technische fiche 64.

Indien het spoelwater moet opgewerkt worden tot deminwaterkwaliteit, komen in de praktijk vooral ionenwisseling, omgekeerde osmose en indamping in aanmerking.

Indien een relatief hoge zoutconcentratie aanvaardbaar is, komt pH-correctie en neerslag van metalen in aanmerking. In de praktijk wordt ook een filter (b.v. zandfilter) nageschakeld opdat het herwonnen spoelwater volledig vrij zou zijn van zwevende stoffen.

Elektrolyse en zeker SLM zijn vrij dure en nog relatief onbekende toepassingen die alleen in welbepaalde niches toegepast kunnen worden. De bijkomende kosten en complexiteit van deze technieken worden dan verantwoord omdat een deel van de chemicaliën in het spoelwater nuttig herwonnen kunnen worden.

Voor (spaar)spoelbaden na baden waarin de specifiek voor deze sector relevante gevaarlijke stoffen voorkomen (PFOS, Cr(VI), Cd, CN) zijn ook voor kleinschalige toepassingen technieken voor herwinnen van spoelwater beschikbaar tegen een aanvaardbare kost:

- Voor Cr(VI) (al dan niet met PFOS als additief): elektrolyse op spaarspoelbad of ook (in combinatie met hergebruik, zie 4.11.4) membraanelektrolyse of ionenwisseling met terugvoer van spaarspoelbad naar procesbad
- Voor Cd: vnl. elektrolyse, verder ook de andere hierboven vermelde technieken
- Voor CN: vnl. elektrolyse op spaarspoelbad (met simultaan afbreken van CN en neerslag van metaal) of (in combinatie met hergebruik, zie 4.11.4) terugvoeren van spaarspoelbad in combinatie met selectief uitkristalliseren.

#### 4.16.14. Gescheiden opvang van spoelwaters

Spoelwaters kunnen gescheiden verzameld worden, afhankelijk van het type afvalwaterzuivering dat nodig is.

Zo kunnen er aparte circuits zijn voor afvalwater met CN, EDTA, Cr(VI), zuur, alkalisch, etc. Een dergelijke scheiding is in de praktijk noodzakelijk omdat stromen met bepaalde contaminanten een aparte voorbehandeling nodig hebben of om het waste-to-waste principe toe te passen (b.v. gebruik van alkalisch water om zuur water te gedeeltelijk te neutraliseren).

Voor een beschrijving van de toe te passen zuiveringstechnieken wordt verwezen naar 4.17.

#### 4.16.15. Beperken / vermijden van risico op bodem- en grondwaterverontreiniging

Leidingen voor de opvang van spoelwater i.f.v. hergebruik of in functie van afvoer naar de afvalwaterzuivering zijn een belangrijk aandachtspunt voor bodem- en grondwaterverontreiniging.

De klassieke uitvoeringsvorm, b.v. betonnen leiding, ondergronds buiten een inkuiping, enkelwandig vormt een hoog risico naar bodem:

- risico op scheurvorming, verzakking, aantasting van beton door zuur of sulfatrijk water;
- kleine kans dat deze lekken snel ontdekt worden, door ondergrondse uitvoering;
- geen noodopvang mogelijk.

Bij nieuwe bedrijven is het dus aangewezen om alle leidingen en buffervolumes in aangepast materiaal (b.v. kunststof) bovengronds uit te voeren of ondergronds op een voor toezicht en onderhoud toegankelijke wijze (goot, kruipkelder) of met een buis-in-buis systeem.

Bij bestaande bedrijven staan een aantal opties open, die eventueel kunnen gecombineerd worden:

- aanpassen van het bestaande leidingennet:
  - kunststof buis van kleinere diameter inschuiven in bestaande buis;
  - bestaande buis (na eventueel herstel) bekleden met kunststof liner die in situ geplaatst wordt;
- aanleg van een nieuw verzamelnet bovengronds.

Retrofit van bestaande leidingen is vaak een zeer dure bewerking!

#### 4.17. Afvalwaterzuivering

Waterzuivering wordt hier begrepen in de zin van Vlarem II: een installatie die het afvalwater behandelt voorafgaand aan lozing.

De afvalwaterzuivering is de laatste stap in het hele proces om de impact van een oppervlaktebehandelingslijn op het domein “water” te verminderen. Voorafgaand aan deze stap zijn tal van maatregelen mogelijk om door waterbesparing, hergebruik, proceswijziging, overschakeling op alternatieve chemicaliën, ... *het debiet en de vuilvracht* van de lijn substantieel te verlagen.

De overblijvende afvalwaters vergen in veel gevallen een behandeling vooraleer deze kunnen geloosd worden. Deze behandeling is er veelal op gericht om de concentratie aan milieugevaarlijke stoffen tot onder een bepaalde *concentratie* te brengen.

Klassiek wordt een onderscheid gemaakt tussen verdunde afvalwaters en geconcentreerde afvalwaters. Enkele tientallen jaren geleden was dit onderscheid zeer duidelijk. De verdunde afvalwaters kwamen grotendeels overeen met de spoelwaters die in veel gevallen geen afvalwaterbehandeling behoeften. De geconcentreerde afvalwaters kwamen overeen met verworpen procesbaden e.d. Deze hadden een concentratieniveau dat minstens enkele grootteordes hoger lag, zodat altijd afvalwaterbehandeling nodig was voorafgaand aan lozing<sup>29</sup>.

Dit onderscheid wordt steeds vager. Door het veralgemenen van waterbesparende maatregelen kunnen in de praktijk alle tussenliggende concentratieniveaus voorkomen bij de te behandelen afvalwaterdeelstromen.

---

<sup>29</sup> Deze tweedeling wordt ook impliciet hernomen in de sectorale lozingsvoorwaarden in Vlarem II, Bijlage 5.3.2 55°, waarvan de algemene structuur is opgesteld in de jaren 1970 en 1980.

#### 4.17.1. Nood aan waterzuivering voorkomen door kringloopsluiting e.d.

Waterzuivering kan vermeden worden door een combinatie van een reeks maatregelen:

- minimalisatie van het waterverbruik;
- kringloopsluiting en afvoer van overblijvende waterige stromen naar een externe verwerker;
- aanpassingen aan het product;
- etc.

Zie ook de bespreking onder 4.16.12 “Verregaande minimalisatie van het spoelwaterdebiet”.

Indien een bedrijf een pakket maatregelen neemt om een eigen waterzuivering te vermijden dan leidt dit niet noodzakelijk tot nullozing:

- er zijn in een bedrijf dat oppervlaktebehandeling toepast ook nog andere bronnen van afvalwater die in veel gevallen geen zuivering behoeven o.a. spui stoomketel, aanmaak deminwater, spui koeltoren, ...; dit zijn ook lozingen van bedrijfsafvalwater,
- in sommige gevallen zijn de concentraties in het spoelwater zo laag dat het ongezuiverd geloosd kan worden.

#### 4.17.2. Zuivering van afvalwater tot bepaalde eindconcentraties

Indien een bedrijf opteert voor zuivering van de afvalwaters, staan hiervoor een reeks technieken ter beschikking.

De globale afvalwaterzuivering bestaat uit:

- gescheiden inzamelen en bufferen van bepaalde deelstromen die omwille van hun samenstelling (specifieke polluenten die alleen in deze stromen aanwezig zijn) of omwille van de concentratie goedkoper en effectiever apart voorgezuiverd worden.
- specifieke voorbehandelingstechnieken voor deze deelstromen (indien aanwezig).
- in sommige gevallen een buffervoorziening (tank(s), bekken, ...) waarin schommelingen in samenstelling opgevangen worden. Hoe minder de noodzaak bestaat om deelstromen apart te houden en apart voor te behandelen, hoe meer een dergelijk bufferbekken noodzakelijk is.
- een algemene zuiveringstechniek. De meest gebruikte is neutralisatie en neerslagvorming (zie technische fiche 65), maar ook andere technieken kunnen worden toegepast.
- in sommige gevallen: een nazuivering om specifieke verontreinigingen te verwijderen.

Elk bedrijf heeft een eigen situatie, waarvoor een eigen combinatie van technieken optimaal is naar technische prestatie, milieueffect, beschikbaarheid en economische haalbaarheid. Totaal debiet, te verwijderen polluenten, de mate waarin er in het proces waterbesparende maatregelen zijn ingevoerd, beschikbare ruimte, mogelijke bestemmingen voor het gezuiverde afvalwater, ... spelen hierbij allemaal een rol.

De haalbare eindconcentraties liggen echter wel in dezelfde range. Deze zijn gegeven in tabel 4.4. Deze tabel is grotendeels gebaseerd op de BREF Surface Treatment of Metals. Voor enkele parameters is de bovengrens van het bereik van deze met BBT haalbare eindconcentraties *hoger* dan degenen die vermeld waren in de vorige BBT-studie op Europese schaal, nl. de gene die zijn weerhouden in de PARCOM-aanbeveling 92/4 en die sinds 2000 ook van kracht zijn als onderdeel van Vlare II Bijl. 5.3.2 55°.

De reden hiervoor is de volgende: in vergelijking met begin jaren '90 is er een volledige verschuiving van afvalwaterzuivering naar preventie gebeurd. Oppervlaktebehandelingen lenen er zich bijzonder goed toe om de vuilvracht die geloosd wordt te verminderen door procesingrepen

eerder dan door waterzuivering. Tegelijkertijd ontstaan er bij vuilvrachtvermindering door procesingrepen minder afvalstoffen dan bij enkel waterzuivering, is er een lager waterverbruik en zijn er ruimere mogelijkheden tot financiële besparingen dan bij waterzuivering.

Ook na de invoering van preventieve procesingrepen blijft er een restafvalwater dat gezuiverd moet worden. Omdat dit restafvalwater veel geconcentreerder is, is het moeilijker te behandelen en is het dus minder gemakkelijk om lage eindconcentraties te halen. Bij geconcentreerd restafvalwater is het zoutgehalte hoger na behandeling, waardoor de oplosbaarheid van sommige stoffen (b.v. zink, sulfaat, aluminium, ...) stijgt. In het geval van doorgedreven waterbesparing worden bepaalde deelstromen (vooral de laagbelaste) die uiteindelijk in het geloosde afvalwater voor een verdunnend effect zorgen, herbruikt. Tenslotte is het bij een complex afvalwater altijd zo dat de waterzuiveringsinstallatie geoptimaliseerd kan worden naar één of enkele parameters, maar nooit naar alle aanwezige parameters tegelijkertijd.

De cijfers in tabel 4.4 zijn afkomstig uit de BREF en zijn dus het resultaat van een discussie waarbij in de eerste plaats aandacht was voor de meer omvangrijke bedrijven die onder de IPPC-richtlijn vallen (GPBV-bedrijven). Voor kleinschalige waterzuiveringsinstallaties zijn deze cijfers mogelijk net niet haalbaar of situeren de haalbare eindconcentraties zich rond de bovengrens van het vermelde bereik.

De met BBT haalbare eindconcentraties gelden verder op het effluent van de afvalwaterzuivering waarin de afvalwaters van oppervlaktebehandeling behandeld worden. Indien er op een bepaald bedrijfsterrein nog andere afvalwaters ontstaan die via hetzelfde lozingspunt geloosd worden (b.v. koeltorensput, huishoudelijk afvalwater, onderhoud van bedrijfsvoertuigen, ...) dan kunnen, afhankelijk van de beschouwde parameter, deze stromen in de resulterende gemengde bedrijfsafvalwater voor een hogere resp. lagere concentratie zorgen dan vermeld in tabel 4.4.

De cijfers in tabel 4.4 slaan op dagmengstalen. Ze gelden als cijfers die een groot deel van de tijd kunnen behaald worden, doch kunnen, ook bij normale bedrijfsvoering, uitzonderlijk overschreden worden. Ze gelden voor ongefilterde stalen.

Tabel 4.4: Overzicht van de haalbare grenswaarden en zuiveringstechnieken

Parameter	Haalbare eindconcentratie	Zuiveringstechniek	Opmerkingen
Metalen Ag Al Cd Cr totaal Cu Fe Ni Pb Sn Zn	0,1-0,5 mg/l 1-10 mg/l 0,1-0,2 mg/l 0,1-2 mg/l 0,2-2 mg/l 0,1-5 mg/l 0,2-2 mg/l 0,05-0,5 mg/l 0,2-2 mg/l 0,2-2 mg/l	Op metaalrijke deelstromen als voorbehandeling: Elektrolyse als afvalwaterzuivering – technische fiche 69  Als eindbehandeling of nabehandeling: Neutralisatie en precipitatie – technische fiche 65 Metaalprecipitatie met S-rijke additieven – technische fiche 66 Elektroflotatie als afvalwaterzuivering – technische fiche 70 Selectieve ionenwisseling – technische fiche 71	Al: grenswaarde overbodig bij lozing op RWZI  Fe: grenswaarde overbodig bij lozing op RWZI
Chromaat (Cr(VI))	0,1-0,2 mg/l	Voorbehandeling van Cr(VI)-houdende afvalwater met: Chemische reductie – technische fiche 68. Elektrolyse als afvalwaterzuivering – technische fiche 69 Daarna één van de technieken voor "Metalen" voor pH-correctie en verwijdering van resulterend Cr <sup>3+</sup> .	
Anionen		Precipitatie van anionen – technische fiche 75 Selectieve ionenwisseling – technische fiche 71 F: met kalkmelk, CaCl <sub>2</sub> of met polyaluminiumchloride (PAX)  SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : met kalkmelk	Doorgaans geïntegreerd met metaalverwijdering  Om 10 mg/l te halen is een grote overmaat Ca(OH) <sub>2</sub> of CaCl <sub>2</sub> nodig en is er een stijging van het zoutgehalte. Sulfaat: niet automatisch een grenswaarde toepassen. Sulfaatverwijdering toepassen waar nodig om lokale redenen. Sulfaatverwijdering vermijden waar dit neerkomt op substitutie van sulfaat door chloride.
F	10-20 mg/l		
Sulfaat	-		
Fosfaat	0,5-10 mg P/l	Orthofosfaat: met Fe(III), met aluminiumsulfaat of kalkmelk – technische fiche 74	
Boraat	-	Geen eindzuiveringstechniek beschikbaar. De B-vracht beperken door preventie of uitzonderlijk door neerslagvorming op geconcentreerde deelstromen.	Orthofosfaat, uitgedrukt als P. Ook sommige andere vormen van fosfaat (orthofosfiet, fosfonaten) kunnen verwijderd worden evt. mits grotere overmaat.

Parameter	Haalbare eindconcentratie	Zuiveringstechniek	Opmerkingen
Nitriet		Chemische oxidatie – technische fiche 67 Chemische reductie – technische fiche 68 Elektrolyse als afvalwaterzuivering – technische fiche 69 biologische waterzuivering	kan stijging van sulfaat- en $N_2$ -gehalte in afvalwater geven
BZV CZV	ca. 2,5 mg/l ca. 1,25 mg/l	Aerobe biologische zuivering	Grenswaarde doorgaans overbodig bij lozing op RWZI.
Koolwaterstoffen	1-5 mg/l	Oliefascheiding op deelstromen. Emulsiertijke deelstromen met stabiele emulsies apart behandelen met membraanfiltratie (zie technische fiche 6). Emulsiereesten samen met metalen verwijderen door neutralisatie en precipitatie (technische fiche 65) of elektroflotatie (technische fiche 70). In zeer uitzonderlijke gevallen: stripping (technische fiche 72) of nabehandeling met actieve kool (technische fiche 73)	
VOX	0,1-0,5 mg/l	Stripping (technische fiche 72) of nabehandeling met actieve kool (technische fiche 73)	Grenswaarde doorgaans overbodig bij lozing op RWZI
Cyanide Vrij CN Totaal CN	0,01-0,2 mg/l 0,5-2 mg/l	Chemische oxidatie – technische fiche 67 Elektrolyse als afvalwaterzuivering – technische fiche 69	Aanrijking met NaCl, vorming van AOX Waarde voor effluent als geheel Waarde voor eindresultaat van deelstroombehandeling



### 4.17.3. Afvalwaterzuiveringstechnieken

#### 4.17.3.1. *Effect van nieuwe badformuleringen, chemicaliën of hulpstoffen op de goede werking van de afvalwaterzuivering vooraf opzoeken of uittesten*

Vooralleer een nieuw badtype, chemische stof, additief, hulpstof, enz. wordt in gebruik genomen in een toepassing waarbij deze stof terecht kan komen in het afvalwater, wordt bij voorkeur nagegaan hoe deze stof zich gedraagt in de afvalwaterzuivering. Doorgaans kan dit op basis van door de leverancier te beschikking gestelde informatie. De wijze van afvoeren, voorzuiveren en zuiveren van de afvalwaters waarin deze nieuwe stof(fen) terecht komen, wordt in functie daarvan desnoods bijgestuurd.

Soms leiden deze nieuwe stoffen ertoe dat de waterzuivering een stuk complexer wordt. Mits een goed selectiebeleid van nieuwe stoffen, kan de waterzuivering ook vereenvoudigd worden.

Indien de informatie van de leverancier niet volstaat, worden vooraf testen uitgevoerd. Deze testen kunnen op laboschaal gebeuren, maar kunnen verder ook inhouden dat tijdens een test van het nieuwe product, de waterzuivering intensiever wordt opgevolgd en gemonitord.

#### 4.17.3.2. *Neutralisatie en precipitatie van metalen (ONO)*

De klassieke afvalwaterbehandeling van afvalwater afkomstig van oppervlaktebehandeling wordt soms aangeduid als ONO:

- ontgiften;
- neutralisatie;
- ontwateren.

Ontgiften is een heel brede term. Voor afvalwater(deel)stromen die specifieke stoffen bevatten, zijn hiervoor aparte technieken nodig, die verder in dit hoofdstuk 4.17 besproken worden. Voor een grote groep stoffen (opgeloste metalen, sommige anionen, emulsies, ...) gebeurt dit door vorming van een onoplosbare verbinding t.g.v. pH-correctie en vallen “ontgiften” en “neutraliseren” dus samen. Omdat de term “ontgiften” zo breed is, wordt ze in deze BBT-studie slechts sporadisch gebruikt.

Neutralisatie en precipitatie van metalen (als hydroxide) is te beschouwen als de basistechniek. Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 65.

#### *Batch-reactoren of continue reactoren*

Er is een breed gamma aan uitvoeringsvormen beschikbaar. Doorgaans gaat het om een batch-installatie. Bij grote debieten kunnen veelal ook continue installaties toegepast worden. In dat laatste geval is het essentieel om door een voorafgaande buffering snelle verschuivingen in afvalwatersamenstelling te vermijden en de verschillende reactoren in serie voldoende groot te dimensioneren zodat er voldoende tijd is voor de reactie tussen hydroxide en te precipiteren metalen en voor het groeien en stabiliseren van de slibvlokken.

#### *Neutralisatie met CO<sub>2</sub>*

Neutralisatie van zuren gebeurt doorgaans met NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> of kalkmelk. Neutralisatie van alkali gebeurt doorgaans met HCl of zwavelzuur; indien de aanrijking van het effluent met chloride of sulfaat een aandachtspunt is kan ook CO<sub>2</sub> overwogen worden (zie technische fiche 78).

*Beheer van filtraat van de filterpers*

Het gevormde slib wordt afgevoerd, doorgaans naar een stortplaats, na intern of extern ontwateren met een filterpers, centrifuge, zeebandpers, ... Indien het slib ter plaatse ontwaterd wordt kan het filtraat geloosd worden samen met de door deze techniek gezuiverde afvalwaters. Omdat het filtraat pieken aan zwevende stoffen of een afwijkende pH kan vertonen wordt het doorgaans opnieuw naar de ingang van de afvalwaterzuivering gestuurd.

*Herwinning van de metalen uit het gevormde slib*

Het is zelden zinvol om deelstromen afzonderlijk te behandelen met het oog op de herwinning van de metalen in deze deelstromen:

- Technisch en commercieel is dit enkel haalbaar bij grootschalige geconcentreerde deelstromen. Voor deze deelstromen zijn intern hergebruik of metaalherwinning door elektrolyse meer geschikte technieken.
- Bij verdunde deelstromen levert coprecipitatie van meerdere metalen doorgaans lagere eindconcentraties in het effluent op of worden dezelfde eindconcentraties al bereikt bij een voldoende lage pH waarbij terugneutralisatie voorafgaand aan de lozing overbodig is.

**4.17.3.3. Verregaande precipitatie van zware metalen met S-rijke additieven**

Precipitatie met S-rijke additieven is een techniek die toelaat om voor een reeks zware metalen lagere eindconcentraties te halen dan doorgaans mogelijk met hydroxideprecipitatie of om dezelfde eindconcentraties te halen zonder de noodzaak om te pH sterk te verhogen (en daarna terug te corrigeren).

Een zuivere sulfideprecipitatie wordt zelden toegepast wegens de verschillende nadelen (risico geurhinder, aquatoxiciteit van sulfide, moeilijk ontwaterbaar slib, ...). Doorgaans wordt gewerkt met het bijdoseren van een organisch sulfiderijk additief bij de klassieke neerslagvorming door neutralisatie en (hydroxide)precipitatie. Deze organische additieven zijn ofwel kleine moleculen met 2 à 3 S-groepen ofwel polymeren met S-groepen. Deze stoffen vermijden de geur- en veiligheidsknelpunten van sulfide. Anderzijds zijn sommige van deze additieven nog steeds sterk aquatoxisch. Tenzij bij lozing op RWZI (waar deze stoffen afgebroken worden) wordt aanbevolen om enkel S-rijke additieven te gebruiken die niet of weinig aquatoxisch zijn. Een gelijkwaardig alternatief is uiteraard om de lage eindconcentraties voor metaal te realiseren met selectieve ionenwisseling (zie 4.17.3.8).

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 66.

**4.17.3.4. Chemische of elektrolytische oxidatie**

Oxidatie van bepaalde pollutanten kan uitgevoerd worden met /door:

- waterstofperoxide ( $H_2O_2$ );
- ozon ( $O_3$ );
- hypochloriet of javel ( $OCl^-$ ) (als dusdanig aangekocht of aangemaakt uit chloorgas);
- monopersulfaat ( $SO_5^{2-}$ );
- luchtzuurstof ( $O_2$ );
- UV-licht;
- Elektrolyse.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 67 voor de chemische oxidatietechnieken en technische fiche 69 voor elektrolyse.

Elektrolyse is doorgaans enkel een voorbehandelingstechniek. Met deze techniek zijn geen lage eindconcentraties mogelijk; er is steeds een chemische nabehandeling nodig. De reden is dat bij lage concentraties het elektroderendement zeer laag wordt en de reactie bijgevolg zeer traag.

Voor *cyanide* komen alle oxidantia in theorie in aanmerking. Hypochloriet wordt het meest gebruikt en is het enige oxidans waarvoor cyanideoxidatie technisch goed op punt staat en toch tegen een aanvaardbare kost uitvoerbaar is. Het grote nadeel is de vorming van organochloorverbindingen. Een alternatief is voorzuivering met elektrolyse, gevolgd door eindzuivering met hypochloriet of monopersulfaat.

Voor de andere stoffen waarvoor chemische oxidatie aangewezen is, wordt bij voorkeur geen hypochloriet gebruikt. Het gebruik van hypochloriet is te vermijden omdat hierbij onvermijdelijk een hoeveelheid organochloorverbindingen als bijproduct ontstaat:

- oxidatie van overmaat *hypofosfiet* of *orthofosfiet* bij stroomloos vernikkelen;
- oxidatie van *sterke complexvormers zoals EDTA en NTA* (met elektrolyse, met peroxide of met UV-licht); voor deze stoffen is een volledige oxidatie doorgaans niet zinvol en wordt enkel de vergaande afbraak van de complexvormers beoogd;
- oxidatie van *nitriet* tot nitraat;
- oxidatie van *Fe(II)*, indien noodzakelijk, met doorborrelen van lucht (Fe(II) kan ook vlot verwijderd worden met andere technieken b.v. precipitatie).

Nitriet-oxidatie is niet zinvol bij lozing op RWZI. In situaties waar nitrietverwijdering nodig is, is in plaats van oxidatie van nitriet tot nitraat, in veel gevallen reductie met amidosulfonzuur tot stikstofgas aangewezen.

#### 4.17.3.5. *Chemische of elektrolytische reductie*

Reductie van bepaalde pollutanten kan uitgevoerd worden met:

- Fe(II), doorgaans in de vorm van FeSO<sub>4</sub> (ijzersulfaat);
- sulfiet;
- thiosulfaat of dithioniet;
- in zeer specifieke gevallen met waterstofperoxide, amidosulfonzuur of ureum;
- elektrolyse.

Chemische reductie is een essentiële voorbehandeling voor *chromaat* (Cr(VI)) en soortgelijke verbindingen waarbij een metaal in een hoge oxidatietoestand goed oplosbaar is en pas na reductie tot een lagere oxidatietoestand kan neergeslagen worden. Reductie met sulfiet is het meest gebruikelijk. Er is evenwel een risico op vrijstelling van SO<sub>2</sub>. Afzuiging is doorgaans nodig; punten die de vervluchtiging van SO<sub>2</sub> in de hand werken b.v. schokdoseringen van sulfiet of mengen met doorborrelen van lucht, zijn te vermijden.

Ijzersulfaat heeft dit nadeel niet, doch levert zeer veel slib op. Ijzersulfaat wordt dus bij voorkeur beperkt tot kleinschalige toepassingen, b.v. chromaathoudende stromen die reeds een neutrale pH hebben of b.v. na-neutralisatie na elektrolyse.

Reductie van een overmaat *hypochloriet* wordt bij voorkeur uitgevoerd met waterstofperoxide. Sulfiet wordt ook toegepast.

Reductie van *nitriet* tot stikstof kan chemisch worden uitgevoerd met amidosulfonzuur. Een opkomende techniek is reductie van nitriet tot stikstof met ureum, na opwarming.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 68 voor de chemische reductietechnieken en technische fiche 69 voor elektrolyse.

#### 4.17.3.6. *Elektrolyse*

Elektrolyse is in de eerste plaats een voorbehandelingstechniek. Ze wordt toegepast om in geconcentreerde deelstromen een voorzuivering toe te passen, waarmee 80-95% van de vuilvracht wordt verwijderd.

Elektrolyse is toepasbaar voor als voorzuiveringstechniek voor:

- cyanide-oxidatie;
- Cr(VI)-reductie;
- herwinning van metalen;
- oxidatie van sterke complexvormers zoals EDTA en NTA tot kleinere, niet-storende moleculen.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 69.

In sommige gevallen zijn twee van de hierboven vermelde reacties te combineren in één elektrolysecel, b.v. simultane afbraak van cyanide aan de anode en herwinning van metalen op de anode. In dergelijke gevallen bestaat de mogelijkheid om het behandelde water niet te lozen, maar onmiddellijk opnieuw in te zetten als spoelwater in b.v. een spaarspoelbad.

Het heeft de voorkeur om de afgescheiden metalen intern (b.v. als oplosbare anode – kwaliteitsverlies denkbaar) of extern te herwinnen.

#### 4.17.3.7. *Elektroflotatie*

Elektroflotatie heeft deels eenzelfde toepassingsgebied als neutralisatie en precipitatie en bereikt doorgaans dezelfde eindconcentraties.

Sterke punten van de techniek zijn dat:

- door de flotatie de techniek zich veel beter leent dan neutralisatie en precipitatie om emulsies af te scheiden;
- een aantal reacties vlot in één stap kunnen gebeuren b.v. neerslaan van fosfaat, reductie van resten Cr(VI) en neerslag van metalen als hydroxide.

Nadelen zijn het verbruik aan ijzer- of aluminiumelektrodes.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 70.

#### 4.17.3.8. *Selectieve ionenwisseling*

Selectieve ionenwisseling vindt vooral toepassing als nabehandeling na de gewone waterzuivering (b.v. door neerslagvorming), in situaties waarbij lage metaalconcentraties geëist worden in het geloosde effluent.

Selectieve ionenwisseling van andere stoffen b.v. anionen is in theorie mogelijk, maar wordt in de praktijk niet toegepast als afvalwaterzuivering.

Voor meer informatie m.b.t. deze beschikbare milieuvriendelijke techniek wordt verwezen naar technische fiche 71.

#### 4.17.3.9. *Stripping van opgeloste organische stoffen*

Indien een afvalwater of een bepaalde deelstroom *vluchtige organische stoffen* bevat, kunnen deze eventueel door stripping verwijderd worden.

In de praktijk is het zelden zinvol om deze techniek toe te passen:

- indien het gaat om goed biodegradeerbaar materiaal dan is lozing op RWZI (voor zover zij de goede werking van de RWZI niet verstoren) of (indien het gaat om weinig toxisch materiaal EN om lage concentraties) lozing op oppervlaktewater aanvaardbaar;
- indien het gaat om goed oplosbare en/of weinig vluchtige stoffen, dan is stripping technisch geen goede keuze;
- in de praktijk gaat het dan in de sector oppervlaktebehandeling concreet over vluchtige gechloreerde solventen of vluchtige koolwaterstoffen. In veel gevallen is vermijden dat deze stoffen in contact komen met afvalwater of vervanging van deze stoffen door een alternatief product een veel effectievere techniek dan stripping.

Stripping kan ook toegepast worden om uit een deelstroom met een hoge vuilvracht aan ammonium-N, na pH-verhoging, selectief ammoniak te verwijderen.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 72.

#### **4.17.3.10. Adsorptie van opgeloste organische stoffen**

In sommige gevallen kan adsorptie van opgeloste organische stoffen zinvol zijn bij afvalwaterzuivering. Het gaat dan om een nazuiveringstechniek, waarmee bij voorkeur selectief bepaalde ongewenste organische verbindingen b.v. organochloorverbindingen, uit het afvalwater verwijderd wordt.

Ook hier geldt dat het in de praktijk veelal gemakkelijker is om de aanwezigheid van bepaalde ongewenste organische verbindingen in het effluent te vermijden door good housekeeping of door overschakelen op een alternatief product, dan door adsorptie.

Voor meer informatie m.b.t. deze beschikbare milieuvriendelijke techniek wordt verwezen naar technische fiche 73.

#### **4.17.3.11. Biologische nazuivering van opgeloste organische stoffen**

De afvalwaters van oppervlaktebehandeling bevatten doorgaans slechts weinig organische stoffen in oplossing.

Indien in een concreet geval het gehalte aan organisch materiaal toch hoog is, is biologische nazuivering aangewezen. Doorgaans gebeurt dit door aansluiting op een RWZI.

Indien hoge concentraties organisch materiaal aanwezig zijn, dan gaat het – eventueel mits het nemen van een aantal voorzorgen – bijna altijd om goed biodegradeerbaar materiaal.

- dit blijkt uit de vaststellingen in de praktijk; zie 3.22.1 waarin o.a. de BZV/CZV ratio besproken wordt
- mits afscheiden en apart intern voorbehandelen of extern afvoeren van deelstromen met probleemstoffen bestaat het organisch materiaal uit goed biodegradeerbare stoffen, zoals biodegradeerbare detergents, vluchtige vetzuren en andere carboxylaten, sanitair afvalwater als dit samen met het bedrijfsafvalwater geloosd wordt, enzovoort.  
Technieken voor voorbehandeling of selectieve afscheiding uit het procesbad van problematische CZV zijn elders beschreven, b.v.:
  - elektrolytisch of chemisch reduceren van b.v. EDTA, NTA, ... (4.17.3.5, 4.17.3.6)
  - selectief afscheiden van olie e.d. uit ontvettingsbad (4.2.2).

In specifieke gevallen kan een eigen lokale biologische waterzuivering nodig zijn. Indien op een bepaalde lokatie zowel zuivering van huishoudelijk afvalwater nodig is, als biologische nabe-

handeling van (bepaalde deelstromen van) het bedrijfsafvalwater, gebeurt dit technisch en economisch het best in één installatie.

#### 4.17.3.12. Precipitatie van anionen

Precipitatie van anionen kan uitgevoerd worden met:

- $\text{Ca}^{2+}$ , doorgaans in de vorm van kalk(melk) maar soms ook in de vorm van  $\text{CaCl}_2$ ;
- $\text{Fe(III)}$  in de vorm van  $\text{FeCl}_3$  of in situ aangemaakt bij elektroflotatie;
- $\text{Al}^{3+}$  in de vorm van  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  of poly-aluminiumchloride (PAX) of in situ aangemaakt bij elektroflotatie.

Een specifiek knelpunt van deze techniek is dat enkel welbepaalde anionen worden neergeslagen:

- *fosfaat in de vorm van orthofosfaat* kan worden neergeslagen tot  $< 2$  mg orthofosfaat/l met kalkmelk bij een zeer hoge pH of bij neutrale pH met  $\text{Fe(III)}$  of  $\text{Al}^{3+}$ . Dit gebeurt in de praktijk simultaan met metaalprecipitatie. De stof die wordt toegevoegd om fosfaat neer te slaan is tegelijkertijd een pH-regelaar ofwel flocculant (zie TF 74).

*Fosfonaten* (hoofdzakelijk afkomstig van ontvettingsbaden) worden neergeslagen door  $\text{Fe(III)}$ , maar er is een grotere overmaat nodig dan voor orthofosfaat (zie TF 74).

*Fosfaat in de vorm van pyro- en polyfosfaat* wordt slechts weinig of niet verwijderd door precipitatie en kan aanleiding geven tot concentraties  $> 2$  mg fosfor/l. In een biologische zuivering worden deze verbindingen echter omgezet worden tot orthofosfaat. Bijgevolg kan een fosforprecipitatie die aan een biologische zuivering wordt toegevoegd in aanwezigheid van pyro- en polyfosfaat lagere concentraties halen dan een fosforprecipitatie die aan een fysicochemische zuivering wordt toegevoegd.

- *fluoride* kan worden neergeslagen met kalkmelk of calciumchloride ( $\text{CaCl}_2$ ). Enkel vrij fluoride wordt verwijderd; fluoridecomplexen worden niet of onvolledig verwijderd.
- *sulfaat* wordt neerslagen met kalkmelk. Andere technieken om sulfaat te verwijderen zijn te duur en hebben in verhouding te grote milieunadelen. Ook het neerslaan van sulfaat zou geval per geval moeten overwogen worden, omdat het in veel gevallen neerkomt op het vervangen van sulfaat door een equivalente hoeveelheid chloride.

Voor meer informatie m.b.t. deze beschikbare milieuvriendelijke techniek wordt verwezen naar technische fiche 74.

## 4.18. Verwarmen en koelen van waterige baden

### 4.18.1. Beperken van het gebruik van water onder overdruk om procesbaden op te warmen

Vermijden om met heet water met sterk verhoogde druk procesbaden te verwarmen, omdat dit in geval een lek leidt tot zeer snelle verdunning. Hierdoor gaat het bad grotendeels verloren. Deze situatie doet zich vooral voor bij heetwatersystemen waarbij het water bij temperaturen ver boven  $100\text{ }^\circ\text{C}$  wordt bedreven.

#### 4.18.2. Minimaliseren van warmteverliezen bij verwarmde baden

Bij verwarmde baden de warmteverliezen minimaliseren door:

- isolatie van kuipen en piping;
- afdekken van baden indien niet in gebruik;
- afdekken van het vloeistofoppervlak met een laag kunststofballetjes of met een schuimlaag (zie technische fiche 28 en technische fiche 29);
- hergebruik van warmte uit andere toepassingen b.v. koelwater van compressoren of metaalbewerkingsmachines, hergebruik van warmte uit quenchbaden, etc.;
- overschakelen van menging met doorborrelen van lucht op een andere techniek om het bad te mengen indien het doorborrelen van lucht leidt tot ongewenste verdampingsverliezen (soms zijn verdampingsverliezen wel gewenst, zie 4.16.5).

Deze techniek is algemeen toepasbaar.

#### 4.18.3. Vermijden van koeling of verwarming van baden

##### 4.18.3.1. Verwarming

Vermijden dat verwarming nodig is, door keuze voor badsamenstelling die geschikt is voor werking bij kamertemperatuur, door de proces tijd te verlengen, etc.

Vermijden van verwarming is een techniek die niet algemeen toepasbaar is. Voor heel wat toepassingen is niet onmiddellijk een alternatief beschikbaar dat bij lagere temperatuur werkt. Zelfs indien een alternatieve badvloeistof op de markt gebracht wordt die bij een lagere temperatuur werkt, is deze in veel gevallen niet onmiddellijk inzetbaar op een bestaande lijn, maar moet de lijn aangepast worden, b.v. omdat het oorspronkelijk constructiemateriaal niet voldoet of omdat er totaal andere spoelvereisten zijn.

##### 4.18.3.2. Koeling

Sommige baden moeten actief gekoeld worden (koelwaterkringloop over koeltoren, mechanische koeling).

Dit is vooral het geval bij:

- baden waarin de badvloeistof opgewarmd wordt doordat grote hoeveelheden elektrische stroom passeren (elektrolyse, anodiseren, elektrolytisch polijsten, elektrolytisch ondersteund beitsen en ontvetten, ...);
- baden waarin hete stukken terecht komen (quenchen).

Dit wordt bij voorkeur vermeden door:

- de warmteverliezen van het bad te verhogen; in de praktijk komt dit vaak neer op het stimuleren van verdampingsverliezen (badoppervlak open laten, doorborrelen lucht, ...);
- overschakelen op een alternatief proces of badvloeistof waarbij dan niet meer actief moet gekoeld worden.

Ook hier geldt – net als bij vermijden van verwarming – dat overschakelen op een alternatief proces vaak niet mogelijk is, en dat een overschakeling vaak alleen kan bij een volledige vernieuwing van de productielijn.

Indien het bad gekoeld moet worden tot onder ca. 25°C, dan kan dit alleen met een mechanisch koeltoestel (direct of indirect via een gekoelde glycol of waterkringloop). In die gevallen is een

warmtepomp (technische fiche 46) of koeling met grondwater gekoppeld aan koudeopslag in de bodem (technische fiche 45) een mogelijk alternatief met een lager energieverbruik.

#### **4.18.4. Koelwater opnieuw inzetten als spoelwater**

In veel gevallen is het mogelijk om koelwater – in de zin van Vlare II, m.a.w. water dat in doorstroomkoeling opgewarmd wordt zonder contact met het product – opnieuw in te zetten als spoelwater.

Voorbeelden zijn koelwater van elektrische hulpapparatuur (transfo, gelijkrichter, ...), koeling van baden (b.v. koeling anodisatie, sommige elektrolyse-toepassingen), enz.

Noodzakelijke voorwaarde is uiteraard dat het hergebruik van koelwater niet leidt tot een hoger spoelwaterdebiet of onmogelijk maakt om bepaalde waterbesparingsprojecten uit te voeren. Indien deze voorwaarde niet vervuld is zijn een koelcircuit met koeltoren of (bij toepassingen met lagere temperatuur) mechanische koeling, warmtepomp of koudeopslag in de bodem aangewezen.

#### **4.18.5. Mechanische koeling vervangen door of omvormen tot warmtepomp indien passende warmtevraag aanwezig**

Indien gekoeld moet worden met mechanische koeling, en indien er in de omgeving van de te koelen toepassingen ook een +/- gelijk warmtevermogen nodig is op een temperatuur die 25-40 °C hoger ligt dan de te koelen toepassing, dan kan het interessant zijn om de koelmachine de warmte niet te laten afgeven aan de buitenlucht, maar in plaats daarvan hiermee een aantal warmtevragen in te vullen (ruimteverwarming, verwarming van baden om lage of gemiddelde temperatuur, ...).

Het koppelen van af te koelen toepassingen en op te warmen toepassingen met een warmtepomp, wordt verder besproken in technische fiche 46.

#### **4.18.6. Bij mechanische koeling overschakelen op hybride koeling, waarbij in de winter direct t.o.v. de lucht gekoeld wordt**

Indien gekoeld moet worden op een temperatuur van 15-25 °C is een mechanische koeling nodig in de zomerperiode. In de winterperiode kan de koelmachine gebypassed worden; de koelvloeistof circuleert dan rechtstreeks tussen de te koelen toepassing en de warmtewisselaar waar de warmte wordt afgegeven aan de buitenlucht. Er is een belangrijke elektriciteitsbesparing (10-50% afhankelijk van de temperatuur tot waarop gekoeld wordt).

#### **4.18.7. Overschakelen op koudeopslag in de bodem**

Bij toepassingen waarbij gekoeld moet worden tot 15-25°C is koudeopslag in de bodem een mogelijke oplossing. Dit is een aantrekkelijke alternatief voor:

- doorstroomkoeling met grondwater in het geval niet alle opgepompt en opgewarmd water zinvol kan gebruikt worden als proceswater (na eventuele optimalisatie van het watergebruik)
- mechanische koeling.



De techniek wordt besproken in technische fiche 45.

#### **4.18.8. Gebruik maken van warmte opgewekt met WKK-eenheid**

Bij grootschalige toepassingen (vuistregel warmtevraag > 5000 uren/jaar en > 0,5 MW<sub>th</sub>) is het zinvol om te overwegen om de warmte op te wekken met een gasmotor of dieselmotor. Deze wekt elektriciteit op die hetzij zelf gebruikt wordt, hetzij geleverd wordt op het elektriciteitsnet. De warmte wordt nuttig toegepast voor opwekken van warm water of lagedruk stoom. Het is ook mogelijk om de rookgassen direct in te zetten in een droger.

Het heeft noch financieel, noch milieutechnisch zin om de installatie in te zetten indien er geen netto-besparing is van primaire energie in vergelijking met de klassieke gescheiden opwekking van stroom (extern in een elektriciteitscentrale) en warmte (lokaal, in een brander of ketel).

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 75.

#### **4.18.9. Bij decentrale verwarming van baden, gebruik maken van gasgestookte warmte-elementen**

Indien geopteerd wordt voor decentrale verwarming, wordt vaak gebruik gemaakt van elektrische verwarmingselementen. Decentrale verwarming kan ook met gasgestookte verwarmingselementen. Het milieuvoordeel is dat een laagwaardige warmtebron wordt ingezet in plaats van een hoogwaardige die ca. 2 maal zoveel primaire brandstof zou vergen (indien de elektriciteit in een thermische centrale zou zijn opgewekt).

De toepasbaarheid is in de praktijk beperkt tot installaties met een voldoende schaalgrootte en een voldoende aantal draaiuren; zoniet weegt de meerkost van gasgestookte branders t.o.v. elektrische verwarmers onevenredig zwaar door. Dit is ook het geval indien speciaal voor deze toepassing een gasverdeelnet zou moeten worden aangelegd.

De thermische efficiëntie van decentrale gasgestookte elementen is in een aantal gevallen ook beter dan met een centrale verwarmingsketel. De energieverliezen van het verdeelnet en de ketel worden immers vermeden. De milieuwinst die geboekt zou worden bij omschakeling naar decentrale verwarmingselementen is geval per geval verschillend en afhankelijk van de bestaande situatie en is soms zelfs negatief.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 77.

#### **4.18.10. Menging van procesbaden met perslucht vervangen door mechanische techniek of door mengen met lucht op lage druk**

Mengen van procesbaden kan gebeuren met diverse mechanische technieken (rondpompen, roeren, evt. ook stuk door bad bewegen, ...) of met doorborrelen van luchtbellens. In dit laatste geval is het af te raden om perslucht (aangemaakt op 5-7 bar) te gebruiken; in plaats daarvan kan de lucht met een suppressor op enkele tienden van een bar toegevoerd worden.

## 4.19. Drogen

Drogen en hierop gelijkende stappen zijn in het geheel van het energieverbruik van een productielijn voor oppervlaktebehandeling zelden een relevante post.

### 4.19.1. Zorgvuldig mechanisch voordrogen

De thermische droogstap wordt bij voorkeur zo veel mogelijk ontlast door maximaal alle aanhangende vloeistof te verwijderen na de laatste spoelstap.

De technieken en aandachtspunten zijn identiek aan deze om uitsleep te verminderen (zie 4.20). In een aantal gevallen kan drogen door verwarming vermeden worden. Dit is b.v. het geval bij sommige toepassingen waarbij het stuk volledig gedroogd wordt in een onverwarmde luchtstroom (air knife) waarmee de vloeistof grotendeels mechanisch en deels door verdamping verwijderd wordt.

### 4.19.2. Good housekeeping: opvolgen van droger

Door een aantal eenvoudige maatregelen kunnen enerzijds het energieverbruik en emissies anderzijds onder controle gehouden worden:

- de drogertemperatuur en evt. ook het luchtdebiet doorheen de droger regelen in functie van de bezetting (zo goed als geen debiet bij stand-by; hoog debiet en temperatuur alleen bij maximale bezetting van de lijn);
- preventief onderhoudsschema voor de branders waardoor emissies van CO, NO<sub>x</sub>, etc. onder controle blijven en tegelijkertijd ook het energieverbruik geoptimaliseerd wordt.

### 4.19.3. Drogen met stralingswarmte op lijnen met enkel stukken met eenvoudige geometrie

De klassieke droger werkt met hete lucht. Het stuk wordt in een luchtstroom gebracht die op 50-100°C staat. Deze luchtstroom geeft warmte af aan het stuk en levert de nodige verdampingswarmte en voert daarna de verdampte vloeistof af.

Bij drogen met stralingswarmte wordt enkel het oppervlak van het stuk verwarmd en wordt vermeden dat het hele stuk enerzijds en een belangrijke luchtstroom anderzijds verwarmd moeten worden. Er is een belangrijke energiebesparing.

Stralingsdrogers of drogers met IR-verwarming zijn beschikbaar op basis van aardgas en op basis van elektrische verwarming.

De techniek is goed gekend. De techniek leent zich alleen voor stukken met een relatief eenvoudige vorm; bij stukken met een complexere vorm worden zones “die in de schaduw liggen” onvoldoende gedroogd.

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 76.

#### 4.19.4. Gebruik maken van warmte opgewekt met WKK-eenheid

Bij grootschalige toepassingen (vuistregel warmtevraag > 5000 uren/jaar en > 0,5 MW<sub>th</sub>) is het zinvol om te overwegen om de warmte op te wekken met een gasmotor of dieselmotor. Deze wekt elektriciteit op die hetzij zelf gebruikt wordt, hetzij geleverd wordt op het elektriciteitsnet. De warmte wordt nuttig toegepast voor opwekken van warm water of lagedruk stoom. Het is ook mogelijk om de rookgassen direct in te zetten in een droger.

Vooral deze tweede toepassing heeft zin bij direct gestookte drogers. Het rookgas van de WKK-installatie wordt dan direct ingezet en vervangt een deel van het rookgas van de brander van de droger.

Het heeft noch financieel, noch milieutechnisch zin om de installatie in te zetten indien er geen netto-besparing is van primaire energie in vergelijking met de klassieke gescheiden opwekking van stroom (extern in een elektriciteitscentrale) en warmte (lokaal, in een brander of ketel).

Voor meer informatie wordt verwezen naar technische fiche 75.

### 4.20. Technieken om de uitsleep te beperken

Wanneer een stuk een procesbad verlaat, blijft onvermijdelijk een deel van de badvloeistof aan het stuk hangen. Die komt onvermijdelijk terecht in het volgende bad (doorgaans een spoelbad), waardoor de levensduur ervan verkleint.

Verminderen van de uitsleep is dus essentieel om het verbruik aan chemicaliën te beperken enerzijds en de standtijd van baden te maximaliseren en de hoeveelheid afvalwater te minimaliseren anderzijds.

Er zijn nog een reeks andere mechanismen waardoor badvloeistof van het ene bad in het andere terecht komt. Deze mechanismen zijn specifiek voor de uitvoeringsvorm van de lijn.

Bij toepassing van een spaarspoelbad dat 100% hergebruikt wordt, is het minimaliseren van de uitsleep uit het procesbad wat minder kritisch.

#### 4.20.1. Algemene maatregelen, onafhankelijk van de uitvoeringsvorm

De uitsleep kan geminimaliseerd worden door:

- scheppende onderdelen vermijden of voorzien van onopvallende gaatjes;
- badsamenstelling aanpassen b.v. verlagen oppervlaktespanning door toevoegen van tensiden of verlagen van de viscositeit;
- bij warme en geconcentreerde baden (waarbij de uitsleep snel opdroogt op het stuk):
  - dergelijke baden vermijden indien mogelijk;
  - nevelspoelen: de uitsleep voor een groot deel verwijderen met een laag debiet aan fijn verneveld spoelwater (dit spoelwater komt in het bad terecht en compenseert de verdampingsverliezen).

#### 4.20.2. Specifieke maatregelen bij dompelen

Bij dompelen spelen volgende mechanismen een rol:

- badvloeistof komt in het volgende bad terecht met het stuk (en het frame waaraan de stukken zijn bevestigd);
- badvloeistof komt in andere baden terecht door vloeistof die afdruipt van de rolbrug en ander hijsmateriaal dat in contact kwam met badvloeistof.

De uitsleep kan geminimaliseerd worden door volgende ingrepen:

- het stuk op de juiste manier ophangen en uit het bad hijsen, zodat de vloeistof er vlot en volledig afstroomt;
- het stuk voldoende traag uit het bad hijsen; typische minimale hijstijden voor stukken op frames zijn van de orde van  $10 \text{ s}^{30}$ ;
- het stuk enkele keren schudden boven het bad;
- voldoende uitdruiptijd voorzien; uitdruppen boven bad of boven dripplaat die uitsleep terugvoert naar bad; typische minimale uitdruiptijden zijn van de orde van 5 tot  $10 \text{ s}^{30}$ ;
- vermijden dat het hijsmateriaal en de rolbrug in contact komen met de badvloeistoffen en het spoelwater:
  - door good housekeeping zorgen dat deze stukken nergens met de eigenlijke badvloeistof in contact komen;
  - bij baden waaruit dampen, nevels of aërosolen vrijkomen de afzuiging zo organiseren (b.v. randafzuiging) dat er geen contact is met de rolbrug en hijsmateriaal of indien mogelijk vorming van dampen, nevels of aërosolen vermijden door ingrepen in de badsamenstelling;
- oppervlakte van frames waarop kleinere stukken worden vastgemaakt, minimaliseren; vermijden dat frames slechts voor een klein percentage gevuld zijn;
- frames en dergelijke afwerken met waterafstotend materiaal, waardoor vocht gemakkelijke afvloeit; de afwerklaag in goede staat houden (geen barsten, goede hechting)

Door toepassing van deze maatregelen kan de uitsleep voor stukken met gunstige vorm doorgaans beperkt worden tot 50 tot  $150 \text{ ml/m}^2$ .

Bij dompellijnen moet bij het plannen van de layout van de lijn en bij het bewegen van de stukken langs de lijn er ook specifiek op gelet worden dat druppels uitsleep niet terecht komen in een andere procesbad. Deze situatie doet zich typisch voor wanneer het stuk uit een procesbad gehaald wordt en dan eerst over andere procesbaden bewogen wordt vooraleer het gespoeld kan worden.

#### 4.20.3. Specifieke maatregelen bij dompelen met trommel

Naast de hierboven in 4.20.2 beschreven maatregelen kan bij het gebruik van trommels de uitsleep verder beperkt worden door:

- de trommel ronddraaien boven het bad;
- vloeistoffen uit de trommel verwijderen met een persluchtstoot;
- vermijden dat hierbij druppels rondgeslingerd worden naar naastliggende baden;
- minimaliseren van het oppervlak van de trommel, b.v. trommels afwerken met gaas i.p.v. geperforeerde plaat indien enkel lichte stukken moeten behandeld worden.

<sup>30</sup> Richtwaarde; tal van uitzonderingen b.v. wanneer reactie tussen badvloeistof en stuk zo snel mogelijk moet worden stilgelegd na het verlaten van het procesbad. Bron: BREF Surface Treatment of Metals.

Bij trommelen is er hoe dan ook meer uitsleep dan bij klassieke stukken; door toepassen van deze maatregelen kan de uitsleep doorgaans beperkt worden tot  $\sim 500$  ml/m<sup>2</sup>

#### 4.20.4. Specifieke maatregelen bij sproeitunnel

Bij sproeitunnels spelen een aantal specifieke mechanismen een rol:

- badvloeistof komt in het volgende bad terecht met het stuk (en het frame waaraan de stukken zijn bevestigd) (werkt alleen stroomafwaarts, m.a.w. in de richting waarin de stukken zich doorheen de lijn bewegen);
- sproeiers staan verkeerd gericht of afgesteld en spuiten badvloeistof in naastliggende zones (werkt in beide richtingen);
- nevels worden met de luchtbeweging in de tunnel getransporteerd naar naastliggende zones (kan in beide richtingen werken);
- vloeistof stroomt langsheen grotere stukken af naar een naastliggende zone.

Bij het gebruik van sproeitunnels kan de uitsleep beperkt worden door:

- voorzien van voldoende lange afdrui zones, waarbij de afdruiende vloeistof terugvloeit naar voorliggende bad;
- onderhoud van sproeiers om verkeerd gerichte sproeiers maximaal te vermijden; omdat zelden of nooit visuele controle mogelijk is, is een regelmatig preventief onderhoudsschema aangewezen;
- consequent vermijden van te grote stukken waarlangs vloeistof afstroomt naar naastliggende zones;
- sterke luchtstromen doorheen de sproeitunnel vermijden;
- in extreme gevallen, bij stukken die meer uitdruiptijd nodig hebben, de lijnsnelheid verlagen.

Door toepassing van deze maatregelen kan de uitsleep voor stukken met gunstige vorm doorgaans beperkt worden tot 50 tot 150 ml/m<sup>2</sup>.

#### 4.20.5. Specifieke maatregelen bij continue lijn

Bij een continue lijn beweegt het stuk (doorgaans een aantal metaaldraden of een metaalplaat) zich continu door de lijn, op rollen. De snelheden zijn 1 à 2 grootteordes hoger dan bij dompen, waardoor de uitsleep zonder beperkende maatregelen zeer groot is en de bewegende draad of plaat een procesbad op enkele tientallen minuten kan “leegpompen”; anderzijds biedt de eenvoudige geometrie ook mogelijkheden voor specifieke efficiënte technieken om de uitsleep te beperken.

Bij het gebruik van continue lijnen voor plaat of draad kan de de uitsleep beperkt worden door:

- transportrollen, afpersrollen, contactrollen, ... zo uitvoeren dat vermeden wordt dat vloeistofdruppels vanop deze rollen weggeslingerd worden tot buiten het bad ofwel deze druppels opvangen en terugvoeren naar het bad;
- indien mogelijk de plaat, draad, bij het verlaten van het bad opwaarts laten bewegen zodat vloeistofdruppels terugvloeien ofwel een ruwe afscheiding bewerkstelligen met rubberen afstrijkers, met borstels, enz.;
- gebruik van een afpersrol, air-knife, afzuigspleet, ... voor een vergaande verwijdering van de uitsleep.

Door toepassen van deze maatregelen kan de uitsleep doorgaans beperkt worden tot grootteorde 10-20 ml / m<sup>2</sup>.

Indien bij een continue lijn een bepaald procesbad tijdelijk niet gebruikt wordt, dan wordt het bij voorkeur afgedekt o.d. om contaminatie door druppels afkomstig van de passerende draad of plaat te vermijden.

## **Hoofdstuk 5**                      **SELECTIE VAN DE BESTE BESCHIKBARE TECHNIEKEN (BBT)**

### **5.1.            Evaluatie van de beschikbare milieuvriendelijke technieken**

In Tabel 5.1 worden de beschikbare milieuvriendelijke technieken uit hoofdstuk 4 getoetst aan een aantal criteria. Deze multi-criteria analyse laat toe te oordelen of een techniek als Beste Beschikbare Techniek (BBT) kan beschouwd worden. De criteria hebben niet alleen betrekking op de milieucompartmenten (water, lucht, bodem, energie en geluid), maar ook de technische haalbaarheid en de economische kant (rendabiliteit) worden beschouwd. Dit maakt het mogelijk een *integrale* evaluatie te maken, conform de definitie van BBT (cf. Hoofdstuk 1).

Toelichting bij de inhoud van de criteria:

#### **5.1.1.            Technische haalbaarheid**

- bewezen: geeft aan of de techniek zijn nut bewezen heeft in de industriële praktijk (–: niet bewezen; + wel bewezen);
- veiligheid: geeft aan of de techniek, bij correcte toepassing van de gepaste veiligheidsmaatregelen, aanleiding geeft tot een verhoging van de risico's op brand, ontploffing en arbeidsongevallen in het algemeen (–: verhoogt risico; 0: verhoogt risico niet; +: verlaagt risico);
- kwaliteit: geeft aan of de techniek een invloed heeft op de kwaliteit van het eindproduct (–: verlaagt kwaliteit, 0: geen effect op kwaliteit, +: verhoogt kwaliteit);
- globaal: schat de globale technische haalbaarheid van de techniek in (+ als voorgaande alle + of 0, – als één van voorgaande –).

#### **5.1.2.            Milieuvoordeel**

- waterverbruik: aandacht voor de mogelijkheden tot hergebruik en het beperken van het totale waterverbruik;
- afvalwater: inbreng van verontreinigde stoffen in het water tengevolge van de exploitatie van de inrichting;
- lucht: inbreng van verontreinigde stoffen in de atmosfeer tengevolge van de exploitatie van de inrichting;
- bodem: bronnen van verontreiniging van de bodem;
- afval: het voorkomen en beheersen van afvalstromen;
- energie: energiebesparingen, inschakelen van milieuvriendelijke energiebronnen en hergebruik van energie;
- chemicaliën: invloed op de gebruikte chemicaliën en de hoeveelheid;
- globaal: geeft de ingeschatte invloed op het gehele milieu weer.

Per techniek wordt voor elk van bovenstaande criteria een kwalitatieve beoordeling gegeven, waarbij:

- : negatief effect;
- 0: geen/verwaarloosbare impact;
- + : positief effect;
- ±: soms een positief effect, soms een negatief effect.

### 5.1.3. Economische beoordeling

- een positieve (+) beoordeling betekent dat de techniek kostenbesparend werkt;
- een “-” duidt op een relatief kleine verhoging van de kosten waardoor deze nog draagbaar zijn voor de sector en in een redelijke verhouding staan ten opzichte van de gerealiseerde milieuwinst;
- een “--” duidt op een grote stijging van de kosten zodat deze niet meer draagbaar zijn voor de sector of niet meer in verhouding staan ten opzichte van de gerealiseerde milieuwinst.

### 5.1.4. Globale beoordeling

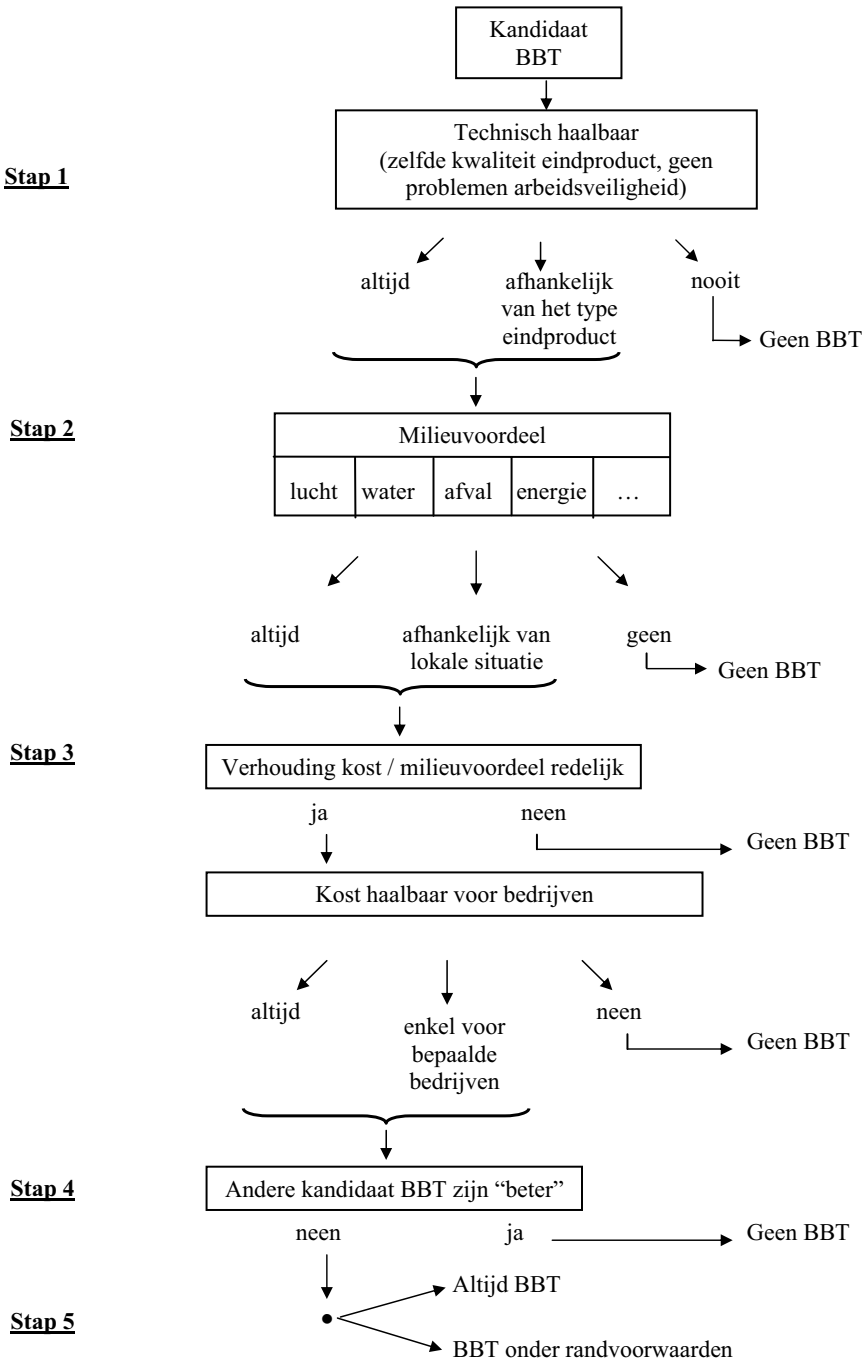
Bij het selecteren van de BBT op basis van de scores voor verschillende criteria, worden een aantal principes gehanteerd (zie Figuur 5.1):

- Eerst wordt nagegaan of een techniek technisch haalbaar is, waarbij rekening wordt gehouden met de kwaliteit van het product en de veiligheid.
- Wanneer de techniek technisch haalbaar is, wordt nagegaan wat het effect is op de verschillende milieucompartimenten. Door een afweging van de effecten op de verschillende milieucompartimenten te doen kan een globaal milieuoordeel geveld worden. Om dit laatste te bepalen worden de volgende elementen in rekening gebracht:
- Zijn één of meerdere milieuscores positief en geen negatief, dan is het globaal effect steeds positief;
- Zijn er zowel positieve als negatieve scores dan is het globaal milieu-effect afhankelijk van de volgende elementen:
  - de verschuiving van een minder controleerbaar naar een meer controleerbaar compartiment (bijvoorbeeld van lucht naar afval);
  - relatief grotere reductie in het enige compartiment ten opzichte van toename in het andere compartiment;
  - de wenselijkheid van reductie gesteld vanuit het beleid; onder andere afgeleid uit de milieukwaliteitsdoelstellingen voor water, lucht,...(bijvoorbeeld “distance-to-target” benadering).

Technieken die een verbetering brengen voor het milieu (globaal gezien), technisch haalbaar zijn en met een rendabiliteit “-” of hoger worden weerhouden.

Uiteindelijk wordt in de laatste kolom telkens beoordeeld of de beschouwde techniek als beste beschikbare techniek kan geselecteerd worden (**BBT: ja** of **BBT: nee**). Waar dit sterk afhankelijk is van de beschouwde instelling en/of lokale omstandigheden wordt **BBT: vgtg** (van geval tot geval) als beoordeling gegeven.





*Figuur 5.1: Selecteren van BBT op basis van de scores voor de verschillende criteria*

**Belangrijke opmerkingen bij het gebruik van Tabel 5.1:**

Bij het gebruik van onderstaande tabel mag men volgende aandachtspunten niet uit het oog verliezen:

- De beoordeling van de diverse criteria is onder meer gebaseerd op:
  - ervaring van exploitanten met deze techniek;
  - BBT-selecties uitgevoerd in andere (buitenlandse) vergelijkbare studies;
  - adviezen gegeven door het begeleidingscomité;
  - inschattingen door de auteurs.Waar nodig, wordt in een voetnoot bijkomende toelichting verschaft. Voor de betekenis van de criteria en de scores wordt verwezen naar paragraaf 5.1.
- De beoordeling van de criteria is als indicatief te beschouwen, en is niet noodzakelijk in elk individueel geval van toepassing. De beoordeling ontslaat een exploitant dus geenszins van de verantwoordelijkheid om b.v. te onderzoeken of de techniek in zijn/haar specifieke situatie technisch haalbaar is, de veiligheid niet in gevaar brengt, geen onacceptabele milieuhinder veroorzaakt of overmatig hoge kosten met zich meebrengt. Tevens is bij de beoordeling van een techniek aangenomen dat steeds de gepaste veiligheids/milieubeschermdende maatregelen getroffen worden.
- De tabel mag niet als een losstaand gegeven gebruikt worden, maar moet in het globale kader van de studie gezien worden. Dit betekent dat men zowel rekening dient te houden met de beschrijving van de milieuvriendelijke technieken in hoofdstuk 4 als met de vertaling van de tabel naar aanbevelingen en concretisering van de milieuregelgeving in hoofdstuk 6.
- De tabel geeft een algemeen oordeel of de aangehaalde milieuvriendelijke technieken al of niet als BBT aanzien kunnen worden in bij de verschillende in deze studie onderzochte oppervlaktebehandelingen. Dit wil niet zeggen dat elk bedrijf uit deze sector ook zonder meer elke techniek die als BBT aangegeven wordt, kan toepassen. De bedrijfs-specifieke omstandigheden moeten steeds in acht genomen worden.

Tabel 5.1: Evaluatie van de beschikbare milieuvriendelijkste technieken en selectie van de BBT

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu								Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT		
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën	Globaal				
4.1	<b>Algemene technieken</b>																	
4.1.1	Leidingen zo aanleggen dat risico op bodemverontreiniging vermeden wordt		++	+	0	++	0	0/+	++	0	0	0	0	0	0	0	-	Ja
4.1.2	Passende materiaalkeuze en uitvoeringsvorm voor inkoopingen en leidingen		++	+	0	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0/+	0	-	Ja
4.1.3	Vermijden van onnodige emissies naar lucht bij mengen van procesbaden		++	++	0	++	0	+	++	0	0	0	0	0	0/+	0	0	Ja
4.1.4	Regelmatig opvolgen van de baden	TECHNISCHE FICHE 1	++	0	++	++	+	+	++	+	0	0	+	++	0/+	0/+	+	Ja
4.1.5	Standtijdverhoging door regelmatig of continu slibs te verwijderen		++	0	+	++	+	+	++	+	0	0	+	++	+	+	+	Ja
4.1.6	Door vloeistofbeweging de werking van het bad versterken		++	0	++	++	0	0	++	0	0	0	0	0	-0/+	+	+	Ja
4.1.7	Aangepast ontwerp van afzuiging	TECHNISCHE FICHE 2	++	++	0	++	0/+	+	++	+	+	0	0	0	0/+	0	-	Ja
4.1.9	"Clean shop floor"		+	++	++	++	0/+	+	++	0/+	0	0	0/+	0/+	+	0/+	+	Ja

1. Bijkomend energieverbruik door pompen indien hierbij gravitaire leidingen door persleidingen vervangen worden.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT		
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën			Globaal	
4.2	<b>Reinigen in waterig milieu</b>																
4.2.1	Good housekeeping: verminderen van de reinigingsbehoefte		0/+	0	-/0	0/+	+	0	0	0	0	0	0	+	+	0/+	Ja
4.2.2	Standtijdiverlenging																
	- mechanisch (skimmer, gravitair, DAF, ...)	TECHNISCHE FICHE 3	++	0	+	++	++	0/+	++	++	0	0	+	0	++	+	Ja <sup>1</sup>
	- centrifuge	TECHNISCHE FICHE 4	++	0	+	++	++	0/+	++	++	0	0	+	-	++	-/0/+	vgtg <sup>2</sup>
	- elektroflotatie	TECHNISCHE FICHE 5	0	0	+	0	+	0/+	++	++	0	0	+	-	++	-/0/+	Neen <sup>3</sup>
	- membraantechniek (microfiltratie, ultrafiltratie)	TECHNISCHE FICHE 6	++	0	+	++	+	0/+	++	++	0	0	+	-	++	-/0/+	vgtg <sup>4</sup>
	- door biologische of enzymatische afbraak van oliën en vetten – "biologisch ontvetten"	TECHNISCHE FICHE 7	++	0	0/+	+	0	0/+	+	++	0	0	++	0	++	0/+	vgtg <sup>5</sup>
4.2.3	Twee-traps reinigen		+	0	0	0/+	+	+	++	++	0	0	+	0	++	+	vgtg <sup>6</sup>
4.2.4	Gebruik van waterige reinigers met zwak-emulgerende of demulgerende systemen		++	0	vgtg	0	0	0	0/+	0/+	0	0	0/+	0	+	0/+	vgtg <sup>7</sup>
4.2.5	Gebruik van waterige reinigers met laag fosfaat- of boratgehalte		+	0	-/0/+	0/+	0	0	0/+	0/+	0	0	0	0	0	0	vgtg <sup>8</sup>
4.2.6	Gebruik van waterige reinigers zonder cyanide		++	+	0	++	0	0	++	++	0	0	0	0	0	0	Ja
4.2.7	Gebruik van waterige reinigers zonder EDTA en NTA		+	0	-/0	0/+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	vgtg <sup>10</sup>

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							BBT		
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën		Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit
4.2.8	Overschakelen van waterig reinigen naar reinigen in organisch milieu (met solven-ten)	TECHNISCHE FICHE 12	++	-/0	-/0/+	-/0/+	+	++	- / -	-/0	0	0/+	0	-/0/+	-/0/+	vgtg <sup>11</sup>
4.2.9	Vermijden van waterig ontvetten door toepassing van een droge methode (stralen, droog ijs, laserreinen, ...)	TECHNISCHE FICHE 8	0/++	-/0	-/0/+	-/0/+	++	++	0/- <sup>12</sup>	0	+ / ++	--	0 / ++	0 / ++	-/0/+	vgtg <sup>13</sup>

1. "Ja" is te beschouwen als: dit is de minimale techniek om de standtijd van waterige demulgerende ontvettingsbaden te verlengen. Andere technieken (goed housekeeping, één van de andere vernoemde technieken, twee-trapsreinen ...) die de standtijd van het ontvettingsbad kunnen verlengen tot minstens enkele maanden, zijn uiteraard gelijkwaardig.
2. Voor ontvettingsbad met zwak emulgerende detergenten (demulgerend systeem).
3. Technisch onvoldoende bewezen in deze toepassing.
4. Alleen zinvol bij intensief gebruikte baden en waar vorming stabiele emulsies noodzakelijk is voor proces.
5. Toepassingsgebied beperkt tot reinigen in neutraal of licht-alkalisch milieu en bij beperkte opwarming.
6. Niet toepasbaar wanneer de baden in serie verschillende werking hebben, bv. een klassieke waterige ontvetting en een elektrolytische ontvetting.
7. In de praktijk een vereiste om standtijdverlenging met skimmer, gravitaire afscheider, centrifuge, ... mogelijk te maken.
8. Overschakeling is zinvol indien functie van P of B vnl. pH-regeling is en indien geen waterzuivering aanwezig is om deze stoffen uit afvalwater te verwijderen.
9. Indien rekening gehouden wordt met kosten en chemicaliënverbruik voor afbraak van cyanide in te lozen afvalwaters.
10. BBT, tenzij geen enkele chemicaliënleverancier voor de specifieke toepassing van EDTA- en NTA-vrij alternatief kan aanbieden dat kwalitatief voldoet.
11. Overschakelen van waterig ontvetten op ontvetten in solventen soms gunstig voor milieu; afweging emissies naar lucht en risico's naar veiligheid en bodem t.o.v. emissies naar water en energieverbruik geval per geval te maken.
12. Bij stralen noodzaak om beheersing van stofhinder.
13. Stralen, droogijstralen en laserreinen hebben elk een specifiek toepassingsgebied. Zie technische fiches.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu								Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT		
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën	Globaal				
4.3	<b>Mechanisch-chemisch reinigen (trommelslijpen)</b>																	
4.3.1	Droog uitvoeren van trommelslijpen		++	0	+/-	+	++	++	-	-	0	0	0	0	0	0	-/0/+	vgtg <sup>1</sup>
4.3.2	Trommelslijpen met voorafgaande behandelingsdeling		+	0	0/+	+	-	+	0	0	0	0	0	0	0	0	-/0	Neen
4.3.3	Behandelen van trommelslijp/loeistof																	
4.3.3.1	- Voor hergebruik	TECHNISCHE FICHE 9	+	0	0/+	+	++	+	0	0	0	0	0	0	0	0	-/0/+	Ja
4.3.3.2	- Voorafgaand aan lozing		+	0	0/+	+	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	-/0/+	Ja

1. Geval per geval te beoordelen op basis van vereisten (soms wordt natte uitvoering expliciet opgelegd in lastenboeken) en van milieubalans (er zijn ook voorbeelden bekend waarbij de omschakeling van droog trommelslijpen naar een natte uitvoering een positieve milieubalans heeft).

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën		Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	
4.4	<b>Ontvetten in organisch milieu</b>		0/+	0	0	0/+	0	0	0	0	0	0	0	0	0/+	+	Neen
4.4.1	Noorzaak tot solventreinigen en ontvetten beperken/vermijden					0/+	0	0	0	0	0	0	0	0	0/+	+	Neen
4.4.2	Good housekeeping met het oog op het beperken van de solventemissies		++	+	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0/+	0	Ja
4.4.3	Overschakelen op minder toxische of gevaarlijke solventen		0/++	++	0	0/++	0	0	0	0	-0/+	+	0	0	0/+	0/+	vgtg <sup>1</sup>
4.4.4	Overschakelen op minder vluchtige solventen	TECHNISCHE FICHE 10	0/++ <sup>2</sup>	+	0	0/++	0	0	0	0	0	+	0	0	0/+	0/+	vgtg <sup>3</sup>
4.4.5	Overschakelen op vloeibaar of superkrijs CO <sub>2</sub> als solvent	TECHNISCHE FICHE 11	-	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	Neen
4.4.6	Overschakelen van ontvetten in organisch milieu naar waterig milieu	TECHNISCHE FICHE 12	++	+	-0/+	-0/+	-	-	-	0	++	++	0	-0	-0/+	-0/+	vgtg <sup>4</sup>
4.4.7	Overschakelen naar plasmatechnieken	TECHNISCHE FICHE 13	-/+ <sup>5</sup>	0	+	-/+	0	0	0	0	++	++	0	0	-0/+	-0/+	Neen
4.4.8	Afzuiging en nabehandeling van verdampende solventen		++	+	0	++	0	0	0	0	+0/++	0	-	-	-0/+	-	vgtg <sup>6</sup>
4.4.9	De klassieke open dampontvetters vervangen door 100% gesloten ontvettingstoelstellen en opslag	TECHNISCHE FICHE 14	++	++	0	++	0	0	0	0	+	+	+	0	++	--	Ja

1. Omschakeling in veel gevallen mogelijk en ruim toegepast, doch afweging van beide solventen vnl. voor solventemissies en energieverbruik is steeds aangewezen.

2. Deze techniek is moeilijk inpasbaar in continue processen

3. Indien rekening gehouden wordt met kosten en chemicaliënverbruik voor afbraak van cyanide in te lozen afvalwaters.

4. Zie technische fiche.

5. Enkel bewezen voor kleine stukken die batchgewijs gereinigd worden en voor eindreiniging tot hoge zuiverheidsgraad.

6. Afzuiging en nabehandeling is enkel zinvol voor bewerkingen die niet in een 100% gesloten installatie kunnen uitgevoerd worden, waar het niet gaat om kleinschalige of uitzonderlijke toepassingen en waar het tenslotte ook niet gaat om zeer grote stukken waarbij een afzuiging technisch niet of zeer moeilijk realiseerbaar is.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT		
			Bevezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën			Globaal	
4.5	<b>Beitsen</b>																
4.5.1	Good housekeeping		++	0	+	++	0	0	0	0	0	0	0	+	0	+	+
4.5.2	Toevoegen van beitsremmers		0/+ <sup>1</sup>	0	+	0/++	+	++	0	++	0	0	0	+	0	++	+
4.5.3	Minimaliseren van de verliezen van niet-gereageerd vrij zuur in de afvalstroom afkomstig van verworpen / uitgewerkte beitsbaden																vgtg <sup>3</sup>
	- cascadebeitsen	TECHNISCHE FICHE 15	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	+	0/++	0	-/0/+
	- zuurretardatie	TECHNISCHE FICHE 16	+	0	+	+	-	+	0	0	0	0	0	+	0	-	-/0/+
	- indamping	TECHNISCHE FICHE 18	0/+	0	+	0/+	0	0	0	-/0	0	0	0	+	0/++	--	-/0/+
	- kristallisatie	TECHNISCHE FICHE 17	0/+	0	+	0/+	0	0	0	0	0	0	0	+	0/++	-/0	-/0/+
	- toevoegen van waterstofperoxide	TECHNISCHE FICHE 24	0/++	+	+	0/++	0	0	0	0/+	0	0	0	+	0/++	0	-/0/+
	- diffusiedialyse	TECHNISCHE FICHE 19	0/++	0	+	0/++	-	+	0	0	0	0	0	+	0/++	-	-/0/+
	- elektrodialyse	TECHNISCHE FICHE 20	0/+	0	+	0/+	-	+	0	0	0	0	0	+	0/++	-	-/0/+
	- ionenwisseling	TECHNISCHE FICHE 22	0/+	0	+	0/+	-	+	-/0/+	0	0	0	0	+	0/++	0	-/0/+
	- elektrolyse	TECHNISCHE FICHE 21	0/+	0	0	0/+	0	0	+	-/0	0	0	0	+	0/++	-	-/0/+
	- pyrohydrolyse (roosten)		- <sup>4</sup>	0	0	--	0	+	+	-	0	0	0	+	0/++	--	- <sup>47</sup>
4.5.4	De beitsbewerking zo uitvoeren dat nuttige toepassing van het afvalzuur mogelijk is		0/+ <sup>5</sup>	0	0	0/++	0	0	0	0	0	0	0	+	++	0	-/0/+
4.5.5	Metaalextractie uit afgewerkt zuur met organisch solvent		+	0	+	++	0	0	--	0	0	0	0	+	0/++	0	-/0/+



Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch			Milieu							BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie		Chemicaliën	Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit
4.5.6	Beperking van de emissies van het beitsbad door het oppervlak af te dekken met een laag kunststofballetjes of met schuimlaagje	TECHNISCHE FICHE 28 TECHNISCHE FICHE 29	0/+ <sup>7</sup>	0	0	0/++	+	0	0/+ <sup>8</sup>	0	0	+	0	+	+	Ja <sup>9</sup>
4.5.7	Afzuigen van het beitsbad met eventuele nabehandeling in demister of gaswasser	TECHNISCHE FICHE 25 TECHNISCHE FICHE 26	++	+	0	++	0	-	++	0	0	-	-	0/+	-/0	Ja <sup>10</sup>

- Beitsremmers zijn niet voor alle substraat – beitsmiddel combinaties beschikbaar. Waar een middel beschikbaar is, is de techniek als BBT te beschouwen.
- Geval per geval te beoordelen op basis van vereisten (soms wordt natte uitvoering expliciet opgelegd in lastenboeken) en van milieubalans (er zijn ook voorbeelden bekend waarbij de omschakeling van droog trommelslijpen naar een natte uitvoering een positieve milieubalans heeft).
- Zie technisch fiches voor afbakening. Criteria zijn technische beschikbaarheid, omvang van de beitsbewerking, vraag of verworpen beitsmiddel nuttig wordt toegepast dan wel geneutraliseerd wordt met afscheiding van de metaalvracht en lozing van een zoutrijk afvalwater.
- Zeer grootschalige techniek; goed gekende technologie maar niet beschikbaar in schaalgrootte die bruikbaar is in deze sector. Indien toch toegepast is investering extreem zwaar in vergelijkking met milieu- of financiële baten.
- Nuttig hergebruik beperkt tot enkele types beitsmiddelen + substraten, b.v. staal in HCl of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en Al in NaOH.
- Zie technische fiche.
- Toepasbaarheid beperkt tot bewerkingen in baden (dus niet in sproei-toepassingen) en afhankelijk van vormgeving te behandelen stukken. Geen meerwaarde in lijnen met grotendeels afgesloten baden. Voor verdere afbakening en nuanceering, zie technische fiche.
- Verlaging van emissies bij vluchtige beitsmiddelen b.v. HCl.
- Enkel bewezen voor kleine stukken die batchgewijs gereinigd worden en voor eindreiniging tot hoge zuiverheidsgraad.
- Indien het tenminste gaat om een toepassing waarbij dampen of aerosolen kunnen vrijkomen.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën			Globaal		
4.6	<b>Speciale voorbehandelingstechnieken</b>																	
4.6.1	Vlambehandeling / vlamstralen: vlam afregelen met bereiken van lage CO/NO <sub>x</sub> vorming		++	+	+	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja
4.6.2	"Etsen" in waterig milieu van kunststoffen: standtijdverhoging en herwinnen uitsleep	TECHNISCHE FICHE 21	+	0	0	0	+	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja
4.6.3	"Etsen" in waterig milieu van kunststoffen: afvalwater op een passende manier behandelen	TECHNISCHE FICHE 68	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja
4.6.4	"Etsen" in waterig milieu van kunststoffen: vervangen door watervrije voorbehandeling zoals vlambehandeling, plasma- of coronabehandeling																	
	- Voorafgaand aan lakken, lijmen, bedrukken e.d.		++	0	0	++	++	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja <sup>1</sup>
	- Voorafgaand aan aanbrengen metaaldeklaag		0/+	0	-/0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Neen <sup>2</sup>
4.6.5	Vereenvoudigde badenreeks als voorbehandeling voor kunststoffen waarop een metaaldeklaag door elektrolyse wordt aangebracht		0/+	0	0/+	0/+	+	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Neen <sup>3</sup>
4.6.6	Volledige droge voorbehandeling voor kunststoffen waarop een metaaldeklaag door elektrolyse wordt aangebracht		0	+	0	0	++	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Neen <sup>4</sup>
4.6.7	Ozonbehandeling van kunststoffen: ozon-gehalte in afgasen verlagen		++	+	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu								BBT				
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën	Globaal		Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit			
4.6.8	Fluorbehandeling van kunststoffen: HF- en F <sub>2</sub> -gehalte in afgassen verlagen	TECHNISCHE FICHE Z6	++	+	0	++	0	--/0	++	0	0	0	0	0	0	0	+	-	Ja
4.6.9	Plasmabehandeling: passende afgasbehandeling i.f.v. de gassenstelling		++	0	0	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	++	-	Ja

1. Voorafgaand aan een metaallaag is een hele reeks waterige bewerkingen nodig; er is weinig of geen meerwaarde om slechts één enkele natte voorbehandelingsstap uit de hele reeks uit te schakelen en zelfs deze stap is technisch niet gekend op praktijkschaal. Voorafgaand aan lakken, lijmen, bedrukken enz. is dit wel mogelijk en technisch ook goed gekend. Een weinig milieubelastende waterige reinigingsstap (stof verwijderen, ontvetten, ...) is in sommige gevallen toch nodig.
2. Zie technisch fiches voor afbakening. Criteria zijn technische beschikbaarheid, omvang van de beitsbewerking, vraag of verworpen beitsmiddel nuttig wordt toegepast dan wel geneutraliseerd wordt met afscheiding van de metaalvracht en lozing van een zoutrijk afvalwater.
3. Techniek nog onvoldoende bewezen.
4. Zeer grootschalige techniek, goed gekende technologie maar niet beschikbaar in schaalgrootheid die bruikbaar is in deze sector. Indien toch toegepast is investering extreem zwaar in vergelijking met milieu- of financiële baten.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu								BBT				
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën	Globaal		Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit			
4.7	<b>Elektrochemisch polijsten</b>																		
4.7.1	Regelmatig slib verwijderen		++	0	+	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.7.2	Regenereren van de procesbaden																		
	- membraan elektrolyse	TECHNISCHE FICHE 21	0/+	0	0	0/+	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/+	Neen <sup>1</sup>
	- selectieve ionenuitwisseling	TECHNISCHE FICHE 22	0	0	0	0													Neen
	- elektrolyse	TECHNISCHE FICHE 19	0	0	0	0													Neen
	- diffusiedialyse	TECHNISCHE FICHE 20	0	0	0	0													Neen
4.7.3	Opvangen van vrijkomend afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden		++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja
4.7.4	Beperken / verwijderen van gassen en aerosolen		++	+	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja
	- gebruik van demister	TECHNISCHE FICHE 25																	
	- toevoegen van additieven om de oppervlaktespanning te verlagen	TECHNISCHE FICHE 29																	
4.7.5	Additief voor ongewenste chemische aantasting te onderdrukken		0/+	0	0/+	0/+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	vgtg <sup>2</sup>

1. Techniek nog onvoldoende bewezen op praktijkschaal om beoordeling te maken.
2. Ja, indien voor de concrete toepassing (metaal + badsamenstelling) een dergelijk additief bestaat.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							BBT				
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën		Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit		
4.8	<b>Thermisch reinigen</b>																	
4.8.1	Good housekeeping: vermijden van stukken bedekt met halogeenhoudend materiaal of met zwaarhoudend materiaal	TECHNISCHE FICHE 31	++	0	+	++	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	Ja <sup>1</sup>
4.8.2	Good housekeeping: optimalisatie van de belading van een pyrolyse-oven		0/++ <sup>2</sup>	0	+	0/++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Vgtg <sup>3</sup>
4.8.3	Optimalisatie van de O <sub>2</sub> -sturing bij een pyrolyse-oven met naverbrander		0/+	0	+	0/+	0	0	0	0	++	0	0	0	0	0	0	vgtg <sup>4</sup>
4.8.4	Afgassen van pyrolyse of wervelbed naverbranden	TECHNISCHE FICHE 32	++ <sup>5</sup>	0	0	++	0	0	0	0	++	0	0	0	0	--	0	Ja <sup>6</sup>
4.8.5	Ontstopping van de afgassen van een wervelbed		++	0	0	++	0	0	0	0	++	0	0	-	0	-	0	Ja
4.8.6	Terugvoer van het ontstoft afgas naar het wervelbed		0/+	0	-/0	0	0	0	0	0	+	0	0	0	0	++	0	Neen <sup>7</sup>
4.8.7	Verwijderen van restas / stof op de werkstukken na thermische reiniging		++	0	+	++	-/0	-/0	-/0	-/0	0/+	0/+	-	-	0	0	0	Ja

1. Tenzij de installatie qua materiaalkeuze geschikt is voor dit type verontreinigingen en verder ook is uitgerust met een passende afgasbehandeling.

2. Maatregel in praktijk alleen toepasbaar voor installaties die breed gamma aan types verontreiniging verwijderen. Bij dergelijke installaties ook als BBT te beschouwen.

3. Indien het tenminste gaat om een toepassing waarbij dampen of aerosolen kunnen vrijkomen.

4. Toepassing in de praktijk beperkt tot grotere installaties.

5. Techniek nog onvoldoende bewezen.

6. Bij recente kleine installaties is de naverbranding geïntegreerd in het toestel, als kamertje waar de afgassen tot ca. 800°C verhit worden. Bij oudere grotere installaties is er een vorm van naverbranding aan de rand van het bed, deze verloopt onvoldoende gecontroleerd en volstaat niet; toevoegen van naverbrander is zinvol.

7. Eindbeoordeling "Neen" omdat dergelijke installaties technisch nauwelijks te verkrijgen zijn en erg onderhoudsgevoelig zijn.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën			Globaal		
4.9	<b>Thermische bewerkingen</b>																	
4.9.1	Good housekeeping: Beperking van het energieverbruik door goede isolatie, door goede temperatuursregeling, door behandelingsstijden zo kort mogelijk te houden, door goede planning, enzovoort		++	0	0/+	++	0/+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.9.2	Good housekeeping bij vacuümhardens en andere lagedrukbewerkingen: vermijden / herstellen van lekken		++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.9.3	Het gebruik van zoutbaden vermijden voor een aantal toepassingen zoals b.v. kernhardens en carboneren	TECHNISCHE FICHE 33	++	+	-/0/+	+	-	++	+	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja <sup>1</sup>
4.9.4	Het gebruik van cyanides en andere milieugevaarlijke stoffen in zoutbaden beperken of vermijden	TECHNISCHE FICHE 33	-/0	+	-/0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Neen
4.9.5	Bij vacuümhardens en quenchen in stikstof, het opwarmen en het quenchen in twee gescheiden zones uitvoeren		++	0/+	0/+	++	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja <sup>2</sup>
4.9.6	Gebruik van elektriciteit i.p.v. brandstoffen voor de opwarming		++	0	0/+	++	0/+	0	0	0 <sup>3</sup>	0	0	0	0	0	0	0/+	vgtg <sup>4</sup>
4.9.7	Bij gebruik van klassieke brandstoffen, de restenergie in de hete rookgassen hergebruiken voor een andere toepassing	TECHNISCHE FICHE 34	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.9.8	Bij toepassingen waarbij enkel oppervlaktehardens nodig is, laser- of inductiehardens toepassen.																	Ja
4.9.8.1	Randhardens uitvoeren met een laser		+	0	0/+	+	+	0	0	0/+	0	0	0	0	0	0/+	+	0/+

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu								BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën	Globaal		Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit		
4.9.8.2	Randharden uitvoeren met inductieverwarming en afschrikken in water in gesloten circuit		++	0	0/+	++	0	0/+	0	0	0	0	0	0	+	+	+	
4.9.9	Bij zoutbaden komen tot nullozing van alle koel- en spelwaters door kringloopsluiting en hergebruik	TECHNISCHE FICHE 33	++	0	0	++	++	++	++	++	0	0	0	0	0/+	+/+	--	Ja <sup>5</sup>
4.9.10	Zoutbaden: de vrijkomende afvalwafaters opvangen en op een passende manier zuiveren die functie is van de gebruikte zoutmengsels	TECHNISCHE FICHE 67 TECHNISCHE FICHE 68 TECHNISCHE FICHE 65	++	-/0	0	+	++	0	++	++	0	0	0	0	0/+	-	-	Neen <sup>5</sup>
4.9.11	Bij ovenatmosferen die stoffen zoals CO, waterstof, butaan, propaan, LPG, ... bevatten, de vrijkomende afgasstromen verbranden		++	++	0	++	0	0	++	0	+	0	0	0	+	0	0	Ja
4.9.12	Bij zoutbaden en ovenatmosferen waar dit nodig is, de vrijkomende gasstroom nabehandelen door gaswassing	TECHNISCHE FICHE 26	++	0	0	++	-	-	++	0	++	0	0	0	+	0	-	Ja
4.9.13	Emissies van olieharden preventief of end-of-pipe beheersen																	Ja
4.9.13.1	Olieharden vermijden door te harden in een ander medium ofwel olieharden in 100% gesloten omgeving uitvoeren		0/++	++	0	0/++	0	-	0	0	+	0	0	0	+	0	-	
4.9.13.2	Bij harden in olie, de verdamping beperken en vrijkomende nevels en druppeltjes afzuigen en afscheiden in b.v. een demister	TECHNISCHE FICHE 25	++	0	0	++	0	0	++	0	+	0	0	0	+	0	-/0	

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch			Milieu							Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Global	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie			Chemicaliën	Global	
4.9.14	Bij harden in olie of polymeer, de gevormde vluchtige organische stoffen (VOS) afzuigen en met een geschikte techniek de concentratie van deze stoffen in het afgas verlagen		+	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	+	-	vgtg <sup>6</sup>
4.9.15	Geavanceerde sturing bij nitreren, carburiëren en vergelijkbare bewerkingen.	TECHNISCHE FICHE 35	++	0	0/++	++	0/+	0	0	0	0	0	0	0	++	0/+	vgtg <sup>7</sup>
4.9.16	100% drogen voorafgaand aan behandeling in zoutbad		++	++	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	+	+	Ja

1. Beoordeling gemaakt voor klassieke zoutbadlijn.
2. Op voorwaarde dat de verduubeling in beschikbare capaciteit ook effectief bemut kan worden, zoniet is er geen milieuwinst.
3. Weliswaar lokaal minder rookgasemissies.
4. Beide technieken staan in praktijk naast elkaar; er is geen milieuvoorkeur.
5. Voor nieuwe lijnen is een afvalwaterrijke zoutbadlijn te beschouwen als BBT. Voor bestaande lijnen kan de techniek in veel gevallen ook achteraf toegevoegd worden. Evt. is dat om lokale redenen niet mogelijk of was reeds geïnvesteerd in een afdoende waterzuivering; in die gevallen staat de investering niet in verhouding tot de baten en kan de klassieke waterzuivering (zuivering i.f.v. lozing) behouden blijven.
6. Enkel in uitzonderlijke gevallen, nl. wanneer de emissie onvoldoende beheerst kan worden door toepassing van 4.9.13.
7. BBT bij voldoende schaalgrootte.



Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							BBT							
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën		Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit					
4.10	<b>Etsen</b>																				
4.10.1	Regenereren / opconcentreren etsoplossingen																				vgtg <sup>1</sup>
	- (membraan)elektrolyse	TECHNISCHE FICHE 21	0/++	0	0/+	0/++	+	++	0	0	++	0	++	0	++	++	0	0/+	0/+	0/+	
	- chemisch regenereren met waterstofperoxide (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	TECHNISCHE FICHE 24	0/++	0	0/+	0/++	+	++	0	0	++	0	++	0	++	++	0	0/+	0/+	0/+	
	- kristallisatie	TECHNISCHE FICHE 17	0/++	0	0/+	0/++	+	++	0	0	++	0	++	0	0/+	0/+	0	0/+	0/+	0/+	
	- elektrodialyse	TECHNISCHE FICHE 19	0/+	0	0	0/+	0	+	0	0	++	0	++	0	++	+	0	-/0	-/0	-/0	
	- diffusiedialyse	TECHNISCHE FICHE 20	0/+	0	0	0/+	0	+	0	0	++	0	++	0	++	+	0	-/0	-/0	-/0	
	- ionenwisseling	TECHNISCHE FICHE 22	0/+	0	0	0/+	0	-/0/+	0	0	-/0/+	0	-/0/+	0	0/+	0	0	-/0	-/0	-/0	
4.10.2	Opvangen van vrijkomend afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden	TECHNISCHE FICHE 65 TECHNISCHE FICHE 70	++	0	0	++	0	0	++	0	+/++	0	-	0	-	0	-	-	-	-	Ja
4.10.3	Afzuigen van aerosolen met eventuele nabehandeling in een demister	TECHNISCHE FICHE 25	++	0	0	++	0	0	++	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja <sup>2</sup>

1. Indien een regeneratietechniek technisch beschikbaar is, is het ook BBT om ze toe te passen. De technische beschikbaarheid moet geval per geval onderzocht worden. Voor de anno 2006 toegepaste etsbewerkingen bij de productie van gedrukte schakelingen zijn regeneratietechnieken met peroxide, elektrolyse of kristallisatie beschikbaar. Voor deze toepassing evolueren de productietechnieken zeer snel.

2. Een demister is uiteraard alleen zinvol indien het etsbad aanleiding geeft tot vorming van aerosolen.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch			Milieu							Kostenhaaibaarheid en kosteneffectiviteit	BBT		
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie			Chemicaliën	Globaal
4.11	<b>Galvano-behandeling</b>															
4.11.1	Beperken / verwijderen van aerosolen		++	+	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0/+	Ja
	- vermijden van luchtdoorborrelen															
	- beperken door keuze badvloeistof															
	- beperken door opvolging bad															
	- mechanisch afvangen t.h.v. het vloeistofoppervlak	TECHNISCHE FICHE 28														
	- additieven aan vloeistof toevoegen die oppervlaktespanning wijzigen	TECHNISCHE FICHE 29														
	- afzuigen van aerosolen met nabehandeling in demister	TECHNISCHE FICHE 25														
	- afzuigen van aerosolen bij hardverchromen met nabehandeling in perfor-mante demister of demister + stoffilter	TECHNISCHE FICHE 36														-
4.11.2	Beperken / vermijden van het gebruik van schadelijke stoffen															
4.11.2.1	Cyanide	TECHNISCHE FICHE 37	0/++	+	-/0/+	0/++	0	++	+	0	0	0	0	0	0/+	vgtg <sup>1</sup>
4.11.2.2	Beperken / vermijden van Cr(VI)	TECHNISCHE FICHE 38														
	- Hardverchromen met Cr(III)		0			0										Neen
	- alternatieve deklagen van hardverchromen		0/+	0	-/0/+	0/+	0	0/+	0/+	0	0	0	0	0	-	Neen
	- decoratief verchromen		+	0	-/0	0/+	0	0/+	0/+	0	0	0	0	0	-/0	vgtg <sup>2</sup>
4.11.2.3	EDTA / NTA	TECHNISCHE FICHE 40	0/++	+	-/0/+	0/++	0	++	0	0	0	0	0	0	-/0	vgtg
4.11.2.4	PFOS-genererende stoffen	TECHNISCHE FICHE 41														

EU Richtlijn beperkt het toepassen van PFOS-vormende stoffen

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							BBT		
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën		Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit
4.11.3	Standtijdverlenging door good house-keeping		++	0	++	++	+	0	0	+	0/+	+	+	+	+	Ja
4.11.4	Standtijdverlenging door regeneratie van de procesbaden		++	0	0	++	+		0	+	--	++				
	- indampen (om verdunning tegen te gaan)	TECHNISCHE FICHE 18 TECHNISCHE FICHE 54	0/+	0	0/+	0/+	+	+	0	+	-	++	+	+	0/+	vgtg <sup>3</sup>
	- technieken om de standtijd te verlengen ook indien de uitsleep intensief beperkt en/of herwonnen wordt		0/+	0	0/+	0/+	+	+	0	+	+	++	+	+	0/+	vgtg <sup>4</sup>
	- elektrodialyse	TECHNISCHE FICHE 19														
	- diffusedialyse	TECHNISCHE FICHE 20														
	- selectieve verwijderen van een bepaald metaal door elektrolyse	TECHNISCHE FICHE 21														
	- ionenuitwisseling	TECHNISCHE FICHE 22														
	- actief kool voor verwijderen van allerlei organische verontreinigingen	TECHNISCHE FICHE 23	++	0	0/+	++	+	+	0	+	0	+	+	+	++	Ja
	- selectief uitkristalliseren van carbonaten bij cyanidebaden	TECHNISCHE FICHE 17	++	0	0/+	++	0	+	0	+	-	+	+	++	++	Ja
4.11.5	Standtijdverlenging door verwijdering van slib en zwevende stoffen uit het procesbad		++	0	+	++	+	+	0	+	0	+	+	+	+	Ja
4.11.6	Bij toepassing van Cr(VI) houdende baden, zorgvuldig en eventueel chemisch spoelen		++	0	+	++	-	+	0	0	0	0	0	0	0/+	Ja <sup>5</sup>

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu								Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT	
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Global	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën	Global			
4.11.7	Opvangen van vrijkomend spoel- en afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden		++	0	0	++	0	++	0	++	-/0	0	-	-	+	+	Ja
4.11.8	Good housekeeping: optimaliseren van het elektriciteitsverbruik		++	0	0/+	++	0	0	0	0	0	0	+	0/+	+	+	Ja
4.11.9	Badcontrole bij oplossende anode - bij grotere lijnen met stabiel en goed voorspelbaar proces - andere gevallen	TECHNISCHE FICHE 42	++	0	-/0	++	+	+	0	0	0	+	0	+	+	+	Ja
			0			0											Neen

1. Te interpreteren als: ja, indien alternatief technisch en commercieel beschikbaar.
2. Enkel haalbaar bij nieuwe lijnen en indien kleurverschillen t.o.v. proces met Ct(VI) aanvaardbaar zijn.
3. In de praktijk beperkt tot procesbaden zonder vluchtige ingrediënten, tenzij men een vluchtig zuur wil herwinnen, bv. HF/NO<sub>3</sub>, HCl, HF, ....
4. Ja, indien één van deze technieken beschikbaar is voor de specifieke toepassing EN indien het gaat om een voldoende grootschalige en stabiele lijn
5. Deze maatregel heeft vooral als gevolg dat het chromaatgehalte op het eindproduct sterk verlaagd wordt.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT			
			Bevezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën			Globaal		
4.12	<b>Stroomloze chemische metaalafzetting</b>																	
4.12.1	Good housekeeping: standtijdverlenging van de procesbaden		++	0	+	++	+	+	0	0	0	0	+	0	0	+	+	Ja
4.12.2	Standtijdverhoging door overschakeling naar een procesbad met andere formulering		0/++	0	-/0/+	0/+	+	+	0	0	0	0	+	0	0	+	0/+	vgtg <sup>1</sup>
4.12.3	Kringloopprocessen bij stroomloos aanbrengen van metaaldeklagen	TECHNISCHE FICHE 63	0/++	0	-/0/+	0/++	+	+	0	0	0	0	+	-	+	++	-/0/+	vgtg <sup>2</sup>
4.12.4	Beperken / vermijden van het gebruik van cyanide, EDTA en NTA																	
	- voor edelmetalen		0/+	0	-/0	0												Neen
	- voor andere toepassingen		++	0	-/0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	0	Ja
4.12.5	Afzuigen van aerosolen met nabehandeling in demister	TECHNISCHE FICHE 25	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	+	0	0	0/+	0	Ja <sup>3</sup>
4.12.6	Opvangen van vrijkomend spoel- en afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden	4.17.3																Ja
4.12.7	Voorbehandelingstechnieken om de overmaat reductor en zijn reactieproduct te verwijderen uit spoelwater, uit verworpen baden of uit de afvalstroom van processen om baden te regenereren	TECHNISCHE FICHE 67 TECHNISCHE FICHE 74	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-/-	+	Ja

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch			Milieu							Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Global	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie			Chemicaliën	Global	
4.12.8	Regenereren van HNO <sub>3</sub> -strippad dat gebruikt wordt om hulpstukken en reactortanks te reinigen bij stroomloos vernikelen	TECHNISCHE FICHE 16 TECHNISCHE FICHE 19 TECHNISCHE FICHE 20 TECHNISCHE FICHE 18	+	0	0	+	+	++	0	0	0	+	+	+	+	+/	vgtg <sup>4</sup>
4.12.9	Gebruik van H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -strippad in plaats van persulfaat-strippad om hulpstukken en reactortanks te reinigen bij stroomloos verkoperen	TECHNISCHE FICHE 24 TECHNISCHE FICHE 17 TECHNISCHE FICHE 21	++	0	0	++	0	+	0	0	0	+	+	0	0	0/+	Ja

1. Beschikbaarheid geval per geval te onderzoeken. Sterke afhankelijkheid van leverancier.
2. Toepassingsgebied hoofdzakelijk beperkt tot stroomloos vernikelen, voldoende grote capaciteit en doorzet en afhankelijk van mogelijkheid tot aanpassen badchemie.
3. Een demister is uiteraard alleen zinvol indien het etsbad aanleiding geeft tot vorming van aerosolen.
4. Techniek alleen financieel haalbaar bij toepassingen met voldoende grote capaciteit en doorzet.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							BBT				
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën		Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit		
4.13	<b>Anodiseren</b>																	
4.13.1	Standtijdverhoging van het Al-beitsbad door kristallisatie	TECHNISCHE FICHE 17	0/++	0	-	0/+	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/+	Ja <sup>1</sup>
4.13.2	Standtijdverhoging van het Al-beitsbad door toevoegen van additief		++	0	0	++	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja <sup>2</sup>
4.13.3	Standtijdverhoging van het anodiseerbad door zuurretardatie	TECHNISCHE FICHE 16	+	0	+	+	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-/0/+	vgtg
4.13.4	Beperken / verwijderen van aerosolen in het anodiseerbad																	
	- Met kunststofballtjes	TECHNISCHE FICHE 28	0/++	-/0	0	0/+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
	- Met een additief op basis van PFOS	TECHNISCHE FICHE 29	++	0	0	++	0	--	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Neen
	- Met een ander additief		++	0	0	++	0	0	0	0	+/++	0	0	0	0	0	+	Ja
	- Met een demister	TECHNISCHE FICHE 25	++	0	0	++	0	0	0	0	++	0	0	0	0	0	0	Ja
	- Met een gaswasser		++	0	0	++	-	-	0	0	++	0	0	0	0	0	-	Neen
4.13.5	Deelstroombehandeling van verworpen bad/vloeistof van anodiseerbaden met oog op sulfaatverwijdering	TECHNISCHE FICHE 44 TECHNISCHE FICHE 74																
	- met kalkmelk		++	0	0	++	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	--	Neen
	- biologisch		0/+	0	0	0/+	+	0	0	0	-	0	0	0	0	0	--	Neen
	- met calciumlumaat, tot ettringiet		0/+	0	0	0/+	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	--	Neen
4.13.6	Productie van aluminiumsulfaat uit afvalvloeistof van beitsbad en anodiseerbad	TECHNISCHE FICHE 44	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-/0	Neen
4.13.7	Opvangen van vrijkomend spoel- en afvalwater en zuiveren i.f.v. de gebruikte baden	TECHNISCHE FICHE 65	++	0	0	++	0	++	0	++	0	0	0	0	0	0	-	Ja

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							BBT		
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën		Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit
4.13.8	Energiebesparende maatregelen bij warm sealen		++	+	+	++	0	+	0	0	0	0	0	++	++	Ja
4.13.9	Overstappen van warm sealen naar koud sealen		++	0	-/0	0/+	+	-/-	0	0	0	0	0	0/+	+	- <sup>3</sup>
4.13.10	Direct hergebruik van spoelen na warm sealen		0/++	0	0	0/++	+	0/+	0	0	0	0	0	+	+	vgtg
4.13.11	Hergebruik van het beitsbad als reagens in de waterzuivering		++	0	0	++	+	0	0	0	-/0	0	+	+	+	Ja
4.13.12	Water- en energiebesparing bij koeling van het anodiseerbad	TECHNISCHE FICHE 45 TECHNISCHE FICHE 46														
	Koude-opslag in bodem ipv. doorstroomkoeling met grondwater		0/++	0	0	0/++	++	0/+	0	0 <sup>4</sup>	0	0	0	++	-/0	vgtg <sup>5</sup>
	Mechanische koeling ipv. doorstroomkoeling met grondwater		++	0	0	++	++	0/+	0	0	0	0	0	0	-	vgtg <sup>6</sup>
	Warmtepomp ipv. doorstroomkoeling of mechanische koeling		0/+	0	0	0/+ <sup>7</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0/+	0/+	Neen

1. Kristallisatie is BBT bij een voldoende schaalgrootte van de anodisatielijn. In het andere geval is standtijdverhoging door toevoegen van additief BBT.

2. In de praktijk beperkt tot procesbaden zonder vluchtige ingrediënten, tenzij men een vluchtig zuur wil herwinnen, bv. HF/NO<sub>3</sub>, HCl, HF, ....

3. Warm sealen, koud sealen en mengvormen b.v. koud sealen met fixatie bij 95°C, zijn technieken die naast elkaar staan.

4. Geen invloed op bodem op voorwaarde dat warmte/koude-evenwicht bewaakt wordt en mits continue bewaking op lekken in warmte/wisselaar e.d.

5. Ja, indien technisch haalbaar rekening houdend met lokale hydrogeologische omstandigheden en schaalgrootte

6. Afweging energieverbruik t.o.v. grondwaterconservatie

7. Techniek in principe mogelijk, geen praktijktoepassingen gekend.



Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							Kostenhaaibaarheid en kosteneffectiviteit	BBT	
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën			Globaal
4.14	<b>Converielagen</b>															
4.14.1	Algemene maatregelen															
	Good housekeeping, beperken uitsleep, goede afregeling sproeiers,		++	0	+	++	+	+	0	0	0	0	+	0	+	+
	Bij ijzerofrattatie met ontvettende werking, maatregelen voor standtijdverhoging door afscheiden van afgescheiden oliën en vetten	4.2.2	++	0	+	++	+	+	0	0	0	0	+	0	+	0/+
4.14.2	Beperken / verwijderen van aërosolen	TECHNISCHE FICHE 25														
	- op sproeitunnels		++	0	0	++	0	+ <sup>1</sup>	0	0	0	0	0	-	0	-
	- op andere types lijnen		++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-
4.14.3	Beperken / vermijden van het gebruik van schadelijke stoffen	TECHNISCHE FICHE 39														
	Chromateren met driewaardig chroom		0/+	0	-/0	0	-	-	+	0/+	0	0	-	0	-/0/+	? <sup>2</sup>
	Chromaatvrij passiveren		0/+	0	0	0/+	-	-	+	0/+	0	0	0/+	0/+	-/0/+	Vgtg <sup>3</sup>
4.14.4	Standtijdverhoging door good housekeeping en procescontrole bij zinkfosfateren		++	0	+	++	+	+	+	0	0	0	+	0	+	Ja
4.14.5	Hergebruik van spoelwater en uitsleep bij zinkfosfateren		0/+	0	0	0/+	++	++	+	0	0	0	+	+/++	0/+	vgtg <sup>4</sup>
4.14.6	Chromateren met Cr(VI) – herwinnen van uitsleep en standtijdverhoging door afscheiden van meerwaardige metalen door ionenwisseling	TECHNISCHE FICHE 22	++	0	+	++	-/0	-/0	+	+	0	0	+	+	0/+	Ja
4.14.7	Bruneren (zwarten), kleurprocessen															

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							BBT				
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën		Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit		
	Gebruik van nitrietvrije bruneerbaden		++	0	0	++	0	+	0	0	0	0	0	0	0	+	0	Ja
	Eventuele nitrieten in afvalwater behandelen met peroxide	TECHNISCHE FICHE 67	++	0	0	++	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0/+	-	Ja
	Dampen afzuigen en behandelen met scrubber; condensaats terugvoeren		++	0	0	++	+	+	0	0	++	0	+	0	0	++	-	Ja
	Afvalwatervrije uitvoering van bruneerproces (door optimaliseren spoelcascade + terugvoeren spoelwater naar bad + indamping)	TECHNISCHE FICHE 58 TECHNISCHE FICHE 59	+	0	-/	+	++	++	0	0	0	0	+	0	0	++	0/++	Ja

1. Bij sproeiunits is er wel een + effect op het waterverbruik omdat zonder het beperken van aerosolen veel water zou verdampen.
2. Opkomende techniek, in volle evolutie. Nog te vroeg om een uitspraak te doen. Chromaatvrij passiveren (b.v. als voorbehandeling voor lakken) is BBT in een aantal specifieke niches, doch het is nog onduidelijk in welke toekomstige toepassingsgebieden nieuwe toepassingen zullen opduiken. De drijvende kracht lijkt in geen geval een BBT-afweging, maar eerder de EVL- en RoHS richtlijnen m.a.w. de wens of noodzaak om op het eindproduct een chromaatvrije deklaag aan te brengen.
3. Techniek alleen financieel haalbaar bij toepassingen met voldoende grote capaciteit en doorzet.
4. Ja, indien technisch haalbaar, met name voldoende grote en stabiele productielijn.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							BBT				
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën		Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit		
4.15	<b>Thermisch verzinken</b>																	
4.15.1	Buiten de productie-uren of bij stilstand van de lijn het fluxbad en zinkbad afdekken		++	+	0	++	+	0	++	0	+	0	0	0	++	0	++	Ja
4.15.2	Behoeftte aan ontvetten trachten te verlagen door afspraken met klanten		+	0	0	+	+	0	0	0	0	0	0	0	0	+	+	Ja
4.15.3	Vermijden van slechte ontvetting of van uitsleep van vloeistof uit ontvettingsbaden		++	0	++	++	-/0	-/0	+	+	0	0	0	0	0	+	++	Ja
4.15.4	Spoelen na ontvetten		++	0	++	0	-	-/0	+	0	0	0	0	0	0	0	0/+	Ja
4.15.5	Standtijd van het ontvettingsbad verlagen <sup>1</sup>	TECHNISCHE FICHE 3 TECHNISCHE FICHE 4 TECHNISCHE FICHE 7 (TECHNISCHE FICHE 5) (TECHNISCHE FICHE 6)	++	0	+	++	0/+	++	0	0	0	0	0	0	0	++	+	Ja
4.15.6	Ontzinken en beitsen in gescheiden beitsbaden uitvoeren	TECHNISCHE FICHE 47 TECHNISCHE FICHE 22	++	0	0	++	+	0	0	0	0	0	0	0	0	-/0	-	Ja
4.15.7	Gebruik van beitsremmer		++	0	0	++	+	0	0	0	0	0	0	0	0	++	+	Ja
4.15.8	Voldoende capaciteit in de beitssectie		++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-/0	-	Ja
4.15.9	Herwinnen van vrij HCl uit afgewerkt beitsbad met zuurretardatie, indamping of diffusiedialyse	TECHNISCHE FICHE 16	+	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-/---	-/---	Neen
4.15.10	Interne of externe herwinning van het beitsbad	TECHNISCHE FICHE 49	++	0	0	++	0	++ <sup>3</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	++	Ja <sup>4</sup>
4.15.11	Het niet toepassen van klassieke neutralisatie van afgewerkte beitsbaden bij thermisch verzinken		++	0	0	++	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0/+	Ja

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu								Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT		
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën	Globaal				
4.15.12	Beperken van HCl-emissies <sup>5</sup> – afzuiging en behandeling door gebruik van gaswasser – door temperatuur en HCl-concentratie laag te houden	TECHNISCHE FICHE 2 TECHNISCHE FICHE 26 TECHNISCHE FICHE 50	++	0	0	++	-	++	0	0	0	0	0	0	0	0/+	-	Neen
4.15.13	Hergebruik van spoelwater na beitsen		++	0	0	++	+	0	0	0	0	0	0	0	0	+	+	Ja
4.15.14	Ontvetten en beitsen vervangen door stralen		0/+	0	-/0	0 <sup>6</sup>	+	+	-/0	0/+	0	0	0	0	0/+	-/0/+	-/0/+	Neen
4.15.15	Bij onderhoud van fluxbad, de fluxvloei-stof opvangen en terug inzetten		++	0	0	++	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-/0	Ja
4.15.16	Minimaliseren van het ijzergehalte in het fluxbad																	Ja
	Beperken van ijzergehalte in flux door minimaliseren van uitsleep en door goed te spoelen		++	0	0	++	-	-/-	0	0	0	0	0	0	0	0/+	-	
	Ontzieren van het fluxbad <sup>7</sup>	TECHNISCHE FICHE 51	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	++	-/0/+	
4.15.17	Opvolgen van kritische parameters voor het fluxbad		++	0	+	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	-/0/+	Ja
4.15.18	Afvalwater afkomstig van de voorbehandeling minimaliseren door combinatie van aantal technieken		0/++	0	0	0/+ <sup>8</sup>	+	+	0	0	0	0	0	0	0	+	-/0/+	vgtg <sup>9</sup>
4.15.19	Flux enkel aanbrengen op de te verzinken stukken; geen flux aanbrengen op het oppervlak van het zinkbad		++	0	-/0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	0/+	Ja <sup>10</sup>
4.15.20	Gebruik van speciale fluxzouten met verlaagde stofvorming		+	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-/0	-	Neen <sup>11</sup>

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu								Kostenhaaibaarheid en kosteneffectiviteit	BBT		
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën	Chemicaliën			Chemicaliën	Global
4.15.21	Afziging van dampen en stof boven het zinkbad met afgasbehandeling in stoffilter of gelijkwaardig	TECHNISCHE FICHE 2 TECHNISCHE FICHE 52 TECHNISCHE FICHE 26	++	0/+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.15.22	Hergebruik van filterstof voor de aanmaak van flux		+	0	-/0	0/+	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Neen
4.15.23	Externe herwinning van zinkassen, hardzink en		++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.15.24	Streven naar 100% drogen voorafgaand aan verzinken / vermijden van zinkspatten / opvangen en hergebruiken van zinkspatten		++	++	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.15.25	Good housekeeping: beperking van het energieverbruik voor de verwarming van het zinkbad		++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.15.26	Herwinning van warmte in de rookgassen van het zinkbad	TECHNISCHE FICHE 53	0/++	0	0	0/++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja <sup>12</sup>
4.15.27	Overdekt opslaan van zinkassen, hardzink, zinkstof		++	0/+	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja
4.15.28	Direct hergebruik van water en warmte van het koelbad (quenchbad)																	
	- in fluxbad		0/++	0	0	++	+	+	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Vgtg
	- als spoelwater		0/++	0	-	0/+	+	+	0	0	0	0	0	0	0	0	-	Neen
4.15.29	Beperken van waterverbruik van quenchbaden		++	0	0	++	+	+	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.15.30	Hergebruik van de warmte van het quenchbad voor opwarming van procesbaden		++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	vgtg <sup>13</sup>

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu						Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie			Chemicaliën	Globaal	
4.15.31	Zuiveren van quenchbad		++	0	0	++	0	+	0	0	0	0	+	-	+	-/0	vgtg. <sup>14</sup>
4.15.32	Minimaliseren van zink in regenwaterafvoer																
	- goed housekeeping i.v.m. opslag en logistiek		++	0	0/+	++	0	++	0	++	0	0	0	0	0	-/0	Ja
	- opvang en behandeling regenwater		+	0	0	+	0	++	0	++	0	0	0	0	0/+	-/-	vgtg. <sup>15</sup>

- Deze maatregel is in meer detail uitgewerkt hierboven, bij waterig reinigen.
- Beoordeling bij de gebruikelijke situatie, waarbij afvalzuur integraal wordt afgevoerd naar een nuttige toepassing (in 2006, in Vlaanderen, is dat productie van  $FeCl_3$ ).
- Ja, indien technisch haalbaar rekening houdend met lokale hydrogeologische omstandigheden en schaalgrootte
- Beoordeling t.o.v. historisch gezien gebruikelijke situatie, waarbij verworpen beitsbad geneutraliseerd werd, met afscheiding van slib en lozing van zoutrijk afvalwater.
- Beoordeling gemaakt voor discontinu thermisch verzinken.
- Klassieke techniek die evenwel slechts zeer recent wordt toegepast bij thermisch verzinken; toepassingsgebied nog niet goed inschatbaar.
- Verschillende technieken mogelijk n.l. elektrolytisch, met peroxide, met beluchten, met ionenwisseling. Gebruik van hypochloriet of chloorgas is verouderd.
- Opkomende techniek, in volle evolutie. Nog te vroeg om een uitspraak te doen. Chromaatvrij passiveren (b.v. als voorbehandeling voor lakken) is BBT in een aantal specifieke niches, doch het is nog onduidelijk in welke toekomstige toepassingsgebieden nieuwe toepassingen zullen opduiken. De drijvende kracht lijkt in geen geval een BBT-afweging, maar eerder de EVL- en RoHS richtlijnen m.a.w. de wens of noodzaak om op het eindproduct een chromaatvrije deklaag aan te brengen.
- BBT voor nieuwe installaties. Technische haalbaarheid geval per geval beoordelen bij bestaande installaties.
- Beoordeling voor zinkbad uitgerust met stofafzuiging en stoffilter.
- Ja, indien technisch haalbaar, met name voldoende grote en stabiele productielijn.
- BBT voor nieuwe installaties. Technische haalbaarheid omdat er geen nuttige toepassing beschikbaar is voor de restwarmte.
- In uitzonderlijke gevallen niet toepasbaar omdat er geen nuttige toepassing beschikbaar is voor de restwarmte.
- Hergebruik van water uit quenchbad is BBT bij nieuwe lijnen. Bij bestaande lijnen geval per geval technische en financiële haalbaarheid afwegen t.o.v. winst op vlak van waterverbruik, lozing van afvalwater en energie. Indien aan het quenchbad additieven zijn toegevoegd, is doorgaans alleen hergebruik van warmte mogelijk.
- Ja, indien de mogelijkheden van de maatregelen voor hergebruik en beperken uitgeput zijn.
- Beoordeling geval per geval, afhankelijk van lokale lozingsituatie.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën			Globaal		
4.16	<b>Spoelen</b>		0/+	0	0	0/+	++	+	0	0	0	0	0	0	0	0	+	vgtg <sup>1</sup>
4.16.1	Gebruik van procesbaden waarna geen spoelstap nodig is																	
4.16.2	Uitsleep minimaliseren		++	0	-/0	++	+	+	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.16.3	Zoveel mogelijk gebruik maken van compatibele badenreeksen		++	0	++	++	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0/+	0/+	Ja
4.16.4	Minimalisatie van het waterverbruik door goed housekeeping	TECHNISCHE FICHE 57	++	0	-/0	++	+/++	0	0	0	0	0	0	0	0/+	+	+	Ja
4.16.5	Geïntegreerde aanpak als noodzakelijke voorwaarde voor herwinnen van uitsleep <sup>2</sup>																	
4.16.6	Herwinnen van de uitsleep met een passende opconcentrings- of scheidings-techniek.	TECHNISCHE FICHE 54 TECHNISCHE FICHE 55 TECHNISCHE FICHE 56 TECHNISCHE FICHE 63	0/++	0	+	0/++	++	++	0	0	0	0	0	0	++	-/0	0/+	vgtg <sup>3</sup>
	Voor hardverchromen		++	0	0	++	++	++	0	0	0	0	0	0	++	-/0	0/+	Ja
	Voor cadmiumhoudende baden		++	0	0	++	++	++	0	0	0	0	0	0	++	-/0	0/+	Ja
4.16.7	Nevelspoelen / sproeispoelen		++	0	0/+	++	+	++	0	0	0	0	0	0/+	0/+	0/+	0/+	vgtg <sup>4</sup>
4.16.8	Spaarspoelen	TECHNISCHE FICHE 58	++	0	0	++	+	0/+	0	0	0	0	0	0/+	0/+	0/+	0/+	vgtg 101
4.16.9	Cascadespoelen	TECHNISCHE FICHE 59	++	0	0/+	++	++	++	0	0	0	0	0	0	0/+	-/0/+	0/+	Ja
4.16.10	Eco-rinse	TECHNISCHE FICHE 60	0/++	0	0	0/++	+	0/+	0	0	0	0	0	0/+	0/+	0/+	0/+	vgtg 101
4.16.11	Gebruikt spoelwater direct opnieuw inzetten	TECHNISCHE FICHE 61	0/++	0	0	0/++	++	+	0	0	0	0	0	0/+	0	0/+	0/+	vgtg <sup>5</sup>

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch			Milieu							Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Global	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën			Global		
4.16.12	Verreagende minimalisatie van het spoelwaterdebiet		0/+	0	-/0	0	++	++	0	++	0	0	++	0/-	++	0/++	vgtg <sup>6</sup>
4.16.13	Herwinnen van spoelwater	TECHNISCHE FICHE 62 TECHNISCHE FICHE 55 TECHNISCHE FICHE 63 TECHNISCHE FICHE 56 TECHNISCHE FICHE 54 TECHNISCHE FICHE 64	+	0	-/0	+		++	0	0	0	0	0	0/-	++	-/0/+	Ja
4.16.14	Gescheiden opvang van spoelwaters		++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	+	0		+	Ja
4.16.15	Beperken / vermijden van risico op bodem- en grondwaterontreiniging		++	++	0	++	0	0	0	0	++	0	0	0/-	++	--	Ja

- BBT bij de enkele toepassingen waarbij het procesbad en de erna volgende behandelingsstappen (b.v. lakken) zodanig ontworpen zijn dat er geen spoelstap is.
- Green eigenlijke techniek, maar een noodzakelijk ingrediënt voor het succesvol toepassen van 4.16.6 en alle volgende technieken om uitsleep te herwinnen.
- BBT indien voor de betrokken toepassing een herwinningstechniek bewezen is en op voorwaarde van voldoende schaalgrootte.
- BBT op voorwaarde dat de herwonnen uitsleep naar het procesbad kan worden teruggevoerd zonder nadelige effecten, zoals beschreven in 4.16.5.
- Bedoeld wordt: BBT indien een dergelijke toepassing mogelijk is zonder dat dit leidt tot kwaliteitsverlies t.g.v. te hoog zongehalte in het spoelwater of insleep van ongewenste stoffen; ook voorbehoud bij bestaande lijnen of erg kleine lijnen.
- Naaft een aantal noodzakelijke voorwaarden (zie 4.16.12) vergt de realisatie van een dergelijk programma in de praktijk meerdere jaren. Daarnaast belemmert het feit dat Vlare relatief lage lozingsnormen oplegt, het uitvoeren van deze maatregel.



Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							BBT				
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën		Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit		
4.17	<b>Afvalwaterzuivering</b>																	
4.17.1	Nood aan waterzuivering vermijden door kringloopsluiting en dergelijke		0/+	0	0	0/+	++	++	0	0	0	0	0	0	0/+	++	-/0/+	vgtg <sup>1</sup>
4.17.2	Zuivering van afvalwater tot bepaalde eindconcentraties	Tabel 4.4	+/++	0	0	+/++	++	0	++	++	-/0	0	-/0	-/0	-	0/+	-/0	Ja <sup>2</sup>
4.17.3.1	Effect van nieuwe badformuleringen, chemicaliën of hulpstoffen op de goede werking van de afvalwaterzuivering vooraf opzoeken of uittesten		++	0	0	++	++	0	++	+	0	0	0	0	0	0	0	Ja
4.17.3.2	Neutralisatie en precipitatie van metalen	TECHNISCHE FICHE 65	++	0	0	++	++	0	++	+/++	0	0	-/0	0	0	+	-	4.17.2
	Rechties uitvoeren in batch-reactoren ofwel in continue reactoren met voldoende grote influentbuffering en voldoende verblijftijd voor evenwichtsinstelling en vorming stabiele vlokken <sup>3,4</sup>		++	0	0	++	++	0	++	++	0	0	0	0	0	0	0	Ja
	Neutralisatie van te hoge pH met CO <sub>2</sub> ipv. HCl of H <sub>2</sub> SO	TECHNISCHE FICHE 78	++	+	0	++	++	0	++	0/+	0	0	0	0	0	0	0	vgtg
	Bij verdunde waters: coprecipitatie in plaats van behandelen deelstroom per deelstroom met oog op metaalherwinning		++	0	0	++	++	0	++	+	0	0	0	-/0	+	+	+	Ja
	Filtreat van filterpers terugsturen naar waterzuivering		++	0	0	++	++	0	++	++	0	0	0	0	-	+	-	Ja <sup>5</sup>
	Filtreat van filterpers lozen mits passende opvolging van pH en zwevende stoffen		++	0	0	++	++	0	++	+/++	0	0	0	0	0	0	0	Ja <sup>6</sup>

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT	
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën			Globaal
4.17.3.3	Verreagende precipitatie van zware metalen met S-rijke additieven	TECHNISCHE FICHE 66	++	0	0	++	0	+/+	0	0	0	0	0	0	-	4.17.2
	Aquatotische reagentia zoals o.a. sulfide of thiocarbamaten vermijden?		++	0	0	++	0	+	0	0	0	0	0	0	0	Ja
	Bij aquatotische reagentia zoals o.a. sulfide en thiocarbamaten overmaat neerslaan met Fe		+	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Neen
4.17.3.4	Chemische of elektrolytische oxidatie	TECHNISCHE FICHE 67	0/++	0	0	0/++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.17.2
	Oxidatiereacties uitvoeren met andere stoffen dan hypochloriet, tenzij bij cyanideoxidatie		++	0/++	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja <sup>8</sup>
4.17.3.5	Chemische of elektrolytische reductie	TECHNISCHE FICHE 68	0/++	0	0	0/++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.17.2
	Hypochloriet reduceren met waterstofperoxide in plaats van met sulfiet		++	0	0	++	0	+	0	0	0	0	0	0	0	Ja
	Bij reductie van Cr(VI) met sulfiet of vergelijkbare stoffen, maatregelen nemen om de vrijstelling van SO <sub>2</sub> -gas te vermijden		+	+	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja
4.17.3.6	Elektrolyse	TECHNISCHE FICHE 69	0/++	0	0	0/++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.17.2
	Afgescheiden metalen intern of extern hergebruiken		++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ja
4.17.3.7	Elektroflotatie	TECHNISCHE FICHE 70	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.17.2
4.17.3.8	Selectieve ionenwisseling	TECHNISCHE FICHE 71	0/++	0	0	0/++	0	+	0	0	0	0	0	0	0	4.17.2
4.17.3.9	Stripping van opgeloste organische stoffen	TECHNISCHE FICHE 72	0/++	0	0	0/++	0	+/+	0	0	0	0	0	0	0	4.17.2

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch			Milieu							BBT				
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie		Chemicaliën	Globaal	Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	
4.17.3.10	Adsorptie van opgeloste organische stoffen	TECHNISCHE FICHE 73	0/++	0	0	0/++	0	+/++	0	0	0	-	-	-	-	-	4.17.2
4.17.3.11	Biologische nazuivering van opgeloste organische stoffen		0/++	0	0	0/++	0	0/++	0	0	0	-	-	-	-	-	4.17.2
4.17.3.12	Precipitatie van anionen	TECHNISCHE FICHE 74	0/++	0	0	0/++	0	-/0/+	0	-/0/+	0	-	-	-	-	-	4.17.2

- Indien men door vergaande waterbesparing en kringloopsluiting kan komen tot de situatie waarbij men geen afvalwaterzuivering plaatst, maar in plaats daarvan een beperkte hoeveelheid geconcentreerd afvalwater laat afvoeren voor externe verwerking en enkel nog zeer verdunde afvalwaters loost (b.v. spui van koelwater of stoomketel, retentaat van aannaak van deminwater, ...) dan is dat zeer goed. Alleen is het in veel gevallen niet mogelijk om dat te doen (haalbaarheid is slechts 0/+).
- De techniek die gebruikt wordt om tot die eindconcentraties te komen varieert van geval tot geval. Daarom wordt afgezien van een beoordeling voor elke techniek afzonderlijk. Waar zinvol worden bepaalde uitvoeringsvormen van de techniek beoordeeld. Dit gebeurt dan binnen het toepassingsgebied van die techniek.
- Batchreactor mag geen argument zijn om hogere effluentconcentraties te verantwoorden dan met passen is dus overbodig; de te behalen resultaten staan immers al in Vlarem.
- “Voldoende groot en voldoende tijd” is als volgt te begrijpen: het feit dat men opteert voor een continue reactor in plaats van een batchreactor mag geen argument zijn om hogere effluentconcentraties te verantwoorden dan met batchreactoren haalbaar. Batch-reactoren zijn BBT, en wie met een continue reactor dezelfde resultaten haalt, past ook BBT toe. De aanbeveling in Bijl. 5.3.2.55° c om batchreactoren toe te passen is dus overbodig; de te behalen resultaten staan immers al in Vlarem.
- Beide technieken “filtrat van filterpers terugsturen naar waterzuivering” en “filtrat van filterpers lozen mits passende opvolging van pH en zwevende stoffen” zijn gelijkwaardig.
- Eindbeoordeling “Neen” omdat dergelijke installaties technisch nauwelijks te verkrijgen zijn en erg onderhoudsgevoelig zijn.
- Eventueel aanvaardbaar bij lozing op RWZI in geval van biologisch goed afbreekbare stoffen en de goede werking van de RWZI niet verstoord wordt.
- Voor cyanideoxidatie zijn de alternatieven nog onvoldoende op punt gesteld of in verhouding te duur. Alternatieven zoals peroxide-oxidatie of elektrolytische oxidatie hebben echter wel de voorkeur vanuit milieu-oogpunt, indien technisch en economisch beschikbaar in een concrete situatie.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu							Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën			Globaal		
4.18	<b>Verwarmen en koelen van waterige baden</b>																	
4.18.1	Beperken van het gebruik van water onder overdruk om procesbaden op te warmen		++	+	0	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.18.2	Minimaliseren van warmteverliezen bij verwarmde baden		++	0	0	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.18.3	Vermijden van koeling of verwarming van baden	TECHNISCHE FICHE 45 TECHNISCHE FICHE 46	++	0	0	++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.18.4	Koelwater opnieuw inzetten als spoelwater		++	0	0	++	0/+	0	0/+	0	0	0	0	0	0/+	0	+	vgtg <sup>1</sup>
4.18.5	Mechanische koeling vervangen door of omvormen tot warmtepomp indien passende warmtevraag aanwezig	TECHNISCHE FICHE 46	0/++	0	0	0/++	0	0	0/++	0	0	0	0	0	++	0	0/++	Ja
4.18.6	Bij mechanische koeling overschakelen op hybride koeling, waarbij in de winter direct t.o.v. de lucht gekoeld wordt		0/++	0	0	0/++	0	0	0/++	0	0	0	0	0	0/++	0	0/+	vgtg <sup>2</sup>
4.18.7	Overschakelen op koudeopslag in de bodem	TECHNISCHE FICHE 45	0/+	0	0	0/+	0/++	0	0/+	0	0	0	0	0	0/++	0	0/+	vgtg
4.18.8	Gebruik maken van warmte opgewekt met WKK-eenheid	TECHNISCHE FICHE 75	+	0	0	+	0	0	+	0	0	0	0	0/+	0	0	0/+	vgtg <sup>4</sup>
4.18.9	Bij decentrale verwarming van baden, gebruik maken van gasgestookte warmte-elementen	TECHNISCHE FICHE 77	0/+	0	0	0/+	0	0	0/+	0	0	0	0	0	0/++	0	0/+	vgtg <sup>5</sup>

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu								BBT					
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën	Globaal		Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit				
4.18.10	Menging van procesbaden met perslucht vervangen door mechanische techniek of door mengen met lucht op lage druk		++	0	0	++	0	0	0	0	0	0/+	0	0	0	++	0	±	+	Ja

1. Enkel zinvol indien hergebruik geen aanleiding geeft tot een hoger spoelwaterverbruik en/of bepaalde spoelwaterbesparingen onmogelijk maakt.
2. Waar technisch zinvol, nl. bij mechanische koeling van toepassing in range ca. 15 – 25 °C en vanaf vermogens waarvoor hybride uitvoering technisch beschikbaar is; maatregel 4.18.5 heeft doorgaans de voorkeur.
3. Deze maatregel heeft vooral als gevolg dat het chromaatgehalte op het eindproduct sterk verlaagd wordt.
4. Enkel zinvol indien positief milieu-effect in de vorm van een primaire energiebesparing en enkel financieel haalbaar bij grootschalige toepassing.
5. Ifv. toepassingsgebied; zie technische fiche voor afbakening.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu								Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT			
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën	Globaal					
4.19	<b>Drogen</b>																		
4.19.1	Zorgvuldig mechanisch voordrogen		++	0	0	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja	
4.19.2	Good housekeeping: opvolgen van droger		++	0	0/+	++	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	Ja
4.19.3	Drogen met stralingswarmte op lijnen met enkel stukken met eenvoudige geometrie		0/+	0	0	0/+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/+	Ja	
4.19.4	Gebruik maken van warmte opgewekt met WKK-eenheid	TECHNISCHE FICHE 75	+	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/+	vgtg <sup>1</sup>	

1. De techniek die gebruikt wordt om tot die eindconcentraties te komen varieert van geval tot geval. Daarom wordt afgezien van een beoordeling voor elke techniek afzonderlijk. Waar zinvol worden bepaalde uitvoeringsvormen van de techniek beoordeeld. Dit gebeurt dan binnen het toepassingsgebied van die techniek.

Hfdst	Techniek	Technische fiche	Technisch				Milieu								Kostenhaalbaarheid en kosteneffectiviteit	BBT	
			Bewezen	Veiligheid	Kwaliteit	Globaal	Waterverbruik	Afvalwater	Lucht	Bodem	Afval	Energie	Chemicaliën	Globaal			
4.20	<b>Technieken om de uitsleep te beperken</b> 4.20.1-4.20.5 Technieken, aangepast aan de uitvoeringsvorm van de lijn.		++	0	+	++	+	+	+	+	0	0	0	+	+	+	Ja
4.20.1	Algemene maatregelen, onafhankelijk van de uitvoeringsvorm																
4.20.2	Specifieke maatregelen bij dompelen																
4.20.3	Specifieke maatregelen bij dompelen met trommel																
4.20.4	Specifieke maatregelen bij sproeitunnel																
4.20.5	Specifieke maatregelen bij continue lijn																

## 5.2. Overzicht en besluiten per processtap

In dit gedeelte van de studie worden de technieken die in de evaluatietabel positief beoordeeld werden en dus BBT zijn, per proces opgelijst. Indien het om een specifieke processtap gaat waarbij een procesbad ingezet wordt, worden tevens de mogelijke badcomponenten en de onzuiverheden die in het procesbad terecht kunnen komen, opgesomd alsook de relevante contaminanten.

Verder wordt telkens aangegeven hoe het procesbad best behandeld kan worden. In eerste instantie worden de procesgeïntegreerde BBT (PI) aangegeven en vervolgens worden de end-of-pipe BBT (EOP) voor het resulterende afvalwater opgesomd, dit wil zeggen externe herwinning, deelstroombehandeling, samen met andere afvalwaters behandelen in een zuiveringsinstallatie of andere.

### 5.2.1. Algemene technieken

Het is steeds BBT om *bodemverontreiniging* te voorkomen door:

- leidingen zo aan te leggen dat het risico op bodemverontreiniging vermeden wordt (4.1.1);
- een passende materiaalkeuze en uitvoeringsvorm toe te passen voor inkuipingen en leidingen (4.1.2).

Het is BBT om *emissies naar lucht* te reduceren door:

- emissies naar lucht te vermijden bij het mengen van procesbaden (4.1.3.);
- de afzuiging aangepast te ontwerpen (4.1.7, zie TF 2).

Het is BBT om het *waterverbruik en waterverontreiniging* te beperken door:

- de baden regelmatig op te volgen (4.1.4, zie TF 1), dwz ook *minder chemicaliën en afval*;
- de standtijd van baden te verhogen door regelmatig of continu slibs te verwijderen (4.1.5);
- de werking van het bad te versterken door vloeistofbeweging (4.1.6);
- “Clean shop floor”-principe toe te passen (4.1.8).

### 5.2.2. Reinigen in waterig milieu

Waterig ontvetten is een voorbehandeling die erop gericht is om vuil in de vorm van olie, emulsies, vet, roet enz. die doorgaans afkomstig zijn van vorige bewerkingen, te verwijderen.

De mogelijke componenten en onzuiverheden die in het procesbad kunnen aanwezig zijn, zijn weergegeven in tabel 5.2. Daarnaast worden ook de mogelijke relevante contaminanten opgesomd en de BBT, procesgeïntegreerd (PI) en/of end-of-pipe (EOP), die deze parameters controleren.



**Tabel 5.2:** Mogelijke badcomponenten, onzuiverheden en relevante contaminanten van het reinigen in waterig milieu

Mogelijke badcomponenten	Mogelijke onzuiverheden	Mogelijke relevante contaminanten	BBT PI	BBT EOP
alkali of zuur zouten detergenten <sup>1</sup> tensiden, emulgatoren complexvormers (soms EDTA, NTA) amines inhibitoren biocides oxidatiemiddelen kleurstoffen boraten, carbonaten, silicaten, fosfaten isopropanol of ander oplosmiddel	roet vetten oliën metalen afkomstig van substraatoppervlak	afwijkende pH		4.17.3.2 evt. deelstroom
		metalen		4.17.3.2 4.17.3.3 4.17.3.7
		detergenten: meestal goed biologisch afbreekbaar		4.17.3.11
		fosfaten (P in anorganische verbinding of fosfonaat)	4.2.5	4.17.3.12 4.17.3.7
		boraten	4.2.5	
		cyanide	4.2.6	
		BZV/CZV	4.2.2	4.17.3.11
		oliën en vetten	4.2.2	evt. deelstroom
		soms EDTA, NTA	4.2.7	deelstroom

1. anionische of niet-ionische.

Bij het waterig reinigen is het BBT om het **waterverbruik en waterverontreiniging** te beperken door:

- waterig ontvetten te vermijden door toepassing van een droge methode (stralen, droog ijs, laserreinen, ...) indien technisch mogelijk (4.2.9, zie TF 13), daardoor ook *minder chemicaliën en afval* of.
- de standtijd te verlengen via één van de volgende technieken (4.2.2), met *minder chemicaliën en afval*
  - mechanisch (skimmer, gravitair, DAF, ...) (zie TF 3);
  - centrifuge (zie TF 4);
  - membraantechniek (microfiltratie, ultrafiltratie) (zie TF 6);
  - door biologische of enzymatische afbraak van oliën en vetten – “biologisch ontvetten” (zie TF 7);
- en daarbij waterige reinigers met zwak-emulgerende of demulgerende systemen te gebruiken om fysische technieken voor standtijdverlenging toe te laten (4.2.4);
- of twee-traps reinigen toe te passen als mogelijk alternatief voor standtijdverlenging, behalve wanneer de baden in serie een verschillende functie hebben (4.2.3), dwz ook *minder chemicaliën en afval*.

Verder is het BBT om:

- fosfaatarme of -vrije of boorarme of -vrije reinigers te gebruiken indien de functie van deze stoffen enkel pH regeling is (4.2.5) (fosfaten kunnen gebruikt worden indien een waterzuivering aanwezig is om deze stoffen uit het afvalwater te verwijderen);
- en steeds waterige reinigers zonder cyanide te gebruiken (4.2.6);
- en waterige reinigers zonder EDTA en NTA te gebruiken, tenzij geen enkele chemicaliënleverancier voor de specifieke toepassing een EDTA- en NTA-vrij alternatief kan aanbieden dat kwalitatief voldoet (4.2.7).
- en het gebruik van nonylfenol-derivaten als detergent is uitgefaseerd (zie 2.4.4.3.) en kan niet meer gebruikt worden, tenzij in een volledig gesloten systeem gewerkt wordt, waarbij geen afvalwater gegenereerd wordt (eventueel als afvalstof laten verbranden)

- te overwegen of overschakelen van waterig reinigen naar reinigen in organisch milieu (met solventen) gunstiger is voor het milieu in dit specifieke geval (4.2.8, zie TF 12) en hierbij de BBT voor ontvetten in organisch milieu toepassen (zie 5.2.4).

**Samenvattend** is het BBT om bij waterig reinigen, verontreiniging van afvalwater te voorkomen door:

- ongewenste componenten te vermijden en
- standtijdverlenging toe te passen.

De spoelwaters en afvalwaters van procesbaden dienen vervolgens gezuiverd te worden met neutralisatie en precipitatie van metalen (ONO, 4.17.3.2.) of elektroflotatie (4.17.3.7) en indien nodig een verlaging van BOD/COD door biologische nazuivering (4.17.3.11). Afvoer als afvalstof is eveneens mogelijk.

### 5.2.3. Mechanisch-chemisch reinigen

Trommelslijpen dient als voorbehandeling of als eindbehandeling van werkstukken en kan ook voorafgegaan worden door een ontvetting en spoeling. De mogelijke componenten en onzuiverheden die in het procesbad kunnen voorkomen, zijn weergegeven in tabel 5.3. Het procesbad kan sterk uiteenlopende samenstellingen hebben, gaande van makkelijk verwijderbare componenten tot sterk milieubelastende, problematische baden. In tabel 5.3 worden ook de mogelijke relevante contaminanten opgesomd en de BBT, procesgeïntegreerd (PI) en/of end-of-pipe (EOP), die deze parameters controleren.

**Tabel 5.3:** Mogelijke badcomponenten, onzuiverheden en relevante contaminanten van het mechanisch-chemisch reinigen

Mogelijke badcomponenten	Mogelijke onzuiverheden	Mogelijke relevante contaminanten	BBT PI	BBT EOP
detergenten (anionische, kationische of niet-ionogene) alkylalcoholen organische zuren (citroenzuur, appelzuur, ...) corrosie-inhibitoren boraten, gluconaten, carbonaten, fosfaten anti-schuimmiddelen kleurstoffen complexvormers (EDTA, NTA, fluorides, organische zuren, pyrofosfaat, ...)	geëmulgeerde vetten geëmulgeerde oliën opgeloste metaalionen (gebonden aan complexen) fijnverdeelde vaste deeltjes (metaal, keramiek, glas, ...) oxiden en roest	complexvormers (soms EDTA, NTA) metalen detergenten fosfaten boraten BZV CZV geëmulgeerde oliën en vetten	4.3.1 4.3.3 4.3.1 4.3.3 4.3.1 4.3.3 4.3.1 4.3.3 4.3.1 4.3.3	Deelstroom-behandeling of gewone waterzuivering afhankelijk van badsamenstelling 4.17.3.2 4.17.3.7

Bij het mechanisch-chemisch reinigen is het BBT om **waterverbruik en waterverontreiniging** te beperken door:

- te overwegen om trommelslijpen droog uit te voeren (4.3.1) op basis van de vereisten en de milieubalans;
- de slijpvloeistof te behandelen zodat hergebruik (4.3.3.1 zie TF 9) of lozing mogelijk wordt (4.3.3.2).

- De behandeling voor hergebruik kan bestaan uit centrifugatie, ultrafiltratie/microfiltratie of klassieke scheidingstechnieken waarbij terugvoer van de slijpvloeistof mogelijk is.
- De behandeling voor lozing is een aangepaste batch waterzuiveringstechniek met voorbehandeling (precipitatie of micro- of ultrafiltratie).

Afhankelijk van de aard van de badsamenstelling kan een deelstroombehandeling van het procesbad – en soms ook van de spoelwaters – nodig zijn met membraanfiltratie als voorbehandeling. Indien geen problematische componenten aanwezig zijn, kan een gewone precipitatiebehandeling in de algemene waterzuiveringsinstallatie volstaan.

#### 5.2.4. Ontvetten in organisch milieu

Ontvetten in organisch milieu is één van de mogelijke bewerkingen die worden toegepast als voorbehandeling voor het aanbrengen van een deklaag of als eindreiniging.

Bij het ontvetten in organisch milieu is het BBT om de *luchtemissies* te beperken door:

- good housekeeping (4.4.2);
- over te schakelen
  - op minder toxische of gevaarlijke solventen mits afweging van solventemissies en energieverbruik (4.4.3);
  - op minder vluchtige solventen in discontinue processen (4.4.4. zie TF 10);
  - van ontvetten in organisch milieu naar waterig milieu (4.4.6.) mits afweging van de voor- en nadelen (zie TF 12); dit is tevens *voordelig voor bodem*;
- de klassieke open dampontvettters vervangen door 100% gesloten ontvettingstoestellen en bijhorende opslag, tenzij bij kleinschalig gebruik (4.4.9. zie TF 14); dwz ook *minder chemicaliëngebruik en afval*;
- afzuiging en nabehandeling van verdampende solventen te voorzien (4.4.8.) indien de bewerking niet in een 100% gesloten installatie uitgevoerd kan worden, zoals bv.
  - bij zeer grote stukken waarbij afzuiging technisch niet of zeer moeilijk realiseerbaar is;
  - bij zeer kleinschalige of uitzonderlijke toepassingen.

#### 5.2.5. Beitsen

Beitsen is een mogelijke bewerking die toegepast wordt als voorbehandeling vóór het aanbrengen van een deklaag of als eindbewerking.

De mogelijke componenten en onzuiverheden die in het procesbad kunnen aanwezig zijn, zijn weergegeven in tabel 5.4. Daarnaast worden ook de mogelijke relevante contaminanten opgesomd en de BBT, procesgeïntegreerd (PI) en/of end-of-pipe (EOP), die deze parameters controleren.

**Tabel 5.4:** Mogelijke badcomponenten, onzuiverheden en relevante contaminanten van het beitsen

Mogelijke badcomponenten	Mogelijke onzuiverheden	Mogelijke relevante contaminanten	BBT PI	BBT EOP
Waterige oplossing van één zuur of mengsel van enkele sterke zuren: zwavelzuur (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) fosforzuur (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) zoutzuur (HCl) salpeterzuur (HNO <sub>3</sub> ) fluorzuur (HF) NaOH-oplossing  Oxidans: b.v. ijzer(III)chloride, kaliumpermanganaat of kaliumdichromaat Beitsremmer Oppervlakreactieve stoffen	metaalionen afkomstig van substraatoppervlak	extreme pH	4.5.3 4.5.4	4.17.3.2 4.17.3.7
		hoog gehalte opgeloste metalen	4.5.1 4.5.2 4.5.4	4.17.3.2 4.17.3.7
		opgeloste zware metalen	4.5.1 4.5.2 4.5.4	4.17.3.2 4.17.3.7
		fluoride, nitraat/nitriet	4.5.3 4.5.4	4.17.3.12
		sulfaat	4.5.3 4.5.4	4.17.3.12
		chloride	4.5.3 4.5.4	
		totaal P	4.5.3 4.5.4	4.17.3.12 4.17.3.7

Bij het beitsen is het BBT om **luchtemissies** te beperken door:

- emissies van dampen of aerosolen te beperken, indien deze zouden vrijkomen, door toepassing van één van de volgende technieken:
  - het oppervlak van het beitsbad afdekken met een laag kunststofballetjes of met een schuimlaagje (4.5.6 zie TF 28 en 29)
  - afzuiging van het beitsbad met eventuele nabehandeling in demister of gaswasser (4.5.7 zie TF 25 en 26).

Bij het beitsen is het BBT om **waterverbruik en waterverontreiniging** te beperken door:

- roestvorming en oxidatie voorafgaand aan het beitsen te vermijden of beperken door good housekeeping (4.5.1);
- een beitsremmer toe te voegen, indien die voor de combinatie substraat – beitsmiddel beschikbaar is (4.5.2.), dit geeft ook *minder chemicaliën en afval*
- de verliezen van niet-gereageerd vrij zuur in de afvalstroom afkomstig van verworpen/uitgewerkte beitsbaden te minimaliseren door één van volgende technieken voor standtijdverlenging (4.5.3):
  - cascadebeitsen (zie TF 15)
  - zuurretardatie (zie TF 16)
  - indamping (zie TF 18)
  - kristallisatie (zie TF 17)
  - toevoegen van waterstofperoxide (zie TF 24)
  - diffusiedialyse (zie TF 19)
  - elektrodialyse (zie TF 20)
  - ionenuitwisseling (zie TF 22)
  - elektrolyse (zie TF 21)
  - pyrohydrolyse (roosten),  
dit geeft ook *minder chemicaliën en afval*.
- of de beitsbewerking zo uit te voeren dat nuttige toepassing van het afvalzuur mogelijk is (4.5.4) indien dit voor de combinatie beitsmiddel – substraat kan.

**Samenvattend** is het BBT om bij beitsen:

- het beitsbad zo te organiseren dat luchtmissies beperkt worden
- passende additieven toe te voegen die aantasting van de door beitsen gereinigde oppervlakken verhinderen
- indien de schaalgrootte en het toegepaste beitsmiddel het toelaten, een herwinningstechniek toepassen op het afvalzuur ofwel het beitsbad zo bedrijven dat het afvalzuur naar een nuttige toepassing kan afgevoerd worden
- het afvalwater te zuiveren door precipitatie van metalen + pH-correctie; concentraten (afvalzuur, reststromen van zuurherwinningstechnieken, ...) worden hierbij in de praktijk best voorbehandeld apart van de overige afvalwaters (spoelwaters).

### 5.2.6. Speciale voorbehandelingstechnieken

Onder speciale voorbehandelingstechnieken worden een aantal technieken samengebracht die relatief nieuw zijn of die een beperkt toepassingsgebied hebben. Het gaat voornamelijk om waterrijke technieken, met name:

- waterig behandelen van kunststoffen;
- vlambehandeling/vlamstralen;
- plasma- en coronabehandeling;
- behandeling met UV en/of ozon;
- fluorbehandeling;
- laserreiniging;
- droogijssstralen;
- vloeibaar of superkritisch CO<sub>2</sub>.

De componenten die in het procesbad van het waterig voorbehandelen van kunststoffen kunnen voorkomen zijn, weergegeven in tabel 5.5. Daarnaast worden ook de mogelijke relevante contaminanten opgesomd en de BBT, procesgeïntegreerd (PI) en/of end-of-pipe (EOP), die deze parameters controleren.

**Tabel 5.5: Mogelijke badcomponenten, onzuiverheden en relevante contaminanten van het voorbehandelen in waterig milieu van kunststoffen**

Mogelijke badcomponenten	Mogelijke relevante contaminanten	BBT PI	BBT EOP
<b>voorbehandelen voor metaaldeklaag</b> zwavelzuur of natrium-hydroxide chromiumzuur carbonaat Oplossing van tin/palladium chloride in HCl	BZV/CZV	4.6.3 4.6.4	4.17.3.11 indien nodig
	zuren – pH	4.6.2 4.6.3 4.6.4	4.17.3.2 4.17.3.7
	metalen	4.6.3 4.6.4	4.17.3.2 4.17.3.7
	Cr (VI)	4.6.3 4.6.4	4.17.3.5 deelstroom
<b>ontvetten/reinigen</b> wateroplosbare organische biodegradeerbare solventen (alcohol, glycol derivaten) puimsteen bevochtigingsmiddel	BZV/CZV	4.6.3 4.6.4	4.17.3.11 indien nodig
<b>etsen</b> Oplossing van hypochloriet (javel)	AOX <sup>1</sup> actieve Cl	4.6.3 4.6.4	4.17.3.5 4.17.3.9 4.17.3.10 deelstroom

- In de huidige meetmethode van AOX wordt rekening gehouden met de mogelijke aanwezigheid van anorganische chloorverbindingen zoals actieve Cl. Ofwel moeten deze anorganische chloorverbindingen uitgewassen worden vóór de AOX meting gebeurt of er kan een correctie voor anorganische chloride uitgevoerd worden op de meetresultaten. Op beide manieren worden de anorganische chloriden (actieve chloor) weggewerkt uit de meting.

Bij deze voorbehandelingen is het BBT om de **luchtemissies** te beperken door:

- bij vlambehandeling/vlamstralen de vlam af te regelen om lage CO/NO<sub>x</sub>-vorming te bereiken (4.6.1);
- bij ozonbehandeling, het ozongehalte in de afgassen verlagen (4.6.7);
- bij fluorbehandeling, het HF- en F<sub>2</sub>-gehalte in afgassen verlagen (4.6.8);
- bij plasmabehandeling, de passende afgasbehandeling uitvoeren in functie van de gas-samenstelling.

Bij het etsen van kunststoffen in waterig milieu is het BBT om **waterverbruik en waterverontreiniging** te beperken door:

- standtijdverhoging en herwinnen van uitsleep (4.6.2 zie TF 21); ook *minder chemicaliënverbruik*
- etsen in waterig milieu vervangen door een watervrije voorbehandeling tenzij de volgende processtappen in waterig milieu plaatsvinden (4.6.4), ook *minder chemicaliënverbruik*.

Voor het **afvalwater** van etsen van kunststoffen in waterig milieu is het BBT om:

- een passende deelstroombehandeling toe te passen op het afvalwater (verworpen badvloei-stof of spoelwater) van (4.6.3 zie TF 68)
  - een etsbad op basis van chromiumzuur dient voorbehandeld te worden met een chemische reductie (4.17.3.5), bv. met Fe(II)
  - een etsbad voor rubber op basis van hypochloriet dient eveneens voorbehandeld te worden met een chemische reductie (4.17.3.5), bv. met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, of andere en afhankelijk van het POX-niveau ook met een stripping (4.17.3.9) of een adsorptie (4.17.3.10).

### 5.2.7. Elektrochemisch polijsten

Elektrochemisch polijsten is een voorbehandeling en meestal een eindbehandeling die in Vlaanderen op een beperkte schaal wordt gebruikt. De mogelijke componenten en onzuiverheden die in het procesbad kunnen voorkomen, zijn weergegeven in tabel 5.6. Daarnaast worden ook de mogelijke relevante contaminanten opgesomd en de BBT, procesgeïntegreerd (PI) en/of end-of-pipe (EOP), die deze parameters controleren. Het procesbad is zeer geconcentreerd en dit heeft een belangrijke uitsleep naar het spelwater tot gevolg.

*Tabel 5.6: Mogelijke badcomponenten, onzuiverheden en relevante contaminanten van het elektrochemisch polijsten*

Mogelijke badcomponenten	Mogelijke onzuiverheden	Mogelijke relevante contaminanten	BBT PI	BBT EOP
mengsel van zuren: zwavelzuur, chroomzuur, citroenzuur en/of fosforzuur organische componenten: glycerine of diethyleenglycolmonobutylether	opgeloste metalen van substraat, maar ook van tegenelektrode: Cu of Pb	lage pH	4.7.3	4.17.3.2
		zwavelzuur	4.16.8	4.17.3.7
		fosforzuur		
		citroenzuur		
		hoge concentratie opgeloste metalen: Al, Fe, Cr (III), Cr (VI), Ni, Cu of Pb	4.7.3 4.7.5 4.16.8	4.17.3.2 4.17.3.7 deelstroom bij Cr(VI)
		fosfaat	4.7.3 4.16.8	4.17.3.2 4.17.3.12
		BZV, CZV	4.7.1 4.16.8	4.7.3 4.17.3.11

Bij het elektrochemisch polijsten is het BBT om *luchtemissies* te beperken door:

- gasen en aerosolen te beperken/verwijderen door één van volgende technieken (4.7.4):
  - demister (zie TF 25)
  - toevoegen van additieven om oppervlaktespanning te verlagen (zie TF 29).

Bij het elektrochemisch polijsten is het BBT om *waterverbruik en waterverontreiniging* te beperken door:

- het slib regelmatig te verwijderen (4.7.1);
- additief toe te voegen tegen ongewenste chemische aantasting, indien dit beschikbaar is (4.7.5).
- spaarspoelen toe te passen met terugwinning van de uitsleep omdat het heel geconcentreerde baden zijn (4.16.8, TF 58)

Voor het *afvalwater* is het BBT om:

- het vrijkomend afvalwater op te vangen en te zuiveren in functie van de gebruikte baden (4.7.3);
  - een deelstroombehandeling indien het bad aanrijkt met Cr(VI) (afkomstig van roestvrij stalen substraat) als voorbehandeling Cr(VI) reduceren tot Cr(III) (4.17.3.5, TF 68);
  - zware metalen en eventueel fosfaten neerslaan (TF 65, 4.17.3.2, 4.17.3.7 voor metalen en 4.17.3.12 voor fosfaten);
  - eventueel biologische zuivering (4.17.3.11).

### 5.2.8. Thermisch reinigen

Het doel van thermisch reinigen is het door opwarming verwijderen van organische verontreiniging of deklagen.

Bij het thermisch reinigen is het BBT om *luchtemissies* te beperken door:

- stukken bedekt met halogeen- of zwavelhoudend materiaal te vermijden door good housekeeping (4.8.1 zie TF 31) tenzij de installatie geschikt is voor dit type verontreinigingen en ook is uitgerust met de gepaste afgasbehandeling;
- de belading van de pyrolyse oven te optimaliseren door good housekeeping (4.8.2) bij installaties die een breed gamma aan verontreinigingen verwijderen;
- de O<sub>2</sub>-sturing bij een pyrolyse-oven met naverbrander te optimaliseren (4.8.3) bij grote installaties;
- de afgassen van pyrolyse of wervelbed na te verbranden (4.8.4 zie TF 32);
- de afgassen van een wervelbed te ontstoffen (4.8.5);
- de restas/stof op de werkstukken te verwijderen na thermische reiniging (4.8.7).

### 5.2.9. Thermische bewerkingen

Thermische bewerkingen zijn metallurgische bewerkingen die bij metalen stukken hetzij kern-eigenschappen (hardheid, ductiliteit, vervormbaarheid), hetzij de oppervlakte-eigenschappen (hardheid, slijtageweerstand) verbeteren. Ze gebeuren bij hoge temperaturen en – afhankelijk van de uitvoeringsvorm – in vacuüm, in gecontroleerde gasatmosfeer, in zoutbad of in nog een andere omgeving.

De mogelijke componenten en onzuiverheden die in het koelwater en spoelwater van een zoutbad kunnen voorkomen, zijn weergegeven in tabel 5.7, alsook deze van de afschrikoplossing van vlam- en inductieharden en waswater na afschrikken in olie. Daarnaast worden ook de mogelijke relevante contaminanten opgesomd en de BBT die deze parameters controleren.

**Tabel 5.7:** Mogelijke badcomponenten, onzuiverheden en relevante contaminanten van  
– koel- en spoelwaters van zoutbaden.  
– afschrikoplossingen van vlam- en inductieharden  
– waswater na afschrikken in olie

Mogelijke badcomponenten	Mogelijke onzuiverheden	Mogelijke relevante contaminanten	BBT
<b>koel- en spoelwater van zoutbaden:</b> zouten (o.a. cyaniden)	ijzerionen ijzeroxide	zouten	0-lozing 4.9.3 4.9.9
Ba		cyanides	
nitriet		Ba	
sulfides		nitriet	
		sulfides/thiosulfide	
<b>afschrikoplossing van vlam- of inductieharden en waswater na oliehardening</b> polymeren (10%) olie	ijzerionen ijzeroxide	zeer hoge CZV, BZV	afvalstof of deelstroom 4.17.2 4.17.3



Bij thermische bewerkingen is het BBT om **luchtemissies** te beperken door:

- bij toepassingen waarbij enkel oppervlakteharden nodig is, laser- (4.9.8.1) of inductiehardens (4.9.8.2) toe te passen;
- bij ovenatmosferen die stoffen als CO, waterstof, butaan, propaan, LPG, ... bevatten, de vrijkomende afgasstromen te verbranden (4.9.11);
- bij zoutbaden en ovenatmosferen waar dit nodig is, de vrijkomende gasstroom na te behandelen door gaswassing (4.9.12);
- de emissies van oliehardens preventief of end-of-pipe te beheersen (4.9.13) door:
  - oliehardens te vermijden door te harden in een ander medium of door oliehardens in een 100% gesloten omgeving uit te voeren (4.9.13.1)
  - de verdamping te beperken en vrijkomende nevels en druppeltjes af te zuigen en af te scheiden in bv. een demister (4.9.13.2 zie TF 25);
- bij harden in olie of polymeer, de gevormde VOS af te zuigen en met een geschikte techniek de concentratie van deze stoffen in het afgas te verlagen (4.9.14) wanneer de emissie onvoldoende beheerst wordt door toepassen van 4.9.13;
- een geavanceerde sturing te gebruiken bij nitreren, carburizeren en vergelijkbare bewerkingen (4.9.15 zie TF 35);
- 100% te drogen voorafgaand aan behandeling in zoutbad (4.9.16).

Bij thermische bewerkingen is het BBT om **waterverbruik en waterverontreiniging** te beperken door:

- het gebruik van zoutbaden te vermijden voor een aantal toepassingen zoals bv. kernhardens en carboneren (4.9.3 zie TF 33);
- bij zoutbaden tot nullozing te komen van alle koel- en spoelwaters door kringloopsluiting en hergebruik (4.9.9 zie TF 33) dus ook *minder chemicaliënverbruik*;
- de afschrikoplossing van vlam- of inductiehardens en het waswater van afschrikken in olie af te voeren als afvalstof of een deelstroombehandeling te geven (zie Goovaerts L. et al, 2004).

Bij thermische bewerkingen is het BBT om **het energieverbruik** te beperken door:

- het energieverbruik te beperken door good housekeeping (4.9.1);
- lekken bij vacuümhardens en lage drukkewerkingen vermijden/herstellen (4.9.2);
- bij vacuümhardens en quenchen in stikstof, het opwarmen en quenchen in twee gescheiden zones uit te voeren (4.9.5) op voorwaarde dat de verdubbeling in beschikbare capaciteit ook effectief benut kan worden;
- bij gebruik van klassieke brandstoffen de restenergie in de hete rookgassen te hergebruiken voor een andere toepassing (4.9.7 zie TF 34).

### 5.2.10. Etsen

Het doel van etsen is om een gelijkmatig en chemisch reactief metaaloppervlak te verkrijgen. De mogelijke componenten en onzuiverheden die in het procesbad kunnen voorkomen, zijn weergegeven in tabel 5.8. Daarnaast worden ook de mogelijke relevante contaminanten opgesomd en de BBT, procesgeïntegreerd (PI) en/of end-of-pipe (EOP), die deze parameters controleren.

**Tabel 5.8:** Mogelijke badcomponenten, onzuiverheden en relevante contaminanten van het etsen

Mogelijke badcomponenten	Mogelijke onzuiverheden	Mogelijke relevante contaminanten	BBT PI	BBT EOP
ammoniumzouten (chloride, sulfaat en carbonaat) Zure etsmiddelen: CuCl <sub>2</sub> /HCl/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HF/HNO <sub>3</sub> , HCl/methanol/water, HNO <sub>3</sub> /water,... H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> FeCl <sub>3</sub> alkalisch etsen in NaOH amines	opgeloste metalen van het substraatoppervlak	extreme pH		4.10.2 4.17.3.2 4.17.3.7
		hoog gehalte opgeloste metalen		4.10.2 4.17.3.2 4.17.3.7
		opgeloste zware metalen		4.10.2 4.17.3.2 4.17.3.7
		zouten		4.10.2 4.17.3.12
		BZV/CZV		4.17.3.11
		F		4.17.3.12
		nitraat		4.17.3.11 4.17.3.2

Bij etsen is het BBT om **luchtmissies** te beperken door:

- etsbaden die aanleiding geven tot vorming van aërosolen af te zuigen en eventueel na te behandelen in een demister (4.10.3 zie TF 25).

Bij etsen is het BBT om **waterverbruik en waterverontreiniging** te beperken door:

- etsoplossingen te regenereren of op te concentreren gebruik makend van één van volgende technieken (4.10.1):
  - (membraan)elektrolyse (zie TF 21);
  - chemisch regenereren met waterstofperoxide (zie TF 24);
  - kristallisatie (zie TF 17);
  - elektrolyse (zie TF 19);
  - diffusiedialyse (zie TF 20);
  - ionenwisseling (zie TF 22).

indien de techniek voldoende bewezen is en de schaalgrootte het toelaat, ook *minder chemicaliëngebruik en afval*.

Voor het **afvalwater** is het BBT om:

- het vrijkomend afvalwater op te vangen en te zuiveren in functie van de gebruikte baden (4.10.2 zie TF 65 en 70), meestal volstaat pH-correctie en neerslagvorming of elektroflotatie (4.17.3.7).

### 5.2.11. Galvano-behandeling

Het galvano-behandelen is het langs elektrolytische weg aanbrengen van een hechtende metaallaag op een meestal metalen substraat, met als doel de oppervlakte-eigenschappen te veranderen en/of te verbeteren. De mogelijke componenten die in het procesbad kunnen voorkomen, zijn weergegeven in tabel 5.9. Daarnaast worden ook de mogelijke relevante contaminanten opgesomd en de BBT, procesgeïntegreerd (PI) en/of end-of-pipe (EOP), die deze parameters controleren.

**Tabel 5.9: Mogelijke badcomponenten en relevante contaminanten van de galvanobehandeling**

Mogelijke badcomponenten	Mogelijke relevante contaminanten	BBT IP	BBT EOP
Metalen: Cu, Zn, Ni, Cr(VI), Cd, Sn, Fe, Pt, Au, Ag, Pd, Rh, Ru en zouten van deze metalen ZnO cyanide: NaCN, Zn(CN) <sub>2</sub> sulfaat, zwavelzuur, ZnSO <sub>4</sub> fosfaten, pyrofosfaat, fosforzuur boor, fluoroboraat, boorzuur organisch zuur NaOH, KOH glansmiddelen: vluchtige organische vetzuren, sulfonamides, sulfonimides, coumarin, ... Natriumacetaat, kaliumnatrium-tartraat zouten (chlorides, sulfides, carbonaten, ...) EDTA of NTA K- of Na-stannaat...	cyanide	4.11.2.1 4.11.4	deelstroom 4.17.3.5 4.11.7
	EDTA/NTA	4.11.2.3	deelstroom 4.17.3.4 4.17.3.6 4.11.7
	Cr(VI)	4.11.2.2 4.11.4 4.11.6	deelstroom 4.17.3.5 4.11.7
	PFOS-genererende stoffen	4.11.2.4 4.11.4	deelstroom 4.11.7
	zware metalen (o.a. Cd)	4.11.9 4.11.4	deelstroom 4.17.3.2 4.17.3.7 4.17.3.6 <sup>1</sup> 4.11.7
	BZV/CZV		4.17.3.11 4.11.7
	detergenten		4.11.7
	afwijkende pH		4.17.3.2 4.17.3.7 4.11.7
	Kjeldahl- N		4.11.7
	ammoniak.-N		4.11.7
	zouten		4.17.3.12 4.11.7
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		4.11.7
	F en B		4.11.7
	fosfaat		4.11.7

1. bij hoge concentraties en op het spaarspoelbad.

Bij galvanische bewerkingen is het BBT om **luchtemissies** te beperken door:

- Aërosolen te beperken of te verwijderen (4.11.1) door een combinatie van volgende technieken:
  - luchtdoorborrelen vermijden
  - keuze van badvloeistof
  - opvolging van het bad
  - mechanisch afvangen t.h.v. het vloeistofoppervlak (zie TF 28)
  - toevoegen van additieven die oppervlaktespanning wijzigen (zie TF 29)
  - afzuiging van aërosolen met nabehandeling in demister (zie TF 25)
  - PFOS-genererende stoffen enkel gebruiken bij galvanobaden voor hardverchromen in niet-decoratieve toepassingen om de aërosolvorming te onderdrukken (4.11.2.4 zie TF 41)

Bij galvanische bewerkingen is het BBT om **watervbruik en waterverontreiniging** te beperken door:

- het gebruik van gevaarlijke stoffen te beperken/vermijden (4.11.2) zoals:

- cyanide vermijden (4.11.2.1 zie TF 37) indien alternatief technisch en commercieel beschikbaar is<sup>31</sup>;
  - Cr(III) gebruiken in plaats van Cr(VI) bij decoratief verchromen in nieuwe lijnen en indien kleurverschillen t.o.v. het proces met Cr(VI) aanvaardbaar zijn (4.11.2.2 zie TF 38);
  - EDTA/NTA vervangen door andere complexvormers indien alternatief technisch en commercieel beschikbaar is (4.11.2.3 zie TF 40);
  - PFOS-genererende stoffen enkel gebruiken bij galvanobaden voor hardverchromen in niet-decoratieve toepassingen om de aërosolvorming te onderdrukken (4.11.2.4 zie TF 41)
- de standtijd van het galvanobad te verlengen door good housekeeping (4.11.3);
  - waar dit technisch mogelijk is, en in elk geval bij Cd-houdende, Cr(VI)-houdende en cyanidehoudende baden, de standtijd van het galvanobad te verlengen door regeneratie van de procesbaden of spaarspoelbaden (4.11.4) door één van volgende technieken:
    - indampen (zie TF 18);
    - elektrodialyse (zie TF 19),
    - diffusiedialyse (zie TF 20),
    - selectieve verwijdering van een bepaald metaal door elektrolyse (zie TF 21),
    - ionenuitwisseling (zie TF 22)<sup>32</sup>,
    - actief kool voor verwijderen van allerlei organische verontreinigingen (zie TF 23);
    - selectief uitkristalliseren van carbonaten in cyanidebaden (zie TF 17);
 dwz ook *minder chemicaliën en afval*
  - de standtijd van het galvanobad te verlengen door verwijdering van slib en zwevende stoffen uit het procesbad (4.11.5);
  - bij oplossende anode en bij grotere lijnen met een stabiel en goed voorspelbaar proces aanvullende technieken toe te passen voor de controle van het bad (4.11.9 zie TF 42).
  - bij toepassing van Cr(VI)-houdende baden zorgvuldig en eventueel chemisch te spoelen (4.11.6).

**Samenvattend** is het bij galvano-behandeling BBT voor het *afvalwater* om:

- het vrijkomend spoel- en afvalwater op te vangen en te zuiveren i.f.v. de gebruikte baden (4.11.7) met neerslag en precipitatie van metalen (4.17.3.2) of elektroflotatie (4.17.3.7);
- een deelstroombehandeling uitvoeren voor afvalwaters die CN<sup>-</sup>, Cr(VI) en zware metalen bevatten.

Voor baden met Cr(VI), PFOS, Cd en CN<sup>-</sup> is het BBT volgende maatregelen toe te passen:

- indien mogelijk een alternatief zoeken;
- een spaarspoelbad toepassen met herwinnen in het procesbad ofwel spaarspoelbad gebruiken met standtijdverhoging
- ofwel een andere maatregel nemen die vuilvracht die intern of extern moet gezuiverd worden met gelijkaardig percentage vermindert.

Voor volgende toepassingen is standtijdverhoging in combinatie met herwinnen van de uitsleep altijd toepasbaar:

- Cr(VI)-houdende baden (vnl. door elektrolyse of ionenuitwisseling);

<sup>31</sup> Voor veel klassieke metaaldeklagen is een cyanidevrij alternatief de regel en zijn cyanidehoudende toepassingen enkel in uitzonderlijke situaties te verantwoorden (bv. in militaire of luchtvaart sfeer waar lastenboeken dit voorschrijven).

<sup>32</sup> Dit kan enkel indien deze technieken beschikbaar zijn voor de specifieke toepassing en het gaat om een voldoende grootschalige, stabiele lijn.

- cyanidehoudende baden al dan niet met PFOS-genererende stoffen (vnl. door kristallisatie; uitz. zijn cyanidebaden op KCN).

Bij galvanische bewerkingen is het BBT om **het energieverbruik** te beperken door:

- het elektriciteitsgebruik te optimaliseren door good housekeeping (4.11.8).

### 5.2.12. Stroomloze chemische metaalafzetting

Bij dit proces worden metaaldeklagen afgezet zonder tussenkomst van elektrische stroom. De mogelijke componenten en onzuiverheden die het procesbad en het stripbad kunnen voorkomen, zijn weergegeven in tabel 5.10. Daarnaast worden ook de mogelijke relevante contaminanten opgesomd en de BBT, procesgeïntegreerd (PI) en/of end-of-pipe (EOP), die deze parameters controleren.

**Tabel 5.10:** Mogelijke badcomponenten, onzuiverheden en relevante contaminanten van de stroomloze chemische metaalafzetting en van het stripbad

Mogelijke badcomponenten	Mogelijke onzuiverheden	Mogelijke relevante contaminanten	BBT IP	BBT EOP
<b>chemische metaalafzetting:</b> metaalsulfaten of -chloriden NaOH, Zn(OH <sub>2</sub> ) <sup>2-</sup> K-Na-tartraat of EDTA reductor: natriumhypofosfiet, formaldehyde organische zuren carbonaat cyanide zwavelzuur, HCl glansmiddel Cd en Pb in ppm	reactieproduct van reductor	overmaat Ni, Cu	4.12.3	4.12.6 4.17.3.2 4.17.3.7
		BZV/CZV	4.17.2	4.17.3.11
		zouten		4.17.3.12
		tot. P (hypofosfiet, orthofosfiet)	4.12.7	deelstroom 4.12.7 4.17.3.4 4.17.3.12
		B		
		EDTA/NTA (beperkt gebruikt)	4.12.4	deelstroom 4.17.3.4
		cyanide (voor edelmetalen)	4.12.4	deelstroom 4.17.3.5
		Ni, Cu overmaat		4.12.6 4.17.3.2 4.17.3.7
		nitraat	4.12.8	4.17.3.12
		sulfaat	4.12.9	4.17.3.12
<b>stripbad:</b> HNO <sub>3</sub> persulfaat	Ni/Cu opgeloste metalen H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			

Bij de stroomloze chemische metaalafzetting is het BBT om **luchtemissies** te beperken door:

- aërosolen af te zuigen van met nabehandeling in demister (4.12.5 zie TF 25) enkel wanneer het bad aanleiding geeft tot aërosolen.

Bij de stroomloze chemische metaalafzetting is het BBT om **waterverbruik en waterverontreiniging** te beperken door:

- de standtijd van de procesbaden te verlengen door good housekeeping (4.12.1);
- de standtijd te verhogen door overschakeling naar een procesbad met andere formulering (4.12.2) indien deze optie beschikbaar is;
- een kringloopproces toe te passen bij stroomloos aanbrengen van nikkeldeklagen (4.12.3 zie TF 43) bij voldoende grote capaciteit en doorzet en afhankelijk van de mogelijkheid tot aanpassen van de badchemie, dwz ook *minder chemicaliën*;

- het gebruik van cyanide, EDTA en NTA te beperken / vermijden (4.12.4), behalve voor edelmetalen waar dit niet mogelijk is;
- het HNO<sub>3</sub>-stripbad te regenereren dat gebruikt wordt om hulpstukken en reactortanks te reinigen bij stroomloos vernikkelen (4.12.8 zie TF 16, 19, 20 en 18) bij toepassingen met voldoende grote capaciteit en doorzet, daardoor *ook minder chemicaliën*;
- een H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-stripbad te gebruiken in plaats van persulfaat-stripbad om hulpstukken en reactortanks te reinigen bij stroomloos verkoperen (4.12.9 zie TF 24, 17 en 21).

Voor het *afvalwater* is het BBT om:

- voorbehandelingstechnieken toe te passen om de overmaat reductor en zijn reactieproduct te verwijderen uit spoelwater, uit verworpen baden of uit de afvalstroom van processen om baden te regenereren (4.12.7 zie TF 67 en 74).
- het vrijkomend spoel- en afvalwater op te vangen en te zuiveren i.f.v. de gebruikte baden (4.12.6 zie ook 4.17.3.2 en 4.17.3.7).

**Samenvattend** is het bij stroomloze chemische metaalafzetting BBT voor *water/afvalwater* om:

- de standtijd van het bad te verhogen;
- bij voldoende grote capaciteit en doorzet een kringloopproces toepassen (hoofdzakelijk bij vernikkelen met hypofosfit);
- overmaat reductor en zijn reactieproduct verwijderen uit baden zodat badregeneratie mogelijk is of als deelstroom behandelen voorafgaand aan de algemene waterzuivering;
- gebruik van CN<sup>-</sup>, EDTA en NTA beperken/vermijden;
- het HNO<sub>3</sub>-stripbad regenereren bij vernikkelen;
- een H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-stripbad gebruiken in plaats van persulfaat bij verkoperen.

### 5.2.13. Anodiseren

Anodiseren is een specifieke oppervlaktebehandeling van aluminium. Het wordt vaak gevolgd door kleuren en sealen. Bij het anodiseren kunnen verschillende spoelwaters in één kringloop geïntegreerd worden. De mogelijke componenten en onzuiverheden die de procesbaden van het anodiseren, kleuren en sealen kunnen voorkomen, zijn weergegeven in tabel 5.11. Daarnaast worden ook de mogelijke relevante contaminanten opgesomd en de BBT, procesgeïntegreerd (PI) en/of end-of-pipe (EOP), die deze parameters controleren.

**Tabel 5.11:** Mogelijke badcomponenten, onzuiverheden en relevante contaminanten van het anodiseren, kleuren en sealen

Mogelijke badcomponenten	Mogelijke onzuiverheden	Mogelijke relevante contaminanten	BBT IP	BBT EOP
<b>Anodiseren:</b> zwavelzuur oxaalzuur chromzuur Cr(VI) fosforzuur Ni-zout fluoride	opgelost Al en legeringselementen van Al o.a. Cr, Cu, Mg, ... sulfaat	afwijkende, schommelende pH		4.17.3.2 4.17.3.7
		hoge aluminiumsulfaat-concentratie	4.13.1 4.13.2 4.13.3	
		opgeloste metalen		4.17.3.2 4.17.3.7
		fosfaten		4.17.3.12
		BZV/CZV		4.17.3.11
		Cr(VI)		deelstroom 4.17.3.5
<b>Kleurbaden:</b> metaalzouten (Sn, Ni, Co, ...) organische kleurstoffen anorganische kleurstoffen		afwijkende pH		4.17.3.2 4.17.3.7
		BZV/CZV		4.17.3.11
		metalen		4.17.3.2 4.17.3.7
		zouten (nt geconc.)		4.17.3.12
		metalen, Ni, Co		4.17.3.2 4.17.3.7
<b>Sealen:</b> Co- of Ni-acetaat metaalzout (Ni, Co) fluoride organische stof (butanol)		BZV/CZV		4.17.3.11
		fluoride		deelstroom 4.17.3.12

Bij het anodiseren is het BBT om **luchtemissies** te beperken door:

- de aerosolen van het anodiseerbathet te beperken / verwijderen (4.13.4):
  - met kunststofballetjes (zie TF 28);
  - met een ander additief dan PFOS-vormende;
  - met een demister (zie TT 25).

Bij het anodiseren is het BBT om **waterverbruik en waterverontreiniging** te beperken door:

Standtijdverlenging van het anodiseerbathet en het beitsbathet is van groot belang, omdat deze baden regelmatig vervangen moeten worden, dit kan op volgende manieren:

- de standtijd van het Al-beitsbathet verhogen
  - door kristallisatie (4.13.1 zie TF 17) bij voldoende schaalgrootte (200 l afvalbeitsvloei-stof per uur), daardoor ook *minder chemicaliën en afval*;
  - door toevoegen van additief (4.13.2) in het andere geval;
- de standtijd van het anodiseerbathet te verhogen door zuurretardatie (4.13.3 zie TF 16) vanaf 40 l afvalzuur per uur en een zuurconcentratie van minimum 10%.
- Geen doorstroomkoeling te gebruiken bij koelen van het anodiseerbathet, maar mechanische koeling in te zetten eventueel (4.13.12 zie TF 45 en 46) koude-opslag in bodem indien technisch haalbaar (hydrogeologische situatie en schaalgrootte), dit bespaart *ook energie*.

De verschillende spoelwaters (met vooral sulfaat, natrium en aluminium in oplossing en in suspensie) kunnen geïntegreerd worden in één kringloop.

Het is bij anodiseren BBT voor *afvalwater* om:

- de standtijd van het procesbad van het anodiseren optimaal te verhogen door zuurretardatie en het resterende procesbad een deelstroombehandeling te geven om het sulfaat te verwijderen (4.17.3.12). Nadien kan het afvalwater behandeld worden in de algemene waterzuiveringsinstallatie.
- bij aflaten van het sealbad, een deelstroombehandeling toe te passen voor fluorides (4.17.3.12 met kalkmelk) en de resulterende afvalwaterstroom te behandelen in de algemene waterzuiveringsinstallatie.
- vrijkomend spoel- en afvalwater op te vangen en te zuiveren i.f.v. de gebruikte baden (4.13.7 zie TF 65) de gebruikelijke behandeling is pH-correctie tot neutrale pH en afscheiding van  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;
- het beitsbad te hergebruiken als reagens in de waterzuivering (4.13.11).

Bij het anodiseren is het BBT om het *energieverbruik* te beperken door:

- energiebesparende maatregelen te nemen bij warm sealen (4.13.8);
- het spoelwater na het warm sealen direct te hergebruiken (4.13.10);
- water- en energie te besparen bij koeling van het anodiseerbath (4.13.12 zie TF 45 en 46) door:
  - koude-opslag in bodem ipv. doorstroomkoeling met grondwater indien technisch haalbaar (hydrogeologische situatie en schaalgrootte);
  - mechanische koeling ipv. doorstroomkoeling met grondwater.

#### 5.2.14. Conversielagen

Chemische of elektrochemische processen worden toegepast om een deklaag (conversielag) te verkrijgen die in hoofdzaak bestaat uit een reactieproduct van het procesbad enerzijds en van het metaal waarop de deklaag wordt aangebracht anderzijds. Conversielagen bestaan meestal uit oxiden (bruneren), chromaten (chromateren), fosfaten (fosfateren) of sulfiden. De mogelijke componenten en onzuiverheden die het procesbad kunnen voorkomen, zijn weergegeven in tabel 5.12. Daarnaast worden ook de mogelijke relevante contaminanten opgesomd en de BBT, procesgeïntegreerd (PI) en/of end-of-pipe (EOP), die deze parameters controleren.



**Tabel 5.12: Mogelijke badcomponenten, onzuiverheden en relevante contaminanten van het aanbrengen van conversielagen**

Mogelijke badcomponenten	Mogelijke onzuiverheden	Mogelijke relevante contaminanten	BBT PI	BBT EOP
<b>fosfateren</b> fosforzuur Fe, Zn, Zn/Ca, Zn/Ni/Mn-fosfaat oxidatiemiddelen: nitrieten, nitraten, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> of organische nitro-verbindingen	opgeloste metalen van het substraat	<b>fosfateren</b>		
		extreme pH		4.17.3.2
<b>chromateren</b> chromiumzuur Na(K)dichromaat Na(K)F HNO <sub>3</sub> cyanides H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> katalysator: sulfaat, nitraat, chloride, fluoride, acetaat chromaat, Cr(VI), Cr (III) Co, Ag, Mo, Ti, Zr oxalaat, carbonaat fosforzuur, mierenzuur		metalen (Zn, Ni)	4.14.4	4.17.3.7
		fosfaat	4.14.5	
		(organische) N-verbindingen		4.17.3.11
		<b>chromateren</b>		
		metalen o.a. Cr (VI) en Cr (III)	4.14.3 4.14.6	deelstroom 4.17.3.5
		metalen van substraat: Zn, Al, Cu, Ni, Mo, Co, Zr, Ti	4.14.6	4.17.3.2 4.17.3.7
		fluoride		evt. deelstroom 4.17.3.12
		totaal P		4.17.3.12
<b>passiveren<sup>1</sup></b>				
fosfonzuur zirkonaat titanaat ceriaten		<b>passiveren:</b>		
		Tot P		4.17.3.2 4.17.3.7
		BZV/CZV		4.17.3.11
		zouten		4.17.3.12
<b>brunereren</b> NaOH Na-nitriet en -nitraat fosfaten zwavelverbindingen		<b>brunereren</b>	4.16.8	
		Tot P		4.17.3.2 4.17.3.7
		nitriet	4.14.7	deelstroom 4.17.3.5 4.17.3.4

1. passiveren is een brede term voor een grote groep conversielagen. Hier wordt vooral bedoeld op conversielagen die een alternatief vormen voor conversielagen die uit Cr(III) of Cr(VI) baden worden aangemaakt.

Bij het aanbrengen van conversielagen is het BBT om **luchtemissies** te beperken door:

- aërosolen te beperken / verwijderen op sproeitunnels (4.14.2 zie TF 25);
- bij bruneren (zwarten) en kleurprocessen (4.14.7) de dampen af te zuigen en te behandelen met scrubber en het condensaat terug te voeren.

Bij het aanbrengen van conversielagen is het BBT om **waterverbruik en waterverontreiniging** te beperken door:

- algemene maatregelen te nemen (4.14.1) zoals:
  - good housekeeping, beperken uitsleep (4.20);
  - maatregelen voor standtijdverhoging door afscheiden van oliën en vetten bij ijzerfosfaatatie met ontvettende werking, (zie 4.2.2);
- het gebruik van schadelijke stoffen te beperken / vermijden (4.14.3 zie TF 39) zoals chroomaadvrij passiveren in een aantal specifieke niche toepassingen;

- de standtijd te verlengen door good housekeeping en procescontrole bij zinkfosfateren (4.14.4);
- het spoelwater en de uitsleep bij zinkfosfateren te hergebruiken (4.14.5) bij voldoende grote en stabiele productielijnen (4.16.3), dwz ook *minder afval*;
- de uitsleep van chromateren met Cr(VI) te herwinnen en de standtijd te verhogen door meerwaardige metalen af te scheiden door ionenwisseling (4.14.6 zie TF 22)
- bij bruneren (zwarten) en kleurprocessen (4.14.7) volgende technieken toe te passen:
  - nitrietvrije bruneerbaden gebruiken;
  - eventuele nitrieten in afvalwater behandelen met peroxide (4.17.3.4 zie TF 67)
  - afvalwatervrije uitvoering van bruneerproces door optimaliseren spoelcascade, terugvoeren spoelwater naar bad en indamping (4.16.8 zie TF 58 en 59).

**Samenvattend** is het conversielagen BBT voor **water/afvalwater** om:

- het gebruik van Cr(VI) te beperken / vermijden in specifieke toepassingen;
- spoelwater en uitsleep bij zinkfosfateren te hergebruiken;
- uitsleep van chromateren met Cr(VI) te herwinnen;
- afvalwatervrij bruneerproces toe te passen, nitrietvrije bruneerbaden te gebruiken of nitrieten in afvalwater te behandelen met peroxide.

### 5.2.15. Thermisch verzinken

Discontinu thermisch verzinken wordt gebruikt om een dikke, goed hechtende en goed corrosiewerende deklaag op stalen voorwerpen of constructies aan te brengen. Voor de componenten en onzuiverheden die de verschillende procesbaden kunnen voorkomen wordt verwezen naar deze voor ontvetten en beitsen (zie tabel 5.4).

Bij het thermisch verzinken is het BBT om **luchtemissies** te beperken door:

- een slechte ontvetting te vermijden en uitsleep van vloeistof uit ontvettingsbaden te zoveel mogelijk te beperken (4.15.3);
- te spoelen na het ontvetten (4.15.4)
- de HCl-emissies te beperken (4.15.12) door de temperatuur en de HCl-concentratie laag te houden (zie TF 50);
- de flux enkel aan te brengen op de te verzinken stukken en geen flux aan te brengen op het oppervlak van het zinkbad (4.15.19)
- de dampen en het stof boven het zinkbad af te zuigen met afgasbehandeling in stoffilter of gelijkwaardig (4.15.21 zie TF 2, 52 en 26);
- zinkassen, hardzink en zinkstof overdekt op te slaan (4.15.27).

Bij het thermisch verzinken is het BBT om **waterverbruik en waterverontreiniging** te beperken door:

- de behoefte aan ontvetten trachten te verlagen door afspraken met klanten (4.15.2);
- de standtijd van het ontvettingsbad te verlengen (4.15.5 zie TF 3, 4, 7, 5 en 6) dwz ook *minder chemicaliën*;
- het ontzinken en beitsen in gescheiden beitsbaden uit te voeren (4.15.6 zie TF 47 en 22) dwz ook *minder afval*;
- een beitsremmer te gebruiken (4.15.7);
- het beitsbad intern of extern te herwinnen (4.15.10 zie TF 49) dwz ook *minder afval*;
- het spoelwater na beitsen te hergebruiken (4.15.13);
- bij het onderhoud van het fluxbad, de fluxvloeistof op te vangen en terug in te zetten (4.15.15);

- nullozing van afvalwater afkomstig van de voorbehandeling (d.i. ontvetten, ontzinken, spoelen, beitsen, fluxen) voor nieuwe bedrijven (4.15.18);
- het waterverbruik van quenchbaden te beperken (4.15.29).

Voor het **afvalwater** is het BBT om:

- de klassieke neutralisatie van afgewerkte beitsbaden bij thermisch verzinken niet toe te passen (4.15.11) dwz ook *minder afval*;
- het quenchbad te zuiveren (4.15.31) wanneer de mogelijkheden van hergebruik en beperken uitgeput zijn; momenteel is neutralisatie en neerslagvorming de meest geschikte zuiveringstechniek (doch passivatiemiddelen die in het quenchbad gebruikt worden zijn in volle evolutie en kunnen de aanbevolen zuiveringstechniek beïnvloeden).
- indien afvalwater van de voorbehandeling niet voorkomen kan worden, afvalwater minimaliseren en behandelen met neutralisatie en neerslagvorming, en afzonderlijke behandeling van zinkrijke afvalwaters en zure afvalwaters (4.15.18)
- zink in regenwaterafvoer te minimaliseren (4.15.32) door:
  - good housekeeping i.v.m. opslag en logistiek
  - opvang en behandeling van regenwater afhankelijk van de lokale lozingsituatie.

Bij het thermisch verzinken is het BBT om **afval** te beperken door:

- voldoende capaciteit in de beitssectie te voorzien (4.15.8);
- het ijzergehalte in het fluxbad te minimaliseren (4.15.16) door:
  - minimaliseren van uitsleep en door goed te spoelen;
  - ontijzeren van het fluxbad (TF 51);
 dwz ook *minder chemicaliën*.
- de kritische parameters voor het fluxbad op te volgen (4.15.17);
- zinkassen, hardzink en zinkspatten extern te herwinnen (4.15.23);
- te streven naar 100% drogen voorafgaand aan verzinken, zinkspatten te vermijden en/of zinkspatten op te vangen en te hergebruiken (4.15.24).

Bij het thermisch verzinken is het BBT om **energieverbruik** te beperken door:

- buiten de productie-uren of bij stilstand van de lijn het fluxbad en zinkbad af te dekken (4.15.1), dit betekent ook *minder afvalwater*;
- good housekeeping van de verwarming van het zinkbad (4.15.25);
- de warmte in de rookgassen van het zinkbad te herwinnen (4.15.26 zie TF 53) tenzij geen nuttige toepassing van de restwarmte mogelijk is;
- de warmte van het koelbad (quenchbad) direct te hergebruiken (4.15.28) in het fluxbad bij nieuwe lijnen indien de samenstelling van het quenchbad dit toelaat, dit te overwegen bij bestaande lijnen, dwz ook *minder waterverbruik*;
- de warmte van het quenchbad te hergebruiken voor opwarming van procesbaden (4.15.30) bij nieuwe lijnen, dit te overwegen bij bestaande lijnen.

### 5.2.16. Spoelen

Na bijna iedere waterige processtap in de oppervlaktebehandeling wordt gespoeld met water. Het spoelwater is een verdunde vorm van het bijbehorende procesbad.

Bij spoelen is het BBT om **waterverbruik en waterverontreiniging** te beperken door één of een combinatie van volgende technieken:

- procesbaden te gebruiken waarna geen spoelstap nodig is (4.16.1) dit is slechts bij enkele toepassingen mogelijk;

- de uitsleep te minimaliseren (4.16.2 zie ook 4.20);
- zoveel mogelijk gebruik te maken van compatibele badenreeksen (4.16.3)
- het waterverbruik te minimaliseren door good housekeeping (4.16.4 zie TF 57);
- de uitsleep te herwinnen met een passende opconcentrerings- of scheidingstechniek (4.16.6 zie TF 54, 55, 56 en 63) indien een techniek bewezen is en bij voldoende schaalgrootte, voor o.a. hardchromeren en cadmiumhoudende baden toepasbaar;
- nevelspoelen / sproeispoelen toe te passen (4.16.7) op voorwaarde dat de herwonnen uitsleep naar het procesbad kan worden teruggevoerd zonder nadelige effecten (zie ook 4.16.5);
- spaarspoelen toe te passen (4.16.8 zie TF 58) op voorwaarde dat de herwonnen uitsleep naar het procesbad kan worden teruggevoerd zonder nadelige effecten (zie ook 4.16.5);
- cascadespoelen toe te passen (4.16.9 zie TF 59);
- eco-rinse toe te passen (4.16.10 zie TF 60) op voorwaarde dat de herwonnen uitsleep naar het procesbad kan worden teruggevoerd zonder nadelige effecten (zie ook 4.16.5);
- gebruikt spoelwater direct opnieuw in te zetten (4.16.11 zie TF 61) huidige sectorale normen belemmeren de toepassing;
- het spoelwaterdebiet verregaand te minimaliseren (4.16.12) tenzij een dergelijke toepassing leidt tot kwaliteitsverlies omwille van een te hoog zoutgehalte in het spoelwater of insleep van ongewenste stoffen, ook voorbehoud bij bestaande of erg kleine lijnen, ook huidige sectorale normen belemmeren de toepassing;
- spoelwater te herwinnen (4.16.13 zie TF 62, 55, 63, 56, 54, 64).

Bij het toepassen van bovenstaande maatregelen zijn vaak ook *minder chemicaliën* nodig en wordt *afval* gereduceerd.

Merk ook op dat er uitzonderingen zijn waarbij de BBT om water te besparen niet haalbaar zijn (BREF Surface Treatment Metals, 2006 p. 399), bv.:

- wanneer de reactie aan het oppervlak snel gestopt moet worden door verdunning:
  - Cr(VI) passivatie
  - etsen, glans geven aan en lakken van aluminium, magnesium en hun legeringen;
  - verzinken;
  - aanzuren;
  - activeren van plastics door middel van voordompeling;
  - voorbehandeling bij chroombehandeling;
  - kleurverheldingsbaden na alkalisch zink of
- wanneer er kwaliteitsverlies is door meervoudige spoelstappen:
  - zinkzwart passivatie;
  - dikke film passivatie;
  - ....

Voor het *afvalwater* is het BBT om:

- spoelwaters gescheiden op te vangen afhankelijk van het type afvalwaterzuivering, bv. aparte circuits voor CN<sup>-</sup>, EDTA, Cr(VI), zuur, alkalisch, etc. (4.16.14).

Bij spoelen is het BBT om het risico op *bodem- en grondwaterverontreiniging* te beperken / vermijden (4.16.15).

### 5.2.17. Afvalwaterzuivering

Onder afvalwaterzuivering wordt een installatie verstaan die het afvalwater behandelt, na een eventuele deelstroombehandeling en voorafgaand aan de uiteindelijke lozing. Het is de laatste stap in het proces om de impact van de oppervlaktebehandelingslijn op het domein “water” te verminderen.

Bij afvalwaterzuivering is het BBT om:

- de nood aan waterzuivering te vermijden door minimalisatie van het waterverbruik, kringloopsluiting en afvoer van overblijvende waterige stromen naar een externe verwerker en dergelijke, (4.17.1);
- effect van nieuwe badformuleringen, chemicaliën of hulpstoffen op de goede werking van de afvalwaterzuivering vooraf op te zoeken of uit te testen (4.17.3.1);
- afvalwater te zuiveren tot bepaalde eindconcentraties (4.17.2 zie Tabel 4.4) en eventueel deelstroombehandeling toe te passen op afvalprocesbaden en hiervoor één of een combinatie van volgende technieken toe te passen;
  - neutralisatie en precipitatie van metalen (4.17.3.2 zie TF 65) via volgende technieken:
    - reacties uitvoeren in batch-reactoren ofwel in continue reactoren met voldoende grote influentbuffering en voldoende verblijftijd voor evenwichtinstelling en vorming stabiele vlokken<sup>33</sup>;
    - neutralisatie van te hoge pH met CO<sub>2</sub> ipv. HCl of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (zie TF 78), maar weinig geschikt bij overmaat calcium of bij optimalisatie van neerslagvorming met instelling van pH tot ver beneden pH 7,5;
    - bij verdunde waters: coprecipitatie in plaats van behandelen deelstroom per deelstroom met oog op metaalherwinning;
    - filtraat van filterpers terugsturen naar waterzuivering of lozen mits passende opvolging van pH en zwevende stoffen;
  - zware metalen verregaand precipiteren met S-rijke additieven (4.17.3.3 zie TF 33) en hierbij aquatoxische reagentia zoals o.a. sulfide of thiocarbamaten vermijden<sup>34</sup> of deze op hun beurt verwijderen met bv. Fe-zouten.
  - chemische of elektrolytische oxidatie met andere stoffen dan hypochloriet, tenzij bij cyanideoxidatie (4.17.3.4 zie TF 67);
  - chemische of elektrolytische reductie (4.17.3.5 zie TF 68) en
    - hypochloriet reduceren met waterstofperoxide in plaats van met sulfiet;
    - bij de reductie van Cr(VI) met sulfiet of vergelijkbare stoffen, maatregelen nemen om de vrijstelling van SO<sub>2</sub>-gas te onderdrukken;
  - elektrolyse (4.17.3.6 zie TF 69) en afgescheiden metalen intern of extern hergebruiken;
  - elektroflotatie (4.17.3.7 zie TF 70);
  - selectieve ionenwisseling (4.17.3.8 zie TF 71);
  - stripping van opgeloste organische stoffen (4.17.3.9 zie TF 72);
  - adsorptie van opgeloste organische stoffen (4.17.3.10 zie TF 73);
  - biologische nazuivering van opgeloste organische stoffen (4.17.3.11);
  - precipitatie van anionen (4.17.3.12 zie TF 74).

<sup>33</sup> “Voldoende groot en voldoende tijd” is als volgt te begrijpen: het feit dat men opteert voor een continue reactor in plaats van een batchreactor mag geen argument zijn om hogere effluentconcentraties te verantwoorden dan met batch-reactoren haalbaar. Batch-reactoren zijn BBT, en wie met een continue reactor dezelfde resultaten haalt, past ook BBT toe. De aanbeveling in Bijl. 5.3.2 55° c om batchreactoren toe te passen is dus overbodig; de te behalen resultaten staan immers al in Vlareem.

<sup>34</sup> Eventueel toch aanvaardbaar bij lozing op RWZI

- indien de metaalconcentratie verder gereduceerd moet worden ook verregaande precipitatie van zware metalen met S-rijke additieven toe te passen (4.17.3.3).

### 5.2.18. Verwarmen en koelen van waterige baden

Bij verwarmen en koelen van waterige baden is het BBT om *waterverbruik en waterverontreiniging* te beperken door:

- koelwater opnieuw in te zetten als spoelwater (4.18.4) indien hergebruik geen aanleiding geeft tot een hoger spoelwaterverbruik en/of bepaalde spoelwaterbesparingen onmogelijk maakt.

Bij verwarmen en koelen van waterige baden is het BBT om het *energieverbruik* te beperken door:

- het gebruik te beperken van water onder overdruk om procesbaden op te warmen (4.18.1);
- warmteverliezen bij verwarmde baden te minimaliseren (4.18.2);
- koeling of verwarming van baden te vermijden (4.18.3 zie TF 45 en 46);
- bij mechanische koeling
  - koeling te vervangen door of om te vormen tot warmtepomp indien passende warmtevraag aanwezig is (4.18.5 zie TF 46) of
  - over te schakelen op hybride koeling, waarbij in de winter direct t.o.v. de lucht gekoeld wordt (4.18.6) indien technisch zinvol;
- over te schakelen op koudeopslag in de bodem (4.18.7 zie TF 45) indien grondwater aanwezig is in een voldoende doorlatende laag op een diepte van 50 m tot max. 150 m;
- gebruik te maken van warmte opgewekt met een WKK-eenheid (4.18.8 zie TF 75) enkel bij positief milieu-effect in de vorm van een primaire energiebesparing en alleen financieel haalbaar bij grootschalige toepassing;
- gebruik te maken van gasgestookte warmte-elementen bij decentrale verwarming van baden (4.18.9 zie TF 77) in functie van het toepassingsgebied;
- menging van procesbaden met perslucht te vervangen door mechanische techniek of door mengen met lucht op lage druk (4.18.10).

### 5.2.19. Drogen

Bij het drogen van de werkstukken of het substraat is het BBT om het *energieverbruik* te beperken door:

- zorgvuldig mechanisch voor te drogen (4.19.1);
- de droger goed op te volgen: good housekeeping (4.19.2);
- te drogen met stralingswarmte op lijnen met enkel stukken met eenvoudige geometrie (4.19.3);
- gebruik te maken van warmte opgewekt met WKK-eenheid (4.19.4 zie TF 75) in functie van het toepassingsgebied.

Tevens wordt door deze maatregelen de *emissie naar lucht* beperkt.

### 5.2.20. Beperken van de uitsleep

Het is BBT om de uitsleep te beperken door:

- algemene maatregelen, onafhankelijk van de uitvoeringsvorm (4.20.1);
- specifieke maatregelen bij dompelen (4.20.2);
- specifieke maatregelen bij dompelen met trommel (4.20.3);
- specifieke maatregelen bij sproeitunnel (4.20.4);
- specifieke maatregelen bij continue lijn (4.20.5).

Deze maatregelen hebben een positief effect op het *waterverbruik, het afvalwater, de afvalpreventie en het chemicaliënverbruik*.

## 5.3. Globale besluiten in verband met afvalwaterbeperking en -behandeling

### 5.3.1. Voorkomen en behandelen van afvalwater

Teneinde het afvalwater van oppervlaktebehandeling zoveel mogelijk te beperken en het resterende afvalwater zo efficiënt mogelijk te behandelen kunnen volgende prioriteiten gesteld worden:

1. door preventieve maatregelen en procestechnieken de vracht aan pollutanten en het debiet van het afvalwater zo ver mogelijk beperken;
2. de (geconcentreerde) afvalprocesbaden die dat toelaten, afvoeren voor toepassing als grondstof en/of intern of extern herwinnen;
3. indien nodig een deelstroombehandeling toepassen op het afvalprocesbad.

De uiteindelijke afvalwaterzuivering begint bijgevolg bij het gescheiden inzamelen en bufferen van bepaalde deelstromen die omwille van hun samenstelling (specifieke pollutanten die alleen in deze stromen aanwezig zijn) effectiever apart voorgezuiverd worden.

#### 5.3.1.1. Intern of extern herwinnen van metalen

Het apart behandelen van metaalrijke deelstromen met herwinnen van metalen heeft slechts zin bij grootschalige toepassingen en bij voldoende zuivere, geconcentreerde deelstromen. De metalen kunnen met verschillende technieken herwonnen worden:

- Neutralisatie en precipitatie (4.17.3.2, TF 65);
- Elektrolyse (4.17.3.6, TF 69) voor terugwinnen van Au, Ag, Pd, Cu, Cd, Ni, Sn en Zn; (90% herwonnen edelmetaal);
- Selectieve ionenwisseling (4.17.3.8, TF 71) voor herwinnen van edelmetalen (100% herwonnen).

Merk hierbij op dat bij kleine debieten of bij verdunde deelstromen het gezamenlijk behandelen met coprecipitatie aangewezen is, omdat daardoor doorgaans lagere eindconcentraties bereikt worden of waarbij dezelfde eindconcentraties bereikt worden bij een lagere pH, waardoor de extra zoutvracht ten gevolge van terugneutralisatie wegvalt.

#### 5.3.1.2. Herwinnen van spoelwater beladen met gevaarlijke stoffen

Het is mogelijk specifieke functionele proceschemicaliën te herwinnen uit spoelwaters en procesbaden zodat deze niet in de afvalwaterzuivering behandeld hoeven te worden. Dit is vooral van belang voor gevaarlijke stoffen die in deze sector gebruikt worden, zoals Cr(VI) en Cd.

Door het toepassen van een combinatie van technieken zoals cascade spoeling, ionenuitwisseling, membraantechnieken en indampen, kunnen deze componenten herwonnen worden. Het is volgens (BREF Surface Treatment of Metals, p.401) BBT om een gesloten circuit<sup>35</sup> te implementeren voor Cr (VI), Cd en PFOS.

Voor (spaar)spoelbaden na baden waarin de specifiek voor deze sector relevante gevaarlijke stoffen voorkomen (PFOS, Cr(VI), Cd, CN<sup>-</sup>) zijn, ook voor kleinschalige toepassingen, technieken voor herwinnen van spoelwater beschikbaar tegen een aanvaardbare kost:

- Voor Cr(VI) (al dan niet met PFOS als additief): elektrolyse op spaarspoelbad of ook (in combinatie met hergebruik, zie 4.11.4) membraanelektrolyse of ionenwisseling met terugvoer van spaarspoelbad naar procesbad
- Voor Cd: vnl. elektrolyse, verder ook de andere vermelde technieken;
- Voor CN<sup>-</sup>: vnl. elektrolyse op spaarspoelbad (met simultaan afbreken van CN<sup>-</sup> en neerslag van metaal) of (in combinatie met hergebruik, zie 4.11.4) terugvoeren van spaarspoelbad in combinatie met selectief uitkristalliseren van carbonaten.

### 5.3.1.3. Gescheiden deelstroombehandeling

In veel gevallen is het BBT om (buiten een eventueel volledig gescheiden deelstroombehandeling) een aantal afvalwatercircuits naast elkaar te gebruiken. Een dergelijke scheiding is in de praktijk nodig om

- afvalwaterstromen met prioritaire contaminanten apart (voor) te behandelen;
- contaminanten vooraf om te zetten in verbindingen die gemakkelijker te verwijderen zijn in een klassieke waterzuiveringsinstallatie;
- om metalen uit hoog geconcentreerde afvalwaterstromen te herwinnen (intern of extern);
- bepaalde deelstromen apart te laten afvoeren als afvalstof of voor externe verwerking;
- het waste-to-waste principe toe te passen (b.v. gebruik van alkalisch water om zuur water gedeeltelijk te neutraliseren);
- piekconcentraties uit te middelen.

Enkele voorbeelden hiervan zijn:

- een deelstroombehandeling toepassen op afvalwaters die stoffen als Cd, Cr(VI), PFOS-genererende stoffen, CN<sup>-</sup> of EDTA/NTA bevatten;
- afvalwater dat orthofosfiet (H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) of hypofosfiet (H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) bevat, vooraf chemisch omzetten in orthofosfaat (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) dat in de afvalwaterzuivering makkelijk verwijderd kan worden (4.12.7 en TF 67 en 74);
- afvalwater met hoge nitrietconcentratie b.v. spoelwater bruneren, apart voorbehandelen;
- apart houden van sterk zure en sterk alkalische waters om de sturing van de waterzuivering niet te verstoren resp. het chemicaliënverbruik te beperken;
- apart houden in functie van een specifieke techniek om het spoelwater geschikt te maken voor hergebruik (kringloopsluiting);
- de voorbehandeling van thermisch verzinken uitvoeren zonder lozing van afvalwater (4.15.18), indien dit niet kan, wordt het zinkrijke afvalwater (quenchbad) en het zure afvalwater (spoelen na beitsen) afzonderlijk in aparte deelstromen behandeld.

Het is BBT om de volgende deelstromen met probleemparameters te identificeren, te scheiden en apart te behandelen. Op die manier wordt de menging vermeden van waters die omwille van

<sup>35</sup> Een gesloten circuit wil niet zeggen dat er een nullozing is. Er kunnen kleine lozingingen zijn van behandelingenprocessen van het procesbad en van proceswater kringlopen (vb. ionenuitwisseling). Het is soms niet mogelijk de kringloop te sluiten gedurende onderhoudsbeurten.



de risico's voor veiligheid en gezondheid of omwille van de noodzaak tot een aparte deelstroom-behandeling apart moeten gehouden worden.

- **chrom(VI)**houdende stromen;
- **EDTA**-houdende stromen i.f.v. deelstroombehandeling.
- **cyanide**houdende stromen, deze moeten verder behandeld worden met chemische oxidatie (TF 67) eventueel voorafgegaan door elektrolyse (TF 69);
- apart houden van zure stromen en cyanidehoudende stromen (risico op vorming van HCN-gas-blauwzuurgas);

In tabel 5.13 worden de zuiveringstechnieken voor de specifieke deelstromen aangegeven samen met de haalbare concentraties.

**Tabel 5.13:** *Zuiveringstechnieken voor deelstromen met specifieke polluenten en hun haalbare concentratie (BREF Surface Treatment of Metals, 2006)*

deelstroom	zuiveringstechniek	haalbare concentratie (zie ook Tabel 4.4). indien van toepassing
olie en vetten (section 4.16.3 in BREF)	standtijdverlenging van ontvettingsbaden of olieafscheiding op deelstromen	koolwaterstoffen < 5 mg/l zijn haalbaar
cyanide (section 4.16.4 in BREF)	chemische oxidatie elektrolyse	< 0,2 mg/l
nitriet (section 4.16.5 in BREF)	chemische oxidatie of reductie of biologische afbraak in een eigen nageschakelde biologische WZI of in RWZI	
chromaat Cr(VI) (section 4.16.6 in BREF)	zie tabel 4.4	< 0.2 mg/l of in gesloten kringloop voor elektrolytisch chromeren (hard chrom en decoratief chrom) (zie BREF 4.7.11.6)
sterke complexeermiddelen (EDTA, NTA en CN-) (section 4.16.8)	elektrolyse of chemische oxidatie met H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV of met ozon	cyanide, EDTA, NTA. ontbinden waardoor de metaalneerslagvorming niet meer gestoord wordt. De reactieproducten zijn vlot biodegradeerbaar.
cadmium		gesloten kringloop is BBT

BREF p. 403.

### 5.3.2. Waterbesparende BBT en concentratieverhoging van polluenten in het afvalwater

Omdat door het toepassen van waterbesparende technieken de concentraties aan polluenten in de resulterende afvalwaterstroom sterk kunnen oplopen, is het aangewezen om deze invloed concreter te bepalen. Het doel is om de omstandigheden te typeren waarbij de met BBT haalbare concentraties beïnvloed worden door het toepassen van waterbesparende technieken.

Het toepassen van een waterbesparende maatregel kan een concentratieverhogend effect hebben op het effluent van een proces. Dit effect op het ongezuiverde effluent kan variëren van zeer sterk negatief tot positief. Indien het afvalwaterdebiet door de maatregel afneemt met een

factor a, dan wordt het effect van deze maatregel op de concentratie van het effluent in één van de volgende vijf mogelijke categorieën ingedeeld:

- ofwel neemt de concentratie in het effluent met meer dan factor a toe, dan heeft de maatregel een *zeer sterk negatief effect* op de concentratie van het effluent en de geloosde vuilvracht neemt toe, deze situatie doet zich in de praktijk niet voor;
- ofwel neemt de concentratie ongeveer met een factor a toe, dan heeft de maatregel een *sterk negatief effect* op de concentratie van het effluent en de geloosde vuilvracht blijft constant;
- ofwel neemt de concentratie toe, maar met een factor kleiner dan a, dan heeft de maatregel een *matig negatief effect* op de concentratie van het effluent en de geloosde vuilvracht neemt af, maar minder sterk dan het debiet;
- ofwel blijft de concentratie ongeveer gelijk, dan heeft de maatregel *geen effect* op de concentratie van het effluent, de vuilvracht en het debiet worden dan met ongeveer hetzelfde percentage verminderd;
- ofwel daalt de concentratie van het effluent door het toepassen van de techniek, dan heeft de maatregel een *positief effect* op de concentratie, in dat geval is de daling van de vuilvracht groter dan de debietsvermindering.

De waterzuivering kan de impact van de waterbesparende techniek op de concentratie nog wijzigen. Er wordt een onderscheid gemaakt tussen 2 soorten stoffen die in het afvalwater aanwezig kunnen zijn en zich verschillend gedragen in de waterzuivering. Indien een pollutant door de waterzuiveringstechniek (gedeeltelijk) verwijderd wordt, wordt het concentratieverhogend effect van de waterbesparing teruggedrongen. Indien de pollutant door de waterzuiveringstechniek echter niet verwijderd wordt, blijft het concentratieverhogend effect even sterk als voor de waterzuivering. Concreet kan een onderscheid gemaakt worden tussen “A”-type stoffen en “B”-type stoffen:

- **“A”-type stoffen** zijn oplosbare componenten die niet door een klassieke waterzuivering op basis van neutralisatie en neerslagvorming uit het afvalwater verwijderd worden, al dan niet met bijpassende voorbehandelingstechnieken. Voorbeelden hiervan zijn anionen zoals chloride, nitraat, ammonium, BZV/CZV, fosfonaten, sterke fluoridecomplexen en boor. Indien door toepassen van waterbesparende maatregelen een sterke concentratieverhoging optreedt aan deze stoffen, dan is er ook een sterke verhoging van de concentratie in het gezuiverde effluent. De vracht aan deze stoffen blijft dan dezelfde en bij een debietsafname met factor a zal de concentratie bijgevolg toenemen met een factor a, dit is dus een sterke toename. Voor sommige stoffen kan een bijkomende zuiveringsstap na de klassieke zuivering op basis van neutralisatie en precipitatie de concentratie verder reduceren. Zo verlaagt een biologische zuivering de BZV/CZV. Voor andere stoffen zoals anionen (vb. chloride, fluoride, nitraat en boor) is een bijkomende zuivering niet mogelijk of is deze niet BBT wegens teveel cross-media effecten.
- **“B”-type stoffen** zijn bezinkbare, precipiteerbare componenten die wel door een klassieke waterzuivering verwijderd worden, of stoffen die met een passende voorbehandeling hiernaar worden omgezet, bv. metalen ( $Me^{2+}$  en  $Me^{3+36}$ ), orthofosfaat, vrij fluoride, rest(organo)sulfide, ook olie en vet en dergelijke. Deze worden door neutralisatie en precipitatie verwijderd tot een bepaalde evenwichtsconcentratie, waardoor de totale vracht daalt. Indien er sprake is van een sterke concentratieverhoging in het ongezuiverde effluent, neemt de eindconcentratie na zuivering uiteindelijk toe omdat de evenwichtsconcentratie bij hogere zoutconcentraties verschuift naar hogere waarden. Hierdoor neemt de oplosbaarheid

<sup>36</sup> Soms moeten metalen in een voorbehandeling gereduceerd worden, bv. Cr(VI), Mn(VII), .... Metaloïden zoals As, Sb en Se worden in deze sector niet gebruikt.

van metalen toe, maar die concentratietoename is kleiner dan de factor a. Dit betekent bijgevolg een matige toename van de concentratie. Er kunnen nog bijkomende waterzuiveringstechnieken aangewend worden om dit type stoffen verder te reduceren (zoals 4.17.3.3 verregaande precipitatie van zware metalen met S-rijke additieven of 4.17.3.8. selectieve ionenwisseling). Bij precipitatietechnieken kan de evenwichtconcentratie opnieuw beïnvloed worden door de verhoogde anionenconcentratie en bijgevolg hogere eindconcentraties opleveren.

Om de concentratieverhogende effecten van waterbesparende BBT concreet in te schatten worden in tabel 5.14 alle BBT opgelijst die aanleiding geven tot een gereduceerd watergebruik. In de tabel wordt aangegeven of de technieken al dan niet een (sterk) concentratie verhogend effect hebben op het gegenereerde afvalwater na een klassieke waterzuivering, dus na neutralisatie en precipitatie (4.17.3.2, TF 65). Indien voor bepaalde componenten in de afvalwaterstroom een aparte deelstroombehandeling of een afzonderlijke voorbehandeling vereist is, zoals in voorgaande paragrafen (zie 5.2) aangegeven, wordt verondersteld dat dit ook zo uitgevoerd werd. Met een bijkomende nabehandeling om de resterende concentratie verder te verlagen werd geen rekening gehouden. Globaal genomen kunnen vooral tijdens het spoelen waterbesparende maatregelen toegepast worden die de concentratie sterk verhogen.

**Tabel 5.14:** BBT met een waterbesparend effect en hun impact op de concentratie van het effluent van de klassieke waterzuivering (incl. eventuele deelstroombehandeling en/of voorbehandeling van het afvalwater),

*A = stoffen die niet verwijderd worden in waterzuivering,*

*B = stoffen die wel verwijderd worden in waterzuivering*

Maatregel	impact op de concentratie van effluent van waterzuivering			
	sterk negatief	matig negatief	geen	positief
<b>4.1 Algemeen</b>				
4.4.4 baden regelmatig opvolgen (TF 1)			x	
4.4.5 standtijd van baden verhogen door regelmatig of continu slib te verwijderen			x	
4.4.8 "Clean shop floor"-principe			x	
<b>4.2 Reinigen in waterig milieu</b>				
4.2.2 standtijdverlenging (TF 3 tem 7)				x
4.2.3 twee-traps reinigen				x
4.2.8 overschakelen naar reinigen in organisch milieu (met solventen) (TF 12)				x
4.2.9 overschakelen op droge methode (stralen, droog ijs, laserreinigen, ...) (TF 13).				x
<b>4.3 Mechanisch-chemisch reinigen</b>				
4.3.1 droog uitvoeren van trommelslijpen				x
4.3.3.1 behandelen van trommelslijpvlloeistof voor hergebruik			x	
<b>4.5 Beitsen</b>				
4.5.2 toevoegen van beitsremmers				x
<b>4.6 Speciale voorbehandelingstechnieken</b>				
4.6.2 standtijdverhoging en herwinnen van uitsleep bij etsen op kunststof			x	

Maatregel	impact op de concentratie van effluent van waterzuivering			
	sterk negatief	matig negatief	geen	positief
4.6.4 etsen op kunststof vervangen door watervrije voorbehandeling				x
<b>4.9 Thermische bewerkingen</b>				
4.9.5 opwarmen en quenchen in 2 gescheiden zones bij vacuümharderen en quenchen			x	
4.9.8.1 randharderen uitvoeren met laser			x	
4.9.8.2 randharderen uitvoeren met inductie en afschrikken in gesloten koelcircuit			x	
4.9.9 nullozing bij zoutbaden door kringloopsluiting en hergebruik				x
4.9.15 geavanceerde sturing bij nitreren, carburizeren e.d. (TF 35)			x	
<b>4.10 Etsen</b>				
4.10.1 regenereren /opconcentreren etsoplossing (TF 17, 19, 20, 21, 22, 24)			x	
<b>4.11 Galvano behandeling</b>				
4.11.3 standtijdverlenging door good housekeeping			x	
4.11.9 badcontrole bij oplosende anode (TF 42)			x	
<b>4.12 Stroomloze chemische metaalafzetting</b>				
4.12.3 kringloopprocessen invoeren (TF 43)			x	
4.12.8 het HNO <sub>3</sub> -stripbad regenereren (TF 16, 18, 19, 20)			x	
<b>4.13 Anodiseren</b>				
standtijdverhoging van Al-beitsbad door:			x	
– 4.13.1 kristallisatie (TF 17)			x	
– 4.13.2 toevoegen van additief			x	
4.13.3 standtijdverhoging van anodiseerbad door zuurretardatie (TF 16)			x	
4.13.10 direct hergebruik van spoelwater na warm sealen			x	
4.13.11 hergebruik van beitsbad als reagens in waterzuivering			x	
4.13.12 waterbesparing bij koeling van anodiseerbad			x	
<b>4.14 Conversielagen</b>				
4.14.1 good housekeeping, beperken oversleep, afregeling van sproeiers			x	
4.14.1 standtijdverhoging door afscheiden van oliën en vetten bij ijzerfosfatatie			x	
4.14.4 standtijdverlenging bij zinkfosfateren			x	
4.14.5 hergebruik van spoelwater en uitsleep bij zinkfosfateren – indien concentraat in de waterzuivering behandeld wordt – indien concentraat herwonnen wordt	A	B	x	
4.14.6 herwinnen van uitsleep en standtijdverhoging bij chromateren met Cr(VI)			x	
4.14.7 bij bruneren de dampen afzuigen, behandelen in scrubber en condensaat terugvoeren			x	
4.14.7 afvalwatervrije uitvoering van bruneerproces				x
<b>4.15 Thermisch verzinken</b>				
4.15.2 behoefte aan ontvetten trachten te verlagen				x
4.15.5 standtijd van ontvettingsbad verlengen			x	

Maatregel	impact op de concentratie van effluent van waterzuivering			
	sterk negatief	matig negatief	geen	positief
4.15.6 ontzinken en beitsen in gescheiden beitsbaden uitvoeren			x	
4.15.7 beitsremmer gebruiken				x
4.15.13 spoelwater na beitsen hergebruiken	A	B		
4.15.15 bij onderhoud van fluxbad, de fluxvloeistof opvangen en terug inzetten			x	
4.15.18 afvalwater van voorbehandeling minimaliseren			x	
4.15.28 direct hergebruik van water en warmte van quenchbad in fluxbad			x	
4.15.29 waterverbruik van quenchbaden beperken			x	

<b>4.16 Spoelen</b>				
4.16.1 procesbaden gebruiken waarna geen spoelstap nodig is			x	
4.16.2, 4.16.12 uitsleep minimaliseren (zie ook 4.20)			x	
4.16.3 gebruik maken van compatibele badenreeksen	A	B		
4.16.4 en 4.16.12 spoelwaterverbruik minimaliseren door good housekeeping (TF 57) en combinatie van technieken voor herwinnen van spoelwater en uitsleep	A	B		
4.16.6 uitsleep herwinnen met opconcentrerings- of scheidingstechniek (elektrodialyse TF 63, indamping TF 54 <sup>1</sup> .)			x	
4.16.7 nevelspoelen / sproeispoelen – boven bad (100% hergebruik) – in aparte spoelstap	A	B	x	
4.16.8 spaarspoelen (TF 58) (70-90% herwinnen van uitsleep)			x	
4.16.9 cascadespoelen (TF 59) (geen herwinnen van uitsleep)	A	B		
4.16.10 eco-rinse (TF 60) (50% herwinnen van uitsleep)			x	
4.16.11 gebruikt spoelwater direct opnieuw inzetten (TF 61) (5% herwinnen van uitsleep)	A	B		
4.16.13 spoelwater herwinnen (TF 64) – indien concentraat naar waterzuivering gaat (ionenwisseling TF 55, RO TF 56) – indien concentraat herwonnen wordt (electrodialyse TF 63, RO TF 56, indamping TF 54, SLM TF 64)	A	B	x	

<b>4.17 Afvalwaterzuivering</b>				
4.17.1 nood voor afvalwaterzuivering voorkomen door kringloopsluiting en dergelijke			x	

<b>4.18 Verwarmen en koelen van baden</b>				
4.18.4 koelwater opnieuw inzetten als spoelwater			x	
4.18.7 overschakelen op koude opslag in bodem (TF 45)			x	

<b>4.20 Beperken van uitsleep</b>				
4.20.1 algemene maatregelen			x	
4.20.2 tot 4.20.5 specifieke maatregelen			x	

1. uitzonderlijk kan ook met ionenwisseling (TF 55) of omgekeerde osmose (TF 56) de uitsleep herwonnen worden, maar dit vereist maatwerk en is slechts zelden toepasbaar.

### Besluit:

Uit tabel 5.14 kan besloten worden dat slechts bij het toepassen van de 8 van de 59 waterbesparende technieken een sterke concentratieverhoging verwacht wordt voor A-stoffen en een matige concentratieverhoging voor B-stoffen in het effluent van een klassieke waterzuivering.

Na een bijkomende nazuivering kan de concentratie aan B-stoffen en sommige A-stoffen verder teruggedrongen worden, zodat een slechts een beperkte concentratieverhoging optreedt aan deze stoffen ten gevolge van het toepassen de waterbesparende techniek.

In de volgende situaties kunnen de minima van de met BBT haalbare concentratie-intervallen uit Tabel 4.4 niet gehaald worden.

- Bij conversielagen:
  - hergebruik van spoelwater en uitsleep bij het zinkfosfateren, indien het concentraat in de waterzuivering behandeld wordt (4.14.5).
- Bij thermisch verzinken:
  - spoelwater na het beitsen hergebruiken (4.15.13);
- Bij spoelen:
  - Gebruik van compatibele badenreeksen (4.16.3);
  - Spoelwaterverbruik minimaliseren door good housekeeping via een regelkring (4.16.4 zie TF 57) of door combinatie van verschillende basistechnieken (4.16.12). Voor bedrijven die een vergaande minimalisatie uitvoeren, is het doorgaans aangewezen om te streven naar een niveau waarbij het niet meer zinvol is om de afvalwaters van de afdeling oppervlaktebehandeling zelf te zuiveren, maar waarbij deze in plaats daarvan extern kunnen behandeld worden<sup>37</sup>. Dit niveau varieert van bedrijf tot bedrijf; het wordt typisch bereikt bij 1 tot 2 m<sup>3</sup>/d afvalwater<sup>38</sup>. Bij een debiet van die orde is externe zuivering doorgaans goedkoper dan zelf zuiveren. Nevelsproeien of sproeispoelen wanneer het om een aparte spoelstap gaat (4.16.7);
  - Cascadespoelen (4.16.9 zie TF 59), waarbij de uitsleep volledig naar afvalwaterzuivering gaat;
  - Gebruikt spoelwater direct opnieuw inzetten in een andere spoelstap (4.16.11 zie TF 61), hierbij wordt slechts 5% van de uitsleep herwonnen en de rest gaat naar de waterzuivering;
  - Spoelwater herwinnen (4.16.13 zie TF 62), maar concentraat in waterzuivering behandelen. (ionenwisseling TF 55, RO TF 56)

De geloosde vuilvracht blijft in de praktijk echter gelijk (A-type stoffen) of neemt af (B-type stoffen) als gevolg van een betere efficiëntie in de waterzuivering. Het is BBT om de concentratie van de B-type stoffen en sommige A-type stoffen verder te verlagen door middel van een bijkomende nabehandeling van het afvalwater, doch voor anionen zoals chloride, fluoride, nitraat en boor is verdere zuivering geen BBT.

Anderzijds blijkt uit de evaluatie dat veel spoeltechnieken dit concentratieverhogend effect niet vertonen:

- nevelsproeien of sproeispoelen boven het bad (4.16.7);
- spaarspoelen, waarmee 70-90% van de uitsleep herwonnen wordt (4.16.11);
- eco-rinse, waarmee 50% van de uitsleep herwonnen wordt (4.16.10);
- spoelwater en concentraat herwinnen (4.16.13).

<sup>37</sup> Er is dus geen sprake van nullozing van bedrijfsafvalwater. Denk aan afvalwaters van de b.v. stoomketel, koeltorensput, aanmaak van proceswater uit grondwater of aanmaak van deminwater met RO, ...

<sup>38</sup> Dit is heel relevant voor twee groepen bedrijven nl.:

- KMO's die het debiet van ~10 à 15 m<sup>3</sup>/d kunnen verminderen naar 1 à 2 m<sup>3</sup>/d en
- grote bedrijven die in één of enkele afdelingen dit toepassen maar waarbij de andere afvalwaters (die dan te maken hebben met andere activiteiten en waarbij evt. geen afvalwaterzuivering nodig is) behouden blijven, bv. bij de meerderheid van de thermische stukverzinkers. grote jongens zoals Bekaert (Moen, Waregem), Remi Claeys (Lichtervelde), (lozing = koeltorensput, stoomketelsput, ... // afvalwater oppervlaktebehandeling wordt afgevoerd).

Er zijn ook andere waterbesparende BBT die geen concentratieverhoging veroorzaken, o.a.:

- procesbaden gebruiken waarna geen spoelstap nodig is (4.16.1);
- uitsleep minimaliseren (4.16.2);
- uitsleep herwinnen of de geconcentreerde stroom als afval afvoeren (4.16.6);
- standtijdverlenging en twee-traps reiniging bij reinigen in waterig milieu (4.2.2);
- droog uitvoeren van trommelslijpen (4.3.1)
- ... (zie verder in tabel 5.14).

In specifieke lokale omstandigheden is een verregaande waterbesparing niet aangewezen door te hoge concentraties aan bepaalde A-stoffen die moeilijk te behandelen<sup>39</sup> zijn:

- boor
- fluoride<sup>40</sup> (10-20 mg/l, BREF Surface Treatment of Metals, 2006))
- sulfaat
- chloride.

De cross-media effecten om deze verbindingen te verwijderen, met name het energieverbruik en het gebruik van chemicaliën, overtreffen de voordelen van de verregaande waterbesparing (zie ook BREF Surface Treatment Metals, 2006, p. 399).

Het is bijgevolg niet conform BBT om waterbesparingstechnieken zo ver te drijven dat te hoge concentraties aan deze polluenten in het afvalwater ontstaan en de lokale kwaliteitsdoelstellingen van het ontvangende oppervlaktewater overschreden worden.

<sup>39</sup> Indien bij de neutralisatie en precipitatie kalkmelk,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ingezet wordt, kunnen ook anionen neergeslagen worden (TF 65 en TF 74). Sulfaat, vrij fluoride (niet de fluoridecomplexen) en welbepaalde vormen van boor in oplossing kunnen behandeld worden.

Boraat ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ /  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ) kan uit geconcentreerde deelstromen ( $\text{B} > 1 \text{ g/l}$ ) gedeeltelijk neergeslagen worden, concentraties van 250 – 500 mg B/l zijn hiermee haalbaar. Veel vormen van boor (bv. fluoboraat en zijn hydrolyseproducten) zijn niet door neerslagvorming te verwijderen.

Fluoride: verwijdering van fluoridecomplexen is onvolledig, terwijl deze complexen steeds meer ingezet worden in milieuvriendelijke alternatieven bij conversielagen..

Sulfaat: in zoutvrij water is de oplosbaarheid van calciumsulfaat 1450 mg/l, doch in zoutrijk water lost gips veel beter op en is het sulfaatgehalte bij evenwicht 2 à 3 maal hoger. Doch hierdoor verhoogt het chemicaliënverbruik en neemt het zoutgehalte in het afvalwater toe.

<sup>40</sup> selectieve ionenuitwisseling zou toegepast kunnen worden, maar gebeurt momenteel niet in de oppervlaktebehandeling (zie TF 71).





**Hoofdstuk 6****AANBEVELINGEN OP BASIS VAN DE BESTE  
BESCHIKBARE TECHNIEKEN****6.1. Inleiding**

De beste beschikbare technieken vormen een belangrijke basis voor het opstellen en concretiseren van de milieuregelgeving en de ecologiepremie.

De vertaling van de BBT naar milieuregelgeving kan gebeuren via twee sporen. Vooreerst kunnen de BBT-conclusies in paragraaf 5.2. als uitgangspunt gebruikt worden door vergunningverleners bij het vastleggen van bijzondere vergunningsvoorwaarden. Daarnaast kan de wetgever, indien dit nuttig/nodig mocht blijken, op basis van de geselecteerde BBT een aanpassing van de sectorale vergunningsvoorwaarden (cfr. Vlarem II) doorvoeren. In paragraaf 6.2. van dit hoofdstuk worden de bestaande sectorale vergunningsvoorwaarden voor de oppervlaktebehandeling van metalen getoetst aan de BBT, en worden suggesties gegeven voor mogelijke aanpassingen van de milieuregelgeving. Daarbij worden een aantal aandachtspunten geformuleerd naar de verschillende milieucompartimenten toe.

De studie heeft als doelstelling om BBT op sectorniveau te bepalen. De aanbevelingen die in dit hoofdstuk gesuggereerd worden, hebben bijgevolg eveneens betrekking op het sectorniveau.

Voor de afleiding van BBT op bedrijfsniveau verwijzen we naar de methode op de BBT-EMIS website ([http://www.emis.vito.be/EMIS/Media/richtlijn\\_bepalen\\_bbt.pdf](http://www.emis.vito.be/EMIS/Media/richtlijn_bepalen_bbt.pdf)). De IPPC richtlijn (overweging nr. 17) maakt hierbij de overweging dat “de emissiegrenswaarden, parameters of gelijkwaardige technische maatregelen gebaseerd moeten worden op de beste beschikbare technieken, zonder het gebruik van een bepaalde techniek of technologie voor te schrijven en met inachtneming van de technische kenmerken en de geografische ligging van de betrokken installatie, alsmede de plaatselijke milieu-omstandigheden.”

In paragraaf 6.3. worden suggesties gemaakt om een aantal technieken in aanmerking te nemen voor ecologiepremie.

Tenslotte worden in paragraaf 6.4. beloftevolle technieken naar voor geschoven die nog verder ontwikkeld moeten worden om in een later stadium mogelijk in aanmerking te komen als BBT.

**6.2. Aanbevelingen voor de milieuregelgeving**

In deze paragraaf worden de bestaande sectorale vergunningsvoorwaarden (cf. Vlarem II) getoetst aan BBT. Deze evaluatie kan, indien dit nuttig/nodig mocht blijken, door de wetgever als basis gebruikt worden om aanpassingen aan de regelgeving door te voeren.

**6.2.1. BBT in verband met watergebruik en afvalwaterlozing****a. Conclusies van BBT-studie voor metaalbewerkende nijverheid**

In de BBT-studie voor de metaalbewerkende nijverheid werd besloten om de sectorale lozingsvoorwaarden uit bijlage 5.3.2. 55° van Vlarem II niet te herwerken, maar deze toetsing uit te

voeren in de voorliggende BBT studie voor de oppervlaktebehandeling. In de BBT-studie voor de metaalbewerkende nijverheid wordt gesteld dat de lozingsnormen opgelegd voor oppervlaktebehandeling haalbaar worden geacht voor de gehele metaalbewerkende sector, omdat de technieken die in de BBT-studie voor de metaalbewerking worden beschreven, relatief weinig en minder belast afvalwater produceren in verhouding tot de galvano- en beitsprocessen. Daarom werd voorgesteld om het toepassingsgebied van de lozingsnormen voor inrichtingen bedoeld in subrubrieken 29.5.5 en 29.5.7 uit te breiden tot de volledige subsector metaal of voorwerpen uit metaal, dit wil zeggen naar subrubriek 29.5.

Bijgevolg gelden de hierna geformuleerde voorstellen niet enkel voor de bedrijven uit de sector oppervlaktebehandeling van metalen, maar voor de volledige subsector metaal of voorwerpen uit metaal, dit is subrubriek 29.5 en de sector van de bedekkingsmiddelen, dit is rubriek 4.

#### ***b. Huidige sectorale voorwaarden met betrekking tot water***

De bedrijven uit deze sector moeten voldoen aan de algemene en sectorale lozingsnormen voor bepaalde inrichtingen bedoeld in rubriek 4 en subrubrieken 29.5 van de indelingslijst, inclusief eventuele opgelegde bijzondere voorwaarden. De sectorale lozingsnormen zijn opgelijst in Vlarem II onder bijlage 5.3.2 55° “Werktuigbouw, koudbewerking en oppervlaktebehandeling van metalen” (zie 2.4.3.2 in hoofdstuk 2). Daarnaast gelden voor inrichtingen bedoeld in de subrubrieken 29.5.5 (installaties voor oppervlaktebehandeling van metalen door middel van een elektrolytisch of chemisch procédé) en 29.5.7 (ontvetten van metalen of voorwerpen van metaal) nog bijkomende, strengere sectorale voorwaarden.

Voor de oppervlaktebehandeling van kunststoffen met een elektrolytisch of chemisch procédé, die behoren tot subrubriek 23.4, zijn geen sectorale lozingsnormen opgenomen in Vlarem II.

#### ***c. BBT met betrekking tot water***

Bij de oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen is het BBT om pollutanten in de afvalwaterstroom:

- te voorkomen (bv. door substitutie, kringloopsluiting);
- te beperken (bv. door badcontrole);
- te hergebruiken, herwinnen (bv. uitsleep herwinnen en inzetten in procesbad, extern hergebruik);
- op een gepaste manier te behandelen.

Daarnaast is het ook BBT om het watergebruik zoveel mogelijk te beperken door:

- de standtijd van de baden te verhogen;
- baden, spoelwaters en uitsleep te behandelen voor hergebruik;
- via kringloopsluiting en hergebruik te komen tot nullozing;
- kringloopprocessen toe te passen;
- mechanische koeling in plaats van doorstroomkoeling te gebruiken;
- zuinige spoelprocessen toe te passen;
- uitsleep te minimaliseren;
- spoelwaterdebiet te beperken;
- enz ...

Voor de concrete BBT die toegepast kunnen worden bij de verschillende processen wordt verwezen naar het overzicht en de besluiten per processtap (zie 5.2.).

#### ***d. Toetsing van de huidige voorwaarden aan de BBT***

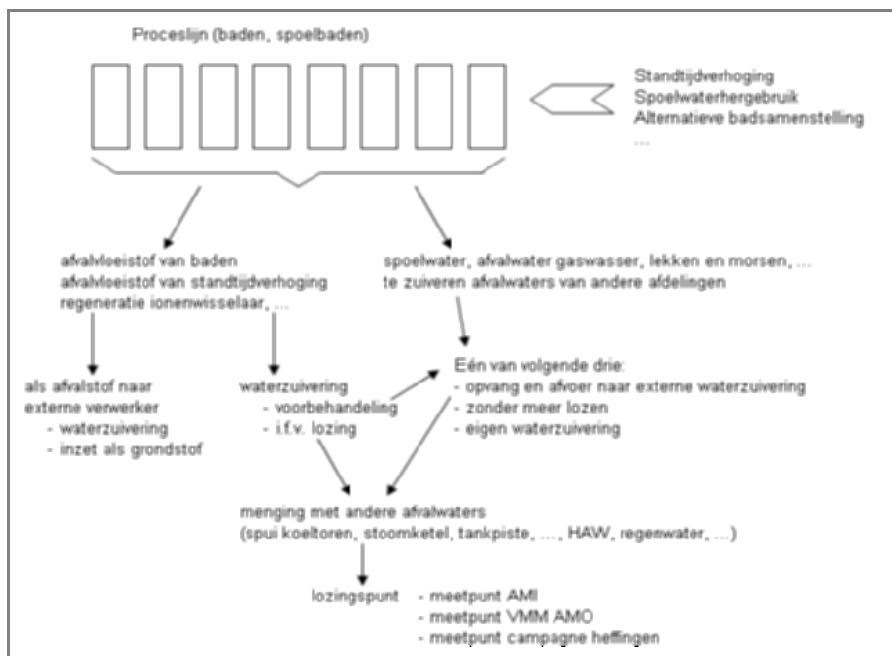
##### *– BBT-gerelateerde emissiewaarden (BREF) en sectorale lozingsnormen*

Tabel 4.4. in hoofdstuk 4 geeft de BBT gerelateerde emissiewaarden (BREF Surface Treatment of metals and plastics, 2005) aan. Hierbij is het nodig volgende opmerkingen te maken:

- de BBT-gerelateerde emissiewaarden zijn voorbeelden die haalbaar zijn voor specifieke installaties;
- de waarden zijn een indicatie en mogelijk haalbaar bij toepassing van een combinatie van BBT (niet noodzakelijk haalbaar bij toepassing van individuele BBT);
- een lage BBT-gerelateerde emissiewaarde is mogelijk voor een specifieke parameter door toepassing van BBT; optimalisatie voor een bepaalde parameter heeft mogelijk negatieve invloeden op andere parameters, met andere woorden: de laagste BBT-gerelateerde emissiewaarden zijn niet noodzakelijk haalbaar voor meerdere (alle) parameters terzelfdertijd;
- bij het toepassen van één van de verregaande waterbesparingstechnieken (4.14.5, 4.15.13, 4.16.3, 4.16.4, 4.16.7, 4.16.9, 4.16.11, 4.16.12, 4.16.13), kan het geloosde effluentdebiet zeer sterk afnemen. Daarbij treedt een concentratieverhoging op en is het mogelijk dat de metaalconcentraties matig toenemen en de anionenconcentraties sterk oplopen en de met BBT haalbare concentraties zich hoger in de respectievelijke intervallen bevinden.

In tabel 6.1 wordt de huidige Vlaamse milieuregelgeving, met name de sectorale lozingsnormen voor inrichtingen bedoeld in rubriek 4 en subrubrieken 29.5 van de indelingslijst (punt 55° van bijlage 5.3.2. bij Vlarem II) getoetst aan de BBT gerelateerde emissiewaarden.

De BBT-gerelateerde emissiewaarden gelden voor daggemiddelden, niet vóór analyse gefilterd en genomen na de behandeling, maar vóór enige vorm van verdunning, bijvoorbeeld door koelwater, ander proceswater of ontvangend water. Merk op dat de lozingswaarden in het meetpunt bij bedrijven beïnvloed kunnen worden door menging van verschillende afvalwaters (zie figuur 6.1). Volgens de algemene voorwaarden van Vlarem mag het afvalwater niet verdund worden of moeten de emissiegrenswaarden worden gedeeld door de verdunningsfactor (zie artikel 4.2.3.1. 3° a) van Vlarem II in Afdeling 4.2.3).



*Figuur 6.1: Voorstelling van het ontstaan en de verwerking van afvalwaters*

Tabel 6.1: Toetsing van de Vlaamse milieuregelgeving aan de BBT (concentraties in mg/l)

parameter	BBT (BREF)**	sectorale normen in Vlaream		sectorale norm tov BBT-interval	
		riool	oppervlaktewater	norm < BBT	norm > BBT
Ag	0,1-0,5		0,1		x (riool)
Al	1-10*		10 bij anodisering 2 geen anodisering		
Cd	0,1-0,2	0,6 tot Cd 0,12 maandgemiddelde	0,6 tot Cd 0,12 maandgemiddelde		x
Cr	0,1-2 0,1-0,2	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,2 totaal 5 totaal 2 opgelost 0,5 Cr(VI)	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,2 totaal 5 totaal 2 opgelost 0,5 Cr(VI)	bovengrens	x
Cu	0,2-2	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,5 totaal 0,1 totaal Cr(VI) 2 totaal, mits kleine metaalvracht	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,5 totaal 0,1 totaal Cr(VI) 2 totaal, mits kleine metaalvracht	x Cr ondergrens Cr(VI)	
Fe	0,1-5*	1,5 opgelost 4 totaal	4 totaal		x
Ni	0,2-2	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,5 totaal 2 totaal, mits kleine metaalvracht	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,5 totaal 2 totaal, mits kleine metaalvracht	x	
Pb	0,05-0,5	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,5 totaal 2 totaal, mits kleine metaalvracht	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,5 totaal 2 totaal, mits kleine metaalvracht	x	
Sn	0,2-2	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,5 totaal	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,5 totaal	bovengrens	
			2 opgelost 2 totaal	bovengrens	

parameter	BBT (BREF) **	sectorale normen in Vlare		sectorale norm tov BBT-interval	
		riool	oppervlaktewater	norm < BBT	norm binnen BBT
Zn	0,2-2	7 totaal	3 opgelost 7 totaal		x
		bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,5 totaal 2 totaal, mits kleine metaalvracht	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,5 totaal 2 totaal, mits kleine metaalvracht		x
CN	0,01-0,2 vrij CN***1 0,5-2 totaal CN <sup>2</sup>	1 chloor oxideerbaar CN***	1 chloor oxideerbaar CN***		x
		bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,2 chloor oxideerbaar CN	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,2 chloor oxideerbaar CN	bovengrens	
F	10-20*		15 met HF beitsen 10 zonder HF beitsen	x ondergrens	
vrije Cl	(niet verwijderen)		0,5	x	
sulfaat	(niet verwijderen)	2000	2000	x	
P (fosfaat)	0,5-10*	-	2 totaal		x
B (boraat)	(niet verwijderen)	-			
BCV	ca. 25		25		x
CZV	ca 125*		300		x
koolwaterstoffen	1-5*	verbod op lozen van emulsies	verbod op lozen van emulsies olie en vetn.v.w.b. 10 CCl <sub>4</sub> extraheerbare stoffen 5 CCl <sub>4</sub> extraheerbare stoffen (daggem.)		bovengrens
VOX	0,1-0,5*	-	-		x
zwevende stoffen	5-30*	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,1 bij gebruik van VOX 0,1 Σ trichlooretheen, tetrachlooretheen en dichloormethaan	bijkomende vwd voor 29.5.5 en 29.5.7: 0,1 bij gebruik van VOX 0,1 Σ trichlooretheen, tetrachlooretheen en dichloormethaan		ondergrens
		1000	60		x

1. waarde voor effluent als geheel.

2. waarde voor eindresultaat van deelstroombehandeling.

\* BREF geeft enkel een lozingswaarde op oppervlaktewater

\*\* Deze waarden gelden voor daggemiddelden, niet vóór analyse gefilterd en genomen na de behandeling maar vóór enige vorm van verdunning, bij voorbeeld door koelwater; ander proceswater of ontvangend water.

\*\*\* vrij CN en chloor oxideerbaar CN (gebruikt in Vlare normering) kunnen in de meeste monsters gelijk gesteld worden (Vanhoof C. et al. 2002).

– *Normen die soepeler zijn t.o.v. de BBT-gerelateerde emissie:*

Uit tabel 6.1 kunnen we besluiten dat de huidige sectorale lozingsnormen voor de inrichtingen bedoeld in rubriek 4 en subrubrieken 29.5 voor een hele reeks parameters niet in overeenstemming zijn met de BBT-gerelateerde emissieniveaus. De parameters die momenteel hogere toegelaten lozingsnormen hebben, zijn Cr (totaal en Cr(VI)), Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, CN (vrij of chlooroxideerbaar), CZV, VOX en zwevende stoffen. Voor Ag wordt geen norm voor lozing op riool opgegeven in de sectorale lozingsnormen, doch indien Ag geloosd wordt, moet een lozingsnorm in de vergunning voorzien worden.

Indien we de bijkomende strengere voorwaarden voor de inrichtingen bedoeld in de subrubrieken 29.5.5 en 29.5.7 ook in acht nemen, blijkt de overeenkomst beter te zijn. De parameters die nog steeds niet overeenstemmen, zijn: Ag (op riolering), Fe, CZV en zwevende stoffen. Hierbij valt het op dat voor verschillende parameters de lozingsnorm in Vlaanderen (ook voor de strengere voorwaarden voor inrichtingen onder subrubrieken 29.5.5 en 29.5.7) op de bovengrens ligt van het concentratie-interval van de BBT-gerelateerde emissiewaarde. Dit is het geval voor: Al, Cd, Pb, Sn, CN<sup>-</sup> en koolwaterstoffen (CCl<sub>4</sub> extraheerbare stoffen). Ook de toegelaten gehalten aan Cr, Cu, Ni en Zn voor inrichtingen met een kleine metaalvracht (som aan totaal Cr, totaal Cu, totaal Pb, totaal Ni en totaal Zn < 200 g/d) liggen op de bovengrens van het concentratie-interval van de BBT-gerelateerde emissiewaarden.

Merk bovendien op dat de lozingswaarden bij bedrijven meestal gemeten worden in het lozingspunt na mengen van verschillende afvalwaters, terwijl de BBT-gerelateerde grenswaarden betrekking hebben op het afvalwater vóór de menging.

– *Normen die streng zijn t.o.v. de BBT-gerelateerde emissie:*

De sectorale norm voor Ag (0,1 mg Ag/l) voor lozing op oppervlaktewater is erg streng ten opzichte van het BBT-concentratie-interval (0,1-0,5 mg/l) en is slechts in een beperkt aantal gevallen haalbaar met BBT, maar stelt uiteraard geen problemen voor bedrijven die geen Ag toepassen in hun processen.

Ook de norm voor fosfaat (2 mg/l) is streng ten opzichte van het BBT-gerelateerde concentratie-interval (0,5-10 mg/l).

Verder worden bij de oppervlaktebehandeling van metalen geen Hg-verbindingen ingezet, zodat bij de bedrijven ook geen Hg-lozingen optreden. In de bijkomende voorwaarden voor inrichtingen bedoeld in de subrubrieken 29.5.5 en 29.5.7 wordt echter een emissiegrenswaarde van 0,05 mg/l voor Hg opgelegd.

Bij het toepassen van één van de verregeande waterbesparingstechnieken (4.14.5, 4.15.13, 4.16.3, 4.16.4, 4.16.7, 4.16.9, 4.16.11, 4.16.12, 4.16.13), waarbij een concentratie verhoging optreedt, is het mogelijk dat de anionenconcentratie (nl. Cl, F, boraat, sulfaat) sterk oploopt. Voor het verwijderen van Cl en boor zijn er geen BBT verwijderingstechnieken. Het verwijderen van sulfaat komt in veel gevallen neer op het vervangen door een ander zout, zoals bv. chloride.

– scheiden van afvalwaterstromen

In de sectorale lozingsvoorwaarden voor de inrichtingen bedoeld in rubriek 4 en subrubrieken 29.5 (punt 55° van bijlage 5.3.2. bij Vlarem II) wordt in de bijkomende voorwaarden voor inrichtingen bedoeld in de subrubrieken 29.5.5 en 29.5.7 de gescheiden behandeling van afvalwaterstromen op volgende wijze opgelegd:

- afvalwaterstromen moeten worden gescheiden overeenkomstig de noodzakelijke behandeling zodanig dat een slibsamenstelling wordt bekomen dat de metalen kunnen gerecupeerd worden. De behandeling moet worden uitgevoerd in batch-reactoren.
- cadmium- en kwikhoudende afvalwaterstromen moeten afzonderlijk worden behandeld en afzonderlijk worden bemonsterd.

Deze aanbevelingen gaan terug op Parcom 92/4, maar zijn inmiddels achterhaald en geen BBT meer. De voorwaarde is in strijd met de in deze studie bepaalde BBT over de afvalwaterzuiveringstechniek “neutralisatie en precipitatie van metalen” 4.17.3.2. en eveneens met de BREF Oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen. Enerzijds is het herwinnen van metalen uit verdunde deelstromen geen BBT en anderzijds kunnen continue reactoren dezelfde resultaten halen dan batch-reactoren en dus ook BBT zijn.

Het is zelden zinvol om deelstromen afzonderlijk te behandelen met het oog op de herwinning van de metalen in deze deelstromen:

- Technisch en commercieel is dit enkel haalbaar bij grootschalige geconcentreerde deelstromen. Voor deze deelstromen zijn intern hergebruik of metaalherwinning door elektrolyse meer geschikte technieken. Bij sterk metaalhoudende stromen is het BBT om indien mogelijk de vuilvracht te beperken door de uitsleep te herwinnen, of is het BBT om een deelstroombehandeling met metaalherwinning met elektrolyse toe te passen, of is het BBT om een externe valorisatie toe te passen.
- Bij verdunde of kleinschalige deelstromen levert coprecipitatie van meerdere metalen doorgaans lagere eindconcentraties in het effluent op dan apart zuiveren of worden dezelfde eindconcentraties al bereikt bij een voldoende lage pH waarbij terugneutralisatie voorafgaand aan de lozing overbodig is. Het slib apart houden voor herwinning is in dit geval geen optie.
- Cd apart voorzuiveren met elektrolyse of een vergelijkbare techniek is BBT. Hiermee haalt men het zeer lage maandgemiddelde van 0,12 mg/l niet uit de sectorale lozingsvoorwaarden. Met een deelstroomzuivering wordt niet veel beter dan 0,2 mg/l. Coprecipitatie, al dan niet met toevoegen van (organo)sulfides kan de emissie met een grootteorde doen dalen. Dus ook hier heeft deelstroombehandeling geen meerwaarde (tenzij als voorbehandeling).
- Kwikhoudende deelstromen komen niet voor in de sector oppervlaktebehandeling.

Daarom wordt voorgesteld om de voorwaarden betreffende de gescheiden deelstroombehandelingen te schrappen.

Een andere voorwaarde in dit onderdeel van de sectorale voorwaarden handelt over afvalwater van processen waar vluchtige gehalogeneerde verbindingen worden gebruikt zoals bij reinigen en ontvetten. De voorwaarde is dat deze afvalstromen afzonderlijk behandeld moeten worden en de volgende gehalten niet mogen overschrijden:

som van trichlooretheen, tetrachlooretheen en dichloormethaan	0,1	mg Cl/l
---	-----	---------

Deze voorwaarde heeft betrekking op met VOX verzadigd water, dat ontstaat in de condensatiezone van een klassieke open dampontvetter. Klassieke open dampontvetters zijn op een paar uitzonderingen na geen BBT meer en wettelijk niet meer exploitatiebaar, maar omwille van de uitzonderingen is het aanbevolen de voorwaarde toch te behouden.

De aangewezen behandelingstechniek voor deze gescheiden afvalwaterstroom is afvoeren als afvalstof (naar RECIPER) of deelstroombehandeling met actief kool filter.



**e. Voorstel**– Veralgemenen van voorwaarden bedoeld in de subrubrieken 29.5.5 en 29.5.7

Op basis van de BBT-studie voor metaalbewerkende nijverheid en de BBT-conclusies in de voorliggende studie, werd besloten om het toepassingsgebied van de sectorale lozingsvoorwaarden uit bijlage 5.3.2 55° van Vlarem II opgelegd aan inrichtingen bedoeld in de subrubrieken 29.5.5 en 29.5.7 uit te breiden tot de volledige subrubriek 29.5 “metalen of voorwerpen in metaal” van de indelingslijst (in a) en b) punt 55° van bijlage 5.3.2. bij Vlarem II). Bijgevolg wordt voorgesteld dat volgende normen gelden voor lozing in de openbare riolering of in oppervlaktewater voor alle subrubrieken van 29.5 van de indelingslijst. Ze vervangen daarbij de sectorale normen voor Cd, Cr, Cr (VI), Cu, Pb, Ni, Zn, CN en VOX in a) en b) punt 55° van bijlage 5.3.2.:

totaal cadmium	0,2	mg Cd/l
totaal chroom	0,5	mg Cr/l
totaal chroom (VI)	0,1	mg Cr/l
totaal koper	0,5	mg Cu/l
totaal lood	0,5	mg Pb/l
totaal nikkel	0,5	mg Ni/l
totaal zink	0,5	mg Zn/l
chloor oxydeerbare cyanide	0,2	mg CN/l
vluchtige organische halogeenverbindingen (VOX)	0,1	mg Cl/l

Verder wordt voorgesteld om de sectorale lozingsnormen voor inrichtingen bedoeld in rubriek 4 en subrubriek 29.5 van de indelingslijst (Bijlage 5.3.2..55°) ook uit te breiden tot inrichtingen bedoeld in subrubriek 23.4 van de indelingslijst. Subrubriek 23.4 omhelst inrichtingen voor de oppervlaktebehandeling van kunststoffen met een elektrolytisch of chemisch procédé.

Verder wordt aanbevolen om de voorwaarde in verband met het afvalwater van processen waar vluchtige gehalogeneerde verbindingen worden gebruikt, te behouden. Dit wil zeggen dat deze afvalwaterstromen afzonderlijk behandeld moeten worden en het totaal gehalte aan trichlooretheen, tetrachlooretheen en dichloormethaan beneden 0,1 mg Cl/l moet blijven. Deze waarde wordt eveneens opgenomen in de sectorale lozingsnormen in Bijlage 5.3.2.55°.

– Schrappen van voorwaarden uit deel c) van Bijlage 5.3.2..55°

Het is aanbevolen om de volgende voorwaarden uit in Bijl. 5.3.2 55° c te schrappen:

- bepalingen in verband met het specifiek referentievolume van het effluent
- afvalwaterstromen scheiden met het oog op metaalterugwinning uit de gevormde slibs en om hierbij gebruik maken van batchreactoren;
- cadmium- en kwikhoudende afvalwaterstromen afzonderlijk behandelen en bemonsteren (incl. grenswaarden voor Cd en Hg).
- hogere lozingsnormen voor inrichtingen met een kleine metaalvracht (dit komt overeen met een vracht waarbij het effluent van de afvalwaterbehandelingsinstallatie een som aan totaal chroom, totaal koper, totaal lood en totaal nikkel en totaal zink bevat kleiner dan 200 gram per dag).

De te behalen grenswaarden voor cadmium staan reeds in de sectorale lozingsnormen voor inrichtingen bedoeld in rubriek 4 en subrubrieken 29.5.

– BBT-gerelateerde emissiewaarden en sectorale lozingsnormen

In tabel 6.2 worden de voorstellen voor sectorale lozingsvoorwaarden weergegeven alsook een overzicht van:

- de met BBT haalbare lozingsconcentraties,
- de jaargemiddelde analyseresultaten (concentratiebereik, gemiddelde waarde en mediaan) van een 100-tal bedrijven uit de sector (2002-2006),
- de dagresultaten (concentratiebereik, gemiddelde waarde en mediaan) van een 100-tal bedrijven uit de sector (2005-2006),
- de basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater (BMKN).

Deze sectorale lozingsvoorwaarden zijn gebaseerd op de met BBT-haalbare lozingsconcentraties, die berusten op het toepassen van BBT en de analyseresultaten in Vlaamse bedrijven. Hierbij dient men de gemiddelde en de mediaan-waarden met de nodige omzichtigheid te interpreteren, omdat niet alle bedrijven die bij de berekening van deze waarden werden opgenomen, gebruik maken van de betrokken component. Meestal passen slechts een beperkt aantal bedrijven die component in hun proces toe. Vooral het gebruik van Cd en Cr(VI) beperkt zich tot een klein aantal bedrijven.

Merk verder ook op dat de lozingswaarden bij bedrijven meestal gemeten worden in het lozingspunt na het mengen van verschillende afvalwaters, terwijl de BBT-gerelateerde waarden betrekking hebben op afvalwaters na de waterzuivering maar vóór menging met andere afvalstromen. Ook hiermee dient rekening gehouden te worden.

Tabel 6.2: Voorstel voor sectorale normen en bijzondere vergunningsvoorwaarden voor lozing op oppervlaktewater

	Eenheid	voorstel sectorale lozingsnorm	conc. emissie-metingen jaargemiddelden (2002-2006)	# bedr	conc emissie-metingen dagmonsters (2005-2006)	# bedr	BMKN <sup>1</sup> Opp.w.	voorstel lozingsnorm in bijzondere voorwaarden of aandachtspunten	Opm.
totaal zilver	mg Ag/l	0,1 zoals huidige norm	range: 0,0-0,18 gem: 0,001 mediaan: 0,002	97	range: 0,0002-0,12 gem: 0,006 mediaan: 0,005	97		BREF-range: 0,1-0,5 Ag wordt slechts door een klein aantal bedrijven gebruikt	
opgelost aluminium	mg Al/l	10 en 2 zoals huidige norm	opp.w. lozers: range: 0,008-85 gem: 5,6 mediaan: 0,2	20	opp.w. lozers: range: 0,02-4,7 gem: 0,3 mediaan: 0,1	10		< 10 met anodisering van Al < 2 zonder anodisering van Al	BREF-range: 1-10
totaal cadmium	mg Cd/l	geen voorstel <sup>2</sup>	range: 0,00-0,04 gem: 0,0004 mediaan: 0,00	97	range: 0,0002-0,6 gem: 0,006 mediaan: 0,001	97	G < 1 µg/l		BREF-range: 0,1-0,2 slechts een heel beperkt aantal bedrijven gebruikt Cd
totaal chroom	mg Cr/l	0,5 (2) zoals huidige norm <sup>3</sup>	range: 0,00-5,9 gem: 0,14 mediaan: 0,01	97	range: 0,0003-120 gem: 0,4 mediaan: 0,01	97	A ≤ 50 µg/l	0,5 kan beschouwd worden als een richtwaarde. Bedrijven met een kleine metaalvracht <sup>4</sup> met eenvoudige WZI kunnen 0,5 mg/l niet meteen halen. Voor overstap op andere technologie is overgangperiode noodzakelijk.	BREF-range: 0,1-2
chroom (VI)	mg Cr/l	0,1 zoals de huidige norm	geen gegevens,		geen gegevens,				BREF-range: 0,1-0,2 VMM voert in 2008 een meetcampagne uit voor deze parameter om de norm te toetsen
totaal koper	mg Cu/l	0,5 (2) zoals huidige norm <sup>3</sup>	range: 0,00-194 gem: 0,7 mediaan: 0,009	97	range: 0,002-110 gem: 0,5 mediaan: 0,02	97	A ≤ 50 µg/l	0,5 kan beschouwd worden als een richtwaarde. Bedrijven met een kleine metaalvracht <sup>4</sup> met eenvoudige WZI kunnen 0,5 mg/l niet meteen halen. Voor overstap op andere technologie is overgangperiode noodzakelijk.	BREF-range: 0,2-2

	Eenheid	voorstel sectorale lozingsnorm	conc. emissie-metingen jaargemiddelden (2002-2006)	# bedr	conc emissie-metingen dagmonsters (2005-2006)	# bedr	BKMN <sup>1</sup> Opp.w.	voorstel lozingsnorm in bijzondere voorwaarden of aandachtspunten	Opm.
totaal ijzer	mg Fe/l	20 zoals huidige norm	range: 0,007-13 gem: 1,2 mediaan: 0,5	35	range: 0,02-15 gem: 0,9 mediaan: 0,3	21	A < 200 µg/l opgelost	BREF-range: 0,1-5 mg/l	
totaal nikkel	mg Ni/l	0,5 (2) zoals huidige norm <sup>3</sup>	range: 0,004-36 gem: 0,3 mediaan: 0,03	97	range: 0,004-200 gem: 1,1 mediaan: 0,04	97	A ≤ 50 µg/l	0,5 kan beschouwd worden als een richtwaarde. Bedrijven met een kleine metaalvracht <sup>4</sup> met eenvoudige WZI kunnen 0,5 mg/l niet meteen halen. Bij trikationfosfatatie zijn Ni en Zn in dezelfde afvalwaterstroom aanwezig. Optimale verwijdering voor beide kan bijkomende technieken vragen <sup>5</sup> . Voor overstap op andere technologie is overgangperiode noodzakelijk.	BREF-range: 0,2-2
totaal lood	mg Pb/l	0,5 zoals huidige norm	range: 0-9,4 gem: 0,004 mediaan: 0,00	94	range: 0,001-2,5 gem: 0,004 mediaan: 0,01	88	A ≤ 50 µg/l	BBT-range: 0,05-0,5 bedrijven gebruiken doorgaan geen Pb als badingediënt, Pb is afkomstig van de legeringen of elektroden	
totaal tin	mg Sn/l	0,5	range: 0,0-4,2 gem: 0,06 mediaan: 0,01	38	range: 0,002-0,6 gem: 0,04 mediaan: 0,01	21		BBT-range: 0,2-2	

	Eenheid	voorstel sectorale lozingsnorm	conc. emissie-metingen jaargemiddelden (2002-2006)	# bedr	conc emissie-metingen dagmonsters (2005-2006)	# bedr	BMKN <sup>1</sup> Opp.w.	voorstel lozingsnorm in bijzondere voorwaarden of aandachtspunten	Opm.
totaal zink	mg Zn/l	0,5 (2) zoals huidige norm <sup>3)</sup>	range: 0,0-93 gem: 0,8 mediaan: 0,08	92	range: 0,009-41 gem: 0,6 mediaan: 0,08	89	A ≤ 200 µg/l	0,5 kan beschouwd worden als een richtwaarde. Bedrijven met een kleine metaalvracht <sup>4</sup> met eenvoudige WZI kunnen 0,5 mg/l niet meteen halen. Bij trikationfosfatatie zijn Ni en Zn in dezelfde afvalwaterstroom aanwezig. Optimale verwijdering voor beide kan bijkomende technieken vragen <sup>5</sup> . Voor overstap op andere technologie is overgangperiode noodzakelijk.	BBT-range: 0,2-2
Vrij cyanide	mg CN/l	0,2 zoals huidige norm	geen gegevens,		geen gegevens,			haalbaarheid van 0,5 mg/l wordt door de subsector van de thermische verzinkers betwijfeld.	bij periode van hevige regenval na droogte kan overflow van vervuild hemelwater optreden en dan kan de norm niet gegarandeerd worden.
fluoride	mg F/l	10-20 <sup>6</sup>	range: 0,0-56 gem: 7,2 med: 1,7	44	range: 0,1-75 gem: 10,7 med: 6,0 <sup>7</sup>	7	A < 1,5	< 10 zonder specifieke waterbesparende technieken <sup>8</sup> < 20 met specifieke waterbesparende technieken <sup>9</sup>	BREF waarde: 10-20 mg/l Opm. van sector: deze norm ook bij lozing op riool overnemen om de kwaliteit te borgen voor het lakken van voorverzinkt materiaal en tijdens de activeringsstap.

	Eenheid	voorstel sectorale lozingsnorm	conc. emissie-metingen jaargemiddelden (2002-2006)	# bedr	conc emissie-metingen dagmonsters (2005-2006)	# bedr	BMKN <sup>1</sup> Opp.w.	voorstel lozingsnorm in bijzondere voorwaarden of aandachtspunten	Opm.
totaal fosfor	mg P/l	geen voorstel	oppw. lozers: range: 0,0-63 gem: 1,5 mediaan: 0,3	36	oppw. lozers: range: 0,0-16 gem: 0,6 mediaan: 0,3	36		Een afwijkende norm dient gemotiveerd te worden in de vergunningaanvraag uitgaande van de toegepaste processen, gebruikte producten en impact op het oppervlaktewater. <sup>10</sup>	2 mg/l kan als richtwaarde gehanteerd worden bij het opstellen van de vergunningsvoorwaarden, 4 mg/l is een maximumwaarde. BREF waarde: 0,5-10 mg P/l Opm. van sector: door verschuivingen in processen worden steeds meer fosfaten gebruikt en zijn de voorgestelde normen moeilijk haalbaar zijn. <sup>11</sup> VOM pleit voor 10 mg/l P om een verplaatsing van de milieuproblemen te voorkomen.
totaal stikstof	mg N/l	geen voorstel	opp. lozers range: 0,4-443 gem: 34 mediaan: 12	44	opp. lozers range: 0,4-523 gem: 30 mediaan: 12	36		Bij het toepassen van waterbesparende technieken moet rekening gehouden worden met een mogelijke (sterke) toename van de nitraatconcentratie. Momenteel enkel norm voor ammoniakale N (100 mg/l). Meetwaarden zijn vaak hoger. Daarom is bij het aanpassen van norm een lange overgangstermijn nodig.	geen BREF waarde 15 mg/l kan als richtwaarde gehanteerd worden bij het opstellen van de vergunningsvoorwaarden. Opm. van sector: deze waarde is niet haalbaar.

	Eenheid	voorstel sectorale lozingsnorm	conc. emissie-metingen jaargemiddelden (2002-2006)	# bedr	conc emissie-metingen dagmonsters (2005-2006)	# bedr	BMKN <sup>1</sup> Opp.w.	voorstel lozingsnorm in bijzondere voorwaarden of aandachtspunten	Opm.
BZV5	mg/l	25 zoals huidige norm	opp.w. lozers: range: 1-830 gem: 47 mediaan: 7,5	39	opp.w. lozers: range: 0,6-1.110 gem: 44 mediaan: 8	35	A ≤ 6	Bij het toepassen van waterbesparende technieken moet rekening gehouden worden met een mogelijke (sterke) toename van BZV en CZV	
CZV	mg/l	geen voorstel	opp.w. lozers: range: 0-1 900 gem: 141 mediaan: 54	37	opp.w. lozers range: 7-2 400 gem: 128 mediaan: 47	36	A < 30	Voor kleine lakkerijen is de economische haalbaarheid van een biologische zuiveringsinstallatie in deze studie niet bewezen <sup>12</sup>	BREF-range CZV: 100-500 Een CZV van 125 mg/l is een richtwaarde waarvan men kan vertrekken bij het opstellen van de vergunning. Opm. van sector: vooral het ontvettingsbad bij lakkerijen <sup>13</sup> veroorzaakt hoge BZV en CZV, ondanks het toepassen van waterige ontvetters en membraantechnologie. Een biologische zuivering vereist in deze gevallen vaak een (te) zware investering.
koolwaterstoffen (Perchloorethyleen extr. stoffen)	mg/l	5 zoals huidige norm	geen gegevens		geen gegevens				BREF-range: 1-5
VOX: som van trichlooretheen (TRI), tetrachlooretheen (PER) en dichloormethaan	mg Cl/l	0,1 zoals huidige norm (som TRI+PER+DCM)	geen gegevens		geen gegevens		TRI 10 µg/l PER 10 µg/l		BREF-range: 0,1-0,5 VNM zal een meetcampagne uitvoeren in 2008 waarbij ook chloroform en AOX metingen uitgevoerd zullen worden
zwevende stoffen	mg/l	30	opp.w. lozers range: 2-1100 gem: 55,77 mediaan: 24,5	16	opp.w. lozers range: 2-1100 gem: 55,77 mediaan: 24,5	16	A < 50		BREF-range: 5-30 mg/l

	Eenheid	voorstel sectorale lozingsnorm	conc. emissie-metingen jaargemiddelden (2002-2006)	# bedr	conc emissie-metingen dagmonsters (2005-2006)	# bedr	BMKN <sup>1</sup> Opp.w.	voorstel lozingsnorm in bijzondere voorwaarden of aandachtspunten	Opm.
sulfaat	-	-	geen gegevens		geen gegevens		A < 250 M < 150	enkel indien nodig ovw lokale omstandigheden Bij het toepassen van waterbesparende technieken moet rekening gehouden worden met een mogelijke (sterke) toename van de sulfaatconcentratie.	Geen voorstel op basis van BBT, er dient bij de vergunningverlening wel rekening gehouden te worden met waterbesparing De sector is vragende partij om sulfaatnorm van 2000 mg/l op te nemen in het bijzonder voor bedrijven die aluminium behandelen.
boor	-	-	range: 0,07-85,3 gem: 10,7 mediaan: 5,3	40	range: 0,07-85,3 gem: 10,7 mediaan: 5,3	40		enkel indien nodig ovw lokale omstandigheden Bij het toepassen van waterbesparende technieken moet rekening gehouden worden met een mogelijke (sterke) toename van de boorconcentratie.	Geen voorstel op basis van BBT, er dient bij de vergunningverlening wel rekening gehouden te worden met waterbesparing De sector is vragende partij om B-norm van 40 mg/l op te nemen.
chloride	-	-	range: 0-6 000 gem: 1 230 mediaan: 840	52	range: 9-10 200 gem: 1 015 mediaan: 560	25	A < 200	enkel indien nodig ovw lokale omstandigheden. Bij het toepassen van waterbesparende technieken moet rekening gehouden worden met een mogelijke (sterke) toename van de chlorideconcentratie.	Geen voorstel op basis van BBT, er dient bij de vergunningverlening wel rekening gehouden te worden met waterbesparing

1. BMKN Opp.w. staat voor Basismilieukwaliteitsnorm voor oppervlaktewater (Vlaam II Bijlage 2.3.1, art. 1, §1) met als norm: A absolute; G: gemiddelde; M: mediaan; t: totaal; in: individueel.
2. Door een gebrek aan meetgegevens bij bedrijven die de BBT-zuiveringstechnieken voor Cd effectief toepassen (d.i. kringloopsluiting en organosulfideprecipitatie of selectieve ionenwisseling met externe regeneratie), kon geen overeenstemming over een Cd-norm bereikt worden binnen het begeleidingscomité. De voorstellen die besproken werden lagen in de range van 0,01 en 0,1 mg/l.
3. Bedrijven met een kleine metaalvracht hebben nu 2 mg/l als norm.
4. Met een kleine metaalvracht wordt een vracht bedoeld waarbij het effluent van de afvalwaterbehandelingsinstallatie een som aan totaal Cr, totaal Cu, totaal Pb, totaal Ni en totaal Zn bevat kleiner dan 200 g/dag. Volgens de huidige sectorale voorwaarden mogen deze inrichtingen mits motivatie voldoen aan ruimere emissiegrenswaarden voor Cr, Cu, Ni en Zn, nl. maximaal 2 mg/l voor de respectievelijke metalen. Zij beschikken vaak over een eenvoudige WZI (neerslag met NaOH) waarmee de norm van 2 mg/l gehaald kan worden. Een verstrenging naar 0,5 mg/l vereist dan een andere technologie (neerslag met kalkmelk en betere processturing en -opvolging).



5. Ni en Zn tot 0,5 mg/l verwijderen uit een afvalstroom waarin beide aanwezig zijn, is meestal niet haalbaar met een klassieke neutralisatie en precipitatie. Andere verwijderingstechnieken zijn nodig. Doorgaans wordt gewerkt met het bijdoeren van een organisch sulfideerijk additief bij de klassieke neerslagvorming, dit laat toe de neerslagreactie bij lagere pH uit te voeren en zowel Ni als Zn te verwijderen.
6. Deze lozingsnorm heeft betrekking op "opgelost fluoride" dat met de gangbare analysemethode voor "opgelost fluoride" bepaald wordt. Complexen van fluor worden in deze methode niet meegerekend, in tegenstelling tot de analysemethode voor "totaal anorganische gebonden fluoride". Laatsi genoemde methode werd in het verleden niet toegepast en het is voorbarig om hierop over te stappen omdat enerzijds de relevantie van fluorcomplexen in het afvalwater nog niet onderzocht werd en omdat er anderzijds nog onvoldoende gegevens beschikbaar zijn om de meest geschikte uitvoering van deze bepalingmethode vast te leggen.
7. Meetwaarden bij slechts 1 bedrijf.
8. zonder toepassing van één van de volgende verregaande, waterbesparende technieken 4.14.5, 4.15.3, 4.15.28, 4.16.3, 4.16.4, 4.16.7, 4.16.11, 4.16.12, 4.16.13. (Zie 5.3.2. p 356.).
9. bij toepassing van één van de volgende verregaande, waterbesparende technieken 4.14.5, 4.15.3, 4.15.28, 4.16.3, 4.16.4, 4.16.7, 4.16.11, 4.16.12, 4.16.13. (Zie 5.3.2. p 356).
10. Verwijderbaarheid van fosforverbindingen:  
 orthofosfaat kan tot < 2 mg/l orthofosfaat/l neergeslagen worden bij neutrale pH met Al of Fe en bij zeer hoge pH met een overmaat kalkmelk (zie 4.12.7 en TF 74).  
 de oplosbare verbindingen hypofosfiet en orthofosfiet (gebruik beperkt tot chemisch aanbrengen van metaaldeklaagen) moeten eerst door een chemische oxidatie omgezet worden tot orthofosfaat, daarna kan het orthofosfaat als een neerslag afgescheiden worden (zie 4.12.7, TF 67 en TF 74).
11. Fosfonaten (eerder afkomstig van de ontvettingsbaden) worden neergeslagen door Fe(III), maar er is een grotere overmaat nodig dan voor orthofosfaat (zie TF 74).  
 Poly- en pyrofosfaten worden slechts weinig of niet verwijderd door precipitatie met Fe of Al en kunnen aanleiding geven tot concentraties > 2mg P/l. In een biologische zuivering worden ze echter afgebroken tot orthofosfaat. Een fosforprecipitatie die aan een biologische zuivering wordt toegevoegd kan dan in aanwezigheid van pyro- en polyfosfaten lagere eindconcentraties halen dan een fosforprecipitatie die aan een fysicochemische zuivering wordt toegevoegd. Dit wil zeggen dat bij aanwezigheid van een biologische zuiveringsinstallatie en indien fosfor aanwezig is onder de vorm van orthofosfaat, polyfosfaat en/of pyrofosfaat de norm van 2 mg/l haalbaar is indien de biologische zuiveringsinstallatie met een bijkomende geïntegreerde P-verwijdering uitgerust is/wordt. Deze bijkomende P-verwijdering is slechts economisch verantwoord voor bedrijven met een biologische zuiveringsinstallatie van een zekere omvang.
12. Fosfatie kan een alternatief zijn voor chromatatie met Cr(VI) en wordt daarom meer ingezet in de bedrijven. Om de lage P-norm te halen moeten bedrijven meer chemie inzetten (FeCl<sub>3</sub> en Ca(OH)<sub>2</sub>). Dit creëert aanzienlijke hoeveelheden silb en een sterke verzouting van het afvalwater. Anderzijds werden in ontvettingsbaden vaak poly-fosfaten gebruikt. Door de strenge normgeving werden deze vervangen door boraten, doch met een daling van de kwaliteit en een verschuiving van de milieuproblemen tot gevolg.
13. De lakkerijen worden besproken in de BBT-studie metaalbewerking (BBT Metaalbewerking, Liesbet Goovaerts et al, 2004), maar het ontvettingsproces behoorde niet tot de afbakening van de studie.
13. De hogere BVZ en CZV in het ontvettingsbad wordt veroorzaakt door organische componenten afkomstig van conserveringsproducten op werkstukken aangeleverd door de klant

*Opmerkingen:*

1. Voor een aantal parameters worden verschillende grenswaarden voorgesteld afhankelijk van de toepassing van waterbesparende technieken. Merk op dat er ook redenen kunnen zijn om een sterke waterbesparing bij het spoelen niet toe te passen<sup>41</sup>. In die gevallen is er geen reden om de bovengrens van het interval als grenswaarde aan te nemen.
2. Voor **lozing op riool** worden dezelfde lozingsnormen voorgesteld, behalve voor Al, fluor, Fe, totaal P, totaal N, BZV, CZV, koolwaterstoffen (perchloorethyleen extraheerbare stoffen) en VOX. Hiervoor is een grenswaarde op riool doorgaans overbodig (cfr. Omzendbrief LNW).
3. Deze tabel werd opgesteld als resultaat van overleg en met goedkeuring van het begeleidingscomité. Twee partijen (VMM en VOM) formuleerden nog enkele bemerkingen bij de tabel. Deze worden weergegeven in Bijlage 3.

*– Verhoging van de normen bij toepassen van waterbesparende technieken*

De voorgestelde lozingsnormen in tabel 6.2 zijn haalbaar voor bedrijven die een van de 8 specifieke waterbesparende technieken toepassen, tenzij anders vermeld in de voorlaatste kolom van de tabel. Voor bedrijven die wel gebruik maken van een combinatie van waterbesparende technieken (zie tabel 6.3), zijn de voorgestelde normen niet steeds haalbaar. Het toepassen van deze specifieke waterbesparende maatregelen kan aanleiding geven tot een beperkte<sup>42</sup> concentratieverhoging van de precipiteerbare stoffen (B-stoffen) en een sterke toename van slecht precipiteerbare stoffen (A-stoffen) in het effluent van een klassieke waterzuivering (zie 5.3.2 en Tabel 6.4).

Daarom wordt aanbevolen om met dit aspect rekening te houden bij de vergunningverleningsaanvraag of bij de herziening van de vergunning van individuele bedrijven.

De vergunningverlenende overheid kan afwijken van de sectorale lozingsnormen van bepaalde parameters (aangegeven in het voorstel van lozingsnormen zie tabel 6.2). Het toestaan van soepelere lozingsnormen voor deze parameters omwille van waterbesparende maatregelen kan echter enkel mits de exploitant in zijn milieuvergunningsaanvraag aantoont dat een combinatie van technieken uit tabel 6.3 wordt toegepast, waarmee op een intensieve wijze het waterverbruik beperkt wordt en de lokale waterkwaliteitsdoelstellingen niet in het gedrang komen.

De afwijkingmogelijkheid is enkel van toepassing op de parameters waarvoor de opmerking gemaakt werd in het voorstel voor lozingsnormen in de voorlaatste kolom van tabel 6.2 (fluor, stikstof totaal, BZV, CZV, sulfaat, chloride en boor).

<sup>41</sup> Voorbeelden zijn: wanneer er kwaliteitsverlies is door te veel spoeling of wanneer de reactie aan het oppervlak snel gestopt moet worden door verdunning:

- Cr(VI) passivatie
- etsen, glans geven aan en lakken van aluminium, magnesium en hun legeringen;
- verzinken;
- aanzuren;
- activeren van plastics door middel van voordompeling;
- voorbehandeling bij chroombehandeling;
- kleurverheldingsbaden na alkalisch zink.

<sup>42</sup> Door toepassen van een nabehandelingstechniek (biologische zuivering, selectieve ionenwisseling of metaalprecipitatie met S-rijke additieven) kan de matige concentratieverhoging van deze stoffen teruggedrongen worden tot een beperkte verhoging.

**Verdere opmerkingen:**

Indien de waterbesparing ook realiseerd kan worden met technieken die niet bijdragen tot een aanrijking van het effluent, verdienen deze de voorkeur.

Concentraten (van omgekeerde osmose bv.) mogen enkel naar de waterzuiveringsinstallatie afgevoerd worden, op voorwaarde dat deze installatie voldoende performant uitgebouwd is om de geconcentreerde afvalwaterstroom te kunnen behandelen. Dit mag geen aanleiding geven tot hogere emissies voor de gevaarlijke stoffen. Dit dient in de milieuvergunningaanvraag aangetoond te worden<sup>43</sup>. Anders is het aangewezen om het concentraat af te voeren naar een erkende verwerker.

In tabel 6.3 worden de waterbesparende technieken opgelijst die aanleiding kunnen geven tot een concentratieverhoging in het effluent van een klassieke waterzuivering.

**Tabel 6.3:** *Lijst waterbesparende technieken die aanleiding kunnen geven tot een concentratieverhoging in het effluent van de waterzuivering*

<b>Waterbesparende technieken</b>
<p>Bij conversielagen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– hergebruik van spoelwater en uitsleep bij het zinkfosfateren, indien het concentraat in de waterzuivering behandeld wordt (4.14.5).</li> </ul> <p>Bij thermisch verzinken:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– spoelwater na het beitsen hergebruiken bij thermisch verzinken (4.15.13);</li> </ul> <p>Bij spoelen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Gebruik van compatibele badenreeksen (4.16.3)</li> <li>– Spoelwaterverbruik minimaliseren door good housekeeping via een regelkring (4.16.4 zie TF 57) of door combinatie van verschillende basistechnieken (4.16.12).</li> <li>– Nevelsproeien of sproeispoelen wanneer het om een aparte spoelstap gaat (4.16.7)</li> <li>– Cascadespoelen indien de uitsleep volledig naar afvalwaterzuivering gaat (4.16.9 zie TF 59)</li> <li>– Gebruikt spoelwater direct opnieuw inzetten in een andere spoelstap (4.16.11 zie TF 61)</li> <li>– Spoelwater herwinnen (4.16.13 zie TF 62), maar concentraat in waterzuivering behandelen. (ionenwisseling TF 55, RO TF 56)</li> </ul>

In tabel 6.4 worden de niet-precipiteerbare (A-) en de precipiteerbare (B-) stoffen opgelijst waarvan de concentratie in het effluent na een klassieke waterzuivering respectievelijk beperkt of sterk kan toenemen bij het toepassen van een combinatie van waterbesparende technieken uit tabel 6.3. Voor sommige van deze stoffen is het mogelijk via een bijkomende zuiveringsstap na de klassieke neutralisatie en precipitatie de concentratie verder te reduceren. Zo kan de BZV en CZV door een biologische zuivering eventueel verder verlaagd worden.

<sup>43</sup> Voor stoffen die in gesloten kring moeten gebruikt worden is het BBT om de concentraten af te voeren (cfr. BREF Surface Treatment of Metals, 2005).

**Tabel 6.4:** *Lijst met niet precipiteerbare (A-) en precipiteerbare (B-) stoffen*

Goed precipiteerbare (B-) stoffen	Slecht precipiteerbare (A-) stoffen
beperkte <sup>42</sup> concentratieverhoging mogelijk bij toepassen van waterbesparende technieken uit tabel 6.3	sterke concentratieverhoging mogelijk bij toepassen van waterbesparende technieken uit tabel 6.3
<ul style="list-style-type: none"> <li>- 2- waardige metaal kationen (<math>Me^{2+}</math>)</li> <li>- vb. Zn, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn</li> <li>- 3-waardige metaal kationen (<math>Me^{3+}</math>)</li> <li>- vb. Cr(III), Al, Fe</li> <li>- Ag(I)</li> <li>- rest(organo)sulfide</li> <li>- vrij fluoride (F)</li> <li>- orthofosfaat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sulfaat (<math>SO_4^{2-}</math>)</li> <li>- chloride (<math>Cl^-</math>)</li> <li>- sterke fluoridecomplexen (<math>TiF_6</math>, <math>SiF_6</math>, <math>BF_4</math>, <math>FeF_6</math>, <math>ZrF_6</math>, <math>SnF_6</math>, ...)</li> <li>- nitraat (<math>NO_3^-</math>)</li> <li>- boraat (<math>BO_3^-</math>)</li> <li>- BZV, CZV</li> </ul>

Bij het toepassen van één van de verregaande waterbesparingstechnieken uit tabel 6.3 is het mogelijk dat de concentratie aan boraat, fluoride, sulfaat of chloride sterk oploopt. Het opleggen van strenge lozingsnormen voor deze anionen zou in dan aanleiding geven tot zuiveringen die verder gaan dan BBT en/of een verschuiving van het probleem veroorzaken. Zo kan sulfaat vermeden worden, maar dan creëert men een hogere chlorideconcentratie. De milieubelasting die een bijkomende doorgedreven waterzuivering meebrengt, kan het milieuvoordeel van de waterbesparing teniet doen of zelfs overtreffen. Indien men opteert voor het afvoeren van de geconcentreerde afvalwaterstroom, dan wordt voor dit type stoffen het probleem verplaatst naar de verwerkingsinstallatie die deze afvalstroom moet behandelen. Daarom wordt geopteerd om voor deze parameters rekening te houden met de lokale milieukwaliteitsdoelstellingen van het ontvangende oppervlaktewater.

Het is namelijk niet conform BBT om waterbesparingstechnieken zo ver te drijven dat lokale milieukwaliteitsdoelstellingen overschreden worden door te hoge concentraties aan deze poluënten in het afvalwater toe te laten. Ofwel laat men deze waterbesparende techniek dan volledig achterwege, maar een omschakeling naar andere waterbesparende technieken die geen aanrijking van het effluent tot gevolg hebben worden daarbij verkozen, bv. technieken waarmee niet enkel het spoelwater, maar ook de uitsleep herwonnen (of afgevoerd) wordt (zie 5.3.2).

#### – Verstrengen van de normen voor inrichtingen met kleine metaalvracht

In deze aanbeveling wordt gekozen om in de sectorale voorwaarden voor inrichtingen bedoeld onder de subrubrieken 29.5.5 en 29.5.7 voor bedrijven met een kleine metaalvracht geen afzonderlijke lozingsnorm van 2 mg/l toe te staan voor de metalen Cr, Cu, Ni en Zn. De grenswaarden worden in dit voorstel als sectorale lozingsnorm verlaagd naar 0,5 mg/l. Teneinde deze lozingsnorm te halen zullen sommige van de betrokken bedrijven een andere waterzuiveringstechnologie moeten toepassen en daarom moet in deze gevallen een ruime overgangstermijn voorzien worden.

#### – Aanbevelingen voor parameters die niet in dit voorstel opgenomen zijn

Er zijn een aantal parameters waarvoor op basis van deze BBT-studie geen lozingsnorm voorgesteld kan worden. Voorbeelden zijn boor, sulfaat, chloride, Mo, Zr, Ti, EDTA, en dergelijke. Parameters waarvoor geen sectorale normen in Vlareem voorzien zijn, mogen niet geloosd worden door de bedrijven in concentraties hoger dan de milieukwaliteitsdoelstellingen van toepassing voor de uiteindelijk ontvangende waterloop. Daarom is het toch wenselijk om voor deze

parameters die niet opgenomen zijn in de sectorale lozingsnormen van de sector bijzondere vergunningsvoorwaarden te voorzien in de individuele vergunning.

- voor componenten die het bedrijf zelf in het proces aanwendt:

Het is aanbevolen om normen te voorzien voor relevante stoffen die bedrijven uit de oppervlak-tebehandelingssector in hun proces aanwenden. Hiermee worden de volgende parameters bedoeld: *sulfaten, boor, PFOS, PFOA, EDTA, Mo, Zr, Ti, en dergelijke*. Voor frequent toegepaste parameters kunnen sectorale normen voorzien worden in de Bijlage 5.3.2.55°. Indien de parameter minder frequent toegepast wordt in de sector of slechts in uitzonderlijke situaties toegelaten is (vb; PFOS), wordt aanbevolen om deze parameters te normeren in de bijzondere vergunningsvoorwaarden van de bedrijven die er gebruik van maken. Voor de normering van de parameters Mo, Se, Sb, Ti en wordt verwezen naar de studie die momenteel voorgesteld wordt door VOKA en VITO en die nog uitgevoerd moet worden.

Merk hierbij op dat voor de parameter boor nog geen lozingsnorm opgenomen is in de sectorale lozingsnormen, maar dat deze component vaak aangewend wordt in de oppervlak-tebehandeling en een toxisch milieu-effect heeft. In het huidige ontwerp van de basismilieu-kwaliteitsnormen voor gevaarlijke stoffen werd een milieukwaliteitsnorm voor boor afgeleid. Boor kan slechts in beperkte mate uit geconcentreerde deelstromen neergeslagen worden (tot concentraties van 250-500 mg B/l). Bovendien zijn veel vormen van boor (vb. fluoboraat en zijn hydrolyseproducten) niet door neerslag te verwijderen en kan de lozingsconcentratie enkel door preventie verlaagd worden. Er zijn nagenoeg geen metingen van deze parameter bekend. Het is dan ook nuttig de lozingsconcentratie in de toekomst beter op te volgen, zodat een praktische en onderbouwde milieukwaliteitsdoelstelling voor boor opgesteld kan worden.

- voor componenten die het bedrijf niet zelf in het proces aanwendt:

Sommige parameters komen in het afvalwater van een bedrijf voor, maar worden niet door het bedrijf zelf in het proces toegevoegd. Ze kunnen als onzuiverheid aanwezig zijn in badcomponenten (vb. Hg afkomstig van HCl of NaOH, Ba in kalkmelk), ze kunnen aanwezig zijn in het metaalsubstraat (legering) of in het elektrodemateriaal en aldus in het procesbad terecht komen (vb. As, Ba, Co, Mo, Pb, Se, V, ...) of de componenten kunnen zijn aanwezig in het (opgepompt) water (vb. As, Ba, ...). Daarom wordt aanbevolen eveneens voor deze parameters een bijzondere voorwaarde op te nemen in de milieuvergunning. Voor een aantal van deze parameters is het aangewezen basismilieu-kwaliteitsnormen voor oppervlaktewater af te leiden. De huidige basismilieu-kwaliteitsnormen uit Vlare II zijn momenteel in herziening. Het ontwerp MKN gevaarlijke stoffen omvat reeds de aangegeven elementen.

#### **f. Voorstel voor middelvoorschrift**

Op basis van de BBT in verband met het vermijden/verminderen van het gebruik van sterke complexvormers als EDTA of NTA (cfr. 4.2.7 , 4.11.2 , 4.12.4) en de afvalwaterzuivering van de deelstromen waarin zich EDTA/NTA bevindt (cfr. 4.17.3.), is het mogelijk het volgende middelvoorschrift aan te bevelen:

“Vermijd het gebruik van complexvormers zoals EDTA en NTA bij het reinigen, ontvetten, beitsen in galvanobehandelingen en in de stroomloze Cu- en Ni-baden”.

## 6.2.2. BBT en luchtmissies

### a. Huidige sectorale voorwaarden met betrekking tot lucht

Voor volgende activiteiten die in deze studie behandeld worden, zijn emissiegrenswaarden opgelegd in sectorale voorwaarden (zie ook 2.4.3.2.):

- de chemische voorbehandeling: sectorale voorwaarden in Afdeling 5.4.3 omvatten emissiegrenswaarden voor het chemisch reinigen met alkalisch ontvettingsmiddel, met organische oplosmiddelen, met emulsies, het beitsen en het aanbrengen van conversielagen;
- thermische voorbehandeling: sectorale voorwaarden in Afdeling 5.4.4. omvatten emissiegrenswaarden voor thermische voorbehandeling (afbranden of vlamstralen), het thermisch reinigen en thermische oppervlaktebehandeling
- thermisch verzinken: sectorale voorwaarden in Art. 5.59.0.6 11° van hoofdstuk 5.29.
- reinigen in organisch milieu: sectorale voorwaarden in Hoofdstuk 5.59 en emissiegrenswaarden in Bijlage 5.59.1 of een reductieprogramma.

#### – Vergunningsvoorwaarden voor chemische voorbehandeling

Het reinigen in organisch milieu valt, bij installaties met een solventverbruik boven een drempelwaarde (1 ton/jaar voor gechlooreerde VOS met bepaalde R-zinnen en 2 ton/jaar voor andere) onder de bepalingen van Hoofdstuk 5.59.

Bij het reinigen met gechlooreerde koolwaterstoffen beneden de drempelwaarde van Hoofdstuk 5.59 (< 1 ton/jaar) zijn de volgende emissiegrenswaarden uit Afd. 5.4.3. van kracht:

som 1,1,1-trichloorethaan, per-, tri- en tetrachloorethyleen bij een massastroom van 2 kg/u of meer	100,0 mg/Nm <sup>3</sup>
methyleenchloride bij een massastroom van 3 kg/u of meer	150,0 mg/Nm <sup>3</sup>

Dit wil zeggen dat open dampontvetters met trichloorethaan, per-, tri- en tetrachloorethyleen of methyleenchloride met een verbruik < 1ton/jaar, toegepast kunnen worden, mits deze emissiegrenswaarden gerespecteerd worden.

#### – Vergunningsvoorwaarden voor thermisch reinigen

Een aantal exploitanten legt zich toe op het thermisch reinigen d.i. het verwijderen van in hoofdzaak organische verontreiniging of deklagen. Het laat toe om gereedschappen en/of mislukte stukken opnieuw te kunnen gebruiken. In de meeste gevallen gebruikt men wervelbedovens of pyrolyse-ovens.

Momenteel is er in de vergunningenpraktijk evenwel onduidelijkheid omtrent de toe te passen rubricering en bijgevolg de toepasselijke Vlarem II voorwaarden. Deze activiteit wordt momenteel nog al eens ingedeeld in rubriek 4.4, 2.2.5, 2.3.4.f) en/of 2.3.4 j). Soms wordt ook rubriek 43 genoemd. Geen enkel van deze rubrieken bevat eenduidig de bedoelde activiteiten:

1. De beschrijving van rubriek 4.4 sluit het best aan met de activiteit maar de corresponderende bepalingen van Vlarem II (Art. 5.4.4.) blijken voor het grootste stuk over emailleren, mof-felen en droogovens te gaan. Dit zijn activiteiten die niet te vergelijken zijn met het thermisch verwijderen van verontreinigingen.
2. Rubriek 2.2.5 en/of 2.3.4 zijn van toepassing indien men aanneemt dat dergelijke activiteiten in essentie neerkomen op het opslaan en/of vernietigen van afval(verf). Maar gezien slechts een klein deel van het in deze ovens ingevoerde materiaal (niet de metalen voorwer-

pen zelf maar enkel de deklaag) effectief verwijderd/verbrand wordt lijkt dit een moeilijk houdbare benadering.

3. De activiteiten in rubriek 43 hebben betrekking op verbrandingsinrichtingen, het gaat hier evenwel over de verbranding van brandstoffen, niet van verontreinigingen.

Vermits deze ovens aanleiding geven tot potentieel schadelijke luchtmissies (o.a. VOS, NO<sub>x</sub>) is een aangepaste vergunningsreglementering op zijn plaats.

#### – Vergunningsvoorwaarden voor thermisch verzinken

De huidige sectorale voorwaarden voor thermisch verzinken<sup>44</sup> worden in Vlarem II deel 5 onder hoofdstuk 5.29 artikel 5.29.0.6 aangegeven. Voor deze bewerking gelden volgende emissiegrenswaarden naar lucht:

- stof: 10 mg/Nm<sup>3</sup>
- chloorverbindingen (zoals HCl): 20 mg/Nm<sup>3</sup>

#### **b. BBT met betrekking tot lucht**

##### – BBT voor ontvetten in organisch milieu

De BBT voor het ontvetten in organisch milieu zijn opgesomd in 5.2.4. Het is BBT om open dampontvetters te vervangen door 100% gesloten ontvettingstoestellen, tenzij bij kleinschalig gebruik.

##### – BBT voor thermisch reinigen

De ovens voor thermisch reinigen geven aanleiding tot potentieel schadelijke luchtmissies (o.a. VOS, NO<sub>x</sub>). De BBT voor thermisch reinigen zijn opgesomd in 5.2.8. Om deze luchtverontreiniging te beperken is toepassen van een naverbrander en stofverwijdering BBT.

##### – BBT voor thermisch verzinken

De BBT voor het verwijderen van stof uit de afvalgassen van het thermisch verzinken is een stoffilter (zie ook 5.2.15). Een alternatief hiervoor is een gaswasser, mits zo ontworpen en bedreven dat dezelfde emissiegrenswaarden gehaald worden als bij een stoffilter. Bij toepassen van deze BBT is een stofemissie beneden 5 mg/Nm<sup>3</sup> mogelijk, zowel discontinu met filter, als continu.

#### **c. Toetsing van de huidige voorwaarden**

##### – Toetsing van voorwaarden voor reinigen in organisch milieu

Door het toepassen van 100% gesloten ontvettingstoestellen, ook voor installaties met een solventverbruik lager dan de dempelwaardes uit bijlage 59.5.1., zouden de emissies van deze activiteit lager zijn dan de voorwaarden in Afd. 5.4.3..

Het gebruik van gechloreerde koolwaterstoffen is enkel in 100% gesloten toestellen toegestaan volgens BBT, tenzij voor kleinschalige toepassingen. De huidige drempelwaarde is gesitueerd bij een solventgebruik van 1 ton gechloreerde koolwaterstoffen, maar zou verlaagd kunnen worden.

<sup>44</sup> Vlarem II gebruikt hierbij de onjuiste term “vuurverzinken”.

Toetsing van voorwaarden voor thermisch reinigen

Uitgaande van de Duitse, Nederlandse en Britse<sup>45</sup> emissiegrenswaarde voor afgassen van thermische reiniging werd een voorstel van normen opgesteld die gelden voor schoorsteenmetingen. Deze buitenlandse grenswaarden werden vervolgens getoetst aan reële meetwaarden van zowel pyrolyse-ovens als wervelbedden in België, Frankrijk en Duitsland (veelal met één of ander type van naverbrander) (zie tabel 6.5)

---

<sup>45</sup> Statutory Instrument 1994 No. 1271, The Environmental Protection (Prescribed Processes and Substances Etc.) (Amendment) Regulations 1994, "Proces Guidance Note 2/9 (04) for Metal decontamination Processes"



**Tabel 6.5:** Overzicht buitenlandse emissiegrenswaarden voor thermisch reinigen van voorwerpen bedekt met bedekkingmiddelen in pyrolyse of wervelbedovens bij 11%O<sub>2</sub> en haalbaarheid emissiegrenswaarden

Parameter	Voorstel emissiegrenswaarde gebaseerd op				Reële metingen	
	Buitenlandse wetgeving		Grenswaarde niet haalbaar	Grenswaarde haalbaar	Grenswaarde haalbaar	
	Nederland	Duitsland	UK	Totaal aantal		
Stofdeeltjes (totaal)	20	-	20	67 metingen van 11 installaties in 5 bedrijven	in ca. 69% v.d. metingen	in 21 metingen van 8 installaties in 4 bedrijven  Overschrijdingen vaak te wijten aan slecht werken / onderhouden van ontstoftingsinstallaties. Verder ook overschrijding t.g.v. omrekening naar bepaald %O <sub>2</sub> (b.v. 2 mg/Nm <sup>3</sup> na stoffilter bij O <sub>2</sub> -gehalte van 20-20,5%)
CO	Afwijking mogelijk tot max. 50 mg/Nm <sup>3</sup> indien kan worden aangetoond dat het gebruik van doekfilters technisch met mogelijk is	-	Afwijking mogelijk tot max. 50 mg/Nm <sup>3</sup> indien motorblokken gereinigd worden	67 metingen van 11 installaties in 5 bedrijven	in ca. 81% v.d. metingen	in 13 metingen van 6 installaties in 4 bedrijven
TOC (totaal organische koolstof)	50	20 als NM-VOS	20 als NM-VOS	63 metingen van 15 installaties in 6 bedrijven	in ca. 94% v.d. metingen	in 4 metingen van 3 installaties in 3 bedrijven
NOx (stikstofdioxide): richtwaarde	333,333 <sup>1</sup>	333,333 <sup>1</sup>		65 metingen van 15 installaties in 6 bedrijven	in ca. 88% v.d. metingen is 20 mg/Nm <sup>3</sup> haalbaar	in 8 metingen van 3 installaties (veelal wervelbedden) in 2 bedrijven
Gasvormige anorganische chlorides (HCl)	20		10	68 metingen van 16 installaties in 6 bedrijven	in ca. 92% v.d. metingen	in 5 metingen van 4 installatie in 3 bedrijven
				50 metingen van 11 installaties in 5 bedrijven	20 mg/Nm <sup>3</sup> haalbaar in 80% v.d. metingen.	in 10 metingen (afkomstig van 3 installaties in 1 bedrijf)

1. huidige VLAREM Art. 5.4.4.2 § 4 emissiegrenswaarde stookinstallaties 100 mg/Nm<sup>3</sup> bij 18% omgerekend naar 11%O<sub>2</sub>

– Toetsing van voorwaarden voor thermisch verzinken

De met BBT-haalbare emissiegrenswaarde is 5 mg/Nm<sup>3</sup>, dit is strenger dan de huidige stofnorm van 10 mg/Nm<sup>3</sup> in Vlarem II, maar dit is de vertaling van de BREF Ferrous Metals Processing. De grenswaarde is ook toepasbaar voor installaties met kleinere capaciteit dan de ondergrens voor IPPC. Stoffiltratie is immers een modulaire techniek.

**d. Voorstel**– Voorstel vergunningsvoorwaarden voor reinigen in organisch milieu

De drempelwaarde voor het gebruik van gechloreerde koolwaterstoffen (met name de in Art. 5.59.2.2. in §1 en §3 vermelde stoffen) voor het reinigen in organisch milieu in Bijlage 5.59.1 kan veel lager gelegd worden dan 1 ton/jaar, zodat het gebruik van open dampontvetters met gechloreerde koolwaterstoffen verder uitdooft in de toekomst.

– Voorstel vergunningsvoorwaarden voor thermisch reinigen– Rubricering

Bijkomende subrubriek onder hoofdstuk 5.29 opnemen, zodat daardoor de verwarring betreffende de rubricering van thermische reinigingsinstallaties (m.n. pyrolyse- en wervelbedovens) wordt weggenomen<sup>46</sup>.

5.29.x: “thermisch reinigen van metalen voorwerpen met het oog op onderhoud of reiniging voor gebruik in de oorspronkelijke functie d.m.v. pyrolyse-ovens, wervelbed of gelijkaardige installaties<sup>47</sup> voor het verwijderen van bedekkingsmiddelen en voedingsresten, met een totaal thermisch vermogen:

- 1° tot en met 0,2 MWth (vermogen zonder naverbrander en/of ontstofting), waarbij:
  - geen verwijdering van halogeenhoudende stoffen zoals b.v. vinyl, chloropreen, PVC, PVDC, gechloreerde polymeren (gechloreerd rubber, gechloreerd polyethyleen CPE, ...); teflon, PVDF, etc. gebeurt en;
  - geen verwijdering van rubbers of viscosehoudende producten
  - geen verwijdering van asbestcontaminanten uitgevoerd wordt.
- 2° overige:
  - a. tot en met 0,2 MWth waarbij wel één of meer van de hierboven vermelde verwijderingsactiviteiten plaatsvinden
  - b. meer dan 0,2 MWth.

– Vergunningsvoorwaarden

1° tot en met 0,2 MWth (vermogen zonder naverbrander en/of ontstofting):

Dergelijke bedrijven hebben wel een meldingsplicht, en moeten voldoen aan middelvoorschriften.

Hierbij dient door het bedrijf hetzij bij de melding, hetzij op eenvoudige vraag van de toezichthoudende overheid, voldoende informatie gegeven te worden (zoals b.v. technische fiche van de installatie, garantiebewijs leverancier van de installaties, MSDS van de te verwijderen stoffen, eigenschappen van het basismateriaal, temperatuursopvolging van de

<sup>46</sup> in art 2.5.3 dient dan verwezen te worden naar deze rubriek voor de voorwaarden van het thermisch reinigen

<sup>47</sup> smeltinstallaties gebruikt voor thermisch reinigen

naverbrander etc.), zodat kan aangetoond worden dat het een installatie betreft die geen emissiegrenswaarden dient opgelegd te krijgen.

2° overige:

a. tot en met 0,2 MWth waarbij wel één of meer van de hierboven vermelde verwijderingsactiviteiten plaatsvinden

Voor bedrijven die chloor- of fluorhoudende stoffen en/of rubbers of viscosehoudende (afkomstig van werkstukken die gebruikt worden bij de productie van viscose, waarbij het S-gehalte van de verontreiniging van die aard kan zijn dat opvolging van het SO<sub>2</sub>-gehalte in het afgas aangewezen is) verwijderen en dat het bedrijf in specifieke gevallen een aangepaste afgasreiniging hiervoor moet installeren, worden bijkomende grenswaarden opgelegd zoals vermeld in tabel 6.6 uitgedrukt in mg/Nm<sup>3</sup> en die betrekking hebben op de volgende omstandigheden:

- temperatuur 0° C;
- druk 101,3 kPa;
- droog gas<sup>48</sup>;
- 11% O<sub>2</sub>.

**Tabel 6.6:** Emissiegrenswaarden voor thermische reinigingsinstallaties welke chloor- of fluorhoudende stoffen en/of rubbers of viscosehoudende stoffen verwijderen, bij 11% O<sub>2</sub>

Parameter	Emissiegrens-waarde (mg/Nm <sup>3</sup> )
Gasvormige anorganische chlorides (HCl)	20
Gasvormige anorganische fluorides (HF)	3 <sup>1</sup>
SO <sub>2</sub>	50 <sup>2</sup>

1. De grenswaarde van 3 mg/Nm<sup>3</sup> is haalbaar met klassieke nageschakelde techniek b.v. gaswasser.
2. Deze waarde blijkt in 32 metingen bij 8 installaties in 4 bedrijven voor 100% haalbaar

b. meer dan 0,2 MWth.

In het geval van installaties groter dan 0,2 MWth worden volgende eisen vooropgesteld:

- aanwezigheid van naverbrander en ontstopping;
- emissiegrenswaarden zoals vermeld in tabel 6.7 van toepassing op de afgassen, uitgedrukt in mg/Nm<sup>3</sup> en die betrekking hebben op de volgende omstandigheden:
  - ▲ temperatuur 0° C;
  - ▲ druk 101,3 kPa;
  - ▲ droog gas<sup>158</sup>;
  - ▲ gemeten zuurstofconcentratie<sup>49</sup> voor stof en 11% O<sub>2</sub> voor andere parameters.

<sup>48</sup> bij thermische reiniging waar stoom het dragergas is, kunnen de emissiegrenswaarden met inbegrip van het watergehalte worden toegepast (conform artikel 4.4.3.1 2° van Vlarem II)

<sup>49</sup> bij naverbranding is stof onvermijdelijk en is het BBT om het na afkoeling te verwijderen; de stofconcentratie moet gemeten worden bij de zuurstofconcentratie na de stoffilter, m.a.w. de gemeten zuurstofconcentratie. De andere parameters kunnen best gemeten worden op het hete gas na de verbrander.

**Tabel 6.7:** Emissiegrenswaarden voor thermische reinigingsinstallaties met een vermogen > 200 kWth

Parameter	Emissiegrenswaarde (mg/Nm <sup>3</sup> )
Stofdeeltjes (totaal)	20
	Afwijking tot 50 mg/Nm <sup>3</sup> , indien kan worden aangetoond dat het gebruik van doekfilters technisch niet mogelijk is
CO	100
TOC (totaal organische koolstof, als NM-VOS)	20
NOx (stikstofdioxide): richtwaarde	300

Voor bedrijven welke chloor- of fluorhoudende stoffen en/of rubbers of viscoshoudende stoffen verwijderen worden bijkomend de emissiegrenswaarden van 2° a), zie tabel 6.6, opgelegd.

#### – Voorstel vergunningsvoorwaarden voor thermisch verzinken

De emissiegrenswaarde in Art. 5.59.0.6 11° voor stof bij thermisch stukverzinken kan verstrengd worden tot 5 mg/Nm<sup>3</sup>. Verder zou ook de term “vuurverzinken” beter gewijzigd worden in “discontinu thermisch verzinken”.

### 6.2.3. BBT overige milieuaspecten

#### a. Energie

In 5.2 worden BBT aangegeven die het energieverbruik van bedrijven kunnen beperken. Dit is onder meer het geval voor de thermische bewerkingen (5.2.9), de galvano-behandeling (5.2.11), het anodiseren (5.2.13), thermisch verzinken (5.2.15), het verwarmen en afkoelen van waterige baden (5.2.18) en drogen (5.2.19).

Deze BBT worden in overeenstemming geacht met de algemene voorwaarden in VLAREM. Er wordt derhalve geen voorstel tot aanpassing van de wetgeving gedaan.

#### b. Afvalstoffen

BBT voor beperking van de afvalstoffen en metalen in afvalstromen worden opgelijst in hoofdstuk 5.2. Deze BBT worden in overeenstemming geacht met de algemene voorwaarden in VLAREM. Er wordt derhalve geen voorstel tot aanpassing van de wetgeving gedaan.

## 6.3. Aanbevelingen voor ecologiepremie

### 6.3.1. Inleiding

Bedrijven die in Vlaanderen ecologische investeringen uitvoeren, kunnen hiervoor subsidies krijgen van de Vlaamse Overheid: de ecologiepremie. In deze paragraaf worden aanbevelingen gegeven om één of meerdere van de besproken milieuvriendelijke technologieën in aanmerking te laten komen voor deze investeringssteun.

### **a. Juridische basis**

De ecologiepremie kadert binnen het Vlaams decreet betreffende het economisch ondersteuningsbeleid van 31 januari 2003. De bepalingen van dit decreet m.b.t. investeringssteun worden verder uitgewerkt via een Besluit van de Vlaamse regering. Op 16 mei 2007 heeft de Vlaamse regering de regelgeving voor de ecologiepremie grondig gewijzigd. De oude ecologiepremie-regeling is opgeheven en sinds 1 oktober 2007 is een nieuwe regeling volgens een zogenaamd call-systeem van kracht.

### **b. Een nieuwe subsidie volgens een wedstrijdformule: call-systeem**

Call is het Engelse woord voor “oproep”. Een call-systeem betekent dus dat binnen een bepaalde periode een oproep tot projecten (subsidie-aanvragen voor technologieën die in aanmerking komen) wordt gedaan aan ondernemingen. Ondernemingen die een project (investering) wensen uit te voeren en hiervoor subsidie vragen, kunnen intekenen op de call. Aan het call-systeem is een gesloten enveloppe toegekend. Dit wil zeggen dat het budget per call vastligt.

Alle ingediende projecten worden per oproep gerangschikt volgens een bepaalde score en subsidie wordt toegekend aan de best gerangschikte projecten tot het volledig budget van de call opgebruikt is.

Projecten met de beste scores krijgen in elk geval steun. Projecten met de laagste scores krijgen enkel steun indien de totaal aangevraagde subsidie lager is dan het voorziene budget.

### **c. Ecologiepremie en ecologie-investeringen**

De ecologiepremie wordt toegekend aan ecologie-investeringen. Ecologie-investeringen zijn investeringen in nieuwe milieutechnologieën, energietechnologieën die leiden tot energiebesparing, evenals warmtekrachtkoppeling (WKK) en hernieuwbare energie (HE). De volledige info over de ecologiepremie is te vinden via volgende link:

- Ga naar volgende webpagina: <http://www.ondernemen.vlaanderen.be>
- Klik in het kader links op “financiering en steunmaatregelen”
- Klik op “steunmaatregelen”
- Klik op “Ecologiepremie”

### **d. Limitatieve Technologieën Lijst (LTL) van ecologie-investeringen**

De investeringen die in aanmerking komen voor de ecologiepremie zijn opgenomen in een limitatieve technologieënlijst (LTL). Deze lijst is raadpleegbaar via bovenvermelde link.

Per technologie vermeldt de limitatieve technologieënlijst volgende gegevens:

- het nummer;
- de naam;
- de beschrijving;
- het technologietype;
- de performantiefactor;
- het meerkostpercentage;
- de essentiële componenten

Elk van de hierboven vermelde gegevens wordt hieronder toegelicht:

- *het nummer van de technologie:*  
Dit is de code in de webapplicatie. Technologieën worden in de webapplicatie gekozen door het ingeven van het betreffende nummer van de technologie;
- *de naam van de technologie:*  
De naam is een eerste identificatie van de technologie;
- *de beschrijving van de technologie:*  
De beschrijving geeft wat meer uitleg over de technologie, toepassingsmogelijkheden, beperkingen bij het aanvragen, ...;
- *het technologietype:*  
Het technologietype geeft aan welk type technologie het is (milieutechnologie; energietechnologie met energiebesparing; warmtekrachtkoppeling of hernieuwbare energie);
- *de performantiefactor van de technologie:*  
De performantiefactor geeft de score aan van de technologie. Projecten worden gerangschikt op basis van de performantiefactor van de technologie. Projecten met een hoge performantiefactor krijgen dus een hoge score en hebben meer kans om gunstig gerangschikt te worden. De performantiefactor wordt bepaald op basis van de mate waarin de technologie bijdraagt tot de milieudoelstellingen.  
Technologieën met een belangrijke bijdrage tot de milieudoelstellingen of een belangrijk milieuvoordeel krijgen een hoge score;
- *het meerkostpercentage;*  
De meerkost is een maat voor de extra kosten die een bedrijf heeft door te investeren in de milieuvriendelijke technologie. Deze meerkost is de extra investeringen, verminderd met de besparingen en bijkomende opbrengsten gedurende de eerste vijf jaar van de gebruiksduur. De meerkost wordt uitgedrukt als een percentage van de totale investeringskost (meerkostpercentage).
- *de essentiële componenten van een technologie:*  
De essentiële componenten geven aan welke onderdelen precies voor steun in aanmerking komen. De aanvraag gebeurt door het opgeven van de kostprijs van de essentiële componenten, waarop de webapplicatie de steun berekend. Alle componenten zijn essentieel: dit wil zeggen dat voor alle componenten een investeringsbedrag dient ingevuld te worden. Indien een essentiële component ontbreekt dan kan de technologie in principe niet aangevraagd worden.

#### **e. Steunintensiteit**

De steun wordt berekend op de meerkost en bedraagt 20% voor kleine en middelgrote ondernemingen en 10% voor grote ondernemingen. De totale subsidie blijft beperkt tot 1,5 Mln euro per aanvraag.

### 6.3.2. Toetsing van de milieuvriendelijke technieken voor de oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen aan de criteria voor ecologiepremie

Het BBT-kenniscentrum van VITO verleent ondersteuning aan het Vlaams Energieagentschap bij het opstellen van de limitatieve technologieënlijst. Conform de BBT-aanpak komt een technologie op de lijst als aan *alle* onderstaande voorwaarden is voldaan:

- de technologie heeft een duidelijk milieuvoordeel;
- dit milieuvoordeel is groter of minstens even groot als voor analoge technologieën;
- de technologie is het experimenteel stadium ontgroeid (toepassing in bedrijfstak op korte termijn is mogelijk) maar is (nog) geen standaard technologie in de bedrijfstak;
- de toepassing van de technologie is nog niet verplicht in Vlaanderen bv. om te voldoen aan Vlare II;
- er gaat een betekenisvolle investeringskost mee gepaard;
- de investeringskost is groter dan die van een standaardinstallatie;
- de investering betaalt zich niet op korte termijn (binnen 5 jaar) terug door de gerealiseerde besparingen.

Als er Vlaamse normen van toepassing zijn dan wordt alleen subsidie toegekend indien met de technologie betere resultaten worden bereikt dan de Vlaamse norm.

Als er geen Vlaamse normen van toepassing zijn, hebben de technologieën op de lijst één van volgende doelstellingen:

- het overtreffen van de (bestaande) Europese normen;
- het bereiken van milieuvoordelen waarbij nog geen Europese normen zijn goedgekeurd.

In tabel 6.8 worden de milieuvriendelijke technieken uit hoofdstuk 4 getoetst aan bovenstaande criteria. Enkel de technieken met een significante investeringskost worden geëvalueerd. Een ✓ betekent dat aan het betrokken criterium is voldaan. Een gearceerde cel betekent dat aan betrokken criterium niet is voldaan. End-of-pipe technieken werden door het Ministerieel Besluit van 3 juni 2005 van de LTL geschrapt en zijn daarom niet opgenomen.

Een technologie komt enkel in aanmerking voor de ecologiepremie indien aan alle criteria is voldaan. Zodra aan één van de criteria niet wordt voldaan, aangegeven door arcering van de cel, is de techniek niet noodzakelijk meer getoetst aan alle overblijvende criteria.

**Tabel 6.8:** Toetsing van milieuvriendelijke technieken aan criteria voor ecologiepremie

Technologie	Criteria						
	... heeft een duidelijk milieuvoordeel	... is bewezen maar nog geen standaardtechnologie	... is niet verplicht in Vlaanderen	... heeft een meerkost ten opzichte van de standaardtechnologie	... heeft een terugverdientijd $\geq 5$ jaar	... komt in aanmerking voor de ecologiepremie	... staat reeds op de LTL
Gravitaire olie-afscheider voor standtijdverlenging van ontvettingsbad (TF 3)	✓		✓	✓		nee	nee
Skimmer en DAF-eenheid voor standtijdverlenging van ontvettingsbad (TF 3)	✓	✓	✓	✓		nee	nee
Centrifuge voor standtijdverlenging van ontvettingsbad (TF 4)	✓	✓	✓			nee	nee
Elektroflotatie voor standtijdverlenging van ontvettingsbad (TF 5)			✓	✓	✓	nee	nee
Micro- en ultrafiltratie voor standtijdverlenging van ontvettingsbad (TF 6)	✓	✓	✓	✓	✓	ja	nee
Standtijdverhoging door biologisch regenereren (TF 7)	✓	✓	✓	✓	✓	ja	nee
CO <sub>2</sub> -reinigings- of ontvettingsinstallatie (TF 8 en 11) LTL nr. 516 en 933	✓	✓	✓	✓	✓ <sup>1</sup>	ja	ja
Kringloopsluiting bij trommelslijpen (TF 9)	✓	✓	✓			nee <sup>2</sup>	nee
Ontvettings- en reinigingsinstallatie (TF 12)						nee <sup>3</sup>	nee
Reinigen van metaal of kunststof oppervlak met plasmatechnieken (TF 13)	✓	✓	✓	✓		nee <sup>2</sup>	nee
100% gesloten technieken voor reinigen met CKWS (TF 14)	✓		✓ <sup>4</sup>	✓		nee	nee
Zuurretardatie (TF 16) LTL nr. 105	✓	✓	✓	✓	✓	ja	ja
Continue kristallisatie in beitsbaden (TF 17) LTL nr. 1327	✓	✓	✓	✓		nee	nee
Vacuümindamping bij vluchtige zuren (TF 18)	✓	✓	✓			nee <sup>5</sup>	nee
Electrodialyse voor regenereren van baden (TF 19)	✓	✓	✓			nee	nee
Diffusiedialyse voor standtijdverhoging (TF 20)	✓	✓	✓	✓		nee	nee
Elektrolyse voor standtijdverhoging (TF 21)		✓	✓	✓	✓	nee	nee
Ionenuitwisseling voor standtijdverhoging (TF 22)		✓	✓	✓		nee	nee
Aktief kool behandeling voor standtijdverhoging (TF 23)	✓	✓	✓			nee	nee
Kringloopsluiting van zoutbadlijnen (TF 33)	✓		✓	✓		nee	nee
Omschakelen van gebruik van Cr(VI) bij conversielagen (TF 39)	✓			✓		nee	nee
Kringloopproces voor stroomloos aanbrengen van metaaldeklagen (TF 43)	✓	✓	✓	✓		nee	nee
Koude-opslag in bodem bij badkoeling (TF 45) LTL nr. 1313	✓	✓	✓	✓	✓	ja	ja
Gescheiden ontzinken (TF 47)	✓		✓	✓		nee	nee



Technologie	Criteria						
	... heeft een duidelijk milieuvoordeel	... is bewezen maar nog geen standaardtechnologie	... is niet verplicht in Vlaanderen	... heeft een meerkost ten opzichte van de standaardtechnologie	... heeft een terugverdientijd $\geq 5$ jaar	... komt in aanmerking voor de ecologiepremie	... staat reeds op de LTL
Fluxzoutoplossing produceren uit afgewerkt ontzinkingsbad (TF 48)		✓	✓	✓		nee	nee
Herwinnen van warmte uit droogzone (TF 53)	✓		✓	✓		nee	nee
Herwinnen van warmte voor stoom of warm water (TF 53)	✓		✓			nee	nee
Afvalwarmte recupereren bij thermisch verzinken (TF 53)	✓		✓			nee	nee
Indamping van spoelwater (TF 54) LTL nr. 1327		✓	✓	✓		nee <sup>5</sup>	ja <sup>6</sup>
Ionenwisseling op spoelwater (TF 55) LTL nr. 1327	✓		✓			nee	ja <sup>6</sup>
Omgekeerde osmose op spoelwater (TF 56) LTL nr. 1327	✓	✓	✓	✓	✓	ja	ja <sup>6</sup>
Spaarspoelen (TF 58)	✓	✓	✓	✓		nee	nee
Cascadespoelen met meer dan 3 cascades en uitsleep beperkende maatregelen (TF 59)	✓	✓	✓	✓	✓	ja	nee
Gebruikt spoelwater direct opnieuw inzetten (TF 61)	✓		✓	✓		nee	nee
Elektrodialyse op spoelwater (TF 63) LTL nr. 1327	✓		✓			nee	ja <sup>6</sup>
Warmte-kracht-koppeling (TF 75) LTL nr. 1194	✓	✓	✓	✓	✓	ja	ja
Drogen met straling (TF 76) LTL nr. 459	✓	✓	✓	✓	✓	ja	ja
Gas-gestookte warmte-elementen (TF 77) LTL nr. 525	✓	✓	✓	✓	✓	ja	ja

- De terugverdientijd is mede afhankelijk van de toepassing: het aantal gebruiksuren, de kostprijs aan chemicaliën en afvalbehandeling voor omschakeling naar droogijssstralen, indien kostprijzen afgezet worden tov verf-strippen met oplosmiddelen, en dergelijke.
- De terugbetaaltijd is afhankelijk van geval tot geval. Bij intensief gebruikte systemen waarbij de aankoop van chemicaliën sterk teruggedrongen kan worden, is er een interessante payback. Bij kleinschalige of niet-frequent gebruikte systemen is er een kostenverhoging.
- Deze techniek is in vele gevallen reeds standaardtechniek.
- Is niet rechtstreeks verplicht, maar kan toegepast worden om de normen te halen.
- Zelfde milieuvoordeel kan ook met goedkopere klassieke technologie van cascadebeitsen gehaald worden.
- De techniek valt onder de sectoroverschrijdende technologie 1327 'Installatie voor hergebruik van proces-, spoel-, reinigings-, en afvalwater door middel van tertiaire waterzuiveringstechnieken.

### 6.3.3. Aanbevelingen voor de LTL

#### a. Nieuw voorgestelde technologieën

Op basis van de beoordeling in tabel 6.8 wordt een voorstel geformuleerd voor technologieën die in de limitatieve technologieënlijst kunnen opgenomen worden:

- **Naam technologie:** **Micro- of ultrafiltratie-installatie voor hergebruik van waterige procesbaden voor oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen**

**Beschrijving:** Micro- of ultrafiltratie-installatie voor standtijdverlenging van waterige procesbaden (ontvettingsbaden) voor oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen. Essentieel is dat er op zijn minst voorzieningen moeten getroffen worden voor het hergebruik van deze waterige reinigers in het productieproces. Waterzuivering voor het louter behalen van de lozingsnormen is een end-of-pipe techniek die niet in aanmerking komt.

**Essentiële componenten:** micro- of ultrafiltratie- installatie, retourleiding

**Meerkost:** 25%
- **Naam technologie:** **Biologische regeneratie-installatie voor hergebruik van waterige procesbaden voor oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen**

**Beschrijving:** Installatie voor het biologisch regenereren van waterige procesbaden (ontvettingsbaden) voor oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen waardoor standtijdverlenging van het procesbad. Essentieel is dat er op zijn minst voorzieningen moeten getroffen worden voor het hergebruik van deze waterige reinigers in het productieproces. Waterzuivering voor het louter behalen van de lozingsnormen is een end-of-pipe techniek die niet in aanmerking komt.

**Essentiële componenten:** beluchte biologische reactor

**Meerkost:** 25%
- **Naam technologie:** **Uitbreiding van cascade spoelinstallatie vanaf 4<sup>e</sup> cascade**

**Beschrijving:** Uitbreiding van cascade spoelinstallatie vanaf 4<sup>e</sup> cascade zodat het spoelwaterdebiet kleiner wordt en de concentratie in het spoelwater zo hoog dat het de rol van een spaarspoelbad overneemt.

**Essentiële componenten:** bijkomende spoelbaden, pijpleidingen.

**Meerkost:** 50%

#### b. Voorstel aanpassingen aan technologieën van de LTL

Op basis van de beoordeling in tabel 6.8 wordt voorgesteld om onderstaande technologieën die reeds op de LTL staan aan te passen of te schrappen.

- **Naam technologie:** **Installatie voor hergebruik van proces-, spoel-, reinigings-, en afvalwater door middel van tertiaire waterzuiveringstechnieken**

**Beschrijving:** Deze technologie is een universele technologie voor het hergebruik van proces-, spoel-, reinigings- en afvalwater in het pro-

ductieproces of voor sanitaire doeleinden. Deze technologie mag in alle sectoren gebruikt worden. Essentieel is dat er op zijn minst voorzieningen moeten getroffen worden voor het hergebruik in het productieproces. Waterzuivering voor het louter behalen van de lozingsnormen is een end-of-pipe techniek die niet in aanmerking komt. Onder tertiaire waterzuivering valt: membraanfiltratie, zandfiltratie, ionenuitwisseling, omgekeerde osmose, elektrolyse, adsorptie (bv. op actieve kool), indamping, membraanbioreactor, chemische oxidatie, (membraan)elektrolyse, kristallisatie.

*Essentiële componenten:* tertiair waterzuiveringssysteem, retourleiding

*Meerkost:* 50%

*Einddatum:* –

*Beoordeling:* Deze technologie dient herbekeken te worden omdat, althans voor oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen, niet alle tertiaire waterzuiveringstechnieken die onder deze technologie vallen, voldoen aan alle criteria voor de ecologiepremie (indamping, ionenwisseling en elektrolyse op spoelwater voor oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen hebben een terugverdientijd kleiner dan 5 jaar en komen hierdoor niet in aanmerking). Omdat het een sectoroverschrijdende technologie betreft, dient bij de herevaluatie ervan rekening gehouden te worden met de toepassingen van deze technieken in de diverse sectoren en niet enkel in geval oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen.

## 6.4. Innovatieve ontwikkelingen

In dit onderdeel worden onderzoekssuggesties gedaan om enkele knelpunten weg te werken, die in het kader van de studie werden opgemerkt. Deze innovatieve ontwikkelingen kunnen in een later stadium leiden tot nieuwe BBT. Het verdient dan ook aanbeveling om deze ontwikkelingen op te volgen en eventueel te steunen. Daarna is het noodzakelijk dat deze milieuvriendelijke technologieën het ook tot een marktwaardig product brengen.

### – Verwijderingstechnieken voor anionen

Anionen zoals chloride, nitraat, sulfaat, boor en fluor kunnen hoge concentraties bereiken indien bedrijven sterk waterbesparende technologieën toepassen. Momenteel zijn de mogelijkheden om deze anionen te verwijderen onvoldoende gekend. Selectieve ionenwisseling één van de technieken die een uitkomst kan bieden voor fluor en boor, omdat deze verwijderingstechniek reeds toegepast wordt in andere sectoren (zie TF 71). De ervaring binnen de sector oppervlaktebehandeling is echter nog onbestaand.

### – Meetwaarden van parameters bij bedrijven

Bij het uitvoeren van de studie werd vastgesteld dat het aantal individuele dagmeetgegevens van concentraties in het effluent van bedrijven erg beperkt was. Daarom zou het nuttig zijn bijkomende meetcampagnes uit te voeren in deze sector.

– Meetwaarden parameter boor

Voor de parameter boor werden geen lozingsnorm opgenomen in de sectorale lozingsnormen, maar dat deze parameter heeft wel een toxisch effect. Er zijn slechts weinig metingen van deze parameter in de oppervlaktebehandelingssector bekend. Het is dan ook nuttig de lozingsconcentratie in de toekomst beter op te volgen, zodat een praktische en onderbouwde milieukwaliteitsdoelstelling voor boor in de wetgeving opgenomen kan worden.

---

**BIBLIOGRAFIE**

- ACMS, Europlasma technical paper, Webpagina beschikbaar op 06/01/2005, 2005,  
<http://acms.lodestar.be/europlasma/bestanden/Plasma-aktivatie%20van%20te%20verlijmen%20oppervlakken%20voor%20betere%20h.pdf>
- Air Products, Fluorination, Webpagina beschikbaar op 06/01/2005, 2005,  
<http://www.airproducts.nl/fluorination/advantages.htm>  
[http://www.airproducts.co.uk/fluorination/pdf/Flock\\_No112.pdf](http://www.airproducts.co.uk/fluorination/pdf/Flock_No112.pdf)
- BBT Gieterijen: Beste Beschikbare Technieken (BBT) voor de gieterijen. Studie uitgevoerd door L. Goovaerts, Y. Veys, P. Meulepas, P. Vercaemst en R. Dijkmans van het Vlaams Kenniscentrum voor Beste Beschikbare Technieken (Vito) in opdracht van het Vlaams Gewest, 2000.
- BBT Metaalbewerking: Beste Beschikbare Technieken (BBT) voor de metaalbewerkende nijverheid. Studie uitgevoerd door L. Goovaerts, M. De Bonte, P. Vercaemst en R. Dijkmans van het Vlaams Kenniscentrum voor Beste Beschikbare Technieken (Vito) in opdracht van het Vlaams Gewest, 2004.
- Bekaert, 2001. Persoonlijke communicatie van Edgar Schildermans.
- BK-OFT, 2003. Branchenkonzept Oberflächentechnik. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sektion III und der Wirtschaftskammer Österreich, Wien, im Juli 2003. In mei 2006 raadpleegbaar op [www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/](http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/).
- BREF Ferrous metals processing: EC, BREF Ferrous metals processing industry, 2001.  
<http://eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm>
- BREF Surface treatment metals: EC, BREF Surface treatment of metals and plastics, 2005.  
<http://eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm>
- BREF Surface treatment organic solvents: EC, BREF Surface treatment using organic solvents, Draft September 2005. <http://eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm>
- Cleanlaser, 2006. Webpagina beschikbaar op 12/06/06. [www.cleanlaser.com](http://www.cleanlaser.com)
- COIL. Persoonlijke communicatie van Bart Van Duffel, COIL, Landen, 2005.
- ECOLAS, Evaluatie van het reductiepotentieel voor VOS-emissies naar het compartiment lucht en de problematiek van de implementatie van de Europese richtlijn 99/13/EG in de sector van de metaalontvetting en de oppervlaktereiniging in Vlaanderen, Studie uitgevoerd door Ecolas in samenwerking met SIRRIS en CBOK, in opdracht van Aminal, 2002a.
- ECOLAS, Inventarisatie IPPC- en SEVESO-bedrijven in Vlaanderen, Studie uitgevoerd door Ecolas in opdracht van Aminal, Afdeling Milieu-inspectie, 2002b.
- ECOLAS, Studie inzake de aanpassing van de omzettingcoëfficiënten van grootverbruikers, Deelopdracht: Voorstel voor de methodiek voor het bepalen van nieuwe omzettingcoëfficiënten voor een bedrijfssector, Studie uitgevoerd door Ecolas in samenwerking met Biomath (UGent), in opdracht van VMM, Afdeling Heffingen, 2003.
- ERM, Evaluatie van het reductiepotentieel voor VOS-emissies naar het compartiment lucht: Sector van de automobielassemblage, in opdracht van Aminal, juli 2003.

- Guangdong Sontasun Science and Technology Co., Ltd., Webpagina beschikbaar op 06/01/2005, 2005  
[http://sontasun.en.alibaba.com/product/50062314/50282081/PVC/Coating\\_Aluminum\\_Coil\\_Production\\_Line/showimg.html](http://sontasun.en.alibaba.com/product/50062314/50282081/PVC/Coating_Aluminum_Coil_Production_Line/showimg.html)
- Jessup Engineering, Webpagina beschikbaar op 06/01/2005, 2005,  
<http://www.jessupengineering.com/capabilities/racksys.htm>  
<http://www.jessupengineering.com/capabilities/bblsys.htm>
- Katzung & Rittig, 1998. Abhängigkeit der Zinkaschebildung und der Zinkauflage beim Feuerverzinken von den Prozeßparametern der Vorbehandlung. Metall, 52. Jahrgang, Nr. 5/98.
- Kolzer, Plasma technology, Webpagina beschikbaar op 06/01/2005, 2005,  
[http://www.kolzer.it/plasma\\_e.htm](http://www.kolzer.it/plasma_e.htm)
- Materia, Plasma treatment of plastics, Webpagina beschikbaar op 06/01/2005, 2005,  
[http://www.materia.fr/pdf/en/Fiche\\_SECA\\_angl.pdf](http://www.materia.fr/pdf/en/Fiche_SECA_angl.pdf)
- Mitraco, 2006. Persoonlijke communicatie van dhr. Jean Claude Philippron.
- Mooney, 1992. Plating shops for the 90's and beyond. Ted Mooney, Finishing Technologies, Brick, NY.
- OAI, UV ozone surface treatment system, Webpagina beschikbaar op 06/01/2005, 2005,  
[http://www.oainet.com/OAI\\_uv\\_ozone.html](http://www.oainet.com/OAI_uv_ozone.html)
- PARCOM, PARCOM Recommendation 92/4 on the reduction of emissions from the electroplating industry, PARCOM 92/4, 1992.
- Porter, M. Competitive strategy – techniques for analyzing industries and competitors, The Free Press, 1980.
- Presti, 1996. Presti-project: Preventie en milieuzorg in de oppervlaktebehandeling 1996 – VOM en Fabrimetal. Uitgegeven door OVAM.
- Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL relating to restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonates (amendment of Council Directive 76/769/EEC), presented by the European Commission, Brussels, 5.12.2005.
- SAMSOM, Handboek Milieuvergunning, 1997.
- Seghers-Keppel, 2005. Persoonlijke communicatie van dhr. Danny De Cuyper.
- Seghers-Keppel, 2006. Persoonlijke communicatie van dhr. Patrick Van Hoye.
- SenterNovem, 2001. Dertig technologieprojecten in de metalektro. 30 Nov 2001. Beschikbaar 05/2006 op <http://www.senternovem.nl/senternovem/SN-Publicaties/>
- SenterNovem, 2006. Overzicht energiebesparende maatregelen Oppervlaktebehandelende industrie. In aug 2006 beschikbaar via:  
[www.senternovem.nl/mmfiles/Opties%20energiebesparing%20OBI\\_tcm24-112133.pdf](http://www.senternovem.nl/mmfiles/Opties%20energiebesparing%20OBI_tcm24-112133.pdf)
- Sherman Treaters, Gas Flame treatment, Webpagina beschikbaar op 06/01/2005, 2005  
<http://www.shermantreaters.co.uk/acrobat/probinder10.pdf>
- Society of Plastic Engineers, Webpagina beschikbaar op 06/01/2005, 2005;  
<http://www.4spe.org/training/products/elearning/041104.php>

- TA Luft, Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft), Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Vom 24. Juli 2002.
- Thermoclean, 2006. Persoonlijke communicatie van dhr. Stefaan Kempeneers.
- ÜBA, Draft German BREF: Treatment of metallic and non-metallic surfaces with chemical and electrochemical procedures, 2003.
- UK EA, 2004a. Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS). BRE Ltd en RPA Ltd in opdracht van UK Environmental Agency, 2004.
- UK EA, 2004b. Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks for Perfluorooctane Sulphonate (PFOS). RPA Ltd in samenwerking met BRE Ltd in opdracht van UK Environmental Agency, August 2004.
- Vasile, C. & Seymour, R.B. (Eds.) Handbook of Polyolefins, Second Edition, ISBN 0-8247-8603-3, 1032 p., 2000
- Werkboek Milieumaatregelen Metalektro Industrie, 2005. FO-Industrie. Eerste uitgave 1998; grotendeels geactualiseerd in 2003-2005. In jan 2006 beschikbaar op:  
<http://www.fo-industrie.nl>.
- Xenon, Ultraviolet Light Pretreatment of Polymers and Polymer Composite Surfaces for Adhesive Bonding, Webpagina beschikbaar op 06/01/2005, 2005,  
<http://xenoncorp.com/rad.html> , <http://xenoncorp.com/literature/images/puvsys.pdf>





## LIJST DER AFKORTINGEN

AMINAL	Administratie voor Milieu-, Natuur-, Land- en Waterbeheer
AOX	Adsorbeerbare organohalogenenverbindingen
BAT	Best Available Techniques
BBT	Beste Beschikbare Technieken
BREF	BAT Reference Document
BZV	Biologisch (of Biochemisch) ZuurstofVerbruik
CKWS	geChloreerde KoolWaterStoffen
CVD	Chemical Vapor Deposition
CZV	Chemisch ZuurstofVerbruik
DAF	Dissolved Air Flotation
DCM	Dichloormethaan
DMAB	DeMethylAminoBoraan
ED	ElektroDialyse
EDTA	ethyleendiaminetetraazijnzuur
EIVR	Emissie inventaris van de Vlaamse Regio
ELV	End-of-Life Vehicles (directive)
EOX	Extraheerbare organohalogenenverbindingen
evt.	eventueel
GPBV	Geïntegreerde Preventie en Bestrijding van Verontreiniging
HVLP	high volume, low pressure
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
IWZI	Industriële Waterzuiveringsinstallatie
KMO	Kleine of Middelgrote Onderneming
KWS	KoolWaterStoffen
OKWS	zuurstofhoudende KoolWaterStoffen
ONO	Ontgiften – Neutraliseren – Ontwateren
m.a.w.	met andere woorden
MER	Milieu-effectrapport
MF	Microfiltratie
MIRA	Milieu- en natuurrapport
NACE	Nomenclature générale des Activités économiques dans les Communautés européennes
NBB	Nationale Bank van België
NIS	Nationaal Instituut voor Statistiek
n.v.w.b.	niet visueel waarneembaar
ONO	Ontgiften, neutraliseren, ontwateren
OVAM	Openbare Vlaamse Afvalstoffenmaatschappij
NTA	Nitrilotriazijnzuur
PAX	poly-aluminiumchloride
PCB	Polychloorbifenyl
PCT	Polychloorterfenyl
PER	tetrachloorethyleen

---

PET	Polyethyleen terephthalaat
PFOS	Perfluorooctaansulfonaat
PNEC	Predicted no effect concentration
PTFE	Polytetrafluorethyleen (teflon)
PTH	Plated through hole
QPQ	Quenc-Polish-Quench proces
RO	Reversed Osmosis (omgekeerde osmose)
RoHS	Restriction of (the use of certain) Hazardous Substances (in electrical and electronic equipment)
RSZ	Rijksdienst voor Sociale Zekerheid
RWZI	Rioolwaterzuiveringsinstallatie
RVS	Roestvast staal
SAM	Self assembling molecules of monolayers
TBP	Tributylfosfaat
TMT	trimercaptotriazine
TRI	trichloorethyleen
UF	Ultrafiltratie
UV	Ultraviolet
X-KWS	gehalogeneerde KoolWaterStoffen
v.g.t.g.	in de vergunning toegelaten gehalte of van geval tot geval
Vito	Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek
Vlarea	Vlaams Reglement voor Afvalvoorkoming en -beheer
Vlarebo	Vlaams reglement betreffende de bodemsanering
Vlarem	Vlaams reglement betreffende de milieuvergunning
VMM	Vlaams Milieumaatschappij
VMM-AMO	Vlaams Milieumaatschappij, Afdeling Meetnetten en Onderzoek
VOM	Vereniging voor Oppervlaktebehandeling van Metalen
VOS	Vluchtige Organische Stoffen
VR	Veiligheidsrapportering
WZI	Waterzuiveringsinstallatie
ZS	Zwevende Stoffen

## BEGRIPPENLIJST

Ter aanvulling van de procesbeschrijving (hoofdstuk 3) en de technische fiches (Bijlage 2) volgt hier de verklaring van verschillende begrippen.

Activeren:	Bewerking die vlak voor het aanbrengen van een metaaldeklaag wordt uitgevoerd en waarbij de laatste restjes oxiden en andere verontreinigingen worden verwijderd.
Aërosolen:	Ook wel nevels of mist genoemd. Stof die in de vorm van fijne druppeltjes aanwezig is in een afgas of luchtstroom.
Alifatisch:	(Molecule) gekenmerkt door een koolwaterstofketen zonder ringstructuren of dubbele bindingen
AMINAL	Administratie voor Milieu-, Natuur-, Land- en Waterbeheer
Amfoteer:	Metaal dat afhankelijk van vnl. de pH zowel als anion of als kation kan voorkomen. Klassieke voorbeelden van amfotere metalen zijn Al, Zn, Sn, Pb.
Anode:	Elektrode waaraan een oxiderende of elektronen-vormende reactie plaatsgrijpt
AOX	Adsorbeerbare organohalogeenvbindingen
BAT	Best Available Techniques
BBT	Beste Beschikbare Technieken
Beitsremmer:	Ook inhibitor genoemd. Oppervlakteactieve stof die tijdens het beitsen de beitsactie beperkt tot het oplossen van metaaloxiden Het basismetaal wordt niet of nauwelijks opgelost. Een type inhibitor blokkeert het in oplossing gaan van het basismetaal door het af te schermen; een ander type blokkeert de noodzakelijke kathodische reactie (vorming van waterstofgas) waardoor ook de anodische reactie, het oplossen van het basismetaal, stopgezet wordt.
BREF	BAT Reference Document
Brons:	Koper-tin legering
Bypass:	Zijstroom of omgeleide stroom.
BZV	Biologisch (of Biochemisch) ZuurstofVerbruik
BZV5:	Biochemisch Zuurstof Verbruik, zijnde de massahoeveelheid zuurstof die door micro-organismen per liter water wordt verbruikt, gedurende een aaneengesloten tijdvak van 5 dagen, bij 20° C;
Centrifugatie:	Een scheidingsbewerking waarbij zwevende stoffen, emulsies, enz. afgescheiden worden uit een vloeistof door een sterk kunstmatig zwaartekrachtveld in een snel roterende trommel.
CKWS	geChloreerde KoolWaterStoffen
Coalescentie:	Het zich samenvoegen van fijn verdeelde emulsiedeeltjes of mistdeeltjes tot grotere druppels. In het geval van een emulsie ook demulgeren genoemd.
Complexeermiddelen:	Ook wel complexvormers genoemd. Additief dat ervoor zorgt dat een andere stof die in gegeven omstandigheden van temperatuur, pH, geleidbaarheid, ... niet oplosbaar is in water, toch in oplossing kan gehouden worden.

---

Corona:	Ook wel koud plasma genoemd. Een door elektrische ontlading gevormde ionenrijke zone in een gas.
CVD	Chemical Vapor Deposition
CZV	Chemisch ZuurstofVerbruik
DAF	Dissolved Air Flotation
Damp:	Een stof die als gas aanwezig is in een afgas of luchtstroom.
DCM	Dichloormethaan
Delta-procédé:	Ook wel “hoge temperatuur verzinken” genoemd. Hierbij gebeurt het verzinken in een keramische kuip, bij hogere temperaturen (ca. 530 °C) dan gebruikelijk (445 en 465 °C).
Demister:	Ook nevelafscheider of mist-eliminator genoemd. Een voorziening voor het afscheiden van fijne druppeltjes of aerosolen uit een gasstroom.
Deminwater:	Gedemineraliseerd water
Detergenten:	<p>Ook wel tensiden of oppervlakte actieve stoffen genoemd. Stoffen opgebouwd uit de combinatie van een hydrofiele “kop” en een apolaire hydrofobe “staart”. Kunnen emulsies vormen, de oppervlakte-spanning wijzigen enz.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>– Anionische detergenten: detergenten waarvan de polaire kop bestaat uit een anion zoals sulfaat of sulfonaat. Voorbeelden zijn LAS (lineair alkylbenzeensulfonaat), AS (alkylsulfaat), AES (alkylethersulfaat) en SAS (secundair alkaansulfonaat).</li><li>– Kationische detergenten: detergenten waarvan de “kop” uit een kation bestaat zoals een quaternair ammoniumion, b.v. DEQME: di-esterquat mono-ethanolamine, DSDMAC: distearyl-dimethylammoniumchloride.</li><li>– Niet-ionogene detergenten: detergenten waarvan de “kop” bestaat uit een keten met bepaalde functionele groepen waardoor deze een hydrofiel karakter krijgt b.v. ethers (bij nonylfenoethoxylaat) of suikers bij alkylpolyglycosiden</li></ul>
Diffusiedialyse:	Techniek waarbij een stof uit een vloeistof afgescheiden wordt door dit selectief door een membraan te laten diffunderen naar een vloeistof aan de andere zijde van dit membraan onder invloed van het concentratieverschil.
Distillatie:	Techniek waarbij een stof uit een mengsel gescheiden wordt door verdamping en die gebaseerd is op verschillen in dampdruk.
DMAB	DeMethylAminoBoraan
ED	ElektroDialyse
EDTA	ethyleendiaminetetraazijnzuur
EIVR	Emissie inventaris van de Vlaamse Regio
Elektrodialyse:	Scheidingstechniek waarbij selectief ionen uit een vloeistof worden verwijderd doordat deze onder invloed van een elektrisch veld door een geschikt membraan passeren.
Elektroflotatie:	Scheidingstechniek waarbij emulsies of zwevende stoffen als een drijfslaag worden afgescheiden doordat deze zich combineren met door elektrolyse gevormde fijne gasbellen.

Elektrolyt:	Stof (vloeistof of vast) waarin geleiding door ionen mogelijk is. In de galvanotechniek meestal waterige oplossingen, rijk aan metaalzouten.
ELV	End-of-Life Vehicles (directive)
ELV richtlijn:	Richtlijn 2000/53/EG betreffende autowrakken
Emulgeren:	Het met behulp van oppervlakreactieve stoffen in de waterfase brengen van stoffen die niet of zeer slecht oplosbaar zijn. De weinig oplosbare stof doet zich hierbij voor als fijne bolletjes omringd door een monomoleculaire laag van de oppervlakreactieve stof.
End-of-pipe:	Aanduiding voor milieumaatregelen die genomen worden op afgassen of afvalwaters van een proces vooraleer deze geloosd worden in de omgeving. Staat in tegenstelling tot procesgeïntegreerd.
EOX evt.	Extraheerbare organohalogeenvverbindingen eventueel
Extractie:	Techniek waarbij een stof uit een mengsel gescheiden wordt door selectieve oplossing in een vloeistof.
Flux:	Een product dat wordt aangebracht om de goede hechting van een metaal op een ander te vergemakkelijken (in de context van deze studie: de goede hechting van zink op staal bij thermisch verzinken).
Gaswasser:	Ook wel scrubber genoemd
Geïntegreerd bedrijf:	de volledige productie metaalbewerking – oppervlakte-behandeling en gebruik in of verdere omvorming tot een product bestemd voor de eindgebruiker, gebeuren binnen één bedrijf
GPBV	Geïntegreerde Preventie en Bestrijding van Verontreiniging
Hardverchromen:	Het aanbrengen van een harde en slijtvaste chroomdeklaag vanuit een zuur chromaathoudend bad
HVLP	high volume, low pressure
Ionenwisselaar:	Polymeer of ander materiaal dat bepaalde functionele groepen bezit waarop een aantal stoffen in ionvorm kunnen geadsorbeerd worden.
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
IWZI	Industriële Waterzuiveringsinstallatie
Line of sight:	Rechttoe-rechtaan, in het gezichtsveld. De behandeling gebeurt enkel in de contactzone met de rechtlijnige straal of stralenbundel door de bron uitgezonden.
Kathode:	Elektrode waaraan een reductie of elektronenverbruikende reactie plaatsgrijpt.
KMO	Kleine of Middelgrote Onderneming
KWS	KoolWaterStoffen
Loonbedrijf:	Bedrijf dat voor een maakloon een of meerdere behandelingen uitvoert, b.v. oppervlaktebehandelingen.
m.a.w.	met andere woorden
Messing:	Koper-zink-legering.
MER	Milieueffectrapport
Microfiltratie:	Scheiden van een zwevende stof of emulsie uit een vloeistof door behandeling met een membraan met poriëngrootte 0,1-10 µm
MF	Microfiltratie
MIRA	Milieu- en natuurrapport

---

NACE	Nomenclature générale des Activités économiques dans les Communautés européennes
Nanofiltratie:	Scheidingsbewerking met een passend membraan en druk, waarbij uit alle stoffen worden tegengehouden, behalve opgeloste zouten en andere kleine moleculen.
NBB	Nationale Bank van België
NIS	Nationaal Instituut voor Statistiek
NTA	Nitrilotriazijnzuur
n.v.w.b.	niet visueel waarneembaar
Omgekeerde osmose:	Scheidingsbewerking met een passend membraan en druk, waarbij uit een zouthoudende vloeistof een zoutvrij of zoutarme deelstroom wordt afgescheiden.
OKWS	zuurstofhoudende KoolWaterStoffen
ONO:	Ontgiften, neutraliseren en ontwateren. Klassieke afvalwaterbehandeling voor afvalwater afkomstig van oppervlaktebehandeling
PAX	poly-aluminiumchloride
Passiveren:	Een metaaloppervlak behandelen, waardoor corrosie-processen sterk onderdrukt of stopgezet worden omdat het oppervlak "passief" wordt gemaakt waarbij de bestaande oxidehuid wordt verdikt, of omgezet tot een nieuwe laag, of wordt ontdaan van zwakke, corrosie-inducerende zones. Bekend zijn het passiveren van roestvast staal, het passiveren van zink of aluminium door chromateren.
PCB	Polychloorbifenyyl
PCT	Polychloorterfenyl
PER	tetrachloorethyleen
Permeaat:	Gezuiverde deelstroom bij behandeling met een membraantechniek zoals microfiltratie, ultrafiltratie, nanofiltratie of omgekeerde osmose.
PET	Polyethyleen terephthalaat
PFOS	Perfluorooctaansulfonaat
PNEC:	Predicted No Effect Concentration: Concentratie in oppervlaktewater waarbij geen schadelijk effecten verwacht worden op fauna en flora. Deze wordt afgeleid uit beschikbare resultaten voor acute en chronische ecotoxiciteitstesten met een veiligheidsfactor die afhankelijk is van de omvang en de kwaliteit van deze testresultaten.
POX	Purgeerbare organohalogenverbindingen
PTFE	Polytetrafluorethyleen (teflon)
PTH:	Plated through hole: een bewerking waarbij elektrische verbindingen tussen circuits in de verschillende lagen van de PCB (printed circuit boards of gedrukte schakelingen) met elkaar verbonden worden door een galvanisch aangebrachte verbinding via vooraf geboorde gaatjes.
Pyrolyse:	Behandeling in een atmosfeer zonder of met verlaagd zuurstofgehalte en bij verhoogde temperatuur waarbij complexe organische stoffen afbreken tot kleinere moleculen.
QPQ	Quenc-Polish-Quench proces

R40:	Aanduiding voor een gevarencategorie: Onherstelbare effecten zijn niet uitgesloten.
R45:	Aanduiding voor een gevarencategorie: Kan kanker veroorzaken (carcinogeen).
R49:	Aanduiding voor een gevarencategorie: Kan kanker veroorzaken bij inademing
R60:	Aanduiding voor een gevarencategorie: Kan de vruchtbaarheid schaden
R61:	Aanduiding voor een gevarencategorie: Kan het ongeboren kind schaden
Regeneratie:	De oorspronkelijke chemische of fysieke toestand herstellen, b.v. bij een ionenwisselaar het opgenomen metaal verwijderen en de oorspronkelijk aanwezige zuurfuncties opnieuw inbrengen.
Retentaat:	Geconcentreerde deelstroom bij behandeling met een membraantechniek zoals microfiltratie, ultrafiltratie, nanofiltratie of omgekeerde osmose.
RO	Reversed Osmosis (omgekeerde osmose)
RoHS richtlijn:	Richtlijn 2002/95/EG inzake de beperking van het gebruik van gevaarlijke stoffen in elektrische en elektronische apparaten
RSZ	Rijksdienst voor Sociale Zekerheid
RWZI	Rioolwaterzuiveringsinstallatie
RVS	Roestvast staal
SAM	Self assembling molecules of monolayers
Sealen:	Behandeling, waarbij de poriën in de aluminiumoxide-deklaag die gevormd is door anodiseren, gedicht worden.
SIRRIS	Wetenschappelijk en Technisch centrum van de Metaalverwerkende Nijverheid
Standtijdverlenging:	Elke bewerking die gericht is op de verlenging van de nuttige looptijd, waarna een bad ten gevolge van een te hoge concentratie van ongewenste stoffen moet vervangen worden.
Substraat:	Bulkmateriaal van het stuk waarop de oppervlaktebehandelingstechniek wordt toegepast.
TBP	Tributylfosfaat
Tensiden:	Zie detergenten
TMT	trimercaptotriazine
TRI	trichloorethyleen
Tribo-applicatie:	Mechanisch aanbrengen van een deklaag door een materiaal als gevolg van druk en wrijvingswarmte
UF	Ultrafiltratie
Ultrafiltratie:	Scheiden van een zwevende stof of emulsie uit een vloeistof door behandeling met een membraan met poriëngrootte 0,01-0,1 µm
UV	Ultraviolet
v.g.t.g.	in de vergunning toegelaten gehalte of van geval tot geval
Vito	Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek
Vlarea	Vlaams Reglement voor Afvalvoorkoming en -beheer
Vlarebo	Vlaams reglement betreffende de bodemsanering

---

Vlarem	Vlaams reglement betreffende de milieuvergunning
VMM	Vlaams Milieumaatschappij
VMM-AMO	Vlaams Milieumaatschappij, Afdeling Meetnetten en Onderzoek
VOM	Vereniging voor Oppervlaktebehandeling van Metalen
VOS	Vluchtige Organische Stoffen
VR	Veiligheidsrapportering
Wervelbed:	Bed opgebouwd uit zand of een ander fijn verdeeld materiaal (b.v. poederverf) dat door een opwaartse gasstroom doorstroomd wordt. Deze gasstroom is voldoende sterk opdat het bedmateriaal van elkaar loskomt. Het mengsel van gas en fijne deeltjes krijgt zelf stromingskarakteristieken van een vloeistof.
WZI	Waterzuiveringsinstallatie
X-KWS	gehalogeneerde KoolWaterStoffen
Zamak:	Zamak (ook: Zamac of ZAMAK) is een handelsmerk voor een groep legeringen met zink als belangrijkste component. De legeringen hebben een relatief laag smeltpunt en kunnen gemakkelijk worden gegoten.  De belangrijkste componenten zijn zink, aluminium, magnesium en koper. De naam is een acroniem, afgeleid van de beginletters van de Duitse namen voor de metalen waaruit het materiaal is samengesteld: Zink, Aluminium, MAgnesium, Kupfer (koper).
ZS	Zwevende Stoffen



# Bijlagen

---

## OVERZICHT VAN DE BIJLAGEN

Bijlage 1	Medewerkers aan de BBT-studie .....	357
Bijlage 2	Technische fiches .....	363
Bijlage 3	Finale opmerkingen .....	593

***Bijlage 1*****MEDEWERKERS BBT-STUDIE****Kenniscentrum voor Beste Beschikbare Technieken**

- Anne Jacobs  
Liesbeth Goovaerts  
Karl Vrancken  
BBT-kenniscentrum  
p/a Vito  
Boeretang 200  
2400 MOL  
Tel. (014)33 58 68  
Fax. (014)32 11 85  
E-mail: [bbt@vito.be](mailto:bbt@vito.be)

**Vertegenwoordigers administraties/overheidsinstellingen*****Vlaamse Milieumaatschappij***

Mevrouw Lut Hoebeke  
Mevrouw Kristien Caekebeke  
Mevrouw Myriam Rosier  
A. Van De Maelestraat 97  
9321 EREMBODEGEM  
Tel: (053) 72 66 24  
(053) 72 65 16  
(053) 72 66 58  
Fax: (053) 72 66 30  
(053) 72 66 31  
E-mail: [l.hoebeke@vmm.be](mailto:l.hoebeke@vmm.be)  
[m.rosier@vmm.be](mailto:m.rosier@vmm.be)  
[k.caekebeke@vmm.be](mailto:k.caekebeke@vmm.be)

***Departement Leefmilieu, Natuur en Energie  
Afdeling Lucht, Hinder, Milieu en Gezondheid***

De heer David Knight  
Graaf de Ferraris-gebouw  
Koning Albert II-laan 20 bus 8  
1000 BRUSSEL  
Tel: (02) 553 11 34  
Fax: (02) 553 11 34  
E-mail: [david.knight@lin.vlaanderen.be](mailto:david.knight@lin.vlaanderen.be)

***Departement Leefmilieu, Natuur en Energie  
Milieuvergunningen***

De heer Willy Devalck  
De heer Gerard Pensaert

diensthooft buitendienst Oost-Vlaanderen

Apostelhuizen 26 K ,

9000 GENT

Tel: (09) 235 58 20

(09) 235 58 30

Fax: (09) 235 58 49

E-mail: [willy.devalck@lne.vlaanderen.be](mailto:willy.devalck@lne.vlaanderen.be)

[gerard.pensaert@lne.vlaanderen.be](mailto:gerard.pensaert@lne.vlaanderen.be)

De heer Geert Pals

VAC – Anna Bijns-gebouw

Lange Kievitstraat 111-113 bus 61,

2018 ANTWERPEN

Tel: (03) 224 64 81

Fax: (03) 224 64 51

email: [geert.pals@lne.vlaanderen.be](mailto:geert.pals@lne.vlaanderen.be)

De heer Guido Peeters

buitendienst Limburg

Hendrik Van Veldekegebouw

Koningin Astridlaan 50 bus 5,

3500 HASSELT

Tel: (011) 74 25 80

Fax: (011) 74 25 99

E-mail: [guido.peeters@lne.vlaanderen.be](mailto:guido.peeters@lne.vlaanderen.be)

### **OVAM**

Mevrouw Anne D’Haese

De heer Christophe Mouton

Mevrouw Katleen Van den Eynden

Stationsstraat 110

2800 MECHELEN

Tel: (015) 284

(015) 284 291

E-mail: [anne.dhaese@ovam.be](mailto:anne.dhaese@ovam.be)

[christophe.mouton@ovam.be](mailto:christophe.mouton@ovam.be)

[katleen.van.den.eynden@ovam.be](mailto:katleen.van.den.eynden@ovam.be)

### **Vlaams Energieagentschap (VEA)**

De heer Paul Zeebroek

North Plaza B , 2e verdieping

Koning Albert-II-laan 7

1210 BRUSSEL

Tel: (02)553 46 30

Fax: (02)553 46 01

E-mail: [paul.zeebroek@ewbl.vlaanderen.be](mailto:paul.zeebroek@ewbl.vlaanderen.be)

Bovenstaande personen vertegenwoordigden de administraties en andere overheidsinstellingen in het begeleidingscomité voor deze studie.

**Vertegenwoordigers uit de bedrijfswereld*****VOM***

Mevrouw Veerle Fincken  
Kapeldreef 60  
3001 LEUVEN  
Tel: (016) 40 14 20  
Fax: (016) 29 83 19  
E-mail: v.fincken@vom.be

***SIRRIS***

De heer Marc De Bonte  
Celestijnenlaan 300 C  
3001 HEVERLEE  
Tel: (016) 32 13 16  
Fax: (016) 32 29 84  
E-mail: marc.debonte@Sirris.be

De heer Guy Vanhoutte  
Technologiepark 915  
9052 ZWIJNAARDE  
Tel: (09) 264 57 03  
Fax: (09) 264 58 48  
E-mail: guy.vanhoutte@Sirris.be

***Agoria***

De heer André Defoort  
Mevr. Emilie Pape  
Archipel Business Center  
Tramstraat 61  
9052 GENT-ZWIJNAARDE  
Tel: (09) 244 98 06  
(09) 244 98 23  
Fax: (09) 244 98 22  
E-mail: andre.defoort@agoria.be  
emilie.pape@agoria.be

De heer F. Van Audenaerde  
De heer Gustaaf Bos  
Diamant building  
A. Reyerslaan 80  
1030 BRUSSEL  
Tel: (02) 706 78 40  
(02) 706 79 60  
Fax: (02) 706 78 44  
E-mail: frank.vanaudenaerde@agoria.be  
gustaaf.bos@agoria.be

Mevrouw Heidi Van Waes  
adviseur milieu & veiligheid  
Filip Williotstraat 9  
2600 ANTWERPEN  
Tel: (03) 280 46 57  
Fax: (03) 280 45 28  
E-mail: heidi.vanwaes@agoria.be

### ***PROGALVA***

De heer Frank Peters  
Campus Blairon 444  
2300 TURNHOUT  
Tel: (014) 71 11 80  
Fax: (014) 71 11 81  
E-mail: frank@progalva.be

### ***Galvpower***

De heer Richard Verhees  
De heer Johan Swinnen  
Cenrum Zuid 2037  
3530 HOUTHALEN  
Tel: (011) 510 227  
(011) 510 228  
Fax: (011) 510 220  
E-mail: rverhees@galvpower.com  
jswinnen@galvpower.com

### **Experts**

- De heer Bert Gielen  
Mevr. Inge Van Tomme  
Ecolas  
Kortrijksesteenweg 302  
9000 GENT  
Tel: (09) 257 13 82  
(09) 253 48 68  
E-mail: bert.gielen@ecolas.be  
inge.vantomme@ecolas.be
- Mevrouw Veerle Fincken  
VOM  
Kapeldreef 60  
3001 LEUVEN  
Tel: (016) 40 14 20  
Fax: (016) 29 83 19  
E-mail: v.fincken@vom.be

- De heer Marc De Bonte  
SIRRIS  
Celestijnenlaan 300 C  
3001 HEVERLEE  
Tel: (016) 32 13 16  
Fax: (016) 32 29 84  
E-mail: marc.debonte@Sirris.be

Bovenstaande personen voerden de voorbereidende studie uit in opdracht van het BBT-kenniscentrum van Vito.

**Bezochte bedrijven tijdens het uitvoeren van de studie**

- Duroc, Wilrijk  
Contactpersonen: Dhr. E. Hens
- STC, St. Truyden  
Contactpersoon: Dhr. Vandewiele





**Bijlage 2****TECHNISCHE FICHES VAN DE BESCHIKBARE MILIEUVRIENDELIJKE TECHNIEKEN VOOR DE OPPERVLAKTEBEHANDELING VAN METALEN**

In deze bijlage worden de technische fiches weergegeven van de beschikbare milieuvriendelijke technieken die in hoofdstuk 4 opgesomd werden. Enkel voor de technieken waarvoor het zinvol was, werd een technische fiche gemaakt.

In de technische fiches wordt volgende informatie weergegeven:

- Beschrijving maatregel:
  - Proces/deelproces, waarop de beschikbare milieuvriendelijke techniek betrekking heeft;
  - Beschrijving van de techniek;
  - Aard van de techniek: “end-of-pipe”-maatregelen, hergebruik (recycling, reuse), preventie door toepassing van andere grond- en hulpstoffen, preventie door technologieverandering, preventie door aanpassing procesuitvoering, ...;
- Milieuvoordeel: de opbrengst die de techniek oplevert voor het milieu;
- Financiële aspecten: investeringskosten, werkingskosten, rendabiliteit, ...;
- De kostprijzen werden naar EUR 2006 geactualiseerd.
- Overige aspecten: bijvoorbeeld veiligheid, positieve of negatieve invloeden op de werkomstandigheden, ...;
- Opmerkingen;
- Afbeelding;
- Referenties.

Indien voor bepaalde punten geen informatie beschikbaar is, bijvoorbeeld voor de overige aspecten of aanvullende informatie, dan zijn deze weggelaten.

**Overzicht van de technische fiches**

Technische fiche 1:	Opvolging van de kwaliteit van de baden . . . . .	366
Technische fiche 2:	Aangepast ontwerp van badafzuiging . . . . .	369
Technische fiche 3:	Standtijdverlenging bij waterig ontvetten door gebruik van een olie-afscheider . . . . .	372
Technische fiche 4:	Standtijdverlenging bij waterig ontvetten door gebruik van een centrifuge . . . . .	375
Technische fiche 5:	Standtijdverlenging bij waterig ontvetten door gebruik van elektroflotatie . . . . .	377
Technische fiche 6:	Standtijdverlenging bij waterig ontvetten door gebruik van micro- of ultrafiltratie . . . . .	379
Technische fiche 7:	Standtijdverlenging door biologisch regenereren (“biologisch ontvetten”) . . . . .	382
Technische fiche 8:	Droogstralen (CO <sub>2</sub> -stralen) . . . . .	385
Technische fiche 9:	Kringloopsluiten bij trommelslijpen . . . . .	388
Technische fiche 10:	Overschakelen op minder vluchtige solventen . . . . .	391
Technische fiche 11:	Reinigen met vloeibaar of superkritisch CO <sub>2</sub> . . . . .	393

Technische fiche 12:	Overschakelen van ontvetten in organisch milieu naar ontvetten in waterig milieu . . . . .	396
Technische fiche 13:	Overschakelen naar reinigen met plasmatechnieken bij sommige toepassingen . . . . .	400
Technische fiche 14:	100% gesloten technieken voor reinigen met CKWS . . . . .	403
Technische fiche 15:	Twee-traps of cascadebeitsen. . . . .	407
Technische fiche 16:	Zuurretardatie. . . . .	409
Technische fiche 17:	Kristallisatie. . . . .	413
Technische fiche 18:	Vacuümindamping bij vluchtige zuren . . . . .	416
Technische fiche 19:	Elektrodialyse . . . . .	418
Technische fiche 20:	Standtijdverhoging door diffusiedialyse . . . . .	422
Technische fiche 21:	Standtijdverhoging door elektrolyse . . . . .	426
Technische fiche 22:	Standtijdverhoging door ionenuitwisseling . . . . .	430
Technische fiche 23:	Aktief kool behandeling. . . . .	433
Technische fiche 24:	Standtijdverhoging door gebruik van waterstofperoxide. . . . .	435
Technische fiche 25:	Demister. . . . .	437
Technische fiche 26:	Gaswater (scrubber). . . . .	440
Technische fiche 27:	Watervrije voorbehandelingstechnieken voor kunststoffen. . . . .	442
Technische fiche 28:	Aanbrengen van kunststofballetjes op het badoppervlak . . . . .	445
Technische fiche 29:	Toevoegen van additief om verdamping te onderdrukken. . . . .	447
Technische fiche 30:	Toevoegen van additief om aërosolvorming te onderdrukken. . . . .	449
Technische fiche 31:	Te vermijden verontreinigingen / deklagen bij thermisch reinigen. . . . .	451
Technische fiche 32:	Naverbranding na thermische reiniging. . . . .	454
Technische fiche 33:	Moderne zoutbadlijnen . . . . .	457
Technische fiche 34:	Warmterecuperatie bij thermische bewerkingen . . . . .	460
Technische fiche 35:	Geavanceerde sturing bij thermische bewerkingen . . . . .	462
Technische fiche 36:	Afgasbehandeling bij hardverchromen . . . . .	465
Technische fiche 37:	Gebruik van cyanide-vrije alternatieven . . . . .	467
Technische fiche 38:	Beperken / vermijden van het gebruik van Cr(VI) bij de galvano-behandeling . . . . .	470
Technische fiche 39:	Beperken / vermijden van het gebruik van Cr(VI) bij conversielagen . . . . .	476
Technische fiche 40:	Beperken / vermijden van EDTA en NTA. . . . .	479
Technische fiche 41:	Beperken / vermijden van PFOS-genererende stoffen. . . . .	481
Technische fiche 42:	Badcontrole bij oplossende anode . . . . .	484
Technische fiche 43:	Kringloopprocessen bij stroomloos aanbrengen van metaaldeklagen . . . . .	486
Technische fiche 44:	Batchbehandeling van verworpen anodisatievloeistof . . . . .	489
Technische fiche 45:	Koude-opslag in bodem bij badkoeling. . . . .	492
Technische fiche 46:	Warmtepomp bij badkoeling . . . . .	495
Technische fiche 47:	Gescheiden ontzinken . . . . .	498
Technische fiche 48:	Productie van fluxzoutoplossing uit afgewerkt ontzinkingsbad . . . . .	500
Technische fiche 49:	Hergebruik van het beitsbad bij thermisch verzinken als grondstof . . . . .	502
Technische fiche 50:	Beperken van HCl-concentratie in het beitsbad . . . . .	505
Technische fiche 51:	Ontijzeren van fluxbad. . . . .	507
Technische fiche 52:	Stoffilter. . . . .	510
Technische fiche 53:	Warmteherwinning bij thermisch verzinken . . . . .	512
Technische fiche 54:	Indamping op spoelwater. . . . .	514
Technische fiche 55:	Ionenwisseling op spoelwater . . . . .	518

---

Technische fiche 56:	Omgekeerde osmose op spoelwater . . . . .	522
Technische fiche 57:	Beheersen van het spoelwaterdebiet . . . . .	525
Technische fiche 58:	Spaarspoelen . . . . .	528
Technische fiche 59:	Cascade-spoelen. . . . .	531
Technische fiche 60:	Eco-rinse . . . . .	535
Technische fiche 61:	Gebruikt spoelwater direct opnieuw inzetten . . . . .	537
Technische fiche 62:	pH-verhoging en precipitatie van metalen bij spoelwater . . . . .	539
Technische fiche 63:	Elektrodialyse op spoelwater. . . . .	541
Technische fiche 64:	Behandeling met SLM (Supported Liquid Membrane) op spoelwater . . . . .	545
Technische fiche 65:	Neutralisatie en precipitatie . . . . .	548
Technische fiche 66:	Metaalprecipitatie met S-rijke additieven . . . . .	553
Technische fiche 67:	Chemische oxidatie . . . . .	556
Technische fiche 68:	Chemische reductie . . . . .	559
Technische fiche 69:	Elektrolyse als afvalwaterzuivering. . . . .	562
Technische fiche 70:	Elektroflotatie als afvalwaterzuivering . . . . .	566
Technische fiche 71:	Selectieve ionenwisseling . . . . .	568
Technische fiche 72:	Stripping van vluchtige stoffen . . . . .	571
Technische fiche 73:	Adsorptie op actieve kool . . . . .	574
Technische fiche 74:	Precipitatie van anionen. . . . .	576
Technische fiche 75:	Warmte-kracht-koppeling (WKK). . . . .	580
Technische fiche 76:	Drogen met straling in plaats van drogen met hete lucht . . . . .	584
Technische fiche 77:	Gebruik maken van gas-gestookte warmte-elementen . . . . .	587
Technische fiche 78:	Hoge pH neutraliseren met CO <sub>2</sub> in plaats van HCl of zwavelzuur . .	590

## TECHNISCHE FICHE 1

### Opvolging van de kwaliteit van de baden

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Alle processen met waterige baden

##### *Beschrijving:*

Door de werking van procesbaden verandert de samenstelling. Door de wijziging van samenstelling gaat (soms onmiddellijk, doorgaans nadat een kritische grens is overschreden) de werking van het bad achteruit. Deze achteruitgang uit zich in langere doorlooptijden, kwaliteitsverlies, hoger energie- of chemicaliënverbruik, meer afvalstoffen of afvalwater, enzovoort.

Door een regelmatige opvolging van de kwaliteit van de baden kan dit vermeden worden.

Wat wordt opgevolgd, hangt af van wat de mogelijke oorzaken zijn van het kwaliteitsverlies van het bad:

- In veel gevallen gaat het om de hoofdingrediënten of om stoffen die inherent zijn aan de normale werking, b.v. toename metaalgehalte bij beitsen, toename olie- en vetgehalte bij ontvetten, afname van metaalgehalte en reductor bij stroomloos aanbrengen van metaaldeklaag, zoutconcentratie in een fluxbad, etc.
- In sommige gevallen volstaat het niet om alleen de hoofdingrediënten in de gaten te houden, maar moeten ook neveningrediënten opgevolgd worden. Bijvoorbeeld bij een elektrolysebad volstaat het doorgaans niet om de concentratie van het metaalion op te volgen, maar spelen ook pH, concentraties van anionen, glansmiddel, bevochtigers, ... een rol.
- Tenslotte kan ook de opbouw van onzuiverheden een oorzaak van kwaliteitsverlies zijn. Onzuiverheden kunnen opgebouwd worden door insleep uit andere baden, ongewenste nevenreacties (b.v. oplossen van basismetaleel), onzuiverheden in aanmaakwater of chemicaliën, enzovoort. Typische voorbeelden zijn ijzer in een fluxbad (insleep); CZV in een elektrolyt door elektrolytische afbraak van glansmiddelen, bevochtigers, etc.; zouten b.v. chloride afkomstig van aanmaakwater.

De opvolging bestaat uit:

- meting van één of meer parameters; deze parameters zijn ofwel de geviseerde stof of stoffen zelf ofwel één of meer parameters die hiermee goed correleren
- corrigerende maatregelen (verversen van een deel van het bad, toevoegen water of chemicaliën, uitvoeren van een zuiveringsbewerking, spoelstap na vorige processtap versterken, enzovoort).

Voorbeelden van indirecte metingen zijn:

- de buffercapaciteit (“de titer” of “het aantal punten”): een eenvoudige titratie van de badvloeistof met een base of zuur is een maat voor de concentratie;
- de “technische leeftijd” van het bad b.v. aantal Ah bij elektrolyse of aantal turnovers bij stroomloos aanbrengen van metalen;
- pH;
- redox (b.v. peroxidegehalte in sommige etsbaden);

- de geleidbaarheid is een maat voor de concentratie; bij beitsbaden kan de geleidbaarheid ook gebruikt worden als maat voor de omzettingsgraad van vrij zuur naar metaalzout;
- de densiteit is een maat voor de concentratie (b.v. bij zeer geconcentreerde baden zoals o.a. bij elektrochemisch polijsten);
- de brekingsindex is eveneens een maat voor de concentratie;
- resultaat van eenvoudige en snelle testen b.v. werking van detergent door controle van uitvloeien van een druppel badvloeistof op een testplaatje.

Onregelmatige of niet-planmatige opvolging leidt in de praktijk tot een groter risico op verliezen in termen van uitval, verversen van baden (chemicaliën, afvalwater, afval) en werktijd. Hoe intensiever het bad gebruikt wordt (in aantal, kost en omvang van de stukken), hoe intensiever ook de opvolging.

Onregelmatige opvolging leidt ook tot hoger chemicaliënverbruik: immers omdat men slechts af en toe controleert wordt met veel te grote veiligheidsmarges gewerkt, waardoor de concentratie aan een aantal chemicaliën in het bad te hoog ligt. Dit leidt dan – bij gelijkblijvende uitsleep in ml/m<sup>2</sup> – tot verhoogde verliezen naar spoelwater.

Bij kleinschalige toepassingen en ook bij complexe baden is een manuele staalname gevolgd door manuele bijsturing, met een frequentie van b.v. 1 maal per werkdag gebruikelijk. Bij dergelijke toepassingen is de automatisering doorgaans beperkt tot verwarming (temperatuursonde), corrigeren voor verdamping en uitsleep (niveaumeting), eventueel ook de tijd in het bad en, bij elektrolyse, de spanning en stroomsterkte.

Bij grootschalige toepassingen en met name ook bij baden met eenvoudige samenstelling, zijn ook continue opvolgingstechnieken haalbaar. Deze zijn dan gebaseerd op een continue meting van één van de hierboven vermelde parameters (pH, redox, geleidbaarheid, densiteit, ...) gekoppeld aan een geautomatiseerde bijsturing b.v. automatisch bij doseren van producten, automatisch bijsturen van een continu werkende maatregel voor standtijdverhoging, enzovoort. Vaak zijn specifieke uitvoeringsvormen van deze sensoren nodig voor toepassing bij oppervlaktebehandeling.

Klassieke voorbeelden zijn:

- continue meting van geleidbaarheid of densiteit op een fluxbad, gekoppeld aan automatische dosering van flux; hierdoor wordt de fluxconcentratie constant gehouden en dit op een veel lagere waarde dan gebruikelijk; hierdoor daalt het fluxverbruik en is er minder fluxrook zonder dat er kwaliteitsverlies is;
- continue meting van de geleidbaarheid in een NaOH-beitsbad voor aluminium, gekoppeld aan werking van kristallisatie-eenheid;
- sturing van het laatste (deminwater)spoelbad op geleidbaarheid met als gevolg een lager waterverbruik zonder risico op kwaliteitsverlies van stukken of te hoge insleep in navolgend procesbad.

#### **Aard:**

Preventie door aanpassing procesvoering

#### **Toepasbaarheid**

Manuele staalname en opvolging is algemeen toepasbaar.

Toepassing van continue, geautomatiseerde opvolging is in de praktijk beperkt tot eenvoudige baden en wordt omwille van de kostprijs ook alleen toegepast bij eerder grootschalige toepassingen waarbij er bovendien ook geen behoefte is om regelmatig de badwerking te wijzigen.

### **Milieu-aspecten**

Minder schommelingen en langere levensduur van procesbad.

Daardoor ook werking bij gemiddeld lagere concentraties in het procesbad en op zijn beurt ook weer minder uitsleep naar spoelwater en naar volgende baden.

Door stabiel proces op zijn beurt weer minder kwaliteitsverlies en minder uitval en herwerken.

Globaal gevolg: minder chemicaliënverbruik, minder afvalwater, minder afvalstoffen.

Bij baden die er zich toe lenen kan een omschakeling van een manuele opvolging naar een volledig geautomatiseerde opvolging het chemicaliënverbruik en de vuilvracht die terechtkomt in het spoelwater met 20-50% verlagen.

### **Financiële aspecten**

Sterk uiteenlopend.

De meeste bedrijven beschouwen kosten gemaakt voor opvolging van procesbaden als een normale productie- en kwaliteitskost en beschouwen ze slechts ten dele als kosten voor milieu en preventie.

Aankoop van regelkring met geleidbaarheids-, redox-, pH-, densiteit-, ... sensoren specifiek voor oppervlaktebehandeling varieert zeer sterk. Aan het ene uiterste vindt men eenvoudige regelkringen ~500 EUR (b.v. vereenvoudigde geleidbaarheidsmeter die een spoelwaterkraan aanstuurt). Het andere uiterste: complexe projecten van ~100 000 EUR (b.v. continue meting van metaalgehalten en zuurgehalten – indirect via geleidbaarheid en pH of geleidbaarheid en densiteit – in beitscascade, fluxbad of elektrolysebad van grootschalige plaat- of draadlijn met sturing van water- en zuurdosering vanuit aanmaaktanks; in deze kost zijn dan ook aanmaaktanks, pompen en piping inbegrepen).

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Sensorex, Rosemount, Yokogawa. Technische en commerciële informatie van deze leveranciers van continue en manuele toestellen voor meting van geleidbaarheid, densiteit, pH, redox, ... aangepast voor toepassing bij oppervlaktebehandeling van metalen.

Zie ook [www.sensorex.com](http://www.sensorex.com), [www.emersonprocess.com/Rosemount/](http://www.emersonprocess.com/Rosemount/), [www.yokogawa.com](http://www.yokogawa.com) (websites beschikbaar april 2006).

## TECHNISCHE FICHE 2

### Aangepast ontwerp van badafzuiging

#### Beschrijving maatregel

##### Proces/deelproces:

Algemeen

##### Beschrijving:

Een aangepast ontwerp van afzuigingen van baden is de gulden middenweg tussen:

- voldoende afzuigen, zodat ongewenste dampen, nevels, aerosolen, stof, ... niet in de lucht omheen het afgezogen proces terechtkomen in concentraties waar ze schadelijk zijn voor arbeiders, gevoelige apparatuur of kwaliteit van geproduceerde goederen.
- niet teveel afzuigen, zodat er geen nodeloos energieverbruik is en zodat een eventuele afgasreiniging niet overgedimensioneerd is.

De eerste stap is het **gebruik van omkastingen, deksels, ...** om (delen van) het bad af schermen; deze kunnen permanent aanwezig zijn, enkel weggeschoven zijn tijdens het in- en uitladen van de behandelde stukken, of enkel aanwezig zijn b.v. 's nachts of in weekend wanneer het bad niet in gebruik is.

De tweede stap is om de **plaats van de afzuiging zo te kiezen dat niet nodeloos teveel materiaal wordt afgezogen**. Doorgaans is het aangewezen om de afzuiging niet vlak boven de badrand te plaatsen; bij een hogere plaatsing worden de grootste druppels niet afgezogen (deze vallen spontaan terug) en wordt vermeden dat een intens luchtdebiet over het badoppervlak de verdamping van vluchtige stoffen stimuleert.

De derde stap is een voldoende ruim gedimensioneerde afzuiging, die **alle gevormde emissies capteert**. De afgezogen debieten zijn functie van:

- het type afzuiging (randafzuiging, push-pull randafzuiging, afzuigkap, kap met schuifdeuren, volledige omkasting);
- stoorfactoren (hoe meer luchtbeweging omheen het bad, hoe hoger de afzuigsnelheid moet zijn; ook hoger bij zeer warme baden b.v. zinkbad waarbij het badoppervlak een opwaartse luchtstroom genereert).

Enkele ruwe vuistregels (VDI, 1988; Vatavuk, 1990; BREF Metals Surface Treatment):

- snelheden:
  - 0,25-0,50 m/s bij baden op of hooguit enkele tientallen °C boven omgevingstemperatuur en geen luchtbeweging in omgeving van het bad (meest gebruikelijke situatie bij binnen opgestelde lijnen);
  - 0,50-1,0 m/s bij matige luchtbeweging in omgeving van het bad;
  - 1,0-4,0 m/s bij evt. snelle luchtbewegingen (b.v. hal deels open naar buiten);
  - doorgaans worden voor zeer toxische stoffen (b.v. Cr(VI)-houdende aerosolen) een hogere snelheid voorgeschreven.
- bij randafzuiging:
  - enkelzijdig tot badbreedtes van ca. 0,5 tot 0,6 m en waarbij de stukken niet van die aard zijn dat de luchtstroom doorbroken wordt;
  - dubbelzijdig tot badbreedtes van ca. 1,0 tot 1,2 m;

- vloeistofpeil minstens ~0,3 m lager dan randafzuiging;
- bij grotere baden de afzuiging zo uitvoeren dat het afgezogen debiet gelijk verdeeld wordt over de hele lengte van het bad.

Tijdens het gebruik kan het nodige debiet variëren, b.v. indien het stuk in/uit het bad gehaald wordt is eventueel meer debiet nodig dan wanneer het stuk in het bad is als het bad afgedekt kan worden. De afzuigventilator kan meerdere punten bedienen, die niet noodzakelijk tegelijkertijd in gebruik zijn. Enzovoort.

In die gevallen is het aangewezen om het **debiet van de ventilator te variëren**. Dit gebeurt bij voorkeur automatisch, met een toerentalregeling (b.v. frequentieregelaar), eerder dan met een klep. Niet gebruikte afzuigpunten worden best tijdelijk met een automatisch afsluitende klep afgesloten. In veel gevallen volstaat een eenvoudige systeem met 2 standen, b.v. afzuiging met dag / nachtstand (hoog debiet bij normale werking van de baden overdag; laag debiet bij afgedekte baden 's nachts).

Verdere energiebesparingen in de ventilator zijn mogelijk door keuze van efficiënte motor en efficiënte overbrenging (b.v. hoogrendementsmotor, directe overbrenging i.p.v. overbrenging met riem).

Bij afzuiging van druppels of nevels komt het frequent voor dat een kleine vloeistofstroom afgescheiden wordt in de ventilator. Deze wordt best teruggeleid naar het procesbad; dit kan veelal gravitair.

#### **Aard:**

Afzuiging is doorgaans voorgeschakeld aan of onderdeel van een end-of-pipe behandeling.

#### **Toepasbaarheid**

Klassieke techniek, algemeen toepasbaar.

#### **Milieu-aspecten**

Veiligheid en gezondheid: vermijden dat dampen, nevels, aerosolen, stof, ... in de lucht omheen het procesbad terechtkomen.

Beperken van energieverbruik voor gebouwverwarming en de afzuigventilator door het afgezogen debiet te beperken tot hetgeen nodig is.

#### **Financiële aspecten**

De investering in de omkasting, het afzuigkanaal en de ventilator lopen zeer sterk uiteen van geval tot geval. De kostprijs hangt sterk af van:

- materiaal (b.v. in aantal gevallen is sterke corrosiebestendigheid vereist);
- drukval van afzuigkanaal; die is op zijn beurt functie van lengte, bochten, snelheid in kanaal, aanwezigheid end-of-pipe technieken, ...
- mogelijkheid om door omkasting of deksels het debiet te beperken;
- graad van automatisatie;
- etc.

De investering in een frequentieregelaar is vooral rendabel bij hogere vermogens en een hoger aantal gebruiksuren. Dit wordt geïllustreerd door onderstaande tabel.



*Terugbetaaltijd van een frequentieregelaar i.f.v. vermogen van gestuurde motor en aantal draaiuren bij typische energiebesparing van 25%*

Motorvermogen	1 500 uur/jaar	3 000 uur/jaar	4 500 uur/jaar	8 500 uur/jaar
10 kW	7,6 jaar	3,8 jaar	2,5 jaar	1,3 jaar
> 10 kW < 100 kW	3,8 jaar	1,9 jaar	1,3 jaar	0,7 jaar
> 100 kW	2,3 jaar	1,1 jaar	0,8 jaar	0,4 jaar

In de praktijk is de terugbetaaltijd voor een project met energiebesparing op afzuiging langer. Het volstaat immers niet om alleen een frequentieregelaar te installeren. Doorgaans moeten ook ingrepen gebeuren op de afgezogen punten.

De investering van een frequentieregelaar kost 2250-5500 EUR bij een bereik onder 10 kW motorvermogen, bij ca. 50 kW 18000-22500 EUR, bij meer dan 100 kW meer dan 45000 EUR (Infomil, 2006).

De investering in een eenvoudige regeling met frequentieregelaar op de afzuiging met een dag / nachtstand kost doorgaans 1500-10 000 EUR (FO-Industrie).

De investering in een toerentalregeling bij een centrale afzuiging, waarbij het debiet door een PLC in trapjes geregeld wordt i.f.v. het aantal af te zuigen / afgedekte baden, kost ~250 EUR per kW motorvermogen op de ventilator. De energiebesparing is 10-35% (SenterNovem, 2006).

De meerprijs van een hoge-rendementsmotor t.o.v. een standaardmotor is ~25%. Alhoewel het rendementsverschil doorgaans slechts 2 tot 3% bedraagt is dit verschil voor motoren die enkele 1000 h/jaar draaien vaak op grootteorde 1 jaar tijd terugbetaald. Hetzelfde geldt voor een efficiëntere overbrenging.

## Opmerkingen

–

## Referenties

Vatavuk, 1990. Estimating costs of air pollution control. W.M. Vatavuk. ISBN 0-87371-142-4. Lewis Publishers. 1990.

VDI 1988. VDI-Richtlinie: VDI 2579. Emissionsminderung; Feuerverzinkungsanlagen. 1988-10.

Werkboek Milieumaatregelen Metalelektro Industrie, 2005. FO-Industrie. Eerste uitgave 1998; grotendeels geactualiseerd in 2003-2005. In aug 2006 beschikbaar op <http://www.fo-industrie.nl>.

Infomil, 1999. Informatieblad E04: Faciliteiten. Raadpleegbaar via [www.infomil.nl](http://www.infomil.nl).

BREF Metals Surface Treatment.

SenterNovem, 2006. Overzicht energiebesparende maatregelen Oppervlaktebehandelende industrie. In aug 2006 beschikbaar via:

[www.senternovem.nl/mmfiles/Optics%20energiebesparing%20OBI\\_tcm24-112133.pdf](http://www.senternovem.nl/mmfiles/Optics%20energiebesparing%20OBI_tcm24-112133.pdf)

### TECHNISCHE FICHE 3

## Standtijdverlenging bij waterig ontvetten door gebruik van een olie-afscheider

### Beschrijving maatregel

#### *Proces/deelproces:*

Waterig ontvetten

#### *Beschrijving:*

Dit is de eenvoudigste, meest klassieke en goedkope techniek om olie en vetten af te scheiden uit een ontvettingsbad.

Randvoorwaarden zijn:

- stilstaande zone in bad (ofwel olie-afscheiden 's nachts, tijdens stilstand van de lijn); deze stilstaande zone kan in het bad ingebouwd zijn (verlies van deel van het badoppervlak), ofwel in een klein nevenstaand badje voorzien worden, waarover het bad continu wordt rondgepompt;
- ontvettingsbad met zwak emulgerende detergenten (demulgerend systeem);
- indien ook spanen, vuil, ... in het bad komen, een filter of bezinkingszone voorzien; zoniet moet het bad om die reden vervroegd vervangen worden.

De olie wordt uit de stilstaande zone verwijderd door:

een gravitaire afscheider: hierin vormt de olie een drijfslaag; de drijfslaag wordt periodiek afgescheiden. Indien nodig kan ook een zone voor coalesceren van olie- en vetdruppeltjes voorzien worden (parallele platen, pakking, ...).



*Voorbeeld van een olieafscheider met gravitaire werking (Suparator)*

- een skimmer: band, schijf of soepele buis die continu door de olielaag beweegt en door adhesie een deel van de oliefilm meeneemt; de olie wordt vervolgens mechanisch afgeveegd

en opgevangen; bij sommige modellen kan de band of schijf kan op een bepaalde temperatuur ingesteld worden, aangepast aan de viscositeit van de af te scheiden olie. Beide systemen kunnen gecombineerd worden.



*Voorbeeld van een olieafscheider met skimmer (Friess)*

De werking van deze systemen kan versterkt worden door toevoeging van een kleine DAF-eenheid (Dissolved Air Flotation). Hierbij wordt een kleine zijstroom van de te reinigen badvloeistof verzadigd met perslucht; na menging met de te reinigen badvloeistof komen hierbij veel fijne luchtbelletjes vrij, die zich hechten aan de af te scheiden oliedruppeltjes en zwevende stoffen. De afscheiding verloopt hierdoor efficiënter en eenvoudiger en kan plaatsvinden in een compactere installatie.

De systemen kunnen ook op het spoelwater ingezet worden, maar dat is eigenlijk overbodig indien het oliegehalte in het ontvettingsbad zelf laag gehouden wordt.

De afgescheiden olie wordt als afvalstof afgevoerd.

**Aard:**

Standtijdverhoging door direct hergebruik

**Toepasbaarheid**

Algemeen toepasbaar. Ook voor bestaande installaties met plaatsbeperkingen zijn oplossingen beschikbaar.

Het ontvettingsbad moet een aangepaste samenstelling hebben (demulgerend systeem).

### **Milieu-aspecten**

Het ontvettingsbad wordt veel minder frequent vervangen.

Hierdoor ontstaat:

- minder afvalvloeistof (indien het bedrijf kiest voor externe verwerking);
- minder afvalwater en zuiveringsslib (indien het bedrijf kiest voor zuivering);

De hoeveelheid af te voeren olie is minder volumineus en gemakkelijker te verwerken dan de hoeveelheid slib die vrijkomt bij waterzuivering.

De werking van de skimmer of van de circulatiepomp zelf verbruikt een kleine hoeveelheid elektrische energie; reken met verbruik van 0,1-0,5 kW afhankelijk van de grootte van het bad.

### **Financiële aspecten**

Aankoop van nieuwe ontvettingsvloeistof neemt af. De kosten voor waterzuivering dalen. Het ontvettingsbad heeft een constante kwaliteit. Het ontvettingsbad heeft een veel hogere uptime.

Er is minder olie-uitsleep naar het spoelwater. Dit vertaalt zich, afhankelijk van de situatie, in een kwaliteitsverbetering of in de mogelijkheid om het spoelwaterverbruik te verlagen.

Een typische investeringskost voor een kleinschalig (tot enkele 100 l) of middelgroot systeem (enkele 100 l-enkele m<sup>3</sup>) voor één ontvettingsbad is 6000-10000 EUR. Voor een complex systeem dat meerdere baden kan bedienen en waarbij ook apparatuur en tank voor opvang en verpompen van de afgescheiden olie voorzien is, kan de kost oplopen tot 50 000 EUR.

In sommige gevallen is de terugbetaaltijd minder dan 1 jaar, doch dit zijn uitzonderingen.

Bij een doorsnee situatie, waarbij de standtijd van b.v. 2 tot 4 weken verlengd wordt tot 3 tot 6 maand, is de raming van de kostenbesparing ongeveer 2000-5000 EUR/jaar en per m<sup>3</sup> badvloeistof. Hierin is verrekend de besparingen op aankoop van chemicaliën, vers warm water en waterzuivering met daartegenover de meerkost van de werking van het toestel en de afvoer van de afvalolie.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

NEWMOA, 2003. Pollution Prevention Technology Profile Closed-Loop Aqueous Cleaning, Northeast Waste Management Officials' Association, June 17, 2003. In mei 2006 beschikbaar op internet via <http://www.newmoa.org/prevention/p2tech>.

Suparator. Commerciële informatie over olieafscidders. Informatie beschikbaar in mei 2006 op <http://www.suparator.nl>.

Friess. Commerciële informatie over olieafscidders. Informatie beschikbaar in mei 2006 op <http://www.friess-online.de>.

BREF Metal Surface Treatment.

## TECHNISCHE FICHE 4

### Standtijdverlenging bij waterig ontvetten door gebruik van een centrifuge

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Waterig ontvetten

##### *Beschrijving:*

Dit is een klassieke techniek om olie en vetten af te scheiden uit een ontvettingsbad, doch beduidend minder goedkoper.

Randvoorwaarden zijn

- ontvettingsbad met zwak emulgerende detergents (demulgerend systeem);
- indien dit niet het geval is, moet een krachtiger type centrifuge voorzien worden;
- indien ook spanen, vuil, ... in het bad komen, een filter of bezinkingszone voorzien of moet de centrifuge als 3-fase-scheider uitgevoerd worden.

Het ontvettingsbad wordt rondgepompt over de centrifuge. Olie wordt als een aparte fase afgescheiden en als afvalstof afgevoerd. De gecentrifugeerde ontvettingsvloeistof is laag in vrije olie en wordt terug naar het bad verpompt.

Het systeem kan uitgevoerd worden als een vaste installatie waarover het bad continu wordt rondgepompt, of als een mobiele installatie die volgens een bepaald schema verschillende baden behandelt.

##### *Aard:*

Standtijdverhoging door direct hergebruik

#### Toepasbaarheid

Algemeen toepasbaar.

Kan veel vlotter dan skimmers of gravitaire afscheiders ingepast worden naast of boven bestaande installaties met plaatsgebrek; in een aantal gevallen is dat de voornaamste reden om te opteren voor een centrifuge.

#### Milieu-aspecten

Het ontvettingsbad wordt niet of veel minder frequent vervangen. Hierdoor ontstaat:

- minder afvalvloeistof (indien het bedrijf kiest voor externe verwerking);
- minder afvalwater en zuiveringsslib (indien het bedrijf kiest voor zuivering).

De hoeveelheid af te voeren olie is minder volumineus en gemakkelijker te verwerken dan de hoeveelheid slib die vrijkomt bij waterzuivering.

### **Financiële aspecten**

Aankoop van nieuwe ontvettingsvloeistof neemt af. De kosten voor waterzuivering dalen. Het ontvettingsbad heeft een constante kwaliteit. Het ontvettingsbad heeft een veel hogere uptime.

Er is minder olie-uitsleep naar het spoelwater. Dit vertaalt zich, afhankelijk van de situatie, in een kwaliteitsverbetering of in de mogelijkheid om het spoelwaterverbruik te verlagen.

De technologie is niet bedoeld voor kleine of middelgrote installaties, omwille van de hoge instapkost (vanaf 50 000 EUR voor nieuwe industriële centrifuge met 3-fase scheiding slib – ontvettingsvloeistof – olie). Voor een complex systeem dat meerdere baden kan bedienen en waarbij ook apparatuur en tank voor opvang en verpompen van de afgescheiden olie voorzien is, kan de kost oplopen tot 150 000 EUR.

Bij een doorsnee situatie, waarbij de standtijd van b.v. 2 tot 4 weken verlengd wordt tot 3 tot 6 maand, is de raming van de kostenbesparing ongeveer 2000-5000 EUR/jaar en per m<sup>3</sup> bad-vloeistof. Hierin is verrekend de besparingen op aankoop van chemicaliën, vers warm water en waterzuivering met daartegenover de meerkost van de werking van het toestel en de afvoer van de afvalolie.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

BREF Surface Treatment of Metals.

## TECHNISCHE FICHE 5

### Standtijdverlenging bij waterig ontvetten door gebruik van elektroflotatie

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Waterig ontvetten

##### *Beschrijving:*

Elektroflotatie is in de eerste plaats een techniek om afvalwater met een hoog gehalte aan emulsies te zuiveren. Een minder klassieke toepassing is emulsies afscheiden uit een ontvettingsbad of uit het eerste spoelbad na het ontvetten.

Het ontvettingsbad wordt continu gepompt doorheen een pakket inerte elektroden waartussen een spanning van enkele tientallen V is aangebracht. Daardoor destabiliseert de emulsie; de emulsiedeeltjes en andere zwevende stoffen worden door de gevormde waterstof en zuurstofbelletjes naar het oppervlak gedreven; de gevormde drijfslaag kan worden afgescheiden als afvalstof.

Doordat door de werking van de elektrodes emulsies gedestabiliseerd kunnen worden, kan de techniek toegepast worden op badtypes waarbij klassieke scheidingstechnieken, al dan niet ondersteund met DAF (dissolved air flotation) niet functioneren.

De techniek is in theorie ook bruikbaar om emulsies af te scheiden uit sommige types elektrolyten. Het is echter nog onduidelijk hoe selectief dit gebeurt.

##### *Aard:*

Standtijdverhoging door direct hergebruik

#### Toepasbaarheid

Algemeen toepasbaar, onafhankelijk van het type ontvettingsbad, voor zover er voldoende plaats beschikbaar is om deze installatie naast de lijn te plaatsen.

Het gaat om een opkomende, nog weinig bekende techniek. De enige goed beschreven toepassing die tijdens de opmaak van deze studie is gedetecteerd, is een reeks testen op praktijkschaal, uitgevoerd in USA (Trionetics).

De inschatting is dat het eerder gaat om een techniek met nichetoepassingen, nl. baden met stabiele emulsies en met zeer zware belasting aan oliën, vetten en ander materiaal (b.v. waterig ontlakken en – buiten het toepassingsgebied van deze BBT-studie – watergordijnen van spuitcabines). Specifiek voor het waterig ontvetten is dit ook de niche van 2-traps ontvetten.

### **Milieu-aspecten**

Het ontvettingsbad wordt veel minder frequent vervangen.

Hierdoor ontstaat:

- minder afvalvloeistof (indien het bedrijf kiest voor externe verwerking)
- minder afvalwater en zuiveringsslib (indien het bedrijf kiest voor zuivering)

De hoeveelheid af te voeren olie is minder volumineus en gemakkelijker te verwerken dan de hoeveelheid slib die vrijkomt bij waterzuivering.

De elektroflotatie-eenheid verbruikt vrij veel energie. Er zijn geen precieze cijfers beschikbaar voor deze toepassing, maar uit andere toepassingen van elektroflotatie kan een vermogen afgeleid worden van 0,5-1 kW per m<sup>3</sup> ontvettingsbad.

### **Financiële aspecten**

Aankoop van nieuwe ontvettingsvloeistof neemt af. De kosten voor waterzuivering dalen. Het ontvettingsbad heeft een constante kwaliteit. Het ontvettingsbad is continu beschikbaar.

Er is minder olie-uitsleep naar het spoelwater. Dit vertaalt zich, afhankelijk van de situatie, in een kwaliteitsverbetering of in de mogelijkheid om het spoelwaterverbruik te verlagen.

De kost is relatief hoog. Een typische investeringskost voor een kleinschalig (tot enkele 100 l) of middelgroot systeem (enkele 100 l-enkele m<sup>3</sup>) voor één ontvettingsbad is 15000-25000 EUR. Voor een complex systeem dat meerdere baden kan bedienen en waarbij ook apparatuur en tank voor opvang en verpompen van de afgescheiden olie voorzien is, is de kost typisch 75000 EUR.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Trionetics. Commerciële en technische informatie over elektroflotatie toegepast op ontvettingsbaden. Informatie beschikbaar in mei 2006 op <http://www.trionetics.com>.



## TECHNISCHE FICHE 6

## Standtijdverlenging bij waterig ontvetten door gebruik van micro- of ultrafiltratie

**Beschrijving maatregel****Proces/deelproces:**

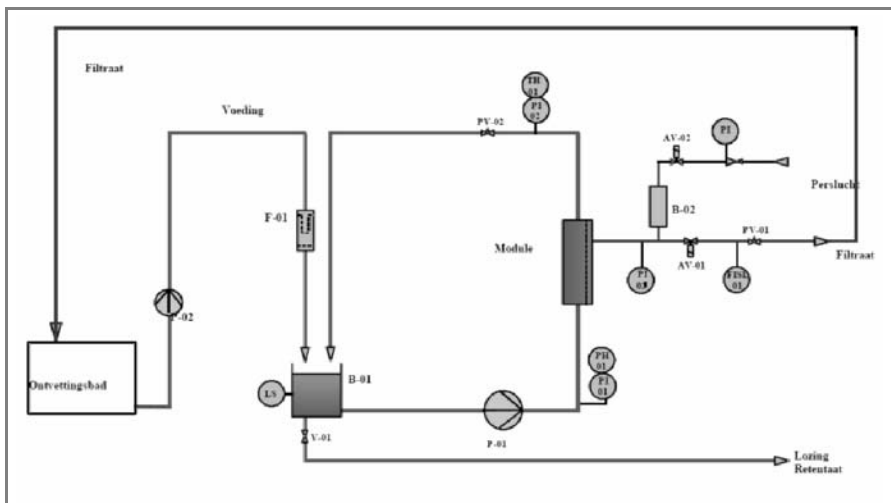
Waterig ontvetten

**Beschrijving:**

Het ontvettingsbad wordt continu over een ultrafiltratie- of microfiltratie-eenheid gepompt. Het permeaat is vrij van emulsies en zwevende stoffen en wordt teruggepompt naar het ontvettingsbad. Bijdoseren van oppervlakreactieve stof is noodzakelijk omdat die ook door het membraan worden tegengehouden. Ook bij reinigers met limoneen en vergelijkbare ingrediënten is bijdosering van deze stoffen nodig.

Voor deze toepassing zijn modules uit koolstof en keramische materialen erg populair; de betere temperatuurs- en pH-bestendigheid en de mogelijkheid om het membraan ook tijdens de werking met een persluchtpuls te reinigen zijn hiervoor de verklaring. Ook andere goedkopere membraanmaterialen zijn toepasbaar. De keuze van membraan en werkingsparameters gebeurt met een piloottest op het specifieke ontvettingsbad.

In de retentat-tank worden bezonken slib en bovendrijvende olie afgescheiden en als afvalstof afgevoerd. Indien de emulsie dermate stabiel is dat geen fasescheiding optreedt, wordt op een bepaald moment de toevoer vanuit het ontvettingsbad onderbroken en wordt het retentat maximaal opgeconcentreerd.



Stroomschema van een ontvettingsbad met ultrafiltratie-eenheid, gereinigd met persluchtpulsen

Indien ook spanen of ander grof materiaal in het bad kunnen komen, wordt een klassieke voorfilter voorzien. Bij baden met een hoge belasting aan olie e.d. wordt een fysieke olieaf scheiding voorzien.

### **Aard:**

Standtijdverhoging door direct hergebruik

### **Toepasbaarheid**

De techniek wordt al een 15-tal jaar commercieel toegepast en is in principe toepasbaar op ieder ontvettingsbad.

Veelal wordt de techniek toegepast om continue emulsies te verwijderen uit het procesbad om zo een veel langere standtijd te verkrijgen. In sommige gevallen wordt de techniek ook toegepast als afvalwaterzuiveringstechniek op geconcentreerde emulsierijke deelstromen.

De techniek leent zich eerder tot grotere ontvettingsbaden omwille van de basisinvestering in pompen, piping, sturing en membraanreiniging die altijd nodig is.

Bij ontvettingsbaden die kunnen omgeschakeld worden naar baden met demulgerende werking, zijn mechanische technieken (skimmer, afscheider, centrifuge, ...) meer aangewezen, want beduidend goedkoper.

### **Milieu-aspecten**

Het ontvettingsbad wordt in de praktijk nooit meer vervangen.

Hierdoor ontstaat:

- minder afvalvloeistof (indien het bedrijf kiest voor externe verwerking);
- minder afvalwater en zuiveringsslib (indien het bedrijf kiest voor zuivering);

De hoeveelheid af te voeren olie is minder volumineus en gemakkelijker te verwerken dan de hoeveelheid slib die vrijkomt bij waterzuivering.

Een membraanfiltratie-eenheid verbruikt vrij veel energie. De verbruiken variëren sterk van toepassing tot toepassing en zijn van de orde van 1 kW per m<sup>3</sup> ontvettingsbad.

### **Financiële aspecten**

Aankoop van nieuwe ontvettingsvloeistof neemt af. De kosten voor waterzuivering dalen. Het ontvettingsbad heeft een constante en zeer goede kwaliteit. Het ontvettingsbad is continu beschikbaar.

Er is minder olie-uitsleep naar het spoelwater. Dit vertaalt zich, afhankelijk van de situatie, in een kwaliteitsverbetering of in de mogelijkheid om het spoelwaterverbruik te verlagen.

De kost is relatief hoog. De instapkost is van de orde van 10000 EUR. Een typische investeringskost voor een grootschalig ontvettingsbad of voor een unit die meerdere baden kan bedienen is 100 000-150 000 EUR (Novasep, BREF).

De werkingskost van het toestel is:

- 100 tot 200 EUR/jaar per m<sup>3</sup> badvloeistof voor aanvullen van afgescheiden detergent, stroomverbruik en vervangen van patronen in voorfilter;

- ~40% van de investeringskost om de 3 tot 6 jaar voor vernieuwing van de membraanmodules.

De baten zijn sterk afhankelijk van de frequentie waarmee de ontvettingsbaden voor de invoering van de maatregel vervangen worden en bedragen 2000-6000 EUR/jaar en per m<sup>3</sup> ontvettingbad. Hierin zijn enkel de winsten geteld op het vlak van chemicaliën, afval en afvalwater; in bepaalde concrete gevallen zijn de werkelijke besparingen veel hoger door minder uitval en betere beschikbaarheid van de lijn.

### **Opmerkingen**

Deze techniek wordt voorgesteld voor opname op de LTL Ecologiepremie.

### **Referenties**

BREF Metals Surface Treatment

Novasep. Commerciële informatie van Carbosep membraan voor standtijdverhoging van ontvettingsbad. Informatie beschikbaar in mei 2006 op <http://www.novasep.com>.

NEWMOA, 2003. Pollution Prevention Technology Profile Closed-Loop Aqueous Cleaning, Northeast Waste Management Officials' Association, June 17, 2003. In mei 2006 beschikbaar op internet via <http://www.newmoa.org/prevention/p2tech>.

Arbotech. Commerciële informatie voor standtijdverhoging van ontvettingsbad met ultrafiltratie. Informatie beschikbaar in mei 2006 op <http://www.arbotech.com>.

MFT. Commerciële en technische informatie voor standtijdverhoging van ontvettingsbad (Entfettungsbadpflege) met ultrafiltratie. Informatie beschikbaar in mei 2006 op <http://www.membranfiltration-mft.de>.

## TECHNISCHE FICHE 7

### Standtijdverlenging door biologisch regenereren ("biologisch ontvetten")

#### Beschrijving maatregel

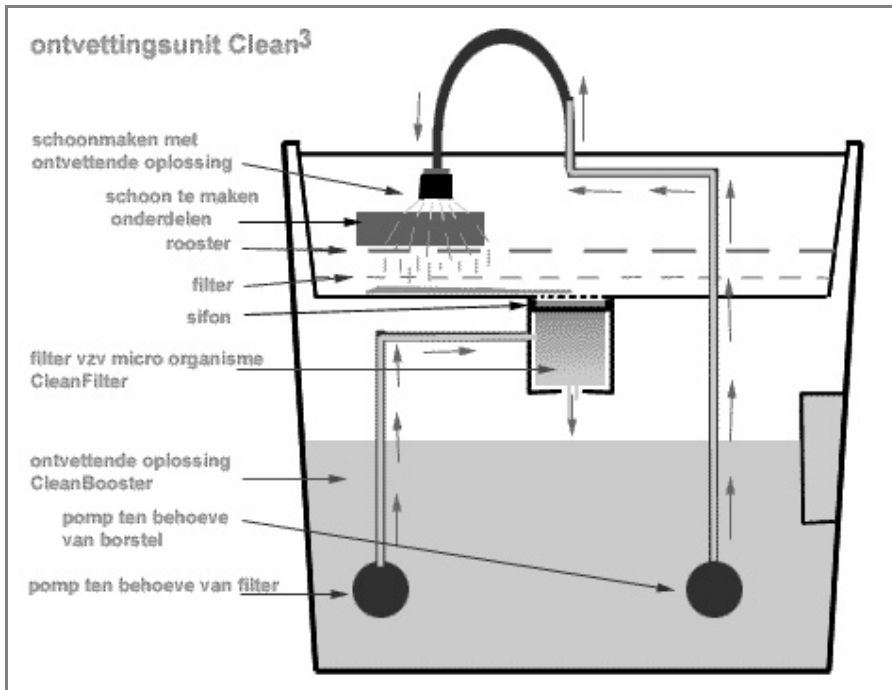
#### Proces/deelproces:

Waterig ontvetten

#### Beschrijving:

De term "biologisch ontvetten" is de populaire benaming voor een techniek om de ontvettingsvloeistof biologisch te regenereren.

De techniek is beperkt tot neutrale en licht alkalische reinigers. Deze worden specifiek geformuleerd; verder wordt erover gewaakt dat voldoende nutriënten aanwezig zijn. Naast of onder het ontvettingsbad wordt een kleine beluchte biologische reactor geplaatst, waarin door enzymen en bacteriën de in het ontvettingsbad ingesleepte oliën en vetten biologisch worden afgebroken. Ontvettingsvloeistof wordt continu gecirculeerd vanuit het bad over de biologische reactor en terug.



Voorbeeld van ontvettingstafel met biologisch geregenereerde waterige ontvetter

**Aard:**

Preventie door technologieverandering

**Toepasbaarheid**

Het systeem is toepasbaar op een breed gamma aan schaalgroottes, ook voor kleinschalige manuele reiniging (waarbij traditioneel organische producten gebruikt worden).

Het systeem is beperkt tot neutrale en lichtalkalische ontvetters werkend bij 20-40 °C. Dit zijn echter wel de meest frequent toegepaste types waterige ontvetters.

Deze omstandigheden zijn voor een hele reeks ontvettings- en reinigingsproblemen onvoldoende; in veel gevallen zijn testen aangewezen.

**Milieu-aspecten**

Het ontvettingsbad wordt in de praktijk nooit meer vervangen.

Hierdoor ontstaat:

- minder afvalvloeistof (indien het bedrijf kiest voor externe verwerking)
- minder afvalwater en zuiveringsslib (indien het bedrijf kiest voor zuivering)

Er is bovendien ook geen afvalolie. De hoeveelheid slib neemt wel beperkt toe t.g.v. afgestorven bacteriën. De bijkomende hoeveelheid afval is verwaarloosbaar klein in vergelijking met het slib dat ontstaat bij zuivering van de vervangen ontvettingsbaden vóór de invoering van de maatregel.

Er is energieverbruik voor het rondpompen, het doorborrelen van lucht. Bij verwarmde baden is het voornaamste energieverlies de afkoeling t.g.v. het doorborrelen van de lucht in de bioreactor.

**Financiële aspecten**

Aankoop van nieuwe ontvettingsvloeistof neemt af. De kosten voor waterzuivering dalen. Het ontvettingsbad heeft een constante en zeer goede kwaliteit. Het ontvettingsbad is continu beschikbaar.

Er is minder olie-uitsleep naar het spoelwater. Dit vertaalt zich, afhankelijk van de situatie, in een kwaliteitsverbetering of in de mogelijkheid om het spoelwaterverbruik te verlagen.

Daarnaast wordt ook de reiniger zelf vervangen door een alternatieve formulering. Dit kan beter zijn (en daardoor resulteren in minder kwaliteitsproblemen, minder verwarming, minder spoelwater, ...) of juist minder goed.

De investering in een kleinschalige manuele reiniger met producten op waterbasis kost 2000-3500 EUR; hierbij wordt normaal het hele toestel vervangen.

De investering in een unit die bij één of meer grootschalige baden geplaatst wordt, kost van de orde van 20 000 EUR (aërobe regeneratie-unit, pompen en piping, buffervat, sturing, verwarming). Indien het nodig is om tegelijkertijd ook het ontvettingsbad te vervangen, kan de investering veel hoger oplopen. Vervanging van het bad zelf kan nodig zijn omdat het constructiemateriaal niet aangepast is, om dat de nieuwe reiniger een grotere verblijftijd vereist, enzovoort.

Een aantal voorbeelden van case-studies, met verrekening van alle besparingen:

- investering van 430 000 EUR en besparing van 80 000 EUR/jaar (Zweden, 1991) (payback 5,5 jaar); alle vormen van besparing zijn verrekend.
- investering van 40 000 EUR voor een systeem met een centrale regeneratie-unit waarop 4 dompelontvettingsbaden zijn aangesloten en kostenbesparing van 70 000 EUR/jaar (EPA + BioClean System); alle vormen van besparing zijn verrekend; de vergelijking is een verwarmde sterk alkalische reiniger, die 8 keer per jaar verworpen werd; ca. 2 500 EUR per jaar is t.g.v. energiebesparing.
- besparingen van 6 000-7 000 EUR/jaar resp. van 3 800 EUR/jaar (BREF); hierin zijn alleen besparing op energie, chemicaliën en afvalverwerking van het ontvettingsbad verrekend; betere kwaliteit, hogere beschikbaarheid van de lijn, ... zijn niet verrekend.
- investering van 2 000 tot 3 000 EUR voor een kleinschalige manuele ontvetter met biologische regeneratie met besparingen van 300-500 EUR/jaar op aankoop oplosmiddelen; verder nog besparingen op afvoer van afvalsolvent, gebruik persoonlijke beschermingsmiddelen, ... en een veel stabielere reinigingsniveau en een veiliger werkomgeving in vergelijking met een klassieke manuele ontvetter met solventen.

### Opmerkingen

De techniek heeft een hogere milieuperformantie dan een olieafscheider met centrifugatie, skimmer of gravitaire afscheider (vergelijkbare standtijdverlenging, doch beduidend minder afvalstoffen), maar wordt niet vermeld op LTL Ecologiepremie. Deze techniek wordt dan ook voorgesteld voor opname op de LTL Ecologiepremie.

### Referenties

Clean3. Commerciële en technische informatie over kleinschalige waterige reinigers met biologische regeneratie, in mei 2006 beschikbaar op <http://www.clean3.com>

Bio-Circle. Commerciële en technische informatie over kleinschalige waterige reinigers met biologische regeneratie. Zie ook website <http://www.biocircle.com> beschikbaar in mei 2006.

EPA, 2000. Environmental Technology Verification Program. EVT Statement for Microbial Oil Digestion for Aqueous Cleaning Applications. In mei 2006 beschikbaar via [http://www.resource-saver.com/file/sectorstar/project\\_257.pdf](http://www.resource-saver.com/file/sectorstar/project_257.pdf)

BREF Metals Surface Treatment

## TECHNISCHE FICHE 8

### Droogijsstralen (CO<sub>2</sub>-stralen)

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Ontvetten in organisch milieu

Ontvetten in waterig milieu

##### *Beschrijving:*

Bij dit proces wordt het stuk bestraald met korrels CO<sub>2</sub>-ijs (koolzuurijs, “droogijs”) op ca. –80°C. Daardoor treden drie effecten simultaan op:

- een zeer dunne buitenlaag van het stuk, waarop de te verwijderen vervuiling aanwezig is, koelt zeer sterk af; daardoor wordt de vervuiling brosser en kan de vervuiling eventueel krimpen ten opzichte van het substraat;
- mechanisch aanstralen;
- loskomen van de vervuiling door de explosieve verdamping van de CO<sub>2</sub> op het oppervlak.

De losgekomen vervuiling valt met de resten CO<sub>2</sub>-korrels langs het stuk. Na verdampen van de CO<sub>2</sub> blijft het vuil achter zonder vermenging met andere componenten.

Indien de mechanische impact van de korrels ongewenst is, kan een variëte met CO<sub>2</sub>-sneeuw toegepast worden; hierbij is het tweede effect nl. aanstralen van ondergeschikt belang.

Een installatie omvat een straalunit, een aantal straalnozzles, een productie-installatie waarin vloeibaar CO<sub>2</sub> (aangeleverd in flessen of bulk) wordt omgezet tot korrels. Daarnaast zijn ook afzuiging en perslucht nodig. Soms volstaat een klassiek persluchtsysteem op 5 tot 6 bar zoals dat op veel bedrijven aanwezig is; in sommige gevallen is een specifieke machine nodig op een hogere druk, b.v. 10 bar.

##### *Aard:*

Preventie door technologieverandering

#### Toepasbaarheid

Toegepast op breed gamma aan verontreinigingen, b.v. roet (b.v. door brandschade), aangekoekte voedingsmiddelen, verf, inktresten, polymeren, harsen, lijmresten, olie, resten isolatieschuim, etc.

Toepasbaar op een groot aantal substraten en ook op stukken die bestaan uit een mix van diverse substraten.

Weinig of geen toepassingen gekend voor reiniging in een continue of geautomatiseerde productielijn. De bulk van de toepassingen slaan op manueel reinigen; er zijn ook toepassingen in een gesloten automaat.<sup>50</sup>

<sup>50</sup> Ook bij klassiek stralen stelt men vast dat – behalve voor zeer eenvoudige vormen b.v. platen of profielen – stralen doorgaans manueel gebeurt.

## Milieu-aspecten

De milieu-aspecten van deze maatregel zijn als volgt:

- Geen afvalwater. Bij de meest typische toepassing van droogijstralen, waarbij manueel reinigen met een hogedrukreiniger vervangen wordt door droogijstralen, wordt 4 tot 20 l/min afvalwater vermeden.
- Geen VOS-emissie.
- afvalstroom bestaat enkel uit de verwijderde verontreiniging en is niet aanwezig in omvangrijke een waterige- of solventmatrix. Daardoor is de massa afval een factor 3 tot 10 kleiner en is – bij verwerking door verbranding – het thermisch rendement beter.
- Veiligheid: afzuiging is essentieel om opbouw van CO<sub>2</sub> in de ruimte te vermijden en specifieke beschermkledij is nodig tegen dit extreem koud materiaal. Daarentegen worden de risico's van VOS-dampen (reinen in organisch milieu) en omgaan met schadelijke of corrosieve stoffen (sommige vormen van waterig reinigen) geëlimineerd.
- Energieverbruik: soms hoger, soms lager dan het energieverbruik van de klassieke ontvettingstechnieken. Energieverbruik in de vorm van perslucht; enkele tientallen kW nodig.
- Belangrijke geluidsbron: ca. 100 dB(A) indien niet afgeschermd; 80 tot 85 dB(A) indien uitgevoerd in gesloten automaat.

## Financiële aspecten

Het gaat om een vrij kapitaalsintensieve techniek, waardoor de techniek zich minder leent voor onregelmatige of kleinschalige gebruikers. Deze kunnen echter wel de apparatuur huren of de reiniging laten uitvoeren door een hierin gespecialiseerde firma.

Een manuele droogijstraler met korrels kost 20 000-50 000 EUR (straler, nozzles, verbindingsslang, ...).

Een kleine machine met enkel CO<sub>2</sub>-sneeuw is goedkoper; instapkost is dan ~2500 EUR.

Indien beslist wordt om ter plaatse droogijst aan te maken, dan vergt dit een bijkomende investering van 50 000-125 000 EUR. Uitgangspunt is dan vloeibare CO<sub>2</sub> die in bulk wordt aangeleverd tegen 0,15-0,3 EUR/kg CO<sub>2</sub>. Men kan ook de pellets aankopen; dit kost grootteorde 0,75 EUR/kg CO<sub>2</sub>. De aankoop van een pelletiser is alleen zinvol bij regelmatig gebruik en is rendabel vanaf ~70 000 kg/jaar (Cryonomic). Een middelgrote droogijstraler verbruikt 25-150 kg droogijst per uur en 10-40 kWh per uur via de persluchtcompressor.

De kostenbesparingen variëren van geval tot geval.

De mate waarin investering in droogijstralen financieel interessant is hangt af van:

- het aantal gebruiksuren;
- de kostprijs aan chemicaliën en afval(water)behandeling vóór de omschakeling naar droogijstralen;
- in sommige gevallen: efficiënter en sneller werken. Bij toepassingen waarbij CO<sub>2</sub>-stralen toelaat om een stuk (b.v. een matrijs) zonder demonteren te reinigen<sup>51</sup>, levert dit belangrijke besparingen op.

<sup>51</sup> Denk hierbij b.v. aan het reinigen van een matrijs in een spuitgietlijn. Reinigen met CO<sub>2</sub> kan op de lijn zelf; reinigen met een hogedrukreiniger op de lijn is onaanvaardbaar wegens risico dat druppels in b.v. bedrading terechtkomt en kortsluiting veroorzaken; reiniging met organische oplosmiddelen in de lijn zelf vergt doorgaans een veel duurdere explosieveilige uitvoering. In beide gevallen is dan een tijdrovende sequentie nodig van demonteren, reinigen, terug monteren en eventueel terug inregelen.



Bij zeer gunstige omstandigheden, b.v. indien afgezet tegen b.v. verf-strippen met oplosmiddelen en bij een quasi continue toepassing (~1500 uur/jaar) is de terugbetaaltijd minder dan 1 jaar (US-EPA).

Doorgaans wordt echter aangenomen dat droogjestrallen en klassieke reinigingstechnieken een vergelijkbare kostprijs hebben.

### **Opmerkingen**

Deze techniek wordt vermeld op LTL Ecologiepremie (516).

### **Referenties**

US-EPA. Carbon Dioxide Blasting Operations as substitute for chemical cleaning and stripping. Case-study on pain-stripping of fighter aircraft. Sep 1996. Beschikbaar in maart 2006 op <http://www.p2pays.org/ref/01/00656.htm>.

Cryonomic. Technische en commerciële informatie van de firma Cryonomic. Informatie beschikbaar via <http://www.dryicecleaning.org> en via <http://www.alpha.be>.

Ecotrust. Technische en commerciële informatie van de firma Cryonomic. Informatie beschikbaar via <http://www.ecotrust.be/droogjestrallen.htm>.

## TECHNISCHE FICHE 9

### Kringloopsluiten bij trommelslijpen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Mechanisch-chemisch reinigen

##### *Beschrijving:*

De techniek bestaat erin om de vloeistof waarin het trommelslijpen wordt uitgevoerd, niet als afvalstof af te voeren, maar te hergebruiken na afscheiding van de behandelde stukken.

Hiervoor kunnen verschillende technieken toegepast worden:

##### – **Gravitair**

Hierbij worden metaaldeeltjes en abrasief afgescheiden door bezinking en vormt eventueel aanwezige olie een drijfslaag.

Dit vereist een aangepaste samenstelling van de trommelslijpvloeistof, waarbij stabiele emulsies en colloïden vermeden worden. In de praktijk is ook een lange verblijftijd vereist, waardoor de hoeveelheid slijpvloeistof in het systeem enkele malen groter is dan hetgeen nodig is voor het vullen van de machine. Indien vooraf ontvet wordt, is de afscheiding van olie als een drijfslaag overbodig.

De fijnste fractie van het abrasief blijft aanwezig. Doorgaans levert dit geen problemen op bij hergebruik.

Eventueel is toevoeging van een flocculant noodzakelijk. Sommige leveranciers van hulpstoffen voor mechanisch-chemisch reinigen bieden flocculanten aan die specifiek geschikt zijn voor de door hen verdeelde chemicaliën. Het toevoegen van een flocculant destabiliseert de colloïden en emulsies. Daardoor is in sommige gevallen enkel de waterfase herbruikbaar en is er geen hergebruik van chemicaliën.

##### – **Filtratie**

Eén of meer filters in serie. Doorgaans wordt als laatste stap een 5µm filter aanbevolen. Indien er sprake is van grote hoeveelheden slib is een voorbehandeling met b.v. bezinking in de praktijk wenselijk.

##### – **Met een centrifuge**

Idem als voor gravitair, alleen verloopt de scheiding veel sneller en is de installatie dus veel compacter. Indien vooraf geen ontvetting wordt toegepast, is een driefase-centrifuge nodig om zo ook de oliefase af te kunnen scheiden.

##### – **Micro- of ultrafiltratie**

Soms is het niet mogelijk om door een aanpassing aan het proces (b.v. toepassen van een voorgeschakelde ontvettingsstap) en/of een aanpassing van het slijpmiddel te komen tot een situatie waarbij metaaldeeltjes en olie door centrifugatie of gravitair afgescheiden kunnen worden. Doorgaans is dit het geval omdat er stabiele colloïden of emulsies gevormd worden.

In dit geval biedt ultrafiltratie een mogelijke oplossing. Ultrafiltratie wordt altijd voorafgegaan door een klassieke filtratie om grotere deeltjes zoals metaalspanen te verwijderen.

Al deze technieken kunnen ook ingezet worden als voorzuivering, met andere eerste zuiveringsstap van afvalvloeistof van mechnisch-chemisch reinigen voorafgaand aan lozing. Daarna is

geval per geval nog een eindzuivering nodig b.v. biologische zuivering (intern of in RWZI) en/of behandeling in de bedrijfs-WZI gericht op neerslag van metalen en pH-correctie.

### **Aard:**

Preventie door hergebruik

### **Toepasbaarheid**

De techniek is in principe toepasbaar op alle vormen van trommelslijpen of -ontbramen of varianten ervan (die in deze BBT-studie gegroepeerd zijn onder de noemer mechanisch-chemisch reinigen).

De eenvoudige technieken zoals gravitair afscheiden zijn enkel toepasbaar bij relatief eenvoudige ontbraam- of polijstbewerkingen (zie ter vergelijking ook het ontbramen of “glijdend slijpen” van gietstukken, BBT Gieterijen). Ultrafiltratie is in principe algemeen toepasbaar, maar moet steeds op pilotschaal en in samenwerking met de leverancier van chemicaliën vooraf uitgetest worden.

### **Milieu-aspecten**

Door de kringloopsluiting wordt vermeden dat de slijpvloeistof als afvalstof moet worden afgevoerd en wordt de aankoop van verse slijpvloeistof beperkt. Er is een daling van het waterverbruik met grootteorde 90% en een daling van het chemicaliënverbruik met grootteorde 50%.

Er ontstaat een beperkte hoeveelheid afvalslib (centrifugatie, gravitaire scheiding) of concentraat (ultrafiltratie) dat door een externe firma verder moet worden bewerkt.

Indien er een voorafgaande ontvetting nodig is, is er eventueel een toename van het afvalwater-debiet t.g.v. van de bijkomende spoelstap.

### **Financiële aspecten**

Op zich is de techniek kostenverhogend.

Indien echter de techniek wordt afgezet tegen het zuiveren gevolgd door lozen, is de techniek goedkoper. Er is een besparing aan chemicaliën en water. In het geval van hergebruik kunnen componenten zoals detergents of corrosie-inhibitoren in het water blijven, terwijl deze in het geval van zuivering in functie van lozing eveneens zouden moeten verwijderd worden.

De terugbetaaltijd is afhankelijk van geval tot geval. Bij intensief gebruikte systemen waarbij de aankoop van chemicaliën sterk kan worden teruggedrongen, is er een interessante payback. Bij kleinschalige of niet-frequent gebruikte systemen is er sprake van een kostenverhoging.

Dit wordt geïllustreerd met een aantal case-studies:

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Invloed op werkingskost EUR/j
Ombouw van bestaand gravitair systeem met 3 kamers met afscheiding van slib en olie, naar gesloten systeem met 100% hergebruik. 90% waterbesparing en hieraan gekoppelde daling milieueffingen, geen chemicaliënbesparing.	2859	-235
Elimineren van 6,8 m <sup>3</sup> /d slijpvoestof met ultrafiltratie. Hergebruik van het permeaat. Besparing op water (-90%) en op chemicaliën (-50%).	42 000	-15 000
Elimineren van 9,1 m <sup>3</sup> /d slijpvoestof met ultrafiltratie. Hergebruik van permeaat. Besparing op water (~ 95%) en chemicaliën (~60%).	ca. 100 000	-52 000
Kringloopsluiting via centrifuge. Besparing op grondstoffen en op water.	ca. 18 000	-2 600

Bij het polijsten van edele metalen is het afgescheiden slib vaak voldoende rijk aan edele metalen om herwinning toe te laten; dit zou bij klassieke waterzuivering toegepast op enkel deze deelstroom ook het geval zijn en wordt dus niet verrekend.

### Opmerkingen

–

### Referenties

Rösler, 2006. Technische en commerciële informatie van de firma Rösler. Zie [www.rosler-benelux.nl](http://www.rosler-benelux.nl).

WMRC, 2001. In-Process Recycling of Deburring Solution through Ultrafiltration.

Underwood, Thomas, 1995. Closed Loop Aqueous Cleaning. The Toxics Use Reduction Institute University of Massachusetts. September 1995

Newmoa, 2001. Pollution Prevention Technology Profile Closed Loop Aqueous Cleaning, Northeast Waste Management Officials' Association, March 31, 2003.

[http://www.cema-sa.org/files/car/grups\\_treball\\_angles.pdf](http://www.cema-sa.org/files/car/grups_treball_angles.pdf)

## TECHNISCHE FICHE 10

### Overschakelen op minder vluchtige solventen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Ontvetten in organisch milieu

##### *Beschrijving:*

In zijn meest eenvoudige vorm bestaat de techniek erin om in de bestaande installatie een minder vluchtig solvent in te zetten.

In de meest eenvoudige vorm komt deze maatregel neer op het simpelweg vervangen van één solvent door een ander, zonder verdere ingrepen of onkosten.

Deze meest eenvoudige vorm is enkel haalbaar voor *manueel reinigen* b.v. met poetsdoeken. Het productiepotentieel is eerder klein omdat enkel de emissies van de doeken zelf vermeden worden; de emissies van het drogen nadien blijven onveranderd.

Bij *dompelreinen* is meestal een *beperkte aanpassing* van het proces nodig. De droogtijd neemt door de substitutie sterk toe; om die reden is een droogzone nodig (ruimte waar solventen deels afdruipen, deels verdampen), waarvan de voornaamste kost het ruimtebeslag is. Het aantal bedrijven waar deze maatregel nog kan worden toegepast blijkt zeer klein te zijn (Ecolas, 2002a).

Bij *continue processen*: dompelreinen van producten aan ketting, op lopende band of van producten die continu vervaardigd worden zoals draadproducten, is het veel moeilijker om de techniek toe te passen. De minder vluchtige solventen vergen een veel langere droogtijd en die veel langere droogtijd kan in de praktijk niet in een continue productielijn worden ingebouwd.

Bij *dampontvetten* is een drop-in replacement zelden haalbaar. In de praktijk gaat het dan om de vervanging van TRI door PER. Hiervoor is veel krachtiger verwarmelement nodig. In de praktijk wordt een dergelijke ombouw nooit uitgevoerd en wordt meteen overgeschakeld op b.v. waterig reinigen of een 100% gesloten dampontvettingstoestel (waarbij de emissie zo klein is dat de aard van het solvent van ondergeschikt belang is).

Bij toepassingen waarbij het stuk gereinigd moet worden, maar waarbij het toelaatbaar is dat na de reiniging een dunne olieachtige film op het oppervlak achterblijft, is het gebruikelijk om een niet-vluchtige reiniger te gebruiken. Deze toepassing valt eerder buiten het toepassingsgebied van deze BBT-studie, maar wordt dikwijls aangetroffen bij reinigingstafels in onderhoudswerkplaatsen en garages. De vluchtigheid is in de praktijk zo laag, dat het product niet onder de definitie van “organisch oplosmiddel” volgens Vlarem II valt.

##### *Aard:*

Preventie door productsubstitutie

#### Toepasbaarheid

Breed toepasbaar, binnen de hierboven geschetste randvoorwaarden.

### **Milieu-aspecten**

Bij dompelbaden, reinigingstafels, ... is er een belangrijke daling van de emissie. Immers er is geen verdamping terwijl er niet gereinigd wordt (stand-by verlies) of van solvent dat naast het stuk druipt en verdampt vooraleer het kan terugvloeien. De emissie vermindert met 20-60% (BREF, Ecolas 2002a).

Bij manuele reiniging met spuitbussen, doeken, ... is er nauwelijks effect op de emissies naar de omgeving: alle ingezette solventen verdampen en bij zorgvuldig gebruik (bussen gesloten houden, niet morsen, hoeveelheid aangebracht solvent en gereinigd oppervlak beperken tot het noodzakelijke, ...) zijn er ook bij gebruik van vluchtige solventen weinig of geen "stand-by" verliezen.

Met minder vluchtige oplosmiddelen is het risico op vorming van explosieve lucht/solventdamp mengsels veel kleiner.

### **Financiële aspecten**

Bij reiniging van een onderdeel van een productielijn (b.v. matrijs, drukrol, ...) is de kost vaak ontoelaatbaar hoog. Overschakelen om een minder vluchtig solvent zou leiden tot een veel langere stilstand.

In gunstige omstandigheden (zie hierboven, b.v. dompelreinigen waarbij een langere droogtijd geen knelpunt is), wordt de investering in een droog- en afdruiptzone en de omschakeling op een andere werkprocedure in de praktijk altijd terugbetaald door het lagere verbruik aan oplosmiddelen en de eventuele vermindering van afzuiging (Ecolas 2002a, BREF).

### **Opmerkingen**

—

### **Referenties**

BREF Surface Treatment using solvents.

## TECHNISCHE FICHE 11

### Reinigen met vloeibaar of superkritisch CO<sub>2</sub>

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Ontvetten in organisch milieu

##### *Beschrijving:*

Bij hoge druk (~50 bar) gedraagt CO<sub>2</sub> zich als een vloeistof met goede eigenschappen als oplosmiddel. Het kan grote hoeveelheden koolwaterstoffen en andere verontreinigingen opnemen. Herwinnen van het CO<sub>2</sub> kan heel eenvoudig door de druk te verlagen en de CO<sub>2</sub> te verdampen en vervolgens terug te comprimeren.

Het blijkt niet zo eenvoudig is om een praktische en betrouwbaar werkende machine op punt te stellen bij deze hoge drukken en dat de speciale eigenschappen van deze stof aankan.

Superkritisch en ook subkritisch vloeibaar CO<sub>2</sub> laten toe om een zeer zuiver oppervlak te verkrijgen bij een breed gamma aan substraten een organische verontreinigingen. Het toepassingsgebied overlapt met dat van het klassieke dampontvetten en kan eventueel als een alternatief hiervoor beschouwd worden.

Superkritisch CO<sub>2</sub> heeft een zeer specifiek gedrag waardoor het diep doordringt in capillairen en zeer grote hoeveelheden vuil kan oplossen. Bij subkritisch CO<sub>2</sub> zijn de drukken lager en zijn de reinigingstoestellen eenvoudiger te construeren, maar zijn de eigenschappen van het vloeibaar CO<sub>2</sub> heel wat minder spectaculair.

De mogelijkheid bestaat om aan de CO<sub>2</sub> bepaalde additieven toe te voegen zodat het ook sterk polaire stoffen kan opnemen. De functie van deze additieven is vergelijkbaar met die van detergents in waterige reinigers.

Toestellen worden zo ontworpen dat alle CO<sub>2</sub> die ingezet wordt in principe wordt herwonnen, behalve kleine verliezen bij het openen van het toestel e.d. De afgescheiden verontreiniging wordt in het toestel volledig gescheiden van de CO<sub>2</sub> en komt zonder vermenging met andere stoffen (water, solvent, ...) vrij.

##### *Aard:*

Preventie door technologieverandering

#### Toepasbaarheid

Reinigen met vloeibaar CO<sub>2</sub> wordt al sinds ca. 1990 onderzocht op praktijkschaal, maar het blijkt moeilijk te zijn om voor dit speciale solvent dat bovendien onder hoge druk moet verwerkt worden, een technisch betrouwbaar werkend reinigingstoestel met een commercieel aanvaardbare prijs te ontwikkelen.

De meeste relevante substraten kunnen met hogedruk of superkritische CO<sub>2</sub> gereinigd worden.

Algemeen wordt aangenomen dat, omwille van technische redenen, de eerste toepassingen van hogedruk en superkritisch CO<sub>2</sub> voor reinigen zullen gebeuren bij veeleisende toepassingen in de micro-elektronica en nano-technologie.

### **Milieu-aspecten**

Bij vervanging van een klassieke dampontvetter met gechloreerde solventen door een ontvetter op basis van hogedruk of superkritische CO<sub>2</sub>:

- belangrijke vermindering van de solventemissie (grootteorde enkele ton/jaar);
- wegvallen van het risico op bodemverontreiniging;
- factor 2 tot 4 minder afvalstoffen die bovendien gemakkelijker te verwerken zijn omdat de afvalstof geen resten van gechloreerde solventen bevat.

Indien bij de aanschaf van een nieuw toestel een volledig gesloten reinigingstoestel met een klassiek solvent, b.v. PER, vergeleken wordt met een ontvettingstoestel op basis van hogedruk CO<sub>2</sub>, is de milieuwinst eerder klein, en beperkt tot:

- grootteorde 100 kg solventemissie per jaar vervangen door een verwaarloosbare emissie aan CO<sub>2</sub> (het is echter ook denkbaar om de reiniging uit te voeren met verlies van alle ingezette CO<sub>2</sub>; in dat geval grootteorde 1-5 kg CO<sub>2</sub> per uur);
- elimineren van een klein risico op bodemverontreiniging;
- factor 2 tot 3 minder afvalstoffen die bovendien gemakkelijker te verwerken zijn.

Het energieverbruik is +/- vergelijkbaar met dat van een klassieke open dampontvetter of een volledig gesloten ontvetter. Het energieverbruik van een 60 l unit wordt ingeschat op 9-28 kWh per uur.

Indien reinigen met vloeibaar CO<sub>2</sub> onder druk vergeleken wordt met waterig reinigen, heeft deze vergelijking thans alleen zin voor waterig reinigen van zeer veeleisende toepassingen. Hiervoor zou dan b.v. waterig reinigen eventueel in 2 stappen uitgevoerd worden en gevolgd worden door een spoelcascade met deminwater en een verwarmde droger of evt. een vacuüm-droger. Reinigen met vloeibaar CO<sub>2</sub> onder hoge druk vermijdt dan alle afvalwaters (spoelwater, aanmaak deminwater) en brengt de verwijderde verontreiniging in een toestand die enkele grootteordes compacter is. De techniek verbruikt niet noodzakelijk meer energie: reinigen met vloeibaar CO<sub>2</sub> onder druk verbruikt weliswaar veel energie, maar de droogstap na waterig reinigen is ook energie-intensief.

### **Financiële aspecten**

Het gaat om een nog onvoldoende gekende technologie. Ramingen van kostprijzen en werkingskosten in vergelijking met klassieke technologie, zijn onbetrouwbaar.

### **Opmerkingen**

Deze techniek wordt vermeld op LTL Ecologiepremie (933).

### **Referenties**

PPRC, 1996. Supercritical Carbon-dioxide Cleaning Technology Review, July 1996. Pacific Northwest Pollution Prevention Resource Center. [www.pprc.org](http://www.pprc.org)



BOC Edwards. Commerciële informatie van BOC Edwards. In mei 2006 beschikbaar via [www.bocedwards.com](http://www.bocedwards.com)

Husqvarna, 2000. Evaluation of carbon dioxide cleaning system. Bergström, Ekengren, IVL Svenska Miljoinstitutet AB for Viking Sewing Machines AB, April 2000. In mei 2006 beschikbaar via [www.chematur.se](http://www.chematur.se) – downloads.

Chematur. Commerciële informatie van afdeling Supercritical Fluid Technology Sweden van Chematur Engineering Group. [www.chematur.se](http://www.chematur.se).

## TECHNISCHE FICHE 12

### Overschakelen van ontvetten in organisch milieu naar ontvetten in waterig milieu

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Ontvetten in organisch milieu

##### *Beschrijving:*

Zeer veel toepassingen waarbij met solventen gereinigd wordt, kunnen door waterig reinigen vervangen worden. De inspanningen en investeringen die voor deze omschakeling nodig zijn variëren sterk, afhankelijk van de toepassing, de mate waarin het bedrijf reeds andere waterige processen heeft (m.a.w. beschikbaarheid afvalwaterzuivering en deminwateraanmaak) en de gewenste eindkwaliteit.

De uitvoeringsvorm hangt sterk af van de hoeveelheid en omvang van de te reinigen stukken en van de gewenste zuiveringsgraad.

- Voor kleinschalige toepassingen zonder specifieke eisen naar zuiverheid kan een wasmachine toegepast worden. Qua werking kan deze vergeleken worden met een industriële versie van de afwasmachine in de keuken.
- Voor meer grootschalige toepassingen, b.v. ter vervanging van een dampontvetter, is doorgaans een dompelinstallatie of sproeitunnel nodig, met een nageschakelde spoelzone en eventueel een nageschakelde droogzone. Energieverbruik en plaatsbehoefte nemen hierbij sterk toe.
- Bij hoge kwaliteitseisen gebeurt het spoelen met gedemineraliseerd water.

Een volledige beschrijving van ontvetten in waterig milieu is gegeven in 3.2.1. Het gaat om een klassieke en breed toegepaste techniek.

##### *Aard:*

Preventie door toepassing van andere grond- en hulpstoffen

#### Toepasbaarheid

Voor een aantal toepassingen ligt waterig reinigen voor de hand, en wordt het zodoende ook altijd toegepast b.v. bij het aanbrengen van conversielagen en bij thermisch verzinken.

De meeste oppervlakken en stukken lenen zich tot waterig reinigen. In sommige gevallen is dit echter niet mogelijk. Voorbeelden van moeilijke combinaties zijn:

- proces wordt uitgevoerd in continu (ketting), maar stukken hebben moeilijke vormgeving (scheppende delen);
- tere stukken, die door sproeien of waterdruk bij dompelen kunnen vervormen;
- roestgevoelige materialen: kan meestal verholpen worden omdat aan een waterige reiniger en evt. ook aan het spoelwater passende corrosie-inhibitoren kunnen toegevoegd worden;

- vlekvrĳ drogen (hoge kwaliteitseisen): eist meestal minstens spoelen met deminwater, en evt. ook nog vacuümdrogen. De kwaliteit bereikt met een klassieke dampontvetter kan dus bereikt worden, maar tegen een hogere kost.

### Milieu-aspecten

De milieuvoordelen zijn:

- Beperking van luchtmissies.  
De emissiebeperking hangt af van de omvang van de reinigingsbewerking met oplosmiddelen die werd vervangen en van de vluchtigheid van het gebruikte oplosmiddel. Ecolas (2002a) geeft voorbeelden van potentiële projecten met een reductiepotentieel van 0,15 tot >100 ton/jaar.
- Beperking van het risico op bodemverontreiniging door solventen.

Deze milieu-aspecten moet afgewogen worden tegenover de nadelen:

- Genereren van een afvalwater:
  - spoelwater na ontvetten;
  - indien een vlekvrĳe afwerking nodig is, moet het stuk worden gespoeld met gedemineeraliseerd water en moet ook rekening gehouden worden met het afvalwater van de ionenwisselaar of van de omgekeerde osmose-eenheid waarmee het spoelwater wordt aangemaakt;
  - afhankelijk van de toepassing en van de samenstelling van het toegepaste ontvettingsbad komen deze waters in aanmerking voor lozing op RWZI zonder of mits een eenvoudige voorzuivering (pH-correctie, afscheiding van drijfslagen en bezinkend materiaal). Bij lozing op oppervlaktewater of afhankelijk van de te verwijderen vervuiling is een meer doorgedreven waterzuivering nodig.
- Energieverbruik  
Het ontvettingsbad moet worden opgewarmd. Indien de ontvetting de laatste waterige bewerking is (b.v. eindbewerking, b.v. reinigen voorafgaand aan lakken of thermisch spuiten), dan is ook een droogzone nodig.  
Een dampontvetter heeft weliswaar ook een belangrijk energieverbruik. Bij een vervanging van een dampontvetter door waterig reinigen + drogen is er echter een toename van het energieverbruik.

### Financiële aspecten

In sommige bedrijfsomgevingen is de overgang op waterig reinigen enkel mogelijk nadat een aantal basisinvesteringen gemaakt worden. Beschikbaarheid van (demin)water, van een riole-ring en in een aantal gevallen van hetzij een waterzuivering hetzij een opvangtank voor opvang van concentraten in afwachting van ophaling door een verwerker, zijn noodzakelijk. Verder is het aangewezen dat aardgas of stoom aanwezig is voor verwarming. Deze basisinvesteringen zijn in veel gevallen al aanwezig of noodzakelijk voor andere oppervlaktebehandelingsstappen, doch moeten soms specifiek voor de waterige reiniger aangebracht worden. Dit is met name het geval voor bedrijven die enkel “droge” metaalbewerkingen uitvoeren (cfr. BBT Metaalbewerking).

Daarnaast is er een investering nodig in de eigenlijke reinigingsapparatuur (ontvetting, spoelen en eventueel drogen).

Ook de invloed op de werkingskosten is sterk afhankelijk van de situatie. Eventueel is er een stijging door hoger energieverbruik en kosten verbonden aan waterzuivering; eventueel is er daling doordat de aankoop- en verwerkingskosten van het solvent belangrijker zijn dan die van de waterige reiniger.

Onderstaande tabel geeft enkele voorbeelden van dergelijke substituties.

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Invloed op werkingskost EUR/j	ton/j solvent vóór substitutie
Vervanging van dampontvetter door waterig reinigen in + spoelcascade met deminwater in dompelbaden + droogzone met bijhorende automaat.	448 000	-2 000	12,8
Vervanging van dampontvetter door waterig reinigen in + spoelcascade met deminwater in dompelbaden + droogzone met bijhorende automaat.	273 000	-11 000	18,6
Vervangen van enkele manuele dampontvettingsinstallaties door een wasmachine enkel voor de minder kritische producten (ca. de helft van het solventverbruik)	6 000	6 000	3,6
Geïntegreerd bedrijf. Vervanging van solventreinigen door waterig reinigen in het hele bedrijf.	330 000	360 000	16,9
Vervanging van dompelontvetter door waterig reinigen in + spoelcascade dompelbaden + droogzone. Investering in waterzuivering en aansluiting op riolering.	204 000	87 400	21,2
Vervanging van reeks kleinschalige dompel- en damp-ontvettingsinstallaties door een combinatie van reinigingstafels met waterig reiniger met biologisch ontvetten en waterige dompelontvetters voor eenvoudige reinigingstaken, en sproeiautomaten en ultrasoonbaden met waterige reiniger voor complexe reinigingstaken in 4 onderhoudswerkplaatsen openbaar vervoer. Drogen doorgaans niet nodig na reinigen.	90 300	-380 000	onbekend

Al deze voorbeelden slaan op situaties waarbij een dampontvetter of dompelontvetter die helemaal niet voldeed aan de eisen van Vlarem II, hoofdstuk 5.59, vervangen werd door waterig reinigen. De kost per kg vermeden solventemissie fluctueert dan tussen 0 en 25 EUR/kg vermeden emissie, met een gemiddelde van 4,7 tot 7,3 EUR/kg.

Substitutie van een toepassing van reinigen met oplosmiddelen waarop reeds andere maatregelen zijn toegepast zoals overgang op een volledig gesloten systeem of qua emissiebeperking hiermee vergelijkbare maatregelen, is doorgaans zeer duur en heeft geen meerwaarde voor het milieu; de kosten per kg vermeden emissie liggen extreem hoog, nl. op ca. 200 EUR/kg.

### Opmerkingen

Er zijn gevallen bekend waarbij – in tegenstelling tot de algemene trend – het beter is voor kosten/baten EN voor milieu om van waterig ontvetten over te schakelen op ontvetten met solventen.

**Referenties**

ECOLAS, 2002a

SAGE. SAGE is a comprehensive guide designed to provide pollution prevention information on solvent and process alternatives for parts cleaning and degreasing. In april 2006 raadpleegbaar op <http://clean.rti.org>.

## TECHNISCHE FICHE 13

### Overschakelen naar reinigen met plasmatechnieken bij sommige toepassingen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Ontvetten in organisch milieu

##### *Beschrijving:*

Bij ontvetting van weinig verontreinigde stukken en waarbij een hoge zuiverheidsgraad vereist is, kan ook gebruik gemaakt worden van plasma.

Het stuk wordt hierbij in een afgesloten reinigingstoestel gebracht tussen twee elektrodes. Hierin wordt bij vacuüm een koud plasma opgewekt. Aan het plasma wordt zuurstof toegevoegd. Het stuk wordt gereinigd doordat de verontreiniging op het stuk geoxideerd wordt door de hoogreactieve zuurstofionen- en radicalen in het plasma. Er ontstaat geen afvalstof; de verontreiniging wordt omgezet naar CO<sub>2</sub> en water.

De reiniging gebeurt bij typisch 0,1-1 mbar; het plasma wordt typisch opgewekt door een hoogfrequent hoogspanningsveld van 1-10 kV en 40 kHz-2,5 GHz.

Een reinigingstoestel omvat dus een reactiekamer, een vacuümsysteem, een controle-eenheid waarin het gasmengsel wordt samengesteld en aangevoerd, en een omzetter voor hoogfrequente hoogspanning.

De reinigingstijd verloopt trager dan klassieke technieken in waterige reinigers of oplosmiddelen en neemt ook toe met de vervuilingsgraad (typisch 0,1 µm/min tot max. 1 µm/min indien het plasma ook verwarmd wordt tot ~200°C). Indien nodig wordt dus een voorreiniging in waterig milieu of met oplosmiddelen toegepast.

Daarentegen kunnen een zeer breed gamma aan materialen gereinigd worden en ook stukken die bestaan uit combinaties van meerdere materialen.

Voor continue bewerkingen is het in principe mogelijk om een atmosferisch plasma toe te passen. Hierbij wordt bij omgevingsdruk een plasma gegenereerd. Het stuk wordt door het plasma geleid ofwel wordt in een aparte zone een plasma gegenereerd wat dan over het stuk geleid wordt (secundair plasma). Een alternatief is om met vacuümkamer een in- en uitgangssas te werken ("air-to-air plasma cleaning"). Deze techniek zou kunnen toegepast worden op plaat of draad, maar is nog niet commercieel beschikbaar.

Plasmareinigen kan in één stap gecombineerd worden met verwijderen van kleine hoeveelheden restoxiden op het oppervlak, met desinfectie of met het wijzigen van de samenstelling van de oppervlaktelaag van het stuk (zie 3.6.1.3).

##### *Aard:*

Preventie door technologieverandering

### **Toepasbaarheid**

De techniek is beperkt tot stukken die batchgewijs gereinigd worden en waar een langere reinigingstijd geen bezwaar is. Verder is de stukgrootte beperkt doordat de elektrodes maximaal 0,5-1 m uit elkaar kunnen staan. De techniek vindt momenteel vooral toepassing bij stukken waarbij een zeer hoge zuiverheidsgraad vereist is, waarbij reinigen en desinfectie gecombineerd worden of waarbij reiniging en activatie van kunststofoppervlakken in één stap gecombineerd worden (zie 3.6.1.3).

Reinigen bij atmosferisch plasma is nog niet bewezen op commerciële schaal.

### **Milieu-aspecten**

Bij reinigen met oplosmiddelen van hoogwaardige en veeleisende toepassingen is er doorgaans een hoog oplosmiddelenverbruik, dat deels verdampt en deels als afvalstof wordt afgevoerd (voor herwinning door distillatie). Dit valt volledig weg bij omschakeling op plasmareinigen. Ook de risico's op vlak van veiligheid en bodemverontreiniging vallen weg.

Bij reinigen met atmosferisch plasma van plaat of draad (technisch nog niet beschikbaar) zou de techniek in de plaats komen van waterig reinigen. De milieuwinst situeert bestaat dan uit het wegvallen van een afvalwater.

In vergelijking met klassieke technieken is er een aanzienlijke energiebesparing.

Veiligheid: risico op ozonvorming. Afzuiging en eventueel nabehandeling om ozon af te breken zijn nodig.

### **Financiële aspecten**

De aankoopkost van een plasmareinigingstoestel varieert sterk met de grootte. Batchtoestellen kosten 75 000-200 000 EUR. De investeringskost is hoofdzakelijk afhankelijk van de maximale stukgrootte. In deze kost zijn niet vervat eventuele automatisatie van laden / lossen van stukken uit het reinigingstoestel en eventuele voorreiniging in een waterige reiniger.

De kostenbesparing is sterk afhankelijk van de hoeveelheid oplosmiddelen die vóór de invoering van deze techniek werd ingezet (aankoopkost, verwerkingskosten). Ecolas, 2002a, citeert twee praktijkvoorbeelden met een terugbetaaltijd van minder dan 1 jaar, maar waarbij het oplosmiddelenverbruik van de orde van 50 ton/jaar was voor de omschakeling. Bij lagere solventverbruiken is de kostenbesparing veel kleiner.

Er is dus een zeer breed gamma mogelijk, van financieel zeer interessant (voor kleine stukken in situaties waarbij er voordien een groot solventverbruik was), toch financieel zeer onaantrekkelijk (voor grotere stukken of waarbij er voordien een laag solventverbruik was).

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

ECOLAS, 2002a

SAGE. SAGE is a comprehensive guide designed to provide pollution prevention information on solvent and process alternatives for parts cleaning and degreasing. In april 2006 raadpleegbaar op <http://clean.rti.org>.

Europlasma. Commerciële en technische informatie van Europlasma. Zie ook <http://www.europlasma.be/pageview.aspx>



## TECHNISCHE FICHE 14

### 100% gesloten technieken voor reinigen met CKWS

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Ontvetten in organisch milieu

##### *Beschrijving:*

Dampontvetten in PER of TRI is omwille van de hoge diffuse emissies van de klassieke uitvoeringsvorm (zie 3.4.1.2) en het risico op bodemverontreiniging sterk onder druk gekomen. Een klassieke dampontvetter is voor toepassingen met een verbruik van meer dan 1 ton/jaar in de praktijk grotendeels verboden door VLAREM II. Verder is ook TRI (trichloorethyleen) onder druk komen staan na het toekennen van de R-zin R45 (carcinogeen) in juni 2001 en anticiperen verschillende bedrijven op de mogelijkheid dat dit misschien ook wel eens met PER zou kunnen gebeuren.

Nochtans is de reiniging in een solventdamp een zeer interessante techniek, die hoge zuiverheidsgraden oplevert. Het stuk wordt immers gereinigd met 100% zuiver solvent die zich uit de dampfase condenseert op het stuk.

Het lag dan ook voor de hand om de nadelen van de klassieke dampontvetter weg te werken door over te schakelen op een volledig gesloten systeem.

Parallel werden systemen ontwikkeld waarmee de opslag en handling van de gechloreerde oplosmiddelen zonder diffuse emissies en zonder enig risico op accidenteel morsen kunnen verlopen.

De stukken worden in een afgesloten kamer geladen. Eventueel worden de stukken voorgereinigd door de kamer met vloeibaar solvent te spoelen. Vervolgens wordt de kamer met solventdamp gevuld; deze damp condenseert uit op de stukken; het condens stroomt samen met de verwijderde verontreiniging naar een buffervat met verontreinigd solvent. Vervolgens worden alle solventresten van het stuk afgedampt. Tenslotte wordt de solventconcentratie in de reinigingskamer verlaagd. Hiervoor zijn verschillende technieken beschikbaar; de toegepaste techniek bepaalt in grote mate de resterende emissie. Zie hieronder. Uit het buffervat voor verontreinigd solvent wordt continu door distillatie zuiver oplosmiddel herwonnen.

De emissie van oplosmiddelen is beperkt tot de diffuse emissie op het moment dat de gereinigde stukken uit het toestel geladen worden. Om die reden wordt gesproken over volledig gesloten toestellen, dit om het onderscheid te maken met “gesloten” waarmee in VLAREM II hoofdstuk 5.59 een toepassing met omkasting en afzuiging bedoeld wordt.

De **diffuse emissie op het moment van het openen van de toestellen** wordt als volgt geminimaliseerd:

– Koeling

De lucht in de reinigingskamer wordt met een koelkringloop afgekoeld en het solvent wordt zoveel mogelijk gecondenseerd

De emissie per losbeurt is afhankelijk van de koeltemperatuur en bedraagt

	PER	TRI
tot 3 tot 4°C	ca. 50 g/m <sup>3</sup>	ca. 200 g/m <sup>3</sup>
tot -5°C	ca. 30 g/m <sup>3</sup>	ca. 120 g/m <sup>3</sup>

Omdat in de praktijk quasi alleen gebruik gemaakt wordt van frontladers en zelden of nooit van topladers, mag aangenomen worden dat alle solventen die op het moment van het openen van de reinigingskamer nog aanwezig zijn, ook effectief diffuus geëmitteerd worden. Om een restsolventgehalte van enkel g/m<sup>3</sup> te behalen (zoals bij de andere systemen) is diepkoeling tot ca. -40°C nodig.

– **Adsorptie op een actiefkoolpatroon**

Al dan niet na koeling wordt de lucht in de reinigingskamer gecirculeerd over een actiefkoolpatroon tot een bepaalde concentratie in de kamer, typisch enkele g/m<sup>3</sup>, bereikt is. Het patroon wordt nadien geregenereerd.

– **Systeem met zak**

Hierbij wordt de hele gasinhoud van de reinigingskamer afgevoerd naar een gasbuffer (“zak”) en vervangen door verse lucht vooraleer de kamer wordt geopend. Bij het starten van de volgende cyclus verloopt de beweging omgekeerd en wordt de (in principe solventvrije) lucht in de kamer eerst naar buiten afgevoerd en vervangen door de lucht in de gasbuffer. De emissies zijn van dezelfde orde of lager dan een systeem met actiefkoolpatroon.

In 2000-2005 was het grootste deel van de aangeboden toestellen ontworpen voor gebruik met PER (perchloroethyleen). Sinds ca. 2005 worden ook toestellen aangeboden en verkocht geschikt voor welbepaalde OKW (b.v. een alcohol-ether) of KWS. Deze toestellen zijn in de praktijk nog complexer dan de toestellen voor PER, omdat naast een zeer lage emissie bovendien ook nog volledig explosie veilig.

**Aard:**

Preventie door technologieverandering

**Toepasbaarheid**

Breed toepasbaar. Er zijn ook installaties bekend voor omvangrijke stukken.

Laat zich niet inpassen in toepassingen waarbij de stukken aan een ketting of op een lopende band worden voortbewogen; hiervoor moet dan een vaak erg duur automatisch laad- en lossysteem in de productielijn ingepast worden.

**Milieu-aspecten**

De emissie van oplosmiddelen wordt met 95 tot 99% verminderd. Het oplosmiddelenverbruik valt terug op 10 tot 20% van het oorspronkelijk oplosmiddelenverbruik (Ecolas, 2002a).

De hoeveelheid afvalstoffen blijft in de praktijk +/- gelijk.

Het risico op bodemverontreiniging valt weg indien de gesloten ontvetter gecombineerd wordt met een gesloten systeem voor opslag van verse PER en afval-PER.

## Financiële aspecten

De aankoopkost van een 100% gesloten reinigingstoestel varieert sterk met de grootte. Batchtoestellen kosten 100 000-250 000 EUR. De investeringskost is hoofdzakelijk afhankelijk van de maximale stukgrootte. In deze kost zijn niet vervat eventuele automatisatie van laden / lossen van stukken uit het reinigingstoestel en eventuele voorreiniging in een waterige reiniger, waardoor de investering een veelvoud van het genoemde bedrag wordt. Specifiek de automatisatie van laden en lossen van de stukken uit het reinigingstoestel is doorgaans een investering die enkel nodig is voor een gesloten reinigingssysteem en die niet zou nodig zijn bij een klassieke dampontvetter.

Ca. 60-75% van de investering heeft te maken met de techniek om het oplosmiddel terug te winnen en diffuse emissie tegen te gaan (Newmoa, 2001).

De kostenbesparing is sterk afhankelijk van de hoeveelheid oplosmiddelen die voor de invoering van deze techniek werd ingezet (aankoopkost, verwerkingskosten). Dit wordt hieronder geïllustreerd met enkele praktijkvoorbeelden. De investeringskost omvat de volledige vervanging (dus incl. eventueel noodzakelijke automatisatie). De invloed op de werkingskosten omvat personeel, energie, lager chemicaliënverbruik, lagere afvalkosten. Er is geen rekening gehouden met betere kwaliteit of lagere administratieve kosten.

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Invloed op werkingskost EUR/j	ton/j solvent vóór substitutie
Vervanging van dampontvetter in continue laklijn voor stukken tot 1,5 m lengte door 100% gesloten systeem met AK-patroon en automatisch laad/los toestel.	425 000	+15 000	12,8
Vervanging van dampontvetter voor kleine stukken door 100% gesloten systeem. Manuele bediening.	133 000	- 6 500	13,4
Vervangen van dampontvetter voor kleine stukken door 100% gesloten toestel met vacuüm.	560 000	-57 000	ca. 30

Er is dus een zeer breed gamma mogelijk, van financieel zeer interessant, voor kleine stukken in situaties waarbij er voordien een groot solventverbruik was, tot financieel zeer onaantrekkelijk, voor grotere stukken, waarbij er voordien een laag solventverbruik was.

## Opmerkingen

—

## Referenties

Ecolas, 2002a.

DOW Safechem. Technische en commerciële informatie over Safe-Tainer systeem en over Dowclene oplosmiddelenfamilie. [www.dow.com](http://www.dow.com).

Geiss BmbH. Technische en commerciële informatie gesloten systeem voor opslag en handling van verse en verontreinigde gechloreerde oplosmiddelen. [www.geiss-gmbh.de](http://www.geiss-gmbh.de).

Durr Ecoclean. Technische en commerciële informatie over 100% gesloten dampontvettings-toestellen. [www.durr-ecoclean.com](http://www.durr-ecoclean.com)

Newmoa, 2001. Pollution Prevention Technology Profile Closed Loop Vapor Degreasing, Northeast Waste Management Officials' Association, December 28, 2001. In mei 2006 beschikbaar op internet via <http://www.newmoa.org/prevention/p2tech>.

Finnsonic. Technische en commerciële informatie over het 100% gesloten Optisol systeem. In juni 2006 beschikbaar op [www.finnsonic.be](http://www.finnsonic.be) en [www.kemet-europe.com](http://www.kemet-europe.com).

## TECHNISCHE FICHE 15

### Twee-traps of cascadebeitsen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Beitsen

##### *Beschrijving:*

Het te beitsen stuk doorloopt 2 of meer beitsbaden in serie. Het eerste bad bevat metaalrijk zuur en fungeert als voorbeits. Het laatste beitsbad bevat veel zuiverder zuur, en fungeert als eindbeits. Enkel in dit laatste bad wordt vers zuur toegevoegd; het laatste bad loopt over naar het voorliggende beitsbad.

Tussen de beitsbaden wordt niet gespoeld; er zijn wel voorzieningen (uitdruipzone / uitdruiptijd, air-knifes, wipers, afpersrollen, ...) om de uitsleep te minimaliseren.

##### *Aard:*

Preventie door technologieverandering.  
In sommige gevallen bovendien ook voorwaarde voor recyclage.

#### Toepasbaarheid

In de praktijk wordt deze techniek vooral toegepast bij installaties vanaf een zekere schaalgrootte EN waarbij de verplaatsing van de stukken van het ene bad naar het andere bad geautomatiseerd is.

In de praktijk niet toepasbaar indien de beitsbehoefte of nodige beitsijd bij alle stukken niet min of meer gelijk is: alle stukken doorlopen immers na elkaar dezelfde sequentie van beitsbaden.

Bij continue installaties (draad, plaat, ...) is cascadebeitsen eerder regel dan uitzondering vanaf een bepaalde schaalgrootte. De BREF Ferrous Metals Processing vermeldt een drempel van ca. 15000 ton gebeitst materiaal per jaar.

Bij bestaande lijnen zijn plaatsbeperkingen (gebouw, inkuiping, ...) eventueel een beletsel.

#### Milieu-aspecten

Daar waar bij een klassiek beitsbad het vrij zuur slechts voor 30-60% wordt omgezet, wordt bij cascadebeitsen het vrije zuur voor 50-95% omgezet tot metaalzouten. Er wordt dus slechts ruwweg de helft van de hoeveelheid zuur aangekocht en ingezet.

Bij externe verwerking van de afvalbeits daalt de hoeveelheid als afvalstof afgevoerd zuur. Dit administratieve gegeven zegt echter weinig over de reële milieu-impact:

- Indien het afvalbeitsbad intern of extern behandeld wordt met ONO (dus kalkmelk o.d. toevoegen en de metalen neerslaan en omzetten tot een filterkoek) is er een daling met ruwweg de helft van de geloosde zoutvracht. De hoeveelheid gevormd slib blijft +/- gelijk.

- In sommige gevallen is het echter mogelijk om het veel meer geconcentreerde afvalbeitsbad aan te bieden aan een firma die het inzet als nuttige grondstof, waar dit met het verdunde zuur niet mogelijk was. In dat geval is er zeer sterke daling van de hoeveelheid finaal te verwerken afval.

### **Financiële aspecten**

Bij installaties die manueel bediend worden is er een extra bewerking voor elk stuk / rek / trommel/ etc.

De bouw van een extra beitsbad bij een relatief grootschalige installatie kost 50 000-200 000 EUR, met bijhorende piping en sturing, en eventueel ook bijkomende afgasreiniging, inkuiping, enz.

De winst is afhankelijk van het type zuur. Voor een relatief goedkoop type zuur zoals 32% HCl en uitgaand van een zuurverbruik van 1000 ton zuur per jaar, is de besparing grootteorde 50 000 EUR/jaar (minder aankoop zuur, lagere kostprijs externe herwinning). Voor duurdere zuren met tevens strengere eisen naar milieu toe zoals HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ... is de besparing een veelvoud.

De drijvende kracht voor de invoering van deze maatregel is kostenbesparing.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

BREF Ferrous Metals Processing.

BREF Surface Treatment of Metals.

Bekaert, 2001. Persoonlijke communicatie van Edgard Schildermans en Paul Cardinael.

## TECHNISCHE FICHE 16

### Zuurretardatie

#### Beschrijving maatregel

#### Proces/deelproces:

Beitsen  
Etsen  
Anodiseren  
Elektrolytisch aanbrengen van metaaldeklagen

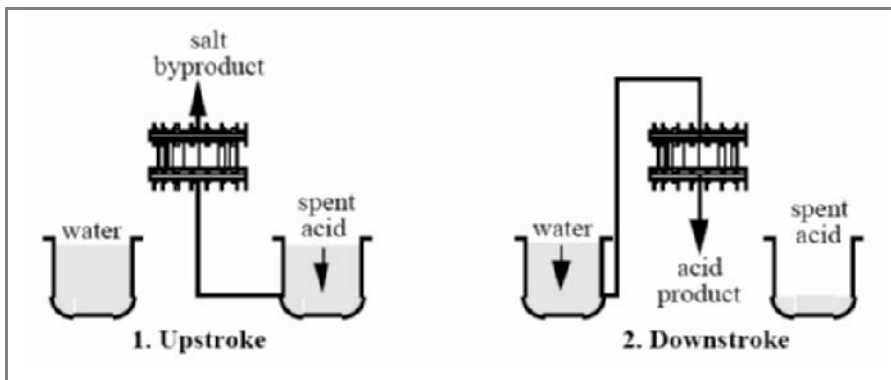
#### Beschrijving:

Zuurretardatie is een techniek die gebruik maakt van sterk basische anionenuitwisselaars die het mogelijk maakt om zuren van metaalzouten te scheiden. Het specifieke van deze harsen is de eigenschap om vrije zuren te absorberen terwijl hun zouten ongehinderd het harsbed kunnen doorlopen. Dit verschijnsel speelt zich binnen zeer nauwe tijdgrenzen af. Het komt er vooral op aan de “tijdelijke” zuurabsorptie zo in de tijd uit te breiden dat twee fracties ontstaan:

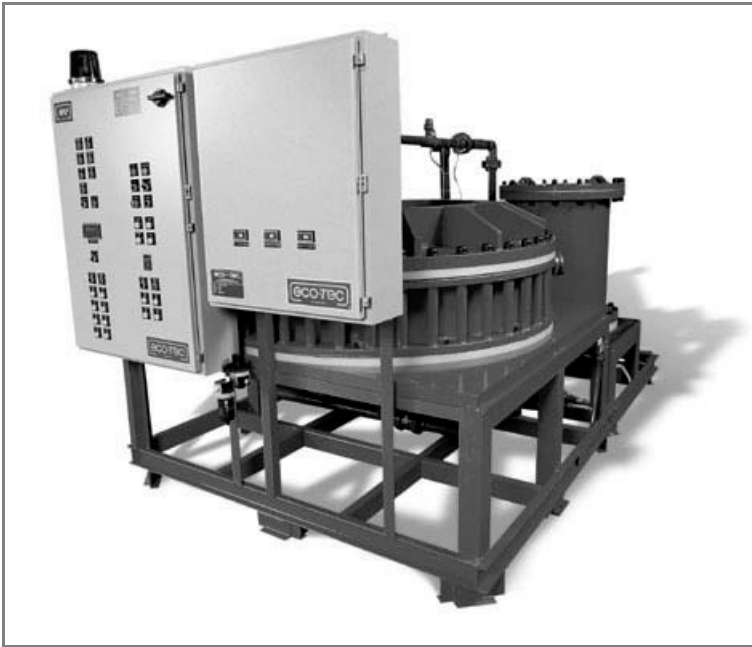
- hoofdproduct: een zuurrijke, metaalarme fractie (gaat terug naar het beitsbad);
- nevenproduct: een metaalrijke, zuurarme fractie (de afvalstroom).

Eens het harsbed verzadigd is met zuur (tijdstip waarop de zuurfractie het harsbed verlaat) wordt geregeneerd met water net zolang tot verdunning van het zuur optreedt. De hele cyclus (adsorptie – regeneratie) duurt grootteorde 5 min.

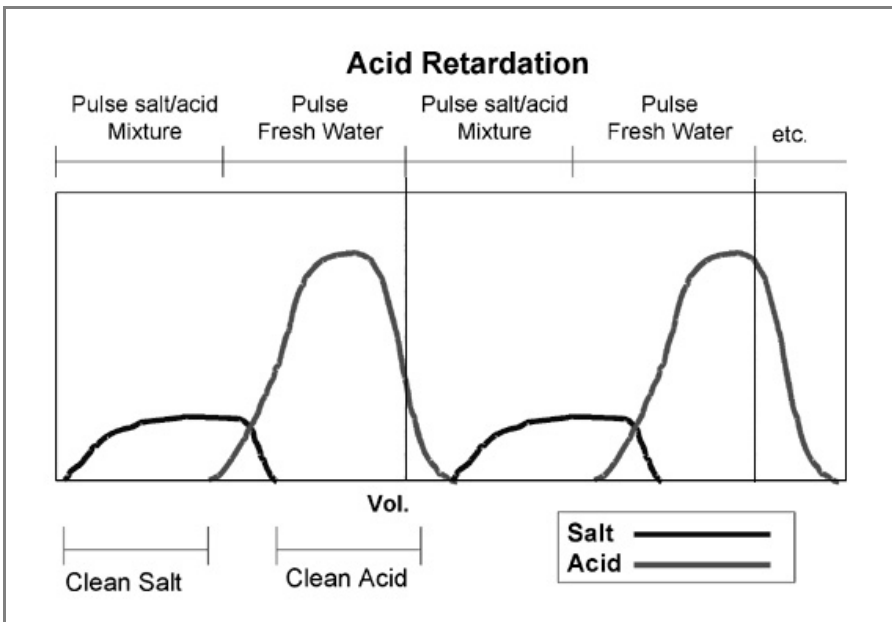
Afhankelijk van zuurtype en temperatuur in het beitsbad is een koeling nodig om te vermijden dat het hars in de retardatie-unit aangetast zou worden.



*Werkingsprincipe van zuurretardatie*



*Installatie voor zuurretardatie (Eco-Tec)*



*Verloop van zuur- en zoutconcentratie aan uitgang van retardatie-eenheid*



**Aard:**

Preventie door direct hergebruik (hergebruik beperkt tot fractie vrij zuur)

**Toepasbaarheid**

In principe toepasbaar op elk zuurbad waarbij het bad regelmatig moet ververs worden en waarbij de afvalvloeistof een hoge concentratie vrij zuur bevat.

Is vooral toegepast op geconcentreerde zuren waarbij het bad reeds verworpen moet worden bij een relatief laag metaalgehalte in oplossing enerzijds en op toepassingen waarbij het zuur relatief duur is anderzijds.

Minimale schaalgrootte is ca. 40 l/h afvalzuur (BREF Ferrous Metals Processing). Minimale zuurconcentratie in het procesbad is 10% (BREF Metals Surface Treatment). Er zijn ook maximale zuurconcentraties, afh. van het type zuur i.f.v. vermijden van aantasting van het materiaal.

Zwakke zuren zoals azijnzuur, oxaalzuur, appelzuur, melkzuur, ... zijn met zuurretardatie niet terug te winnen. Eveneens niet toepasbaar indien het zuur met de opgeloste metalen complexen vormt (b.v. Zn en Fe(III) in HCl). Deze complexen zijn immers negatief geladen en worden samen met het zuur op het hars tegengehouden.

Er zijn toepassingen in de praktijk gekend bij:

- aluminium / zwavelzuur bij anodiseren (400-tal wereldwijd);
- beits, ets, polijstbaden van zwavelzuur of salpeterzuur voor koper of messing;
- HF/HNO<sub>3</sub> mengzuur voor roestvast staal (30-tal Europa);
- zwavelzuur of zoutzuur beitsbaden voor gewoon staal;
- fosforzuur of zwavelzuur baden bij elektropolijsten;
- herwinning van bepaalde elektrolytoplossingen b.v. hardverchromen en vernikkelen.

**Milieu-aspecten**

Zuurretardatie maakt het mogelijk tot zowat 75-90% van het vrije zuur terug te winnen uit de behandelde stroom.

Omdat het geretourneerde zuur ook nog 10-40% van de metaalzouten bevat (en deze metaalzouten komen terug in het procesbad terecht) is het nodig om het zuur frequenter te vervangen dan voor de invoering van de retardatie.

Netto is er een daling van de hoeveelheid vrij zuur in het afvalzuur met ca. 65%. De vermindering in de hoeveelheid aangekocht en ingezet zuur hangt af van toepassing tot toepassing

De metaalrijke afvalzuurstroom kan zelden herwonnen worden (te verdund) (BREF Surface Treatment of Metals). Dit heeft volgende gevolgen:

- indien het afvalzuur vóór de invoering van zuurretardatie extern herwonnen kan worden en na de invoering niet meer, dan is er een sterk nadelig milieu-effect nl. filterkoek en geloosde zouten die ontstaan bij neutralisatie;
- indien het afvalzuur vóór de invoering van zuurretardatie geneutraliseerd behandeld werd door neutralisatie en precipitatie van metalen en daarna geloosd, dan is er een sterk positief milieu-effect nl. minder filterkoek en een veel kleinere zoutvracht in het geloosde afvalwater.

Indien tenslotte het bedrijf de zuurretardatie uitsluitend gebruikt als toestel om de stabiliteit van het procesbad te regelen, zonder oog voor de milieuaspecten, is in de praktijk nauwelijks een effect op milieu.

Zuurretardatie is bijzonder lonend wanneer grote hoeveelheden zuur met relatief gering metaalgehalte dienen teruggewonnen te worden.

### Financiële aspecten

Directe besparingen zijn:

- verlagen zuiveringskosten afvalzuur;
- minder aankoop van vers zuur.

Daarnaast motiveren veel bedrijven de invoering van zuurretardatie doordat het procesbad een constante samenstelling heeft, wat een gunstige invloed heeft op de kwaliteit en de stabiliteit van het proces.

De investeringskost voor een retardatie-eenheid voor één bad is 40000-80000 EUR. Werkingskosten zijn stroom (3-5 kWh per m<sup>3</sup> behandelde badvloeistof), deminwater (1 m<sup>3</sup> per m<sup>3</sup> behandelde badvloeistof), onderhoud, in sommige gevallen ook koeling en heropwarmen van zuur.

Indien goed afgeregeld betaalt de techniek zichzelf terug na een aantal jaren. De terugbetaaltijd hangt zeer sterk af van de waarde van het zuur (weinig voor HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, veel voor HF/HNO<sub>3</sub> of voor zure elektrolyten) en van de verwerkingstechniek die voor het afvalzuur wordt toegepast.

### Opmerkingen

Voor standtijdverlenging door zuurretardatie is een nauwkeurige afregeling nodig, zoniet is er netto geen vermindering van de hoeveelheid vers zuur die ingezet wordt / afvalzuur dat afgevoerd wordt (Bron: twee firma's die toestellen voor zuurretardatie ontwerpen en opstarten)<sup>52</sup>.

Deze techniek wordt vermeld op LTL Ecologiepremie (105).

### Referenties

Eco-vision. Consulting en engineeringfirma actief in de sector oppervlaktebehandeling metalen. [www.eco-vision.be](http://www.eco-vision.be).

PCA. Consulting en engineeringfirma. Actief in waterzuivering en kringloopsluiting. [www.pca-water.com](http://www.pca-water.com).

ECO-TEC Technische informatie over APU en RECOFLO, de zuurretardatie-eenheden van ECO-TEC. Beschikbaar via [www.eco-tec.com](http://www.eco-tec.com).

DOWEX. Technische informatie over DOWEX ionwisselaars. Beschikbaar op website van DOW ([www.dow.com](http://www.dow.com)).

BREF Surface Treatment of Metals.

BREF Ferrous Metals Processing.

---

<sup>52</sup> Bij wijze van voorbeeld: anodiseren. Bij klassieke werking zou men het bad sturen dicht bij het maximum gehalte voor Al, stel 12 à 15 g/l in een bad van 200 – 250 g/l zwavelzuur. Stel dat er 1 kg/h Al via het afvalzuur uit het anodiseerbad moet worden afgevoerd, dan gebeurt dit parallel met 19 kg/h zwavelzuur. Bij zuurretardatie moet dezelfde hoeveelheid Al die vroeger via het afvalbad werd afgevoerd, nu afgevoerd worden via de zoutrijke deelstroom; bij niet-optimale afregeling bevat deze b.v. 120 – 150 g/l zwavelzuur en 5 – 7 g/l Al. Met andere woorden het afvoeren van 1 kg/h Al gaat dan parallel met de afvoer van 22 kg zwavelzuur.

## TECHNISCHE FICHE 17

### Kristallisatie

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Beitsen  
Etsen  
Elektrolytisch afzetten van metaaldeklagen

##### *Beschrijving:*

**Kristallisatie** is een maatregel die gebruikt wordt voor het regenereren / opconcentreren van beitsoplossingen. Dit is enkel mogelijk in een aparte installatie, en commercieel beschikbaar voor volgende combinaties:

- NaOH / Al(OH)<sub>3</sub> bij beitsen van aluminium met NaOH;
- FeSO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bij beitsen van staal met zwavelzuur.

Voor andere combinaties van zuren en metalen is deze methode technisch niet beschikbaar:

- FeCl<sub>2</sub> / HCl en HF / HNO<sub>3</sub> voor roestvast staal zijn in principe door kristallisatie te regenereren. Kristallisatie gaat echter pas voldoende ver door hetzij na afkoeling tot –10 tot –20°C hetzij na opconcentreren door vacuümindamping of nanofiltratie waardoor er een zeer groot energieverbruik nodig is; tevens is er een grote onzekerheid op het vlak van de te kiezen materialen en uitvoeringsdetails om een installatie te realiseren die voldoende betrouwbaar is. Deze toepassing is een mogelijke opkomende techniek (BFI, 2006).
- Het uitzouten van Fe(II) uit een FeCl<sub>2</sub> / HCl mengsel door toevoegen van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is technisch mogelijk, maar in de praktijk niet toepasbaar omdat het herwonnen HCl vervuild is met zwavelzuur, wat doorgaans niet gewenst is. Deze techniek is als grotendeels verouderd te beschouwen.

Bij het **beitsen van staal met zwavelzuur** wordt ijzersulfaat gevormd (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, ijzersulfaat-heptahydraat) dat door kristallisatie kan worden afgescheiden. Wanneer de beitsoplossing afgekoeld wordt en gelijktijdig zwavelzuur toegevoegd wordt, dan slaat het ijzersulfaat-heptahydraat onder kristalvorm neer. Afkoeling gebeurt in de praktijk door vacuümindamping zonder warmtewisselaars. De neerslag wordt afgefiltereerd en de beitsoplossing kan na aanpassen van de concentraties (toevoegen van zwavelzuur en water) verder worden gebruikt. Bij meertrapsbeitsen kan eventueel het ijzergehalte in het beitsbad zo hoog opgetrokken worden dat afkoeling overbodig is. In combinatie met een meertraps-cascadespoeling kan evt. een nullozing gerealiseerd worden. Het ijzersulfaat wordt, na eventueel zuivering, verpakking, kwaliteitscontrole, enz. door een externe firma, als dusdanig ingezet in een aantal toepassingen.

Bij het **beitsen van aluminium met natriumhydroxide** wordt aluminium opgelost als Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Door kristallisatie kan Al(OH)<sub>3</sub> worden afgescheiden. De drijvende kracht is afkoeling. Voor een betere zuiverheid van het bijproduct worden in een voorafscheider (filter, bezinker, ...) zwevende stoffen afgescheiden. Na de kristallisatie-eenheid wordt de samenstelling terug op punt gesteld en wordt het beitsmiddel opnieuw ingezet. Het bijproduct wordt in de praktijk terug ingezet in het productieproces van aluminium.

De techniek wordt ook gebruikt bij **sommige etsbaden**. Het bekendste voorbeeld is het  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  etsbad voor koper bij bedrukte schakelingen. Door gebruik rijkt dit aan met  $\text{CuSO}_4$ . Bij een bepaalde concentratie (b.v. 80 g/l) wordt het bad uit dienst genomen, afgekoeld, en het  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  precipitaat afgescheiden. De techniek wordt ook toegepast voor het herwinnen van het stripbad waarin hulpstukken e.d. gereinigd worden bij stroomloos verkoperen.

Bij **warme elektrolysebaden op basis van cyanide** wordt carbonaat als ongewenst bijproduct gevormd. Dit kan verwijderd worden door afkoelen van het bad tot  $< -3^\circ\text{C}$ , waarbij het carbonaat uitkristalliseert als  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  en kan afgefilterd worden. De techniek werkt ook met baden waarin Na door K is vervangen, maar veel moeilijker: er zijn dan immers beduidend lagere temperaturen nodig en de kristallen zijn veel moeilijker af te scheiden.

#### **Aard:**

Hergebruik (van het beitsbad)

Recyclage (van het metaalzout)

#### **Toepasbaarheid**

Kristallisatie is een bewezen en standaard toegepaste techniek voor grootschalige toepassingen bij beitsen van staalplaat of staaldraad en bij grootschalige anodisatie, maar deze is nauwelijks of niet commercieel beschikbaar voor kleinschalige toepassingen. Een minimale schaalgrootte voor een dergelijke installatie is 200 l afvalbeitsvloeistof per uur (BREF Ferrous Metals Processing, Beta-Control).

Een koeltoestel voor uitvriezen van carbonaat bij cyanidebaden is, als gevolg van de veel minder zware materiaaleisen, al beschikbaar voor een installatie van een grootteorde kleiner.

#### **Milieu-aspecten**

In vergelijking met een klassiek beitsbad (waarbij het beitsmiddel voor  $\sim 50\%$  wordt omgezet tot een metaalzout en daarna wordt verworpen en wordt nabehandeld door neutralisatie met kalkmelk en storten van een filterkoek), is er:

- $\sim 40$  tot  $50\%$  minder verbruik aan zuur;
- geen filterkoek (tenzij dan deze die ontstaat uit de behandeling van het spoelwater);
- in plaats daarvan productie van een interessant bijproduct.

Voor een NaOH-beitsbad voor aluminium zijn de cijfers doorgaans nog beter, en is er  $60$ - $70\%$  minder verbruik aan alkali. Bij een beitsbad dat deel uitmaakt van een anodisatielijn is de aluminiumvracht naar de afvalwaterzuivering van de lijn als geheel tot  $80\%$  lager.

#### **Financiële aspecten**

Instapprijs voor een continue kristallisatie bij beitsbaden ( $\text{NaOH}$  / Al,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / Fe) is ca. 200 000 EUR. Bij grootschalige toepassing en bij +/- volcontinue werking zou de terugbetaaltijd van de orde van 5 jaar zijn in vergelijking met neutralisatie en storten van het gevormde slib. EPA (1978) geeft ondanks het feit dat een aantal details verouderd zijn, nog altijd een goede financiële analyse.

Bij een kleinschalige en discontinue toepassing b.v.  $H_2SO_4 / H_2O_2$  etsbad voor koper gebeurt dit in het procesbad zelf, b.v. tijdens het weekend of continu, op een zijstroom. De kost voor chemicaliën daalt met 25-50%.

Een koeltoestel voor uitvriezen van carbonaat bij cyanidebaden is – door de kleinere schaal en de minder zware materiaaleisen, in verhouding veel goedkoper. Kostprijzen variëren tussen 3000 en 12000 EUR; omdat de verwerkingskost voor een cyanidebad zeer hoog ligt, is de investering in een dergelijke techniek bijna altijd kostenbesparend. Terugbetaaltijden van 0,1-1,5 jaar worden vermeld (IAC database).

## Opmerkingen

–

## Referenties

BETA-CONTROL. Technisch en commerciële informatie over klassieke en lage-temperatuurs-kristallisatie. Zie ook [www.beta-control.com](http://www.beta-control.com).

BFI, 2006. Betriebsforschungsinstitut. Research activity field Pickling Bath Regeneration. F. Rögener, BFI, Düsseldorf. In april 2006 beschikbaar via [www.bfi.de](http://www.bfi.de).

BREF Ferrous Metals Processing

COIL. Persoonlijke communicatie van Bart Van Duffel, 2005.

Eco-Tec, 2001. Recycling chemicals on the anodisation line. Paper presented at AEC Finishing Workshop, 2001.

EPA, 1978. Recovery of Spent Sulfuric Acid from Steel Pickling Operations. US EPA Environmental Research Information Centre. EPA-625/2-78-017. In april 2006 beschikbaar op <http://www.p2pays.org/ref/23/22258.pdf>.

INECE, 1998. Multimedia Inspector Training Manual – Chapter VII.8: Industrial Processes – Printed Circuit Board Manufacturing. Beschikbaar in april 2006 op <http://www.inece.org/mmcourse/MMINTRO.html>.

IAC database. US Dept. of Energy. Database for Industrial Assessment Centers. In mei 2006 raadpleegbaar via <http://iac.rutgers.edu/database/>

## TECHNISCHE FICHE 18

### Vacuümindamping bij vluchtige zuren

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Beitsen  
Etsen  
Elektrochemisch polijsten

##### *Beschrijving:*

Afhankelijk van het doel is het (vacuüm)indampingsproces anders qua uitvoering en kostprijs:

- bij vluchtige zuren (b.v. HCl...) is het de bedoeling om **vrij zuur EN water te verdampen** om ze zo te herwinnen
- bij de meeste toepassingen is het de bedoeling om **enkel water te verdampen**. Het doel is dan doorgaans om een verdunde stroom (b.v. spoelwater) te concentreren zodat deze hetzij terug bij het procesbad kan gevoegd worden, hetzij als compacte afvalstof kan afgevoerd worden. Deze laatste toepassing wordt elders besproken, nl. in technische fiche 54.

Voor **zuren die vluchtiger zijn dan water**, zoals HCl en HF, en in sommige gevallen ook voor andere zuren, kan **indamping** toegepast worden voor de herwinning van beitsmiddel. Bij indamping komt dan een zuur / water mengsel vrij dat voldoende geconcentreerd is om opnieuw in het beitsbad te worden ingezet. De opgeloste metalen blijven achter als een metaalzoutoplossing die als afvalvloeistof afgevoerd of behandeld moet worden.

Installaties voor indamping van zuren zijn uit zeer speciale materialen vervaardigd zoals speciale glassoorten, grafiet en PTFE gecoat staal. De techniek vergt een minimale schaalgrootte van ca. 40 tot 100 l afvalzuur per uur (Bron: Memtech, Beta Control).

Bij vacuümindampen van vluchtige zuren wordt het materiaalprobleem voor de warmtewisselaar beperkt door de kookpuntsverlaging, en een lagere bedrijfstemperatuur (b.v. 35 °C i.p.v. 90 °C of meer). De installatie kan in vele gevallen dan nog betrouwbaar gemaakt worden uit een klassiek roestvast staal. Kritisch is ondermeer de aanwezigheid van chloriden.

Het resultaat is:

- een mengsel van water en vrij zuur dat, samen met vers zuur, kan ingezet worden voor de aanmaak van verse beitsvloeistof;
- een geconcentreerde metaalzoutoplossing waarin nog slechts kleine hoeveelheden vrij zuur aanwezig zijn. Deze zoutoplossing is geval per geval te behandelen als afvalstof of geschikt voor externe herwinning.

##### *Aard:*

Preventie door direct hergebruik. (Hergebruik beperkt tot fractie vrij zuur)

### **Toepasbaarheid**

Toepassingen zijn gekend voor HF / HNO<sub>3</sub> mengzuur, voor HCl, voor HF, voor HNO<sub>3</sub> en voor H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

De techniek vergt een minimale schaalgrootte van ca. 40 tot 100 l afvalzuur per uur (Bron: Memtech, Beta Control).

Om die reden vindt de techniek in de praktijk alleen toepassing bij zeer grootschalige beitsbewerkingen en niet bij de kleinschalige bewerkingen van etsen of elektrochemisch polijsten.

### **Milieu-aspecten**

Daar waar bij een klassiek beitsbad het vrij zuur slechts voor 30-60% wordt omgezet, wordt bij een beitsbad gekoppeld aan indamping het vrije zuur voor 90-95% omgezet tot metaalzouten. Er wordt dus nog slechts de helft of minder van de hoeveelheid zuur aangekocht en ingezet.

Bij externe verwerking van de afvalbeits daalt de hoeveelheid als afvalstof afgevoerd zuur. Dit administratieve gegeven zegt echter weinig over de reële milieu-impact:

- Indien het afvalbeitsbad intern of extern behandeld wordt met ONO (dus kalkmelk o.d. toevoegen en de metalen neerslaan en omzetten tot een filterkoek) is er een daling met ruwweg de helft van de geloosde zoutvracht; de hoeveelheid slib blijft +/- dezelfde.
- In sommige gevallen is het echter mogelijk om het veel meer geconcentreerde afvalbeitsbad aan te bieden aan een firma die het inzet als nuttige grondstof, waar dit met het verdunde zuur niet mogelijk was. In dat geval is er zeer sterke daling van de hoeveelheid finaal te verwerken afval.

### **Financiële aspecten**

Wordt zelden toegepast. De reden is dat een dergelijke schaalgrootte in de praktijk alleen voorkomt bij continue lijnen voor b.v. plaat of draad en dat bij dergelijke lijnen een gelijkaardig niveau van nuttig gebruik van vrij zuur goedkoper en met klassieke technologie kan gerealiseerd worden door cascadebeitsen.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

BREF Ferrous Metals Processing

Memtech en Beta-Control. Commerciële en technische informatie over de indampers en andere zuurherwinningstechnieken van Memtech (zie <http://www.mech-chem.com/acid/acid.htm>) en Beta Control (zie <http://www.betacontrol.com> of zie [www.chemresist.co.uk](http://www.chemresist.co.uk)).

## TECHNISCHE FICHE 19

### Elektrodialyse

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Beitsen  
Anodiseren  
Etsen  
Elektrochemisch polijsten

##### *Beschrijving:*

Elektrodialyse (ED) is in essentie een techniek om een zout te splitsen. De zoutoplossing wordt tussen twee membranen in een elektrisch veld gebracht. Het ene membraan laat enkel anionen door, het andere enkel kationen. Aan de andere zijde van deze membranen wordt een deminwater stroom gestuurd. Door het elektrisch veld migreren naar de ene deminwaterstroom, door het anionmembraan, de anionen en eveneens het zeer mobiele  $H^+$ -ion; deze stroom wordt dus zuuroplossing. De andere deminwaterstroom rijkt op analoge wijze aan met de kationen en wordt een alkalische stroom. Niet-ionaire stoffen blijven achter; het verdient echter de voorkeur om deze vooraf door filtratie, actiefkoolbehandeling, ... te verwijderen om te vermijden dat ze de membranen verstoppen.

Om praktische redenen wordt gewerkt met een stapel membranen.

Deze techniek zou dus in theorie moeten toelaten om zure baden die aanrijken met metalen zoals **beitsbaden, etsbaden, elektrolijstbaden**, enz. voortdurend te regenereren. Idem voor baden die voortdurend aanrijken met anionen, zoals baden voor het **stroomloos afzetten van metalen**.

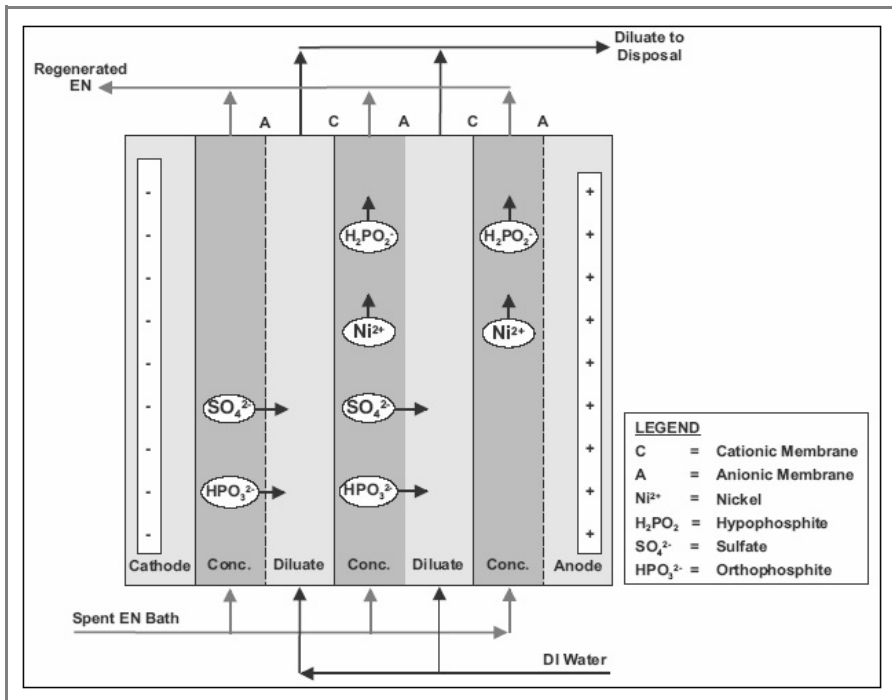
Jammer genoeg lukt dat niet op een directe wijze. De meeste relevante metalen (Cu, Cr, Ni, Zn, Fe, Al, ...) vormen immers neerslagen in alkalisch milieu. Een verworpen beitsbad doorheen een ED-cel sturen levert dus een bruikbaar zuur op maar binnen de kortste keren ook een verstopt kationmembraan.

Hiervoor bestaan een aantal praktische oplossingen:

- Gebruik van een hulpstof. Hierbij wordt het zuur dus eerst geneutraliseerd (met NaOH of KOH) en worden de metalen als slib afgescheiden. Het resulterende zoutmengsel wordt dan terug gescheiden in een bruikbaar zuur (dat teruggestuurd wordt naar het procesbad) en een NaOH- of KOH-oplossing (die in kringloop wordt gehouden). Dit is een erg complex proces dat alleen te verantwoorden is bij dure baden.
- Elektro-elektrodialyse. In dat geval wordt enkel het anion-selectief membraan toegepast. De anionen (van het zuur) passeren het membraan. De metalen worden echter continu elektrolytisch verwijderd. In dat geval is uiteraard een tegenelektrode nodig; deze levert de  $H^+$ -ionen.
- Gebruik van “halve cellen”. In dat geval spelen opnieuw alleen de anionmembranen een actieve rol. De kationen blijven achter. Deze techniek wordt gebruikt voor het regenereren van stroomloze nikkelbaden. Door het gebruik rijken deze aan met sulfaat (tegenion voor het nikkel) en orthofosfiet (dat ontstaat uit de reductor, hypofosfiet).



Deze halve cellen zijn uiteraard het meest eenvoudige qua opbouw en worden dus relatief meer toegepast. De figuur hieronder toont de toepassing ervan voor regeneratie van een stroomloos nikkelbad. De uitgereageerde reductor (orthofosfiet-anion) en het tegenion van de neergeslagen nikkel (sulfaat) worden continu verwijderd, zodat de leeftijd van het bad in principe onbeperkt wordt.



*Herwinnen van stroomloos nikkelbad (EN bath) met elektrolyse: prinseschema*

Specifiek bij regenereren van stroomloze nikkelbaden moet ook de elektrolyse-eenheid geschikt zijn voor reiniging met HNO<sub>3</sub>, om afzettingen van nikkel te verwijderen.

De inzet van elektrolyse om verdunde stromen (b.v. spaarspoelbad) op te concentreren of om uit een verdunde stroom (b.v. spoelwater) water van demin-kwaliteit te winnen, verloopt anders, en wordt beschreven in technische fiche 63.

Beide toepassingen zijn wezenlijk verschillend en vergen een totaal andere opbouw van het proces:

- deze technische fiche beschrijft hoe elektrolyse gebruikt kan worden om selectief een bepaalde stof uit een procesbad te verwijderen
- in technische fiche 63 wordt beschreven hoe elektrolyse kan gebruikt worden om een verdunde oplossing terug op te concentreren.

#### **Aard:**

Preventie door direct hergebruik

### **Toepasbaarheid**

Het blijft een complexe techniek, waarvan de toepasbaarheid telkens opnieuw onderzocht moet worden. Het blijkt helemaal niet zo eenvoudig om neerslag te vermijden in de membranen en om het gecombineerde proces elektrolyse / procesbad stabiel te houden.

Elektrolyse wordt ook toegepast voor aanmaak van deminwater uit leidingwater en voor het herwinnen van badchemicaliën uit spaarspoelbaden. Voor deze laatste toepassing, zie technische fiche 63.

Er zijn toepassingen gekend bij:

- standtijdverhoging van stroomloze nikkelbaden (meerdere toepassingen en ondersteund door leveranciers van badchemicaliën die totaalpakket leveren; echter ook duidelijk dat omwille van vereiste schaalgrootte e.d. de techniek niet algemeen inzetbaar is);
- regenereren van HF/HNO<sub>3</sub> mengzuur bij beitsen van roestvast staal (slechts enkele demonstratieprojecten);
- selectief verwijderen van Al uit een anodiseerbad (slechts enkele toepassingen).

De techniek wordt enkel naar grote toepassingen gecommercialiseerd. Bij de opstart van het ENfinity-systeem in 2004-2005 beperkte de leverancier zich tot toepassingen die groter waren dan zelfs de grootste toepassingen in Vlaanderen doch vermoedelijk zal het toepassingsgebied op termijn ook naar wat minder grote installaties uitgebreid worden.

### **Milieu-aspecten**

Op de baden waarop het wordt toegepast:

- vermindering met 10-50% aan chemicaliënverbruik voor aanmaak van nieuwe baden;
- levensduur van bad wordt met factor 10 tot 20 verlengd;
- in vergelijking met de klassieke aanpak waarbij de verworpen baden intern of extern behandeld worden door neutralisatie, komen de afvalstoffen vrij in een compactere en gemakkelijker te verwerken vorm.

In vergelijking met drukgedreven membraantechnieken (omgekeerde osmose, ultrafiltratie, ...) is het energieverbruik laag; een middelgrote installatie vergt enkele kW.

### **Financiële aspecten**

Bij toepassing op (stroomloze) nikkelbaden blijkt elektrolyse ook financieel aantrekkelijk. Dit wordt geïllustreerd met onderstaand voorbeeld. Doorslaggevend is de verlaging van de aankoopkosten van badchemicaliën. Bij bedrijven die zelf de grondstoffen b.v. nikkelsulfaat, reductor, glansmiddel, ... aankopen en hiermee de procesbaden samenstellen en op sterkte houden, liggen de aankoopkosten veel lager dan bij de bedrijven die kant en klare badvloeistoffen aankopen. De besparingen op aankoop van chemicaliën liggen dan ook een factor 3 à 10 lager.

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Invloed op werkingskost EUR/j
Regeneratie van stroomloos nikkelbad; ontworpen op regenereren van 400 l van 6 turnovers naar 1 turnover in 48 uur (Metco, Phoenix, USA, opstart 1998); 1 ED-unit voor 3 baden. Standaard commerciële badchemicaliën.	28 000	Werkingskosten +18 000 (vnl. werkuren) Besparingen -67 000 (vnl. chemicaliën en afvalwater; aantal nieuwe baden herleid van 71 per jaar naar 3 per jaar)
Demonstratie-eenheid Oklahoma Air Logistics op 3 types stroomloos nikkel met standaard commerciële badchemicaliën. Regeneratie van uitgeputte baden. Opstart 1997.	27 000	pay-back ~18 maand

Het is duidelijk dat de investering veel minder aantrekkelijk is:

- indien het gaat om goedkopere badchemicaliën dan een stroomloos nikkelbad;
- indien niet op voldoende grote schaal (badgrootte, bedrijfsuren, aantal turnovers, ...) wordt geproduceerd
- indien men zelf de procesbaden samenstelt wat aanzienlijk goedkoper is dan het kant en klaar aankopen van badvloeistoffen

### Opmerkingen

–

### Referenties

BREF Metals Surface treatment.

US-EPA, 1998. Extending the life elektroless nickel batch using electrodialysis. In mei 2006 beschikbaar op <http://www.nmfr.org/pdf/ed1998.pdf>.

Atotech. Technische en commerciële informatie over EDEN-systeem van Atotech. [www.ato-tech.com](http://www.ato-tech.com).

Enthone. Technische en commerciële informatie over ENfinity 12 chemicaliën in combinatie met electrodialyse. [www.enthone.de](http://www.enthone.de).

## TECHNISCHE FICHE 20

### Standtijdverhoging door diffusiedialyse

#### Beschrijving maatregel

##### Proces/deelproces:

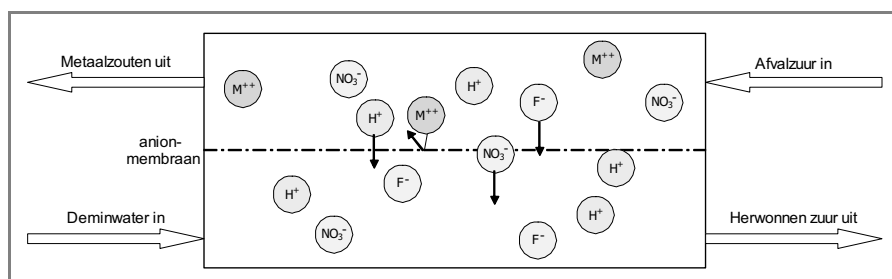
Beitsen  
Etsen  
Elektrochemisch polijsten  
Stroomloos en Elektrolytisch aanbrengen van metaaldeklagen  
Anodiseren

##### Beschrijving:

**Diffusiedialyse** is een membraanproces.

De kern van het proces is een anionmembraan dat vlot anionen doorlaat en dat ook het  $H^+$ -ion doorlaat, maar alle andere kationen tegenhoudt. Dit type membraan is geschikt voor het herwinnen van vrije zuren.

De verworpen zure oplossing wordt langs de ene zijde van het membraan geleid. Langs de andere zijde wordt in tegenstroom demin-water (in sommige gevallen hergebruikt spoelwater) geleid. Anionen en  $H^+$  migreren door het membraan. Na voldoende contacttijd is een groot deel van het vrije zuur uit de verworpen oplossing verwijderd en blijft er enkel nog een zoutoplossing over; die moet als afvalstof afgevoerd worden ofwel ter plaatse nabehandeld worden. Bij goede afregeling is de concentratie aan vrij zuur in de andere stroom, het diffusaat, opgelopen tot in de buurt van deze van het procesbad. Dit diffusaat is dus geschikt als uitgangspunt voor de aanmaak van vloeistof voor het procesbad.



*Principe van diffusiedialyse*

Uiteraard bestaat voor alkalische baden ook de tegenhanger, met een kationmembraan dat alle kationen doorlaat en tegen het  $OH^-$ -ion en dat bedoeld is voor het herwinning van vrije basen uit een sterk alkalisch oplossing.

##### Aard:

Preventie door direct hergebruik (hergebruik beperkt tot fractie vrij zuur)

## Toepasbaarheid

Mogelijks toepasbaar op alle waterig baden waarbij de standtijd kan verhoogd worden door een of meer in ionaire vorm aanwezig contaminant(en) selectief te verwijderen. De praktische toepasbaarheid (technisch haalbaar, kostprijs) moet geval per geval onderzocht worden. Beschikbaar vanaf ~5 l/uur.

Het gaat om een eerder complexe en dure techniek. Voor klassieke zuren en baden is de techniek zelden of nooit financieel attractief en/of zijn er goedkopere alternatieven voor standtijdverlenging (b.v. zuurretardatie, technische fiche 16). Er wordt ingeschat dat diffusiedialyse eerder een nichetoepassing is voor duurdere baden bij b.v. etsen of toepassingen in de elektronica.

De techniek is al toegepast voor:

- beits-, strip-, ontzink- en ets-baden op basis van HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>;
- anodiseeroplossingen op basis van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- mengzuur HF / HNO<sub>3</sub> gebruikt voor beitsen van roestvast staal;
- etsbaden voor aluminium op basis van HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- toepassingen met methaansulfonzuur (MSA).

De techniek kan niet toegepast worden in aanwezigheid van sterke oxidanten of geconcentreerde oplossingen. Bij combinaties van zuren en metalen die samen complexen vormen, is er een laag rendement of (indien het gaat om een complex dat zelf negatief geladen is) is de techniek helemaal niet mogelijk.

## Milieu-aspecten

Diffusiedialyse maakt het mogelijk om 60-90% van het vrije zuur terug te winnen uit de behandelde stroom. Deze stroom kan opnieuw ingezet worden in het procesbad. De metaalzoutoplossing bevat nauwelijks nog vrij zuur.

Voorbeeld	Component	Input	Metaalzouten uit	Herwonnen zuur
Anodiseerbad	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Al	200 g/l 10 g/l	30 g/l 9 g/l	170 g/l 1 g/l
HCl-etsbad voor Al	HCl AlCl <sub>3</sub>	100 g/l 30 g/l	85 g/l 26 g/l	25 g/l 0,7 g/l
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -etsbad voor Ni	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ni	32 g/l 1,7 g/l	12 g/l 1,6 g/l	27 g/l < 0,04 g/l
HNO <sub>3</sub> -stripbad bij stroomloos vernikkelen	tot. HNO <sub>3</sub> Ni	525 g/l 90 g/l	135 g/l 80 g/l	420 g/l 8 g/l

De metaalrijke afvalzuurstroom kan zelden herwonnen worden (te verdund) (BREF Surface Treatment of Metals). Dit heeft volgende gevolgen:

- indien het afvalzuur vóór de invoering van diffusiedialyse extern herwonnen kan worden en na de invoering niet meer, dan is er een sterk nadelig milieu-effect nl. filterkoek en geloosde zouten die ontstaan bij neutralisatie;
- indien het afvalzuur vóór de invoering van diffusiedialyse geneutraliseerd werd, dan is er sterk positief milieu-effect nl. minder filterkoek en een veel kleinere zoutvracht in het geloosde afvalwater.

## Financiële aspecten

Diffusiedialyse is een vrij complexe techniek die bij klassieke zuren en baden zelden of nooit attractief is (noch in absolute termen, noch in vergelijking met andere technieken voor standtijdverlenging).

De investering in het toestel is in de range 10 000-100 000 EUR afh. van de grootte van de te behandelen stroom (l/h) en afhankelijk van de zuurconcentratie.

Werkingskosten zijn energie, onderhoud, vervanging membraan na enkele jaren. Kostenbesparingen zijn direct nl. minder aankoop zuur, minder behandelingskosten afval, betere inzetbaarheid spoelwater, ... en indirect nl. stabilere procesvoering.

Zoals hierboven al aangehaald is de techniek rendabeler:

- bij dure zuren
- als het gehalte aan vrij zuur in de afvalstroom hoog is en het metaalgehalte laag
- wanneer de techniek meer uren/jaar kan ingezet worden

De onderstaande reeks illustreert dit duidelijk:

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Invloed op werkingskost EUR/j
Diffusiedialysecel van 30 l/h voor herwinnen van zwavelzuur uit de rejectstroom van anodiseerbad. Herwinning van ~75% van zuur in de rejectstroom (MIFA, 2001).	22 500	Payback 5 jaar.
Diffusiedialysecel + alle noodzakelijke randapparatuur voor herwinnen van HNO <sub>3</sub> uit afvalstroom afkomstig van HNO <sub>3</sub> -bad voor strippen van nikkel van hulpstukken en baden bij stroomloos vernikkelen. Ca. 7000 kg afvalzuur per jaar; herwinning van 77% van zuur in behandelde stroom (Danaher Group, 1994).	24 000	Aankoop zuur -2 750 Kosten afvalzuur -3 200 Taxen en administratie -1 100 Werkings diffusiedialysecel (stroom, filters, water) + 220 Niet verrekend: lagere productuitval.
Diffusiedialyse op grootschalig etsbad voor Al in mengzuur HCl / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Herwint 82% van aangekochte mengzuur; aankoop verminderd van 125 l/h naar 21,5 l/h. Al-zout wordt gevaloriseerd in RWZI om fosfaat neer te slaan. Werking 8000 h/j (Bk-Oft, 2003).	800 000	Aankoop zuur -190 000 Kalkmelk -170 000 Afval -625 000 Werkingskosten en vervangkosten membraan: niet gerapporteerd. Terugbetaaltijd ca. 2 jaar
Kleine diffusiedialysecel 18 l/d voor methylsulfonzuur (CH <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H) beladen met Sn/Pb (DfE-database)	11 000	Aankoop zuur -14 500 Afvoer afvalzuur - 5 500 Terugbetaaltijd 6 à 7 maand

## Opmerkingen

–

## Referenties

BREF Surface Treatment of Metals

BK-OFT, 2003. Branchenkonzept Oberflächentechnik. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sektion III und der Wirt-

schaftskammer Österreich, Wien, im Juli 2003. In mei 2006 raadpleegbaar op [www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/](http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/).

Memtech. Commerciële en technische informatie over diffusiedialyse en andere zuurherwinningstechnieken van Memtech (zie <http://www.mech-chem.com/acid/acid.htm>).

MIFA, 2001. Onderzoek naar de haalbaarheid van een “zero discharge” anodiseerlijn bij MIFA Aluminium. Novem-project uitgevoerd door Membraan Applicatie Centrum Twente BV en Elektrolyse Project BV.

Danaher Tool Group, 1994. Nitric Acid Recovery using Diffusion Dialysis. Case study report.

Dfe (Design for Environment)-database van US-EPA. Raadpleegbaar via [www.epa.gov/dfe](http://www.epa.gov/dfe). [http://www.epa.gov/dfe/pubs/pwb/case\\_stu/case3/index.html](http://www.epa.gov/dfe/pubs/pwb/case_stu/case3/index.html)

## TECHNISCHE FICHE 21

### Standtijdverhoging door elektrolyse

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Beitsen  
Etsen  
Elektrolytisch aanbrengen metaaldeklagen

##### *Beschrijving:*

Elektrolyse wordt in een hele reeks varianten toegepast om de standtijd van procesbaden te verlengen. De techniek is aantrekkelijk, want is goed gekend in de sector, is compact, en herwint de afgescheiden stoffen in een compacte en voor hergebruik aantrekkelijke vorm.

Anodische en kathodische reacties worden gekozen in functie van de te verwijderen of te regenereren component en in functie van de badsamenstelling. Indien technisch mogelijk worden klassieke elektrodes gebruikt; indien lage concentraties bereikt moeten worden kan ook gebruik gemaakt worden van speciale elektrodes met een groot specifiek oppervlak b.v. gemetalliseerde kunststofvezelektroden of driedimensionele elektroden; indien heroplossen van afgescheiden metaal een knelpunt is, worden trommelvormige elektrodes gebruikt waar het afgezette metaallaagje continu van wordt afgeschraapt.

Indien een bepaalde selectiviteit gewenst is of indien er een risico is om ongewenste nevenreacties (b.v. chloorgasvorming in chloriderijk bad) wordt membraanelektrolyse toegepast. Anode en kathode zijn dan gescheiden door een membraan; het te regenereren bad stroomt slechts door één van beide compartimenten.

In deze technische fiche worden toepassingen beschreven voor standtijdverlenging. Hierbij gaat het dan om:

- verwijderen van ongewenste onzuiverheden (b.v. ijzer in fluxbad)
- verwijderen van stoffen die door het normale gebruik van het bad systematisch aanrijken (b.v. metalen bij ets- en beitsbewerkingen)
- badchemicaliën terug in de gewenste oxidatietoestand brengen

##### Verwijderen van ongewenste onzuiverheden

Door insleep en door ongewenste nevenreacties rijken baden aan met allerlei onzuiverheden. Indien het gaat om opgeloste metalen, komt elektrolyse in aanmerking als verwijderingstechniek.

Het bekendste voorbeeld is:

- oxideren van Fe(II) tot Fe(III) in een fluxbad, zodat het ijzer als ijzerhydroxideslib kan afgescheiden worden.



Verwijderen opgelost metaal bij beits- en etsbaden

Een ets- of beitsbad rijkt door het normale gebruik aan met opgeloste metalen. Door elektrolyse kunnen deze opgeloste metalen continu verwijderd worden zodat het bad in principe een onbeperkte standtijd verkrijgt.

Mogelijke toepassingen:

- Cu bij  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$  etsbad bij gedrukte schakelingen.
- Afscheiden van ijzer uit elektrochemische polijstbaden voor roestvast staal
- Directe elektrolyse is technisch niet mogelijk (Pier-Sol, 1993). Membraanelektrolyse lijkt wel mogelijk, en is toegepast op demonstratieschaal (Regenabath program, 2004).

Bijkomende voorbeelden, waarbij het verwijderen van opgelost metaal samen met het regenereren van de badchemicaliën zelf in één geïntegreerd systeem gebeuren, zijn hieronder vermeld.

Badchemicaliën terug in de gewenste oxidatietoestand brengen

In veel baden grijpen oxidatie- of reductiereacties plaats. Hierbij wordt het actieve badingrediënt (b.v. een oxidans) omgezet tot een ongewenst bijproduct (b.v. gereduceerde vorm). Door elektrolyse kan het geregenereerd worden.

Enkele voorbeelden:

- Regenereren van  $\text{CuCl}_2/\text{HCl}$  etsbad voor etsen van Cu bij printplaten.  
Door etsbewerking lost koper op in bad en wordt Cu(II) gereduceerd tot Cu(I). Door elektrolyse wordt de overmaat opgelost koper verwijderd aan de kathode en wordt aan de anode Cu(I) terug geoxideerd tot het gewenste etsmiddel Cu(II).
- Regenereren van  $\text{FeCl}_3$  etsoplossingen. Het Fe(II) wordt terug geoxideerd tot Fe(III).
- Regenereren van etsbad voor Cu op basis van zwavelzuur / persulfaat bij de productie van printplaten.  
Aan de kathode wordt het opgelost Cu uit het bad verwijderd als metallisch Cu. Indien gescheiden cellen worden gebruikt, kan sulfaat worden geoxideerd tot persulfaat.
- Regenereren van permanganaat-bad.  
De gevormde mangaanoxiden worden terug geoxideerd tot permanganaat. Hierdoor wordt de levensduur met een factor 3 tot 5 verlengd. Uiteindelijk moet het bad toch vervangen worden o.a. door aanrijking met opgelost organisch materiaal.
- Regenereren van zwavelzuur / chromaat baden (etsbad voor kunststoffen; anodiseren, ...).  
Het bad rijkt aan met Cr(III) dat zich uit het chromaat vormde. Cr(III) wordt tot Cr(VI) geoxideerd. Dit kan in een eenvoudige elektrolysecel, maar gebeurt efficiënter in een cel met een keramisch membraan. Bij etsen van kunststoffen rijkt het bad bovendien ook aan met organisch materiaal. Dit wordt deels geoxideerd tot  $\text{CO}_2$  en water; deze oxidatie verloopt vlotter bij opwarming.

Elektrolyse wordt ook gebruikt om spoelwaters voor te behandelen of om waardevolle metalen te herwinnen uit spoelwaters. Hiervoor wordt verwezen naar technische fiche 69.

**Aard:**

Preventie door direct hergebruik

### **Toepasbaarheid**

In de praktijk vooral toepasbaar bij stabiele +/- constant belaste processen en/of bij grootschalige toepassingen waarbij de investering in continue automatische controle van de badsamenstelling verantwoord is.

Om die reden het meest toegepast bij productie van printplaten.

### **Milieu-aspecten**

Indien vóór de invoering van de standtijdverlenging het verworpen bad (intern of extern) werd geneutraliseerd, dan leidt de invoering van de standtijdverlenging tot:

- wegvallen van het te storten slib dat bij neutralisatie van de baden vrijkomt; in plaats daarvan is er een veel kleinere en herwinbare afvalstof;
- wegvallen van de zoutvracht die bij de neutralisatie van de baden geloosd moet worden.

Indien vóór de invoering van de standtijdverlenging het verworpen bad nuttig werd toegepast, dan is er nauwelijks milieuwinst. Bij wijze van illustratie wordt verwezen naar technische fiche 49, waar dit punt wordt uitgewerkt voor het specifieke geval van HCl-beitsen van staal. Een ander voorbeeld is dat van Cu-etsbaden bij gedrukte schakelingen, waarbij elektrolyse in de praktijk in competitie staat met chemisch herwinnen door toevoegen van peroxide en waarbij de invoering van elektrolyse nauwelijks leidt tot een betere milieuprestatie.

### **Financiële aspecten**

Het is een constante bij de meeste regeneratietechnieken: hoe duurder de badchemicaliën en hoe intensiever de installatie gebruikt wordt, hoe interessanter het is om te investeren in een installatie om de standtijd van het bad te verlengen.

De eigenlijke membraan elektrolysecel kost grootteorde 15000 EUR; een eenvoudige elektrolysecel is goedkoper en kost grootteorde 5000 EUR.

In de praktijk loopt de investering veel hoger op dan een simpele elektrolysecel. De bijkomende kosten hangen samen met membraan en/of redoxcontrole (vermijden chloorgasvorming), buffervaten en pompen, aanmaak en beheer afzonderlijk anolyt of katholyt bij gebruik van membraan elektrolyse, aangepaste elektroden, enz.

Daarnaast moet ook het bad veel intensiever opgevolgd worden (manueel, of met een automatische sturing), omdat naast het proces zelf ook de elektrolytische regeneratie voor allerlei schommelingen zorgt.

Een complete installatie met randapparatuur en ingebouwde sturing kan grootteorde 100 000 EUR kosten (ref. Tri-Star, 1997).

Het stroomverbruik is van de orde van enkele 100 EUR/jaar. Dit is een ondergeschikt element; onderhoud, intensievere badcontrole, reinigen en na een aantal jaren vervangen van het membraan bij membraan elektrolyse, ... zijn veel belangrijker en lopen op tot 5000-20 000 EUR/jaar.

Een demonstratieproject voor het regenereren van elektrochemische polijstbaden voor roestvast staal met een verlenging van de levensduur van het bad met een factor 25 leverde een besparing op van 50000 EUR aan aankoop van zuur (ca. 50 m<sup>3</sup>/jaar minder zuur) en verwerking van afvalvloeistoffen (Regenabath program, 2004).

Een test op een spaarspoelbad voor hardverchromen met membraanelektrolyse met een keramisch membraan, gericht op het selectief verwijderen van Fe, Ni, Cu en op het regenereren van Cr(III) tot Cr(VI), resulteerde in (TUE, 2003):

- kosten: 650 EUR/j afschrijving en 50 EUR/jaar stroomverbruik
- baten: 1000 EUR/j besparing badchemicaliën

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Tri-Star, 1997. Cupric Chloride Etch Regeneration: Tri-Star Technologies Company, Inc.1997. In mei 2006 beschikbaar via <http://www.p2pays.org/ref/03/02894.pdf>

BREF Metals Surf. Treat.

Pier-Sol, 1993. Waste minimisation in Electropolishing: electrodeposition and process control. Pier-Sol Inc. Baltimore. 1993.

Kurion, 2006. Technische en commerciële informatie over diverse technieken voor kringloop-sluiting van Kurion. In juli 2006 raadpleegbaar op [www.kurion.co.uk](http://www.kurion.co.uk).

Regenabath, 2004. EC research program G1ST-CT-2001-50084 on novel regeneration methods for strongly acidic metal treatment bath.

TUE 2003. Onderzoeksproject TU Eindhoven bij Jacobs BV, NL.

EPA, 1996. A continuous Flow System for reusing micro-etchant. DfE program (Design for Environment). In juni 2006 raadpleegbaar op [http://www.epa.gov/dfe/pubs/pwb/case\\_stu/case5/index.html#electrolessrack](http://www.epa.gov/dfe/pubs/pwb/case_stu/case5/index.html#electrolessrack)

## TECHNISCHE FICHE 22

### Standtijdverhoging door ionenuitwisseling

#### Beschrijving maatregel

##### Proces/deelproces:

Beitsen  
Etsen  
Elektrochemisch polijsten

##### Beschrijving:

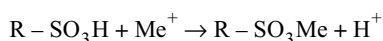
Hieronder wordt specifiek het gebruik van ionenuitwisseling beschreven voor het selectief verwijderen van onzuiverheden uit procesbaden, om zo te komen tot een langere standtijd.

Ionenwisselaars bestaan uit harsen waarop bepaalde functionele groepen zijn aangebracht die ionen kunnen vasthouden. Afhankelijk van het type functionele groep onderscheidt men traditioneel:

Kationenwisselaar	Anionenwisselaar
Adsorbeert kationen: H <sup>+</sup> , Me <sup>+</sup> , ... Meest toegepast: R-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (sterk zuur) R-COO <sup>-</sup> (zwak zuur)	Adsorbeert anionen: OH <sup>-</sup> , Meest toegepast: R-(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> (sterk alkalisch) R-(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> H <sub>y</sub> ) <sup>+</sup> (zwak alkalisch)

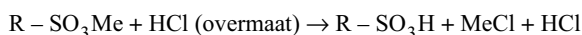
Bij een praktische toepassing doorloopt een ionenuisselaar altijd twee fasen:

- Adsorptie: in deze fase worden de geviseerde ionen geadsorbeerd uit de behandelde vloeistof. Dit gebeurt door uitwisseling van een bepaald ion (in veel gevallen H<sup>+</sup>) dat bij aanvang op alle actieve plaatsen van het hars aanwezig is. De geviseerde ionen adsorberen op het hars. B.v.



De drijvende kracht hierbij is de instelling van een chemisch evenwicht. De uitwisselingsreactie gaat alleen maar door als de geviseerde ionen een grootteorde beter adsorberen aan het hars dan 1° de andere ionen (waarvan men wenst dat ze in de behandelde vloeistof achterblijven) en 2° het ion dat oorspronkelijk op het hars aanwezig is.

- Regeneratie: in deze fase worden de verwijderde ionen terug van het hars verwijderd en uitgewisseld tegen het ion dat bij aanvang op alle actieve plaatsen van het hars aanwezig was. Dit gaat dus tegen het chemische evenwicht in, en daarom wordt gewerkt met een sterke overmaat. B.v.



Om ook op milieuvlak effectief te zijn, moet de regeneratie met een zo beperkt mogelijke hoeveelheid vloeistof of chemicaliën gebeuren ofwel moet de resulterende vloeistof opnieuw inzetbaar zijn.

Naast de klassieke harsen in de tabel hierboven zijn ook nog speciale harsen beschikbaar, die vaak een lagere uitwisselingscapaciteit hebben, maar wel, door zeer specifieke functionele groe-

pen of door ruimtelijke effecten op moleculair vlak, gericht zijn op welbepaalde anionen of kationen.

Deze technische fiche bespreekt de toepassingen van ionenwisseling om de standtijd van procesbaden te verlengen. Andere, wezenlijk verschillende toepassingen zijn ionenwisseling om deminspoelwater te herwinnen (technische fiche 55) en het selectief verwijderen van welbepaalde zware metalen als nabehandeling bij de afvalwaterzuivering (technische fiche 71).

Door het zeer brede gamma aan mogelijke harsen (dat nog steeds groeit), doordat elk hars bij aanvang met een breed gamma aan ionen kan beladen zijn, doordat er een zeer ruim gamma aan regeneratievloeistoffen beschikbaar is, ... zijn de theoretische mogelijkheden van ionenwisseling zeer breed.

Anderzijds moet bij een praktisch ontwerp ook met heel veel parameters rekening gehouden worden, b.v. sterk uitzetten en krimpen van de harsen, beschadiging van de harsen door onomkeerbare adsorptie van o.a. organische stoffen (b.v. detergenten), meerwaardige metalen (b.v. Fe(III)), oxidantia, warmte, ...

Om die reden worden hieronder alleen kant- en klaar beschikbare toepassingen vermeld.

- Verwijderen van onzuiverheden uit bad voor hardverchromen.  
Het bad bestaat uit zwavelzuur en chromaat ( $\text{Cr(VI)}$  in de vorm van  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Door gebruik rijkt het aan met  $\text{Cr}^{3+}$  (nevenreactie) en  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (onzuiverheden afkomstig van insleep of aantasting substraat). Door ionenwisseling kunnen de onzuiverheden ten dele selectief verwijderd worden uit het bad. De toegepaste ionenwisselaar is een kationwisselaar in de  $\text{H}^+$ -vorm. De regeneratie gebeurt doorgaans met zwavelzuur. Hierbij ontstaat dan een zure waterige oplossing van deze metalen die door klassieke neutralisatie en afscheiding van metaalslib behandeld wordt.  
Omdat het procesbad erg corrosief en oxiderend is, gebeurt de ionenwisseling dikwijls op het spaarspoelbad; indien er voldoende uitwisseling is tussen bad en spaarspoelbad kan dit volstaan om de standtijd van het eigenlijke bad te verlengen.
- Verwijderen van onzuiverheden uit een chromatatiebad (aanbrengen van conversielagen).  
De doelstelling en werking is analoog aan die voor hardverchromen.
- Verwijderen van  $\text{Zn}^{2+}$  uit een HCl-beitsbad.  
De techniek maakt gebruik van het feit dat in een geconcentreerd beitsbad het ijzer met chloride een complex vormt. Daardoor adsorbeert Zn selectiever dan Fe dat nochtans in hogere concentraties aanwezig is. De regeneratie gebeurt met HCl; het regeneraat is rijk aan  $\text{ZnCl}_2$  kan op dezelfde manier gevaloriseerd worden als het ontzinkingsbad bij thermisch verzinken.

#### **Aard:**

Preventie door direct hergebruik

#### **Toepasbaarheid**

Toepassing van ionenwisseling bij standtijdverhoging bij hardverchromen of chromateren is een klassieke techniek.

Het selectief verwijderen van Zn uit een beitsbad is een recente techniek, die in Nederland op praktisch schaal is gedemonstreerd (Recomet).

### Milieu-aspecten

De milieuwinst is sterk afhankelijk van de context:

- er is een geconcentreerd afvalwater dat *wegvalt* namelijk het vervangen van procesbaden die te sterk aangerijkt zijn met de ongewenste onzuiverheid
- er is een *extra* afvalwater dat ontstaat bij het regenereren van de ionenwisselaar; dit bestaat uit een combinatie van geconcentreerd afvalwater (het eigenlijke regenereren) en verdund afvalwater (spoelen van het harsbed vlak voor en vlak na het regenereren).

Er moet dus steeds geval per geval nagegaan worden of toepassing van ionenwisseling netto een gunstig effect heeft op het milieu.

Bij Cr(VI)-houdende baden is er doorgaans een gunstig milieueffect en is er een verlaging van het chemicaliënverbruik en ontstaat er minder slib. Verder is het ook mogelijk dat er een netto daling is van de geloosde zoutvracht.

Het is mogelijk dat de milieubalans negatief uitvalt b.v. evenveel slibproductie en meer chemicaliënverbruik en geloosde zoutvracht<sup>53</sup>.

Ontzinken van beitsbaden op basis van HCl heeft in de huidige Vlaamse context weinig toegevoegd waarde omdat een vergelijkbare zuiveringsstap gebeurt tijdens de externe verwerking van het afgewerkt beitsbad. Zie technische fiche 49.

### Financiële aspecten

Bij Cr(VI) baden wordt in sommige gevallen de investering snel terugbetaald door lagere behandelingskosten. Zoals hierboven beschreven moet dit geval per geval onderzocht worden.

Een installatie om in een HCl-beitsbad het Zn-gehalte laag te houden door toepassing van ionenwisseling, kost 80 000-130 000 EUR.

### Opmerkingen

–

### Referenties

NCMS, 1994. Pollution Prevention and Control Technologies for Plating Operations. National centre for Manufacturing Sciences.

Recomet. Commerciële informatie van Recomet BV, Nederland.

---

<sup>53</sup> Een voorbeeld is ontijzeren van een HCl-beitsbad met een anionwisselaar waarbij het ijzer als  $\text{FeCl}_4^-$  afgescheiden wordt en waarbij het regenereren met HCl gebeurt.

## TECHNISCHE FICHE 23

### Aktief kool behandeling

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Voornameijk elektrolytisch aanbrengen metaaldeklagen

##### *Beschrijving:*

Aan de elektrolyt waaruit metaaldeklagen elektrolytische worden afgezet, worden diverse organische additieven toegevoegd (bevochtigers, complexvormers, glansmiddelen, ...). Door ongewenste reacties aan de elektrodes worden deze stoffen gedeeltelijk afgebroken. Hierbij rijkt het bad aan met divers organisch materiaal. Afhankelijk van bad tot bad heeft dit een storende invloed op de werking; de deklaag heeft dan niet de gewenste hechtign of eigenschappen. Verder kan het ongewenst organisch materiaal ook afkomstig zijn van insleep uit vorige baden.

In plaats van het bad te vervangen, kan men ook de organische stoffen afscheiden met actief kool.

De actiefkoolbehandeling kan continu gebeuren maar gebeurt in de praktijk meestal in batch, tijdens een stilstand van het bad. Een gebruikelijke uitvoeringsvorm is dat het bad gedurende een aantal uren wordt gecirculeerd over een actief kool filter.

Een andere uitvoeringsvorm is het doseren van actiefkoolkorrels in de badvloeistof, in concentraties van 1-3 g/l. Na voldoende contacttijd wordt het bad dan over een filter gecirculeerd om de kooldeeltjes af te filteren.

De behandeling kan ook essentiële organische ingrediënten uit het bad verwijderen. In dat geval moet na de actiefkool behandeling de samenstelling terug op punt gesteld worden.

Bij baden waarbij de organische ingrediënten van het bad weinig adsorberen aan actief kool ligt een continue behandeling voor de hand. In dat geval wordt het bad continu over een filter gevolgd door actiefkoolpatroon rondgepompt, of worden speciale patronen ingezet waarbij actief kool aan het filtermateriaal is toegevoegd.

##### *Aard:*

Preventie door direct hergebruik

#### Toepasbaarheid

Eenvoudige en breed inzetbare techniek.

De toepasbaarheid en de juiste uitvoeringsvorm van de behandeling verschillen van badtype tot badtype.

#### Milieu-aspecten

Vermijden dat een elektrolysebad omwille van te hoge concentraties van bepaalde organische stoffen moet afgevoerd worden als afvalstof of behandeld als afvalwater.

### **Financiële aspecten**

Doorgaans kosteneffectief, zeker voor grotere hoeveelheden of voor baden die duur zijn in aanmaak of die een ingewikkelde zuiveringsbewerking vereisen om ze geschikt te maken voor lozing.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Surtec, 2006. Technisch informatie van de chemicaliënleverancier Surtec. Zie ook [www.surtec.com](http://www.surtec.com).



## TECHNISCHE FICHE 24

### Standtijdverhoging door gebruik van waterstofperoxide

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Beitsen  
Etsen  
Galvano-behandeling

##### *Beschrijving:*

Waterstofperoxide wordt gebruikt voor twee groepen toepassingen:

##### *Regenereren van oxiderende componenten in een bad*

Bij een aantal beits- of etsmiddelen wordt een oxiderend product gebruikt. Door het gebruik van het bad wordt dit omgezet naar een ongeschikte gereduceerde vorm. Door toevoeging van waterstofperoxide kan deze ongewenste gereduceerde vorm terug omgezet worden naar de oxiderende vorm, zonder dat dit aanleiding geeft tot aanrijking van het procesbad met een ongewenst bijproduct. Het peroxide wordt hierbij omgezet tot gewoon water dat daarna gewoon onderdeel wordt van de procesvloeistof.

Voorbeelden zijn:

- Peroxide toevoegen aan HNO<sub>3</sub>-houdend beitsbad. Hierbij is het doel het bijproduct HNO<sub>2</sub> / opgelost NO<sub>2</sub> terug omzetten naar HNO<sub>3</sub> en tevens de emissie van NO<sub>x</sub> sterk verlagen;
- Etsbaden, b.v. Cu(II)-etsbad voor koper bij bedrukte schakelingen, waarbij de Cu(I) continu met peroxide tot Cu(II) omgezet wordt.

##### *In licht-zure of neutrale baden: continu afscheiden van opgelost ijzer*

In veel baden is opgelost ijzer een ongewenste stof. Bij galvano-behandelingen zorgt het voor een belangrijk parasitair stroomverbruik of zorgt het voor een minder kwaliteitsvolle deklaag. In licht zure of neutrale baden is alleen Fe(II) oplosbaar en kan Fe(III) als een onoplosbaar hydroxide afgescheiden worden. In dergelijke baden kan peroxide toegevoegd worden om het Fe(II) om te zetten tot Fe(III).

Deze techniek is niet algemeen toepasbaar. In sommige gevallen wordt het procesbad zelf immers aangetast door peroxide; b.v. in een nikkelbad wordt peroxide zeer snel autokatalytisch omgezet tot water.

Voorbeelden zijn:

- continue afscheiding van ijzer uit een zinksulfaatbad;
- continue afscheiding van ijzer uit een fluxbad (zie ook technische fiche 51).

Bij sommige toepassingen is het mogelijk om luchtzuurstof te gebruiken in plaats van waterstofperoxide. Voorwaarde is dan dat doorborrelen van lucht geen nadelen veroorzaakt (indamping, aerosolvorming, ...) en dat het niet nodig is dat de reactie snel en volledig afloopt want luchtzuurstof is veel minder reactie dan waterstofperoxide. Een voorbeeld is regeneratie van het

CuCl<sub>2</sub> etsbad voor koper met zeer fijn verdeelde luchtballen. Nadeel is dat dan in de praktijk de regeneratie in een aparte parallelle tank gebeurt (Humleitec, 2005).

**Aard:**

Standtijdverhoging door direct hergebruik

**Toepasbaarheid**

Bij de hierboven genoemde badtypes kan de techniek zowel bij nieuwe als bestaande lijnen ingezet worden, ook op relatief kleine schaalgroottes. De techniek is ingeburgerd bij grootschalige continue lijnen en bij kleinschalige toepassingen b.v. bedrukte schakelingen.

**Milieu-aspecten**

Bij etsbaden worden veel langere standtijden bereikt dan met de klassieke alternatieven; in sommige gevallen is zelfs een onbeperkte verlenging mogelijk.

Bij beitsbaden op basis van HNO<sub>3</sub> is het voornaamste effect een sterke vermindering van de NO<sub>x</sub>-emissies (grootteorde factor 10).

Het voornaamste milieueffect is dat de baden minder geconcentreerd zijn (b.v. factor 2), waardoor de vuilvracht die door uitsleep in het spoelwater terechtkomt met dezelfde factor afneemt. Dit leidt hetzij tot minder spoelwaterverbruik, hetzij tot minder vervuiling in het spoelwater.

**Financiële aspecten**

Er zijn geen bruikbare cijfers beschikbaar.

De alternatieve processen zijn op zich duurder dan de klassieke alternatieven, maar worden ingevoerd om investeringen in dure zuiveringstechnologie (b.v. NO<sub>x</sub>-verwijdering uit afgassen) of bescherming van de veiligheid van de gebruikers (b.v. etsmiddelen) te vermijden.

De investeringskost is doorgaans minimaal, nl. doseerapparatuur en evt. redox-elektrode. Bij grootschalige installaties waarbij H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in bulk wordt geleverd, moet ook geïnvesteerd worden in een opslagtank met specifieke materiaal en veiligheidseisen.

**Opmerkingen**

–

**Referenties**

BREF Ferrous Metals Processing.

BREF Metals Surface Treatment.

INECE, 1998. Multimedia Inspector Training Manual – Chapter VII.8: Industrial Processes – Printed Circuit Board Manufacturing. Beschikbaar in april 2006 op <http://www.inece.org/mmcourse/MMINTRO.html>.

Humleitec, 2005. Technische en commerciële informatie over regeneratie met fijne zuurstofballen.

## TECHNISCHE FICHE 25

### Demister

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Alle, doch vnl.:

- beitsen;
- anodiseren;
- elektrolytisch aanbrengen van metaaldeklagen;
- stroomloos aanbrengen van metaaldeklagen;
- sproeitunnels.

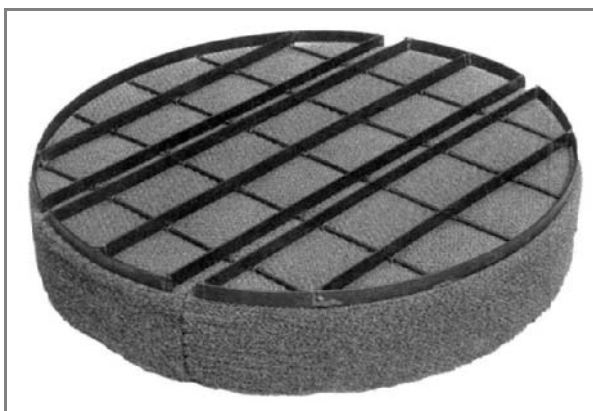
##### *Beschrijving:*

Bij een aantal processen komen aerosolen voor. Aerosolen zijn zeer kleine vloeistofdruppeltjes die relatief lang in de lucht kunnen blijven hangen.

Indien deze door ingrepen aan het procesbad zelf niet kunnen vermeden worden, dan is in de meeste gevallen afzuiging nodig om de concentratie van aerosolen op de werkvloer (of van bepaalde stoffen die in de aerosoldruppeltjes aanwezig zijn) te beheersen. Dit is nodig omwille van gezondheid (b.v. aerosolen met Cr(VI), zware metalen, ...) of om aantasting van het gebouw e.d. te vermijden (b.v. sterk zure aerosolen).

De techniek bestaat erin om de afgezogen aerosolstroom te leiden door een dicht pakket vezels in kunststof of een ander geschikt materiaal, waarin de fijne druppeltjes aaneenkitten en afscheiden. Dit gaas- of vezelpakket wordt gemonteerd in een verbreed gedeelte van de afzuigleiding. De afgescheiden vloeistof wordt bij voorkeur automatisch teruggevoerd naar het concentraatbad.

Indien het afgas ook vaste deeltjes bevat is regelmatig reinigen noodzakelijk. Indien het afgas enkel druppeltjes en aerosolen bevat, is de demister in principe zelfreinigend; eventueel is het nodig om de demister met een klein debiet aan vers water te besproeien.



*Voorbeeld van een demisterpakket met bijhorend steunframe*

**Aard:**

End-of-pipe, lucht

**Toepasbaarheid**

De techniek is breed toepasbaar, en kan ook nageschakeld worden op bestaande installaties. De techniek heeft geen zin indien een groot deel van de emissie gasvormig is; in dat geval is een gaswasser aan te raden.

Terugvoeren van de afgescheiden vloeistof is uiteraard alleen mogelijk indien het bad afzonderlijk wordt afgezogen. Dit is in de praktijk vaak het geval bij een demister na een beitsbad of elektrolysebad. Dit is niet het geval bij een sproeitunnel, waarbij alle zones (in de praktijk 2-3 behandelingszones en 2-6 spoelzones) via één centraal punt worden afgezogen en is ook niet het geval waar storende nevenproducten meegevoerd of gevormd worden.

**Milieu-aspecten**

Hoger energieverbruik (ventilator).

Vermijden van een emissie: met een doorsnee demister kan het vloeistofgehalte tot <0,1 g druppeltjes per Nm<sup>3</sup> herleid worden. Voor een doorsnee badvloeistof volstaat dit. Ter illustratie, bij een metaalbad met 50 g/l metaal komt dit overeen met <5 mg/Nm<sup>3</sup> metaal in het afgas; bij een zwavelzuur-bad met 200 g/l zuur komt dit overeen met <20 mg/Nm<sup>3</sup> zuur in het afvalgas.

Voor aerosolen die stoffen bevatten die een grootte-orde toxischer zijn, wordt ofwel een performante demister gebruikt, ofwel wordt een combinatie van een demister en een stoffilter gebruikt. B.v. voor hardverchromen zijn met deze technieken concentraties in de range 0,01-0,025 mg Cr(VI)/Nm<sup>3</sup> haalbaar (US-EPA, 1996). De Amerikaanse grenswaarde voor hardverchromen is op deze techniek gebaseerd en bedraagt 0,015 mg Cr(VI)/Nm<sup>3</sup>. Deze grenswaarde kan ook met een zeer goed ontworpen en zeer performante demister met rendement >99% gehaald worden.

Algemeen geldt dat hoe hoger het afscheidingsrendement is, hoe hoger ook het energieverbruik.

**Financiële aspecten**

Investing in afzuiging is sterk afhankelijk van de aard van de installatie. Zie technische fiche 2.

De investering in een demister kan ingeschat worden op ~2300 EUR per 1000 Nm<sup>3</sup>/h.

De werkingskosten van afzuiging en demister bedragen ruwweg ~2500 EUR + ~500 EUR per 1000 Nm<sup>3</sup>/h capaciteit en per jaar.

Het terugvoeren van afgescheiden aerosolen naar het procesbad leidt anderzijds tot een kostenbesparing. Deze is afhankelijk van de hoeveelheid aerosol en de kostprijs en concentratie van de badchemicaliën.

**Opmerkingen**

—

**Referenties**

US-EPA, 1996. AP 42, Fifth Edition, Volume I Chapter 12.20: Electroplating. Beschikbaar in jul 2006 via <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/index.html>

Infomil, Factsheets luchtemissie beperkende technieken. <http://www.infomil.nl>.

## TECHNISCHE FICHE 26

### Gaswasser (scrubber)

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Alle, doch voornamelijk:

- beitsen met sommige types zuren, afh. van de temperatuur en concentratie;
- elektrolytisch aanbrengen van metaaldeklagen, afh. van de badsamenstelling;
- thermische bewerkingen met sommige gasatmosferen, in zoutsmelt;
- specifieke voorbehandelingstechnieken met name sommige plasmatechnieken;
- waterzuivering afh. van het type concentraat dat behandeld wordt.

##### *Beschrijving:*

Indien de verdamping of het op een andere wijze vrijkomen van vluchtige componenten niet door maatregelen aan de procesvoering zelf kan vermeden of voldoende beperkt worden, is het nodig om deze af te zuigen en te behandelen. Het gaat dan om vluchtige zuren (HCl, HF, HNO<sub>3</sub>), om ammoniak, om vluchtige anorganische stoffen die vrijkomen uit een zoutsmelt, enz.

Een gemeenschappelijk kenmerk is dat deze stoffen zeer goed oplossen in water. Een gaswasser is dus een geschikte techniek om deze stoffen uit het afgas te verwijderen.

Een gaswasser is een reactorvat gevuld met schotels of met een pakkingmateriaal, waarin het afgas doorgaans in tegenstroom in contact gebracht wordt met een wasvloeistof. In de praktijk is de wasvloeistof bijna altijd water. In sommige gevallen wordt aan de wasvloeistof een pH-regelaar of een reductans of oxidans toegevoegd.

De wasvloeistof wordt in circulatie gehouden. Indien de concentratie te hoog oploopt, wordt de wasvloeistof geheel of gedeeltelijk ververst. Hierbij staan twee opties open:

- Hergebruik:  
In dat geval wordt de gaswasser gevoed met zuiver water, waaraan geen chemicaliën b.v. pH-regelaar worden toegevoegd. De gaswasser wordt geregeld met twee doelstellingen die deels in conflict zijn: een zo hoog mogelijke concentratie in de wasvloeistof (zodat een concentratie vergelijkbaar met een spaarspoelbad bereikt wordt) en niettemin een zo laag mogelijke concentratie in het afgas na de gaswasser. Mits goede opvolging zijn beide doelstellingen perfect te verenigen (Bekaert, 2001).
- Afvalwaterzuivering.

##### *Aard:*

End-of-pipe, lucht

#### Toepasbaarheid

Toepasbaar op alle installaties waarbij goed wateroplosbare emissies in dampvorm of deels in dampvorm en deels in de vorm van nevels e.d. vrijkomen. Toepasbaar voor breed gamma aan debieten. Ook toepasbaar op bestaande installaties.

Gaswassers kunnen in principe ook ingezet worden om aërosolen af te scheiden, in plaats van een demister.

Dit is doorgaans ongunstig vanuit financieel en milieuoogpunt indien het gaat om een afgas zonder vluchtige verbindingen, met andere woorden indien het gaat om een afgas waarbij de pollutanten enkel aanwezig zijn in de vorm van druppeltjes en aërosolen:

- De bereikte emissiegrenswaarden zijn van dezelfde orde.
- Er is geen direct hergebruik mogelijk van de afgescheiden aërosolen. Daar waar bij een demister de afgescheiden aërosolen veelal direct naar het afgezogen bad kunnen teruggeleid worden, is voor de meer verdunde scrubbervloeistof afvoer naar de waterzuivering de enige optie; is hergebruik enkel mogelijk via een lastige omweg.
- Hogere investerings- en werkingskosten en meer onderhoud en toezicht.

### **Milieu-aspecten**

Lucht: haalbare emissiegrenswaarden 2-20 mg/Nm<sup>3</sup> voor HCl, enkele mg/Nm<sup>3</sup> voor HF.

Water: bijkomend waterverbruik en bijkomende hoeveelheid afvalwater. Sterk variërend van geval tot geval, afhankelijk van de debieten en concentraties in het behandelde afgas

Energieverbruik van de afzuiging.

### **Financiële aspecten**

Investering in afzuiging is sterk afhankelijk van de aard van de installatie. Zie technische fiche 2.

De investering in een gaswasser kan ingeschat worden op 5000-20000 EUR per 1000 Nm<sup>3</sup>/h. De werkingskosten zijn sterk afhankelijk van de aard en de concentratie van de stoffen in het behandelde afgas. Deze omvatten aankoop water en chemicaliën, energie, regelmatige opvolging, kosten voor afvalwaterbehandeling.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

BREF Ferrous Metals Processing

Bekaert, 2001. Persoonlijke communicatie van Edgard Schildermans en Paul Cardinael.

Infomil, Factsheets luchtmissie beperkende technieken. <http://www.infomil.nl>.

## TECHNISCHE FICHE 27

### Watervrije voorbehandelingstechnieken voor kunststoffen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

##### *Beschrijving:*

Voorbehandeling van kunststoffen is nodig voorafgaand aan verlijmen, lakken, aanbrengen van een metaaldeklaag (elektrolytisch, chemisch), aanbrengen van een metaaldeklaag door metalliseren, enzovoort.

Voorafgaand aan lakken, lijmen, metalliseren, ... is het doel van de voorbehandeling doorgaans een combinatie van één van de volgende:

- reinigen (verwijderen van stof, ontvetten);
- creëren van microruwheid op het oppervlak voor een betere hechting;
- chemisch wijzigen van het oppervlak, doorgaans meer hydrofiel maken of de oppervlaktespanning wijzigen, met oog op een betere hechting.

In het geval van het aanbrengen van een metaaldeklaag (stroomloos cfr. 3.12, elektrolytisch cfr. 3.11) zijn er nog volgende doelen:

- geleidend maken van het oppervlak indien het de bedoeling is om door elektrolyse een metaaldeklaag aan te brengen (dit vergt bij praktisch alle kunststoffen het voorafgaand aanbrengen van een gesloten metaaldeklaag met een andere techniek);
- aanbrengen van kiemen of kernen van waaruit een metaalfilm zich kan opbouwen.

Voor lakken, lijmen, metalliseren is het lijstje met doelstellingen van de voorbehandeling dus minder uitgebreid en minder veeleisend dan voor het stroomloos of elektrolytisch aanbrengen van een metaaldeklaag. Volgende watervrije technieken staan ter beschikking voor het simultaan creëren van microruwheid en/of het chemisch meer hydrofiel maken van het oppervlak:

- vlambehandeling (goedkoopst, maar voorbehandeling beperkt tot het buitenoppervlak) (zie 3.6.1.2);
- plasmabehandeling (behandelt ook inwendige oppervlakken; deze behandeling kan ook minimieme hoeveelheden verontreiniging verwijderen) (zie 3.6.1.3);
- UV- of ozonbehandeling (idem) (zie 3.6.1.4).

Als voorbehandeling voor het aanbrengen van stroomloos of elektrolytisch aanbrengen van metaaldeklaagen zijn in theorie volgende technieken bruikbaar:

- aanbrengen van een metaaldeklaag door sputteren of een vergelijkbare vacuümtechniek (zie BBT Metaalbewerking);
- aanbrengen van een metaaldeklaag door thermisch spuiten.

##### *Aard:*

Preventie door technologieverandering



## Toepasbaarheid

Creëren van microruwheid en chemisch wijzigen van het oppervlak en eventueel ook verwijderen van kleine verontreinigingen kunnen in één stap watervrij uitgevoerd worden met water vrije technieken nl. vlamharden, plasma- of coranatechnieken of UV- of ozontechnieken.

Deze water vrije technieken zijn doorgaans ook flexibeler en kunnen op een breder gamma aan kunststofsubstraten ingezet worden dan waterige technieken om microruwheid te genereren: b.v. etsen met Cr(VI) is enkel toepasbaar bij kunststoffen met bepaalde functionele groepen in de polymeerstructuur en wordt hoofdzakelijk voor ABS toegepast.

Indien het ook de bedoeling is om stof te verwijderen (b.v. als gevolg van opslag) of om vlekken te verwijderen (b.v. vingerafdrukken) dan zijn water vrije methodes niet direct beschikbaar. In de praktijk wordt dan doorgaans dompelen of sproeien met een verdunde waterige reiniger toegepast.

Sputteren of vergelijkbare technieken om een dunne metaaldeklaag aan te brengen op kunststof als voorbehandeling voor het elektrolytisch aanbrengen van een metaaldeklaag, is in uitzonderlijke gevallen technisch toepasbaar. Een voorbeeld is de productie van kunststoffilms met een dunne koperdeklaag met een bedrijfseigen technologie (Bekaert).

Thermisch spuiten als voorbehandeling is in principe ook mogelijk, doch er zijn geen toepassingen bekend. Indien gekozen wordt voor het aanbrengen van een metaaldeklaag op kunststoffen, is dit meestal de enige bewerking en wordt er nadien geen bijkomende deklaag met een waterig proces toegepast. Aanbrengen van een metaaldeklaag door thermisch spuiten enerzijds en het chemisch of elektrolytisch aanbrengen van een metaaldeklaag hebben een duidelijk verschillende kwaliteit en bijgevolg ook wezenlijk verschillend toepassingsgebied. Voor de typische toepassingen waarbij door een stroomloos of elektrolytisch een metaaldeklaag wordt aangebracht, is de kwaliteit van thermisch spuiten onvoldoende (b.v. niet glanzend genoeg, b.v. levensduur van de deklaag onvoldoende, ...) of is thermisch spuiten onvoldoende precies (b.v. toepassing bij gedrukte schakelingen). Het is in de praktijk onmogelijk om deze nadelen weg te werken in een daaropvolgende stap nl. stroomloos of elektrolytisch aanbrengen van een bijkomende metaaldeklaag.

## Milieu-aspecten

Bij toepassen van een water vrije voorbehandeling voorafgaand aan lijmen, lakken of metalliseren in plaats van een waterige behandeling:

- valt het waterverbruik weg
- indien – zoals meestal het geval – ook vorming van micro-ruwheid en/of minder hydrofoob maken van het oppervlak nodig is, valt het gebruik van een etsbad op basis van Cr(VI) weg en eveneens de bijhorende afvalwaters en afvalwaterzuivering
- is er in de plaats een energieverbruik

Indien er een afvalwater blijft bestaan (b.v. voor ontstopping, spui van een koeltoren in sommige gevallen waar koeling van de apparatuur nodig is) dan is dit veel minder vervuild dan in het geval van een etsbad.

De milieu-effecten van omschakeling naar een water vrije voorbehandeling voorafgaand aan stroomloos of elektrolytisch aanbrengen van een metaaldeklaag op kunststof worden niet besproken: het uitgangspunt is dat deze techniek nauwelijks of niet beschikbaar is.

### **Financiële aspecten**

Onduidelijk.

In de praktijk vergt de omschakeling van een nat voorbehandelingsproces naar een watervrij voorbehandelingsproces dat dit deel van de productielijn volledig vervangen moet worden.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Bekaert: Bekaert Flexible Circuit Material.

## TECHNISCHE FICHE 28

### Aanbrengen van kunststofballetjes op het badoppervlak

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Alle waterige toepassingen met dompelen

##### *Beschrijving:*

Het oppervlak van het open dompelbad wordt bedekt met een laag balletjes uit een kunststoftype dat aangepast is aan de temperatuur en de samenstelling van het procesbad, typisch polypropyleen. De afmetingen zijn 10-50 mm. Naast de bolvorm zijn ook beter aansluitende types met zeshoekige doorsnede beschikbaar.

De stukken worden doorheen deze laag balletjes neergelaten en terug omhooggehesen.

Het hoofddoel is het verminderen van de energieverliezen door verdamping. Indien het bad zelf een vluchtige stof bevat (b.v. een beitsbad), wordt ook de verdamping van die component verlaagd.

Er is ook een beperkt effect op de emissie van aërosolen bij baden die hiertoe aanleiding geven, doch het gebruik van een laag balletjes is zelden een afdoende maatregel om in dergelijke gevallen de aërosolmissie tot een aanvaardbaar peil te verlagen.

##### *Aard:*

Preventie door aanpassing procesuitvoering

#### Toepasbaarheid

Toepasbaar in nieuw en bestaande dompelininstallaties.

Toepasbaarheid echter geval per geval onderzoeken in functie van kans dat balletjes met stukken meegesleept worden naar andere baden en hinder en risico's die hiermee gepaard gaan.

Voor bedrijven die ook stukken met scheppende onderdelen behandelen zijn deze balletjes uiteraard binnen de kortste keren over de hele productielijn verspreid; de techniek is dan niet toepasbaar. Het kan zelfs tot gevaarlijke toestanden leiden b.v. insleep van balletjes in een thermisch zinkbad (Galvpower, 2006).

In continue lijnen en op de vloeistoftanks in een sproeitunnels kan deze techniek in principe ook gebruikt worden, maar hier wordt in de praktijk gebruik gemaakt van deksels of omkastingen en heeft de techniek in de praktijk zelden een meerwaarde.

#### Milieu-aspecten

Verdampingsverlies van vluchtige componenten en energieverlies door verdamping bij verwarmde baden wordt met ~60% teruggedrongen (Envirowise, 1999).

Er is weinig effect op de vrijstelling van aërosolen. Voor anodiseren wordt het effect van kunststofballetjes op de aërosolvracht op slechts ~10% ingeschat, voor hardverchromen een stuk hoger (US-EPA, 1996).

Niet toepasbaar op baden waarop zich een oliefilm kan vormen b.v. ontvettingsbaden. De balletjes verhinderen dan de normale verwijdering van de film en omdat resten van de film via de balletjes op het stuk kunnen terechtkomen, veroorzaakt dit kwaliteitsproblemen.

### **Financiële aspecten**

Betaalt zichzelf snel terug in het geval van verwarmde baden.

Polyprop balletjes kosten 50-250 EUR per 1000 balletjes afh. van de afmeting. Er zijn enkele duizenden balletjes nodig voor een typisch procesbad. Er zijn geen andere werkingskosten, behalve het b.v. jaarlijks aanvullen van de verliezen.

### **Opmerkingen**

—

### **Referenties**

Galvpower, 2006. Persoonlijke communicatie dhr. Warichet.

Envirowise, 1999. Surface Cleaning and Preparation: choosing the best option. Prepared by envirowise, with assistance of Entec UK, Metal Finishing Association, March Consulting. In nov 2005 beschikbaar via [www.envirowise.gov.uk](http://www.envirowise.gov.uk).

US-EPA, 1996. AP 42, Fifth Edition, Volume I Chapter 12.20: Electroplating. Beschikbaar in jul 2006 via <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/index.html>

## TECHNISCHE FICHE 29

### Toevoegen van additief om verdamping te onderdrukken

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Alle waterige processen, doch specifiek verwarmde procesbaden en baden die vluchtige stoffen bevatten.

##### *Beschrijving:*

Aan het bad wordt een additief toegevoegd dat op het oppervlak van het bad een stabiele schuimlaag genereert. De schuimlaag heeft een isolerend effect. Hiertoe is een gesloten schuimlaag van enkele cm dikte nodig. Daardoor zijn de warmteverliezen kleiner en is de verdampingsnelheid van de vluchtige componenten in het bad veel lager. De schuimlaag fungeert dus (net zoals kunststofballetjes, zie technische fiche 28) als een alternatief voor een deksel boven het bad daar waar een deksel praktisch niet haalbaar is.

De stukken worden doorheen de schuimlaag in het bad neergelaten en ook door de schuimlaag weer uit het bad uitgehaald. Daardoor komt schuim terecht in de spoelbaden en in de ernaligende baden. Dit kan ongewenst zijn omdat het sterk hinderlijk is voor de werking van de volgende baden of voor waterhergebruik of waterzuivering.

##### *Aard:*

Preventie door aanpassing procesuitvoering

#### Toepasbaarheid

In theorie breed inzetbaar, doch in de praktijk eerder beperkt toepasbaar wegens de hinder op de naliggende processtappen.

Additieven voor vorming van schuimlaag voor beitsbaden en ontvettingsbaden ofwel chemicaliënmengsels voor aanmaak van deze baden die het additief reeds bevatten, zijn commercieel beschikbaar.

#### Milieu-aspecten

De energiebesparing en de verlaging van de verdampingssnelheid van vluchtige componenten b.v. HCl in een beitsbad, zouden van dezelfde orde zijn als bij toepassing van een laag kunststofballetjes (Galvapower, 2006).

#### Financiële aspecten

Bij verwarmde baden betaalt de maatregel zichzelf terug t.g.v. energiebesparing.

Het verbruik aan additief varieert zeer sterk van toepassing tot toepassing. Er moet 0,001-0,1 gew% toegevoegd worden aan een procesbad om een voldoende dikke schuimlaag te

verkrijgen. Het schuimmiddel kan in droge vorm (poeder) of als geconcentreerde waterige oplossing aangekocht worden en kost typisch 20-150 EUR/kg.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Galvpower, 2006. Persoonlijke communicatie dhr. Warichet.

## TECHNISCHE FICHE 30

### Toevoegen van additief om aërosolvorming te onderdrukken

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Beitsen  
Elektrolytisch aanbrengen van metaaldeklagen  
Chemisch aanbrengen van metaaldeklagen  
Anodiseren

##### *Beschrijving:*

Sommige behandelingsbaden vormen in sterke mate aërosolen. De reden is doorgaans de intense vorming van H<sub>2</sub>- of O<sub>2</sub>-gasbelletjes op het stuk of op een elektrode. Deze gasbelletjes stijgen naar het badoppervlak en klappen er uit elkaar; hierbij ontstaan zeer fijne vloeistofdruppeltjes.

Door het toevoegen van geschikte additieven kan de oppervlaktespanning van het bad sterk verlaagd worden. Bij een voldoende verlaging van de oppervlaktespanning desintegreren de gasbelletjes aan het oppervlak zonder dat hierbij fijne vloeistofdruppeltjes vrijkomen. In plaats daarvan wordt een schuimlaag gevormd.

De schuimlaag moet voldoende dik zijn (> ~1,5 cm) maar mag niet te dik zijn (< ~6 cm) omdat deze dan een te grote hoeveelheid van waterstof of waterstof-zuurstof gasmengsel zou bevatten (explosiegevaar).

Klassieke oppervlakteactieve stoffen hebben het nadeel dat ze versneld afgebroken worden door oxidatie aan de elektrodes en dat ze voor sommige processen de oppervlaktespanning onvoldoende verlagen (o.a. hardverchromen, beitsen).

Additieven op basis van perfluoro-octaansulfonaat hebben deze nadelen niet, maar blijken – indien ze via het afvalwater in het milieu terechtkomen – PFOS te vormen, een toxische en persistente stof.

##### *Aard:*

Preventie door aanpassing procesuitvoering

#### Toepasbaarheid

Voor de meeste klassieke beits-, galvano- en anodiseerbaden zijn additieven ontwikkeld die de aërosolvorming onderdrukken zonder dat dit een nadelig effect heeft op de werking van het bad.

Voor een aantal toepassingen (waarvan hardverchromen de voornaamste is) geven de additieven aanleiding tot vorming van PFOS, een persistente toxische stof. Het gebruik hiervan zou beperkt worden tot enkele toepassingen (waaronder hardverchromen en chroomzuuranodiseren de voornaamste zijn) en in de tijd (zie 2.4.4.7).

Indien dit verbod zou ingaan, zou er voor hardverchromen geen geschikt additief voor onderdrukken van aerosolen beschikbaar zijn. In dat geval zou een combinatie van afzuiging en afgasreiniging moeten toegepast worden (RPA, 2004).

Zie verder ook technische fiche 41 voor alternatieven voor het gebruik van PFOS.

Deze techniek is niet combineerbaar met ultrasoon.

### **Milieu-aspecten**

Voor galvano-toepassing met potentieel voor aerosolvorming geldt: hoe intenser het stroomverbruik, hoe meer aerosolvorming. De prestaties van een additief worden dan ook gerelateerd naar het stroomverbruik.

Additieven voor onderdrukken van aerosolvorming voor hardverchromen beperken de emissie tot < 0,01 mg Cr(VI) per Ah (ampère-uur). (US-EPA; middelvoorschrift in Amerikaanse milieuwetgeving en bijkomende erkenningsprocedures voor schuimvormende additieven).

Additieven voor onderdrukken van aerosolvorming voor anodiseerbaden zouden de emissies met > 95% beperken bij anodiseren (EPA, 1996).

Zoals reeds eerder gezegd kunnen sommige toepassingen aanleiding geven tot vorming van PFOS, een persistente toxische stof (zie ook technische fiche 41).

### **Financiële aspecten**

Kostenverhogend t.o.v. een bad zonder enige emissiebeperking doch goedkoper dan het toepassen van een afzuiging + demister of afzuiging + gaswasser.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

RPA, 2004. Perfluorooctanesulphonate Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks. Final Report, March 2004.

US-EPA, 1996. AP 42, Fifth Edition, Volume I Chapter 12.20: Electroplating. Beschikbaar in jul 2006 via <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/index.html>



## TECHNISCHE FICHE 31

### Te vermijden verontreinigingen / deklagen bij thermisch reinigen

#### Beschrijving maatregel

##### Proces/deelproces:

Thermisch reinigen

##### Beschrijving:

Chloor- of fluorhoudende verontreinigingen zijn te vermijden stoffen bij het thermisch reinigen in een pyrolyse-oven of wervelbed indien deze niet voorzien is van een passende afgasreiniging b.v. gaswasser:

- hierdoor ontstaat een emissie van zure gasen zoals HF of HCl;
- hierdoor kan versnelde corrosie van de installaties optreden; deze corrosie kan evenwel grotendeels vermeden worden door condensatie te vermijden dus m.a.w. overal in de installatie de temperatuur steeds boven  $\sim 75^{\circ}\text{C}$  te houden en door een passende materiaalkeuze (Mitraco, 2006; Seghers Keppel, 2006);
- door de aanwezigheid van chloride is het ook mogelijk dat dioxines gevormd worden, aangezien in deze installaties in een optimaal temperatuursbereik gewerkt wordt voor vorming van dioxines; indien de afgassen nabehandeld worden in een naverbrander is dit knelpunt echter van ondergeschikt belang.

Voorbeelden van halogeenhoudende verontreinigingen zijn o.a.:

- Cl: vinyl, chloropreen, PVC, PVDC, gechloreerde polymeren (gechloreerd rubber, gechloreerd polyethyleen CPE, ...);
- F: teflon, PVDF, etc.
- Br: gebromeerd rubber.

Om (te hoge) SO<sub>2</sub>-emissies te beperken, worden ook werkstukken met rubber of met viscose (afkomstig van de productie van viscose) best vermeden of geminimaliseerd. In principe is er evenwel geen enkel bezwaar om werkstukken die met viscose vervuild geraakt zijn (dus bij de klanten van de viscoseproducenten, b.v. textielindustrie en bij productie van koolstofvezels) thermisch te reinigen in een installatie waar SO<sub>2</sub> niet specifiek wordt opgevolgd. Het eindproduct viscose bevat immers nauwelijks S.

Technisch gezien is er geen enkel probleem om werkstukken met een dergelijke verontreiniging thermisch te reinigen. Corrosie van de installatie kan vermeden worden door de temperatuur in de installatie steeds boven  $\sim 75^{\circ}\text{C}$  te houden. Zonder passende nageschakelde techniek om SO<sub>2</sub> uit het afgas te verwijderen, zouden echter de SO<sub>2</sub>-emissies vrij hoog oplopen. Bij wijze van voorbeeld:

- werkstukken met rubber:
  - het S-gehalte varieert in de verschillende types rubber: typische gehalten variëren in de range 0,3-1,2 gewichts%;
  - een deel van S is aanwezig in carbon black; S is ook afkomstig van anti-verouderings-additieven en van zwavel die tijdens het vulcaniseren (crosslinking) is toegevoegd;
  - thermisch reinigen + naverbranding van stukken uitsluitend bedekt met dit soort materiaal levert een rookgas op van ongeveer 200-700 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> (bij 11% O<sub>2</sub>).

- Stukken verontreinigd met halfproduct van viscose (m.a.w. stukken gebruikt tijdens de productie van viscose):
  - viscose wordt gemaakt door een reactieproduct van houtvezels met CS<sub>2</sub> en NaOH door kleine gaatjes te persen en dan te laten reageren met een zwavelzuuroplossing.
  - de stukken die thermisch gereinigd kunnen worden zijn o.a. de matrijs met kleine gaatjes, en eventueel filters, pompen en andere hulpstukken stroomopwaarts van die matrijs. De typische S-concentratie van viscose is daar 1,8-3,4%.
  - Voor viscose-vellen is het verhaal analoog.
  - pyrolyse + naverbranding van dit soort materiaal levert een rookgas op met maximaal 1100-2200 mg/Nm<sup>3</sup> bij 11% O<sub>2</sub>; dit is een bovengrens (worst-case), omdat een deel van de S vooraf verdampt en verder een deel van de S tijdens het thermisch reinigen bindt op de Na en dus in de stoffase achterblijft als Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- Stukken verontreinigd met viscose afkomstig van bedrijven die viscose-producten inzetten:
  - aangezien tijdens het productieproces S grotendeels uit de viscose wordt uitgespoeld, bevat het eindproduct nog weinig of geen S: typische waarden zijn b.v. < 0,015% S (bron: technische specificaties van producenten van viscose).
  - er is dus geen enkel bezwaar om b.v. stukken die nadien (dus bij de klanten van de viscoseproducenten, b.v. textielindustrie, b.v. productie van carbon-fibers) met viscose vervuild raakten, thermisch te reinigen in een installatie waar S niet specifiek wordt opgevolgd. De SO<sub>2</sub>-emissies die hierbij ontstaan, zijn immers verwaarloosbaar klein.

In de praktijk komt het erop neer dat bedrijven die in opdracht van andere bedrijven werkstukken thermisch reinigen veelal volgende maatregelen nemen:

- goede afspraken maken met de klant i.v.m. type verontreiniging;
- screening door opvragen van technische fiches (MSDS: material safety data sheet) van aangebrachte deklagen die te verwijderen zijn;
- proefreinen: testen op een beperkt aantal thermisch te reinigen stukken;
- etc.

### **Aard:**

Good housekeeping

### **Toepasbaarheid**

Toepasbaar op alle installaties voor thermisch reinigen.

### **Milieu-aspecten**

Door het toepassen van deze maatregel kan de vorming van zure gassen (HCl, HF) en SO<sub>2</sub> bij het thermisch reinigen sterk gereduceerd worden.

Bij installaties die uitgerust zijn met nabehandelingsapparatuur voor deze gassen, heeft deze maatregel uiteraard geen meerwaarde naar het milieu.

### **Financiële aspecten**

Het betreft een good housekeeping maatregel die in principe geen noemenswaardige investering vergt. Hierdoor kunnen wel de werkingskosten van metingen (HCl, HF, SO<sub>2</sub>) vermeden worden. Bovendien is er geen risico op versneld verouderen van de installatie door corrosie.

**Opmerkingen**

–

**Referenties**

Mitraco, 2006. Persoonlijk communicatie.

Seghers Keppel 2006. Technische en commerciële informatie van Seghers Keppel, producent van thermische reinigingsinstallaties met wervelbed.

## TECHNISCHE FICHE 32

### Naverbranding na thermische reiniging

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Thermisch reinigen

##### *Beschrijving:*

Thermisch reinigen met pyrolyse of naverbrander gebeurt bij ~450°C. Bij deze temperaturen is de oxidatie nooit volledig. Om die reden is een naverbranding nodig. Hierbij wordt het afgas verwarmd tot 800 tot 850°C; indien in het afgas het zuurstofgehalte onvoldoende is (b.v. bij sommige toepassing van pyrolyse), wordt vooraf ook secundaire lucht bijgemengd. Bij deze temperaturen worden de VOS in het afgas vergaand omgezet tot CO<sub>2</sub> en waterdamp.

Het type thermische naverbrander hangt sterk af van de schaalgrootte van de thermische reinigingsinstallatie. Hoe grootschaliger de installatie en hoe frequenter de installatie gebruikt wordt, hoe meer het energiebeheer van belang is bij de keuze van het type naverbrander.

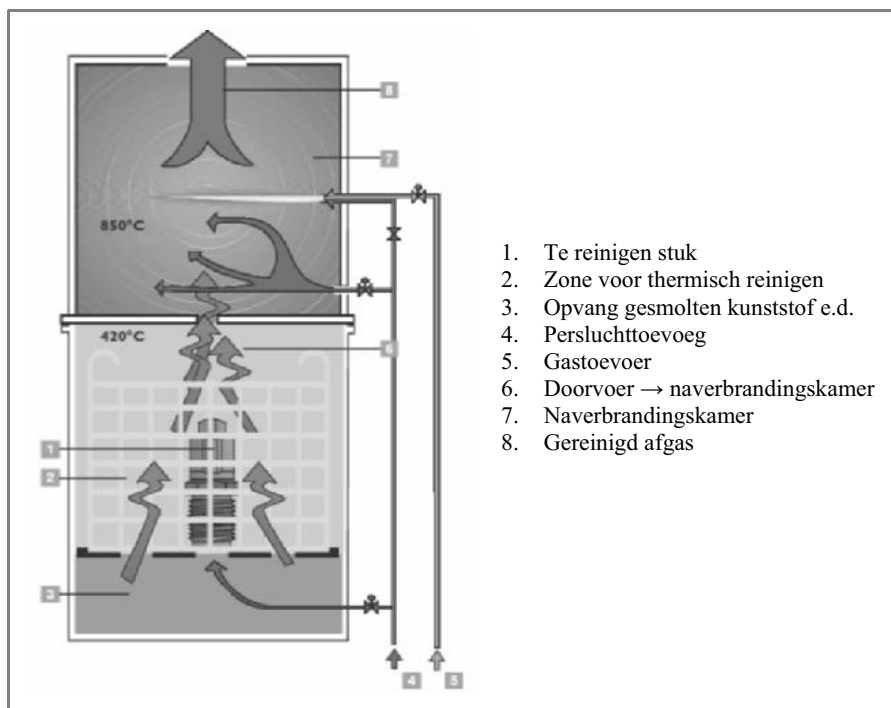
Katalytische naverbranders en regeneratieve naverbranders (waarbij de warmte herwonnen wordt door de hete afgassen door een pakket keramisch materiaal te leiden), worden zelden toegepast. Deze zouden immers snel verstoppem door het hoge stofgehalte<sup>54</sup>.

De naverbrander is bij kleinschalige installaties altijd en ook bij grootschalige installaties meestal alleen een kamer waarin het afgas met b.v. een aardgasvlam tot 800-850 °C verhit wordt. Er is geen apparatuur voor energierugwinning voorzien (Seghers Keppel; Schwing Fluid Technik, Arena). Nuttig gebruik van de warmte voor b.v. ruimteverwarming of aansluiting op een droogproces is mogelijk.

Uitzonderlijk worden recuperatieve naverbranding of hergebruik van de ontstofte gassen als fluidisatielucht toegepast.

---

<sup>54</sup> Kan wel, mits gebruik van keramische filters of metaalvezelfilters, die het hete gas kunnen ontstoffen vooraleer het naar de naverbrander wordt gestuurd. In de praktijk worden voor deze toepassingen alleen keramische filters aangeboden, doch deze zijn breekbaar en bijgevolg eigenlijk onvoldoende betrouwbaar als beschermfilter van een toch wel erg duur katalysatorbed of regeneratorbed. Er zijn geen toepassingen van metaalvezelfilters gekend voor deze markt.



1. Te reinigen stuk
2. Zone voor thermisch reinigen
3. Opvang gesmolten kunststof e.d.
4. Persluchttoevoeg
5. Gastoevoer
6. Doorvoer → naverbrandingskamer
7. Naverbrandingskamer
8. Gereinigd afgas

*Principeschema van een kleinschalige werfelbedoven met nageschakelde naverbrander*

Bij grootschalige installaties gebeurt de naverbranding traditioneel vlak boven het werfelbed; deze vorm van naverbranding is onvoldoende gecontroleerd. Bij nieuwere grootschalige installaties wordt een afzonderlijke naverbrander nageschakeld. Eventueel is ook een technische aanpassing aan de installatie mogelijk waarbij de bestaande naverbrandingszone boven het werfelbed voorzien wordt van een energietoevoer en een temperatuurscontrole, zodat deze fungeert als een naverbrander.

Bij sommige nageschakelde naverbranders is de menging van na te verbranden gassen en lucht onvoldoende (Mitraco, 2006). Een dergelijke situatie moet door een goed ontwerp uiteraard vermeden worden en kan bij installaties waar het zich voordoet door technische aanpassingen weggewerkt worden.

#### **Aard:**

End-of-pipe

#### **Toepasbaarheid**

Is standaard beschikbaar op alle recent gebouwde installaties.

Bij bestaande kleinschalige werfelbedinstallaties ontbreekt in sommige gevallen het naverbrandertje. Het toevoegen van een naverbrandertje is niet altijd gemakkelijk; er zijn in deze schaal-grootte geen kant- en klare oplossingen beschikbaar.

Bij oudere grootschalige wervelbedinstallaties bestaat de naverbrander in veel gevallen uit een minder efficiënte vorm van naverbranding nl. verbranding vlak boven het wervelbed. Indien plaatsgebrek geen knelpunt is, kan doorgaans een naverbrander nageschakeld worden.

### **Milieu-aspecten**

Door het gebruik van de naverbrander wordt de emissie van onverbrande of halfverbrande VOS vergaand vermeden. Onverbrande VOS of halfverbrande VOS omvatten doorgaans erg schadelijke types VOS, zoals o.a. aromaten of aldehydes. Door de naverbranding wordt een emissie van enkele tientallen g/h (kleinschalige installaties) tot grootteorde 1000 g/h (grootschalige installatie) van deze stoffen vermeden.

Anderzijds is er wel een bijkomend energieverbruik. Voor een kleinschalige installatie voor hulpstukken voor o.a. een labo, een lakkerij, een kunststofverwerkend bedrijf, etc. gaat het om een thermisch vermogen van grootteorde 1-10 kW; bij een grootschalige installatie om grootteorde enkele 100 kW.

### **Financiële aspecten**

Bij nieuwe installaties en bij pyrolyse-ovens is de naverbrander een vast onderdeel van de installatie.

De hogere werkingskost is vooral een hogere energiekost. Deze is zeer moeilijk te bepalen, omdat ze volledig afhankelijk is van de organische belading van de te reinigen stukken (bepaalt of en hoeveel gas moet bijgestookt worden) en de frequentie waarmee stukken gereinigd worden (bepaalt het energieverbruik voor opwarming of voor in stand-by houden van de naverbrander) en de mogelijkheid om het gereinigd afgas op ~800 °C nuttig te gebruiken in een andere toepassing.

Een nageschakelde naverbrander voor een grootschalige wervelbedreinigingsinstallatie (~10000 m<sup>3</sup>/h) kost:

- ~150 000 EUR voor een naverbrander zonder warmtewisselaar (meest voorkomende situatie);
- ~350 000 EUR voor een recuperatieve naverbrander (thermisch rendement ~65%) met voorgeschakelde cycloon of hoge temperatuursfilter.

Voor een nadere beschrijving en meer cijfermateriaal over naverbranding wordt verwezen naar de BBT-studie Metaalbewerking, Bijlage Alg.7.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Technische en commerciële informatie over de Mini-Clean en Fluid Clean reeks van Seghers Keppel, over de Hydrolotherm reeks van Schwing Fluid Technik, over de Diablo reeks van Arena.

Mitraco, 2006, Seghers Keppel, 2006, Thermoclean, 2006: persoonlijke communicatie.

## TECHNISCHE FICHE 33

### Moderne zoutbadlijnen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Thermische bewerkingen

##### *Beschrijving:*

Een zoutbadoven is een oven gevuld met een technisch zoutmengsel. In de meeste gevallen wordt het zoutmengsel elektrisch verwarmd via de wanden van de ovenrecipiënt. Door de opwarming gaat het zout geleidelijk aan smelten. De voordelen van een thermische behandeling in gesmolten zoutbaden:

- direct contact met de stukken waardoor de warmteoverdracht of de diffusie snel gebeurt;
- weinig thermische gradiënten zoals in luchtovens waardoor alle stukken dezelfde temperatuur bezitten.

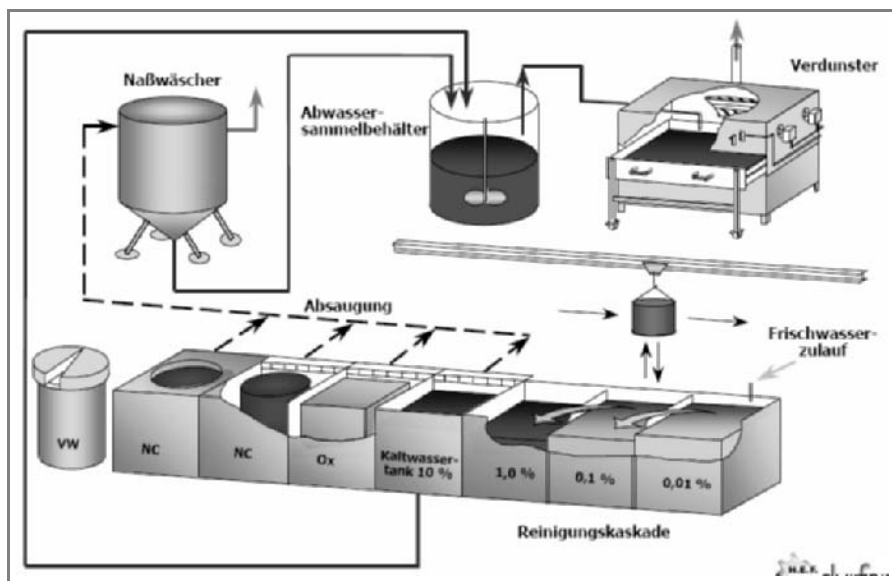
Het nadeel van zoutbaden is dat het stuk bij het verlaten van het zoutbad bedekt is met een zoutfilm. Deze moet uiteraard verwijderd worden. Dit gebeurt door spoelen in water; in een aantal gevallen is deze spoelstap tegelijkertijd een quenchstap. Verder ontstaan boven de zoutsmelt dampen, die typisch afgezogen worden over een gaswasser.

Hierbij ontstaat dus een afvalwater dat aanrijkt met een aantal moeilijk te behandelen milieu-gevaarlijke stoffen.

Bij een moderne zoutbadlijn wordt de lijn uitgebreid met een interne waterkringloop, **waardoor dit afvalwater vermeden wordt.**

Onderstaande figuur toont een voorbeeld van een **afvalwatervrije zoutbadlijn** met gesloten circuit zoals gebruikt in een zgn. Tenifer-installatie voor zoutbadnitreren van staal.

In deze lijn worden de dampen boven de zoutbaden direct afgezogen en in een wasinstallatie worden de meegevoerde zouten terug opgelost en verzameld in een afvalwaterreservoir. Daarna wordt deze oplossing verdampt zodat enkel nog een vast residu overblijft. Dit residu wordt tenslotte afgevoerd als gevaarlijk afval of kan in sommige gevallen herwonnen worden als hardingszout. De stukken worden in een cascade gespoeld met water. Dit verontreinigde water gaat eveneens naar het afvalwaterreservoir.



Flow-chart van een moderne zoutbadlijn voor zoutbadnitreren (Durferrit)

**Aard:**

Preventie door technologieverandering

**Toepasbaarheid**

Dit principe kan op om het even welk type zoutbadlijn toegepast worden:

- de ‘actieve’ processen: carboneren, nitrocarboneren, oxinitrocarboneren en sulfonitrocarboneren. Dit zijn thermochemische processen waarbij elementen zoals koolstof, stikstof, zuurstof en zwavel apart of gecombineerd in het staaloppervlak worden gediffundeerd. Na harden en/of afkoelen ontstaat dan een harde randlaag met specifieke eigenschappen.
- de ‘neutrale’ processen: gloeien, ontlaten en afschrikken. Dit zijn processen waarbij geen diffusie of reactie optreedt aan het oppervlak en waarbij enkel een temperatuursverandering beoogd wordt om bepaalde fasetransformaties in het metaal te verkrijgen zoals kernharden, zachtgloeien enz. Voor het afschrikken na harden, bij temperaturen gelegen tussen 100° en 300°C worden meestal zoutbaden gebruikt, beneden 100°C worden geen zoutbaden maar oliebaden, pekeloplossingen en in water oplosbare polymeren gebruikt.

Het principe kan ook ingevoerd worden op een bestaande lijn (BK-OFT, 2003).

**Milieu-aspecten**

Zelfs indien moderne zoutmengsels (b.v. cyanidevrij) gebruikt worden, bevat het afvalwater van een zoutbadlijn altijd milieugevaarlijke stoffen.

Door de waterkringloop te sluiten wordt:

- elke lozing van milieubelastende stoffen vermeden;
- de vaak complexe afvalwaterbehandeling vermeden;



- is er minder waterverbruik;
- is er daarentegen een hoger energieverbruik (het globaal energieverbruik blijft doorgaans gunstig t.o.v. +/- vergelijkbare bewerkingen in de gasfase).

Een moderne zoutbadlijn heeft geen specifieke milieunadelen; dit is in schril contrast met de historische zoutbadlijnen (tot 30-40 jaar geleden).

Een LCA-studie van de Universiteit Bremen vergeleek drie technieken om een stuk te nitrocarboneren. In een dergelijke studie wordt de invloed op het milieu als geheel in kaart gebracht. De ranking was:

- meest milieuvriendelijk: nitrocarboneren in zoutbaden;
- middenpositie: gasnitrocarboneren in gasgestookte oven;
- minst milieuvriendelijk: gasnitrocarboneren in een elektrisch gestookte oven<sup>55</sup>.

Bij invoering op een bestaande lijn, waarbij het ingedampt residu kon teruggevoerd worden naar het zoutbad, daalde de vuilvracht aan nitriet met 98% en de hoeveelheid aan te kopen zouten met 95% en de hoeveelheid water met 95% (case-study Hitli, BK-OFT, 2003)

### Financiële aspecten

De totale kost van een afvalwater vrije automatische lijn met zoutbaden van elk 80 kW voor zoutbadnitreren van ca. 260 ton staal/jaar bedraagt ca 750 000 EUR waarvan ca 25% voor de afvalwaterbehandeling. Dit is een relatief hoge investering.

Invoeren op een bestaande lijn koste 350 000 EUR (case-study Hitli, BK-OFT, 2003); de reden voor deze hogere investeringskost is dat ook een voorindikking met elektrolyse nodig was en dat ook geïnvesteerd is in een installatie om het zout volledig te drogen zodat hergebruik in het zoutbad mogelijk is. De besparingen bedroegen 60 000 EUR/j voor minderaankoop hardingszouten, 55 000 EUR/j voor afvalwaterbehandeling, 1500 EUR/j waterverbruik. Na verrekking van energie- en werkingskosten was de terugbetaaltijd 4 jaar.

### Opmerkingen

Behalve het Teniferen (zoutbadnitreren), blijft de trend naar afnemen van zoutbadbehandelingen bestaan.

### Referenties

Durferrit (2006). Technische en commerciële informatie van de firma Durferrit.

HTM 56 (2001) 30-35: Ökobilanz nitrocarbonierverfahren

BK-OFT, 2003. Branchenkonzept Oberflächentechnik. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sektion III und der Wirtschaftskammer Österreich, Wien, im Juli 2003. In mei 2006 raadpleegbaar op [www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/](http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/)

<sup>55</sup> Volgorde gasnitrocarboneren afh. van wijze waarop elektriciteit wordt opgewekt.

## TECHNISCHE FICHE 34

### Warmterecuperatie bij thermische bewerkingen

#### Beschrijving maatregel

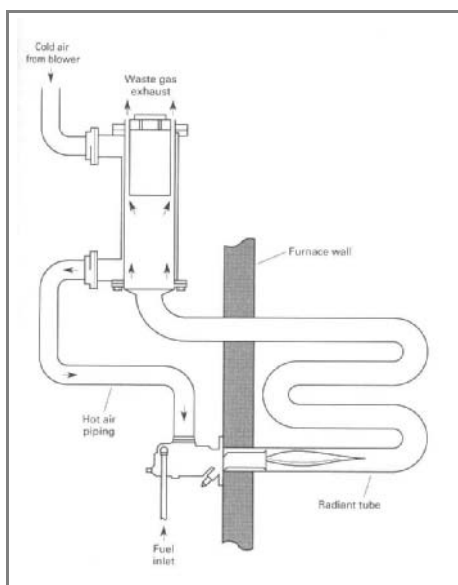
#### Proces/deelproces:

Thermische bewerkingen

#### Beschrijving:

Warmterecuperatie uit rookgassen is een methode om de restwarmte van de rookgassen te hergebruiken. Er zijn drie mogelijkheden:

- **productvoorverwarming:** de rookgassen worden over de koude intredende stukken geleid waardoor deze opwarmen;
- **recuperatiebranders:** in deze branders wordt de verbrandingslucht door de rookgassen voorverwarmd via een warmtewisselaar. Er zijn twee varianten namelijk de open branders en de straalbuizen. Bij de open branders wordt de verbrandingslucht apart voorverwarmd door de rookgassen en in de brander geleid, bij de straalbuizen worden de vlam en de rookgassen in een buis geleid welke in verbinding staat met een warmtewisselaar voor de intredende lucht (zie figuur);
- **regeneratieve systemen:** de oven wordt als een gesloten systeem opgevat waarbij de rookgassen en de verbrandingslucht afwisselend over keramische stenen worden geleid. Nadeel is dat door de grote thermische massa van deze keramische bedden het systeem alleen attractief is bij ovens die vrijwel continu gebruikt worden.



*Schematische werking van een stralingsbuis*

**Aard:**

Hergebruik van energie

**Toepasbaarheid**

Uiteraard zijn deze methoden alleen toepasbaar op met brandstof gestookte installaties.

De eerste methode is enkel toepasbaar in tunnelovens met continu doorvoer van producten.

De recuperatiebranders zijn het meest geschikt voor batchovens en vanaf meer dan 4 bedrijfsuren per dag. Het voordeel van de straalbuizen is dat de ovenruimte via straling opwarmt en geen rookgassen bevat in tegenstelling tot de klassieke branders.

De regeneratieve systemen zijn complexer van opbouw, hebben een zeer goede temperatuur-homogeniteit en een hoog rendement. De toepassing ervan is eerder conceptueel maar kan in de toekomst belangrijk worden.

**Milieu-aspecten**

Alle vermelde systemen leiden tot een aanzienlijke brandstofbesparing (tot 30%).

**Financiële aspecten**

Alle systemen voor warmterecuperatie brengen bijkomende investeringskosten met zich mee.

De productvoorverwarming leidt tot aanzienlijk langere ovens en dus hoge investeringskosten maar het besparingspotentiaal is groot. De luchtvoorverwarming leidt tot een duidelijke brandstofbesparing t.o.v. een koudeluchtbedrijf. De terugverdientijd is uiteraard afhankelijk van het aantal uren productie per jaar. De recuperatiebrander is het meest attractief als methode met een terugverdientijd kleiner dan 3 jaar.

Ter illustratie onderstaande case-study:

Beknorte beschrijving	Investering EUR	Invloed op werkingskost EUR/j
Installeren van warmteterugwinning door voorverwarming van verbrandingslucht, op 2 grotere ovens van ~5 m diameter. Besparing van 16000 GJ/jaar aan aardgas.	230 000	Payback 2,4 jaar (met energieprijzen op moment van de voorbereiding van de investering in 2000-2001).

**Opmerkingen**

—

**Referenties**

ASM Handbook vol 4 Heat Treating

MCOM Adviesbureau: Inventarisatie van kengetallen en besparingsmogelijkheden ovens

METLAB, 2002. Metlab's plant wide assessment. DOE/GO-102002-1619, Aug 2002. Beschikbaar in aug 2006 via <http://www1.eere.energy.gov/industry/bestpractices>

## TECHNISCHE FICHE 35

### Geavanceerde sturing bij thermische bewerkingen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

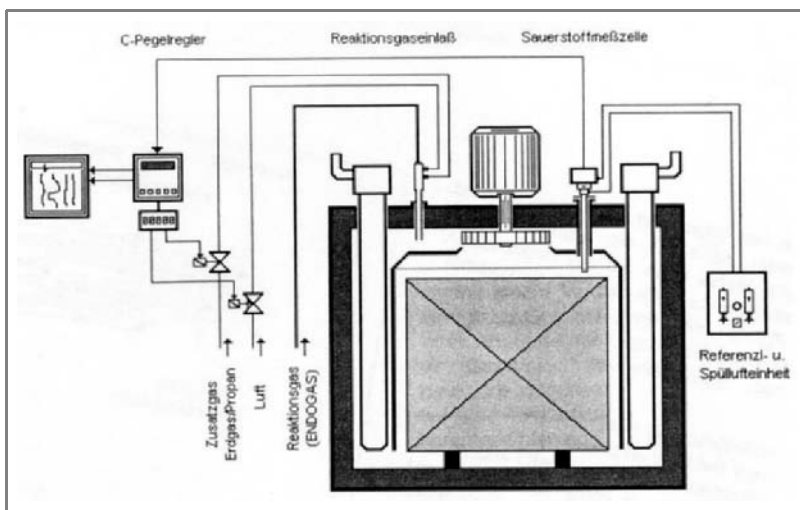
Thermische bewerkingen – specifiek thermische bewerkingen in gasatmosfeer.

##### *Beschrijving:*

Bij een klassieke sturing van de gasatmosfeer wordt de enkel de samenstelling gestuurd van het gas dat naar de oven wordt gevoed. Verder wordt uiteraard de verwarming continu gestuurd door één of meer thermokoppels. Andere parameters worden eenmalig (b.v. bij een proeflevering) of discontinu opgevolgd.

Daarnaast is het ook mogelijk om de gassenstelling in de oven zelf continu op te volgen door een meer geavanceerde meettechnieken:

- **Meting van de koolstofpotentiaal** tijdens het carboneren: naast de temperatuur is de ‘koolstofpotentiaal’ de belangrijkste parameter voor de controle en de regeling van het opkoolproces. De eenvoudigste methode om deze grootte te meten is het %C bepalen in een ijzerfolie. Deze methode is echter niet continu en traag, vandaar dat men volgende continue methoden heeft ontwikkeld:
  - De *IR-absorptiemeting* van de gassen CO en CO<sub>2</sub> uit de opkoolatmosfeer: de analysator bestaat uit twee meetcellen waardoor infrarood licht (bv van een laser) wordt gestuurd. De ene cel is verbonden met de gasatmosfeer, de andere cel met een referentiegas bestaande uit een geijkt gasmengsel. Uit de vergelijking van beide absorpties wordt de verhouding tussen beide gassen bepaald. De opkoling wordt voornamelijk bepaald door de reactie  $\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ . Een lage verhouding CO/CO<sub>2</sub> zal wijzen op een sterke opkoling, een hoge verhouding op een ontkoling.
  - De *zuurstofsonde*: deze meetcel bestaat uit een zirconium-elektrode welke bij een bepaalde temperatuur een specifieke elektrodepotentiaal aanneemt welke functie is de zuurstofpartieeldruk in de gasatmosfeer. De meting met deze cel is gebaseerd op de reactie  $\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ . De zuurstofcel is analoog aan de lambda-sonde gebruikt bij de sturing van verbrandingsmotoren.
- **Meting van de nitreerpotentiaal** tijdens het nitreren: zoals bij het carboneren is de nitreerpotentiaal of nitreerkegetal van belang voor de sturing van het nitreerproces. Voor de meting maakte men vroeger gebruik van de oplosbaarheid van ammoniak in water om de verhouding NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> te bepalen. Momenteel wordt gebruik gemaakt van een ‘aangepaste’ zuurstofsonde, welke *nitreersonde* wordt genoemd. Het verschil met de gewone zuurstofcel is dat de nitreersonde twee cellen bevat: één met katalysator welke het rest ammoniak volledig omzet volgens de reactie:  $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$  en één gewone zuurstofcel welke de aanwezigheid van restzuurstof in de atmosfeer door verontreiniging of lekken meet.
- **Simultane meting van de koolstof- en nitreerpotentiaal** i.g.v. een nitrocarboneerproces d.m.v. een gecombineerd systeem van IR-meting en nitreersonde.



*Kompleet meet- en regelsysteem met zuurstofsonde in kameroven voor gascarboneren van staal*

Zoals ook blijkt uit de figuur wordt bij gebruik van een geavanceerde sturing niet meer de gas-samenstelling van het gevoede gas gestuurd, maar worden de individuele componenten apart gevoed in hoeveelheden die gestuurd worden door de continue meting van de samenstelling van de atmosfeer in de oven.

Daarnaast openen deze geavanceerde sturingen ook mogelijkheden om niet langer de koolstof-potentiaal of stikstofpotentiaal constant te houden gedurende een zekere tijd, maar om in plaats daarvan de gassenstelling volgens bepaalde profielen te laten evolueren in de tijd.

#### **Aard:**

Preventie door aanpassing procesuitvoering

#### **Toepasbaarheid**

De IR-metmethode levert een continue meting. De meting gebeurt op een kleine deelstroom van het gas dat uit de oven wordt aangezogen en doorheen het analysetoestel gestuurd wordt. De methode is toepasbaar op elk oventype.

De zuurstofsonde levert daarentegen een directe meting in de ovenruimte. Bij kamerovens wordt de sonde meestal vertikaal in het dak van de oven geïnstalleerd; bij putovens wordt ze meestal horizontaal in het bovenste gedeelte van de oven ingebouwd.

#### **Milieu-aspecten**

Alle vermelde meetsystemen maken een regeling en sturing van de ovenatmosfeer mogelijk zodanig dat het proces gelijkmatig kan verlopen. Dergelijke regeling leidt tot een beperking van de emissie en het ovensgasverbruik.

In veel gevallen is het mogelijk om de bewerking een stuk sneller te laten verlopen dan zonder continue opvolging van de samenstelling van de ovenatmosfeer. Daardoor vermindert het ener-

gieverbruik en de rookgasemissies per batch of per behandeld stuk. Er zijn geen algemene cijfers voor deze energiebesparing. Deze varieert in de praktijk tussen 0% en enkele tientallen %. Andere bedrijven melden dan weer dat er een betere kwaliteit. Deze kan zich uiten in minder uitval, maar ook in een beter product b.v. een betere opbouw van de harde oppervlaktelaag.

### Financiële aspecten

Alle beschreven meetsystemen brengen aanzienlijke investeringskosten met zich mee. Een continue IR-analyser met aanzuigleiding en aansluiting op de processturing kost grootteorde 40 000 EUR; een continue zuurstofsonde kost ongeveer 10 000 EUR.

Er moet ook rekening gehouden worden met het onderhoud van de sonden omdat deze tijdens het gebruik in de oven kunnen vervuilen (roetvorming) en breken (keramisch materiaal). Bij een normale werking en regelmatig onderhoud is een levensduur van 5 tot 7 jaar mogelijk van de eigenlijke sonde of meetcel.

Om effectief te zijn moeten deze sondes ook ingebouwd worden in een regelkring, waarmee de samenstelling van de ovenatmosfeer effectief geregeld wordt; dit omvat m.a.w. ook investering een aantal leidingen en gestuurde kleppen.

Er zijn geen precieze cijfers over besparing beschikbaar. In commerciële literatuur of in case-studies van bedrijven wordt de investering gemotiveerd met korte doorlooptijden (en daardoor minder gas- en energieverbruik per stuk) of betere kwaliteit. De terugbetaaltijd is sterk afhankelijk van de grootte van de oven (hoe groter, hoe korter de terugbetaaltijd) en het aantal uren/jaar dat de oven in werking is.

Bij grootschalige en +/- continu gebruikte toepassingen is er een snelle payback en wordt een geavanceerde sturing bijna standaard voorzien op nieuwe installaties.

Ter illustratie onderstaande case-study:

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Invloed op werkingskost EUR/j
Installeren van een zuurstofsonde, CO/CO <sub>2</sub> IR-analyser en processturing gebaseerd op een simulatiemodel, op een grootschalige doorloopoven voor carburiseren.	Niet gekend	Daling van energieverbruik en gasverbruik per stuk met 15%. Investering gemotiveerd door payback.

### Opmerkingen

—

### Referenties

- Sauerstoffsonden-Anwendungen in Wärmebehandlungsanlagen, K.H. Weissohn, HTM 4/98.
- Pratique des traitements thermochimiques, D. Ghiglione, C. Leroux, Chr. Tournier (uitgave van ATTT).
- Der Sauerstoffpartialdruck – Hilfsgrösse zur Regelung von Wärmebehandlungs-atmosphären, K.H. Weissohn, Sonderdruck aus „Gaswärme International” Band 47 (1998), Heft 9.
- A concept for faster carburizing in continuous furnaces, Torsten Holm (AGA AB) Lars Arvidsson (Ovako Steel AB), Tommy Thors, (Volvo Car Components Corporation) (1997).

## TECHNISCHE FICHE 36

### Afgasbehandeling bij hardverchromen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Elektrolytisch aanbrengen van metalen: hardverchromen

##### *Beschrijving:*

Bij hardverchromen wordt een chroomlaag afgezet uit een zuur en chromaatrijk bad. Bij dit proces wordt onvermijdelijk een belangrijke hoeveelheid  $H_2$  en  $O_2$  gevormd<sup>56</sup>. Deze belletjes spatten aan het vloeistofoppervlak open en vormen hierbij zeer kleine druppeltjes (aërosolen). Deze druppeltjes drogen gemakkelijk in tot een Cr(VI) houdend stof. De aërosolen en het stof zijn gevaarlijk bij inademing aangezien ze dan kanker kunnen veroorzaken.

De aërosolvorming kan zeer sterk onderdrukt worden door toevoegen van additieven die de oppervlaktespanning verlagen. Deze techniek zou in de toekomst niet meer kunnen worden toegepast. Technisch geschikte additieven zijn immers producten op basis van PFOS doch het gebruik van deze producten wordt sterk beperkt in Europa terwijl alternatieve oppervlakreactieve stoffen onvoldoende stabiel zijn in dit bad (zie technische fiche 30).

De techniek bestaat er dus in om de gevormde aërosolen af te zuigen en dit afgas te behandelen. Verschillende technieken zijn beschikbaar:

- demister gevolgd door stoffilter (mouwenfilter, patronenfilter);
- performante demister als alleenstaande techniek;
- gaswasser (b.v. venturiwasser) gevolgd door performante demister of door demister + stoffilter.

##### *Aard:*

End-of-Pipe, lucht

#### Toepasbaarheid

Algemeen toepasbaar op alle afzuigingen van baden voor hardverchromen.

#### Milieu-aspecten

De verschillende technieken of combinaties van technieken zijn in staat om een concentratie van  $< 0,015 \text{ mg Cr(VI)/Nm}^3$  in het afgas te realiseren. Deze afgasconcentratie is haalbaar met de combinatie “demister + stoffilter” (bron: US-EPA; deze emissiegrenswaarde is blijkbaar het resultaat van een discussie tussen de Amerikaanse overheid en bedrijfsleven op basis van een BBT-redenering).

<sup>56</sup> Historische gezien is ook het mengen en koelen van de tank d.m.v. het doorborrelen van lucht een bron van aërosolen, doch deze techniek is verouderd. Mengen door rondpompen over een interne of externe warmtewisselaar heeft de voorkeur.

Bij gebruik van een demister en/of stoffilter kan het afgescheiden materiaal teruggevoerd worden naar het procesbad. De normale werking levert dus in principe geen afvalstoffen op. De afvalstoffen zijn in de praktijk enkel afkomstig van onderhoud b.v. vervanging filtermateriaal.

Bij toepassing van een gaswasser ontstaat een verdunde afvalwaterstroom die doorgaans ongeschikt is voor hergebruik en samen met de spoelwaters naar de afvalwaterzuivering wordt gestuurd.

### **Financiële aspecten**

Deze afgasreinigingstechniek is vrij duur. Afzuiging + demister + nageschakelde filter kost grootteorde 5000-8000 EUR per 1000 Nm<sup>3</sup>/h als investeringskost en 2500 EUR/j + 750 EUR/j per 1000 Nm<sup>3</sup>/h als werkingskosten (Infomil, 2006).

Voor een klein hardverchroombad (~1m<sup>2</sup> badoppervlakte) is grootteorde 5000 m<sup>3</sup>/h afzuiging nodig. Dit stemt overeen met een investering van grootteorde 30000 EUR.

Indien kan volstaan worden met enkel een demister, liggen de kosten een stuk lager. Zie technische fiche 25.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Infomil, Factsheets luchtmissie beperkende technieken. <http://www.infomil.nl>.



## TECHNISCHE FICHE 37

### Gebruik van cyanide-vrije alternatieven

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Galvano-behandeling

##### *Beschrijving:*

Cyanide werd tot de jaren 1980 ingezet als voornaamste complexvormer in procesbaden bij galvano-behandelingen (voor Zn, Cu, Cd, Ag en Au). Cyanide kan ook gebruikt worden in andere processen zoals ontvetten (sterk verouderde techniek – in de praktijk niet meer toegepast) en nikkelstripping. De meeste metalen vormen met cyanide een stabiel en zeer goed oplosbaar complex.

Tegenwoordig worden cyanides slechts in zeer beperkte mate toegepast. In plaats daarvan zijn een hele reeks andere complexvormers in gebruik genomen die zeer specifiek zijn voor een welbepaald metaal. Het gaat doorgaans om zouten van organische zuren (acetaat, tartraat, gluconaat) en om anorganische verbindingen (pyrofosfaat, ammonium).

Naast de milieuvoordelen (zie paragraaf milieu-aspecten), zijn CN-vrije alternatieven te verkiezen omwille van veiligheids- en gezondheidsredenen. Aan het gebruik van CN-vrije alternatieven zijn ook soms nadelen verbonden (zie paragraaf milieu-aspecten).

##### *Aard:*

Preventie door toepassing van andere grond- en hulpstoffen

#### Toepasbaarheid

Er zijn meerdere cyanide-vrije alternatieven, die veelal specifiek zijn voor een welbepaald metaal. Cyanide-vrije alternatieven bij galvano-behandelingen zijn reeds algemeen ingevoerd bij toepassingen waar dit makkelijk mogelijk is.

CN-vrije procesbaden voor het aanbrengen van zink(legeringen):

- alkalisch-cyanidevrij:
  - diverse combinaties van: Zn, NaOH of KOH, natriumacetaat of kaliumnatrium-tartraat als complexvormer, glansmiddelen;
  - vooral toepasbaar voor technische (niet-decoratieve) corrosie-resistente lagen (incl. Zn/Fe, Zn/Co en Zn/Ni legeringen);
  - betere metaal distributie dan bij CN-houdende elektrolyten;
  - betere voorbehandeling nodig in vergelijking met CN-houdende elektrolyten;
  - hoger energieverbruik (koelen, lagere stroomefficiëntie) in vergelijking met CN-houdende elektrolyten: K-elektrolyten betere stroomefficiëntie dan Na-elektrolyten;
- zwak zure elektrolyten:
  - diverse combinaties van: zinkchloride; zinksulfaat; KCl, NaCl; glansmiddelen; bij Zn/Ni legering ook gebruik van ammoniumchloride;
  - toepasbaar voor heldere decoratieve deklagen, b.v. bij meubellijsten, winkel-karretjes en -mandjes;

- indien er ook een gepaste nabehandeling toegepast wordt, dan is de corrosie-resistentie vergelijkbaar met alkalische elektrolyten;
- metaaldistributie is zwak tot aanvaardbaar, maar verbetert wel bij warmere elektrolyten;
- beperkt energieverbruik;
- sterk zure zinkbaden:
  - zinksulfaat en zwavelzuur;
  - wordt beperkt gebruikt b.v. bij continu verzinken van draad of buizen.

#### CN-vrije procesbaden voor het aanbrengen van koper(legeringen):

- zure elektrolyten:
  - combinatie van Cu / sulfaat / zwavelzuur;
  - gebruikelijke keuze voor het aanbrengen van koperdekkingen;
  - toepasbaar om polijsten, ... overbodig te maken voorafgaand aan decoratieve heldere nikkel- en koperdekkingen op meubellijsten, badkamerfittings, etc.;
  - belangrijke toepassingen bij gedrukte schakelingen (PCB: printed circuit boards);
- pyrofosfaat elektrolyten:
  - Cu / pyrofosfaat / ammonium / organisch zuur;
  - Dit type Cu-bad speelt geen belangrijke rol meer, beperkt toepasbaar: wordt enkel nog gebruikt voor speciale technische toepassingen:
    - bescherming op warmte-behandelde werkstukken;
    - als deklaag op draad om het verder draadtrekken te vergemakkelijken
    - bij dikke lagen die weinig of geen polijsting nodig hebben;
    - om waterstofbrosheid te vermijden;
    - als tussenlaag bij nikkel en zilver;
    - soms bij gedrukte schakelingen (printed circuit boards), alhoewel de tendens hier vooral gebruik van zure elektrolyten is.

#### CN-vrije procesbaden voor het aanbrengen van cadmium:

- toepasbaarheid gelijkaardig als voor CN-houdende baden: bescherming van werkstukken uit staal, en aluminium en tinlegeringen.
- fluoroboraat-gebaseerde elektrolyten: fluoroboraat ( $\text{Cd en NH}_4^+$ ) / boorzuur;
- sulfaat-gebaseerde elektrolyten: Cadmiumsulfaat / zwavelzuur;
- chloride-gebaseerde elektrolyten: Chloride ( $\text{Cd en NH}_4^+$ ) / EDTA.

#### CN-vrije procesbaden voor het aanbrengen van zilver:

- thiosulfaat-gebaseerde of andere CN-vrije elektrolyten kennen slechts een beperkt succes door de lagere stabiliteit van het bad, hoge kosten, en cosmetische verschillen.

#### CN-vrije procesbaden voor het aanbrengen van goud:

- sulfiet-gebaseerde elektrolyten in een licht alkalische omgeving.

Het aanbrengen van dekkingen uit koper of zink op staal kan gebeuren met fosfonaat als complexvormer. Dit kan enkel verwijderd worden door precipitatie met kalk, waardoor er meer afval ontstaat dan in het geval van gebruik van cyanide als complexvormer.

#### Er is geen CN-vrij alternatief voor:

- Zn- of Mg-gietstukken;
- aanbrengen van een dunne onderlaag op stalen en zinken gietstukken, waarop dan met een veelal cyanide-vrij bad de gewenste dekking wordt afgezet;
- bij sommige trommel galvano-behandelingen;
- messing- en bronsdekkingen;

- bij sommige militaire, luchtvaart, ... -toepassingen: veelal omdat in de lastenboeken een cyanidehoudend bad wordt opgelegd.

### Milieu-aspecten

De algemene voordelen bij het inzetten van CN-vrije alternatieven bij galvano-behandelingen zijn:

- geen cyanides in afvalwater of afvalstoffen;
- volledig elimineren van het risico dat accidenteel een cyanidehoudende vloeistof en een zuur bij elkaar komen met een toxische HCN-emissie tot gevolg;
- geen noodzaak tot afbraak van cyanide in afvalwaters met de hierbij horende milieuknelpunten nl. EOX-vorming, restchloor in het afvalwater, eventueel opslag van chloor.

Deze voordelen dienen opgewogen te worden t.o.v. de nadelen van het gebruik van cyanide-vrije alternatieven:

- kritischere voorbehandeling (cyanidehoudende elektrolyten zijn toleranter voor restvervuiling en bevochtigen zeer goed);
- deze baden kunnen ook probleemstoffen bevatten;
- afvalproductie kan gevoelig hoger zijn.

Voor andere aspecten zoals b.v. energieverbruik, zijn er grote verschillen naargelang de toepassing, b.v.:

- zure zinkelektrolyten hebben hogere stroomefficiëntie dan cyanide-houdende Zn-elektrolyten;
- CN-vrije koper(II)elektrolyten hebben dubbel zoveel stroom nodig als cyanide-houdende koper(I)elektrolyten.

### Financiële aspecten

De kosten voor het gebruik van CN-vrije alternatieven zijn voor de meeste toepassingen hoger. Deze kosten kunnen veelal gecompenseerd worden door lagere waterzuiveringskosten.

Een Duitse studie schat de typische kostenverhoging voor een zinkbad in op een verhoging met 6 EUR per 10000 Ah nl. van 4 EUR/ 10000 Ah met cyanidehoudende producten naar 10 EUR / 10000 Ah met cyanidevrije alternatieven.

Die verhoging staat tegenover een kostenbesparing van ~6,5 EUR/kg CN in de afvalwaterbehandeling (batchdeelstroombehandeling met javel) (BK-OFT, 2003).

### Opmerkingen

–

### Referenties

BREF Surface Treatment Metals

BK-OFT, 2003. Branchenkonzept Oberflächentechnik. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sektion III und der Wirtschaftskammer Österreich, Wien, im Juli 2003. In mei 2006 raadpleegbaar op [www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/](http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/)

## TECHNISCHE FICHE 38

### Beperken / vermijden van het gebruik van Cr(VI) bij de galvano-behandeling

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Galvano-behandeling (decoratief chromeren, hardchromeren)

##### *Beschrijving:*

CrO<sub>3</sub> is ingedeeld als zeer toxisch T+ ondermeer omwille van de classificering als carcinogeen bij inademing (gevaarszin R49). Zowel hardchromium als sierchromium worden klassiek neergeslaan uit elektrolyten gebaseerd op Cr(VI). De deklaag zelf is metallisch (Cr<sup>0</sup>), en niet Cr(VI)-houdend<sup>57</sup>.

Hardchromium verwijst naar chroomlagen voor technische toepassingen en is normaliter meer dan 2 µm dik (tot meerdere mm).

De dikte van een sierchromiumlaag is typisch 0,2 tot 0,5 µm, en wordt aangebracht op een nikkel-laag die zorgt voor corrosiebescherming en structuur (glans, mat, satijn).

Het is bij decoratief verchromen mogelijk om het gebruik van Cr(VI) te beperken of te vermijden door inzet van b.v. Cr(III) of andere technieken (b.v. “koud chromeren”).

Daarnaast zijn voor het verchromen volledig Cr-vrije alternatieven of technieken bekend. Dit zijn deklagen die het stuk vergelijkbare oppervlakte-eigenschappen meegeven als verchromen, maar die doorgaans zijn opgebouwd uit een bepaald metaallegering.

##### *Aard:*

Preventie door toepassing van andere grond- en hulpstoffen; en door technologie-verandering

#### Toepasbaarheid

“Koud chromeren” is een nieuwe techniek die ook ingezet wordt om de vrijstelling van Cr(VI) te beperken:

- het procesbad wordt op 18-19 °C gehouden i.p.v. 20-30 °C door koeling;
- bij deze temperatuur kan de concentratie aan Cr(VI) tot 50% verminderd worden in het procesbad;
- de kwaliteit van de galvano-behandeling blijft hetzelfde of is zelfs beter door een beter spreidingsvermogen; en daarnaast zijn er ook geen witte randen die achterblijven;
- er is wel een langere procestijd nodig om dezelfde kwaliteit te bekomen;
- deze techniek is enkel geschikt voor nieuwe bedrijven.

De techniek is nog onvoldoende gekend. Er is slechts één installatie gekend op praktijkschaal. De techniek wordt toegepast voor decoratief verchromen.

<sup>57</sup> Dit betekent dat de Europese richtlijnen die voor een reeks producten opleggen dat deze minder dan 0,1% Cr(VI) moeten bevatten, geen beperking inhoudt naar het gebruik van Cr(VI)-houdende baden.

Het gebruik van Cr(VI) kan worden vermeden door inzet van Cr(III) chromeren:

- bevat 20 g/l Cr(III) i.p.v. 200 g/l chroomzuur bij Cr(VI) chromeren;
- door een verminderde viscositeit van het procesbad is er minder Cr(III)-uitsleep;
- is choride- of sulfaat-gebaseerd, waarbij:
  - chloride-gebaseerde baden ook complexvormers bevatten;
  - sulfaat-gebaseerde baden werken bij 55 °C;
- enkel mogelijk voor decoratief chromeren. De Cr(III) sulfaat-gebaseerde baden zijn geschikt voor het decoratief chromeren na vernikkelen;
- als bezwaren voor het gebruik van Cr(III) chloride-gebaseerd wordt het volgende aangehaald:
  - de optredende kleurverschillen (een bruinetinte chroomlaag);
  - een verminderde corrosiewering;
  - moeilijker processturing en controle van de oplossing;
- Cr(III) sulfaat-gebaseerde baden hebben als voordeel t.o.v. Cr(III) chloride-gebaseerde baden dat:
  - er gebruik gemaakt wordt van speciale onoplosbare anodes die langer meegaan dan de anodes bij Cr(III) chloride-gebaseerde baden;
  - het procesbad minder agressief is en langer meegaat;
  - er minder kleurverschillen optreden;
  - het spreidingsvermogen zeer goed is, waardoor de algemene corrosieweerstand verhoogt, vooral op deze plaatsen die moeilijk bereikbaar zijn of waar roest eerst kan optreden;
  - geen oppervlaktekwaliteitsproblemen bij hoge stroom.
- toepasbaar bij bestaande als nieuwe bedrijven, hoewel belangrijke aanpassingen nodig zijn in procesvoering en controle;
- men dient na te gaan of de complexvormers van het Cr(III) systeem de afvalwaterbehandeling niet storen.

Cr-vrije alternatieven voor het decoratief verchromen:

- Sn/Co legering hoort tot de mogelijkheden. Hiervan is bekend dat:
  - ze een betere dieptewerking heeft (zodat complexere vormen kunnen behandeld worden dan met Cr(VI));
  - zorgt voor een goede kwaliteit van de bovenlaag;
  - de eindkleur iets donker kan zijn dan bij gebruik van Cr(VI);
  - het procesbad eerder onstabiel is, en zodoende is een regelmatige controle vereist (vnl. van de pH);
  - een passieveer-stap met lichte Cr(VI)-oplossing kan nodig zijn;
  - de bekleding van de procesbaden moet aangepast worden;
  - het bewezen is voor sommige interieurtoepassingen bij de automobiël-industrie.

Het gebruik van Cr(VI) bij hardverchromen kan vermeden worden door:

- het inzetten van Ni-SiC en andere composieten;
- stroomloze nikkelafzetting (chemisch vernikkelen);
- het inzetten van Ni-W baden bij toepassingen met galvanobehandeling met tampon;
- toepassen van thermisch spuiten van oxiden of carbiden al dan niet in een metaalmatrix als Co, Ni-Cr, etc.

## Cr-vrije alternatieven voor het decoratief en hardverchromen:

Voor een overzicht van de mogelijke Cr-vrije alternatieven wordt verwezen naar onderstaande tabel (BREF Surface Treatment Metals). De keuze van een alternatief wordt mede bepaald door

technische factoren als geometrie, aantal stuks, hardheid, slijtage, uitzicht, corrosiewering, bevochtigingskarakteristieken, voorbehandelingen, nabewerkingstraject, beschikbaarheid en prijs voor het bereiken van gewenste performantie.

Veel van deze alternatieven zijn niet beschikbaar op commerciële schaal of enkel in een beperkt aantal toepassingsgebieden (SIRRIS, 2006).

	Mogelijk Cr-vrij alternatief	Opmerkingen (veelal geformuleerd t.o.v. het gebruik van Cr(VI))
Elektrolytisch vernikkelen	Ni-W-B	Kan gebruikt worden in conventionele galvano-behandelings-installaties; werkt gelijkaardig als conventionele elektrolytische vernikkelbaden; kan wel veel duurder zijn dan het gebruik van Cr(VI)
	Ni-W-Si C	Kan hogere galvano-behandelingsnelheden halen; kan een betere stroomefficiëntie hebben aan de kathode; kan een beter spreidingsvermogen hebben en een betere resistentie tegen slijtage; maar kan wel duurder zijn dan het gebruik van Cr(VI). Kent reeds meer dan 40 jaar een aantal specifieke toepassingen o.a; in verbrandingsmotoren.
	Sn-Ni	Goede resistentie tegen corrosie in sterke zuren; breekt af bij gebruik > 320 °C; minder resistent tegen slijtage dan Cr(VI)
	Ni-Fe-Co	De verkoper claimt een dubbel zo goede resistentie tegen slijtage en een betere corrosieresistentie met een factor 2,6 zo hoog als bij Cr(VI); dezelfde kleur wordt bekomen als bij Cr(VI)
	Ni-W-Co	Bevat geen choride of sterke complexvormers; kan gebruikt worden in trommel- of rekgalvano-behandeling; goede corrosieresistentie, behalve in mariene milieus; kan dof worden; bevat ammoniak
Andere dan elektrolytisch vernikkelen	Sn-Co	Galvano-behandeling op een decoratieve nikkel(legerings) laag wordt als commerciële toepassing gerapporteerd:
	Co-P	Nano-kristallijne afzettingen zorgen voor een extreme hardheid; om deze nano-kristallijne afzettingen te produceren wordt een gepulseerde stroom gebruikt
Stroomloos vernikkelen	Ni-B	Weinig toegepast, tenzij hogere T en hardheid dan mogelijk is door Ni-P
	Ni-P-diamant, Ni-P SiC composiet	hardheid en slijtage weerstand sterk afhankelijk van de afzettingsvoorwaarden en eventuele harding door thermische behandeling.
	Ni-P	Breed gamma chemisch vernikkelingsprocessen. Hardheid kan verhoogd worden door thermische nabehandeling. Meestal minder sleetbestendig dan hardchrom. Laagdikte normaliter beperkt tot 50 µm
	Ni-P-polytetrafluorethyleen	Zachtere deklagen met zeer lage wrijvingscoëfficiënt

	Mogelijk Cr-vrij alternatief	Opmerkingen (veelal geformuleerd t.o.v. het gebruik van Cr(VI))
<b>Andere technieken</b>	HVOF (high velocity oxygen fuel); thermisch spuiten (hogesnelheidspuiten)	hardheid en slijtage weerstand afhankelijk van materiaalkeuze en procesvoering; gelijkaardig, en soms beter dan bij gebruik van Cr(VI); beperkt tot gebruik bij toepassingen met goede bereikbaarheid voor het geprojecteerde materiaal zoals assen. Vereist meestal nabewerking
	Plasmaspuiten	Variatie aan materialen; bijzonder geschikt voor aanbrengen van oxiden als aluminiumoxide, chroomoxide e.a. Op diverse substraten mogelijk. Vereist meestal nabewerking
	Vacuümdepositie: PVD (physical vapour deposition): TiN, CrN, TiAlN,...	Veel grotere hardheid, meestal worden dunnere lagen neergeslaan (3 µm) dan bij gebruik van Cr(VI); lagere corrosieresistentie door porositeit van de lagen.
	Vacuümdepositie: CVD (chemical vapour deposition)	Uitstekende dieptewerking (bepaald door omhullende gasstroom). Diverse oxiden en carbiden met uitstekende hechting. Proces van aanbrengen is meestal bij hoge temperatuur.
	PA-CVD (plasma assisted CVD)	Combinatie van CVD en plasma in de procesruimte. Typisch voor aanbrengen van DLC (diamond like carbon). Geschikt voor dunne lagen (typisch 1-2 µm); kan chroom vervangen om hoge hardheid en antikleef-eigenschappen
	Ionenimplantatie	Energierijke bundel waarmee vreemde atomen (Ar, B, N, metalen ) ingebracht worden in het atoomrooster van het substraat. Diepte is meestal beperkt tot honderden nm; beïnvloedt hardheid, sleetweerstand. Vooral voor zeer lokale behandeling
	Laser cladding	Insmelten van poeders b.v. een metaal-carbide) met een laser
	Carbonitreren	Thermische oppervlaktebehandeling bij middelhoge temperatuur (ca. 500°C). Vereist conceptwijziging en aangepaste staalsoorten. Vervangt chroom soms voor b.v. gasdempers.
	Hardanodiseren, plasmachemische lagen	Enkel op aluminium- en magnesiumlegeringen. Aanpassing van volledig onderdeel naar substraat met andere mech. eigenschappen, uitzettingscoëfficiënt,...

Het gebruik van Cr(VI) kan niet beperkt / vermeden worden bij:

- hardverchromen: er zijn, ondanks intensief R&D, geen Cr(VI)-vrije processen bekend.;
- sierverchromen met hoge eisen aan corrosieweerstand en “kleur” als autovelgen. Ontwikkelingen zijn aan gang om bruine verkleuring en scheurvorming na lange gebruikstijden te vermijden.

### Milieu-aspecten

“Koud chromeren” kent de volgende (milieu-)voordelen:

- beperktere vrijstelling van Cr(VI);
- verminderde evaporatie van het procesbad;
- lager watergebruik;
- verminderde behoefte aan afvalwaterzuivering en lagere slibproductie;
- beperktere blootstelling voor de werknemers.

De (milieu-)voordelen van Cr(VI)-vrije alternatieven zijn:

- geen chromaat Cr(VI) in afvalwater of afvalstoffen;
- de uitsleepverliezen worden beperkt bij Cr(III) chromeren, waardoor er minder waterzuivering nodig is, en de slibafvoer beperkt kan worden;
- de noodzaak om in aparte zuiveringsstap de reductie van Cr(VI) tot Cr(III) uit te voeren vervalt, samen met de erbij horende nadelen (risico op vrijstelling van SO<sub>2</sub> op de werkvloer indien sulfiet als reductans wordt gebruikt, ...);
- minder energieverbruik (driewaardig ion, en elektrolyt met hoger rendement).

Deze (milieu-)voordelen dienen opgewogen te worden tegen de (milieu-)nadelen:

- behoefte aan gasextractie om zure gassen te verwijderen;
- evaporatie kan nodig zijn;
- bij Cr(III) chloride-gebaseerd chromeren:
  - in theorie kan er dan ook AOX gevormd worden, aangezien chloor gevormd wordt aan de anode. In de praktijk wordt dit al sinds de jaren 1980 onder controle gehouden door het toevoegen van additieven;
  - gebruik van complexvormers kan voor problemen in de afvalwaterzuivering zorgen;
  - veel complexere chemie met uitsleep van minder bekende producten, minder processtabiliteit door beperkte tolerantie voor vervuiling.

Voor de alternatieve processen voor hardchrom wordt verwezen naar de procesbeschrijvingen en hun milieu-impact.

### **Financiële aspecten**

De financiële aspecten bij “koud chromeren” zijn niet gekend. Er is slechts 1 installatie met dergelijk proces bekend.

De kosten verbonden aan het inzetten van Cr(III) gebaseerde baden bij het chromeren zijn als volgt:

- afvoer en verwerking van oude Cr(VI)-baden;
- vervangen van binnenkleding van loden procesbaden door PVDF;
- vervangen van lood/antimoon anodes door koolstof;
- installatie van een ionenwisselaar om de metaalvervuiling onder controle te houden, waarbij het hars om de 3 jaar vervangen dient te worden;
- de basischemicaliën zijn veel duurder dan bij Cr(VI) chromeren.

Deze kosten kunnen hoger zijn dan de mogelijke besparingen. Er zijn besparingen door:

- een daling van het energiegebruik met 30%;
- een verhoogde productiviteit door betere laagdikteverdeling;
- een daling in de hoeveelheid geproduceerd en afgevoerd afval;
- beperktere kosten voor afvalwaterbehandeling (aangezien Cr(VI) niet gereduceerd moet worden);
- een daling in kosten van monitoring van de lucht en gezondheidsaspecten.

Er worden toepassingen gemeld waarbij het gebruik van Cr(III) chromeren kostefficiënter is dan Cr(VI) chromeren.

### **Opmerkingen**

–



### **Referenties**

BREF Surface Treatment Metals.

SIRRIS, 2006. Persoonlijke communicatie Marc De Bonte.

## TECHNISCHE FICHE 39

### Beperken / vermijden van het gebruik van Cr(VI) bij conversielagen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

chromateren, passiveren (bepaalde types)

##### *Beschrijving:*

Verskillende richtlijnen (zie ook 2.4.4), behandelen het beperken / vermijden van de aanwezigheid van Cr(VI) in deklagen toegepast voor corrosiewering. Het is de bedoeling om zo mens en milieu te behoeden voor verspreiding van zeswaardig chromaat, afkomstig van autowrakken (ELV-richtlijn) en afgedankte elektrische en elektronische apparaten (RoHS-richtlijn).

Alhoewel de richtlijn perfect toelaat dat de Cr(VI)-arme of -vrije deklagen aangebracht worden uit een Cr(VI)-houdende procesvloeistof, zorgde deze richtlijn wel voor een stroomversnelling in de ontwikkeling van Cr(VI)-vrije alternatieven voor passivatie en chromatie. Voor heel wat toepassingen vergt de omschakeling op een Cr(VI)-vrije deklaag hoe dan ook een omschakeling op een ander proces voor het aanbrengen van de conversielaag<sup>58</sup>.

Deze alternatieven zijn nog in volle ontwikkeling.

Deze alternatieven vallen ruwweg uiteen in twee groepen:

- alternatieven op basis van het veel minder toxische Cr(III);
- chroomvrije alternatieven.

##### *Aard:*

Preventie door toepassing van andere grond- en hulpstoffen en door technologie-verandering.

#### Toepasbaarheid

Wanneer een beperkte corrosiebestendigheid vereist wordt kan een zeswaardige chromatie vervangen worden door een driewaardige (fosfo-chromaat).

Onder impuls van ELV- en RoHS-richtlijnen worden zeswaardige chromaties op verzinkt materiaal, en op combinaties van verzinkt staal, staal en aluminium, vervangen door driewaardige chromaties soms voorzien van een bijkomende naverdichting op basis van een organisch bindmiddel en silica.

#### Milieu-aspecten

De technologie is op het moment van de redactie van de BREF en van voorliggende BBT-studie nog in volle ontwikkeling met vrij veel onbekenden.

<sup>58</sup> In tegenstelling met elektrolytisch aanbrengen van een metallisch Cr<sup>0</sup> deklaagje, waarbij dus een Cr(VI) vrije deklaag aangebracht wordt uit een Cr(VI)-houdend procesbad.

De Cr(III) houdende vervangers zijn veel rijker aan opgelost chroom (10x meer geconcentreerd), werken bij hogere temperatuur en bevatten in vele gevallen hogere concentraties F, Co en anorganische zowel als organische complexvormers.

De chroomvrije passieveermiddelen zijn eveneens in sterke ontwikkeling. In sommige nichemarkten is er wel reeds vervanging.

- SAM (self assembling molecules ) op aluminium autovelgen;
- Zirkonaat, titanaat (samen met polymeer) worden met goed gevolg op aluminium veel toegepast als voorbehandeling voor het lakken.
- Ceriaten worden beperkt toegepast om chromaten te vervangen. De processen werken goed op bepaalde legeringen, zowel met als zonder bijkomende organische deklaag. De procesvoering is vrij analoog aan deze met chromaten. De ervaring is beperkt, ceriaten zijn minder giftig.
- Processen gebaseerd op silanen (organosilaan polymeren) kunnen toegepast worden op goed gereinigd staal, verzinkt staal en aluminiumlegeringen. Het gaat om eenvoudige dompelprocessen in verdunde en vervuilingsgevoelige baden. De chemicaliën zijn kostelijk, doch het verbruik is heel gering. Het goed spoelen met gedemineraliseerd water van uitstekende kwaliteit voor en na de silaanbehandeling is essentieel.

Deze niche-toepassingen geven geen indicatie over toepasbaarheid in aangrenzende toepassingsgebieden. Een concreet voorbeeld: SAM is sinds 2003 ingeburgerd bij de voorbehandeling van aluminium velgen voorafgaand aan lakken; SAM is echter ongeschikt als voorbehandeling bij lakken van aluminium profielen (Chemetall, 2005).

Bij SAM- en silaantechnologie is het zuiver houden van de baden, en de kwaliteit van de spoelwaters voor de procesbaden erg kritisch. De procesbaden zijn bijzonder gevoelig voor vervuiling door tweewaardige en driewaardige kationen. Bruikbare praktijkgegevens over water- en energieverbruik, en gebruik van andere grondstoffen voor recycleren ontbreken nog.

### Financiële aspecten

De snelle, recente evoluties laten nog niet toe om een representatief beeld te geven van de financiële aspecten.

Soms zijn de aanpassingen beperkt en kan een bestaand bad op basis van Cr(VI) vervangen worden door een alternatief bad mits slechts een beperkte ingreep in de behandelingslijn (b.v. bijkomende badverwarming).

Bij veel chroomvrije alternatieven is echter een volledige nieuwe lijn nodig, waarbij het aantal baden, de spoelcascade, de kwaliteit van het spoelwater<sup>59</sup> (b.v. zeer zuiver deminwater ipv onthard water) enz. allemaal volledig vervangen moeten worden t.o.v. het oorspronkelijke proces. In dat geval lopen de kosten zeer hoog op.

De investeringskost voor een nieuwe lijn voor chroomvrije voorbehandeling voor lakken is vergelijkbaar met de investeringskost voor een lijn van het klassieke type, met een voorbehandeling met conversielagen op basis van een Cr(VI) houdend bad (MCS-coating, 2006).

De alternatieve procesbaden zijn steeds zeer duur. Daartegenover staat dat het verbruik ook laag is en dat er nauwelijks afvalwater ontstaat. De veel hogere aankoopkosten voor chemicaliën

<sup>59</sup> Ter illustratie: bij SAM schrijft men voor om de laatste spoelstap te sturen op < 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; het voedingswater naar deze spoelstap moet gestuurd worden op < 7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Een doorsnee deminwater in de sector oppervlaktebehandeling heeft een zoutgehalte dat 5 à 10 maal hoger ligt.

worden dus grotendeels gecompenseerd door de veel lagere kosten voor afvalwaterzuivering en slibafvoer. Bij SAM zou de globale werkingskost ruwweg gelijk blijven (Chemetall, 2002), doch het is onduidelijk hoe dit ligt voor de andere technieken en hoe deze kostenstructuur evolueert naarmate de techniek beter gekend is of bij andere nichetoeepassingen.

Tevens wordt in de praktijk voor deze alternatieven een uitgebreid testprogramma opgelegd. B.v. voor om chroomvrij systeem voor chromatatie te mogen gebruiken eist Qualicoat, het organisme dat voorbehandeling en lakken van aluminium stukken normeert, nog steeds een testprogramma (Qualicoat, 2006). Ook dit is een belangrijke meerkost t.o.v. het klassieke proces met Cr(VI).

### **Opmerkingen**

De snelle, recente evoluties laten nog niet toe de BBT aan te geven (cfr. BREF STM)

Sommige omschakelingen zouden logischerwijze deel moeten uitmaken van LTL. Een voorbeeld hiervan is het gebruik van SAM of silanen in plaats van fosfateren als natte voorbehandeling voor lakken.

### **Referenties**

BREF Surface Treatment Metals

MCS-coating, 2006. Persoonlijke communicatie. Zie ook <http://www.mcs-coating.be>.

Qualicoat, 2006. Approved, Canceled and approved alternative coating systems. Site beschikbaar in juli 2006: [www.qualicoat.net/uk/download/i-uk-download-index.html](http://www.qualicoat.net/uk/download/i-uk-download-index.html).

Chemetall, VOM studiedag 'Oppervlaktebehandeling van aluminium gietstukken' 2005.

Chemetall, technische en commerciële informatie over SAM. SINTEF Seminar, maart 2002.

## TECHNISCHE FICHE 40

### Beperken / vermijden van EDTA en NTA

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Verskillende (deel)processen: b.v. ontvetten, beitsen, etsen, galvano-behandeling

##### *Beschrijving:*

Complexvormers zoals EDTA en NTA binden metalen als complexen, en zorgen er zodoende voor dat metalen niet kunnen absorberen aan zwevende stoffen of sedimenten. Beiden zijn sterke complexvormers en hebben een lage biodegradeerbaarheid. Een overmaat kan b.v. door het lozen van het effluent na waterzuivering, in het aquatisch milieu gebracht worden, waardoor metalen afkomstig van b.v. metaalrijke sedimenten kunnen immobiliseren.

Complexvormers kunnen in veel (deel)processen ingezet worden. Op dit ogenblik worden EDTA en NTA slechts in zeer beperkte mate toegepast. In plaats daarvan worden een hele reeks andere complexvormers gebruikt die zeer specifiek zijn voor een welbepaald metaal. Het gaat doorgaans om zouten van organische zuren (b.v. citroenzuur, appelzuur, acetaat, tartraat, gluconaat) en om anorganische verbindingen (pyrofosfaat, ammonium).

##### *Aard:*

Preventie door toepassing van andere grond- en hulpstoffen

#### Toepasbaarheid

EDTA- of NTA- vrije alternatieven kunnen ingezet worden:

- bij het reinigen (ontvetten);
- bij het beitsen;
- in de galvano-behandeling;
- autokatalytische (stroomloze) nikkelbaden voor metalen en kunststoffen: met organische (carboxyl-)zuren;
- stroomloze koperbaden:
  - inzet van tartraten;
  - inzet van een andere techniek, nl. “direct plating”, waarbij een geleidende polymeerlaag (gebaseerd op polymeer-koolstof of palladiumafzetting) wordt aangebracht i.p.v. een koperlaag. Deze techniek kan ingezet worden bij de productie van gedrukte schakelingen (PCB: printed circuit boards).

Een belangrijke opmerking hierbij is evenwel dat bij sommige toepassingen bij de productie van gedrukte schakelingen het gebruik van EDTA noodzakelijk blijkt te zijn.

#### Milieu-aspecten

De algemene voordelen bij het beperken / vermijden van EDTA / NTA zijn:

- geen (minder) EDTA / NTA in afvalwater of afvalstoffen;

- geen (beperkte) noodzaak tot afbraak van EDTA / NTA in afvalwaters met de hierbij horende milieuknelpunten;
- beperken / vermijden van het in oplossing houden of het opnieuw in oplossing brengen van metalen in de afvalwaterzuiveringen of aquatische systemen;
- verminderen van het energieverbruik;
- verminderen van de hoeveelheid chemicaliën die nodig zijn.

### **Financiële aspecten**

De kosten voor het gebruik van EDTA / NTA-vrije alternatieven kunnen in sommige toepassingen hoger liggen. Deze kosten kunnen veelal gecompenseerd worden door lagere waterzuiveringskosten (vermijden van specifieke technieken om EDTA of NTA te verwijderen ofwel vermijden van dure behandelingstechnieken om zware metalen uit deze stabiele complexen te drijven en af te scheiden).

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

BREF Surface Treatment Metals

## TECHNISCHE FICHE 41

### Beperken / vermijden van PFOS-genererende stoffen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Verskillende deelprocessen: b.v. galvano-behandeling, anodiseren

##### *Beschrijving:*

Stoffen die gebaseerd zijn op PFOS (Perfluoro-octaansulfonaat), worden gebruikt als onderdrukker van aerosolvorming, vooral bij galvano-baden op basis van Cr(VI). Daarnaast wordt PFOS ook gebruikt in:

- alkalische cyanide-vrije procesbaden voor het aanbrengen van zink;
- procesbaden voor zinklegeringen;
- sterk zure procesbaden voor het aanbrengen van goud;
- het anodiseren.

Bij sommige processen is het mogelijk om alternatieven in te zetten (b.v. anodiseren), en zodoende PFOS volledig te vermijden. Bij galvano-baden o.b.v. Cr(VI) en het beitsen is dit echter niet mogelijk. Er bestaan wel technieken om PFOS te beperken.

##### *Aard:*

Preventie door toepassing van andere grond- en hulpstoffen

#### Toepasbaarheid

Zoals reeds vermeld in 2.4.4.7, is het gebruik van stoffen die PFOS (Perfluoro-octaansulfonaat) kunnen vormen nu gereguleerd in Richtlijn 2006/122/EC. PFOS is een persistente, bioaccumulerende en toxische stof. De nieuwe richtlijn houdt een voorstel voor aanpassing van Richtlijn 76/769/EEG in, waardoor het gebruik van stoffen die PFOS kunnen vormen beperkt wordt tot een strikt afgebakende lijst toepassingen, waaronder o.a. additief in galvano-baden voor niet-decoratieve harde verchroming op basis van Cr(VI) als onderdrukker van aerosolvorming en als bevochtigmiddel bij gecontroleerde galvanisatie<sup>60</sup>. Gebruik als onderdrukker van aerosolvorming bij anodiseerbaden in het algemeen of chromaathoudende anodiseebaden in het bijzonder, is niet weerhouden. De bepalingen van de richtlijn gaan in vanaf 27 juni 2008.

Er zijn alternatieven beschikbaar en in gebruik voor PFOS bij:

- het anodiseren.

Er zijn momenteel geen alternatieven bekend bij:

- galvano-baden op basis van Cr(VI);
- het beitsen;

<sup>60</sup> De gecontroleerde galvanisatie waarbij het gebruik van PFOS als bevochtigmiddel gebruikt kan worden zijn: alkalisch cyanide-vrij aanbrengen van zink, anodiseren met chroomzuur, hard- en sierverchromen, verkoperen, vernikkelen, vertinnen, composietlagen met PTFE deeltjes.

In beide gevallen is het knelpunt dat de alternatieven onvoldoende bestand zijn tegen oxidatie en bijgevolg vrij snel afgebroken worden in deze zure en sterk oxiderende omgevingen.

Het gebruik van PFOS-vormende stoffen kan beperkt worden door:

- De vorming van aërosolen op een andere manier te onderdrukken dan met PFOS-vormende stoffen:
  - drijvende isolatie op het procesbadoppervlak, op voorwaarde dat de behandeling van werstukken hierdoor niet wordt gehinderd (zie technische fiche 28); het effect blijkt in de praktijk beperkt;
  - het gebruik van deksels op baden en/of verbeterde ventilatie;
- De uitsleep van PFOS-houdende baden beperken en herwinnen. Specifiek voor Cr(VI)-houdende baden wordt bij kringloopsluiting niet alleen het Cr(VI) herwonnen, maar ook het additief op PFOS-basis. De mate waarin het additief herwonnen wordt hangt af van de toegepaste techniek voor kringloopsluiting. Dit gebeurt met een hoog rendement bij technieken zoals indamping (technische fiche 54), spaarspoelen (technische fiche 58), ... in de praktijk in combinatie met een techniek om ongewenste ionen te verwijderen en/of Cr(III) te regenereren tot Cr(VI) (technische fiche 22, technische fiche 21). Het rendement voor herwinning van PFOS is laag bij technieken waarbij het spoelwater geregenereerd wordt en waarbij het additief op PFOS-basis gescheiden wordt van de ionen zoals b.v. elektrolyse (technische fiche 63) of ionenwisseling (technische fiche 55).
- het werken in gesloten kring (vnl. bij galvano-baden op basis van Cr(VI), waardoor de vorming van Cr(VI)-aërosolen verder beperkt kan worden);
- controle van het toevoegen van PFOS-houdende additieven door het meten van de oppervlaktespanning.

Het gebruik van PFOS-vormende stoffen kan vermeden worden door:

- toepassing van alternatieve procesbaden, waarbij er geen aërosolen gevormd worden of waarbij de gevormde aërosolen veel minder schadelijk zijn (dan b.v. Cr(VI) houdende aërosolen).
- de vorming van aërosolen niet onderdrukken maar de aërosolen afzuigen en de afgassen nabehandelen met een geschikte techniek. Voor het meest relevante geval nl. Cr(VI)-houdende aërosolen, is dit uitgewerkt in technische fiche 36. Dus end-of-pipe in plaats van preventie.

### Milieu-aspecten

Bij het gebruik van PFOS-vormende additieven is er een afweging tussen:

- het vrijstellen van PFOS naar de omgeving enerzijds;
- een verhoogd energieverbruik bij gasextractie en behandeling in een demister of gaswasser anderzijds en door het wegvallen van het isolerend effect van de gevormde schuimlaag.

Bij baden waarbij toch PFOS-houdende additieven worden ingezet, is het effect van de maatregelen om het gebruik van PFOS-genererende stoffen te beperken:

- beperken van luchtmissies (gassen en/of aërosolen) bij:
  - galvano-baden o.b.v. Cr(VI) door het gebruik van drijvende isolatie; of deksels op baden en/of verbeterde isolatie;
- beperking van het energiegebruik bij:
  - het gebruik van drijvende isolatie of deksels;
- gezondheids- en veiligheidsproblemen kunnen sterk verminderd worden.



Deze (milieu-)voordelen dienen afgewogen te worden tegen de (milieu-)nadelen:

- een verhoogd energiegebruik bij:
  - de inzet van gasextractie of een andere behandeling om Cr(VI)-aërosolen en andere luchtpolluenten te verwijderen;
- het gebruik van PFOS (hoe beperkt ook) is nadelig voor het milieu en de gezondheid.

### **Financiële aspecten**

Het inzetten van luchtextractie gevolgd door afgasbehandeling zorgt voor een belangrijke kostenverhoging:

- investering in afzuiging (sterk afhankelijk van installatie tot installatie, zie technische fiche 2);
- investering in demister (~2300 EUR per 1000 Nm<sup>3</sup>/h) of nog hoger voor een gaswasser (5000 tot 20000 EUR per Nm<sup>3</sup>/h);
- werkingskosten afzuiging en demister (~2500 EUR + ~500 EUR per 1000 Nm<sup>3</sup>/h capaciteit en per jaar).

Andere technieken om PFOS te vermijden / beperken vergen slechts een beperkte investeringskost of resultaten in een lagere werkingskost, zoals b.v.:

- drijvende isolatie of deksels (lager energieverlies);
- meten van de oppervlaktespanning (lager chemicaliënverbruik);
- uitsleep beperken

De kosten en baten van technieken om uitsleep (van PFOS en andere badchemicaliën) te beperken, zijn sterk afhankelijk van de schaalgrootte en de bezettingsgraad van de lijn waarop de techniek wordt toegepast. Specifiek voor Cr(VI)-houdende galvano-baden zijn er ook op kleine schaal technisch en financieel haalbare technieken beschikbaar.

### **Opmerkingen**

Het komt niet vaak voor dat een procesgerichte techniek (nl. verhinderen dat emissies zich vormen) verworpen wordt en dat gekozen wordt voor een end-of-pipe techniek. In dit concrete geval, door de ongunstige milieu-eigenschappen van PFOS, wordt de ladder van Lansink toch omgekeerd.

### **Referenties**

BREF Surface Treatment Metals

## TECHNISCHE FICHE 42

### Badcontrole bij oplossende anode

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Elektrolytisch afzetten van metaaldeklagen

##### *Beschrijving:*

Bij gebruik van een oplossende anode komt het frequent voor dat het anoderendement en het kathoderendement niet gelijk zijn aan elkaar:

- Indien het kathoderendement hoger ligt, dan wordt er meer metaal op het stuk afgezet dan er door oplossen van de anode in het bad terecht komt. Dit kan in de praktijk gemakkelijk gecorrigeerd worden door toevoegen van verse chemicaliën aan het bad.
- Indien het kathoderendement lager ligt, dan wordt er dus meer metaal in oplossing gebracht dan er op het behandelde stuk wordt afgezet en loopt het metaalgehalte in het bad op. Dit kan uiteraard gecompenseerd worden doordat een deel van het bad afgelaten wordt, hetzij expliciet, hetzij onder de vorm van niet herwonnen uitsleep.

De maatregel bestaat erin om in het tweede geval (hoger anoderendement) andere technieken toe te passen waarbij men geen badvloeistof verloren laat gaan. Deze technieken zijn:

- Toevoegen van een inerte anode  
Daardoor gebeurt een deel van de elektrolyse zonder oplossen van metalen. De verhouding van de stroomhoeveelheid die via de inerte anode aangeleverd wordt t.o.v. de stroomhoeveelheid die via de oplossende anodes wordt aangeleverd, wordt regelmatig bijgesteld op basis van analyses van de badsamenstelling.
- Selectief neerslaan van het teveel aan opgelost metaal.  
Dit gebeurt in de praktijk in een aparte elektrolysecel. In die cel wordt het metaal neergeslagen; de tegenelektrode is een inerte elektrode.  
Desgewenst kan het neergeslagen metaal opnieuw in het bad worden ingezet, doch in de praktijk wordt het teruggeleverd aan de non-ferrosector.

##### *Aard:*

Preventie

#### Toepasbaarheid

In theorie toepasbaar op alle baden met oplossende anodes en met een hoger anoderendement dan kathoderendement.

In de praktijk is de eerste techniek nl. een inerte anode in het bad, slechts zeer beperkt toepasbaar. Een wisselende stroomdichtheid op de inerte elektrode geeft een wisselende laagkwaliteit op de delen van het stuk die zich dichtst bij deze elektrode bevinden. In de praktijk is deze techniek enkel inzetbaar bij zeer stabiele processen met stukken met eenvoudige geometriën en met slechts één of een heel beperkt gamma aan stuktypes en deklaagdiktes (SIRRIS, 2006; Bekaert, 1999).

De andere techniek, om selectief een deel van het metaal terug neer te slaan, is breder toepasbaar.

### **Milieu-aspecten**

Standtijdverhoging / mogelijkheid om uitsleepverliezen te beperken.

Hierdoor minder chemicaliënverbruik en een lagere vuilvracht die via spoelwaters naar de afvalwaterzuivering moet worden afgevoerd.

### **Financiële aspecten**

De investeringskost voor de maatregel is relatief laag.

Bij een doorsnee procesbad is de werkingskost zeer hoog, voornamelijk omdat het proces veel intenser moet worden opgevolgd.

Bij zeer stabiele processen met slechts één of een beperkt gamma aan te behandelen stukken en met eenvoudige en vaste geometriën is de maatregel winstgevend doordat bijkomende inspanningen voor procesopvolging beperkt blijven en bijgevolg de besparingen aan chemicaliën en afvalwaterzuiveringskosten opwegen tegenover gemaakte kosten (Bekaert, 1999).

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Bekaert, 1999. Persoonlijke communicatie.

SIRRIS, 2006. Marc De Bonte, persoonlijke communicatie.

## TECHNISCHE FICHE 43

### Kringloopprocessen bij stroomloos aanbrengen van metaaldeklagen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Stroomloos aanbrengen van metaaldeklagen

##### *Beschrijving:*

Stroomloos aanbrengen van metaaldeklagen is alleen mogelijk omdat er een krachtig reductans in het bad aanwezig is, nl. de reductor. Door het gebruik van het bad moeten metaal en reductor voortdurend bijgevuld worden; anderzijds neemt de concentratie van het omgezette reductor voortdurend toe. Zo neemt bij een stroomloos nikkelbad concreet de concentratie van orthofosfiet ( $\text{HPO}_3^{2-}$ ) voortdurend toe.

Vanaf een bepaalde concentratie aan omgezet reductor moet het bad verworpen worden. Dit gebeurt na 3 tot 15 “turnovers”, met andere woorden nadat 3 tot 15 keer de hoeveelheid nikkel opnieuw werd toegevoegd die origineel in het bad aanwezig was.

Indien het afgezette metaal als een metaalzout wordt toegevoegd, neemt ook de concentratie van het anion in dit metaalzout voortdurend toe. Concreet bij een stroomloos nikkelbad neemt de sulfaatconcentratie toe. Ook dit kan een reden zijn om het bad na een aantal turnovers te verwerpen. De zelfde redenering is van toepassing op het tegenion van de reductor.

Concreet voor stroomloos nikkel gaat het b.v. om sulfaat (tegenion van nikkel) en natrium (tegenion van hypofosfiet). Een veel hogere standtijd bereiken, vergt dus dat ook deze tegenionen voortdurend verwijderd worden. Dit gebeurt in de praktijk:

- ofwel door ook deze tegenionen continu te verwijderen;
- ofwel door een ingrijpende wijziging in de badsamenstelling, waarbij nikkel en reductor in één enkel gecombineerd metaalzout toegevoegd worden, zonder de ongewenste ballast van de tegenionen.

De technische fiche concentreert zich op de voornaamste toepassing van stroomloos afzetten van metaaldeklagen nl. stroomloos vernikkelen, waarbij het bad dus voortdurend aanrijkt met sulfaat en orthofosfiet.

Door selectieve verwijderingstechnieken waarbij in principe enkel deze beide stoffen afgescheiden worden, kan de standtijd van het bad een grootteorde verlengd worden.

Beschikbare technieken zijn:

- Elektrodialyse:  
Hierbij worden alle anionen selectief verwijderd: in de eerste plaats het orthofosfiet, maar anderzijds ook andere anionen b.v. sulfaat die in het bad aanwezig zijn. Het nikkel blijft in het bad aanwezig. Het orthofosfiet komt terecht in een afzonderlijke afvalwaterstroom, die een passende behandeling moet krijgen.  
Een gedetailleerde beschrijving wordt gegeven in technische fiche 19.
- Neerslaan met calciumhydroxide.  
Hierbij wordt het orthofosfiet neergeslagen als slecht oplosbare calciumverbinding. De pH wordt voldoende laag ingesteld zodat het nikkel niet noemenswaardig wordt verwijderd.

Het gevormde slib wordt afgescheiden in een filterpers. Het filtraat kan opnieuw ingezet worden.

Indien goed afgeregeld wordt ~2/3 van het orthofosfiet als filterkoek verwijderd, tegenover slechts 10% van de hyposfosfiet-reductor en 3% van het nikkel.

Opnieuw blijkt dat bijsturing van de badsamenstelling in de praktijk noodzakelijk is, met name om de neerslag van grote hoeveelheden sulfaat te vermijden; in plaats van nikkel-sulfaat wordt een ander nikkelzout zoals het acetaat toegepast (Atotech, Enthone).

In de praktijk is het onvoldoende om alleen maar te investeren in een eenheid voor elektrolyse of voor precipitatie met calcium. Deze kringloopprocessen grijpen zeer sterk in in de chemie van het stroomloos nikkelbad. Deze moet dan ook specifiek bijgestuurd worden, anders dan voor het invoeren van deze maatregel. In de praktijk worden kringloopprocessen dan ook altijd door of minstens in nauwe samenwerking met de chemicaliënleverancier gekozen, opgestart en onderhouden.

#### **Aard:**

Preventie door hergebruik

#### **Toepasbaarheid**

De beschreven technieken kunnen toegepast worden indien hypofosfiet als reductor wordt ingezet. Ze kunnen niet toegepast worden op cementatieprocessen (waarbij het metaalsubstraat zelf het reductans is).

De invoering van deze maatregel kan vergen dat op een gewijzigde badvloeistof moet worden omgeschakeld. Dit is niet altijd mogelijk. De exploitant is hierbij in de praktijk volledig afhankelijk van de toeleverancier van de badchemicaliën.

#### **Milieu-aspecten**

Door toepassing van een kringloopproces stijgt de standtijd met een factor 10 tot 100. De hoeveelheid metaalslib daalt gelijkwaardig.

#### **Financiële aspecten**

Geval per geval te bekijken. Hoe groter de installatie en hoe intensiever het stroomloos nikkelbad gebruikt wordt, hoe sneller deze maatregel wordt terugbetaald. Naast de winst door lager chemicaliënverbruik en lagere behandelingskosten voor de verworpen baden, is er soms ook een kostenverlaging door betere kwaliteit.

De investering in een elektrolyse-eenheid is ca. 30000 EUR. De investering in een kringloopproces met een mengtank en filterpers is een stuk lager.

Bij deze zichtbare investeringen moet ook de minder zichtbare kost bijgeteld worden van de omschakeling op een ander type badsamenstelling (opleiding operatoren, testen intern en voor kritische klanten enzovoort).

#### **Opmerkingen**

—

## Referenties

Atotech. Technische en commerciële informatie over EDEN-systeem van Atotech. [www.ato-tech.com](http://www.ato-tech.com).

Enthone. Technische en commerciële informatie over ENfinity 12 chemicaliën in combinatie met elektrolyse. [www.enthone.de](http://www.enthone.de)

Stapleton, 1993. Enfinity electroless nickel operations. Technische beschrijving van wijzigingen van badsamenstelling en regeneratie door precipitatie om tot zeer hoge standtijd te komen. Zie [http://www.stapletontech.com/pdf\\_files/Enfinity.pdf](http://www.stapletontech.com/pdf_files/Enfinity.pdf) (beschikbaar in mei 2006).

CJS, 1998 Regenerative Electroless Nickel Plating Process at C.J. Saporito. PF-online. In mei 2006 beschikbaar via [www.p2pays.org/ref/06/05094.htm](http://www.p2pays.org/ref/06/05094.htm).

## TECHNISCHE FICHE 44

### Batchbehandeling van verworpen anodisatievloeistof

#### Beschrijving maatregel

#### Proces/deelproces:

Anodiseren

#### Beschrijving:

Anodiseren gebeurt meestal in een zwavelzuurbad; door het gebruik loopt de aluminiumconcentratie op; deze moet beperkt blijven tot grootteorde 10 g/l; om die reden moet het bad regelmatig verversd worden.

Indien geen zuurretardatie toegepast wordt, bevat deze stroom 200-250 g/l zwavelzuur en 12-15 g/l aluminium. Indien zuurretardatie toegepast wordt, bevat deze stroom 120-150 g/l zwavelzuur en 10 à 20 g/l aluminium

Deze stroom is laag in pH, zeer rijk aan sulfaat en rijk aan aluminium; ze bevat verder ook kleine concentraties andere metalen (legeringselementen van het aluminium).

Voorafgaand aan lozing kan deze stroom in principe behandeld worden door:

- **Behandeling met kalkmelk**

Zie technische fiche 74. De pH wordt neutraal, het Al wordt neergeslagen als hydroxydeslib en het sulfaat als gips. Door de hoge ionensterkte in dit zeer geconcentreerde afvalwater is de klassieke grenswaarde van 2000 mg/l sulfaat niet haalbaar; typische waarden zijn 3000-6000 mg/l sulfaat. De resulterende slurry wordt rechtstreeks naar de filterpers geleid. Door de behandeling op het concentraat wordt een veel beter rendement gehaald voor de sulfaatprecipitatie (meer kg sulfaat afgescheiden per kg kalk) en wordt een drogere filterkoek bekomen (COIL, 2005; BREF).

- **Biologische sulfaatverwijdering**

Bij dit proces wordt sulfaat in één of twee stappen omgezet tot elementaire zwavel. Het is gebaseerd op het feit dat bacteriën in anaëroob milieu sulfaat omzetten tot sulfide, en dat sterk gespecialiseerde bacteriën sulfide daarna kunnen omzetten tot zwavel. De gevormde zwavel wordt samen met biomassa afgescheiden en gestort. De techniek is slechts commercieel beschikbaar voor capaciteiten die overeenkomen met ~5 maal hoger dan wat vrijkomt bij zelfs de grootste anodiseerbedrijven in Vlaanderen. Het zuiveringsproces is erg delicaat en moet zorgvuldig gestuurd worden (Pacques, 2004). Bij onjuiste sturing wordt een grote hoeveelheid sulfides geloosd, met nadelige effecten op waterkwaliteit en geurhinder.

- **Neerslag met calciumaluminaat tot ettringiet**

Deze techniek is in staat om lagere sulfaatconcentraties te realiseren. Ze levert echter ca. dubbel zoveel slib op als neerslag met calciumsulfaat en is omwille van de zeer hoge chemicaliënkosten financieel niet haalbaar. technische fiche 74 gaat dieper in op de vergelijking van dit proces t.o.v. behandeling met kalkmelk.

- **Inzetten voor de productie van aluminiumsulfaat**

Deze techniek bestaat erin om de stroom afkomstig van het anodiseerbad (rijk aan sulfaat en relatief arm aan aluminium) te mengen met de stroom afkomstig van het beitsbad (zeer rijk aan aluminium). In ideale omstandigheden levert het beitsbad voldoende aluminium om het sulfaat vergaand tot volledig te neutraliseren. Uit dit mengsel kan dan door kristallisatie

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  in kristalvorm afgescheiden worden. Deze techniek is echter in de praktijk niet haalbaar om volgende redenen:

- Zeer moeilijk om de lijn zo te sturen dat de afvalstromen van beitsbad en anodisatiebad in de juiste verhoudingen vrijkomen.
- Niet haalbaar om het aluminiumsulfaat in voor commercialisatie aanvaardbare zuiverheid af te scheiden.
- De schaalgrootte voor een commerciële installatie die wel is uitgerust om schommelingen op te vangen en te compenseren enerzijds en om onzuiverheden te verwijderen en constant een door de markt gewenste kwaliteit te leveren is groter dan de geraamde hoeveelheid van alle concentraten van anodisatie en aluminiumbeitsen in de hele Benelux (KEMIRA, 2004); externe verwerking naar analogie met de HCl-beitsbaden in de sector thermisch verzinken lijkt dus een utopie.
- De voornaamste toepassing van aluminiumsulfaat is neerslagvorming (floculant, neerslag van fosfor in RWZI). In sommige gevallen wordt het afgewerkt beitsbad hiervoor rechtstreeks ingezet (in 2006 niet in Vlaanderen, maar wel in Duitsland). Omvorming van afvalbeitsbad naar aluminiumsulfaatkristallen is dan een nutteloze extra bewerking.

Samenvattend: de klassieke behandeling met kalkmelk is de enige beschikbare techniek.

#### **Aard:**

End-of-pipe, water.

#### **Toepasbaarheid**

Toepasbaar op verworpen badvloeistof van anodisatiebad:

- hetzij de hoeveelheid badvloeistof die continu of regelmatig uit het anodisatiebad wordt afgelaten om zo het Al-gehalte in het anodisatiebad onder controle te houden;
- hetzij dezelfde stroom, na behandeling met zuurretardatie, om een deel van het zwavelzuur te herwinnen.

Omwille van het lage sulfaatgehalte in het spoelwater heeft het weinig zin om deze techniek op het spoelwater toe te passen. Voor spoelwater is het uiteraard mogelijk om kalkmelk te gebruiken maar de rol van kalkmelk is dan beperkt tot die van pH-regelaar en heeft niet tot doel om het sulfaat in het spoelwater te binden.

#### **Milieu-aspecten**

Water: de sulfaatvracht van het bedrijf wordt substantieel verlaagd.

Soms is er een netto daling van de zoutvracht, soms niet. Dit hangt vooral af van de hoeveelheid NaOH of natrium-aluminaat in het afvalwater:

- indien er in alle afvalwaters samen netto meer zwavelzuur en aluminiumsulfaat aanwezig is, dan is het hoe dan ook nodig om een extra hoeveelheid base in te zetten in de waterzuivering; dit kan dan kalkmelk zijn
- indien er netto een overmaat aan NaOH en natriumaluminaat is, dan is het nodig om in de waterzuivering een extra hoeveelheid zuur in te zetten. Indien in die situatie beslist wordt om ook nog eens kalkmelk in te zetten, moet er een gelijkwaardige hoeveelheid zuur extra ingezet worden. Doorgaans is dat HCl. Het globale resultaat is dan dat er wel sulfaat verwijderd wordt uit het afvalwater, maar dat het vervangen wordt door een gelijkwaardige hoeveelheid chloride.



Er is dus enkel een netto daling van de zoutvracht indien tegelijkertijd met deze maatregel ook de standtijd van het beitsbad verhoogd wordt (zie en de uitsleep uit het beitsbad geminimaliseerd of herwonnen wordt (zie 4.13.1 en 4.13.2).

Afval: er ontstaat 5 à 10 keer meer afvalslib.

In vergelijking met neutralisatie met NaOH (vers of afkomstig van uitsleep of spui van het beitsbad) is het slib ongeschikt voor recyclage (BREF, COIL 2005):

- zonder toevoeging van kalkmelk bestaat het slib grotendeels uit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en is hergebruik als grondstof voor aluminium denkbaar
- met sulfaatprecipitatie moet het slib (dat grotendeels bestaat uit een mengsel van gips, kalk en aluminiumhydroxide) in de praktijk gestort worden. Afhankelijk van de onzuiverheden en bij een voldoende aanbod is ook hergebruik in cement te overwegen (aluminiumhydroxide en gips zijn immers ingrediënten van cement).

### **Financiële aspecten**

Sterk kostenverhogend; grootteorde 50-100 EUR/m<sup>3</sup> behandelde badvloeistof afkomstig van het anodiseerbad.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

COIL. Persoonlijke communicatie van Bart Van Duffel, 2005.

BREF Metals Surface Treatment.

Pacques, 2004. Persoonlijke communicatie van de Heer Schouterden. Zie verder ook [www.pacques.nl](http://www.pacques.nl).

Kemira, 2004. Persoonlijke communicatie.

## TECHNISCHE FICHE 45

### Koude-opslag in bodem bij badkoeling

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Anodiseren  
Elektrolytisch aanbrengen van metaaldeklagen

##### *Beschrijving:*

Bij sommige oppervlaktebehandelingsbaden is koeling noodzakelijk. Indien de temperatuur van het bad mag oplopen tot > 25 à 30 °C, dan volstaat in de praktijk een koelcircuit met koeltoren of een luchtkoeling. Indien het bad op lagere temperaturen moet gehouden worden (b.v. anodisatie 17-20 °C), dan is een koeltoren geen oplossing.

De klassieke technieken nl. doorstroomkoeling met grondwater<sup>61</sup> en mechanische koeling komen onder druk wegens te hoog verbruik aan water respectievelijk te hoge kosten.

Koude-opslag in de bodem is een mogelijke techniek.

Koude-opslag is een vereenvoudigde uitvoeringsvorm van koude-warmte opslag. Grondwater (met een temperatuur van 10 à 12°C) wordt opgepompt, koelt het bad af, warmt hierbij op tot 15 à 20°C en wordt grotendeels terug in de bodem geïnjecteerd (een deel kan worden ingezet als proceswater). In de winter wordt grondwater opgepompt, deels gebruikt voor koelen, en vervolgens met luchtkoeling tot 5 à 10°C afgekoeld en terug in de bodem geïnjecteerd. Over een jaar uitgemiddeld wordt evenveel warmte als koude in de bodem gebracht. Daartoe worden in de winterperiode de opgepompte debieten en de temperatuur van het geïnjecteerd water zo geregeld, dat de jaargemiddelde temperatuur van het geïnjecteerde water dezelfde is als die van het opgepompte water. Netto is er dus geen opwarming van de grondwaterlaag.

Om een klassieke doorstroomkoeling met grondwater naar koude-opslag om te bouwen zijn dus volgende investeringen nodig:

- een injectieput (gelegen op 100 à 200 m van de winningsput)
- een luchtkoeler, die in de winter het geïnjecteerde water afkoelt tot <10°C
- maatregelen om contaminatie van het geïnjecteerde water met badvloeistof uit te sluiten; deze worden hieronder in detail besproken.

De techniek is dus een variante van Koude-Warmte-Opslag (KWO), maar is een stuk eenvoudiger. De winningsput en injectieput hebben bij koude-opslag immers altijd dezelfde functie, terwijl bij KWO de functie van de putten 2 maal per jaar omgewisseld wordt.

Om het risico van contaminatie van het grondwater door lekken in de warmtewisselaar te beheersen is minimaal volgende beveiliging nodig:

- grondwater op hogere druk dan af te koelen toepassing;
- continue monitoring van pH en geleidbaarheid, met automatische stopzetting van injectieput, op het moment dat een afwijkende pH of geleidbaarheid wordt gedetecteerd.

<sup>61</sup> Doorstroomkoeling met oppervlaktewater is geen oplossing omdat de oppervlaktewatertemperatuur in de zomer oploopt tot 25°C en meer.

**Aard:**

Preventie door technologieverandering

**Toepasbaarheid**

De maatregel is alleen toepasbaar waar het grondwater aanwezig is in een voldoende doorlatende laag en op een aanvaardbare diepte, in de praktijk doorgaans 50 tot max. 150 m. In Vlaanderen is deze randvoorwaarde altijd vervuld in de Kempen; in de rest van Vlaanderen moet een evaluatie gebeuren rekening houdend met de lokale hydrogeologie. Zandige bodems zijn zeer geschikt. Rotsige aquifers, waarin het watertransport kan verlopen via preferentiële barsten, zijn ongeschikt.

Alle toepassingen waarbij tegelijkertijd:

- een procesbad op  $< 25^{\circ}\text{C}$  moet worden gehouden (en waarbij een koelwaterkringloop met koeltoren of koelen van het bad zelf door indamping tekort schieten)
- koeling met grondwater dat daarna hergebruikt wordt als spoelwater niet zinvol is omdat de koeling doorgaans meer vers grondwater vereist dan (na eventuele waterbesparende maatregelen) kan opgenomen worden door het proces als b.v. spoelwater.

Specifiek toepasbaar op klassieke anodiseerbaden maar niet toepasbaar op speciale anodiseerbaden b.v. hardanodiseren.

Niet zinvol voor kleine toepassingen. Toepassing zinvol vanaf ca.  $250 \text{ kW}_{\text{th}}$  aan koelbehoefte. Bij lagere koelbehoefte is de instap-investeringskost in geboorde putten, leidingen enz. volledig buiten proportie.

**Milieu-aspecten**

De milieuwinst hangt af van de uitgangssituatie:

- Indien wordt uitgegaan van koeling met doorstroomkoeling met grondwater, wordt vermeden dat de overmaat aan water (die niet kan ingezet worden als spoelwater) verloren gaat. In plaats daarvan wordt deze zonder vervuiling teruggevoerd naar dezelfde watervoerende laag.  
De besparing t.o.v. de oorspronkelijk opgepompte hoeveelheid water hangt af van de waterbehoefte van de productielijn; het opgepompte debiet kan met grootteorde de helft vermindert worden. De besparing is van de orde van  $10\,000\text{--}100\,000 \text{ m}^3/\text{jaar}$ .
- Ten opzichte van een koelmachine (chiller) wordt 50-80% elektrische energie bespaard. De besparing is van de orde van  $25\text{--}200 \text{ MWh}/\text{jaar}$ .
- Milieunadelen van klassieke koelmachine (b.v. koelmedium dat bestaat uit HFK's of HCFK's), vallen weg.

De luchtkoeler is in de praktijk een relevante geluidsbron. Deze is ruwweg vergelijkbaar met de geluidshinder bij een mechanische koeling (indien – zoals gebruikelijk – gewerkt wordt met mechanische koeling met luchtgekoelde condensators).

**Financiële aspecten**

De kost is voor een belangrijk deel afhankelijk van de lokale situatie:

- hydrogeologisch
  - hydraulische geleidbaarheid van grondwaterlaag

- thermische geleidbaarheid van het watervoerend pakket
- diepte tot waar de winnings- en injectieput moeten aangelegd worden
- enz.
- bestaande installaties in het betrokken bedrijf:
  - is er al een grondwaterwinningsput met voldoende capaciteit aanwezig
  - gebeurt de koeling met doorstroomkoeling dan wel met mechanische koeling
- de temperatuur waarop de toepassing moet gekoeld worden of specifiek de delta-T tussen grondwater en te koelen toepassing; het af te voeren warmtevermogen.

De baten zijn een lagere heffing op grondwaterwinning en lozen van koelwater resp. een veel lager elektriciteitsverbruik (zowel energieverbruik als piekvermogen nemen af).

De kost voor een volledige installatie voor een installatie van ca. 500-1000 kW<sub>th</sub> bedraagt ca. 110 000 EUR; de meerkost t.o.v. een klassieke koelmachine is ca. 55 000 EUR. Indien de bestaande grondwaterwinning en een deel van het bestaand leidingwerk en warmtewisselaar kunnen herwonnen worden is kost van de hele installatie 10-25% lager.

De financiële besparing t.o.v. een koelmachine is sterk afhankelijk van het aantal draaiuren. Uitgaande van 125 000 kW<sub>ele</sub> besparing per jaar t.o.v. een koelmachine is de besparing van de orde van 8 000 EUR/jaar. Uitgaande van een netto besparing van 60 000 m<sup>3</sup>/jaar (deel van opgepompt water dat niet ingezet kan worden als proceswater), is de besparing aan heffingen van de orde van 6 000 EUR/jaar.

De terugbetaaltijd is interessant indien men vertrekt van een bestaande grondwaterwinning en de investering in koudeopslag afzet t.o.v. andere maatregelen om het netto grondwaterverbruik te beperken (zoals een koelmachine).

De terugbetaaltijd lijkt steeds zeer lang bij een omschakeling van een bestaande mechanische koelmachine naar een koeling met koudeopslag in de bodem.

### Opmerkingen

Deze techniek wordt vermeld op LTL Ecologiepremie (1313) en slaat op koude/warmte opslag maar omvat wellicht in de praktijk ook koudeopslag.

### Referenties

SenterNovem, 2006. Overzicht energiebesparende maatregelen Oppervlaktebehandelende industrie. In aug 2006 beschikbaar via:

[www.senternovem.nl/mmfiles/Opties%20energiebesparing%20OBI\\_tcm24-112133.pdf](http://www.senternovem.nl/mmfiles/Opties%20energiebesparing%20OBI_tcm24-112133.pdf)

Alver, 1996. Terugdringing grondwatergebruik door koude-opslag in bodem bij anodiseerbedrijf. Demonstratieproject BSELI 382120/2013.

Koude-warmteopslag in watervoerende lagen voor klimaatregeling in gebouwen en industriële proceskoeling. B.Geysen, H.Hoes, VITO. Beschikbaar in okt 2006 via:

[http://www.emis.vito.be/EMIS/Media/energietechnologie\\_kwo\\_volledig\\_document.pdf](http://www.emis.vito.be/EMIS/Media/energietechnologie_kwo_volledig_document.pdf)

## TECHNISCHE FICHE 46

### Warmtepomp bij badkoeling

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Anodiseren  
Elektrolytisch aanbrengen van metaaldeklagen

##### *Beschrijving:*

#### **Mechanische warmtepomp**

Vanuit het standpunt van het te koelen bad werkt een warmtepomp op precies dezelfde manier als een klassieke koelmachine.

De koelkring is dus dezelfde: warmte wordt onttrokken aan het te koelen procesbad door verdamping van een bepaalde organische vloeistof, deze damp wordt vervolgens samengeperst met een compressor, en bij hoge druk en dus ook een hogere temperatuur, wordt de vloeistof terug gecondenseerd en wordt de warmte terug afgestaan.

Het voornaamste verschil is dat de afgevoerde warmte niet verloren gaat naar de omgevingslucht (zoals bij een klassieke koelmachine), maar wel nuttig gebruikt wordt om een bepaalde warmtevraag in te vullen.

Om praktische redenen moet die warmtevraag zich op een relatief lage temperatuur situeren, doorgaans minder dan 25 à 40°C boven de temperatuur van het af te koelen bad. Hoe hoger immers de temperatuur waarop de warmtepomp de warmte terug afstaat, hoe hoger het elektrisch energieverbruik. Bij een te hoge temperatuur weegt het bijkomend elektrisch energieverbruik niet meer op tegen de besparing op thermische energie (stoom, aardgas, warm water, ...) voor de opwarming van het procesbad.

#### **Absorptie warmtepomp**

Een absorptie warmtepomp verschilt als volgt van een mechanische warmtepomp:

- De koude dampen van het koelmedium op lage temperatuur worden geadsorbeerd in een adsorbens (een waterige of organische vloeistof); dit adsorbens wordt met een pomp op hogere druk gebracht en daarna wordt door een externe warmtebron het koelmedium terug in dampvorm gebracht. Daarna verlopen afgifte van warmte op hogere temperatuur en terugvoer van het koelmedium precies zoals bij een klassieke warmtepomp.
- De drijvende kracht is dus niet elektriciteit, maar wel een warmtebron op (in de praktijk) ca. 100 °C.
- De combinaties van koelmedia en adsorbens die in de praktijk gebruikt worden zijn vrij corrosief. Het gaat om water (koelmedium) en lithiumbromide (adsorbens) of ammoniak (koelmedium) en water (adsorbens). De machine is dus een stuk duurder en onderhoudsgevoeliger dan een mechanische warmtepomp en om die reden in de praktijk alleen bij grotere vermogens (enkele 100 kW) beschikbaar.

Absorptiewarmtepompen vinden vooral een toepassing op plaatsen waar er een relatief laagwaardige warmte goedkoop beschikbaar is. Een absorptiewarmtepomp inzetten om warmte van een af te koelen bad over te hevelen naar een bad dat op een relatief lage temperatuur opge-

warmd moet worden, wordt in de praktijk zelden of gedaan: doorgaans is het goedkoper en efficiënter om die bron van goedkope en laagwaardige warmte rechtstreeks te gebruiken om die baden op lage temperatuur op te warmen. Dit is echter geen algemene regel.

### **Aard:**

Preventie door technologieverandering

### **Toepasbaarheid**

Alle toepassingen waarbij tegelijkertijd:

- een procesbad op  $< 25^{\circ}\text{C}$  moet worden gehouden (en waarbij dus een koelwaterkringloop met koeltoren of koelen van het bad zelf door indamping tekort schieten)
- minstens ongeveer hetzelfde thermisch vermogen als wordt onttrokken aan het te koelen bad benodigd is voor andere toepassingen b.v. ruimteverwarming, verwarming van andere procesbaden.

Een concrete toepassing is koeling van een anodisatiebad tot  $17\text{-}20^{\circ}\text{C}$  met een warmtepomp, waarbij de warmte opnieuw wordt ingezet voor opwarmen van b.v. ontvettings- of kleurbaden tot  $30$  à  $40^{\circ}\text{C}$ .

### **Milieu-aspecten**

De milieuwinst hangt af van de wijze waarop het procesbad werd gekoeld voor de invoering van de maatregel. Het ligt voor de hand om als referentie een klassieke koelmachine te nemen, waarbij de warmte aan de omgevingslucht wordt afgestaan.

De milieuwinst bestaat vooral uit een lager verbruik aan klassieke thermische energie (warm water, stoom, aardgas, ...) voor de opwarming van het procesbad. Per  $\text{kWh}_{\text{el}}$  die door de warmtepomp wordt opgenomen, wordt de opwerking van  $3\text{-}6 \text{ kWh}_{\text{th}}$  aan klassieke thermische energie vermeden.

Indien alle warmte nuttig kan hergebruikt worden voor opwarmen van baden, ruimteverwarming enz., dan valt ook een geluidsbron weg. De condensor van een klassieke koelmachine is immers meestal uitgevoerd als een luchtkoeler met een ventilator die buiten het gebouw opgesteld wordt.

### **Financiële aspecten**

De baten hangen sterk af van:

- de kost van de warmte die anders zou gebruikt worden
- de mate waarin het temperatuursverschil tussen af te koelen bad en op te warmen bad afwijkt van het temperatuursverschil tussen het af te koelen bad en de gemiddelde temperatuur van de buitenlucht. Hoe hoger immers de temperatuur waarop de warmte wordt vrijgegeven, hoe hoger het elektriciteitsverbruik van de warmtepomp.

Indien wordt uitgegaan van een mechanische warmtepomp met een prestatie van ca.  $4 \text{ kWh}_{\text{th}}$  afgevoerd uit de te koelen toepassing per  $\text{kW}_{\text{el}}$  verbruikt, en indien wordt verondersteld dat de temperatuur van de op te warmen toepassing zodanig is dat dit geen aanleiding geeft tot extra stroomverbruik in vergelijking met een gewone koelmachine, en indien verondersteld wordt dat het bad anders zou opgewarmd worden met centraal opgewekte stoom of heet water met een

thermisch rendement van ca. 70%, dan is de besparing ongeveer 0,02 EUR / kWh<sub>elc</sub> ingezet voor koeling. Dit komt neer op enkele 1000 EUR/jaar. Voor een concreet voorbeeld van enkele 100 kW<sub>th</sub> (wat overeenkomt met een warmtepomp incl. aansluiting en piping van ca. 25000 EUR) en ca. 125 000 kWh<sub>elc</sub> verbruik, dan is de besparing beperkt tot 2500 EUR/jaar.

De kost voor het ombouwen van een bestaande koelmachine naar een werking als warmtepomp is relatief beperkt en omvat piping, temperatuursregeling en een warmtewisselaar waarin koelmedium en op te warmen bad met elkaar in contact gebracht worden. Dit komt neer op een investering van 1 000-10 000 EUR afhankelijk van het thermisch vermogen, te overbruggen afstanden enz.

Ombouw van een bestaande machine kan in de praktijk dus een interessante terugbetaaltijd hebben.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

BLfU, 2002. Effiziente Energiebenutzung in der Galvanikindustrie. Bayrische Landesamt für Umweltschutz. ISBN 3-936385-06-8. Augsburg, 2002.

Algemene informatie over warmtepompen op [www.energiotech.info](http://www.energiotech.info), [www.energiesparen.be](http://www.energiesparen.be), <http://www.heatpumpcentre.org/>.

## TECHNISCHE FICHE 47

### Gescheiden ontzinken

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Thermisch verzinken

##### *Beschrijving:*

Het ontzinken, m.a.w. het verwijderen:

- van oude zinklagen van stukken die opnieuw verzinkt worden;
- van de zinklaag op te herwerken afgekeurde stukken;
- van de zinklagen op hulpstukken en aanbindmateriaal;

gebeurt niet in het beitsbad, maar in een afzonderlijk ontzinkingsbad.

Dit ontzinkingsbad is ook op basis van HCl.

##### *Aard:*

Preventie door aanpassing procesuitvoering

#### Toepasbaarheid

Algemeen toepasbaar voor nieuwe installaties.

Bij bestaande installaties afhankelijk van de beschikbare ruimte.

#### Milieu-aspecten

Gescheiden ontzinken is geen op zichzelf staande maatregel. Het is een maatregel die genomen wordt om het zinkgehalte en/of de Zn/Fe verhouding in het eigenlijke beitsbad voldoende laag te houden, zodat intern of extern hergebruik van dit beitsbad mogelijk wordt.

Indien zorgvuldig toegepast, kan het zinkgehalte in een afgewerkt beitsbad verlaagd worden tot 5 tot 10 g/l.<sup>62</sup>

In het ontzinkingsbad kunnen bij goed beheer Zn-concentraties tot 200 g/l en meer bereikt worden. In deze vorm is het geschikt om extern te laten verwerken. Het ontzinkingsbad kan ook intern hergebruikt worden voor de productie van fluxzoutoplossing.

#### Financiële aspecten

Vergt investering in een bijkomend beitsbad, eventueel met verwarming, afzuiging en eventuele afgasbehandeling. De grootteorde van de investering is 100 000 EUR.

---

<sup>62</sup> Er is altijd wel enige insleep van Zn b.v. omdat het niet haalbaar is om alle hulpstukken rigoureuus te ontzinken vóór elk hergebruik, door stof dat via de rolbrug e.d. verplaatst wordt enz.



In de meeste gevallen is deze investering te verantwoorden door de veel lagere verwerkingskosten. De verwerkingskosten voor zinkarm afgewerkt zuur enerzijds en ijzerarm maar zinkrijk afgewerkt zuur anderzijds zijn immers veel lager dan die voor mengzuur. De meeste firma's die verworpen beitsbaden verwerken, hanteren een formule voor de verwerkingskost op volgende basis: hoe hoger het ijzergehalte en hoe hoger het chloridegehalte, hoe lager de verwerkingskost; hoe hoger het zinkgehalte, hoe hoger de verwerkingskost.

### **Opmerkingen**

Voor sommige herwinningstechnieken is het gescheiden ontzinken een overbodige stap. De noodzaak van deze maatregel moet geval per geval bekeken worden, rekening houdend met de specificaties van de toepassing waarin het afgewerkte beitsbad wordt ingezet. Bij het huidige aanbod aan verwerkers in Vlaanderen is gescheiden ontzinken quasi noodzakelijk.

### **Referenties**

Breed toegepaste maatregel.

## TECHNISCHE FICHE 48

### Productie van fluxzoutoplossing uit afgewerkt ontzinkingsbad

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Thermisch verzinken

##### *Beschrijving:*

Bij het ontzinken in een gescheiden ontzinkingsbad ontstaat een oplossing die:

- grotendeels bestaat uit zinkchloride;
- waarin nog vrij zuur (HCl) aanwezig is;
- waarin verder ook wat ijzer is opgelost (Fe(II) en Fe(III)), sporen van fluxzout en andere onzuiverheden.

Dit bad kan als volgt omgezet worden tot een oplossing van fluxzout (mengsel van ammoniumchloride en zinkchloride):

- neutraliseren tot pH 3,5 tot 5 met ammoniumhydroxide;
- het Fe(II) oxideren tot Fe(III) (zie technische fiche 51, ontijzeren fluxbad);
- afscheiden van het gevormde ijzerhydroxideslib.

Het is gebruikelijk om de laatste stap, ontijzeren, of eventueel zelfs de hele bewerking, in hetzelfde circuit uit te voeren als datgene waarin het fluxbad continu of discontinu ontijzerd wordt.

##### *Aard:*

Hergebruik

#### Toepasbaarheid

In principe toepasbaar in alle verzinkerijen.

De maatregel kan intern worden toegepast. In de praktijk blijken veel verzinkerijen echter deze bewerking uit te besteden aan de leverancier van het fluxzout.

#### Milieu-aspecten

Indien er voor invoering van deze maatregel het ontzinkingsbad (intern of extern) werd geneutraliseerd met storten van het gevormde slib:

- sterk verlagen van de hoeveelheid gestort slib;
- vermijden van de lozing van chloriderijk filtraat;
- nuttige toepassing van alle relevante componenten (zink, water en chloride) in het ontzinkingsbad;
- minder aankoop van fluxzouten.

Indien integendeel het ontzinkingsbad voor de invoering van deze maatregel extern werd gevaloriseerd zijn de milieuvordelen eerder beperkt.

**Financiële aspecten**

De BREF Ferrous Metals Processing beschrijft een case-study bij een Deense verzinkkerij die 20 000 ton/jaar verzinkt, waarbij de terugbetaaltijd voor een geïntegreerd systeem van herwinning van het ontzinkingsbad en ontijzeren van het fluxbad op minder dan 1 jaar wordt ingeschat.

Het is quasi onmogelijk om de financiële impact van overschakelen van externe herwinning van het ontzinkingsbad naar interne omzetting van het ontzinkingsbad tot fluxzout in te schatten. De reden is dat de contracten voor aankoop van fluxzout en verwerking van het ontzinkingsbad – formeel of informeel – aan elkaar gekoppeld zijn.

**Opmerkingen**

–

**Referenties**

Floridienne Chimie S.A. Marktleider voor levering van fluxzouten en recyclage. [www.floridienne.be](http://www.floridienne.be) (website beschikbaar voorjaar 2006).

BREF Ferrous Metals Processing.

## TECHNISCHE FICHE 49

## Hergebruik van het beitsbad bij thermisch verzinken als grondstof

**Beschrijving maatregel***Proces/deelproces:*

Thermisch verzinken

*Beschrijving:*

Er is op papier een hele reeks technieken beschikbaar om een afgewerkt beitsbad intern of extern te herwinnen.

Een aantal technieken zijn in principe toegankelijk voor de individuele verzinker. Deze worden hieronder kort beschreven. In de praktijk past geen enkele verzinkerij één van deze technieken toe omwille van de kost, de hoge complexiteit en vanuit milieuoogpunt ongewenste neveneffecten.

- **Solventextractie.** Hierbij worden de metalen selectief verwijderd met een organische fosfaat-ester (TBP, tri-n-butylfosfaat). Omwille van de aquatische toxiciteit van deze verbinding wordt deze techniek afgeraden.
- **Precipitatie van ijzer als een silicaat**, bij lage pH, vanuit een organo-siliciumverbinding. Lijkt weinig bruikbaar bij thermisch verzinken omdat er 0.5-1% organo-silicaat aan het beitsbad moet toegevoegd worden; daardoor komt er organisch materiaal in de flux en dus ook in de fluxrook wat een negatieve impact heeft op de werking van de stoffilter en de herbruikbaarheid van het afgescheiden stof.
- **Uitzouten van het ijzer als ijzersulfaat**, door toevoegen van zwavelzuur. Onbruikbaar omdat dan door uitsleep vanuit het beitsbad de flux aanrijkt met sulfaten, wat zowel vanuit oogpunt van kwaliteit als vanuit oogpunt van milieu onaantvaardbaar is.

Weer andere technieken laten alleen een herwinning van het vrij zuur toe (diffusiedialyse, indamping, zuurretardatie). Deze technieken hebben weinig zin, omdat het doorgaans veel goedkoper is om een extra beitsbad te plaatsen, zodat ook in beitsbaden met hoog ijzergehalte kan gebeitst worden en een uitgewerkt beitsbad dus relatief weinig vrij zuur bevat.

Een aantal andere zijn omwille van de schaalgrootte en/of de complexiteit van de herwinningstechniek enkel haalbaar voor zeer grote hoeveelheden afvalzuur. Deze zijn niet toegankelijk voor de individuele verzinker en worden enkel kort opgesomd:

- **pyrohydrolyse:** scheiden van beitsmiddel in ijzeroxide enerzijds en vrij HCl anderzijds met een thermisch procédé (klassieke techniek; beperkt tot grote volumes nl. > 7,5 m<sup>3</sup>/d afvalzuur. Dit is veel meer dan de hoeveelheid zuur die zelfs bij de allergrootste discontinue verzinkerijen vrijkomt).
- **ontzinken van beitsvloeistof door ionwisseling**, gevolgd door opwerken van de HCl en FeCl<sub>x</sub> tot **commerciële vlokingsmiddelen** nl. FeCl<sub>3</sub> (techniek toegepast door KEMWATER in Nederland. KEMWATER schat dat de kritische schaalgrootte grofweg overeenkomt met de totale hoeveelheid afvalzuur van alle thermische verzinkerijen van heel Vlaanderen samen).

Weer andere technieken zijn wel theoretisch toepasbaar, maar worden in de praktijk niet toegepast omwille van de zeer hoge kosten en/of het nog niet voldoende op punt staan van de techniek.

- **diepkoeling gevolgd door kristallisatie** (afgescheiden ijzerchloridekristallen nauwelijks bruikbaar door te hoog zinkgehalte, in praktijk niet toegepast).
- **membraanelektrolyse** laat toe om het zuur te scheiden in een HCl-oplossing enerzijds en metallisch ijzer + zink anderzijds (experimentele techniek, geen toepassingen op praktijkschaal gekend voor afvalzuur van thermische verzinkerij)

Tenslotte kan de individuele verzinker ook opteren voor een contract met een externe verwerker die de componenten inzet als grondstof. Juridisch is in dat geval sprake van externe verwerking van een gevaarlijke afvalstof. Milieutechnisch gaat het om een nuttige toepassing.

Deze laatste optie wordt door de meeste bedrijven uit de sector geprefereerd. In Vlaanderen zijn er twee grote spelers nl. KEMWATER (die het zuur herwint in Rozenburg, Nederland) en TESSENDERLO CHEMIE (die het zuur herwint in Loos, bij Rijsel, Frankrijk). Beide zetten het zuur om tot ijzerchloride. Een projectvoorstel van Indaver om in Vlaanderen een fabriek op te starten om het zuur te herwinnen door pyrohydrolyse is nooit uitgevoerd omwille van de te hoge financiële risico's (Galvapower, 2006; Bekaert 2000).

#### **Aard:**

Hergebruik

#### **Toepasbaarheid**

Interne herwinning is zoals hierboven beschreven niet toepasbaar.

Externe herwinning is afhankelijk van technische eisen (samenstelling, minimale hoeveelheden, ...). Daarnaast is de beschikbaarheid van externe verwerking ook beperkt door afstand tot de verwerker en door de complexe administratieve verplichtingen van gewestgrensoverschrijdend transport.

De meeste thermische verzinkerijen bieden het afvalzuur aan voor externe herwinning.

#### **Milieu-aspecten**

In vergelijking met de klassieke techniek, namelijk neutraliseren gevolgd door afscheiden en storten van het ijzerhydroxideslib lozen de waterfase, zijn de milieuvoordelen de volgende:

- vermijden dat zinkrijk ijzerhydroxideslib als afvalstof gestort wordt;
- vermijden dat een zeer zoutrijk afvalwater geloosd wordt;
- nuttig hergebruik van HCl én van opgelost ijzer in het afgewerkte beitsbad.

#### **Financiële aspecten**

In de praktijk is het extern (of intern) herwinnen van afvalzuur goedkoper dan de klassieke oplossing van neutraliseren gevolgd door storten van het gevormde slib.

De kostprijs van zowel verwerking door neutralisatie en storten enerzijds en van herwinnen anderzijds is sterk afhankelijk van de concentratie en zuiverheid van het afvalzuur. Typische kostprijzen zijn 100-150 EUR/ton afvalzuur voor neutralisatie met kalkmelk en storten van de filterkoek; 0-20 EUR/ton voor externe herwinning van een geconcentreerd, ijzerrijk en zeer zinkarm afvalzuur, en 20-75 EUR/ton voor een afvalzuur van mindere kwaliteit (hetzij te ver-

dund, hetzij te veel zink of andere zware metalen, hetzij enkel onregelmatig of in beperkte hoeveelheden beschikbaar).

### **Opmerkingen**

De zware administratieve procedure die gepaard gaat met het grensoverschrijdend transport van het afvalzuur om het te kunnen herwerken, betekent een bijkomende kost. Tevens het is afsluiten van een lange termijn samenwerking tussen verzinkerij en verwerker in de praktijk onmogelijk.

### **Referenties**

Kemwater plant in Rozenburg, NL. Persoonlijke communicatie.

Tessengerlo Chemie – Produits Chimiques de Loos. [www.pcloos.fr](http://www.pcloos.fr) (website beschikbaar voorjaar 2006).

Galvpower, 2006. Persoonlijke communicatie van Richard Verhees, milieucoördinator.

Bekaert, 2000. Persoonlijke communicatie van Wim Van Vooren.

## TECHNISCHE FICHE 50

### Beperken van HCl-concentratie in het beitsbad

#### Beschrijving maatregel

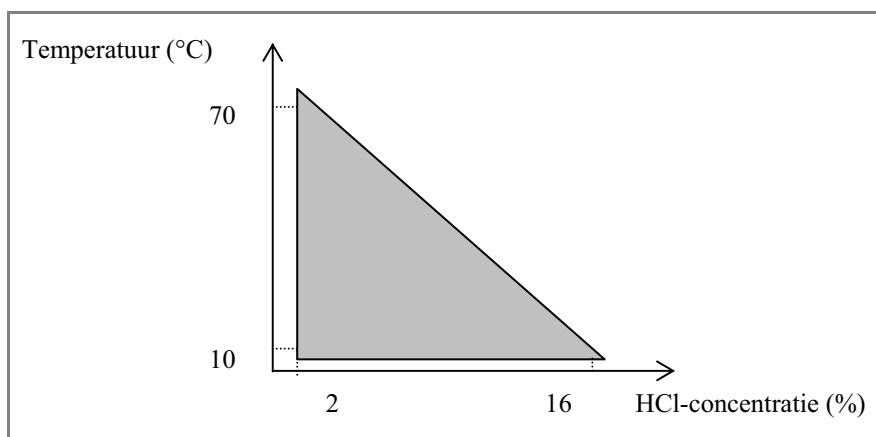
#### *Proces/deelproces:*

Thermisch verzinken

#### *Beschrijving:*

Door de HCl-concentratie voldoende laag te houden, blijft de HCl-concentratie in de afgezogen lucht laag en wordt aan de klassieke emissiegrenswaarde van 20 mg/Nm<sup>3</sup> voldaan zonder gebruik van een gaswasser.

De in te stellen HCl-concentratie is functie van de temperatuur van het beitsbad. Hoe hoger de beits temperatuur, hoe lager de concentratie (zie onderstaande figuur).



#### *Aard:*

Preventie door aanpassing procesuitvoering

#### **Toepasbaarheid**

Klassieke techniek (VDI, 1988).

Wordt vrij algemeen toegepast in Vlaanderen.

Kan bij discontinu verzinken op ieder beitsbad ingezet worden. Wordt echter weinig of niet toegepast bij continue beitsbaden b.v. bij draadverzinken waar omwille van de korte verblijftijden warme en geconcentreerde beitsbaden met omkasting en gaswasser de regel zijn.

### **Milieu-aspecten**

In de praktijk is bij dergelijke baden geen afzuiging nodig. De HCl-concentratie in lucht in evenwicht met het beitsbad is lager dan de TLV- en MAC-waarde en is eveneens niet van die aard dat gebouwen of constructies versneld aangetast worden. Er wordt dan ook meestal geen afzuiging voorzien.

Het effect op zuurverbruik en bruikbaarheid van het afvalzuur is afhankelijk van de wijze waarop de maatregel wordt ingevoegd:

- Bij lage concentratie aan totaal HCl wordt slechts een fractie van de HCl nuttig gebruikt en ontstaat een weinig interessant bijproduct
- Bij hoge concentratie aan totaal HCl, maar eveneens bij hoog ijzergehalte, en dus een lage concentratie aan vrij HCl, wordt daarentegen het HCl vergaand opgebruikt en ontstaat een interessant afvalzuur (zie “activated pickling”, BREF Ferrous Metals Processing).

### **Financiële aspecten**

Indien voldoende beitscapaciteit beschikbaar is, is dit een quasi gratis maatregel. Er is weliswaar opvolging van de badsamenstelling nodig, maar deze gaat niet verder dan de normale opvolging die ook nodig is om de werking van het beitsbad op te volgen.

Indien de beitssectie door deze maatregel de bottleneck van het proces zou worden, is het nodig om een extra beitsbad te voorzien. De kostprijs hiervan is grootteorde 100 000 EUR. Hierdoor wordt echter de investering en werkingskosten van een omkasting, afzuiging, gaswasser en behandelingscapaciteit voor het afvalwater van de gaswasser vermeden.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

VDI 1988. VDI-Richtlinie: VDI 2579. Emissionsminderung; Feuerverzinkungsanlagen. 1988-10.



## TECHNISCHE FICHE 51

### Ontijzeren van fluxbad

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Thermisch verzinken

##### *Beschrijving:*

Het fluxbad rijkt door het gebruik aan met ijzer. Dit is grotendeels afkomstig van insleep van spoelwater na het beitsen maar ook deels afkomstig van oplossen van ijzer van de stukken die in het fluxbad gedompeld worden. Het is wenselijk om het ijzergehalte in het fluxbad zo laag mogelijk te houden; de gebruikelijke doelstelling is  $< 1$  g/l. IJzer in de flux komt immers onvermijdelijk terecht in het zinkbad; daar vormt het hardzink dat uit het zinkbad moet afgescheiden worden en als afvalstof afgevoerd worden.

Het ijzer is deels als Fe(II) aanwezig; dit is 100% oplosbaar in het fluxbad. Het ijzer is deels als Fe(III) aanwezig; bij fluxbaden waarbij geen overdreven hoeveelheden zuur worden ingeslept ( $\text{pH} > 3,5$  tot 4) is deze vorm van ijzer onoplosbaar en vormt het dus een gemakkelijk af te scheiden slib.

Indien de pH te laag is voor neerslagvorming van Fe(III) (als gevolg van insleep van HCl) dan wordt geneutraliseerd met ammoniumhydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Het resultaat van deze neutralisatie is  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , een noodzakelijk ingrediënt van het fluxbad. Indien een alternatief fluxmiddel zou gebruikt worden, kan in plaats ook NaOH of KOH ingezet worden.

Ontijzeren kan:

- in het bedrijf zelf uitgevoerd worden; het kan continu gebeuren (op een zijstroom van het fluxbad die continu wordt afgetapt, ontijzerd en teruggepompt) of in batch;
- extern bij een gespecialiseerde firma of bij een andere verzinkerij uitgevoerd worden.

Ontijzeren kan door al het aanwezige ijzer te oxideren tot Fe(III) en het vervolgens neer te slaan als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Dit kan met volgende oxidantia:

- In situ gevormd chloorgas ( $\text{Cl}_2$ ). Hiertoe wordt naast het fluxbad een kleine membraan-elektrolysecel geplaatst die een zoutoplossing opsplijt in NaOH enerzijds en chloorgas anderzijds. Het chloorgas wordt in opgelost in de fluxoplossing. Hierbij wordt Fe(II) tot Fe(III) geoxideerd; dit slaat bij  $\text{pH} > 3$  tot 4 grotendeels neer als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , dat wordt afgefilterd.
  - a. Deze techniek wordt als te gevaarlijk en verouderd beschouwd.
- Waterstofperoxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Hierbij wordt peroxide gedoseerd. De toevoeging van automatisch gestuurd een redoxmeter. Het resulterende ijzer(III)hydroxide wordt afgefilterd of als slib afgescheiden in een bezinktank. Deze vorm van ontijzering kan continu bedreven worden. Deze techniek is niet alleen veiliger dan gebruik van chloorgas, maar ook goedkoper. Bij een bepaalde Nederlandse verzinker was de pay-back van de vervanging van ontijzering met in-situ gevormd chloor door ontijzering met waterstofperoxide ca. 2 jaar.

- Zuurstof uit de lucht.

Het opgelost ijzer kan ook geoxideerd worden door zuurstof afkomstig van het doorblazen van luchtbellen. Deze techniek zou minder geschikt zijn om lage ijzerconcentraties te berei-

ken. De techniek heeft ook het nadeel dat bij continue ontijzering het fluxbad door het doorborrelen van lucht sterk afgekoeld wordt (energieverlies) en is dus alleen efficiënt inzetbaar bij batch-ontijzeren.

– Elektrische oxidatie.

Fe(II) wordt aan een inerte elektrode omgezet tot Fe(III) (de tegenreactie is vorming van waterstof). Het systeem wordt weinig toegepast.

Tenslotte is het ook mogelijk een fluxbad te ontijzeren met ionenwisseling. De volgorde is dan instellen van de pH, affiltreren van Fe(III) dat aanwezig is als slib, passeren van de flux over een kationwisselaar waarop het Fe(II) achterblijft; de fluxoplossing rijkt hierbij aan met zuur. Na verloop van tijd wordt de kolom geregenereerd met HCl; hierbij komt een verdund mengzuur (HCl / Fe / Zn) vrij.

Een alternatief is het continu ontijzeren met ionenwisseling van het laatste spoelbad. Dan is er geen insleep van Fe in het fluxbad en is het ijzergehalte in het fluxbad beperkt tot een kleine hoeveelheid die vanuit de stukken in het fluxbad in oplossing gaat.

### **Aard:**

Preventie door aanpassing procesuitvoering

### **Toepasbaarheid**

Algemeen toepasbaar op alle fluxbaden.

Bij bestaande bedrijven kan door plaatsgebrek de keuze beperkt zijn tot het extern laten ontijzeren van de flux.

### **Milieu-aspecten**

Beperking van het zinkverbruik.

Verlaging van de hoeveelheid zinkafval.

Bij fluxoplossingen met een hoog ijzergehalte (60 resp. 100 g/l) leveren een hoeveelheid zinkas op 1,5-2,5 maal hoger dan bij een fluxoplossing die +/- ijzervrij is en vertonen een zinkverbruik dan 10 resp. 17% hoger is (Katzung, Rittig, 1998).

Bij ontijzeren neemt het ijzergehalte in het fluxbad van 50-100 g/l in een niet beheerd fluxbad af tot grootteorde 2 g/l.

### **Financiële aspecten**

Er is een direct effect nl. minder onkosten voor verwijderen en afvoeren van hardzink uit het zinkbad.

Er is bij sommige bedrijven een indirect, moeilijk meetbaar effect, nl. een betere kwaliteit van de aangebrachte zinklaag.

De terugbetaaltijd is van de orde van 2 tot 3 jaar.

### **Opmerkingen**

–

**Referenties**

BREF Ferrous Metals Processing.

SenterNovem, Project “Selectieve ionenwisseling voorkomt slibvorming in verzinkerijen”. In samenwerking met Weert Groep BV. Mei 2001.

FIB (Le Four Industrielle Belge). Technisch informatie over werking van flux en ontijzeren van flux met peroxide, mei 2006.

BK-OFT, 2003. Branchenkonzept Oberflächentechnik. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sektion III und der Wirtschaftskammer Österreich, Wien, im Juli 2003. In mei 2006 raadpleegbaar op [www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/](http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/)

Katzung en Rittig, 1998. Abhängigkeit der Zinkaschebildung und der Zinkauflage beim Feuerverzinken von den Prozeßparametern der Vorbehandlung. Metall, 52. Jahrgang, Nr. 5/98.

## TECHNISCHE FICHE 52

### Stoffilter

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Thermisch verzinken

##### *Beschrijving:*

Boven het zinkbad ontstaat een specifiek fijn stof. Dit bestaat uit ammoniumchloride (dat verdampst boven het zinkbad en dan in de gasfase uitkristalliseert tot een fijn stof) en verder zinkchloride en zinkoxide.

Dit stof wordt afgezogen naar een filter. De afzuiging moet correct ontworpen zijn; afhankelijk van het concept van de lijn, de afmetingen van de te verzinken stukken t.o.v. het zinkbad enz. gaat het om een randafzuiging of een grotendeels afgesloten omkasting met schuifdeuren. Ontwerpregels voor de afzuiging en omkasting zijn opgenomen in VDI, 1988.

Uitvoeringsvormen zijn:

- Randafzuiging.  
Deze geeft aanleiding tot een hoger debiet en dus een veel grotere stoffilter, maar is in sommige gevallen (b.v. verzinkerijen die zeer grote stukken verwerken die niet in één stap in het bad kunnen ingedompeld worden) de enige oplossing. Randafzuiging is af te raden voor baden breder dan 1,8 meter en bij het verzinken van stukken die de emissies kanaliseren buiten het bereik van de randafzuiging (bijvoorbeeld straatlantaarns en buisvormige constructies).
- Omkasting om het hele zinkbad, met spleet bovenaan voor werking van rolbrug en deuren die enkel openen wanneer een stuk boven het bad gebracht wordt of na verzinking weggevoerd wordt; er zijn ook uitvoeringsvormen waarbij de hele omkasting wegschuift (met uitzondering dan van de afzuigmonden die boven het bad gemonteerd blijven).
- Idem, maar dan met deuren of gordijnen die in de vloer wegzakken wanneer een te verzinken stuk boven het bad gebracht wordt of na verzinking weggevoerd wordt.

Het is van groot belang dat de omkasting maximaal gesloten is om het moment dat het stuk in het zinkbad gedompeld wordt. Op dat moment is de stofontwikkeling immers het meest intens.

Bij het overbrengen van de zinkassen van op het zinkbad naar de container voor afvalzink ontstaat tijdelijk een bijkomende stofbron. Het verwijderen van deze zinkassen gebeurt manueel; een goede lokale afzuiging is dus nodig vanuit het oogpunt van arbeidsveiligheid. De klassieke uitvoeringsvorm is een verplaatsbare afzuigkap die boven de rand van het zinkbad en de container met afvalzink geplaatst wordt tijdens deze bewerking. Ook met randafzuiging kan een goed resultaat verkregen worden.

Het is tenslotte ongebruikelijk om zinkbad en voorbehandeling in van elkaar afgescheiden ruimtes uit te voeren, zoals voorgesteld in de BBT-studie van 1998. Een gelijkaardige beheersing van de emissies en van de luchtkwaliteit op de werkvloer kan immers verkregen worden door een correct ontwerp en beheer van de afzuiging van het zinkbad.

De stoffilter is een patronen- of mouwenfilter, die regelmatig ontstoft worden door terugpulsen met perslucht of een ander mechanisme. Het specifieke stof dat vrijkomt bij thermisch verzinken is hygroscopisch. Door de filter binnen op te stellen of door steeds een warme luchtstroom afkomstig van boven het (continu verwarmde) zinkbad over de filter te sturen, wordt vermeden dat door vochtopname het stof samenklontert en de filter verstopt.

De goede werking van de filter is enkel mogelijk wanneer er geen patronen of mouwen gescheurd zijn. Dit kan opgevolgd worden met een broken-bag-detector. Voor een goede werking van de filter moet het stof op de filter droog gehouden worden. Als de aangezogen lucht te vochtig wordt, neemt het stof op de filter vocht op waardoor het kleverig wordt. Doorgaans stelt dit geen problemen omdat de aangezogen lucht automatisch voldoende droog en warm is door de warmte van het zinkbad. In specifieke situaties is het aangewezen om een continue bewaking van de relatieve vochtigheid te installeren.

#### **Aard:**

End-of-pipe

#### **Toepasbaarheid**

Algemeen toegepast door alle stukverzinkers.

#### **Milieu-aspecten**

Haalbare stofconcentraties liggen in de range 0-5 mg/Nm<sup>3</sup>.

Het afgescheiden stof wordt intern of extern ingezet voor de productie van fluxzout.

#### **Financiële aspecten**

Investeringskosten voor afzuigstelsel en filters variëren van 1,5-3 EUR per Nm<sup>3</sup>/h. Voor een doorsnee zinkbad is het af te zuigen debiet van de orde van 50 000-200 000 Nm<sup>3</sup>/h.

#### **Opmerkingen**

In plaats van een stoffilter kan ook een gaswasser gebruikt worden (Verzinklijn Cranendonck, 2006). Verder is het voor continu verzinken van draad ook mogelijk om met een doorgedreven opvolging en controle van fluxbad en zinkbad gelijkaardige concentraties te realiseren in het afgas van een zinkbad als met een stoffilter. De stoffilter is dus als BBT te beschouwen; alternatieve technieken die eenzelfde resultaat behalen zijn ook BBT.

#### **Referenties**

BREF Ferrous Metals Processing.

VDI 1988. VDI-Richtlinie: VDI 2579. Emissionsminderung; Feuerverzinkungsanlagen. 1988-10.

Verzinklijn Cranendonck BV. Informatie beschikbaar op bedrijfswebsite [www.hebomicron.nl](http://www.hebomicron.nl). Website beschikbaar voorjaar 2006.

## TECHNISCHE FICHE 53

### Warmteherwinning bij thermisch verzinken

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Thermisch verzinken

##### *Beschrijving:*

Het zinkbad wordt gestookt met gas of vloeibare brandstof. De rookgassen komen vrij bij ca. 500 °C, soms nog hoger nl. 600-700 °C bij productie op volle capaciteit.

Bij thermisch verzinken worden twee types van warmteherwinning toegepast. Welk type het meest geschikt is varieert van bedrijf tot bedrijf.

De eerste vorm is **productie van warm water of stoom**. Hiertoe wordt in het afgaskanaal een warmtewisselaar ingebouwd; in veel gevallen is ook een aanzuigventilator afwaarts van deze warmtewisselaar nodig. De stoom wordt ingezet voor de verwarming van baden.

De tweede vorm is het **hergebruik van de rookgassen in de droger na het fluxbad**. Na het fluxen worden de stukken gedroogd om te vermijden de vloeistof in het zinkbad terecht komt. Een dergelijke verwarmde droger is niet altijd aanwezig: afhankelijk van de omvang van de stukken en de verblijftijd in het warme fluxbad volstaat in sommige gevallen een onverwarmde droogpositie, waar de stukken drogen met de warmte die ze in het fluxbad opnamen.

Directe inzet van (een deel van) de rookgassen voor het verwarmen van de baden via een passende warmtewisselaar wordt ook vermeld als mogelijkheid, maar wordt in de praktijk nauwelijks of niet toegepast.

##### *Aard:*

Hergebruik

#### Toepasbaarheid

Algemeen toepasbaar, ook bij bestaande verzinkerijen.

#### Milieu-aspecten

Energiebesparing. Deze wordt ingeschat op 0,05-0,16 GJ bespaard per ton verzinkt staal (BREF Ferrous Metals Processing) of gemiddeld 11% van de energie ingezet voor de verwarming van het zinkbad (Alsema, 2000).

Vermindering van de rookgasemissies van de stookinstallatie die ingezet wordt voor de verwarming van de baden in de voorbehandeling resp. de droogpositie na het fluxbad.

#### Financiële aspecten

Geval tot geval te bekijken en sterk afhankelijk van de energieprijzen.

Voor een doorsnee verzinkerij van ~10000 ton/jaar is de energiebesparing met de energieprijzen van 2005-2006 van de orde van 20000 EUR/jaar.

Een Nederlandse voorstudie bij 12 verzinkerijen van SenterNovem kwam uit op jaarlijkse besparing van 7500-13000 EUR/jaar per zinkbad en een payback-periode van 3,6-6,3 jaar, met gasprijs van 0,13 EUR/Nm<sup>3</sup> en met subsidies. Met de energieprijzen van 2005-2006 zou de payback op minder dan de helft komen.

De investeringskost is van de orde van 20 EUR per GJ/jaar besparing. (Alsema, 2000).

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Western Technologies, 2005. Reducing gas usage at a galvanizing plant.

SenterNovem, 1997. Haalbaarheidsonderzoek uitgevoerd in opdracht van de Stichting Doelmatig Verzinken (SDV) en Verzinkerij Johan Vis & Co.

Alsema, 2000. E. Alsema. ICARUS-4 – a database of energy reduction options for the Netherlands. Sector Study for the Metal Products and Electrotechnical Industry. Universiteit Utrecht, October 2000.

## TECHNISCHE FICHE 54

### Indamping op spoelwater

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Spoelen

##### *Beschrijving:*

Het spoelwater na een bepaald procesbad is in principe niets anders dan een sterk verdunde versie van het procesbad.

Om de uitsleep te herwinnen volstaat het dus het spoelwater terug sterk op te concentreren. Indamping is hierbij een interessante techniek. Het bijproduct nl. het condensaat van de indamper, heeft in veel gevallen immers een goede kwaliteit, vergelijkbaar met deminwater en kan opnieuw ingezet worden als spoelwater.

Om energie te besparen wordt doorgaans gewerkt met een vacuümindamper met warmtepomp of met dampcompressie. Dit levert in vergelijking met atmosferisch verdampen volgende besparingen op:

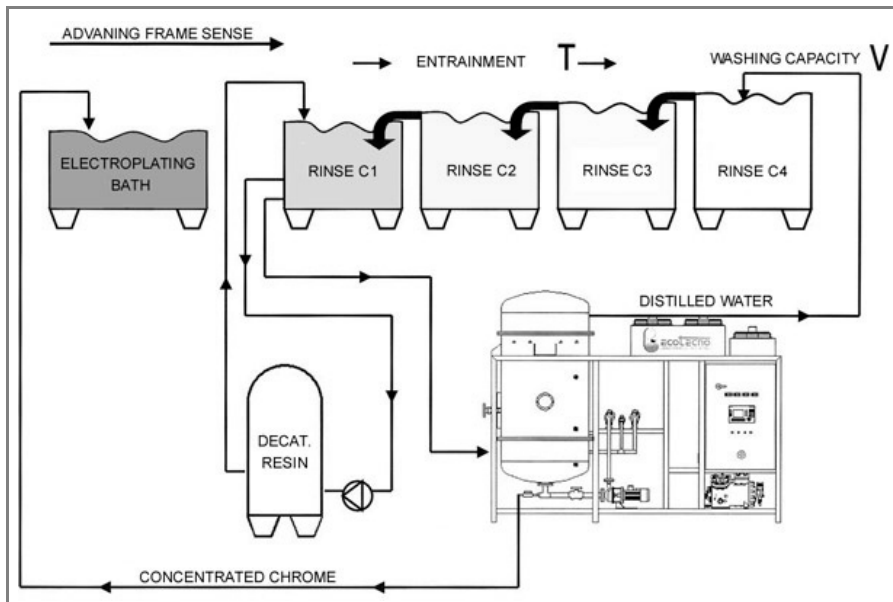
- het spoelwater moet niet worden opgewarmd tot ca. 100°C; het verdampingsproces kan plaatsvinden bij de normale temperatuur van het spoelwater.
- alle latente verdampingswarmte wordt herwonnen. In plaats van het verdampte water zomaar af te voeren naar de omgeving, wordt het gecondenseerd; de warmte die hierbij vrijkomt wordt ingezet om het verdampingsproces te laten doorgaan.
- er zijn minder warmteverliezen naar de omgeving.
- in een aantal gevallen kan de installatie in goedkopere materialen uitgevoerd worden.

Een installatie met warmtepomp is iets duurder, maar is flexibeler en blijft werken bij vloeistoffen waarbij de indikking aanleiding geeft tot een belangrijke kookpuntsverhoging. Een installatie met dampcompressie is eenvoudiger van opbouw, is minder flexibel en geeft sneller problemen in het geval van contaminatie van het condensaat.

Vaak omvat de installatie ook een buffertank, zodat de indamper kleiner kan gedimensioneerd worden maar dan wel ca. volcontinu ingezet wordt.

In een vereenvoudigde vorm wordt de techniek ook toegepast om alleen het water te herwinnen. Het concentraat blijft achter in de verdamper en wordt, wanneer een bepaalde kritische concentratie of doorzet aan spoelwater bereikt is, batchgewijs verder ingedampt. Het ingedampte concentraat wordt als afvalstof afgevoerd. Het condensaat wordt opnieuw ingezet als spoelwater.





*Inpassen van een indamper voor herwinning van uitsleep uit chroombad.*

*Het schema voor hergebruik omvat een vacuümindamper voor herwinning van chroom in een concentratie geschikt voor hergebruik; een cascadespoeling + indamper voor beheersing van de waterbalans; een kationionenwisselaar om accumulatie van meerwaardige metaalionen in het procesbad te vermijden.*

#### **Aard:**

Hergebruik van water en chemicaliën

#### **Toepasbaarheid**

In de praktijk is de toepasbaarheid beperkt tot procesbaden zonder vluchtige ingrediënten.

Zoals alle technieken om uitsleep te herwinnen is de techniek alleen zinvol toepasbaar indien simultaan met het opconcentreren door indamping ook de waterbalans van het procesbad beheerst wordt en indien de accumulatie van onzuiverheden in het procesbad beheerst worden.

Indamping met de bedoeling om het spoelwater te herwinnen maar zonder het oogmerk om de uitsleep te hergebruiken, is technisch zeer breed toepasbaar. De hoge investeringskost t.o.v. het beperkte besparingspotentieel (enkel op water – niet op chemicaliën) is echter een zware handicap.

#### **Milieu-aspecten**

Elimineren van een afvalwaterdeelstroom; wegvallen van lozing en slibproductie die zouden ontstaan bij de zuivering van deze deelstroom.

Hergebruik van de chemicaliën in het spoelwater.

Hergebruik van het water in het spoelwater.

Vacuümindamping blijft, ondanks het omvangrijke pakket energiebesparende maatregelen, een energie-intensieve bewerking. Een typisch verbruik is 0,25 kWh per l verdampt water. Voor stroperige of geconcentreerde vloeistoffen is dit hoger, tot 0,45 kWh/l.

### Financiële aspecten

De investeringskost voor een vacuümindamper uit roestvast staal bedraagt ca. 50 000 EUR voor een unit van 70 l/; ca. 100 000 EUR voor een unit van 200 l/h. Uitvoeringsvormen in speciale staalsoorten of in titaan kosten grootteorde de helft meer.

Naast de energiekosten moeten ook onderhoudskosten gerekend worden (regelmatig schoonmaken van warmtewisselaars, wisselstukken, ...). De bediening is eenvoudig. Een typische raming van de werkingskosten excl. energie is 5000 EUR/j.

Tegenover deze zware investering staan omvangrijke kostenbesparingen op vlak van herwonnen chemicaliën, vermeden kosten in de afvalwaterzuivering, vermeden kosten van aankoop van water en aanmaak van deminwater. Deze variëren sterk van geval tot geval.

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Involed op werkingskost EUR/j
Indamping op spoelwater na een niet nader genoemd cyanisch elektrolysebad. Herwinning van condensaat als spoelwater; daardoor 95% waterbesparing. Herwinning van ingedampt concentraat in het procesbad, na afscheiding van carbonaten door kristallisatie.	250 000	Herwinning chemicaliën en besparing water -40 000 (daarnaast ook nog besparing op stilleggen installatie voor cyanidehoudend afvalwater en wegvallen veiligheidsprocedures gebruik javel; verder ook nog onderhoud en bediening)
Indamping op spoelwater na chemisch polijsten (mechanisch-chemisch reinigen). Terugvoer van de uitsleep (ca. 70 l/d) op basis van densiteitsregeling en herwinning van spoelwater. Indamping bij 35 °C-50 mbar. Gedeeltelijke spui om kwaliteit van bad op peil te houden; 85% herwinning van uitsleep.	48 000	Badchemicaliën -29 000 Waterzuiverin -11 500 Energiekosten +1 500 Pay-back ingeschat op 15 maand
Indamper als behandeling van spoelwater na waterig reinigen. Afvoer van concentraat als afvalstof.	45 000	Energiekosten +5 800 Onderhoud / bedienen +6 000 Waterbesparing -350 Milieuheffing lozing -500 Concentraatafvoer +2 600

### Opmerkingen

De techniek wordt vermeld in LTL Ecologiepremie (1327).

### Referenties

BK-OFT, 2003. Branchenkonzept Oberflächentechnik. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sektion III und der Wirtschaftskammer Österreich, Wien, im Juli 2003. In mei 2006 raadpleegbaar op [www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/](http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/filemanager/download/13735/)

Ecotecno, 2006. Technische en commerciële informatie van Ecotecno, leverancier van vacuüm-dampers. Beschikbaar in juli 2006 op [www.ecotecno.net](http://www.ecotecno.net).

Darsa, 2006. Technische en commerciële informatie van Darsa, leverancier van vacuüm-dampers. Beschikbaar in juli 2006 op [www.darsa.it](http://www.darsa.it).

Kurion, 2006. Technische en commerciële informatie van Kurion, leverancier van diverse technieken voor kringloopsluiting. Beschikbaar in juli 2006 op [www.kurion.co.uk](http://www.kurion.co.uk).

## TECHNISCHE FICHE 55

### Ionenwisseling op spoelwater

#### Beschrijving maatregel

#### *Proces/deelproces:*

Spoelen

#### *Beschrijving:*

Ionenwisseling is een techniek die gebruik maakt van harsen waarop selectief bepaalde ionen of groepen ionen uit een waterige stroom kunnen geadsorbeerd worden. Na verloop van tijd is het hars verzadigd en wordt het geregenereerd. Dit gebeurt door spoelen van het hars met een geconcentreerde oplossing, doorgaans een geconcentreerd water/zuur of water/base mengsel. Voor een verdere inleiding in de werking van ionenwisselingsharsen wordt ook verwezen naar technische fiche 22.

Ionenwisseling wordt bij oppervlaktebehandeling in een 3-tal wezenlijk verschillende toepassingen ingezet:

- afscheiden van onzuiverheden uit een geconcentreerd procesbad (of uit een spaarspoelbad, voorafgaand aan hergebruik): zie technische fiche 22;
- deminwater dat was ingezet als spoelwater, opnieuw opwerken tot deminwater: deze toepassing wordt in deze fiche besproken;
- selectief verwijderen van welbepaalde kationen of anionen uit een afvalwater na zuivering: zie technische fiche 71.

Deze technieken verschillen niet alleen naar keuze van harsen. De hele apparatuur, incl. voorzuivering en de wijze waarop ze ingepast worden in een proceslijn, is in elk van de drie gevallen wezenlijk verschillend.

Bij ionenwisseling op spoelwaters is de meest gebruikelijke uitvoeringsvorm deze waarbij **deminwater dat is ingezet als spoelwater, opnieuw wordt gedemineraliseerd** door ionenwisseling. De uitvoeringsvorm is +/- identiek als voor een installatie die deminwater aanmaakt uit b.v. leidingwater, en bestaat b.v. uit 1 of 2 sterk zure kationwisselaars, 1 of 2 anionwisselaars en indien water van hoge kwaliteit nodig is: een mengbedwisselaar. Verder worden één of meer voorfiltraties toegepast voor de afscheiding van stoffen die het hars kunnen beschadigen:

- een klassieke filter (b.v. patronenfilter) om zwevende stoffen af te scheiden;
- een actiefkool filter voor afscheiding van b.v. oppervlakteactieve stoffen;
- eventueel ook een pH-regeling.

Na verloop van tijd worden de ionenwisselaars geregenereerd met b.v. HCl resp. NaOH; hierbij ontstaat een geconcentreerd afvalwater.

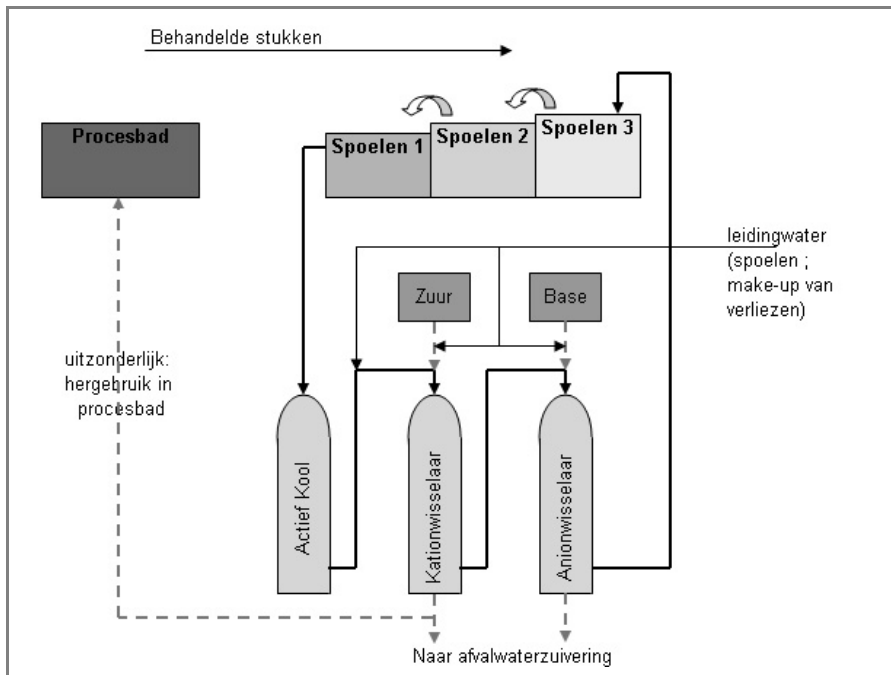
In specifieke gevallen is het mogelijk om tegelijkertijd **ook een deel van de uitsleep te recupereren**. Dit wordt geïllustreerd met een voorbeeld:

Het spoelwater na een nikkelbad rijkt aan met nikkelsulfaat (het voornaamste bad-ingredient) en verder met alle andere stoffen in het bad. Dit zijn deels onzuiverheden, deels andere ingrediënten.  $\text{Ni}^{2+}$  is het enige relevante kation. De kationwisselaar wordt dus grotendeels beladen

met nikkel. Indien deze geregenereerd wordt met zwavelzuur, dan komt hierbij een zwavelzuur / nikkelsulfaatoplossing vrij, die geschikt is voor hergebruik in het procesbad.

Voordeel t.o.v. bijvoorbeeld indamping is dat (behalve voor onzuiverheden in kationvorm) er geen risico is voor accumulatie. Indien scheiding van waardevolle metalen (b.v. Ni, Cu, ...) van storende onzuiverheden (Ca, Fe, ...) nodig is, kan dit in sommige gevallen door de kationwisselaar te ontdebelen in een metaalselectieve chelerende kolom (waarop de waardevolle metalen selectief worden tegengehouden in functie van hergebruik) gevolgd door een klassieke kationwisselaar (Remco, 2006).

Nadeel is dat de niet herwonnen ingrediënten zorgvuldig moet bijgestuurd worden, dat doorgaans ook een correctie moet gebeuren voor de overmaat zuur en dat doorgaans ook ergens een indamping (evt. in het procesbad zelf) nodig is om de waterbalans te beheersen.



*Herwinnen van spoelwater met en zonder herwinning van de uitsleep: principeschets*

Tenslotte is het in sommige gevallen aanvaardbaar dat met zoutrijk water gespoeld wordt. Het is dan wel van belang dat bepaalde ionen niet of zeer weinig aanwezig zijn in het spoelwater. In dat geval is volledige demineralisatie overbodig en kan een selectieve ionenwisselaar volstaan. Daardoor is vaak een veel compactere installatie mogelijk. Indien het harsverbruik laag is kan zelfs overwogen worden om enkel de absorptie uit te voeren en het hars daarna als afvalstof af te voeren. De installatie wordt daardoor een grootteorde goedkoper.

#### **Aard:**

Hergebruik van water, chemicaliën.

## Toepasbaarheid

Het herwinnen van deminwater uit spoelwater is breed inzetbaar. Een aantal beperkende voorwaarden zijn:

- alle stoffen in het spoelwater moeten met ionenwisseling (of de bijhorende voorfiltratietechnieken) verwijderbaar zijn zonder dat de harsen beschadigd raken;
- de concentratie in het spoelwater voorafgaand aan hergebruik mag niet te hoog zijn.

Het tegelijkertijd herwinnen van een deel van de uitsleep is maatwerk en is slechts zelden toepasbaar.

Een herwinningseenheid met ionenwisseling wordt qua dimensionering, materiaalkeuze en harstypen specifiek voor een bepaald type spoelwater ontworpen. Wanneer het eigenlijke oppervlaktebehandelingsproces gewijzigd wordt, bestaat het risico dat de herwinningseenheid voor spoelwater onbruikbaar wordt (Protec, 2005).

## Milieu-aspecten

Het waterverbruik wordt sterk teruggedrongen.

Het chemicaliënverbruik voor de regeneratie van ionenwisselaars blijft ruwweg gelijk. Alleen wordt dat nu ingezet in een installatie voor kringloopsluiting, in plaats van in een installatie die deminwater aanmaakt uit leidingwater.

De vuilvracht die naar de afvalwaterzuivering afvloeit blijft dezelfde; het debiet is echter veel kleiner. Dit heeft een dubbel gevolg:

- de afvalwaterzuivering werkt efficiënter;<sup>63</sup>
- de concentratie van een aantal contaminanten in het geloosde afvalwater loopt op (ondanks het feit dat de vuilvracht gelijk blijft). Indien er wettelijke of bijzondere lozingsvoorwaarden (uitgedrukt als concentraties van toepassing) zijn, dan kan dit de invoering van deze milieuvriendelijke techniek hinderen.

## Financiële aspecten

De investeringskosten in een kringloopsysteem voor deminwater (zonder herwinning van uitsleep) variëren sterk van toepassing tot toepassing. Naast het debiet spelen ook de onzuiverheden een rol. Ook de gewenste kwaliteit van het gedemineraliseerde water en de technische keuze voor buffertanks versus een dubbele uitvoering van het systeem om de periodes op te vangen dat het systeem geregenereerd wordt, zijn belangrijk.

Een vuistregel is dat een demineralisatielijn voor kringloopsluiting 1 tot 1,5 keer zoveel kost als een lijn met vergelijkbare capaciteit die vertrekt van leidingwater.

Er zijn besparingen op de aankoop van water en de aanmaak van deminwater, op de debietsgebonden kosten van de waterzuivering en in een beperkt aantal gevallen ook op de aankoop van

<sup>63</sup> Er wordt een veel groter deel van de vuilvracht in het influent tegengehouden. Een concreet voorbeeld: stel dat het spoelwaterdebiet van een toepassing voor de invoering van kringloopsluiting 20 m<sup>3</sup>/d bedraagt en dat de uitsleep uit het bad overeenkomt met 100 g/d metaalionen. Dan is de concentratie in het influent van de waterzuivering 5 mg/l; dit wordt door waterzuivering verlaagd tot 0,5 mg/l; het rendement is 90%. Na invoering van hergebruik van spoelwater via ionenwisseling blijft de vuilvracht nog steeds 100 g/d; die wordt opgeconcentreerd in b.v. 1 m<sup>3</sup>/d die vrijkomt bij de regeneratie van de ionenwisselaar. De concentratie is 100 mg/l. Door de hogere concentratie en door de aanwezigheid van veel zouten is in de WZI nog maar 1 mg/l haalbaar als eindconcentratie. Het rendement stijgt echter van 90% naar 99%.

chemicaliën. De financiële aantrekkelijkheid van herwinning door ionenwisseling wordt geïllustreerd in onderstaande tabel.

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Invloed op weringskost EUR/j
Regeneratie-eenheid met actief kool, kationenwisselaar, anionenwisselaar, mengbedwisselaar en buffertank met UV-behandeling op het geregenereerde deminwater. Centrale eenheid voor alle 11 spoelbaden en sproeispoelstappen van het bedrijf. 3 m <sup>3</sup> /h; één enkele lijn; regeneratieperiode wordt overbrugd met buffertanks. Waterzuivering wordt stilgelegd; restafvalwater wordt afgevoerd als afvalstof.	150 000	Aankoop water -8 000 Afvalwaterzuivering, heffingen, afvalverwerking, administratieve en meetverplichtingen -38 000 Werking ionenwisselaar (vnl. chemicaliën) +16 000 Globaal -30 000
Ionenwisselaar voor herwinning van 12 m <sup>3</sup> /d aan spoelwater. Verwerkt water van laatste spoelstap (eerste 3 spoelstappen zijn uitgevoerd als spaarspoelbad).	28 000	Terugbetaaltijd 3 à 4 jaar. Hiervan aankoop water -800 EUR/j.
Selectieve ionenwisselaar voor vnl. Zn, waardoor het spoelwater continu kon worden hergebruikt zonder noemenswaardige lozing van afvalwater. Enkel adsorptie; het hars wordt na 3-4 maand als afvalstof afgevoerd.	2 100	Vervanging hars +1 000 Besparing water -4 500

### Opmerkingen

De techniek wordt vermeld in LTL Ecologiepremie (1327).

### Referenties

Remco, 2006. Technische en commerciële informatie van Remco Engineering. Beschikbaar in juli 2006 via [www.remco.com](http://www.remco.com).

BREF Surface Treatment of Metals.

Protec, 2005. Persoonlijke communicatie van dhr. Jans, Protec.

## TECHNISCHE FICHE 56 TECHNISCHE FICHE 56:

### Omgekeerde osmose op spoelwater

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Spoelen

##### *Beschrijving:*

In plaats van deminwater door omgekeerde osmose aan te maken uit leidingwater, is het ook mogelijk om uit te gaan van spoelwater.

Omgekeerde osmose (RO, Reversed Osmose) scheidt een waterstroom in een zeer zuivere deelstroom (het permeaat) en in een reststroom, waarin het grootste deel van de stoffen opgeconcentreerd worden die in de voedingsstroom opgelost waren (het concentraat). Het proces maakt gebruik van speciale membranen, waarlangsheen de te behandelen stroom geleid wordt. Onder invloed van hoge druk (grootteorde 10 bar) permeëert water doorheen dit membraan. Het grootste deel van de onzuiverheden wordt door het membraan tegengehouden.

Er zijn tal van uitvoeringsvormen beschikbaar specifiek voor hergebruik van spoelwater.

Het gebruikte spoelwater wordt eerst voorzeuiverd. Deze voorzeuivering heeft als doel om de stoffen die neerslaan of verstoppingen kunnen vormen op het membraan, zoveel mogelijk vooraf te verwijderen. Er zijn veel uitvoeringsvormen: de uitvoeringsvorm van de voorzeuivering is doorgaans vooral afhankelijk van de bestemming die men nadien wil geven aan het retentaat.

Indien het de bedoeling is om de uitsleep te herwinnen, dan is de voorzeuivering beperkt tot b.v. filtratie voor afscheiding van zwevende stoffen, ultra- of microfiltratie voor afscheiding van emulsies, enz.

In veel gevallen is het niet mogelijk om alleen met RO voldoende op te concentreren en is verdere indamping (in het verwarmde procesbad zelf, in een vacuümindamper) nodig.

Indien het de bedoeling is om alleen het water te herwinnen, is het vaak interessanter om zware metalen, extreme pH, emulsies, ... eerst te verwijderen; dit gebeurt doorgaans door een klasieke ONO (pH-correctie + neerslagvorming + afscheiding van zwevende stoffen). Vervolgens wordt het water dan eerst gefilterd, evt. ook behandeld met actief kool en dan door een omgekeerde osmose geleid.

Een hybride vorm van RO en ionenwisseling bestaat erin om eerst op een selectieve ionenwisselaar de voor hergebruik interessante metalen af te scheiden. Dit laat toe om een deel van de uitsleep te herbruiken. De totale installatiekost is wel duurder dan bij metaalprecipitatie als voorzeuivering, doch dit verschil wordt snel teruggewonnen door de lagere waterzuiveringskosten en het herwinnen van chemicaliën.

##### *Aard:*

Herwinning van water, chemicaliën.



## Toepasbaarheid

Het met omgekeerde osmose herwinnen van deminwater uit spoelwater is breed inzetbaar. Een aantal beperkende voorwaarden zijn:

- een passende voorzuivering moet alle stoffen verwijderen die de normale werking van het membraan kunnen verstoren of beschadigen;
- de concentratie in het spoelwater voorafgaand aan hergebruik mag niet te hoog zijn.

Het tegelijkertijd herwinnen van een deel van de uitsleep is maatwerk en is slechts zelden toepasbaar. Voorbeelden waarbij omgekeerde osmose inzetbaar is voor herwinnen van de uitsleep zijn o.a. (EPA, 2000):

- nikkelbaden (nikkel sulfamaat, nikkel fluoboraat, Watts bad, bright nickel)
- koper (zuur, cyanidisch)
- zink (zuur)
- fosfateren

Naast de hierboven genoemde voorwaarden zijn voor herwinnen van de uitsleep uit het spaar-spoelbad door omgekeerde ook nog volgende punten van belang: zeer stabiele werking van de lijn, noodzaak om de samenstelling van het bad intensiever op te volgen, voldoende schaal-grootte opdat de technologie technisch en economisch beschikbaar zou zijn.

## Milieu-aspecten

Het waterverbruik wordt sterk teruggedrongen.

Er is in de praktijk een hoger verbruik aan chemicaliën voor reiniging van de membranen dan bij een vergelijkbare installatie die het deminwater aanmaakt uit leidingwater.

De vuilvracht die naar de afvalwaterzuivering afvloeit blijft dezelfde; het debiet is echter veel kleiner. Dit heeft een dubbel gevolg:

- de afvalwaterzuivering werkt efficiënter;
- de concentratie van een aantal contaminanten in het geloosde afvalwater loopt op (ondanks het feit dat de vuilvracht gelijk blijft). Indien er wettelijke of bijzondere lozingsvoorwaarden uitgedrukt als concentraties van toepassing zijn, dan kan dit de invoering van deze milieu-vriendelijke techniek hinderen.

## Financiële aspecten

De investeringskosten in een kringloopsysteem voor deminwater (zonder herwinning van uitsleep) variëren sterk van toepassing tot toepassing. Naast het debiet spelen ook de onzuiverheden een rol. Ook de gewenste kwaliteit van het gedemineraliseerde water en de technische keuze voor buffertanks versus een dubbele uitvoering van het systeem om de periodes op te vangen dat het systeem geregenereerd wordt, zijn belangrijk.

RIZA voerde in 1999 een studie uit bij 2 bedrijven (4 productielijnen) naar de haalbaarheid van kringloopsluiting met omgekeerde osmose én met herwinning van de uitsleep. Het resultaat was dat voor deze 2 bedrijven de productiekost met een factor 1,5 zou toenemen.

Enkel indien het concentraat kan hergebruikt worden en vanaf een zekere schaalgrootte, is er sprake van een interessante kostenbesparing. Ter illustratie het project van de RO-installatie op het spoelwater na het fosfateren bij Volvo Gent. Door het herwinnen van het concentraat is er een belangrijke daling van de waterzuiveringskosten en is de terugbetaaltijd ca. 3 jaar. Indien

herwinning van de uitsleep niet mogelijk zou zijn geweest, was de besparing veel minder groot en zou de terugbetaaltijd oplopen tot een ecomisch onaantrekkelijke 8 à 9 jaar.

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Invloed op werkingskost EUR/j
RO behandeling op spoelwater na fosfatiebad. Permeaat wordt opnieuw ingezet als spoelwater met demin-water kwaliteit. Concentraat wordt teruggevoerd naar fosfatiebad. Ca. 20000 m <sup>3</sup> /j spoelwater wordt in kringloop gehouden in plaats van aanmaken – gebruiken – lozen.	420 000	Aankoop / aanmaak water -74 000 Afvalwaterzuivering -100 000 Chemicalien fosfatiebad -2 400 Spoelbaden minder reinigen -7 600 Werking RO-installatie +32 000 (elektriciteit, nieuwe membranen na enkele jaren, reiniging, toezicht)

### Opmerkingen

De techniek wordt vermeld in LTL Ecologiepremie (1327).

### Referenties

Remco, 2006. Technische en commerciële informatie van Remco Engineering. Beschikbaar in juli 2006 via [www.remco.com](http://www.remco.com).

BREF Surface Treatment of Metals.

ChemetallNews, maart 2004, en Gruwez en Schauwvlieghe, Oppervlaktetechnieken en Corrosiebestrijding, 2000. Casus bij Volvo Gent.

RIZA, 1999. Case-Study Sluiting van de waterkringloop in de Galvanische Industrie. TAUW Milieu in opdracht van RIZA, juli 1999.

EPA, 2000. Capsule Report: Approaching Zero Discharge in Surface Finishing. EPA nr. 625/R-99/008, Nov 2000. In jun 2006 beschikbaar via:  
<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r99008/625r99008.pdf>

## TECHNISCHE FICHE 57

### Beheersen van het spelwaterdebiet

#### Beschrijving maatregel

#### *Proces/deelproces:*

Spoelen

#### *Beschrijving:*

Bij een bepaalde installatie met een bepaalde bewerking op een bepaald type stuk, is er steeds een bepaalde minimale hoeveelheid spelwater nodig om kwaliteitsvol te spoelen<sup>64</sup>. Vanuit kwaliteitsoogpunt is er zo goed als nooit een bovengrens aan de hoeveelheid spelwater die wordt ingezet.

Vanuit kosten- en milieuoogpunt is er uiteraard wel een stimulans om de hoeveelheid ingezet spelwater te beheersen. Dit kan met een reeks maatregelen. Sommige zijn goedkoop en snel te installeren, andere zijn complexer en vergen sensoren en een regelkring:

- plaatsen van een restrictor / debietsbegrenzer in de toevoerleiding naar een spoelstap. Deze wordt zo gekozen dat zelfs bij de meest veeleisende bewerking die moet worden uitgevoerd er toch nog genoeg spelwater is. Nadeel is dat in de periodes dat minder veeleisende bewerkingen worden uitgevoerd het spelwaterdebiet toch nog te hoog is. Een restrictor is een kunststof of metalen vernauwing die in een bestaande leiding wordt ingeschoven om lokaal de diameter te verlagen.
- plaatsen van een rotameter of andere snel afleesbare debietsmeter. Het instellen van het debiet blijft manueel. De instelwaarde van het debiet kan aangepast worden afh. van het type bewerking dat op de lijn wordt uitgevoerd. Essentieel is een goede attitude van de operatoren van de lijn.
- plaatsen van een debietssturing. In dat geval wordt het debiet automatisch ingesteld. De instelwaarde wordt bepaald door de bewerkingen die op de lijn worden uitgevoerd; dit gebeurt idealiter vanuit de PLC die de hele lijn aanstuurt.

Sturing met timers moet overwogen worden i.p.v. met regelbare kranen in een aantal gevallen b.v. te lage druk op het net of synchronisatie van toevoer van spelwater met het moment dat de te spoelen stukken in de spoelsectie worden geplaatst (Remco, 2006).

- plaatsen van een regelkring, waarmee de spelwaterkwaliteit continu wordt opgevolgd. In veel gevallen kan de kwaliteit van het spoelen uitgedrukt worden als een bepaalde geleidbaarheid, pH of concentratie die in het laatste spoelbad niet mag overschreden worden. De meest complexe vorm van bewaking van het spelwaterdebiet bestaat dan uit een continu meting van de spelwaterkwaliteit, die dan het spelwaterdebiet regelt. Deze regelkring is de duurste oplossing, maar is het meest flexibel en houdt b.v. niet alleen rekening met wisselende types bewerkingen op de lijn, maar ook met schommelingen in de samenstelling van het procesbad vóór het spoelbad, temperatuur, kwaliteit van het ingezette spelwater enzovoort.

<sup>64</sup> Deze hoeveelheid kan uiteraard verminderd worden door b.v. aanpassingen aan de lijn zelf. Deze Technisch Fiche spits zich toe op technieken om het debiet te beheersen bij een bestaande lijn met een bepaald gebruik.

**Aard:**

Preventie

**Toepasbaarheid**

Het brede gamma aan uitvoeringsvormen laat toe om voor alle lijntypes en -groottes een technisch en financieel haalbare oplossing te selecteren.

Een regelkring kan alleen wanneer een betaalbare en zeer betrouwbare sensor beschikbaar is. Voor zoutrijke / sterk zure / sterk alkalische baden is een geleidbaarheidsmeter of een pH-meter meestal een oplossing. Voor veel baden (b.v. ontvettingsbad) is er echter geen bruikbare sensor beschikbaar.

Tevens mag niet alleen gefocust worden op de kwaliteit van het laatste spoelbad in een cascade. Ook de kwaliteit (b.v. in termen van minimale pH, vermijden neerslagvorming, voldoende snel stilleggen van de reactie tussen procesvloeistof en substraat, ...) van het eerste of de tussenliggende stap in een spoelcascade moet voldoende blijven.

**Milieu-aspecten**

Daling van het waterverbruik.

De gerealiseerde besparing op het waterverbruik varieert sterk van bedrijf tot bedrijf. Gemiddeld levert deze maatregel een veel grotere besparing op dan de klassieke maatregelen voor goed housekeeping. Daar waar een doorsnee maatregel voor goed housekeeping typisch 5-15% reductie oplevert, levert het beter opvolgen van het waterverbruik gemiddeld 20-50% reductie van het waterverbruik.

De vuilvracht die naar de afvalwaterzuivering afvloeit blijft dezelfde; het debiet is echter veel kleiner. Dit heeft een dubbel gevolg:

- de afvalwaterzuivering werkt efficiënter;
- de concentratie van een aantal contaminanten in het geloosde afvalwater loopt op (ondanks het feit dat de vuilvracht gelijk blijft). Indien er wettelijke of bijzondere lozingsvoorwaarden uitgedrukt als concentraties van toepassing zijn, dan kan dit de invoering van deze milieuvriendelijke techniek hinderen.

**Financiële aspecten**

Het plaatsen van een restrictor kost 10-100 EUR afh. van materiaalvereisten en gemak van plaatsen.

Een rotameter of vergelijkbare visuele debietsmeter kost 250-1000 EUR.

Een gestuurde kraan, geplaatst met inbegrip van aanpassen van PLC van waaruit de kraan wordt aangestuurd, kost eveneens 250-1000 EUR.

Om werkelijk tot waterbesparing te komen, is het dan van belang om voor elk producttype de spoelwaterbehoefte vast te leggen. Het bepalen van deze werkelijke spoelwaterbehoefte (+ een zekere veiligheidsmarge) is vaak duurder dan het plaatsen van de rotameter of gestuurde kraan.

Een complete regelkring, waarbij het spoelwaterdebiet gestuurd wordt door een sensor die continu de spoelwaterkwaliteit opvolgt, kost 500-5000 EUR. De voornaamste factor is de aankoop van een zeer betrouwbare sensor. Deze is ook niet voor alle toepassingen beschikbaar. Specifiek voor geleidbaarheidsmeting bij spoelwatersecties gevoed met deminwater zijn er goedkope en

specifiek ontworpen sensoren vanaf ca. 500 EUR of minder. Deze sensoren zijn vaak minder nauwkeurig dan klassieke geleidbaarheidsmeters voor analytisch werk, maar zijn veel bedrijfszekerder.

De aankoopkosten voor materiaal zijn doorgaans slechts een fractie van de vermelde bedragen. Het grootste deel van de vermelde bedragen slaat op werkuren.

Deze investeringen betalen zichzelf normaal vlot terug door:

- minder kosten voor aankoop water en behandeling water (b.v. in geval van deminspoelen);
- verlaging van de debietsgebonden kosten van de afvalwaterzuivering.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Remco, 2006. Technische en commerciële informatie van Remco Engineering. Beschikbaar in juli 2006 via [www.remco.com](http://www.remco.com).

## TECHNISCHE FICHE 58

### Spaarspoelen

#### Beschrijving maatregel

#### Proces/deelproces:

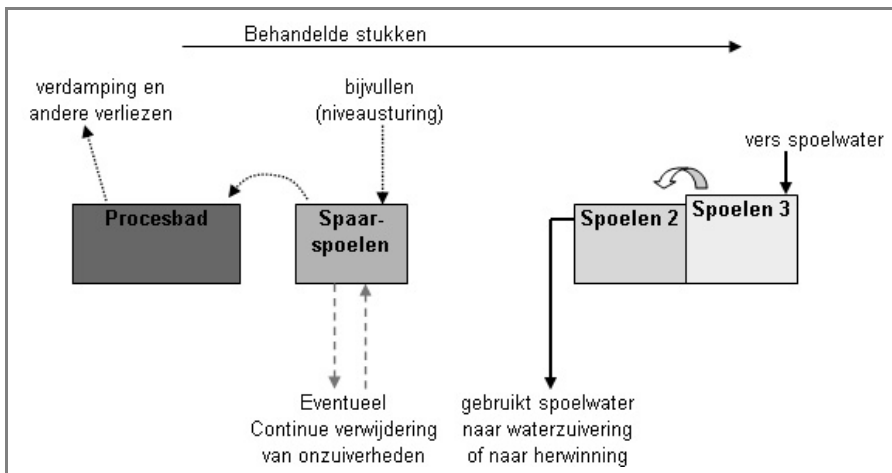
Spoelen

#### Beschrijving:

Spaarspoelen (Static Rinse) wordt frequent toegepast als eerste spoelstap na een procesbad. Het spoelbad heeft geen overloop. Er wordt continu of zeer regelmatig een zeer klein debiet toegevoegd; in de praktijk gebeurt dit door (manueel of geautomatiseerd) het vloeistofniveau in het bad op peil te houden.

Het grootste deel van de uitsleep (grootteorde 70-90%) blijft achter in het spaarspoelbad. Verliezen in het procesbad (verdamping; het verschil tussen insleep en uitsleep uit het procesbad, ...) worden gecompenseerd vanuit het spaarspoelbad.

Na verloop van tijd stelt zich een dynamisch evenwicht in waarbij de concentratie in het spaarspoelbad enkele tientallen % bedraagt van de concentraties in het procesbad. Het werkelijke concentratieniveau varieert van lijn tot lijn afhankelijk van de uitsleep, de verliezen uit het procesbad, de aard van de behandelde stukken, enz.



*Spaarspoelen: principeschets*

Zoals elke techniek die de uitsleep herwint uit het spoelwater heeft spaarspoelen alleen zin indien parallel ook de algemene waterbalans bewaakt wordt en indien accumulatie van allerlei onzuiverheden beheerst wordt:

- bij baden met te lage verliezen schiet spaarspoelen zijn doel voorbij: de uitsleep wordt weliswaar voor een groot deel in een apart bad opgespaard, maar stroomt niet terug naar het

procesbad. Zelfs in dat geval kan spaarspoelen echter zinvol zijn, b.v. omdat deze deelstroom dan efficiënter apart kan gezuiverd worden voorafgaand aan lozing of omdat externe valorisatie mogelijk is, enz.

- indien het grootste deel van de uitsleep teruggestuurd wordt dan rijkt het bad onvermijdelijk aan met onzuiverheden. Technieken om deze onzuiverheden selectief uit het procesbad te verwijderen zijn vaak effectiever op het spaarspoelbad dan op het procesbad, omdat dit een meer aangepast concentratieniveau heeft. Dit is o.a. het geval voor ionenwisseling (zie technische fiche 22) en elektrolyse (zie technische fiche 19).

Idealiter wordt het spaarspoelbad aangevuld met een deel van de overloop van het laatste spoelbad. Dit vergt in de praktijk een klein gestuurd pompje; dit is doorgaans voor kleine lijnen praktisch niet haalbaar.

### **Aard:**

Hergebruik van chemicaliën

### **Toepasbaarheid**

Spaarspoelen is breed toepasbaar. Nietemin zijn er een aantal situaties waar spaarspoelen technisch niet mogelijk is of geen enkele meerwaarde heeft:

- in een aantal gevallen moet de reactie tussen procesvloeistof en stuk zeer snel stopgezet worden. Dit is niet mogelijk bij de nog relatief hoge concentraties die in het spaarspoelbad heersen.
- in sommige gevallen ontbreekt de plaats voor het extra spoelbad (bestaande lijnen; sommige sproeitunnels waarbij een te lange verblijftijd in de spoelzone aanleiding zou geven tot kwaliteitsproblemen).
- veelal moet een keuze gemaakt worden tussen spaarspoelen enerzijds en sproeispoelen/nevelspoelen anderzijds. Bij sproeispoelen of nevelspoelen wordt immers het grootste deel van de uitsleep rechtstreeks teruggevoerd naar het procesbad en heeft een spaarspoelbad doorgaans weinig zin. Soms wordt een mengvorm toegepast, waarbij het sproeispoelen gebeurt boven het spaarspoelbad. Dit zorgt voor minder schommelingen in het procesbad zelf.

Voor bestaande lijnen is het inpassen van een extra spoelbad in veel gevallen erg moeilijk: in de praktijk moet daarvoor de hele lijn uitgerekt worden waardoor ook inkuipingen, plaats van hulp-toestellen b.v. pompen, verwarming, gelijkrichters, ... moeten heraangelegd of verplaatst worden.

### **Milieu-aspecten**

Ongeveer 70-90% van de uitsleep kan worden herwonnen en teruggevoerd naar het procesbad.

Er is een gelijkwaardige vermindering van het chemicaliënverbruik en van de vuilvracht die in het spoelwater terechtkomt. Dit levert een lagere belasting op van de afvalwaterzuivering.

### **Financiële aspecten**

De meerkost voor een extra spoelbad is sterk afhankelijk van beschikbare ruimte, afmetingen van de stukken en materiaalvereisten.

Indien er voldoende plaats is, is de investering beperkt tot een extra spoelbad. De kost is dan doorgaans beperkt tot enkele 1000 tot enkele 10000 EUR bij dompellijnen.

De besparing hangt op zijn beurt weer af van de waarde van de uitsleep.

In vergelijking met andere technieken om uitsleep te herwinnen is spaarspoelen een goedkope techniek.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**



## TECHNISCHE FICHE 59

### Cascade-spoelen

#### Beschrijving maatregel

##### Proces/deelproces:

Spoelen

##### Beschrijving:

De spoelkwaliteit wordt veelal uitgedrukt als een bepaalde verdunning die in het spoelbad moet gerealiseerd worden. Concreet wordt deze uitgedrukt als de verhouding tussen de concentratie in het procesbad en de concentratie in de laatste spoelstap.

Dit "spoelcriterium"  $C_n/C_0$  bedraagt typisch 1000 tot 10000. Concreet betekent dit dat als er uit een bepaalde toepassing 10 l/h aan uitsleep vrijkomt, er bij een spoelstap met slechts één enkele stap 10 tot 100 m<sup>3</sup>/h spoelwater nodig is.

Door in twee of meer stappen te spoelen, waarbij uiteraard na elke spoelstap de uitsleep beperkt wordt op dezelfde manier als na het procesbad, is het mogelijk om een grootteorde minder spoelwater te gebruiken. Dit wordt geïllustreerd met onderstaande tabel. Deze tabel geldt indien na elke stap de uitsleep (in l/h) dezelfde blijft als na het procesbad. Dit is in de praktijk niet altijd zo, maar de trend voor het spoelwaterverbruik per l uitsleep en de globale conclusies blijven gelijkaardig.

*Cascadespoelen: waterverbruik in l/h per l/h uitsleep*

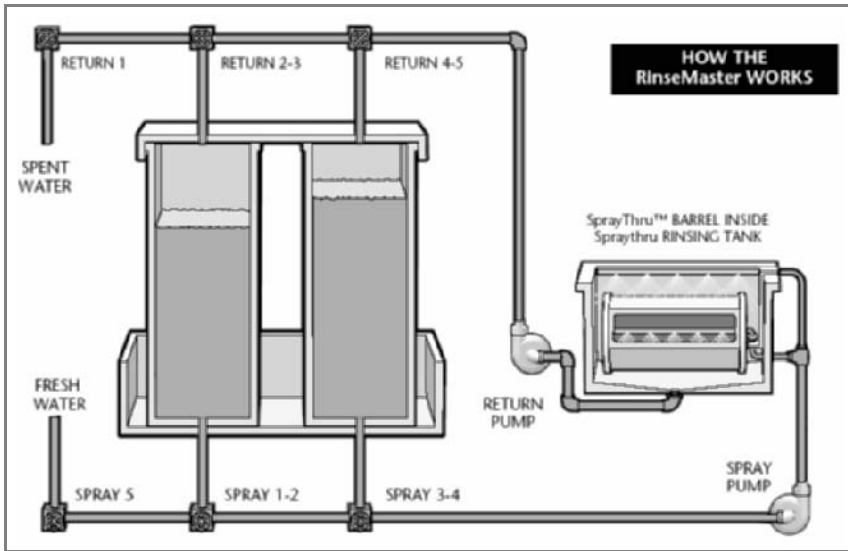
Aantal spoelbaden in serie	Spoelcriterium: verhouding tussen de concentratie in het procesbad en het laatste spoelbad			
	10000	5000	1000	200
1	10000	5000	1000	200
2	100	71	32	14
3	22	17	10	6
4	10	8	6	4
5	6	5	4	3

Bij hoge spoelcriteria wordt cascadespoelen ook om kwaliteitsredenen toegepast.

Bij het klassieke concept met meerdere spoelbaden in serie wordt de lijn fors langer, typisch 30-60% langer bij 3-staps cascadespoelen tot 60-100% langer bij 5-staps cascadespoelen. Tevens neemt ook het aantal handelingen toe.

In veel gevallen is dit onaanvaardbaar (plaatsgebrek bij bestaande lijnen; zeer hoge meerkost voor het bedrijfsgebouw bij nieuwe lijnen). Om die reden worden één-staps spoelbaden soms vervangen door spoelautomaten. Een spoelautomaat bestaat uit een sproeiinstallatie en enkele buffertanks. Het stuk wordt in de spoelautomaat geplaatst en achtereenvolgens met geconcentreerd spoelwater, 1 tot 2 tussenliggende concentraties en tenslotte met vers spoelwater gespoeld. Het spoelwater stroomt telkens terug naar de passende buffertank.

Dergelijke spoelautomaten zijn relatief recent en worden nog weinig toegepast. Er is dus onvoldoende ervaring om de prestaties van een dergelijke automaat te vergelijken met die van een klassieke cascade. Wellicht is de waterbesparing wat kleiner dan bij een klassieke cascade met eenzelfde aantal stappen: bij elke omschakeling moet niet alleen het stuk gespoeld worden, maar telkens ook de leidingen, pompen en wanden van de spoelautomaat. Anderzijds maakt een dergelijke automaat gebruik van sproeien, waardoor (cfr. de ervaring met nevel- of sproeispoelen boven het bad) een kleinere waterhoeveelheid nodig is voor eigenlijke spoelbewerking.



*Voorbeeld van een spoelautomaat waarmee cascadespoeling kan gerealiseerd worden zonder de lijn te verlengen*

Bij een groot aantal cascades (3-4 bij plaat, een 5-10 bij draad, 4-5 bij dompellijnen) kan een spaarspoelbad achterwege blijven. Het spoelwaterdebiet is dan zo klein en de concentratie in het spoelwater zo hoog dat het de rol van een spaarspoelbad kan overnemen.

#### **Aard:**

Hergebruik

#### **Toepasbaarheid**

Zeer breed toepasbaar.

In een aantal situaties is cascadespoelen niet realiseerbaar of heeft het geen meerwaarde:

- plaatsgebrek bij bestaande lijnen; dit kan echter opgevangen worden door het plaatsen van een spoelautomaat;
- indien snel een zeer hoge verdunningsgraad vereist is om de reactie tussen badvloeistof en substraat stop te zetten;
- kleinschalige lijnen;
- lijnen waarbij het spoelwater continu geregenereerd wordt met b.v. omgekeerde osmose of ionenwisseling.

Bij sproeitunnels is het in de praktijk dikwijls niet mogelijk om meer dan 2 spoelzones in cascade te voorzien. De tijd die de stukken in de spoelzones zouden doorbrennen wordt te lang, met kwaliteitsverlies (b.v. corrosie) als gevolg.

Door het verse water dat naar de spoelzone wordt toegevoerd aan te sluiten op de laatste ring sproeiers van deze zone, wordt echter een bijkomend cascade-effect gerealiseerd.

Ook sproeispoelen of nevelspoelen boven het procesbad levert een bijkomende cascade op, indien tenminste deze spoelstap gevoed wordt met water uit het nageschakelde spoelbad.

Bij bestaande dompellijnen kan een één-staps spoeling omgebouwd worden tot een meerstaps-spoeling.

### Milieu-aspecten

Er is een veel lager waterverbruik; overgang van 1-trapspoelen naar 3-staps cascadespoelen levert een daling op van het waterverbruik van > 90%.

De vuilvracht die naar de afvalwaterzuivering afvloeit blijft dezelfde; het debiet is echter veel kleiner. Dit heeft een dubbel gevolg:

- de afvalwaterzuivering werkt efficiënter;
- de concentratie van een aantal contaminanten in het geloosde afvalwater loopt op (ondanks het feit dat de vuilvracht gelijk blijft). Indien er wettelijke of bijzondere lozingsvoorwaarden uitgedrukt als concentraties van toepassing zijn, dan kan dit de invoering van deze milieuvriendelijke techniek hinderen.

### Financiële aspecten

Kosten:

- Investering in bijkomende spoelbaden, inclusief piping om het water automatisch in tegenstroom met de stukken van het ene spoelbad naar het andere te leiden;  
Ofwel: investering in spoelautomaat.
- Bij dompellijnen bijkomende handelingen; bij manuele bediening vertaalt dit zich in extra werkuren; b.v. bij de overgang van 1-traps spoelen naar 3-traps cascadespoelen is er ca. 1 min extra werk; bij een proceslijn met een 5-tal procesbaden betekent dit 5 min extra werk voor ieder stuk of frame beladen met stukken. (Deze meerkost speelt niet mee bij continue lijnen, bij lijnen met ketting of lopende band en speelt ook niet mee bij gerobotiseerde lijnen).
- Veel langere lijn, dus hogere gebouwkosten (tenzij gekozen wordt voor een spoelautomaat).

Baten:

- minder aankoop van water; lagere kosten voor aanmaak van deminwater;
- daling van de debietsgebonden kosten van de afvalwaterzuivering;
- bij een groot aantal cascades en indien de spoelcascade ook de rol van spaarspoelbad kan overnemen: besparing op chemicaliën en vuilvrachtgebonden kosten van de waterzuivering.

De techniek is in de praktijk goedkoper dan sluiten van de spoelwaterkringloop door omgekeerde osmose of ionenwisseling, terwijl een bijna gelijkwaardige waterbesparing gerealiseerd wordt.

Een sproei-automaat als alternatief voor een rij spoelbaden is een recente en nog weinig toegepaste techniek. Het is nog onduidelijk wat de kostprijs is t.o.v. klassieke spoeltechnieken.

De investering in een sproeitank is van de orde van 500-10 000 EUR afhankelijk van de afmetingen. De investering in een compleet systeem met bijhorende buffertanks met inkuiping, piping, kleppen, terugvoerpomp en sturing, wordt op 3 tot 5 maal dit bedrag ingeschat.

### **Opmerkingen**

Deze techniek wordt voorgesteld voor opname op de LTL Ecologiepremie.

### **Referenties**

BREF Surface Treatment of Metals.

Bekaert, 2001. Persoonlijke communicatie van Edgard Schildermans.

Hardwoodline, 2006. Technische en commerciële informatie over spoelautomaten.

Zie ook [www.hardwoodline.com](http://www.hardwoodline.com).

<http://www.hardwoodline.com/downloads/SRS.pdf#search=%22internal%20barrel%20rinsing%22>

## TECHNISCHE FICHE 60

### Eco-rinse

#### Beschrijving maatregel

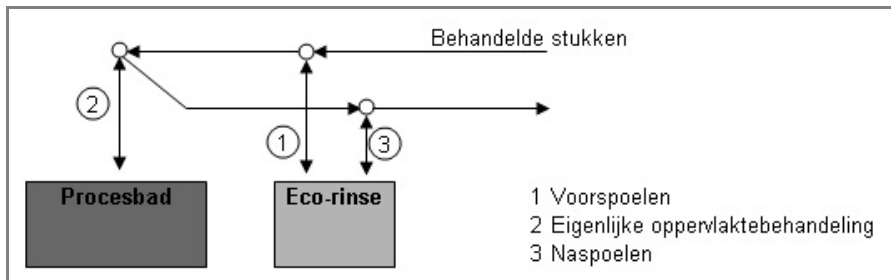
#### Proces/deelproces:

Spoelen

#### Beschrijving:

Een eco-rinse spoelbad heeft geen toevoer van vers spoelwater (tenzij om het vloeistofniveau op peil te houden) en heeft geen overloop. De te behandelen stukken worden eerst in het eco-rinse spoelbad gedompeld, daarna behandeld in het procesbad en tenslotte opnieuw voorgespoeld in het eco-rinse bad.

Na verloop van tijd stelt zich een dynamisch evenwicht in, waarbij de concentratie in het eco-rinse spoelbad ruwweg de helft is van de concentratie in het procesbad. Het grootste deel van de uitsleep uit het procesbad komt in het eco-rinse spoelbad terecht en wordt daarna geleidelijk aan teruggevoerd naar het procesbad door uitsleep met de stukken die voorgespoeld worden.



*Eco rins spoelbad: principeschets*

Voorspoelen van eco-rinse is in de beschreven vorm alleen mogelijk bij dompellijnen. Bij continue lijnen (voor plaat of draad) en voor sproeitunnels of vergelijkbare lijnen waarbij de stukken aan een ketting of lopende band voortbewegen is deze techniek niet in deze vorm mogelijk of vergt de investering in een extra spoelstap.

#### Aard:

Hergebruik

#### Toepasbaarheid

De techniek is breed inzetbaar, doch er zijn een reeks beperkingen:

- het voorspoelen levert kwaliteitsproblemen op in een aantal gevallen: slechte hechting (b.v. bij verkoperen t.g.v. de ongewenste cementatiereactie) of ruwe deklagen (b.v. wanneer er zich in het eco-rinse spoelbad zwevende stoffen vormen)

- bij continue lijnen of lijnen waarbij de stukken zich aan een ketting of lopende band voortbewegen;
- toepassingen waarbij er geen adequate oplossing bestaat voor de accumulatie van onzuiverheden bij het voortdurend terugsturen van de uitsleep naar het procesbad; dit is met name het geval voor baden die bedoeld zijn om aan te rijken (etsen, beitsen, ontvetten, anodiseren, ...).

### **Milieu-aspecten**

Ruwweg 50% van de uitsleep wordt herwonnen met een Eco-rinse spoelbad.

### **Financiële aspecten**

De investeringskosten zijn sterk afhankelijk van de lijngrootte. Indien er voldoende plaats beschikbaar is, is de investering relatief beperkt (grootteorde enkele 1000 tot enkele 10 000 EUR). De investering wordt terugverdiend door besparing op chemicaliën in het procesbad en lagere kosten voor afvalwaterzuivering.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

BREF Surface Treatment of Metals.

## TECHNISCHE FICHE 61

### Gebruikt spoelwater direct opnieuw inzetten

#### Beschrijving maatregel

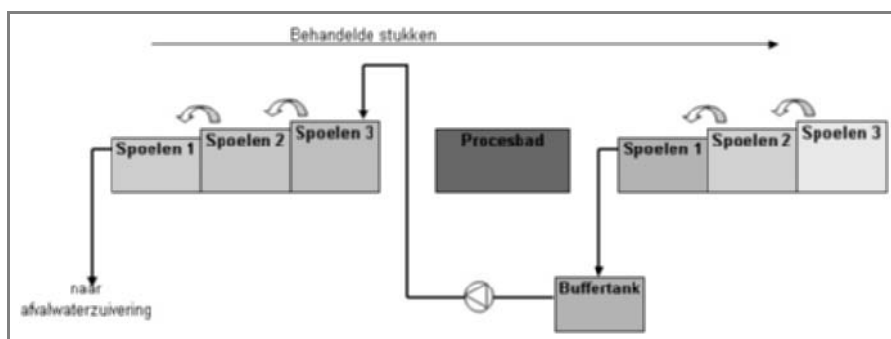
#### Proces/deelproces:

Spoelen

#### Beschrijving:

Deze techniek bestaat erin om het spoelwater van een bepaalde spoelstap opnieuw in te zetten in een andere spoelstap.

De onderstaande figuur geeft de meest gebruikelijke uitvoeringsvorm, waarbij het spoelwater van de spoelstap NA een procesbad opnieuw wordt ingezet VOOR procesbad, m.a.w. in de spoelstap na het vorige procesbad in de lijn.



Het spoelwaterdebiet wordt dan ingesteld op dat van de meest veeleisende van beide stappen. Tijdelijke verschillen tussen beide spoelstappen worden opgevangen met een buffertank. In de meeste gevallen wordt op de spoelstap waarin het water wordt hergebruikt als back-up ook een aansluiting met vers spoelwater voorzien.

Het hoofddoel van de maatregel is waterbesparing. Daarnaast zijn er een aantal interessante nevendoelen die geval per geval kunnen meespelen:

- beperkte herwinning van de uitsleep;
- een vorm van chemisch spoelen b.v. in situaties waarbij het interessanter is om met een aangezuurd spoelwater te werken i.p.v. met een neutraal spoelwater;
- in sommige gevallen: warmteherwinning.

#### Aard:

Hergebruik

### **Toepasbaarheid**

Geval per geval te onderzoeken.

Bij anodiseren is de techniek algemeen toepasbaar. Het spoelwater loopt in tegenstroom doorheen het hele proces: spoelen na anodiseren → spoelen na zuurdip → spoelen na beitsen → spoelen na ontvetten.

### **Milieu-aspecten**

Het waterverbruik voor spoelen neemt af met meerdere tientallen %. Het waterverbruik van alle betrokken spoelstappen wordt in principe herleid tot dat van de stap die voor de invoering van de maatregel het grootste verbruik had.

Bij de meest gebruikelijke uitvoering nl. opnieuw inzetten van het spoelwater NA een procesbad in de spoelcascade VOOR datzelfde procesbad, is er een beperkte herwinning van de uitsleep. Deze is echter beperkt tot typisch ca. 5%.

De vuilvracht die naar de afvalwaterzuivering afvloeit neemt beperkt af; het debiet neemt echter veel meer af. Dit heeft een dubbel gevolg:

- de afvalwaterzuivering werkt efficiënter;
- de concentratie van een aantal contaminanten in het geloosde afvalwater loopt op (ondanks het feit dat de vuilvracht gelijk blijft). Indien er wettelijke of bijzondere lozingsvoorwaarden uitgedrukt als concentraties van toepassing zijn, dan kan dit de invoering van deze milieuvriendelijke techniek hinderen.

### **Financiële aspecten**

Er is een investering nodig in een leiding en eventueel ook buffertank, pomp en sturing. De kostprijs hiervan bedraagt 100-5000 EUR.

De investering wordt in de praktijk vrij snel terugbetaald door besparing op waterverbruik, debietsgebonden kosten van de waterzuivering en in veel gevallen ook beperkte besparing op aankoop chemicaliën en vuilvrachtgebonden zuiveringskosten.

Er zijn extreme gevallen bekend waarbij een investering van enkele 100 EUR volstaat en een besparing van vele tienduizenden EUR per jaar oplevert.

### **Opmerkingen**

De techniek wordt vermeld in LTL Ecologiepremie (indirect als 1327).

### **Referenties**

NICO, 2000. Succes Story Nico, Minnesota Pollution Control Agency.



## TECHNISCHE FICHE 62

### pH-verhoging en precipitatie van metalen bij spoelwater

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Spoelen

##### *Beschrijving:*

De techniek bestaat erin om het spoelwater op te vangen, de pH te corrigeren waardoor de metalen in het spoelwater onoplosbaar worden en het gevormde slib af te scheiden. Om de afscheiding van het slib te verbeteren wordt in de praktijk een coagulans (een verdunde oplossing van een organisch polymeer dat zorgt voor een betere vlokstructuur en dus beter afscheidbaar slib) toegevoegd voorafgaand aan bezinking of flotatie. Verder wordt vaak ook nog een filtratiestap toegepast om een volledig helder water te krijgen dat dan opnieuw wordt ingezet als spoelwater.

Door het gebruik rijkt het spoelwater voortdurend aan met zouten. Dit is bij heel veel toepassingen ongewenst. Ook bij toepassingen waarbij deze zouten niet storen, moet na verloop van tijd toch een deel van het spoelwater geloosd worden.

##### *Aard:*

Hergebruik van water

#### Toepasbaarheid

Beperkt tot toepassingen waarbij de aanwezigheid van zouten in het spoelwater geen knelpunt is. Aanwezigheid van zouten in het spoelwater is doorgaans ongewenst: dit geeft immers aanleiding tot insleep van zouten in het volgende procesbad. Bij eindspoeling is er een hoger risico op corrosie.

Voorbeelden van processen waarbij deze techniek wordt toegepast zijn o.a.:

- anodiseren;
- thermisch verzinken;
- mechanisch-chemisch reinigen.

#### Milieu-aspecten

Daling van het waterverbruik en van de hoeveelheid water die geloosd wordt.

Er is in de praktijk geen daling van de hoeveelheid metaalhoudend afvalslib dat geproduceerd wordt t.o.v. een bedrijf dat het spoelwater niet hergebruikt.

Daling van de vuilvracht voor de meeste componenten, behalve voor opgeloste zouten en vergelijkbare in alle omstandigheden goed oplosbare verbindingen. Doordat het debiet sterk daalt, kunnen voor deze stoffen hoge concentraties vastgesteld worden.

### **Financiële aspecten**

Er is alleen een besparing op waterverbruik.

Er is een belangrijke daling van het geloosde debiet. Afhankelijk van de lokale situatie kan dit bijkomende besparingen opleveren. Soms zijn die beperkt (b.v. daling milieuheffing, minder belangrijke meetverplichtingen); soms zeer belangrijk (b.v. verlaging van of wegvallen van de kosten van nageschakelde zuiveringstechnieken om bepaalde micropolluenten tot een lage concentratie te verwijderen).

In veel gevallen wordt dezelfde installatie gebruikt die ook gebruikt wordt / werd voor de zuivering van afvalwater voorafgaand aan lozing. In dat geval bestaat de investering voornamelijk uit een filtersysteem b.v. zandfilter, en verder pompen en piping en evt. een buffertank. De kost hiervan wordt ingeschat op grootteorde 15 000 EUR voor een systeem van 5 m<sup>3</sup>/h en 30 000 EUR voor een systeem van 25 m<sup>3</sup>/h. De bijkomende werkingskosten zijn van de orde van 0,05-0,10 EUR/m<sup>3</sup>.

De investering in een compacte installatie met lammellenbezinker, zandfilter en bijhorende buffertanks en filterpers of gelijkwaardig, kost ca. 165 000 EUR voor een systeem van 25 m<sup>3</sup>/h en 75 000 EUR voor een systeem van 5 m<sup>3</sup>/h. De werkingskosten zijn sterk afhankelijk van de vuilvracht in het behandelde spoelwater en zijn grootteorde 0,5-2,5 EUR/m<sup>3</sup>.

### **Opmerkingen**

Deze techniek wordt meer en meer verlaten. Het toepassingsgebied is beperkt tot toepassingen waarbij het spoelwater helemaal niet proper moet zijn en waar accumulatie van onzuiverheden in het procesbad niet echt een knelpunt is. In zo'n situatie zijn opconcentreren van spoelwater (cascadespoelen), direct opnieuw inzetten, spaarspoelen, ... doorgaans zonder veel beperkingen mogelijk; deze technieken zijn veel interessanter omdat ze ook toelaten om chemicaliën te herwinnen en te besparen op waterzuiveringskosten.

### **Referenties**

## TECHNISCHE FICHE 63

### Elektrodialyse op spelwater

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Spoelen

##### *Beschrijving:*

Elektrodialyse (ED) is in essentie een techniek om een zout te splitsen. De zoutoplossing wordt tussen twee membranen in een elektrisch veld gebracht. Het ene membraan laat enkel anionen door, het andere enkel kationen. Aan de andere zijde van deze membranen wordt een deminwater stroom gestuurd. Door het elektrisch veld migreren de anionen en eveneens het zeer mobiele  $H^+$ -ion door het anionmembraan naar de ene deminwaterstroom; deze stroom wordt dus zuuroplossing. De andere deminwaterstroom rijkt op analoge wijze aan met de kationen en wordt een alkalische stroom. Niet-ionaire stoffen blijven achter. Het verdient echter de voorkeur om deze vooraf door filtratie, actiefkoolbehandeling, ... te verwijderen om te vermijden dat ze de membranen verstoppen.

Om praktische redenen wordt gewerkt met een stapel membranen.

Elektrodialyse is dus via een omweg in staat om een verdunde oplossing van zouten, zuren of basen op te concentreren. Dit gebeurt dan door alle anionen op te concentreren in de ene stroom en alle kationen in de andere stroom en beide stromen daarna terug samen te voegen.

Een tweede toepassing is om alle ionen uit een bepaalde afvalwaterstroom te verwijderen. Het resulterende water is dan terug geschikt om als proceswater, spelwater of eventueel zelfs als deminwater in te zetten.

Het gebeurt ook frequent dat beide toepassingen gecombineerd worden. Een gebruikt spelwater – in essentie een mengsel van zuiver spelwater en de uitsleep afkomstig van het procesbad – wordt dan gescheiden in enerzijds een verdunde stroom, die terug kan ingezet worden als spelwater, en anderzijds één of twee stromen die kunnen teruggevoerd worden naar het procesbad.

De techniek wordt hieronder verder geïllustreerd met enkele voorbeelden.

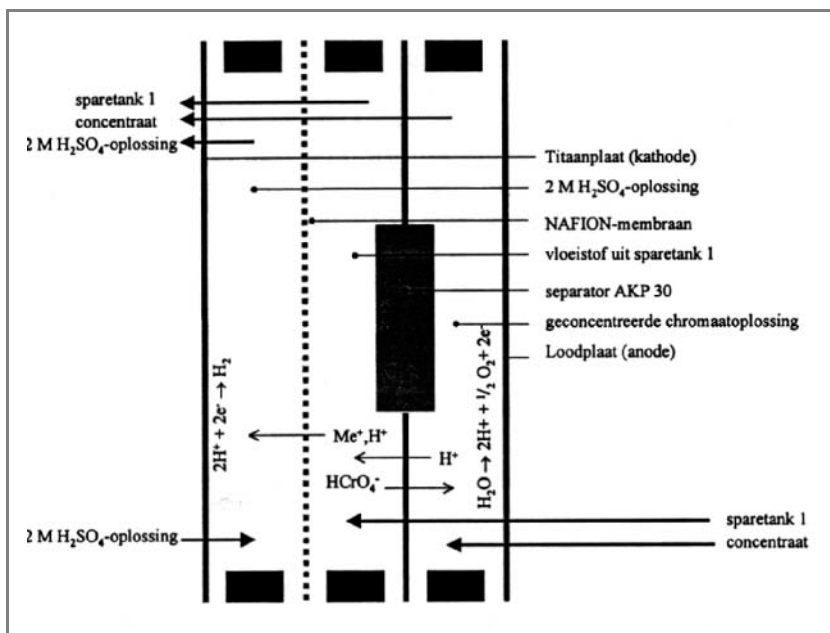
Elektrodialyse kan ook toegepast worden om uit een procesbad selectief een ongewenste stof te verwijderen. Deze toepassing vergt een heel andere procesvoering, en is beschreven in technische fiche 19.

##### *Herwinnen van spaarspoelbad na elektrolytisch verchromen.*

Zie onderstaande figuur. Het spaarspoelbad wordt door elektrodialyse gescheiden in:

- een sterk verdunde stroom die opnieuw wordt ingezet als spelwater in het spaarspoelbad;
- een stroom rijk aan chromaationen (en in sommige toepassingen ook sulfaationen) die wordt teruggevoerd naar het procesbad;
- metaalzuiverheden migreren door het kationmembraan de zwavelzuurstroom in; deze stroom rijkt aan met deze metalen en wordt af en toe ververst en afgelaten naar de afvalwaterzuivering.

Nadeel van deze techniek is dat het voornaamste kation ( $\text{Cr}^{3+}$ ) verloren gaat. Dit kan desgewenst verholpen worden door eerst het driewaardig chroom met membraan-elektrolyse om te zetten tot chromaat.



Principeschets van elektrolytische cel voor herwinning van spaarspoelbad na elektrolytisch verchromen (TUE, 2003)

Herwinnen van nikkel uit spaarspoelbad na elektrolytisch nikkelbad:

- anolyt en katholyt worden beiden teruggevoerd;
- in sommige gevallen is een bijkomende verdamper nodig omdat anders teveel water wordt teruggevoerd naar het procesbad;
- toegepast na verschillende types nikkelbaden.

**Aard:**

Hergebruik chemicaliën en water.

**Toepasbaarheid**

Alhoewel elektrolyse al enkele tientallen jaren gekend is in deze toepassing, blijft het een complexe techniek die zo goed als nooit kant en klaar onmiddellijk inzetbaar is. Ze wordt dan ook nauwelijks of niet ingezet alleen om (spoe)lwater te herwinnen, maar vindt wel een aantal toepassingen bij het simultaan herwinnen van spoelwater en chemicaliën. Omwille van de relatief hoge investeringskost en de complexe werking is de techniek alleen haalbaar bij grootschalige toepassingen.

De membranen zijn kwetsbaar. Door kleine scheurtjes of defecten is het steeds mogelijk dat de vloeistoffen van de anolyt- of katolytruimte terechtkomen in het behandelde spoelwater of omgekeerd. Bij de keuze van deze vloeistoffen moet er dus op gelet worden dat deze het procesbad niet kunnen vervuilen; anders loopt men het risico dat het hele procesbad onbruikbaar wordt waardoor de financiële en milieuwinst van deze maatregel in één klap verloren zou gaan.

Een nadeel van elektrodialyse is dat het behandelde water nooit helemaal zuiver is. Opgeloste anionen en kationen worden typisch slechts voor 90% verwijderd. Deze restconcentratie laat hergebruik in een spaarspoelbad toe. Elektrodialyse is echter minder geschikt om in één stap een relatief zuiver water te produceren (zoals b.v. wel indamping, RO of ionenwisseling).

Om die reden wordt geëxperimenteerd met hybride systemen, waarbij elektrodialyse met ionenwisseling gecombineerd wordt (IXED). De graad van herwinning van de uitsleep is gelijkwaardig met die van elektrodialyse, maar het behandelde water heeft zeer lage metaal- of zoutconcentraties en is gelijkwaardig met vers spoelwater. De techniek laat ook toe om uit zeer verdunde oplossingen anionen en kationen te herwinnen. De techniek is enkel gekend op pilotschaal (SenterNovem, 2004; Spoor 2002).

### **Milieu-aspecten**

Herwinning van een deel van de uitgesleepte badchemicaliën (grootteorde 50-90%). Hierdoor is er een overeenkomstige verlaging van de vuilvracht naar de afvalwaterzuivering en van de daar gevormde hoeveelheid slib.

Herwinning van een deel van het spoelwater. Omdat de techniek in de praktijk vooral op het spaarspoelbad wordt toegepast en omdat elektrodialyse zelf ook een zeker waterverbruik heeft, is dit milieuaspect verwaarloosbaar.

Energieverbruik. Het energieverbruik is laag in vergelijking met andere herwinningstechnieken zoals indamping of omgekeerde osmose.

### **Financiële aspecten**

Een elektrodialyse-installatie is maatwerk. Materiaalkeuze, membraantype, ... hebben een grote invloed op de kostprijs; ook de gewenste capaciteit heeft een grote invloed.

De terugbetaaltijd wordt zeer sterk beïnvloed door de waarde van de badvloeistof die wordt teruggewonnen en door de vermeden waterzuiveringskosten. Het stroomverbruik speelt een ondergeschikte rol. De vervanging van de membranen als gevolg van de beperkte levensduur, onderhoud aan het toestel en bijkomende badcontroles zijn de voornaamste werkingskosten.

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Invloed op werkingskost EUR/j
Kostenraming na piloottest voor elektrolyse op spaarspoelbad na hardverchromen. Uitsleep uit procesbad geraamd op 1,5 l/h. Herwinning van chromaat in procesbad en behandeld water in spaarspoelbad.	8 000	Energiekosten +6 200 Besparingen -23 000 (vnl. chemicaliën en afvalwater) Geen schatting gekend voor onderhoudskosten en vervangen membranen.
Kleine eenheid voor herwinnen van 7 l/d nikelsulfamaatbadvloeistof uit het spaarspoelbad.	Ca. 11 000 <sup>1</sup>	Terugbetaaltijd ca. 15 maand.
Spoelbad na cyanidisch koperbad: vervangen van bestaande spoelwaterherwinning met ionenwisseling door elektrolyse. De koperrijke deelstroom wordt teruggestuurd naar proces en het behandelde water als spoelwater.	Ca. 120 000 <sup>1</sup>	Ca. 30 000 EUR/j besparing aan afvalwaterzuiveringskosten. Geen info over andere werkingskosten en besparingen.
Spoelwater na nikkelbad. 20 m <sup>3</sup> /d behandelen van 3000 mg/l naar 100 mg/l. Ni-rijk katolyt en analyt beide teruggestuurd naar procesbad. Verdunde stroom opnieuw ingezet als spaarspoelbad.	Ca. 110 000 <sup>1</sup>	Terugbetaaltijd ca. 1 jaar vnl. door wegvallen waterzuiveringskosten en besparing op chemicaliën.

1. Kostprijzen omgerekend vanuit 1994 naar 2006. Door de sterke daling in de kostprijzen van membranen zou de investeringskost voor dezelfde installatie thans beduidend lager liggen.

### Opmerkingen

De techniek wordt vermeld in LTL Ecologiepremie (1327).

### Referenties

TUE 2003. Onderzoeksproject TU Eindhoven bij Jacobs BV, NL.

Spoor, 2002. Removal of nickel ions from galvanic wastewater streams using a hybrid ion exchange – electrolysis system. TUE, 2002.

SenterNovem 2004. Verwijdering van zware metalen uit zeer verdunde oplossingen. Eindbeoordeling onderzoeksproject IZW97409. Nov 2004.

## TECHNISCHE FICHE 64

### Behandeling met SLM (Supported Liquid Membrane) op spelwater

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Spoelen

##### *Beschrijving:*

SLM (Supported Liquid Membrane ofwel Vloeibaar-membraantechniek) is een afgeleide van de klassieke extractietechniek.

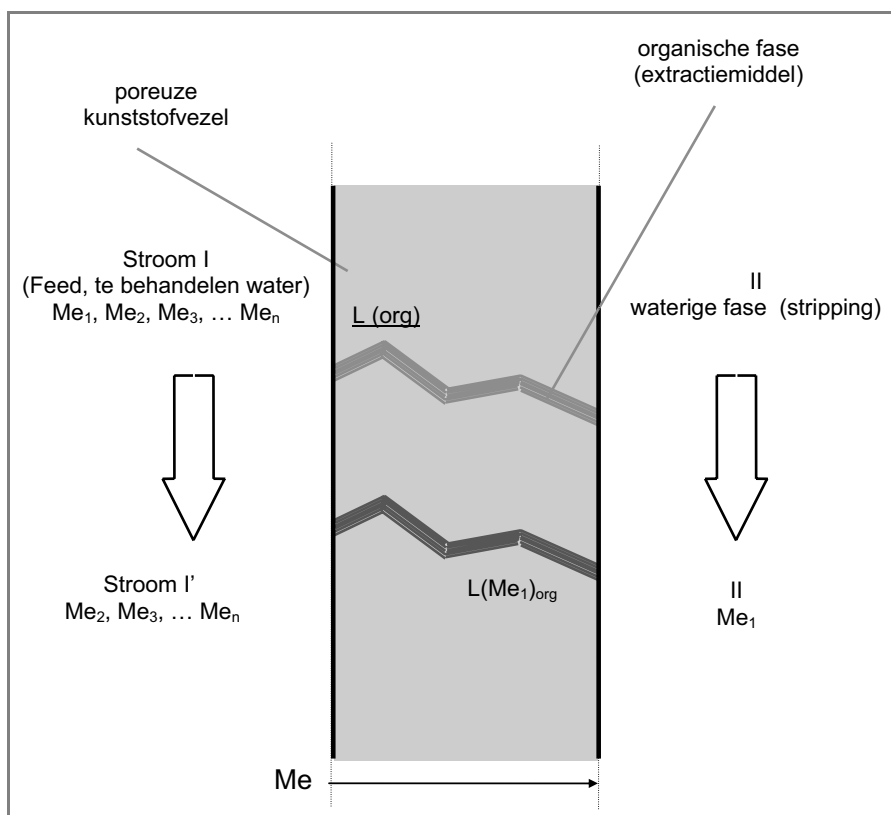
Bij de klassieke extractietechniek wordt het te behandelen water in contact gebracht met een organisch extractiemiddel. Dit extractiemiddel is selectief voor één of een beperkt aantal metalen en vormt met deze metalen een complex. Het extractiemiddel is weinig of niet mengbaar met water; na voldoende contacttijd worden water en extractiemiddel terug gescheiden. In een tweede stap worden extractiemiddel en metaal terug gescheiden.

De klassieke extractietechniek is in de praktijk weinig geschikt als waterzuiveringstechniek. Er kunnen weliswaar zeer lage metaalconcentraties gerealiseerd worden, maar de toegepaste extractiemiddelen zijn zelf milieuschadelijk<sup>65</sup>. Aangezien het afvalwater van oppervlaktebehandeling in veel gevallen ook oppervlakteactieve stoffen bevat, bestaat altijd het risico dat belangrijke hoeveelheden extractiemiddel als een emulsie in het geloosde afvalwater terechtkomen. Dergelijke incidenten worden ook in de praktijk vastgesteld in piloottesten en full-scale installaties (bron: vertrouwelijk).

Bij vloeibaarmembraanextractie zijn deze nadelen weggewerkt en is de uitvoeringsvorm tevens veel compacter. Het organisch extractiemiddel wordt vastgehouden op een vaste drager, b.v. een film of holle buis uit een poreuze hydrofobe kunststof. De drager met hierop het extractiemiddel wordt aangeduid als “vloeibaarmembraan”.

Dit membraan wordt langs de ene zijde in contact gebracht met het te behandelen water; het geïsoleerde metaal wordt uit de waterstroom geïsoleerd op het membraan of meer precies door het extractiemiddel in het membraan. Het membraan wordt langs de andere zijde in contact gebracht met een “stripper”, een regeneratievloeistof die het complex van metaal en extractiemiddel terug destabiliseert, waardoor het metaal wordt vrijgesteld in de strippervloeistof. Indien de strippervloeistof goed gekozen is, kan het metaal terug herwonnen worden.

<sup>65</sup> Het meest klassieke extractiemiddel is tributylfosfaat. Er is geen PNEC bekend uit de literatuur. Op basis van gekende LC50 waarden voor aquatische organismen kan de PNEC ingeschat worden op grootteorde 50 µg/l. De PNEC is een vervangende kwaliteitsdoelstelling voor oppervlaktewater.



*Werking SLM (Supported Liquid Membrane – Vloeibaarmembraan): selectieve verwijdering van één opgelost metaal  $Me_1$  uit de voedingsstroom I en herwinning van  $Me_1$  in de stripperstroom II: principeschets*

#### **Aard:**

Hergebruik

#### **Toepasbaarheid**

De techniek is op labo- en pilotschaal getest op een breed gamma aan spoelwaters en opgeloste metalen.

Er zijn geen toepassingen op praktijkschaal bekend.

De techniek is wellicht toepasbaar voor het behandelen van welbepaalde spoelwaters. Vermoedelijk is de techniek geschikt voor de behandeling van afvalwatermengsels.

#### **Milieu-aspecten**

Verminderen van de vuilvracht van bepaalde metalen in het te behandelen afvalwater; als gevolg daarvan een kleinere hoeveelheid slib.



Indien het behandelde water opnieuw kan ingezet worden als spoelwater, eveneens een beperking van het waterverbruik en van de debietsgebonden waterzuiveringskosten.

Indien de strippervloeistof opnieuw kan ingezet worden in het procesbad: een vermindering van de hoeveelheid badchemicaliën die moet worden ingezet.

### **Financiële aspecten**

De techniek is nog onvoldoende gekend op praktijkschaal.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

Vander Linden et al., 2000. Recovery of Copper from Effluents by Supported Liquid Ion Exchange Membranes – from laboratory scale to an integrated pilot plant. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2000.

## TECHNISCHE FICHE 65

### Neutralisatie en precipitatie

#### Beschrijving maatregel

#### *Proces/deelproces:*

Afvalwaterzuivering

#### *Beschrijving:*

Metalen die in een 2- of 3-waardige vorm als kation opgelost zijn, worden het vlotst verwijderd door:

- aanpassing van de pH tot een geschikte waarde;
- deze waarde wordt zo gekozen dat de aanwezige metalen een slecht oplosbaar hydroxide vormen;
- de onoplosbare verbindingen vormen slibvlokken; de vlokstructuur wordt doorgaans verbeterd door een coagulans (b.v. ijzer(III)chloride, aluminiumsulfaat,...) en een organisch polymeer; daardoor wordt een beter ontwaterbaar slib gevormd;
- na een voldoende contacttijd (5-20 min) worden de vlokken door bezinking of flotatie afgescheiden van de waterfase; het slib wordt daarna (intern of extern) verder ontwaterd b.v. in een filterpers of centrifuge; in kleinschalige installaties of bij installaties die erg geconcentreerde afvalwaters behandelen, wordt de scheiding tussen water en slib ineens in de filterpers uitgevoerd;
- indien de neerslagvorming gebeurde bij een eerder hoge pH ( $\text{pH} > 9$ ) wordt nadien nog een pH-correctie toegepast voorafgaand aan de lozing.

De pH-instelling gebeurt typisch met HCl of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (verlagen van de pH) of met NaOH of kalkmelk (verhogen van de pH). In toepassingen waarbij de aanwezigheid van carbonaten gewenst is (betere metaalprecipitatie, vermijden van overshoot bij afvalwaters met een laag bufferend vermogen) zijn  $\text{CO}_2$  (verlagen van de pH) en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (verhogen van de pH) nuttig. Ook magnesiumhydroxide wordt soms gebruikt als alternatief voor kalkmelk. Kalkmelk en magnesiumhydroxide zijn niet oplosbaar en worden als slurry ingezet; daardoor zijn grotere installaties met meer onderhoudsbehoeftes nodig. Ze leveren anderzijds wel een kleinere hoeveelheid filterkoek en zijn ook goedkoper in aankoop dan NaOH en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

De optimale pH varieert van metaal tot metaal. De meeste metalen hebben de eigenschap dat ze bij hoge pH terug oplosbaar worden. Dit wordt geïllustreerd met de onderstaande theoretische figuur waarin de oplosbaarheid van het metaal (in mg/l) wordt uitgezet tegenover de pH.

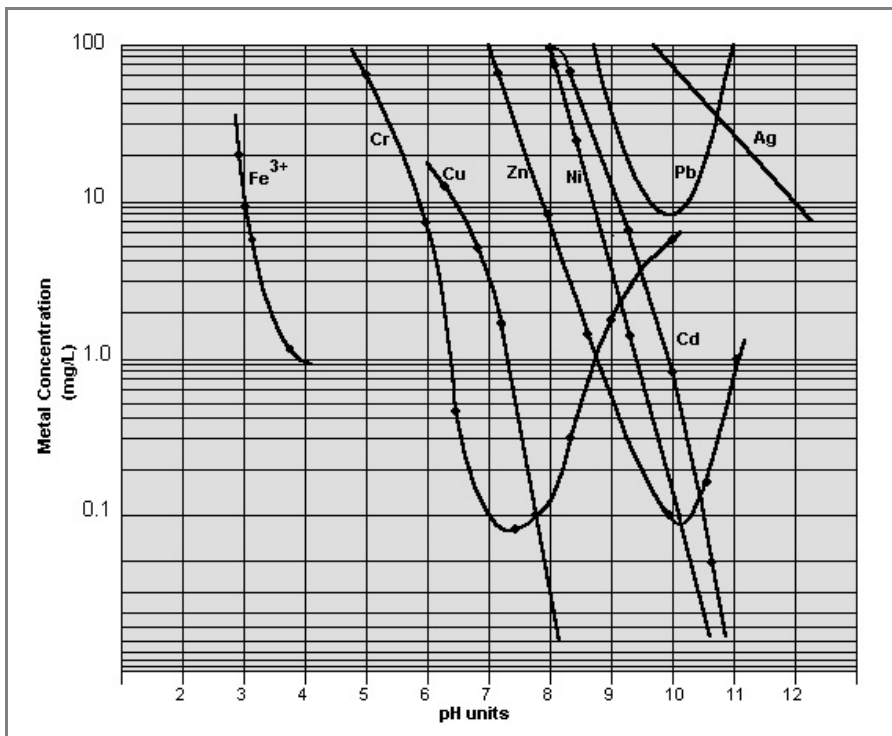
Er wordt benadrukt dat deze klassieke figuur theoretisch is:

- Ze geldt enkel bij sterk verdunde oplossingen met laag zoutgehalte. Een hoog zoutgehalte leidt er in de praktijk toe dat de oplosbaarheid van het metaal een stuk toeneemt.
- Ze geldt niet voor coprecipitatie. Bij coprecipitatie worden meerdere metaalionen simultaan neergeslagen.

Coprecipitatie leidt bijna altijd tot lagere metaalconcentraties. Klassieke voorbeelden zijn:

- coprecipitatie van Ni samen met Fe en eventueel ook Cr (waarbij bij  $\text{pH} = 8,5$  tot 9 al waarden worden bekomen die bij precipitatie van Ni alleen pas bereikt zouden worden vanaf  $\text{pH} = 10$ );

- coprecipitatie van Cd met Fe (waarbij 0,1 mg Cd/l haalbaar is, wat onmogelijk te realiseren is bij precipitatie van Cd alleen).
  - In aanwezigheid van sterke complexvormers is er nauwelijks of geen verband tussen pH en oplosbaarheid.
  - De delen van de curves bij hogere pH, gelden enkel in afwezigheid van calcium en van carbonaat.
- Een aantal metaalhydroxides worden bij hoge pH terug oplosbaar (b.v.  $Zn^{2+}$  slaat vanaf pH = 8 tot 9 neer als  $Zn(OH)_2$  maar lost bij hoge pH terug op als  $Zn(OH)_3^-$ , Al slaat vanaf pH 5,5 neer als  $Al(OH)_3$  maar lost vanaf pH 8 tot 9 terug op als  $Al(OH)_4^-$  enz.). Met  $Ca^{2+}$  vormen deze stoffen een slecht oplosbare neerslag, dus in aanwezigheid van calcium is de oplosbaarheid van een amfoteer metaal bij hoge pH doorgaans veel lager dan wat de figuur voorspelt.
- Bij een pH-verhoging komt carbonaat voor een groot deel voor als  $CO_3^{2-}$ . Sommige metalen (b.v. Cd, Co, Ba) vormen met deze vorm van carbonaat een slechter oplosbare verbinding dan het overeenkomstige metaalhydroxide. Dus ook in aanwezigheid van carbonaat geldt dat bij hoge pH de oplosbaarheid van deze metalen lager is dan wat de figuur voorspelt.
- De figuur geldt bij ca. 20°C. Bij hogere of lagere temperaturen zijn er verschuivingen.
  - Tenslotte wordt de theoretische oplosbaarheid zelden bereikt; bij neerslagvorming is altijd een lichte oververzadiging.



*Oplosbaarheid van metalen in functie van pH*

De praktische gevolgen van dit alles zijn:

- het is aangewezen om mengsels van verschillende afvalwaters samen te behandelen (coprecipitatie);
- dit effect wordt nog verder versterkt door een metaal zoals Fe(III) of Al(III) als vlokvormer te gebruiken;
- indien er metalen voorkomen die bij hoge pH terug oplossen, is het over het algemeen beter om kalkmelk te gebruiken in plaats van NaOH om de pH in te stellen.

In de praktijk worden batchreactoren het meest gebruikt. Batchreactoren hebben volgende voordelen:

- compactere installatie: meerdere stappen kunnen in dezelfde reactietank uitgevoerd worden (incl. de voorafgaande verwijdering of omzetting van b.v. Cr(VI), complexen, ...);
- flexibel: kan zowel concentraten als verdunde afvalwaters aan;
- mogelijkheid tot kwaliteitscontrole op kritische momenten, b.v. voorafgaand aan scheiding slib / waterfase.

Mits een aantal voorzorgen geven continue reactoren even goede resultaten:

- continue reactoren zijn zeer gevoelig voor plotse wijzigingen in de samenstelling van het influent van de reactor. Bij continue reactoren moet dit aspect dus goed verzorgd worden door één of meer van volgende maatregelen:
  - buffering van het afvalwater in een tank / bekken met een voldoende groot volume; de inhoud van deze tank of dit bekken wordt voortdurend gemengd;
  - scheiding van verschillende afvalwatertypes (zuur / alkalisch; verdund / geconcentreerd, ...); elk van deze afvalwatertypes apart bufferen en in vaste verhoudingen doseren aan de afvalwaterzuivering (of in verhoudingen die langzaam wijzigen zodat de sturing van de afvalwaterzuivering de tijd krijgt om de veranderingen te volgen);
- automatische sturing van pH in combinatie met zeer goede menging van de reactor en voldoende verblijftijd (5-20 min) in nageschakelde mengtank voor evenwichtsinstelling en vlokvorming.
- indien kalkmelk gebruikt worden, een voldoende lange verblijftijd (tientallen minuten) in de reactor en evt. meerdere reactoren in serie opdat de kalkmelkdeeltjes voldoende zouden kunnen oplossen; hetzelfde geldt bij gebruik van magnesiumhydroxide.

In sommige gevallen kunnen de metaalhoudende slibs nuttig toegepast worden. Dit vergt dan in de praktijk dat niet alleen de geconcentreerde deelstromen die rijk zijn aan deze metalen, apart gehouden worden van de andere afvalwaters. Dit vergt dan ook dat het gevormde slib apart wordt gehouden en ook apart van de andere slibs tot filterkoek wordt verwerkt.

Het proces verloopt in de praktijk grotendeels geautomatiseerd. De sturing is op basis van timers en pH-meting. De pH-elektrode moet regelmatig gereinigd en geijkt worden.

### **Aard:**

End-of-Pipe: afvalwater

### **Toepasbaarheid**

Breed toepasbaar voor de verwijdering van:

- correctie van pH bij zure of alkalische afvalwaters;
- verwijdering van opgeloste metalen in de vorm van  $\text{Me}^{2+}$  of  $\text{Me}^{3+}$ .  
(metalen die aanwezig zijn in de vorm van  $\text{MeO}_x^{\text{Y-}}$  kunnen zelden of nooit door neerslag-

vorming verwijderd worden; in de praktijk is dit vooral het geval voor stoffen zoals Cr(VI), Mn(VI) ... waarvoor voorafgaand een reductiestap nodig is; dit geldt ook voor metalloïden zoals Sb, As, Se, ... doch deze worden in de praktijk nooit toegepast bij oppervlaktebehandelingsprocessen);

- in sommige gevallen worden ook anionen (fluoride, sulfaat, fosfaat) neergeslagen indien kalkmelk  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als neutralisatiemiddel wordt ingezet;
- zwevende stoffen b.v. metaalslijpsel, kleine hoeveelheden emulsies, ... kunnen eveneens met deze techniek verwijderd worden.

Er zijn installaties beschikbaar in grootte variërend van ca. 1 m<sup>3</sup>/d tot duizenden m<sup>3</sup>/d.

### Milieu-aspecten

Wegwerken van afwijkende pH en sterke verlaging van het gehalte aan zwevende stoffen, opgeloste metalen en in sommige gevallen ook anionen en emulsies. Het geloosde afvalwater heeft daardoor voor deze stoffen een lagere concentratie. Haalbare eindconcentraties voor enkelvoudige metalen met  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als reagens zijn 1-10 mg/l.

Aanrijking van het afvalwater met zouten.

Verbruik van chemicaliën (zuur, base, coagulans, polymeer).

Het gevormde metaalslib wordt doorgaans, na verdere ontwatering, gestort. In sommige gevallen is de uitloogbaarheid van het slib te hoog. Dit wordt veelal aangepakt door het slib extern te laten stabiliseren door het toevoegen van cement of wordt de afvalstof gestort in speciale zoutcelcondities.

Het apart behandelen van metaalrijke deelstromen heeft slechts zelden zin. Enkel bij grootschalige toepassingen en voldoende zuivere en geconcentreerde deelstromen kan het resulterende slib ingezet worden voor herwinning van de metalen i.p.v. het te storten. Juist deze deelstromen lenen zich echter het meest tot het ter plaatse herwinnen van de uitsleep door hergebruik in het procesbad (hergebruik > recycling) of tot het in quasi pure vorm herwinnen van een groot deel van de metalen, door elektrolyse.

Bij kleine debieten of bij verdunde stromen is het gezamenlijk behandelen van afvalwaters (coprecipitatie) aangewezen, omdat daardoor doorgaans lagere eindconcentraties bereikt worden of waarbij dezelfde eindconcentraties bereikt worden bij een lagere pH, waardoor de extra zoutvracht t.g.v. de terugneutralisatie wegvalt.

Indien het afvalslib ter plaatse ontwaterd wordt met een filterpers of gelijkwaardig, dan zijn volgende aandachtspunten van belang:

- door lekken kunnen in het filtraat af en toe hoge concentraties zwevende stoffen optreden
- het filtraat kan een afwijkende pH hebben; dit is frequent het geval bij filtraat van slibs van een deelstroombehandeling op geconcentreerde deelstromen of in situaties waarbij een overmaat kalkmelk werd toegepast

Om die reden wordt:

- ofwel het filtraat teruggestuurd naar de eigenlijke afvalwaterzuivering
- ofwel het filtraat bewaakt op aanwezigheid van zwevende stoffen en afwijkende pH; dit kan automatisch (bij grootschalige installaties) of steekproefsgewijs (kleinschalige installaties)

### **Financiële aspecten**

De investering in een compacte continue installatie met buffering, reactor lammellenbezinker en filterpers of gelijkwaardig, bedraagt grootteorde 130 000 EUR voor een systeem van 25 m<sup>3</sup>/h en 60 000 EUR voor een systeem van 5 m<sup>3</sup>/h.

Dit slaat enkel op de eigenlijke installatie. Gebouw en bijhorende infrastructuur zijn hierin niet inbegrepen. Kleinschalige installatie staan altijd volledig binnen; van grootschalig installaties staan in de praktijk minstens de reactoren en de filterpers binnen.

De werkingskosten zijn sterk afhankelijk van de vuilvracht in het behandelde spoelwater en zijn grootteorde 0,5-5 EUR/m<sup>3</sup>.

Bij kleinschalige systemen lopen de werkingskosten per m<sup>3</sup> sterk op, vooral omdat de personeels- en onderhoudskosten zeer sterk oplopen.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

BREF Surface Treatment of Metals.

WASS. Waterzuiveringsselectiesysteem – Techniekbleden.

Raadpleegbaar via <http://www.emis.vito.be/wass/>

## TECHNISCHE FICHE 66

### Metaalprecipitatie met S-rijke additieven

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Afvalwaterzuivering

##### *Beschrijving:*

Veel metaalionen vormen met sulfide of met een organo-sulfide verbinding een zeer slecht oplosbare verbinding. De oplosbaarheid van een metaalsulfide is doorgaans een grootteorde lager dan die van het metaalhydroxide bij een voor hydroxideneerslag geschikte pH.

Volgende stoffen worden gebruikt:

- sulfide, doorgaans ingezet in de vorm van een  $\text{NaS}_2$  of NaHS-oplossing.  
De wijze van werken is vrij gelijklopend als bij hydroxideprecipitatie, alleen wordt in plaats van een base (zoals NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ...) de natriumsulfideverbinding toegevoegd. Omdat het slib veel fijner, lichter en moeilijker ontwaterbaar is, worden de bezinking en slibontwatering beter verzorgd.
- wateroplosbare organosulfiden.  
Deze bestaan uit een kleine, wateroplosbare organische molecule, waarop één of enkele sulfidegroepen zijn ingeplant. De meest gebruikte zijn trimercaptotriazine (TMT) en diethyldithiocarbamaat.
- polymere organosulfiden.  
Deze bestaan uit een polymeerketen met met daarop een groot aantal sulfidegroepen. Deze polymeren worden als een oplossing of emulsie in water gecommercialiseerd.

De techniek wordt vooral toegepast als aanvulling van hydroxideprecipitatie. De hydroxideprecipitatie verloopt zoals beschreven in technische fiche 65. Na het toevoegen van b.v. kalkmelk, maar vóór de scheiding van slib en waterfase wordt sulfide of een sulfide-rijk additief toegevoegd. Dit slaat een groot deel neer van de restfractie aan metalen die nog in oplossing zijn. Daarna loopt de behandeling verder zoals bij gewone hydroxideprecipitatie. De redenen hiervoor zijn meervoudig:

- lagere chemicaliënkost;
- betere ontwatering slib;
- sommige courante metalen o.a.  $\text{Al}^{3+}$  en  $\text{Cr}^{3+}$  kunnen niet met sulfides of organosulfides neergeslagen worden. Dit is in de praktijk geen nadeel, omdat deze driewaardige metalen zeer goed als hydroxide kunnen neergeslagen worden bij +/- neutrale pH.

##### *Aard:*

End-of-Pipe: afvalwater

### **Toepasbaarheid**

Net zoals bij hydroxideprecipitatie is de techniek beperkt tot metalen in kationvorm. Ze is niet toepasbaar op metalen zoals Cr(VI) en Mn(VI) die als anion aanwezig zijn, en ook niet op metalloïden zoals Se, Sb en As.

Zuivere sulfideprecipitatie wordt zelden toegepast. De techniek wordt vooral toegepast als aanvulling van hydroxideprecipitatie.

### **Milieu-aspecten**

Voordeel:

- de techniek kan de gehalten aan opgeloste metalen (Cu, Cd, Ni, Ag, Pb, Sn, Zn, Fe(II)) verlagen tot < 0,5 mg/l.
- doorgaans worden ook in aanwezigheid van matige complexvormers (carboxylaten, amines, ...) goede resultaten behaald; de aanwezigheid van sterke complexvormers (EDTA, NTA, cyanide) werkt storend.

Nadelen:

- sulfide:
  - risico op sterke geurhinder en gezondheidsrisico bij vrijstellen van H<sub>2</sub>S-gas indien de pH te laag wordt;
  - sulfide is zelf ook een milieugevaarlijke stof. Zeker bij lozing op oppervlaktewater moet de overmaat aan sulfide weggewerkt worden door b.v. toevoegen van Fe(II) of Fe(III);
  - metaalsulfides vormen een licht en moeilijk te ontwateren slib;
- organosulfideverbindingen:
  - sommige van deze stoffen (met name de groep van de dithiocarbamaten en in mindere mate ook polymeren met thiocarbamaatfuncties) zijn zelf milieugevaarlijke stoffen met een aquatische toxiciteit van de zelfde orde als van de verwijderde metaalverbindingen. De overmaat moet weggewerkt worden b.v. door toevoegen van Fe(II) of Fe(III) of door het toelaten van een langere reactietijd (waardoor de overmaat zich bindt op reeds eerder gevormde hydroxides). Niet alle organosulfiden hebben dit nadeel, b.v. TMT heeft dit nadeel niet.

Precipitatie met sulfide of organosulfiden haalt de complexvormers niet uit het afvalwater. Bij lozing op RWZI is dit echter geen knelpunt: de matige complexvormers (amines, lichte vetzuren, carboxylaten, ...) zijn immers goed biologisch afbreekbaar.

### **Financiële aspecten**

Qua investering is er slechts een beperkte meerkost t.o.v. een klassieke installatie voor pH-correctie en neerslagvorming. De meerkost bestaat uit een extra dosseereenheid met opslagruimte en inkuiping.

Er is een belangrijke stijging van de werkingskosten. Deze varieert sterk afhankelijk van de vuilvracht in het effluent.

Organosulfiden kosten ongeveer 4 EUR/kg; een 45% NaHS oplossing kost ongeveer 1 EUR/kg.

### **Opmerkingen**

–



**Referenties**

Degussa. Technische en commerciële informatie over TMT-15. Zie ook [www.degussa.com](http://www.degussa.com) en [www.peroxygen-chemicals.net](http://www.peroxygen-chemicals.net) (websites beschikbaar jul 2006).

Nalco. Technisch en commerciële informatie over Nalmet.

BREF Surface Treatment of Metals.

WASS. Waterzuiveringsselectiesysteem – Techniekbladen.  
Raadpleegbaar via <http://www.emis.vito.be/wass/>

## TECHNISCHE FICHE 67

### Chemische oxidatie

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Afvalwaterzuivering

##### *Beschrijving:*

Chemische oxidatie wordt toegepast op deelstromen die ongewenste stoffen bevatten die door oxidatie tot een onschuldige of gemakkelijker te verwijderen stof kunnen omgezet worden.

Chemische oxidatie gebeurt doorgaans in een batchreactor. De reactietijd loopt op van enkele minuten tot vele uren. Aan de reactor worden continu of met schokdosering chemische oxidantia toegevoegd. De reactie is grotendeels geautomatiseerd. De sturing gebeurt met timers en met een pH- en redox-elektrode.

Toegepaste oxidantia zijn:

- **Hypochloriet** (“javel”,  $\text{OCl}^-$ ), hetzij als dusdanig aangekocht of (uitzonderlijk) ter plaatse aangemaakt door elektrolyse van een zoutoplossing of door oplossen van chloorgas.
  - Hypochloriet wordt toegepast voor oxidatie van cyanide via thiocianaat tot  $\text{CO}_2$  en stikstof of ammonium.
 

De reactie verloopt in alkalisch milieu (in zuur milieu is er risico op vrijstelling van toxische gassen  $\text{Cl}_2$  en  $\text{HCN}$ ). De reactie verloopt traag (ca. 1 dag) voor stabiele metaal-cyanidecomplexen (Ni, Cu, Fe) en snel (20-40 min) voor vrije cyanide en onstabiele cyanidecomplexen (Zn, Cd, Ag).
  - Oxidatie met hypochloriet kan in principe ook toegepast worden voor nitriet, orthofosfiet, sulfide, sulfiet en Fe(II), doch dit gebeurt zelden, omwille van de hoge kosten en de milieunadelen van oxidatie met hypochloriet.
- **Waterstofperoxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**, eventueel versterkt met UV-straling.
 

Het wordt toegepast voor:

  - oxidatie van cyanide. Dit gebeurt het meest efficiënt in een zuur milieu. Omwille van veiligheidsredenen moet dit dan gebeuren in een afgesloten reactor. Vrije cyaniden kunnen ook in alkalisch milieu afgebroken worden. De reactie verloopt traag (ca. 10 uur). Verschillende factoren kunnen leiden tot de snelle ontbinding van peroxide, o.a. aanwezigheid van Ni, aanwezigheid van zwevende stoffen, enz.
  - oxidatie van nitriet, orthofosfiet, sulfide, sulfiet en Fe(II).
  - partiële oxidatie van stabiele complexvormers zoals EDTA en NTA. De oxidatie wordt ondersteund met UV. De oxidatie is niet noodzakelijk volledig, maar wordt ver genoeg doorgezet om de metaalcomplexen af te breken. De reactieproducten zijn een mengsel van kleine moleculen met vetzuur- en/of aminegroepen.
- **Lucht.** De **zuurstof in de lucht** wordt gebruikt om Fe(II) tot Fe(III) om te zetten of sulfiet tot sulfaat. Lucht wordt doorheen de reactor geborreld.
- **Ozon ( $\text{O}_3$ ).** Ozon wordt ter plaatse aangemaakt hetzij door oxidatie van lucht, hetzij door oxidatie van zuivere zuurstof die in flessen wordt aangekocht. Ozon is een zeer giftig gas; het afgas van de installatie moet dus nabehandeld worden om ozon af te breken. Ozon is een krachtig oxidans. Het kan worden toegepast voor cyanideoxidatie.

– **Monopersulfaat** ( $\text{KHSO}_5$ ).

Het wordt in de praktijk ook toegepast voor cyanideoxidatie. Omwille van de hoge kost wordt het niet toegepast voor de volledige oxidatie, maar b.v. wel als na-oxidatie na elektrolyse.

**Aard:**

End-of-Pipe: afvalwater

**Toepasbaarheid**

Chemische oxidatie is een techniek die doorgaans batchgewijs wordt toegepast op welbepaalde deelstromen die ongewenste gereduceerde stoffen bevatten.

Chemische oxidatie en elektrolytische oxidatie staan in veel gevallen naast elkaar.

**Milieu-aspecten**

Oxidatie met **hypochloriet** is de traditioneel gebruikte techniek en is ook best gekend. De techniek heeft een aantal grote nadelen:

- verhoging van het zoutgehalte: het behandelde afvalwater rijkt sterk aan met NaCl.
- vorming van organohalogeenvbindingen (AOX, POX). Hypochloriet oxideert de in het afvalwater aanwezige organische stoffen (detergenten, anitschuimmiddel, glansmiddelen, ...) en hierbij ontstaan organohalogeenvbindingen.
- bij accidenteel contact met zuren komt chloorgas ( $\text{Cl}_2$ ) vrij.
- de overmaat aan hypochloriet moet weer weggereageerd worden; dit kan b.v. met peroxide.

Omwille van deze redenen wordt hypochloriet voor veel toepassingen niet meer gebruikt en wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van waterstofperoxide of van fysische oxidatietechnieken. De enige uitzondering is cyanideoxidatie. Voor cyanideoxidatie komen ook ozon, peroxide, monopersulfaat en technieken zoals elektrolyse en UV in aanmerking. Deze alternatieve technieken hebben ook veiligheids- en technische nadelen en zijn tevens nog duurder dan oxidatie met hypochloriet.

Cyanideoxidatie levert eindconcentraties van  $< 0,2$  mg CN/l op in de behandelde deelstroom.

Oxidatie met **waterstofperoxide** ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) is de meest courante techniek, samen met UV en elektrochemische oxidatie, voor oxidatie van:

- nitriet tot nitraat; sulfiet en sulfide tot sulfaat
- Niet zinvol in geval van nageschakelde biologische nabehandeling in eigen installatie of in RWZI; wel zinvol bij lozing op oppervlaktewater.
- orthofosfiet tot orthofosfaat, in het geval van hoge orthofosfietconcentraties (chemisch vernikkelen), voorafgaand aan neerslagvorming

Waterstofperoxide, UV-technieken en elektrochemische oxidatie leiden niet tot een verhoging van de zoutvracht.

Waterstofperoxide is onstabiel in contact met Ni, in aanwezigheid van slibvlokken enz. In dergelijke omstandigheden kan waterstofperoxide snel ontbinden met belangrijke warmte- en gasvrijstelling.

De oxidatie met peroxide verloopt best in licht zuur milieu (pH 4 tot 5). Bij oxidatie van nitriet en sulfiet kan door de lage pH  $\text{NO}_x$  resp.  $\text{SO}_2$  vrijkomen.

**Ozon** is een erg krachtig oxidans. Het is even gevaarlijk als chloorgas en er moet dus ook zeer zorgvuldig mee omgegaan worden. Om die reden, samen met de hoge kostprijs in vergelijking met andere beschikbare oxidantia, wordt de techniek weinig gebruikt.

Bij **oxidatie van complexvormers** (cyanide, EDTA, NTA maar ook amines, carboxilaten, ...) met UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of, minder gebruikelijk met ozon, is het gevolg dat het de vorming van metaal-neerslagen niet meer wordt gestoord.

De reactieproducten van de afbraak van NTA, EDTA, ... zijn vlot biodegradeerbaar en kunnen in een nageschakelde installatie of in een RWZI biologisch worden afgebroken.

Bij toepassing van chemische oxidatietechnieken voor waterzuivering is er **geen terugwinning van chemicaliën**. (Dit is geen algemene regel. Oxidatie van Fe(II) tot Fe(III) met lucht of van uitgeputte badchemicaliën met waterstofperoxide kunnen een essentieel onderdeel zijn van een kringloopproces of van standtijdverhoging (zie technische fiche 24 en technische fiche 51).

### Financiële aspecten

De kostprijs is grotendeels afhankelijk van de werkingskosten. De werkingskosten zijn op hun beurt zeer sterk afhankelijk van de samenstelling van het te behandelen afvalwater.

De kostprijs van chemische oxidatie van geconcentreerde stromen kan beperkt worden door vooraf elektrolyse toe te passen. De chemische oxidatietechniek dient dan om een lage restconcentratie te bereiken, lager dan haalbaar met elektrolyse.

Ter illustratie wordt de werkingskost gegeven voor cyanide-oxidatie:

- met hypochloriet (12%): ca. 9 EUR/kg CN;
- met waterstofperoxide (30%): ca. 5,5 EUR/kg CN indien de verliezen door nevenreacties beperkt blijven;
- met monopersulfaat en met ozon: ca. 30 EUR/kg CN;
- met elektrolyse (enkel stroomkosten, zonder verrekenen van de kosten van een chemische nabehandeling om de laatste restjes CN af te breken): ca. 4 EUR/kg CN.

### Opmerkingen

–

### Referenties

BREF Surface Treatment of Metals

WASS. Waterzuiveringselectiesysteem – Techniekbladen.

Raadpleegbaar via <http://www.emis.vito.be/wass/>

Watertechnowijzer. Raadpleegbaar via [www.watertechnowijzer.nl/zuivinfo/index.html](http://www.watertechnowijzer.nl/zuivinfo/index.html) – Informatie zuiveringssystemen. Site beschikbaar in juli 2006.

<http://www.dupont.com/oxone/techinfo/index.html>

## TECHNISCHE FICHE 68

### Chemische reductie

#### Beschrijving maatregel

#### Proces/deelproces:

Afvalwaterzuivering

#### Beschrijving:

Chemische reductie is in de praktijk een deelstroombehandeling, die wordt toegepast voor afvalwaterstromen met:

- metalen in een sterk geoxideerde vorm; veruit de voornaamste toepassing is reductie van chromaat (Cr(VI)) tot  $\text{Cr}^{3+}$ ; een ander voorbeeld is permanganaat (Mn(VII));
- hypochloriet (oppervlaktebehandeling rubber, overmaat hypochloriet na cyanideoxidatie);
- reductie van chloriet;
- reductie van nitriet.

Chemische reductie gebeurt doorgaans in een batchreactor. De reactietijd is doorgaans vrij snel. De batchduur is van de orde van enkele tot enkele tientallen minuten. Aan de reactor worden continu of met schokdosering chemische oxidantia toegevoegd. De reactie is grotendeels geautomatiseerd. De sturing gebeurt met timers en met een pH- en redox-elektrode.

De ingezette reductiemiddelen zijn:

- **IJzersulfaat**  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$   
Het wordt in oplossing of als vaste stof ingezet. Het wordt vooral toegepast bij reductie van chromaat bij eerder kleinschalige toepassingen. Het voordeel is dat de chromaatreductie bij neutrale of licht alkalische pH kan doorgaan. Het nadeel is dat er per kg te reduceren stof in vergelijking met andere reductantia een hoog chemicaliënverbruik is. Het reactieproduct is Fe(III). Dit vervangt (een deel van) eventueel toe te voegen flocculant. Het vormt bijkomend metaalslib, wat in veel gevallen ongewenst is.
- **Natriumbisulfit** ( $\text{NaHSO}_3$ ).  
Het wordt doorgaans als een waterige oplossing aangekocht en ingezet. Het gebruik van natriumsulfit in vaste vorm is weinig praktisch. Het product wordt vooral ingezet voor reductie van Cr(VI) bij pH 2 tot 3. Aanwezigheid van Fe(II)/Fe(III) versnelt de reactie. Het eindproduct is sulfaat.
- **Natriumdithioniet** ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )  
Het wordt ingezet voor reductie van Cr(VI) bij neutrale of licht alkalische pH. Het eindproduct is sulfaat.
- **Waterstofperoxide** ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )  
Wordt ingezet als 30% waterig oplossing. Waterstofperoxide is in de eerste plaats een oxidans. Tegenover krachtige oxidantia gedraagt waterstofperoxide zich echter als een reductans. Deze eigenschap is weinig gekend binnen de sector oppervlaktebehandeling, maar wordt gebruikt in elk zwembad om een overmaat hypochloriet weg te werken. Het product wordt ingezet voor reductie van hypochloriet (Bosch).
- **Amidosulfonzuur** ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ).  
Dit wordt gebruikt voor de reductie van nitriet tot stikstofgas bij pH 3 tot 4. De reactie is snel en selectief.

– **Ureum** ( $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ ).

Dit wordt ingezet als waterige oplossing. Het wordt gebruikt voor de reductie van nitriet bij ca. 60°C. Omwille van de noodzaak om te verwarmen wordt het weinig toegepast. Het voordeel t.o.v. andere reductantia is dat er geen sulfaat vrijkomt.

**Aard:**

End-of-Pipe: afvalwater

**Toepasbaarheid**

Chemische reductie van chromaat tot  $\text{Cr}^{3+}$ , van nitriet en van een overmaat hypochloriet zijn bewezen technieken. Ze kunnen technisch meestal toegepast worden in een bestaande batchinstallatie voor pH-correctie en neerslagvorming mits een aantal aanpassingen.

**Milieu-aspecten**

De concentratie van chromaat ( $\text{Cr(VI)}$ ), permanganaat ( $\text{Mn(VII)}$ ), hypochloriet ( $\text{OCl}^-$ ) wordt tot lage concentraties (typisch 0-0,2 mg/l), verminderd door chemische reductie.

Er is een stijging van de sulfaatvracht in het afvalwater. Bij eenzelfde toepassing is de stijging van de sulfaatvracht bij gebruik van ijzersulfaat ca. 2 keer zo hoog als bij bisulfit en ca. 3 keer zo hoog als bij dithioniet.

Bij reductie van  $\text{Cr(VI)}$  in zuur milieu met bisulfit wordt een deel van de sulfiet vrijgesteld als  $\text{SO}_2$ -gas. Bij de reductie van nitriet tot  $\text{N}_2$  in zuur milieu kan er  $\text{NO}_x$ -gas vrijgesteld worden. Afzuiging is dan noodzakelijk. Een nabehandeling met gaswasser is mogelijk doch niet eenvoudig. Indien de emissie te hoog is, zijn preventieve maatregelen aangewezen zoals b.v. afdekken reactor, menging met luchtballen vervangen door mechanische menging, overgaan op ander reductiemiddel, etc.

Een overmaat aan ijzer(II)sulfaat, waterstofperoxide, bisulfit, dithioniet stelt in de praktijk nauwelijks problemen. Het is dan ook zelden of nooit nodig om deze overmaat weg te werken op het einde van de afvalwaterbehandelingsstap.

Lage concentraties van nitriet kunnen alleen bereikt worden mits een overmaat aan amido-sulfonzuur. In extreme gevallen vertaalt zich dit in een netto-stijging van het stikstofgehalte in het afvalwater.

Biologische afbraak van nitriet in een eigen nageschakelde biologische waterzuivering of in een RWZI heeft niet de nadelen van chemische nitrietreductie.

**Financiële aspecten**

De kostprijs is grotendeels afhankelijk van de werkingskosten. De werkingskosten zijn op hun beurt zeer sterk afhankelijk van de samenstelling van het te behandelen afvalwater. Bij batchinstallaties gaat de reactie door in dezelfde reactor als die voor pH-correctie en neerslagvorming en is de investering beperkt tot een bijkomende buffertank, bijkomende chemicaliënopslag en -doseerpompen, en een uitbreiding van de sturing.

De kostprijs van chemische reductie van geconcentreerde stromen, met name stromen rijk aan  $\text{Cr(VI)}$  of aan nitriet, kan beperkt worden door vooraf elektrolyse toe te passen (zie technische

fiche 69). De chemische oxidatietechniek dient dan om een lage restconcentratie te bereiken, lager dan haalbaar met elektrolyse.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

BREF Surface Treatment of Metals.

WASS. Waterzuiveringsselectiesysteem – Techniekbladen.

Raadpleegbaar via <http://www.emis.vito.be/wass/>

Watertechnowijzer. Raadpleegbaar via [www.watertechnowijzer.nl/zuivinfo/index.html](http://www.watertechnowijzer.nl/zuivinfo/index.html) – Informatie zuiveringssystemen. Site beschikbaar in juli 2006.

Bosch Tienen. Persoonlijke communicatie.

## TECHNISCHE FICHE 69

### Elektrolyse als afvalwaterzuivering

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Afvalwaterzuivering

##### *Beschrijving:*

Elektrolyse wordt toegepast om op geconcentreerde deelstromen een groot deel van de vuilvracht te verwijderen, met een minimale inzet van chemicaliën en in een aantal gevallen met de vorming van een compacte hoeveelheid eventueel herbruikbaar metaal in plaats van een te storen afvalslib.

Elektrolyse voor afvalwaterzuivering of voor metaalterugwinning verloopt aan het oppervlak van inerte elektroden. Reactiesnelheid en elektroderendement lopen sterk terug bij lage concentraties. Omdat de zuiverings- of herwinningsstap geheel of gedeeltelijk verloopt bij lage concentraties worden volgende aanpassingen gedaan:

- de reactie wordt stilgelegd wanneer deze niet meer aan technisch relevante snelheden door gaat; dit is typisch tussen 10 en 250 mg/l. Een eventuele verdergaande verwijdering wordt gerealiseerd met andere technieken.
- het elektrodeoppervlak wordt zo groot mogelijk gemaakt en er is een snelle verversing van de vloeistof op het oppervlak, zodat de reactiesnelheid terug wordt opgedreven.

Het elektrodemateriaal is aangepast aan de specifieke toepassing

De kathodes bestaan uit hetzelfde metaal als datgene dat moet worden verwijderd of zijn inerte elektrodes in een materiaal dat gemakkelijk kan gescheiden worden van het teruggewonnen metaal.

De anodes zijn inerte elektrodes. De materiaalkeuze is een compromis tussen het minimaliseren van overspanning, vermijden van ongewenste nevenreacties en vermijden van oplossen van de anode door corrosie.

In sommige gevallen is het nodig om membraan elektrolyse toe te passen. In dat geval wordt de anode in een afzonderlijk compartiment ondergebracht en komt alleen de kathode (waarop de metaalherwinning gebeurt) in contact met de te behandelen stroom. De voornaamste reden is het vermijden van ongewenste reacties, b.v. de omzetting van chloride tot chloorgas.

De elektrodes zijn gewoonlijk vlakke platen, maar ook tal van andere vormen o.a. folie, deeltjes, gecoat textiel enz. worden toegepast. Bij platen wordt in plaats van een parallelschakeling in veel gevallen een bipolaire schakeling toegepast. Hierbij wordt de ene zijde van de plaat anodisch en de andere zijde van de plaat kathodisch geschakeld. In plaats van een lage spanning van 5-10 V over iedere cel aan te leggen wordt een spanning van enkele 100 V tussen de eerste en de laatste plaat aangelegd.

Indien lage restconcentraties gewenst zijn, worden speciale elektrodetypes gebruikt, zoals o.a. de wervelbedelektrolysecel, grafietvezelkathode, draaitrommelcel enz.

De techniek is gemakkelijk te automatiseren.



**Aard:**

Recycling

End-of-Pipe: afvalwater

**Toepasbaarheid**

De techniek wordt al zeer lang toegepast en is goed gekend in de sector. Ze is zowel voor kleinschalige als grootschalige toepassingen beschikbaar.

De toepassing is beperkt tot geconcentreerde en relatief zuivere deelstromen, b.v. spaarspoelbaden waarvoor herwinning in het procesbad niet mogelijk is, overlopen van spoelcascades of regeneraat van ionenwisselaars waarmee spoelwater in kringloop wordt gehouden.

De voornaamste toepassingen zijn:

- elektrolytisch **terugwinnen van metalen**.

De techniek wordt gebruikt om Au, Ag, Pd, Cu, Ni, Sn, Zn terug te winnen. Bij edele metalen is de voornaamste drijfveer de waarde van het herwonnen metaal. Bij metalen zoals Ni, Cu, Sn, Zn is de motivatie eerder het vermijden van de kosten verbonden aan klassieke afvalwaterzuivering door neerslagvorming.

- elektrolytische **oxidatie van cyanide**.

De oxidatie gebeurt aan de anode. Cyanide ( $\text{CN}^-$ ) wordt in eerste instantie geoxideerd tot cyanaat ( $\text{CNO}^-$ ). Dit cyanaat wordt ofwel verder geoxideerd tot  $\text{CO}_2$  en stikstofgas of wordt gehydrolyseerd met vorming van ammoniak en  $\text{CO}_2$ . De reactie aan de kathode is ofwel vorming van waterstofgas ofwel herwinnen van opgeloste metalen. De oxidatie gebeurt in alkalisch milieu. Indien chloride aanwezig is, wordt hypochloriet gevormd. Dit reageert op zijn beurt met cyanide. Er is risico op vorming van organochloorverbindingen.

De reactie valt quasi stil bij ca. 100 mg/l restcyanide. Dit wordt verder chemisch geoxideerd.

- elektrolytische **oxidatie van EDTA of NTA**.

De oxidatie gebeurt aan de anode. De complexvormers worden in eerste instantie gedecarboxyleerd. Bij verdere oxidatie worden glycol, amines en ammoniak gevormd. De reactie wordt over het algemeen stop gezet wanneer de concentratie aan EDTA of NTA zeer laag is geworden. Er wordt niet gestreefd naar een volledige oxidatie. De reactie aan de kathode is ofwel vorming van waterstofgas ofwel herwinnen van opgeloste metalen.

- elektrolytische **reductie van chromaat**.

Dit gebeurt in een cel met interte elektroden (b.v. titaan).  $\text{Cr(VI)}$  wordt gereduceerd tot  $\text{Cr}^{3+}$ . De tegenreactie is oxidatie van water met vorming van zuurstofbelletjes. Klassiek wordt gewerkt bij pH 3 tot 4. De  $\text{Cr}^{3+}$  wordt daarna neergeslagen als hydroxideslib, door pH-verhoging.  $\text{Cr(VI)}$  kan ook gereduceerd worden door met een ijzeren oplosbare anode  $\text{Fe}^{2+}$  aan te maken, wat op zijn beurt het chromaat reduceert; dit gebeurt in een elektroflotaticeel (zie technische fiche 70).

In sommige toepassingen zoals met name etsbaden is het nodig om eerst bepaalde additieven toe te voegen of om de pH aan te passen. Zonder deze voorzorg is het rendement zeer laag b.v. omdat het op de anode elektrolytisch afgezet metaal continu terug chemisch in oplossing wordt gebracht door het etsbad of b.v. omdat het metaal in het etsbad in een ongunstige vorm aanwezig is (b.v. colloïdaal aanwezig ipv. als ion opgelost). Op deze manier kan b.v. het tin-etsbad bij printplaten herwonnen worden.

### Milieu-aspecten

Bij terugwinning van metalen wordt de metaalconcentratie verlaagd tot ca. 200 mg/l; voor edele metalen wordt typisch < 10 mg/l gehaald. Afhankelijk van de beginconcentratie wordt 70-99% van het metaal verwijderd. Er is bijna altijd een nabehandeling nodig met selectieve ionenwisseling of met neerslagvorming.

Het metaal kan teruggewonnen worden en kan gemakkelijk verkocht worden.

Bij CN-ontgiftiging wordt een eindconcentratie van ca. 100 mg/l gerealiseerd. Er is een nabehandeling nodig met chemische oxidatie. Bij Cr(VI)-ontgiftiging kunnen veel lagere eindconcentraties bereikt worden b.v. 10 tot 50 mg/l en in extreme gevallen zelfs tot 0,5 mg/l. Nietemin is doorgaans een nabehandeling nodig met een kleine hoeveelheid Fe(II)sulfaat of een andere chemische reductietechniek.

De afvalwaterzuivering wordt veel minder zwaar belast. Het chemicaliënverbruik en de hoeveelheid afvalslib zijn veel kleiner.

Er is een hoog elektriciteitsverbruik. Vooral bij lage eindconcentraties loopt het elektriciteitsverbruik hoog op omdat het elektroderendement zeer laag wordt.

In sommige gevallen ontstaan aerosolen die afgezogen en behandeld moeten worden met b.v. een demister.

### Financiële aspecten

De investering en werkingskosten in een fluidized bed cel, een elektrolysecel specifiek bedoeld voor metaalterugwinning, bedraagt ongeveer:

Max. capaciteit	Investeringskost	Werkingskost
1,5 kg/week	9 250 EUR	90 EUR/j
5 kg/week	20 000 EUR	160 EUR/j
30 kg/week	35 000 EUR	430 EUR/j
150 kg/week	100 000 EUR	1200 EUR/j

Indien membraan elektrolyse nodig is, liggen de investeringskosten enkele tientallen % hoger.

Deze cijfers zijn indicatief. De investeringskost hangt sterk af van het beoogde doel (hoger dan dit bedrag indien zeer lage eindconcentraties b.v. < 10 mg/l nagestreefd worden). De werkingskosten hangen af van de waarde van het teruggewonnen metaal en eveneens van het beoogde doel.

Een algemene vuistregel is dat voor herwinning van edele metalen de investering financieel aantrekkelijk is en dat voor herwinning van klassieke metalen (Ni, Cu, ...) de investering slechts marginaal rendabel is, zelfs indien de besparingen in werkingskosten voor de afvalwaterzuivering verrekend worden.

Ter illustratie, enkele concrete voorbeelden:

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Invloed op werkingskost EUR/j
Herwinning van Cd en CN-afbraak in spaar-spoelbad. Kleine cel voor 0,25 kg/maand. Spoelwaterdebiet kan met > 90% verminderd worden door lagere belasting van spaarspoelbad.	Cel: 6500 Andere: 1300	Aankoop water -100 Heffing -400 Werking bedrijfs-WZI -850 Werking elektrolysecel +450 Payback: ca. 9 jaar
Cyanide-oxidatie en zilverterugwinning op spoelwater na cyanidisch zilverbad. Ca. 1100 m <sup>3</sup> /jaar; eenheid werkt volcontinu. 90% van Ag wordt herwonnen. Investering = toestel + aansluiting en opstart.	16 000	Elektriciteit +200 Bedrijfs-WZI -13 500 Opvolging, analyses, onderhoud +3 000 Payback 19 maanden.
Investering in elektrolysecel voor herwinning van goud (Au) en van nikkel (Ni) uit spaarspoelbad na elektrolysebad.	Au: 17 500 Ni: 30 000	Waarde goud -11 000 Waarde nikkel -2 100 Minder slibproductie -10 000 Werkingskost en stroomverbruik: niet gekend Geschatte payback: grootteorde 1,5 jaar voor goudherwinning en grootteorde 7 jaar voor nikkelherwinning.

### Opmerkingen

De techniek wordt vermeld in LTL Ecologiepremie (338 496).

### Referenties

BREF Surface Treatment of Metals.

WASS. Waterzuiveringssselectiesysteem – Techniekbladen.

Raadpleegbaar via <http://www.emis.vito.be/wass/>

Werkboek Milieumaatregelen Metalelektro Industrie, 2005. FO-Industrie. Eerste uitgave 1998; grotendeels geactualiseerd in 2003-2005. In aug 2006 beschikbaar op <http://www.fo-industrie.nl>.

Dorf Design Devision, 1997. Cleaner Production – Metal recovery in Dorf Design Devision. Case-study beschikbaar in maart 2006 op <http://www.deh.gov.au/settlements/industry/corporate/eecp/case-studies/dorf.html>

NMFRC. Metal recovery and wastewater reduction using electrowinning. Nov 1997. Case study beschikbaar in maart 2006 op [www.nmfrc.org](http://www.nmfrc.org), website van National Metal Finishing Resource Centre.

## TECHNISCHE FICHE 70

### Elektroflotatie als afvalwaterzuivering

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Afvalwaterzuivering

##### *Beschrijving:*

Bij elektroflotatie wordt het afvalwater geleid door een cel met een aantal Fe of Al elektroden. Hierop gebeuren volgende reacties:

- anodisch geschakelde platen of plaatzijden:
- gecontroleerd vrijstellen van Fe- of Al-ionen die werken als flocculant / coagulans en vorming van zuurstofbelletjes;
- kathodisch geschakelde platen of plaatzijden:
- reductie van water met vorming van waterstofgasbelletjes;
- eventueel aanwezig Cr(VI) wordt door vrijgesteld Fe(II) gereduceerd tot Cr(III) dat in de slibfase terechtkomt.

Dit heeft volgende effecten:

- onstabiel worden van emulsies van b.v. olie en vet;
- vlokvorming; indien tegelijkertijd de pH correct wordt ingesteld, worden op de vlokken eventueel aanwezige zware metalen neergeslagen;
- vorming van neerslag met orthofosfaat;
- flotatie van de gevormde vlokken, olie en vet en van eventueel reeds aanwezige zwevende stoffen.

Het flotatieslib wordt afgescheiden en na interne of externe ontwatering in een filterpers, centrifuge enz. gestort of verbrand.

Na verloop van tijd zijn de Al of Fe platen te dun geworden. Deze worden dan vervangen door nieuwe platen. De oude platen worden afgevoerd als metaalschroot.

De installatie is compact en grotendeels geautomatiseerd.

##### *Aard:*

End-of-Pipe: afvalwater

#### Toepasbaarheid

De techniek richt zich vooral op kleinere debieten (enkele m<sup>3</sup> tot enkele tientallen m<sup>3</sup>/d) met diverse verontreinigingen.

De techniek is goed gekend, doch testen is altijd nodig voor elke individuele toepassing.

#### Milieu-aspecten

Door de dosering van Al of Fe als ion in plaats van als zout wordt de aanrijking met sulfaat resp. chloride vermeden.

De gerealiseerde eindconcentraties zijn vergelijkbaar met die van een klassieke installatie voor pH-correctie en neerslagvorming. Door flotatie kan het gehalte aan zwevende stoffen doorgaans verlaagd worden tot ongeveer 10 mg/l.

Energieverbruik.

Het flotatieslib wordt afgescheiden en na interne of externe ontwatering in een filterpers, centrifuge enz. gestort of verbrand. Er is ongeveer evenveel slibproductie als bij de klassieke techniek van pH-correctie en neerslagvorming. Bij het gebruik van gelijkstroom kan minder slibproductie gerealiseerd worden, tevens wordt dan minder stroom verbruikt.

### Financiële aspecten

De investeringskosten in een doorstroomeenheid bedragen ongeveer:

Max. capaciteit	Investeringskost
400 l/h	35 000 EUR
800 l/h	55 000 EUR
5 m <sup>3</sup> /h	140 000 EUR

De werkingskosten variëren sterk met de belading van het behandelde afvalwater. De grootste werkingskost is doorgaans de afvoer van het gevormde slib. Typische waarden zijn voor de andere werkingskosten zijn:

- stroomverbruik 5 kWh/m<sup>3</sup>;
- toezicht ca. 2 uur per dag.

### Opmerkingen

–

### Referenties

BREF Surface Treatment of Metals.

WASS. Waterzuiveringsselectiesysteem – Techniekbladen.

Raadpleegbaar via <http://www.emis.vito.be/wass/>

Environmental Technology, Monographs handbook, Envi Tech Consult, INC, Den Haag, Handbook on Wastewater.

Morselt, 2006. Technische en commerciële informatie over elektroflotatie. Zie ook [www.morselt.com](http://www.morselt.com) en [http://www.wazutec.com/cNL\\_toep/elflox.html](http://www.wazutec.com/cNL_toep/elflox.html).

## TECHNISCHE FICHE 71

### Selectieve ionenwisseling

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

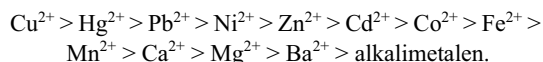
Afvalwaterzuivering

##### *Beschrijving:*

Bij klassieke ionenwisseling wordt een zeer brede groep ionen uit het afvalwater verwijderd. In het geval van een afvalwater in de sector oppervlaktebehandeling is dit zelden interessant. Slechts enkele ionen, b.v. opgeloste zware metalen, moeten uit het afvalwater verwijderd worden en dit liefst zonder dat onschuldige ionen zoals  $\text{Na}^+$  of  $\text{Ca}^{2+}$  moeten afgescheiden worden.

Dit kan door selectieve ionenwisseling gebeuren. Selectieve ionenwisselingsharsen bestaan uit polymeernetwerken waarop welbepaalde chelerende verbindingen zijn ingeplant. Deze verbindingen zijn selectief voor b.v. zware metalen terwijl aardalkalimetalen en alkalimetalen nauwelijks geadsorbeerd worden. Er zijn specifieke harsen voor de adsorptie van edele metalen.

De selectiviteit van een typisch selectief hars is (gerangschikt van sterkst adsorberend tot minst adsorberend):



De kolom kan dus selectief de zware metalen opnemen. Kationen van zouten die doorgaans aanwezig zijn in concentraties die 2 tot 3 grootteordes hoger liggen, worden niet geadsorbeerd of adsorberen slechts zwak m.a.w. worden door de zware metalen gemakkelijk terug van de kolom verdreven.

Selectieve ionenwisseling is in staat om metaalionen te adsorberen in aanwezigheid van matige complexvormers (zoals carboxylaten, amines, ammonium, glycine enz.). Selectieve ionenwisseling is niet in staat om metaalionen te adsorberen die gebonden zijn aan sterke complexvormers (cyanide, EDTA, NTA). Voor metaal-cyanide complexen worden anionwisselaars ingezet.

#### **Selectieve verwijdering van metalen:**

De meeste gebruikte opstelling is deze waarbij een kolom met hars wordt opgeladen en waarbij de regeneratie extern gebeurt. Doorgaans wordt één kolom opgeladen met erna een reservekolom in backup.

#### **Selectieve verwijdering van anionen**

Ook voor ionen bestaan selectieve ionenwisselaars. Fluoride wordt verwijderd op een speciale kolom met geactiveerde alumina. Het water moet vooraf geneutraliseerd worden tot pH 6 à 7. De techniek is goed gekend voor fluorideverwijdering bij drinkwaterbereiding in regio's waar het grondwater teveel fluoride bevat. Er zijn geen toepassingen bekend op afvalwaters afkomstig van oppervlaktebehandeling.

Een aantal vormen van boor kunnen selectief verwijderd worden op een speciaal hiervoor ontwikkeld hars. De techniek is goed gekend in de landbouw b.v. standtijdverhoging bij hydrocul-

tuur of irrigatie in droge regio's indien het beschikbare water rijk is aan boor. Er zijn geen toepassingen bekend op afvalwaters afkomstig van oppervlaktebehandeling.

### **Aard:**

End-of-Pipe: afvalwater

### **Toepasbaarheid**

Selectieve ionenwisseling is een goed gekende techniek voor zware metalen. Selectieve ionenwisseling van kationen is veel minder goed gekend en wordt niet toegepast in de sector oppervlaktebehandeling.

Selectieve ionenwisseling vindt vooral toepassing indien zeer lage eindconcentraties voor metalen geëist worden. Selectieve ionenwisseling wordt dan toegepast na een klassieke behandeling door neerslagvorming en na vergaande afscheiding van zwevende stoffen in b.v. een zandfilter.

Selectieve ionenwisseling kan niet worden toegepast indien de metalen gebonden zijn op sterke complexvormers (cyanide, EDTA, NTA) en eveneens niet wanneer er sulfiden of organosulfiden in het afvalwater aanwezig zijn.

### **Milieu-aspecten**

De realiseerbare eindconcentraties zijn van dezelfde orde als bij neerslagvorming met sulfide of organosulfiden, nl. < 0,5 mg/l.

Indien het afvalwater stoffen bevat die het hars beschadigen wordt de kolom niet geregeneerd maar als afvalstof afgevoerd.

Edelmetalen worden tijdens de regeneratie herwonnen. Bij andere metalen zijn de hoeveelheden te laag voor regeneratie. Op de plaats van de regeneratie worden deze neergeslagen en uiteindelijk gestort.

### **Financiële aspecten**

De meest gebruikte uitvoeringsvorm is deze waarbij enkel in een pomp en aansluiting geïnvesteerd wordt, en waarbij de harskolommen gehuurd worden. Er is geen regeneratie ter plaatse, de regeneratie gebeurt extern.

De kosten zijn dan typisch:

- investering: ca. 2000 EUR; in veel gevallen is ook een zandfilter nodig; de investering in een zandfilter bedraagt grootteorde 15 000 EUR voor een systeem van 5 m<sup>3</sup>/h en 30 000 EUR voor een systeem van 25 m<sup>3</sup>/h;
- werkingskosten ca. 650 EUR/maand; dit omvat huur 2 kolommen gevuld met selectief hars en verder pompkosten en controleren van doorslag van de eerste kolom;
- regeneratiekosten afh. van de snelheid waarmee het hars wordt beladen:
  - 5-10 EUR/kg hars in geval van regeneratie (evt. lager tot gratis in het geval van edelmetalen);
  - ca. 25 EUR/kg hars in geval van afvoer als afvalstof.

Slechts in uitzonderlijke gevallen bij grootschalige installaties of indien selectieve ionenwisseling direct als eindzuivering wordt ingezet, loont het de moeite om te investeren in vaste kolommen en een regeneratie ter plaatse.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

BREF Surface Treatment of Metals.

Environmental Technology, Monographs handbook, Envi Tech Consult, INC, Den Haag, Handbook on Wastewater.

Kurion, 2006. Technische en commerciële informatie over selectieve ionenwisseling. In aug 2006 beschikbaar via [www.kurion.co.uk](http://www.kurion.co.uk).

Recitech, 2004. Technische en commerciële informatie over mobiele ionenwisselaars. Zie ook [www.recitech.be](http://www.recitech.be).



## TECHNISCHE FICHE 72

### Stripping van vluchtige stoffen

#### Beschrijving maatregel

#### *Proces/deelproces:*

Afvalwaterzuivering

#### *Beschrijving:*

In sommige gevallen bevat het afvalwater vluchtige organische stoffen (VOS) in oplossing. In veel gevallen is het mogelijk om door procesingrepen te vermijden dat dergelijke afvalwater(deel)stromen ontstaan. Indien dit niet mogelijk is, kunnen deze VOS door stripping uit het afvalwater verwijderd worden.

Ook een hoge concentratie van ammonium-N kan door stripping verlaagd worden.

Een **stripper voor VOS** bestaat uit een gepakte kolom of platenkolom waarin onderin lucht wordt toegevoegd en bovenin het te behandelen afvalwater. Om verstoppingen te voorkomen, dient het afvalwater geen zwevende stoffen en geen stoffen die bij contact met lucht een neerslag vormen (b.v. Fe(II)) te bevatten. Het afvalwater moet zonodig worden voorbehandeld om de zwevende stoffen te verwijderen (bijvoorbeeld met behulp van een zandfilter). Om die reden wordt de techniek hetzij op een goed gekozen deelstroom toegepast, hetzij als de laatste zuiveringsstap.

Het principe van de stripper is gebaseerd op een stofoverdracht van de waterfase naar de gasfase voor vluchtige organische stoffen. Niet elke opgeloste organische stof leent zich voor verwijdering door stripping: hoe vluchtiger de molecule en hoe minder polaire de molecule, hoe beter de verwijdering door stripping.

De met VOS beladen striplucht, kan worden behandeld in een luchtbehandelingsstelsel. Dit systeem kan een biofilter, (katalytische) naverbrander of een adsorptie unit met actief kool zijn. Systemen met biofilter of naverbranding zijn vooral interessant indien deze toch al aanwezig zijn op het bedrijf b.v. voor de afgasbehandeling van een lakstraat.

In het geval van **ammoniakstripping** moet de afvalwaterstroom eerst alkalisch gemaakt worden (pH ca. 10). Alle neerslagen die bij de pH-verhoging ontstaan, moeten vooraf afgescheiden worden. De bouw van de stripkolom is gelijkaardig als bij strippen van VOS. De striplucht wordt in gesloten circuit gehouden. De met ammoniak beladen striplucht wordt door een kleine zure gaswasser geleid. In deze gaswasser rijkt het ammoniak aan tot een geconcentreerde oplossing van een ammoniumzout.

Het effluent van de striptoren wordt terug op een neutrale pH gebracht.

De stripkolom moet regelmatig gereinigd worden om afzettingen te verwijderen. Afzettingen van calciumcarbonaat (reactie tussen  $\text{Ca}^{2+}$  in afvalwater en  $\text{CO}_2$  uit de lucht) en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (oxidatie van Fe(II) in afvalwater) zijn in de praktijk niet te vermijden.

In de winterperiode bestaat risico op verstopping door ijsvorming.

Variantes zijn strippen met stoom of luchtstrippen onder vacuüm.

De techniek is normaal volledig geautomatiseerd.

### **Aard:**

End-of-Pipe: afvalwater

### **Toepasbaarheid**

Luchtstrippen is technisch toepasbaar voor stromen met:

- vluchtige stoffen met Henry-coëfficiënt  $> 0,001 \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ ;
- dampspanning groter dan 0,1 kPa;
- ijzergehalte lager dan 2 mg/l (striptoren) en 5 mg/l (plaatbeluchter). Indien hogere waarden aanwezig zijn in het grondwater, is een voorbehandeling met ontijzering noodzakelijk.

Behandeling van afvalwaters met gechloreerde solventen of vluchtige koolwaterstoffen, als deelstroombehandeling of als eindbehandeling na klassieke waterzuivering en zandfilter.

Behandeling van deelstromen die rijk zijn aan ammonium.

De techniek wordt weinig toegepast binnen de sector oppervlaktebehandeling.

### **Milieu-aspecten**

Stripping van VOS (vluchtige organische stoffen):

- het VOS-gehalte in het geloosde afvalwater wordt sterk beperkt. Typisch haalbare eindconcentraties van de orde van 0,1 mg/l voor vluchtige organohalogenen en 0,1-1 mg/l voor de vluchtige KWS-fractie.
- afhankelijk van de uitvoeringsvorm worden de VOS lokaal afgebroken ofwel geconcentreerd op actieve kool. De actieve kool wordt ofwel verbrand ofwel geregenereerd. Hierbij is herwinning van VOS in principe mogelijk, doch in de praktijk zelden zinvol. Herwinning is niet zinvol voor complexe mengsels van VOS of voor kleine hoeveelheden VOS.

Stripping van ammoniak:

- het bijproduct kan in principe extern hergebruikt worden doch de relatief kleine hoeveelheden aan ammoniakrijke vloeistof die vrijkomen en het overaanbod van dergelijke stromen maakt extern hergebruik in de praktijk moeilijk. In de praktijk wordt de ammoniakrijke vloeistof als afvalstof afgevoerd.
- een realistisch verwijderingsrendement is 90%. Realistische eindconcentraties bij de behandeling van een ammoniakrijke deelstroom zijn van de orde van 100 mg  $\text{NH}_4\text{-N/l}$ . Lagere concentraties zijn perfect mogelijk maar vergen een zeer zware investering.

In beide toepassingen:

- energieverbruik 2-5 kWh/m<sup>3</sup> (pomp, luchtcirculatie);
- bijkomend afvalwater dat ontstaat bij reiniging van de stripper.

### **Financiële aspecten**

De kost is zeer sterk afhankelijk van:

- de verhouding tussen de ingangs- en gewenste eindconcentratie;
- de kost van de afgasbehandeling (in sommige gevallen “gratis”, in andere gevallen zeer duur).

Een typische kost voor een striptoren zonder de bijhorende behandelingstechniek voor de striplucht is 50 000 EUR voor een installatie van 20 m<sup>3</sup>/h en 110 000 EUR voor een installatie van

100 m<sup>3</sup>/h. De werkingskosten van de techniek zelf (vnl. energie voor pomp en luchtcirculatie), bedragen 0,03-0,06 EUR/m<sup>3</sup>.

De investerings- en werkingskosten van een compleet systeem met luchtzuivering zijn hiervan een veelvoud. Ter illustratie:

Beknopte beschrijving	Investering EUR	Invloed op werkingskost EUR/j
Deelstroombehandeling; van 1250 (ingang) tot <125 mg NH <sub>4</sub> -N/l (uitgang) en debiet ca. 7 m <sup>3</sup> /h, afkomstig van productie van halfgeleiders. pH-instelling met NaOH, stripper met gepakt bed, herwinning van NH <sub>3</sub> in scrubber met zwavelzuur; striplucht in gesloten circuit.	250 000	Werkingskosten 16 EUR/h of 2,5 EUR/m <sup>3</sup> behandeld afvalwater voor chemicaliën en elektriciteit.

### Opmerkingen

–

### Referenties

WASS. Waterzuiveringselectiesysteem – Techniekbladen.

Raadpleegbaar via <http://www.emis.vito.be/wass/>

Watertechnowijzer. Raadpleegbaar via [www.watertechnowijzer.nl/zuivinfo/index.html](http://www.watertechnowijzer.nl/zuivinfo/index.html) – Informatie zuiveringssystemen. Site beschikbaar in juli 2006.

West General, 2003. Technisch informatie over ammoniakstripper toegepast binnen sector oppervlaktebehandeling. Beschikbaar in aug 2006 via [www.westgeneral.com](http://www.westgeneral.com).

## TECHNISCHE FICHE 73

### Adsorptie op actieve kool

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Afvalwaterzuivering

##### *Beschrijving:*

Actieve kooladsorptie is een effectief behandelingsproces voor het verwijderen van een brede variëteit aan organische verbindingen. Adsorptie op actieve kool wordt het meest toegepast voor de verwijdering van lage concentraties toxische organische verbindingen.

Het principe van actieve koolfiltratie is gebaseerd op de adsorberende capaciteit van het actieve kool, dankzij het grote interne oppervlak. Tevens is de poriegrootteverdeling van belang. Deze wordt bepaald door het productieproces. Actieve kool wordt gemaakt uit hout, kolen, turf, lignine of notendoppen.

Een actieve koolinstallatie bestaat meestal uit twee vast bed kolommen. De beide kolommen worden neerwaarts doorstroomd bedreven. Na verloop van tijd raakt de actieve kool verzadigd en vermindert de werking tot de filter uiteindelijk niets meer opneemt en de vervuiling aan het einde met het afvalwater meekomt (doorslaat). Wanneer de actieve kool verzadigd is, kan deze worden geregenereerd door oxidatie van de organische fractie in een oven. Daarbij treedt een verlies aan koolstof op van 5-10% en vermindert de activiteit. In de praktijk wordt voornamelijk gebruik gemaakt van mobiele kolommen, die extern worden geregenereerd ofwel extern worden geleidigd en hervuld met verse actieve kool.

Een variëteit is adsorptie op een hars (hars zoals van ionenwisselaar, maar dan zonder de functionele groepen).

Specifieke micropolluenten die bij oppervlaktebehandeling voorkomen, en die met actief kool verwijderd kunnen worden:

- PFOS (3M, 2000)
- de gechlloreerde solventen PER en TRI

EDTA en NTA (in vrije vorm of als metaalcomplex) worden matig geadsorbeerd en het rendement is zeer sterk afhankelijk van de pH.

##### *Aard:*

End-of-Pipe: afvalwater

#### Toepasbaarheid

Actieve koolfiltratie is een bewezen en veel toegepaste techniek vanwege de lage energie- en onderhoudskosten en de eenvoudige en betrouwbare techniek. Een actieve koolkolom vergt slechts weinig toezicht en onderhoud. Het zwevende stof-gehalte in het influent moet beperkt zijn, en bij voorkeur niet hoger dan 1 mg/l, daarom dient eventueel eerst een voorfiltratie (zand-filter) plaats te vinden.

### **Milieu-aspecten**

Met actieve kool is een lage effluentconcentratie realiseerbaar voor goed adsorberende organische stoffen b.v. organochloorverbindingen of koolwaterstoffen. Veel organische stoffen die specifiek in deze sector een knelpunt vormen, worden nauwelijks op actieve kool geadsorbeerd, omdat ze sterk polair zijn of ionen vormen. Dit is o.a. het geval voor EDTA en NTA (lage adsorptie – adsorptie sterk pH-afhankelijk).

De beladingsgraad die kan bereikt worden is o.a. afhankelijk van de adsorptiekenmerken van de te verwijderen pollutanten, het type actieve kool, de bedrijfsvoering etc. Realistische beladingsgraden variëren tussen 60 tot 100 kg / kg actieve kool.

Bij onregelmatige influentconcentraties is in periodes met lage influentconcentratie desorptie mogelijk, waarbij het effluent een deel van de vervuiling uit de kolom meeneemt.

### **Financiële aspecten**

De meest gebruikte uitvoeringsvorm is degene waarbij enkel in een pomp en aansluitpunt geïnvesteerd wordt en waarbij met mobiele containers gevuld met actief kool wordt gewerkt.

De investeringskost voor een positie voor 2 actief koolfilters in serie (één in werking, één nageschakeld in back-up) bedraagt ca. 2 000 EUR. De werkingskosten bedragen ca. 850 EUR/maand (analysekosten nl. opvolging van optreden van doorslag, pomp, huur van de actiefkoolfilters). De regeneratiekosten bedragen ca. 3,5 EUR/kg actief kool.

Eventueel moet als voorzuiveringstechniek geïnvesteerd worden in een zandfilter. De investering in een zandfilter bedraagt grootteorde 15 000 EUR voor een systeem van 5 m<sup>3</sup>/h en 30 000 EUR voor een systeem van 25 m<sup>3</sup>/h.

### **Opmerkingen**

–

### **Referenties**

WASS. Waterzuiveringselectiesysteem – Techniekbladen.  
Raadpleegbaar via <http://www.emis.vito.be/wass/>

Desotec, 2004. Technische en commerciële informatie van de firma Desotec. Zie ook [www.desotec.be](http://www.desotec.be).

3M, 2000. Sulfonated Perfluorochemicals in the environment: Sources, Dispersion, Fate and effects. May 2000.

## TECHNISCHE FICHE 74

### Precipitatie van anionen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Afvalwaterzuivering

##### *Beschrijving:*

Een aantal anionen kunnen omgezet worden tot een onoplosbare verbinding. Dit gebeurt praktisch in een continue of batchreactor, waaraan de nodige chemicaliën in voldoende overmaat toegevoegd worden. Tegelijkertijd wordt de pH op de gewenste waarde ingesteld. Dit is nodig deels omdat het influent een afwijkende pH heeft, deels omdat de gebruikte chemicaliën de pH verstoren.

Na het instellen van het evenwicht wordt de gevormde neerslag afgescheiden van de waterfase. Om een betere afscheiding en ontwatering te verkrijgen wordt doorgaans de kwaliteit van de vlokken verbeterd door toevoegen van een flocculant of van een organisch polymeer.

De duur van de neerslagvorming loopt van enkele minuten bij chemicaliën als  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  of polyaluminiumchloride (PAX) en enkele uren bij inzet van kalkmelk  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Daarbovenop komt nog 5-20 min voor het verkrijgen van een optimale vlokstructuur.

Indien mogelijk wordt de techniek in één bewerking gecombineerd met de neerslag van metalen (zie technische fiche 65).

De techniek wordt gebruikt voor volgende anionen:

#### **Sulfaat ( $\text{SO}_4^{2-}$ )**

- Precipitatie van sulfaat met kalkmelk.
  - Dit is de meest toegepaste techniek. Ze kan in één stap samen met neerslag van metalen worden uitgevoerd.
  - Sulfaat en kalkmelk reageren met vorming van gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). De reactie verloopt traag. De haalbare eindconcentratie hangt sterk van van de oplosbaarheid van gips. Deze is afhankelijk van de hoeveelheid opgeloste zouten. In zoutvrij water is de oplosbaarheid van gips ca. 2050 mg/l, wat overeenkomt met ca. 1450 mg/l sulfaat. In zoutrijk water lost gips veel beter op en is het sulfaatgehalte bij de evenwichtsconcentratie 2 à 3 maal hoger, wat dus overeenkomt met evenwichtsulfaatgehalten tot ca. 5000 mg/l. Daarnaast is de oplosbaarheid beperkt temperatuursafhankelijk (ca. 10% hoger bij 25-40 ° dan bij 10°C) en wordt in de praktijk bij neerslagvorming het theoretisch evenwicht nooit helemaal bereikt maar is er een lichte oververzadiging. Bij een bepaalde omstandigheid (temperatuur, zoutgehalte, ...) geldt dat het oplosbaarheidsproduct ( $\text{Ca}^{2+} \times (\text{SO}_4^{2-})$ ) een constante is. Door een forse overmaat aan calcium toe te voegen, kan een sulfaatgehalte bekomen worden dat lager ligt dan hetgeen overeenkomt met de oplosbaarheid van gips.
  - Het nadeel is een veel hoger chemicaliënverbruik en (omdat de overmaat van kalkmelk moet geneutraliseerd worden b.v. met HCl) een netto stijging van het zoutgehalte.
- Precipitatie met calciumaluminaat tot ettringiet ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ).

- Deze reactie moet in een aparte nageschakelde reactor gebeuren.
- De kostprijs van het proces is een veelvoud van neerslag met kalkmelk door veel duurdere chemicaliën en doordat er dubbel zoveel slib per kg verwijderd sulfaat geproduceerd wordt. Om die reden wordt het in de praktijk nooit toegepast.

### Orthofosfaat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ )

- Fosfaat vormt zeer slecht oplosbare verbindingen met  $\text{Fe}^{3+}$  en met  $\text{Al}^{3+}$ .
- Deze stoffen worden ook frequent ingezet als flocculant, om een goede vlokstructuur te verkrijgen bij andere neerslagreacties. De normale uitvoeringsvorm is dan ook om orthofosfaat samen met andere verontreinigingen te verwijderen in één enkele neerslagbewerking.
- Een relatief recente techniek is om orthofosfaat samen met ammonium neer te slaan met magnesiumhydroxide als struviet ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ). Het doel van deze techniek is om het fosfaat neer te slaan in een vorm die nadien als grondstof voor de kunstmestnijverheid kan worden ingezet. De techniek is nog experimenteel. Vermoedelijk is de techniek niet toepasbaar in de sector oppervlaktebehandeling (afwezigheid ammoniak, doorgaans veel te kleine schaalgrootte, gevormd slib onzuiver).
- Tenslotte kan orthofosfaat ook voor een groot deel neergeslagen worden als calciumfosfaat. Deze stof is nog relatief goed oplosbaar. Om tot een betekenisvolle verlaging te komen moet de pH verhoogd worden tot  $\text{pH} = \text{ca. } 10$ . Hierbij wordt dus automatisch met een ruime overmaat gewerkt waardoor de oplosbaarheid toch voldoende laag kan gebracht worden.

### Fluoride ( $\text{F}^-$ )

- Fluoride vormt een slecht oplosbare verbinding met calcium. Calcium wordt frequent ingezet als neutralisatiemiddel in de vorm van kalkmelk. De normale uitvoeringsvorm is dan ook om fluoride samen met andere verontreinigingen te verwijderen in één enkele neerslagbewerking. Indien de neutralisatie niet met kalkmelk gebeurt of indien er onvoldoende wordt toegevoegd, kan calciumchloride als bijkomende bron van calcium toegevoegd worden.

### Andere anionen

- De meeste andere anionen (chloride, nitraat, nitriet, boraat, kleine organische moleculen zoals vetzuren, carboxylaten, ...) kunnen niet door neerslagvorming verwijderd worden. Ionflotatie, waarbij sommige anionen een weinig oplosbare verbinding vormen met bepaalde quaternaire ammoniumionen die daarna door flotatie kunnen afgescheiden worden, is nooit doorgebroken als waterzuiveringstechniek. De techniek is niet voldoende selectief en quaternaire ammoniumionen zijn toxisch in waterig milieu. Boraat ( $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^-$ ) kan uit geconcentreerde deelstromen ( $B > 1 \text{ g/l}$ ) gedeeltelijk neergeslagen worden met kalkmelk; hiermee zijn in de behandelde deelstroom concentraties van 250-500 mg B/l haalbaar. Boor lost gemakkelijk terug op uit het gevormde slib. Neerslagvorming is alleen toepasbaar op welbepaalde vormen van boor in oplossing. Veel vormen van boor (b.v. fluoboraat en zijn hydrolyseproducten) zijn niet door neerslagvorming te verwijderen.

De dosering is moeilijk automatisch te sturen en manuele opvolging is zeer tijdrovend. Er zijn immers geen snelle detectiemethoden voor de geïndiceerde anionen (behalve evt. ionselectieve elektrode voor vrij fluoride). Daarom wordt in de praktijk gewerkt met een overmaat. Dit betekent in de praktijk:

- ofwel werken met een beperkte veiligheidsmarge en aanvaarden dat af en toe de precipitatie onvolledig is op momenten dat een piek aan anionen aanwezig is in het behandelde afvalwater;

- ofwel met een grote veiligheidsmarge werken, met als gevolg een overdreven chemicaliënverbruik en een bijhorende verhoging van de zoutvracht in het effluent en / of extra hoeveelheid afval.
- ofwel vooraf een analyse of titratie uitvoeren; deze techniek werkt enkel voor batchgewijze behandeling en werkt niet bij complexe afvalwaters

Dit nadeel kan voor een deel weggewerkt worden door een doorgedreven gescheiden inzameling en buffering van de verschillende types deelstromen. Dit nadeel is ook niet aanwezig indien enkelvoudige deelstromen behandeld worden (b.v. fosfaat- of sulfaatprecipitatie in zuur en metaalrijk afvalwater waar behalve fosfaat resp. sulfaat geen andere anionen voorkomen en waar de sturing op pH kan gebeuren).

### **Aard:**

End-of-Pipe: afvalwater

### **Toepasbaarheid**

De techniek is breed inzetbaar. Ze kan doorgaans goed gecombineerd worden met of in dezelfde installatie uitgevoerd worden als de pH-correctie en precipitatie van metalen.

Voor sulfaat is het aangewezen om de techniek alleen toe te passen op welbepaalde deelstromen, bij voorkeur sulfaatrijke stromen die tevens zuur en/of metaalrijk zijn.

Slechts een deel van de fosfor (totaal fosfaat) bestaat uit orthofosfaat. Pyrofosfaat en polyfosfaten worden weinig of niet verwijderd door precipitatie met ijzer of aluminium. Fosfonaten worden neergeslagen door Fe(III), maar er is een grotere overmaat nodig dan voor orthofosfaat. Orthofosfiet kan met een zeer grote overmaat FeCl<sub>3</sub> (factor 4 of meer) worden neergeslagen. Een deel van het Fe(III) oxideert dan het orthofosfiet eerst tot orthofosfaat; de rest zorgt voor de neerslagvorming.

Enkel vrij fluoride wordt verwijderd. De verwijdering van fluoridecomplexen (TiF<sub>6</sub>, AlF<sub>6</sub>, SiF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>, ...) is onvolledig. Dit heeft gevolgen voor Vlare II. De sectorale lozingsnorm voor fluor in Bijl. 5.3.2. 55° waarin de grenswaarde van 10 mg/l en van 15 mg/l bij beitsen met fluoride is achterhaald. De conclusie van de vorige BBT-studie en van de BREF wordt hiermee bevestigd, met name dat deze grenswaarde veelal niet haalbaar is. Bovendien stelt zich ondertussen nog een nieuw probleem nl. het onderscheid tussen vrij fluoride en fluoridecomplexen die steeds meer worden ingezet, b.v. ook in milieuvriendelijke alternatieven bij conversielagen. Het probleem stelt zich sinds enkele jaren zeer scherp doordat de meettechniek voor fluoride (ionselectieve elektrode) nu gebeurt na een voorafgaande destructie terwijl dat vroeger niet zo was en de complexe fluoriden niet meegemeten werden).

### **Milieu-aspecten**

De techniek genereert een grote hoeveelheid slib. De voornaamste reden hiervoor is dat doorgaans de neerslagvormer in een hoge overmaat (2 tot 5 maal de theoretische hoeveelheid) moet worden toegevoegd en als hydroxide in het slib terecht komt.

Er is in een aantal gevallen een verhoging van het zoutgehalte.

Neerslag van orthofosfaat met FeCl<sub>3</sub> of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> levert haalbare eindconcentraties van 1-5 mg P/l. Met kalk worden dergelijke lage concentraties zelden bereikt en zijn haalbare eindconcentraties eerder 2-10 mg P/l.



Zelfs bij een gescheiden neerslag van fosfaat is het gevormde slib ongeschikt voor hergebruik. De binding van fosfaat in het slib is van die aard dat het fosfor niet terug kan vrijgesteld worden om er terug commerciële fosfaten uit te vervaardigen.

Neerslag van sulfaat met kalkmelk levert een haalbare eindconcentratie op van 2 000 tot 3 000 mg/l. Om de grenswaarde van 2 000 mg/l te halen is in de praktijk een overmaat van  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nodig. In theorie ontstaat 1,8 kg droge stof per kg verwijderde sulfaat; in de praktijk ontstaat 10-30% meer, omdat niet gereageerde kalkmelkdeeltjes in de neerslag achterblijven.

Omdat een grote hoeveelheid base wordt toegevoegd, is er in de praktijk dikwijls een neutralisatie met HCl nodig. In de praktijk is er dus in veel gevallen een vervanging van sulfaat door een meer dan equivalente hoeveelheid chloride<sup>66</sup>.

Het gevormde gips is ongeschikt voor hergebruik. De aanwezigheid van gips kan de herbruikbaarheid van sommige afvalslibs verhinderen, b.v.:

- neutralisatie van de reststroom van anodisatiebaden met NaOH of met de reststroom van de beitsbaden levert een  $\text{Al}(\text{OH})_3$  rijk slib op dat geschikt is voor hergebruik bij de productie van aluminium;
- bij neutralisatie met kalkmelk ontstaat een mengsel van gips en aluminiumhydroxide dat alleen in aanmerking komt voor storten of inzet in cementovens;
- neutralisatie in twee stappen resulteert dan weer in een sterke verhoging van de zoutvracht.

Om al die redenen pleit de BREF Surface Treatment of Metals ervoor om sulfaatprecipitatie selectief toe te passen en b.v. alleen daar waar het om lokale redenen zinvol is (b.v. bescherming van riolering in onaangepaste materialen tegen betonrot).

Neerslag van fluoride levert een haalbare eindconcentratie van 10-20 mg F/l op. Om de grenswaarde van 10 mg F/l te halen, is in de praktijk een grote overmaat van  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  of  $\text{CaCl}_2$  nodig. Er is in de praktijk een stijging van het zoutgehalte.

### Financiële aspecten

De kostprijs is grotendeels afhankelijk van de werkingskosten. De werkingskosten zijn op hun beurt zeer sterk afhankelijk van de samenstelling van het te behandelen afvalwater. In sommige gevallen is er synergie met metaalprecipitatie, in andere gevallen niet.

De reactie gaat door in dezelfde reactor als die voor pH-correctie en neerslagvorming wordt gebruikt; de investering is beperkt tot een bijkomende buffertank, bijkomende chemicaliën-opslag en -doseerpompen, en een uitbreiding van de sturing.

### Opmerkingen

—

### Referenties

BREF Surface Treatment of Metals.

<sup>66</sup> Dit is niet altijd zo; de uitzondering zijn zure of metaalhoudende sulfaatrijke stromen, b.v. anodisatie of beitsbaden, waar de overmaat aan hydroxides ook deels verbruikt wordt voor het neerslaan van metalen of voor neutralisatie.

## TECHNISCHE FICHE 75

### Warmte-kracht-koppeling (WKK)

#### Beschrijving maatregel

#### *Proces/deelproces:*

Verwarmen van baden, verwarmen van drogers

#### *Beschrijving:*

Een WKK (Warmte-Kracht-Koppeling) is een systeem waarbij gelijktijdig warmte en elektriciteit wordt opgewekt, dit in tegenstelling tot een klassieke energievoorziening met een gescheiden productie van elektriciteit (elektriciteitsmaatschappij) en opwekking van warmte (klassieke stookinstallatie). De elektriciteit kan teruggeleverd worden aan het net of worden gebruikt voor een deel van de behoeftes van het bedrijf. Door een WKK in te passen in het verwarmingssysteem kan de restwarmte worden gebruikt voor de verwarming van procesbaden en drogers.

Er bestaan tal van uitvoeringsvormen voor WKK. Bij toepassing bij gebruik van de vrijkomende warmte in een oppervlaktebehandelingslijn komen in de praktijk volgende types in aanmerking:

- WKK op basis van een verbrandingsmotor (aardgas of diesel): dit is het meest klassieke en best gekende type dat hieronder verder besproken wordt;
- WKK op basis van microturbines (vnl. aardgas): een relatief recente type dat nog slechts weinig toegepast wordt en ingezet wordt daar waar kleinere capaciteiten vereist zijn.

Een WKK bestaat uit een verbrandingsmotor (aardgas of diesel), een generator, warmtewisselaars en beveiligingen. Verder kan bij WKK ook een rookgascondensator (verhogen thermisch rendement) gemonteerd worden. Indien de geproduceerde warmte wordt ingezet in een droger, dan kan een deel van de warmtewisselaars wegvallen en is een rookgascondensator overbodig.

Het vermogen van een WKK wordt meestal uitgedrukt in kW<sub>elektrisch</sub>. WKK-installaties met een motor hebben een elektrisch vermogen tussen 200 kW<sub>e</sub> en 1000 kW<sub>e</sub>. Microturbines hebben een elektrisch vermogen van 30 tot 60 kW<sub>e</sub>. Het thermisch vermogen is moeilijker eenduidig te bepalen en vereist inzicht in de diverse warmtebronnen van de motor en in de lokale verwarmingsnetten. Als vuistregel geldt dat het thermisch vermogen ongeveer 1,5 maal het elektrisch vermogen bedraagt voor gasmotoren, 1,2 voor dieselmotoren en 2 tot 3 voor microturbines.

De rendementen van een WKK kunnen verschillen per merk en type. Niet alle brandstof in een verbrandingsmotor wordt omgezet in nuttige energie. Er zijn ook verliezen. Het elektrisch rendement van de meeste WKK-installaties met een motor ligt tussen de 30% en 42%. In de praktijk is bij een goed werkende installatie een thermisch rendement haalbaar van 55%. Het elektrisch rendement is afhankelijk van het mechanisch rendement van de motor. Dieselmotoren hebben vaak een hoger elektrisch rendement dan gasmotoren. Deze laatste hebben dan vaak weer een hoger thermisch rendement. Louter technisch bekeken is het mogelijk om een motor op halve kracht of op bijvoorbeeld 75% van zijn vermogen te laten werken. Deellast heeft echter een slechte invloed op het rendement. Daarenboven worden onderhoudskosten doorgaans per draaiuur verrekend zodat bij deellast de onderhoudskosten even hoog blijven bij een lagere opbrengst aan elektriciteit en warmte.

Het totaal brandstofrendement hangt sterk af van de wijze waarop de warmte wordt toegepast. Indien de warmte enkel wordt gebruikt voor de productie van warm water op 70-90 °C (voor verwarming van procesbaden), dan is het totaal brandstofrendement typisch 75 tot 85%. Indien de rookgassen nuttig toegepast worden in een droger of indien een rookgascondensator wordt toegepast, kan het totaal brandstofrendement oplopen tot 85 tot 90%.

Vooraf toepassingen waarbij hete lucht of evt. alleen rookgas direct kan ingezet worden in een droger zijn interessant: alle warmte in het rookgas wordt nuttig gebruikt en tegelijkertijd is de WKK-installatie zelf ca. 10% goedkoper omdat de warmtewisselaar op het rookgas niet moet aangekocht worden. De WKK-installatie levert de basis-warmtevraag van de droger. De bestaande aardgasbranders op de droger blijven behouden (levering van de warmte bovenop de basislast, snel reageren op wisselende warmtevraag, backup bij uitval of onderhoud van WKK-installatie).

#### **Aard:**

Preventie door aanpassing procesuitvoering

#### **Toepasbaarheid**

Een WKK is toepasbaar bij bedrijven waarbij er simultaan:

- een voldoende hoge warmtevraag is (voor motoren in de praktijk een basislast van minimaal ca. 0,5 MW<sub>th</sub>);
- de warmtevraag een voldoende aantal uren continu bestaat (een typische vuistregel is minimaal ca. 5000 uur per jaar; dit komt overeen met bedrijven met 3-ploegenstelsel zonder weekenddienst)

Concrete potentieel interessante toepassingen zijn te vinden bij simultane productie van warm water (voor badverwarming) en hete lucht (voor direct gestookte drogers) in grootschalige volcontinu werkende productieinstallaties.

#### **Milieu-aspecten**

Bij een kwaliteitsvolle WKK-installatie wordt op macroschaal minder energie verbruikt dan het geval zou zijn bij gescheiden opwekking, m.a.w. bij aankoop van elektriciteit die in een klassieke centrale wordt opgewerkt en bij productie van warmte met branders of in een ketel.

#### **Financiële aspecten**

De financiële haalbaarheid van een WKK-installatie schommelt sterk van jaar tot jaar en is sterk afhankelijk van:

- de schommeling van de energieprijzen;
- subsidieregelingen, met name investeringssteun (Ecologiepremie) en subsidies van de werking in de vorm van WKK-certificaten.
- WKK-certificaten worden toegekend per MWh brandstofbesparing in vergelijking met klassieke gescheiden opwekking en waren in 2006 ca. 40 EUR/MWh waard.

Zeer concreet leverde dit het volgende beeld op: bij de aankondiging van de WKK-certificaten in 2003/2004 was de financiële haalbaarheid van heel wat potentiële WKK-toepassingen plots zeer interessant. De sterke stijging van de brandstofprijzen in 2005 (zonder dat de elektrici-

teitsprijzen in gelijke mate stegen), zorgde er dan weer voor dat de financiële haalbaarheid scherp daalde. De kost voor aankoop van brandstof nam vooral voor dieselmotoren en in mindere mate ook voor WKK op aardgas immers zeer sterk toe, terwijl de inkomsten uit verkoop van elektriciteit en WKK-certificaten ongewijzigd bleven.

De investering in een WKK-installatie (motor + generator, warmtewisselaars, transfo en aansluiting op openbaar net, fundering en omkasting) is benaderend aangegeven in onderstaande tabel. De cijfers gelden voor aardgas. Voor bijkomende werkzaamheden (o.a. aanpassing aan bestaand verdeelnet voor warm water of stoom, aanpassing sturing productielijn, meetapparatuur registratie WKK-certificaten, ...) moet nog 5 tot 10% extra gerekend worden.

Vermogen (kW <sub>e</sub> )	Indicatie investering (EUR)	EUR/kW <sub>e</sub>
5,5	15 000	2 730
20	32 000	1 600
60	88 000	1 470
100	100 000	1 000
200	140 000	700
250	160 000	640
400	180 000	450
800	270 000	340
1000	320 000	320
2000	630 000	320

De werkingskosten bestaan vooral uit aankoop van brandstof. Daarnaast zijn ook de onderhoudskosten relevant. Deze bedragen ca. 7 EUR/MWh bij grotere motoren (400-2000 kW<sub>e</sub>), maar lopen bij installaties < 200 kW<sub>e</sub> snel op tot 10 tot 25 EUR/MWh (Belcogen, 2004).

Zeer specifieke bijkomende kosten zijn o.a. te wijten aan overbruggen van afstand (b.v. omdat de WKK niet in de onmiddellijke omgeving van de productielijnen mag staan en het risico op aanzuiging van mogelijks corrosieve lucht moet uitgesloten worden) en het verzwaren van aardgastoevoernet. Ook kunnen er uitzonderlijk specifieke baten zijn, b.v. het wegvallen van de investering in een noodgenerator, het wegvallen van een naverbrander indien met VOS beladen afgas als verbrandingslucht kan worden gebruikt, stabiliseren van de netspanning in bedrijven waar (b.v. door sommige metaalbewerkingsmachines) de spanning aan schommelingen onderhevig is.

Kuntz, dat één van de grootste oppervlaktebehandelingsbedrijven van de USA uitbaat, past al meer dan 10 jaar WKK toe en produceert het grootste deel van de warmtebehoefte en ca. 50% van de elektriciteitsbehoefte met 5 gasmotoren van elk 800 kW<sub>e</sub>. Het totaal brandstofrendement is 90%. De terugbetaaltijd is ca. 5 jaar.

Analu investeerde in 1997 in een WWK van 822 kW<sub>e</sub>. De warmte wordt toegepast voor de aanmaak van heet water en voor het aandrijven van een absorptiekoelmachine. De terugbetaaltijd werd op basis van de werking van het eerste jaar ingeschat op 3,9 jaar bij een werking gedurende 2 shifts/dag, 5 d/week. De installatie bleek op langere termijn onvoldoende rendabel te zijn (vnl. omwille van de koelmachine) en is stilgelegd op het moment dat een ingrijpend onderhoud nodig was.

**Opmerkingen**

De techniek wordt vermeld in LTL Ecologiepremie (1194).

**Referenties**

Analu, 1998. ANRE-demonstratieproject: WKK bij anodiseringsbedrijf ANALU, Machelen. VITO, 1998. In aug 2006 raadpleegbaar via

[http://www.emis.vito.be/EMIS/Media/energietechnologie\\_anre\\_demonstratieproject\\_analu\\_machelen\\_hoofdstuk2.pdf](http://www.emis.vito.be/EMIS/Media/energietechnologie_anre_demonstratieproject_analu_machelen_hoofdstuk2.pdf)

Kuntz Electroplating. Technische informatie over de WKK-groepen. Zie [www.kuntz.com](http://www.kuntz.com).

Belcogen, 2004. Handboek Warmtekrachtkoppeling. Addendum 2004. In aug 2006 raadpleegbaar op [www.belcogen.be](http://www.belcogen.be).

SenterNovem, 2006. Kompas energiebewust wonen en werken: Cijfers en Tabellen 2006. SenterNovem in opdracht van VROM. Jan 2006.

Cogen Vlaanderen. Technische informatie van Cogen Vlaanderen, Vereniging voor de promotie van Warmtekrachtkoppeling (WKK) in Vlaanderen. Zie ook [www.cogenvlaanderen.be](http://www.cogenvlaanderen.be).

## TECHNISCHE FICHE 76

### Drogen met straling in plaats van drogen met hete lucht

#### Beschrijving maatregel

#### *Proces/deelproces:*

Drogen

#### *Beschrijving:*

Bij stralingsdrogen wordt warmte door straling contactloos toegevoerd aan het oppervlak van het product. Meestal wordt slechts het oppervlak en het daarop aanwezige vocht verwarmd, dat vervolgens zal verdampen. Bij het klassieke drogen met hete lucht moeten ook een luchtstroom en de aan- en afvoerkanalen voor deze luchtstroom verwarmd worden. Er is dus een belangrijke energiebesparing.

Het is uiteraard van belang dat voldoende straling door het product/vocht wordt geabsorbeerd. De hoeveelheid geabsorbeerde energie is afhankelijk van het absorptiespectrum en de oppervlaktegesteldheid van het materiaal en het spectrum van de straling.

In de praktijk wordt voornamelijk gebruik gemaakt van kort of langgolelige infraroodstralers, zoals bijvoorbeeld keramische elementen en IR-lampen (elektrische verwarming) of van metaalgaasbranders of katalytische branders (aardgas).

Deze droogtechniek is alleen geschikt voor producten met eenvoudige, uniforme, liefst gladde geometrie, omdat de straling anders niet het hele oppervlak zal bereiken. Het product wordt opgewarmd door de straling en zal hiertegen bestand moeten zijn. Net als bij hetelucht drogen kunnen droogvlekken ontstaan doordat materiaal wat opgelost was in het verdampte water, achterblijft. Als dit ongewenst is moeten spoelstap en mechanische voordroogstap aangepast worden.

Doordat in korte tijd vaak grote vermogens aan het product kunnen worden toegevoerd, kunnen droogsnelheden relatief hoog zijn. Het proces kan in batch of continu uitgevoerd worden.

Door de hoge temperaturen van de stralers is het specifieke energiegebruik relatief hoog.

Energiebesparingsmogelijkheden zijn mogelijk door:

- Optimaliseren van het uitgestraalde spectrum van de stralers t.o.v. het absorptiespectrum van het product: voor water typisch 3-4,5 en 6  $\mu\text{m}$  golflengte.
- Goed positioneren van de stralers, stralers geïsoleerd opstellen en IR-straling reflecteren met spiegels uit gepolijst metaal, zodat de straling alleen het product verwarmt
- Aanwezigheidsdetector die stralers aan- en afschakelt in functie van de aanwezigheid van te drogen stukken of oppervlaktetemperatuur van de stukken voor de straler. Door de snelle reactie van IR-stralers is dit mogelijk.

#### *Aard:*

Technologieverandering.

## Toepasbaarheid

Kan gebruikt worden:

- als op zichzelf staande droogtechniek
- in combinatie met hete lucht drogen, b.v. wanneer deze laatste een te kleine capaciteit heeft.

Technisch is het toepassingsgebied als volgt beperkt:

- alleen toepasbaar bij producten met eenvoudige, uniforme, en liefst vlakke geometrie
- effectiviteit afhankelijk van absorptie straling door product/vocht
- moeilijk alzijdig te drogen bij producten op lopende band, op frame, etc.
- product kan lokaal heet worden

Drogen van metalen voorwerpen met infrarood vindt vooral toepassing bij drogen van lak, maar kan uiteraard ook toegepast worden op einddrogen na een waterige oppervlakbehandeling.

## Milieu-aspecten

Energiebesparing en als gevolg daarvan minder brandstofgerelateerde emissies. Enkel de stukken worden verwarmd en niet een hele luchtstroom waarmee dan de stukken gedroogd worden. Typische cijfers voor IR-drogen in vergelijking met klassiek drogen van metalen stukken zijn:

- hetelucht drogen, gestookt met aardgas: ~15% van ingezette energie bereikt oppervlak van het stuk
- IR-drogen met gasgestookte brander: ~25%
- IR-drogers op elektriciteit: 50-70% (ca. 25-35% indien omgerekend naar equivalent primair energieverbruik).

Behalve vocht geen emissie naar lucht. Ook bij gebruik van IR-stralers op aardgas is emissie naar lucht in de praktijk zeer klein.

## Financiële aspecten

IR-drogers zijn maatwerk. Een typische oven met elektrische IR-stralers voor opstelling in een doorlooptlijn of continue lijn, van b.v. 3 m lang en 1 à 1,5 m breed en met een elektrisch vermogen 100-250 kW kost 40 000-80 000 EUR.

De terugbetaaltijd hangt af van de bezetting van de oven. Er is een direct terugverdieneffect doordat de energiekost lager is (zie bovenstaande cijfers).

Elektrische IR-lampen moeten na 5 000-30 000 uur vervangen worden. De kost is 15-300 EUR/lamp (hoogste prijs voor lampen met ingebouwde reflector). Een droogoven bevat enkele tientallen tot enkele honderden lampen.

In de literatuur zijn veel case-studies met een interessante payback terug te vinden. Die blijkt haast altijd te verklaren doordat een kwaliteits- of capaciteitsprobleem kon worden opgelost, b.v. compact IR-droger als aanvulling van of in plaats van volumineuze heteluchtdroger met een te kleine capaciteit.

## Opmerkingen

De techniek wordt vermeld in LTL Ecologiepremie (459 enkel gasgestookt).

### **Referenties**

SenterNovem. Kennisdossier over droogprocessen. In sep 2006 beschikbaar via <http://www.technology.novem.nl/nl/drying/>

Acotech. Technische en commerciële informatie over IR-branders op aardgas. Zie ook [www.acotech.com](http://www.acotech.com).

Heraus. Technische en commerciële informatie over elektrische IR-stralers en toepassing bij o.a. drogen van metalen stukken. Zie ook <http://www.noblelight.net/>



## TECHNISCHE FICHE 77

### Gebruik maken van gas-gestookte warmte-elementen

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Alle verwarmde baden

##### *Beschrijving:*

In een gasgestookt warmte-element wordt de badvloeistof lokaal, in de directe omgeving van het procesbad of in het procesbad zelf, opgewarmd. De warmte wordt opgewekt door verbranding van aardgas. Er is geen verdeelnet voor warm water of stoom.

Er zijn verschillende uitvoeringsvormen:

- Lucht / vloeistofwarmtewisselaar langs het procesbad.  
De brander is direct aangesloten op een lucht / vloeistofwarmtewisselaar langs het procesbad. De rookgassen geven in tegenstroom de warmte af aan het procesbad. Dit type is eerder geschikt voor middelgrote tot grote warmtebehoeftes nl. 0,2 tot > 5 MW<sub>th</sub>. Het energetisch rendement is minimaal 80%. Indien de temperatuur van het bad dit toelaat kan de verwarmers ook rookgascondensatie toepassen en worden hogere rendementen behaald.
- Directe verwarming met ondergedompelde brander.  
In dit geval wordt gebruik gemaakt van een speciale branderpijp op de bodem van het bad. De rookgassen komen in direct contact met de badvloeistof.  
Het voordeel is een zeer hoog energetisch rendement: ca. 100% of beter afhankelijk van de badtemperatuur. Doordat ook het water in het rookgas grotendeels condenseert, haalt dit type een thermisch rendement dat minstens vergelijkbaar is met een hoogrendement condensatieketel.  
Het nadeel is dat er door het direct contact van badvloeistof rookgassen er rookgascomponenten oplossen in het bad en er meer verdampingsverliezen zijn (hoge badtemperatuur b.v. 80-90°C) of dat het bad verdund wordt (lage badtemperatuur b.v. 25-40°C).  
Het systeem is niet toepasbaar bij alkalische baden (oplossen van CO<sub>2</sub> met als gevolg verlies van badchemicaliën) en sterk corrosieve baden (te korte levensduur van de brander).  
De beschikbare installatiegrootte is typisch 50-500 kW<sub>th</sub>. Bij zeer hoge warmtebehoeftes kunnen gemakkelijk meerdere branders op één bad gemonteerd worden.

##### *Aard:*

Preventie door technologieverandering

#### Toepasbaarheid

De directe verwarming met ondergedompelde gasbrander is niet toepasbaar bij sterk corrosieve baden (b.v. beitsen) en niet toepasbaar bij baden waarbij CO<sub>2</sub> of andere rookgascomponenten de badkwaliteit nadelig beïnvloeden. Dit is o.a. het geval bij alkalische baden.

Gasgestookte warmte-elementen bij het procesbad zijn technisch niet beschikbaar voor kleinschalige toepassingen.

De praktische toepasbaarheid is zeker bij bestaande installaties geval per geval te bekijken. De techniek is in de praktijk moeilijk toepasbaar indien er geen gasverdeelnets is in het bedrijf, indien de afzuiging van het bad het bijkomende rookgasdebiet of eventuele bijkomende nevelvorming niet aankan.

Het ruimtebeslag van de brander in het bad kan een knelpunt zijn, doch dit ruimtebeslag is vergelijkbaar met dat van een ondergedompelde elektrische verwarmers of een ondergedompelde warmtewisselaar met stoom of heet water.

De techniek wordt nu nog relatief weinig toegepast. Een Nederlandse studie van 2000 schat de toepassingsgraad in op 0% (Alsema, 2000). De techniek is dus te beschouwen als een opkomende techniek.

### **Milieu-aspecten**

De gerealiseerde (primaire) energiebesparing hangt af van geval tot geval:

Voor een directe verwarming met ondergedompelde brander:

- in vergelijking met een centraal heetwatercircuit met correct gedimensioneerde hoogrendements condensatieketel en verdeelnet voor warm water dat kort en goed geïsoleerd is, is er slechts een beperkte energiebesparing (0-10%);
- in vergelijking met een klassieke ketel (niet condenserend; zeker in zomerperiode wanneer gebouwenverwarming wegvalt werkend bij deellast en dus met lager rendement; relevante verliezen in verdeelnet, ...) is er 30-70% energiebesparing;
- in vergelijking met elektrische verwarming is de primaire energiebesparing afhankelijk van hetgeen men als referentiepunt neemt voor de opwekking van elektriciteit; indien men (zoals bij WKK-certificaten) het referentiepunt neemt dat de bespaarde elektriciteit zou opgewekt worden met een moderne gasgestookte STEG-centrale, dan is de besparing ongeveer 50%.

Voor een systeem met een lucht / vloeistofwarmtewisselaar langs het proces liggen de besparingen ~20% lager dan de hierboven vermelde cijfers.

Veiligheid:

Ondergedompelde branders leiden, indien het bad zou leeglopen of leegdampen, tot een brandrisico. Het is dus aangewezen om een automatische vloeistofpeilbewaking te voorzien (BREF Surface Treatment of Metals).

### **Financiële aspecten**

Investeringskosten voor ondergedompelde gasbranders liggen in de range 40 EUR/kW<sub>th</sub> voor branders van 400 kW<sub>th</sub> tot 160 EUR/kW<sub>th</sub> voor branders van 50 kW<sub>th</sub>. (geactualiseerd naar 2006 op basis van Alsema, 2000).

Hierin is enkel de aankoop en plaatsing van de brander inbegrepen en niet de eventuele infrastructuurkosten zoals b.v. aanleg van een aardgasverdeelnets of verzwaren van de badafzuiging; in die gevallen kan de investering fors hoger liggen.

Alsema (2000) schat een pay-back tijd van ongeveer 6 jaar in bij een overschakeling van een klassieke gasgestookte centrale verwarming met heet water naar een ondergedompelde brander. Deze schatting is gemaakt voor een toepassing van 2000 h/jaar en 50% energiebesparing. Met

de huidige energieprijzen zou deze pay-back tijd een stuk korter zijn. Indien het bestaande een beter rendement heeft dan de gemiddelde installatie, is de payback periode veel langer.

Alsema (2000) schat voor dezelfde toepassing een pay-back tijd van ongeveer 1 jaar bij omschakeling van een elektrische verwarming naar een ondergedompelde brander. Hierbij is expliciet verondersteld dat de badverwarming bijdraagt tot het piekverbruik van de lijn.

### **Opmerkingen**

De techniek wordt vermeld in LTL Ecologiepremie voor de eerder kleinschalige toepassingen (525).

### **Referenties**

Alsema, 2000. E. Alsema. ICARUS-4 – a database of energy reduction options for the Netherlands. Sector Study for the Metal Products and Electrotechnical Industry. Universiteit Utrecht, October 2000.

Werkboek Milieumaatregelen Metalektro Industrie, 2005. FO-Industrie. Eerste uitgave 1998; grotendeels geactualiseerd in 2003-2005. In aug 2006 beschikbaar op <http://www.fo-industrie.nl>.

## TECHNISCHE FICHE 78

### Hoge pH neutraliseren met CO<sub>2</sub> in plaats van HCl of zwavelzuur

#### Beschrijving maatregel

##### *Proces/deelproces:*

Afvalwaterzuivering

##### *Beschrijving:*

CO<sub>2</sub> wordt vanuit een opslagtank gepompt naar een doseerpunt. De meest gebruikelijke toepassing is deze waarbij een deelstroom van het water over een mengtankje wordt geleid, waarin met een sproei- of venturisyteem CO<sub>2</sub> en water gemengd worden. Het is ook mogelijk om CO<sub>2</sub> te injecteren in een leiding waarin het afvalwater wordt getransporteerd.

Het CO<sub>2</sub>-debiet wordt gestuurd door pH-meting.

CO<sub>2</sub> lost op in twee stappen:

- Boven pH 9 reageert het tot carbonaat.  $\text{CO}_2 + 2 \text{OH}^- \Rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{water}$
- Vanaf pH ca. 8,5 reageert het tot bicarbonaat  $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \Rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{water}$
- Onder pH ca. 8 is bicarbonaat de enige mogelijke vorm.
- Met andere woorden: om de pH vanaf ca. 9 naar pH 8 te laten dalen moet eerst alle carbonaat tot bicarbonaat omgezet worden.

Dit is een groot voordeel voor de regeling van dit proces. Bij CO<sub>2</sub>-neutralisatie zal het toevoegen van een overmaat nauwelijks of geen effect hebben op de bereikte pH en zijn er dus geen ongewenste effecten b.v. terug in oplossing gaan van neergeslagen metalen of lozing van afvalwater met een afwijkende pH. Deze nadelen doen zich in ongunstige situaties wel voor bij neutralisatie met sterke zuren zoals zoutzuur (HCl) of zwavelzuur (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Indien men nadien, nadat alle carbonaat is omgezet tot bicarbonaat, nog verder CO<sub>2</sub> zou toevoegen, zou dit niet of enkel fysisch oplossen. De pH daalt hierbij amper onder 6,5 à 7, maar er is verlies aan chemicaliën en emissie van CO<sub>2</sub>. Deze situatie doet zich in de praktijk nooit voor; de pH-neutralisatie wordt typisch afgebroken bij pH 8 à 8,5.

##### *Aard:*

Preventie door technologieverandering

#### Toepasbaarheid

Algemeen toepasbaar bij neutralisatie van hoge pH (alkalische afvalwaters).

Weinig geschikt voor toepassingen waarbij een overmaat calcium aanwezig is (b.v. terugneutraliseren van overmaat kalkmelk), wegens vorming van kalkaanslag.

Weinig geschikt voor toepassingen waarbij het nodig is, b.v. voor optimaliseren van de neerslagvorming, om een pH in te stellen die beduidend lager is dan pH 7,5.

Specifiek geschikt voor toepassingen waarbij het water geen buffervermogen bezit en waarbij neutralisatie met een sterk zuur zoals HCl of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aanleiding geeft tot overshoot.

## Milieu-aspecten

In plaats van aanrijking van het afvalwater met chloride ( $\text{Cl}^-$ ) of sulfaat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) rijkt het afvalwater aan met carbonaat ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ). De zoutvracht van het geloosde afvalwater blijft hetzelfde, maar de chloride en/of sulfaatvracht daalt.

Er is geen risico op overshoot. Bij slecht gebufferde afvalwaters kan soms een zeer kleine hoeveelheid extra zuur de pH met meerdere eenheden doen dalen, soms in één stap tot onder de grenswaarde. Met  $\text{CO}_2$  doet zich dit probleem niet voor, integendeel: aan het afvalwater wordt juist de bicarbonaat / carbonaat buffer ingebracht (die ook bij natuurlijk oppervlaktewater instaat voor het stabiliseren van de pH).

In een beperkt aantal toepassingen is er een extra milieuvoordeel, nl. wanneer een te verwijderen metaal zeer slecht oplosbare verbindingen vormt met het carbonaation, zodat het metaal gemakkelijker of verder uit het afvalwater kan verwijderd worden. Dit is met name het geval bij Cd, Co en Ba.

Bij een omschakeling van neutralisatie met zwavelzuur of zoutzuur naar een neutralisatie met  $\text{CO}_2$  komt het voor dat de bezinkbaarheid van het slib zich wijzigt. Dit geeft b.v. aanleiding tot meer zwevende stoffen (en daardoor meer metalen etc.) in het geloosde effluent.

Bij correcte toepassing is er geen ongunstige bijdrage tot het broeikaseffect. De  $\text{CO}_2$  die wordt ingezet wordt onttrokken aan industriële toepassingen waarbij de  $\text{CO}_2$  anders zou geëmitteerd worden. Indien er geen overmaat aan  $\text{CO}_2$  wordt gedoseerd en indien het water nadien niet aangezuurd wordt tot  $\text{pH} < 5$  à 6 blijft de  $\text{CO}_2$  in oplossing als carbonaat en komt ze niet terecht in de atmosfeer.

## Financiële aspecten

De nodige apparatuur is het apparaat om  $\text{CO}_2$  op te lossen in het afvalwater, regelapparatuur en opslag van  $\text{CO}_2$ . Voor kleinschalige toepassingen (tot 1 à 2 ton/maand) wordt geopteerd voor flessen (meestal huur), voor grootschalige toepassingen voor een bulkopslag met vloeibare  $\text{CO}_2$  (huur of aankoop).

De kostprijs voor regel- en doseerapparatuur is 3000-6000 EUR afh. van de schaalgrootte. De huurprijs voor een kader met 8 flessen (ca. 300 kg  $\text{CO}_2$ ) is ca. 50 EUR/maand. De aankoopprijs voor een bulkopslagtank voor vloeibaar  $\text{CO}_2$  is 2000-3000 EUR/ton opslagcapaciteit. De kostprijs voor  $\text{CO}_2$  in flessen is 0,3-0,5 EUR/kg. De kostprijs voor vloeibaar  $\text{CO}_2$  in bulk is 0,15-0,3 EUR/kg  $\text{CO}_2$ .

In een aantal bedrijven is een  $\text{CO}_2$ -opslag al aanwezig voor toepassingen bij sommige metaalbewerkingen (b.v. lassen).

De verbruikskost hangt zeer sterk af van de samenstelling van het te neutraliseren water. De werkingskosten van neutralisatie met  $\text{CO}_2$  en neutralisatie met HCl of zwavelzuur zijn vergelijkbaar. De voornaamste werkingskost is immers de aankoop van chemicaliën en de kost per  $\text{m}^3$  afvalwater met een bepaalde hoeveelheid alkali is in de praktijk gelijk.

Dit geldt niet meer voor kleinschalige toepassingen, waarbij de vaste werkingskost nl. de huur van de flessen met  $\text{CO}_2$ , veel meer doorweegt.

## **Opmerkingen**

–

## **Referenties**

ACP. Commerciële en technisch informatie van ACP, 2006. Zie ook [www.acpCO2.com](http://www.acpCO2.com).

Air Liquide. Commerciële en technisch informatie van l'Air Liquide, 2006. Zie ook [www.airliquide.be/nl](http://www.airliquide.be/nl)

**Bijlage 3****FINALE OPMERKINGEN**

Dit rapport komt overeen met wat het BBT-kenniscentrum op dit moment als de BBT en de daaraan gekoppelde aangewezen aanbevelingen beschouwt. De conclusies van de BBT-studie zijn mede het resultaat van overleg in het begeleidingscomité maar binden de leden van het begeleidingscomité niet..

Deze bijlage geeft de opmerkingen of afwijkende standpunten die leden van het begeleidingscomité en de stuurgroep namens hun organisatie formuleerden op het voorstel van eindrapport. Volgens de procedure die binnen het BBT-kenniscentrum van VITO gevolgd wordt voor het uitvoeren van BBT-studies, worden deze opmerkingen of afwijkende standpunten niet meer verwerkt in de tekst (tenzij het kleine tekstuele correcties betreft), maar opgenomen in deze bijlage. In de betrokken hoofdstukken wordt door middel van voetnoten verwezen naar deze bijlage.

*Opmerkingen VMM:*

Ondanks het feit dat wij de studie te weinig wetenschappelijk onderbouwd vinden kunnen we akkoord gaan met de voorgestelde tekst. Dit omwille van het feit dat de formulering voldoende genuanceerd is gebleven. Op die manier blijft het voor de vergunningsverlening mogelijk om bij de adviesverlening van individuele dossiers een aantal randvoorwaarden te checken en op basis van de specifieke situatie een onderbouwde (en eventueel strengere) norm voor te stellen.

Toch nog twee korte bedenkingen:

1. Betreffende de voetnoot bij de chroomnorm:
  - “Een verstrenging naar 0,5 mg/l vereist een andere technologie (neerslaan met kalkmelk) en betere processturing en -opvolging.*
  - => Neerslaan met kalkmelk is niet duurder dan neerslaan met NaOH
  - => Een waterzuivering moet altijd goed opgevolgd en gestuurd worden.
  - De aangehaalde redenen lijken ons weinig relevant om een soepeler norm toe te staan.
2. Betreffende het al of niet installeren van een biologie.
  - Voor kleine bedrijven die toch een relevante vracht aan CZV/BZV/N/P lozen lijkt aansluiting op RWZI een mogelijkheid (op voorwaarde dat de uitgangspunten van het uitvoeringsbesluit niet in het gedrang komen). Dit dient geval per geval bekeken te worden.

*Opmerkingen VOM:*

Wij willen toch graag enkele aanbevelingen doen in de hoop dat u vanuit het BBT-kenniscentrum deze meegeeft aan de beleidmakers.

1. De tabel waarvan sprake in hoofdstuk 6 is adviserend en bij interpretatie zijn alle opmerkingen en voetnoten belangrijk.
2. Tot voor enkele jaren hebben bedrijven hoofdzakelijk geïnvesteerd in strategische waterbesparende maatregelen omwille van de druk vanuit de wetgeving/milieuadministraties. Dit leidde vaak tot hogere restconcentraties. Hoofdbekommernis is dat de voorgestelde lage waarden daarom niet steeds haalbaar zijn indien het bedrijf technieken heeft ingezet om waterbesparend te werken. De keuze tussen waterbesparende maatregelen of verlaging van restconcentraties moet om deze reden per bedrijf geëvalueerd worden.

3. Sommige voorgestelde normen zijn voor oppervlaktewaterlozers niet haalbaar (BZV, CZV, N, ...).

4. Niet vergunde stoffen dienen nader onderzocht te worden zodat realistische normen kunnen vastgelegd worden. Automatisch terugvallen op de BMKN voor oppervlaktewater is absoluut niet haalbaar.

5. Oppervlaktebehandeling is vaak de laatste stap in de productieketen van een product. Bedrijven die de coating of deklaag moeten aanbrengen zijn vaak veelal niet betrokken bij de ontwikkeling en productie ervan. Door economische verschuivingen in de markt ontbreekt heelwat kennis over de nieuwe bronnen van vervuiling die hoe dan ook heelwat impact hebben op de milieumaatregelen van elk bedrijf. Wij denken aan: onbekende oliën en vet op aangeleverde delen, stoffen die als additief gebruikt worden in de metaalsamenstelling, onzuiverheden en onbekende additieven aanwezig in grondstoffen. Het vraagt tijd om de oorsprong van deze vervuilingen te kennen en ook om deze te beheersen in het productieproces. Vandaar dat langere overgangstermijnen gerechtvaardigd zijn.