Recipientundersøgelse af kromudledningen fra Grønlandsgarveriet, Qaqortoq

Tillæg: Spildevandsundersøgelse

Grønlands Miljøundersøgelser, maj 1990

10 2

Recipientundersøgelse af kromudledningen fra Grønlandsgarveriet, Qaqortoq

Tillæg: Spildevandsundersøgelse

Rapporten er udarbejdet af Trine Jensen og Christian Glahder

Grønlands Miljøundersøgelser, maj 1990

Forord

Dette tillæg til rapporten "Recipientundersøgelse af kromudledningen fra Grønlandsgarveriet, Qaqortoq" april 1990 er skrevet på basis af analyser af kromindholdet i indsamlede spildevandsprøver fra garveriet, KNA.

Y. Kamiya, Qaqortoq kommune har forestået den praktiske udførelse af prøveudtagningen af spildevandsprøverne, og den omhyggelige udførelse af prøveudtagningen har gjort det muligt at gennemføre det opstillede formål at estimere kromudledningen for 1990.

KNA har velvilligt stillet oplysninger til rådighed vedrørende procesgange og anvendte kemikalier, specielt har John Kofoed Jespersen været behjælpelig, hvilket har lettet udredningsarbejdet.

København,
den 8. maj 1990

Trine Jensen

Trine Jensen

Indholdsfortegnelse

1. Indledning og formål

Denne delrapport vedrørende en spildevandsundersøgelse på Grønlandsgarveriet er et tillæg til rapporten "Recipientundersøgelse af kromudledningen fra Grønlandsgarveriet, Qaqortoq", april 1990.

Det blev planlagt at gennemføre en prøvetagning af spildevand fra de forskellige produktionslinier på Grønlandsgarveriet, KNA, for ud fra analyser af krom i spildevandet at estimere den årlige krommængde, der udledes til Qaqortoq havn. Hidtil er udledningerne vurderet på basis af skøn over de udledte krommængder ud fra forskellige optagelsesprocenter i de garvede skind.

Prøvetagningen blev udført i en 3 ugers periode i januar-februar 1990, hvor en ny farvemetode benævnt: læder + hårfarvning, ikke blev anvendt. Prøver fra denne produktionslinie er udtaget senere, i marts 1990, og resultaterne er ligeledes behandlet i dette tillæg.

Størrelsen af den nuværende kromudledning er estimeret for 1990 og er baseret på data og analyseresultater fra prøvetagningsperioden. Desuden er vandforbruget i 1990 estimeret ud fra data fra samme prøvetagningsperiode.

Prøvetagningsprogrammet blev udarbejdet af Grønlands Miljøundersøgelser (GM), og den praktiske gennemførelse er udført af Qaqortoq kommune i samarbejde med Grønlandsgarveriet. Prøverne blev herefter sendt til GM for den videre prøveforberedelse og analyse. Der er indsamlet ialt 81 spildevandsprøver og analyseret ialt 39 prøver, der er blandingsprøver af de udtagne spildevandsprøver.

Med hensyn til resultaterne af spildevandsanalyserne og vurderingen af den årlige kromudledning, kan dette tillæg læses uafhængig af Recipientundersøgelsesrapporten /1/. I denne sammenhæng er afsnit 4 i Recipientundersøgelsesrapporten /1/ vedrørende beskrivelse af spildevandsforhold og prøveudtagningsstrategi, genoptrykt som afsnit 2. Ønskes en gennemgang af produktionsforholdene skal der henvises til Recipientundersøgelsesrapportens afsnit 2 /1/. Kopi af vejledningen til prøveudtagning af spildevandsprøver er ligeledes at finde i denne rapport i appendix 2.

Den anvendte analysemetode, samt en gennemgang af de valgte sammenblandinger af spildevandsprøver til analyse, er beskrevet i afsnit 3 og 4.

I afsnit 5 og 6 er resultaterne af spildevandsanalyserne præsenteret og vurderet, og i

afsnit 7 er konklusionen givet.

2. Spildevandsprogram

Spildevand fra garveprocessen udledes urenset til Qaqortoq havn. Som beskrevet i afsnit 2 i Recipientundersøgelsesrapporten /1/ foregår produktionsprocessen i store kar, haspler eller vercotromler, der kan rumme mellem 500 - 3000 liter vand svarende til 150-900 antal skind.

Spildevandet udledes diskontinuert, det vil sige, når en delproces f.eks. en forgarvning er afsluttet, udledes spildevandet direkte i havnen. Mængde og art af spildevand på et givet tidspunkt er således afhængig af den igangværende produktion, det vil sige, om der vaskes, garves eller farves.

Det blev planlagt at gennemføre en prøvetagning af spildevandet fra produktionsprocessen, for ud fra analyser af krom i spildevandet at vurdere den årlige krommængde, der udledes til Qaqortoq havn. Hidtil er udledningerne vurderet på basis af skøn over de udledte krommængder, ud fra forskellige optagelsesprocenter i de garvede skind.

Procesdiagram for kromgarvningsprocessen er vist i bilag 1. De skraverede felter angiver, at der er udtaget prøver af disse delprocesser. I de 3 uger prøveudtagningen blev udført, blev der udtaget ialt 81 spildevandsprøver, og senere i marts måned 5 prøver fra den nye farvemetode. Der er således udtaget 7 prøver af henholdsvis forgarvningsprocessen og den efterfølgende skylning. Fra fingarvningprocessen samt efterfølgende skylning er der udtaget prøver 5 gange. Af den første farvemetode, hvor skindene gennemgår en natural farvning, er der udtaget prøver én gang af hvert farve- og skyllebad. Af den anden farvemetode, hvor skindene gennemgår en hårfarvning, er der udtaget prøver 4 gange af hvert farve- og skyllebad. Af den sidste farvemetode, læder + hårfarvning, er der udtaget én prøve fra hvert kar i proceslinien, dog ikke fra det sidste hold skyllevand. Denne farvemetode er en ny procesgang.

Kopi af vejledningen til prøvetagning af spildevandsprøver, der er udarbejdet af GM til brug for Qaqortoq kommune ved prøveudtagningen, er vedlagt i appendix 2 i Recipientundersøgelsesrapporten /1/.

Prøveudtagningen af spildevand er hvad man kalder en stikprøveudtagning, det vil sige at prøvevoluminet er udtaget på en gang. Analyseresultater fra stikprøver giver kun et øje-

bliksbillede, nemlig prøvens indhold netop på prøvetagningstidspunktet. I denne undersøgelse er der derfor udtaget flere stikprøver af samme type spildevand i en periode på 3 uger, således at prøverne kan antages at give et repræsentativt billede af de naturlige variationer af kromkoncentrationen i det udledte spildevand.

Det er vigtigt at være omhyggelig med valg af prøvetagningssted, således at dette er repræsentativt for hele spildevandsbadet, samt at udtage prøven samme sted hver gang. Prøver bør eksempelvis ikke udtages i nærheden af eventuelle begroninger, da dette kan medføre forkert prøveudtagning.

I forbindelse med udtagning af de enkelte spildevandsprøver er der endvidere målt pH og temperat. Prøver, der udtages til måling af pH, skal udføres med det samme eller indenfor 2 timer fra prøvetagningen. Temperatur og pH måles således lige efter prøveudtagningen på garveriet.

Spildevandsprøverne til kromanalyse konserveres med syre straks efter prøveudtagningen inden forsendelse til GM.

3. Analysemetode

Krom forekommer som Cr(III) i spildevandsprøverne. Prøvens indhold af Cr(III) oxideres med kaliumpermanganat til Cr(VI) og analyseres med metoden differential - puls - polarografi, med standardadditionsmetoden.

Der udtages 5 ml spildevandsprøve, som oxideres med 1 g kaliumpermanganat, 2 ml koncentreret svovlsyre og 10 ml dobbeltionbyttet vand under opvarmning. Efter endt oxidation overføres prøverne til polyethylenflasker med dobbeltionbyttet vand. Der udtages mellem 0,5 - 10 g oxideret spildevandsprøve som fortyndes til 20 ml med dobbeltionbyttet vand. Derefter indstilles pH til mellem 9,1 - 9,7 med koncentreret ammoniumcitratopløsning.

Koncentrationen af Cr(VI) bestemmes polarografisk ved hjælp af en dryppende kviksølvelektrode, idet det benyttes, at Cr(VI) reduceres til Cr(III) ved -150 mV relativt til en Ag/AgCl referenceelektrode (3 1/2% NaCl).

Det anvendte apparatur er som beskrevet til analyse af havvand i appendix 3 i Recipientundersøgelsesrapporten /1/. Alle anvendte kemikalier er Merck-analysekvalitet.

Analysemetodens detektionsgrænse er 5 mg/l, og usikkerheden på analyseresultaterne er 20%, beregnet udfra gentagne analyser af samme spildevandsprøve ved forskellige fortyndinger.

4. Analyseprogram, spildevand

Spildevandsdata med registrering af indsamlingsparametre er anført i bilag 2.

I tabel 1 er antallet af udtagne prøver samt antallet af blandingprøver til analyse anført. For at begrænse analyseprogrammet er flere prøver udtaget fra samme type spildevandskar blandet sammen inden destruktion og analyse. Da spildevandsprøverne er udtaget som såkaldet stikprøver, modsat en kontinuert prøvetagning, er det meningsfuldt at tilrettelægge analysearbejdet sådant.

Procestype	Antal udtagne prøver til analyse	Antal blandingsprøver
Forgarvning	10	5
Forgarvning, skylning	10	5
Fingarvning	6	3
Fingarvning, skylning	6	3
Blænding	3	2
Blænding, 1. skylning	3	2
Blænding, 2. skylning	3	2
Blænding, 3. skylning	1	1
Killing	5	2
Killing, 1. skylning	5	2
Killing, farvning	5	2
Killing, 2. skylning	5	2
Killing, 3. skylning	4	1
Killing, fedt	4	1
Killing, 4. skylning	4	1
Farvning, vask	1	-
Farvning, forskylning	1	1

fortsættes

Farvning	1	1
Farvning, 1. og 2. skylning	2	1
To spildevandsprøver fra KNA	2	2
Ialt	81	39

Tabel 1. Antal spildevandsprøver udtaget af de forskellige proceskar samt antal blanding-prøver til analyse.

5. Resultater, spildevand

Analyseresultater af kromkoncentrationen i spildevandsprøver er anført i bilag 3.

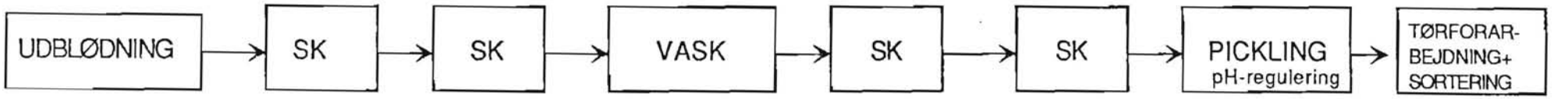
Det gennemsnitlige indhold af krom målt i spildevandsprøver fra de forskellige procesbade er anført på procesdiagrammet i fig 1. Som det ses af diagrammet er de højeste kromkoncentrationer, som forventet, målt i spildevandsprøver fra for- og fingarvningsprocesserne. Kromkoncentrationen i spildevand fra de efterfølgende skyllebade er 7-10 % af koncentrationen i garvebadene. Ved farveprocesserne, hårfarvning og den nye farvemetode - læder+hårfarvning, måles de højeste kromkoncentrationer i selve farvebadene. Ifølge recepterne tilsættes et garvestof i ganske små mængder til disse proceskar, hvorfor de højere kromkoncentrationer her kan skyldes en udveksling af krom mellem skindene og spildevand.Ved den naturale læderfarvning - blænding, er kromkoncentrationen den samme som i de efterfølgende skyllebade fra alle farveprocesser. Kromkoncentrationen ligger her under detektionsgrænsen (<5 mg/l) og op til 6 mg/l.

KNA udtager regelmæssigt egne spildevandsprøver til analyse fra for- og fingarvningsprocessen til beregning af optagelsesprocenter af krom i de garvede skind. Der udtages og analyseres ikke prøver fra andre spildevandsbade.

GM og KNA anvender to forskellige analysemetoder. Den analysemetode GM anvender er beskrevet i afsnit 3, mens der på KNA anvendes en iodtitreringsmetode. Spildevandsprøver analyseret ved denne undersøgelse er som nævnt udført på blandingsprøver, hvorfor en direkte sammenligning af samtidigt udtagne prøver analyseret ved GM og KNA i prøvetagningsperioden ikke har kunnet udføres.

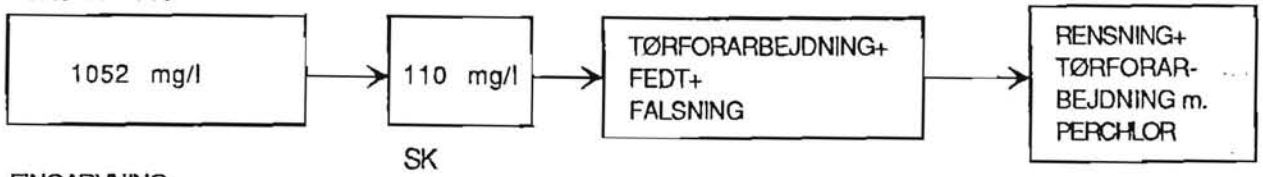
PROCES-DIAGRAM

SK=SKYLNING

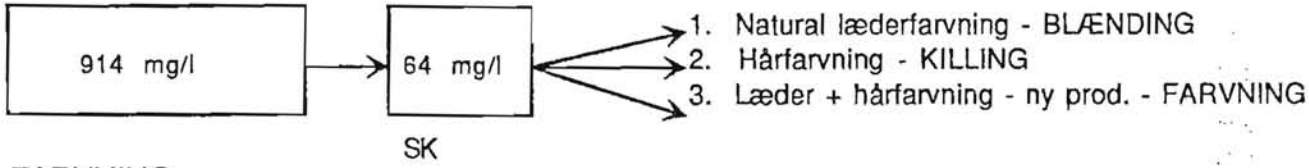


GARVNING

FORGARVNING

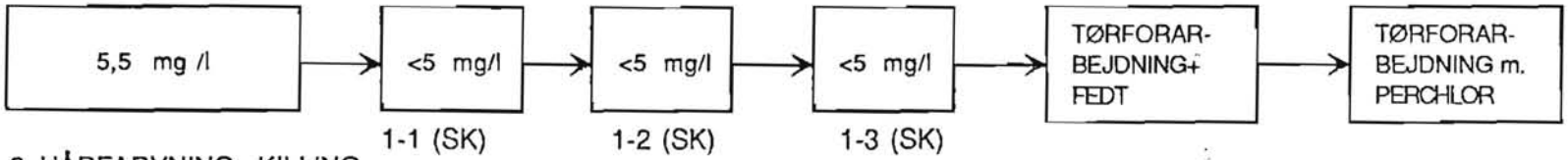


FINGARVNING

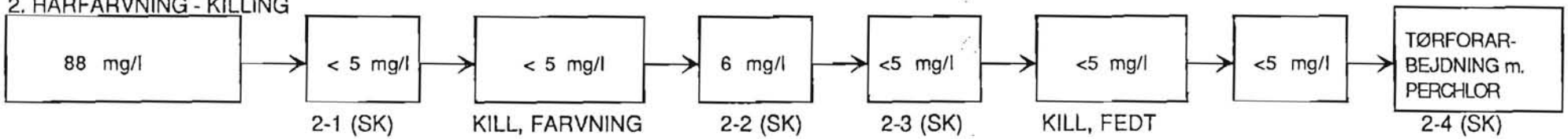


FARVNING

1. NATURAL LÆDERFARVNING - BLÆNDING



2. HÅRFARVNING - KILLING



3. LÆDER + HÅRFARVNING - FARVNING

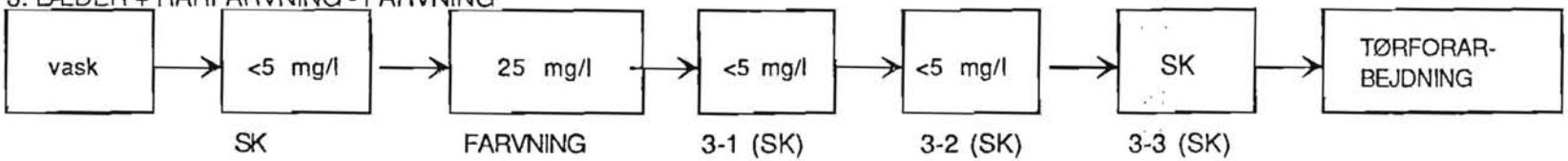


Fig 1. Procesdiagram for kromgarvning af sælskind ved KNA, med angivelse af den gennemsnitlige kromkoncentration i i de forskellig spildevandsbade umiddelbart før udledning til recipienten.

Til vurdering af analyseniveauet af krom i spildevandsprøver, analyseret ved GM og KNA, har GM udført analyser på to af KNA´s egne spildevandsprøver. Resultaterne er anført i tabel 2.

	Iodtitrering, KNA Cr g/l	DDP, GM Cr g/l	Difference
Forgarvning prøve nr. 61-90	1,15	1,29	11 %
Fingarvning prøve nr. 60-90	0,64	0,73	12 %

Tabel 2. Kromkoncentration i spildevandsprøver, målt ved GM og KNA´s laboratorium.

Kromkoncentrationen i disse to prøver er godt 10 % højere målt ved GM´s laboratorium i forhold til KNA´s egne analyser. Da der kun er analyseret to prøver til sammenligning af de to forskellige analysemetoder, kan der ikke siges noget om en eventuel systematisk forskel, men kun at niveauet af krom i spildevandsprøverne er det samme målt med de to forskellige metoder, hvilket også var formålet her.

KNA finder ved disse to garveprocesser at der optages henholdsvis 62% og 43 % krom i skindene, d.v.s der udledes henholdsvis 38% og 57 % af det tilsatte krom. Ved anvendelse af GM´s analyseresultater beregnes udledningen således til henholdsvis 43% og 65% af den tilsatte krommængde.

6. Vurdering, spildevand

I tabel 3 er den årlige udledte krommængde beregnet udfra analyser af spildevand i prøvetagningsperioden, og på basis af de rapporterede indsamlingsdata af udledte spildevandsmængder og antal kromgarvede sælskind.

Den årlige produktion i 1990 er planlagt til ca. 25.000 sælskind, hvoraf ca. 15.000 sælskind gennemgår en natural læderfarvning (blænding) efter garvningen, ca. 5.000 gennemgår en hårfarvning (killing), og ca. 5.000 en læder+hårfarvning (farvning).

Procestype	Antal skind	Vandmængde liter	Cr-konc. mg/l	Udledning af Cr i 1990 kg
Garvning				
Forgarvning	3.950	27.000	1520	259,74
Fingarvning	1.400	18.000	914	293,79
Forgarvning, sk	4.500	26.000	110	15,89
Fingarvning, sk	1.400	18.000	64	20,57
1. Natural farvning (15.000 sælskind/år)				
Blænding	600	1.200	5,5	0,16
Blænding, sk	3 x (300	3.000	2,5)	1,13
2. Hårfarvning (5.000 sælskind/år)				
Killing	1.200	15.000	88	5,50
Killing, sk (2-1)	1.200	15.000	2,5	0,16
Killing, farv + sk (2-2)	2 x (1.200	15.000	6)	0,75
Killing, sk (2-3) fedt + sk (2-4)	3 x (1.200	15.000	2,5)	0,47
3. Læder + hårfarvning (5.000 sælskind/år)				
Farvning	200	2.000	25	1,25
Farvning, sk	2 x (200	2.000	2,5)	0,25
Ialt				599,66

Tabel 3. Beregning af den årlige udledte krommængde ved garvning af 25.000 sælskind i 1990. Hvor analyseresultatet er under detektionsgrænsen, er det halve af denne anvendt ved beregningerne. Sk = skylning.

I prøvetagningsperioden blev der forgarvet 3950 sælskind og fingarvet 1400 sælskind, d.v.s. henholdsvis 16 % og 6 % af årsproduktionen.

Med disse forudsætninger er det beregnet, at der udledes 600 kg krom i 1990 som beregnet i tabel 3.

Udfra oplysninger fra KNA vedrørende de tilsatte krommængder til de enkelte garvebade samt de registrerede spildevandsmængder og antal kromgarvede skind i prøvetagningsperioden , er den årlige mængde krom tilsat ved garvningen beregnet for 1990. Beregningen er udført som beskrevet efterfølgende:

Forgarvning:

$$\frac{A}{B} \times 25.000 \text{ skind} \times 3{,}05 \text{ g Cr/l} \times 10^{-3} \qquad \underline{521 \text{ kg Cr}}$$

Fingarvning:

$$\frac{A}{B} \times (15.000 \text{ skind} \times 1{,}12 \text{ g Cr/l} + 10.000 \text{ skind} \times 2{,}46 \text{ g Cr/l}) \times 10^{-3} \qquad \underline{532 \text{ kg Cr}}$$

Ialt $\underline{1053 \text{ kg Cr}}$

A = Antal liter spildevand udledt i prøvetagningsperioden
B = Antal kromgarvede skind i prøvetagningsperioden

Den estimerede krommængde der udledes i 1990 er beregnet til 600 kg krom, jvnf. tabel 3, og den beregnede mængde krom der anvendes i produktionen i 1990 er beregnet til 1053 kg krom som ovenfor beregnet. D.v.s der udledes 57 % af den tilsatte krommængde.

Af ovenstående beregning af de tilsatte krommængder fremgår det, at der gennemsnitlig tilsættes ca. den halve mængde krom til fingarvningsprocessen i forhold til forgarvningsprocessen. Sammenlignes de totale tilsatte krommængder til for- og fingarvningen ses endvidere, at der tilsættes samme mængde for at garve samme antal skind. Denne forskel skal findes i det anvendte apparatur, hvor der ved forgarvningen

anvendes både de såkaldte vercotromler og haspler, mens der ved fingarvningen alene anvendes haspler i prøvetagningsperioden. Vercotromlerne kan med samme vandmængde som hasplerne garve ca. tre gange så mange skind pr. batch og med anvendelse af mindre mængde kromgarvestof pr. sælskind. Der er således tilsyneladende en fordel ved at anvende vercotromler i produktionen i forhold til den mængde krom, der skal anvendes og dermed i forhold til hvilke mængder krom, der udledes.

I tabel 4 er de procentvise udledninger ved de forskellige procestyper beregnet.

Procestype	% udledt Cr af tilsat mængde i 1990	
Forgarvning	50 %	(af tilsat krommængde til forgarvning)
Fingarvning	55 %	(af tilsat krommængde til fingarvning)
Skyllevand: forgarvning+ fingarvning	3 %	(af total anvendt krommængde)
Farveprocesser	1 %	(af total anvendt krommængde)
Hele processen	57 %	(af total anvendt krommængde)

Tabel 4. Den procentvise udledning af Cr i forhold til den tilsatte mængde.

Det ses af tabellen, at optagelsen af krom i forgarvningsprocessen er 5 % mere effektiv end kromoptagelsen i fingarvningsprocessen, men for begge garveprocesser gælder at der gennemsnitlig optages langt mindre end forventet. Af leverandøranvisninger, fremgår det, at 90 % af det tilsatte krom optages i skindene. Sammenlignes med beregninger, der er baseret på registrering af de faktiske tilsatte krommængder til hvert enkelt garvekar, ses af resultaterne i tabel 2, at kromoptagelsen beregnes til henholdsvis 57% og 35%, i henholdsvis en forgarvnings- og en fingarvningsproces, når GM´s analyser anvendes.

Optagelsesprocenten fra forgarvningsprocessen ligger tæt på beregningerne baseret på de totale udledninger i forhold til de totale tilsatte krommængder, men for fingarvningen er optagelsesprocenten ved denne garvebatch ikke særlig effektiv.

Af tabel 4 ses endvidere, at langt den overvejende del af det udledte krom stammer fra for- og fingarvningsbadene. Der udledes 4 % af den totale tilsatte krommængde fra de andre spildevandskar, svarende til 24 kg krom pr. år.

Ifølge oplysninger fra KNA er det udfra lageroptællinger opgjort, at der i 1989 blev forbrugt ca. 650 kg krom til garvning af ca. 25.000 sælskind. Krom tilsættes garveprocessen som et kromgarvestof med et varierende indhold af krom(III)oxid, afhængig af produktet. Krom(III)oxid opløses i farvebadene og giver 2 mol krom for hvert mol krom(III)oxid tilsat:

$$1 \text{ mol } Cr_2O_3 \longrightarrow 2 \text{ mol } Cr$$

Beregningen af den tilsatte mængde krom udføres da således:

$$\text{antal g Cr tilsat} = C \times D \times \frac{M_{Cr}}{MCr_2O_3} \times 2$$

C	=	antal kg forbrugt kromgarvestof
D	=	det procentiske indhold af Cr_2O_3 i kromgarvestoffet
M_{Cr}	=	molvægten af Cr = 51,996 g/mol
MCr_2O_3	=	molvægten af Cr_2O_3 = 151,990 g/mol

KNA har oplyst, at der til stadighed eksperimenteres med garveprocessen og har oplyst, at der i begyndelsen af 1990 er anvendt andre recepter end i 1989, hvori der indgår tilsætning af mere garvestof. Udfra beregningerne vil kromtilsætningen således stige fra 650 kg/år til 1053 kg/år til garvning af 25.000 sælskind.

Det årlige vandforbrug ved garvning og farvning af 25.000 sælskind, alungarvning af 2.000 dekorationsskind og 2.000 sælskind, samt pickling af 65.000 skind, er beregnet og anført i tabel 5. Til sammenligning er det faktiske vandforbrug for perioden 30.09.88 - 22.09.89 anført, det vil sige vandforbruget opgjort over et år. Det faktiske vandforbrug er

således 20% højere end det beregnede vandforbrug i 1990, hvilket er en forventelig usikkerhed, da beregningen for 1990 er et estimat og baseret på værdier fra en 3 ugers produktionsperiode.

Teknologisk Institut har i 1986 estimeret et årligt vandforbrug på 11.300 m^3 Forudsætningerne for dette estimat fremgår ikke helt tydeligt af beregningerne, men er sandsynligvis beregnet på basis af de i tabel 5 nævnte mængder skind. Det faktiske vandforbrug er ca. 80% af Teknologisk Instituts estimerede forbrug og må siges at være i rimelig god overensstemmelse med forbruget i 1988-1989.

Af tabel 5 fås, at kun 7% af det samlede vandforbrug i 1990 anvendes til den egentlige kromgarvning. Hovedkilden til kromudledningen er spildevand fra garveprocesserne. Der udledes således 92% af den totale kromudledning med et forholdsvis lille vandvolumen. 6% af den totale udledte krommængde udledes med spildevand fra de efterfølgende skyllebade ligeledes svarende til 7% af det totale vandforbrug, og kun 1,5% krom udledes med spildevand fra de resterende proceskar, svarende til 43% af den årlige udledte spildevandsmængde.

	Kromgarvning: pickling skylning farvning	garvning	Alungarvning	Pickling	Årlig vandforbrug
GM, beregnet for 1990 1)	3554 m^3	492 m^3	230 m^3	2.800 m^3	7.166 m^3
KNA, forbrugt 1988-89 2) /2/					8.916 m^3
Teknologisk Institut estimeret 1986 3) /3/					11.300 m^3

Tabel 5. Årlig vandforbrug ved KNA , fra tre forskellige kilder.

1) Beregningen er vist i bilag 4.

2) Vandforbruget er opgjort for perioden 30.09.88-22.09.89.

3) 50.000 sælskind+24.000 industrilæder+div. dekorationsfår og rulam.

Målinger af pH i spildevandskarrene samtidig med udtagning af spildevandsprøverne, viser, at spildevand fra samtlige udledninger undtagen spildevand fra hårfarvningsprocessen (killing og det efterfølgende skyllevand SK 2-1) er surt med en pH-værdi på 3-4. pH i spildevand fra processen killing og SK 2-1 er neutral og målt til ca 7. Temperaturen i spildevandet varierer betydeligt og ligger fra 7-20° C i spildevand fra garve- og skyllebade og fra farvebade op til 50° C.

7. Konklusion

Med en kromgarvning af 25.000 sælskind pr. år, er kromudledningen i 1990 estimeret til 600 kg krom. Den forbrugte krommængde til garvningen er estimeret til 1053 kg krom, hvilket betyder, at der udledes 57% af den tilsatte krommængde.

I rapporten "Recipientundersøgelse af kromudledningen fra Grønlandsgarveriet, Qaqortoq", april 1990 /1/ er forbruget af krom i 1989 opgivet til 325 kg til garvning af 25.000 sælskind. Fornyede beregninger har vist, at dette forbrug skal rettes til 650 kg krom.

Forbruget af krom forventes således at stige i 1990 på grund af ændringer i de tilsatte krommængder i garvebadene, da der til stadighed eksperimenteres med garveprocesserne. Produktionen af kromgarvede sælskind har været konstant fra 1989 til 1990, men der er kapacitet i produktionsapparatet til garvning af flere skind, hvorfor eventuelle produktionsudvidelser må tages med i betragtning ved vurdering af kromudledningen i de kommende år.

Som forventet udledes de største krommængder fra for- og fingarvningsbadene, hvor der udledes henholdsvis 50% og 55% af de tilsatte krommængder.

Af leverandøranvisninger fremgår det, at 90% af det tilsatte krom optages i skindene. Udfra resultaterne af denne spildevandsundersøgelse synes kromudledningen således at kunne formindskes ved en optimering af garveprocesserne. KNA´s egne analyser af spildevand fra garveprocesserne har da også vist en ret varierende optagelseseffektivitet.

Det estimerede vandforbrug for 1990 er på 7.166 m^3. Heraf forbruges 492 m^3 til kromgarvningen, det vil sige 7% af det totale vandforbrug. Af beregningerne for 1990 fremgår det, at 92% af den udledte krommængde udledes med 7% af spildevandet.

Målinger af pH har vist, at spildevandet fra de fleste processer er surt, med en pH-værdi på 3-4. Temperaturen af spildevandet varierer betydeligt fra 7-20 ^{o}C i spildevandet fra garve- og skyllebadene og op til 50° C i farvebadene.

Den her beskrevne spildevandsundersøgelse drejer sig alene om kromudledningen, men af Recipientundersøgelsesrapporten /1/ fremgår det, at der er andre potentielle miljøfarlige stoffer end krom, der udledes med spildevandet, hvilket bør indgå i overvejelserne vedrørende den fremtidige behandling af spildevandet fra Grønlandsgarveriet.

Referenceliste

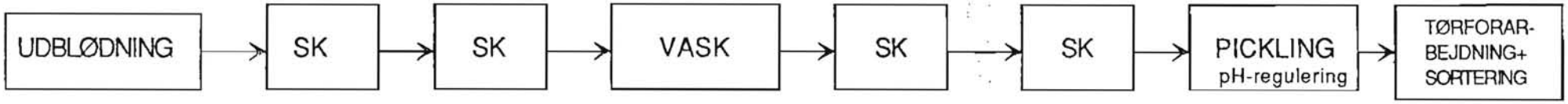
1. Glahder, C. et al. Recipientundersøgelse af kromudledningen fra Grønlandsgarveriet, Qaqortoq. Grønlands Miljøundersøgelser, april 1990.

2. Garveriforsøgsstationen, Teknologisk Institut. Beregning af årligt vandforbrug m.v. Brev af 24.01.1986.

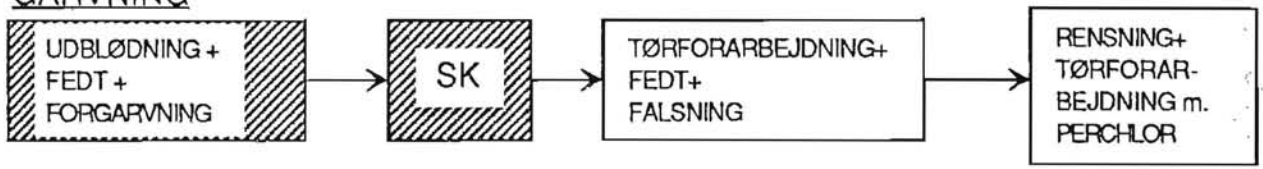
3. KNA, telefax af 07.05.1990, med angivelse af vandforbrug i perioden 30.09.88-22.09.89.

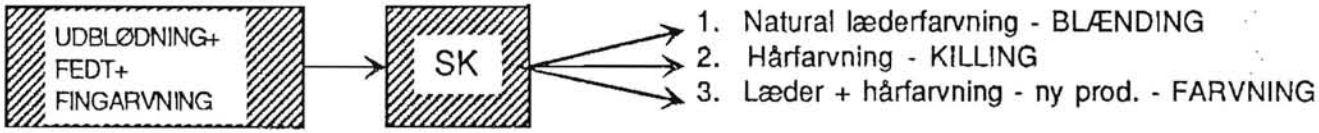
PROCES-DIAGRAM

SK=SKYLNING

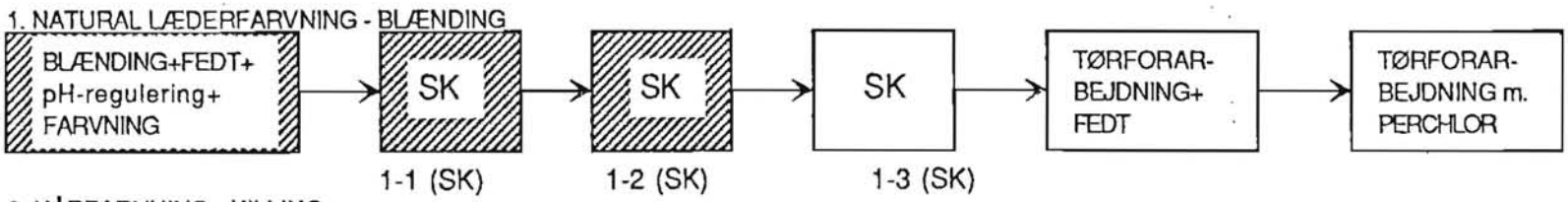


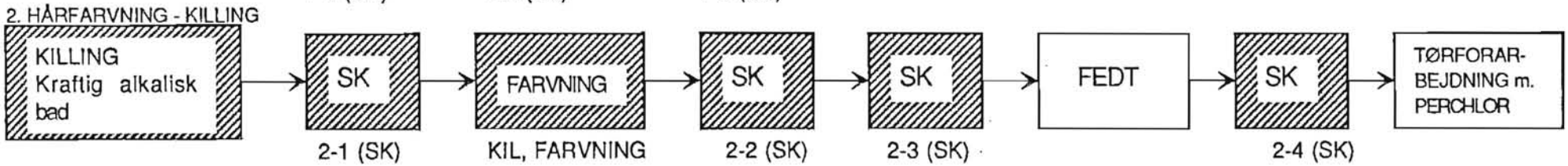
GARVNING

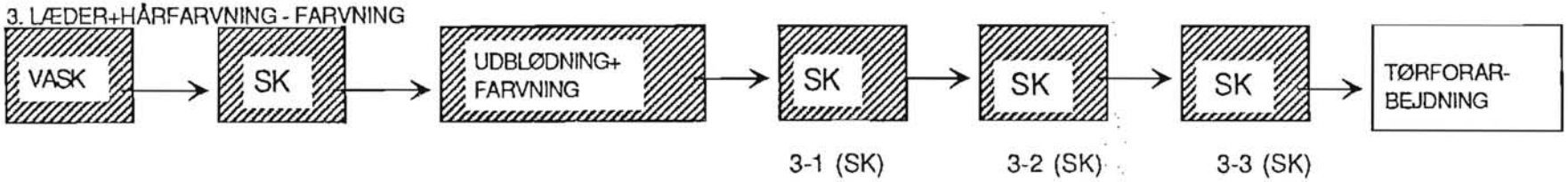




FARVNING







Bilag 1. Procesdiagram for kromgarvning af sælskind ved KNA.

Bilag 2. Spildevandsdata

Løbenr.	prøve-tagnings-dato	klokken	prøvetype	vand-mængde	prod. kar	skind-type	antal skind	pH	temp
12601	26/01/90	8.00	fingarv	3000 l	has 1	ringsæl	300	4,4	21,4
12602	26/01/90	8.00	fingarv	3000 l	has blå	ringsæl	300	4,7	20,0
12603	26/01/90	8.00	forgarv	3000 l	has 2	sælspæk, forsøg	200	4,4	16,5
12604	26/01/90	8.30	fingarv/sk	3000 l	has 1	ringsæl	300	4,5	16,7
12605	26/01/90	9.00	forgarv	3000 l	verco	ringsæl	900	4,1	22,0
12606	26/01/90	9.00	fingarv/sk	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,9	16,4
12607	26/01/90	9.00	forgarv/sk	2000 l	has 2	ringsæl	200	3,9	15,4
12608	26/01/90	9.00	forgarv/sk	3000 l	verco	ringsæl	900	4,1	16,0
12609	26/01/90	13.00	blænding	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,9	16,0
12610	26/01/90	13.15	blænd./sk1-1	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,5	12,8
12611	26/01/90	13.30	blænd./sk1-2	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,2	10,6
12612	26/01/90	13.45	blænd./sk1-3	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,6	12,1
12613	29/01/90	8.30	killing	3000 l	has 1	ringsæl	300	8,0	31,7
12614	29/01/90	8.45	kill./sk2-1	3000 l	has 1	ringsæl	300	6,9	36,7
12615	29/01/90	10.00	kill. farv.	3000 l	has 1	ringsæl	300	3,0	52,4
12616	29/01/90	10.20	kill./sk2-2	3000 l	has 1	ringsæl	300	3,0	34,7
12617	29/01/90	10.40	kill./sk2-3	3000 l	has 1	ringsæl	300	3,2	28,7
12618	29/01/90	12.45	kill.fedt	3000 l	has 1	ringsæl	300	3,7	31,2
12619	29/01/90	13.00	kill./sk2-4	3000 l	has 1	ringsæl	300	4,0	10,8
12620	31/01/90	8.00	fingarv	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,9	14,8
12621	31/01/90	8.20	fingarv/sk	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,6	22,3
12622	31/01/90	9.10	killing	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	8,3	31,0
12623	31/01/90	9.20	kill./sk2-1	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	6,9	31,0
12624	31/01/90	11.00	kill.farv.	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,0	54,7
12625	31/01/90	11.00	forgarv	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,6	13,2
12626	31/01/90	11.00	forgarv	2000 l	has 2	ringsæl	200	3,6	13,2
12627	31/01/90	11.15	kill./sk2-2	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,3	13,4
12628	31/01/90	11.30	forgarv/sk	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,2	7,5
12629	31/01/90	11.30	forgarv/sk	2000 l	has 2	ringsæl	200	3,5	7,0
12630	31/01/90	11.45	kill./sk2-3	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,0	18,6
12631	31/01/90	13.00	kill. fedt	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,8	35,7
12632	31/01/90	13.20	kill./sk2-4	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	4,0	11,5
12633	02/02/90	8.00	forgarv	3000 l	verco	ringsæl	950	4,3	13,8
12634	02/02/90	8.15	fingarv	3000 l	has 1	gl. sæl	200	4,3	13,8
12635	02/02/90	8.30	fingarv/sk	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	4,4	18,3
12636	05/02/90	8.00	forgarv	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,8	13,4
12637	05/02/90	8.00	forgarv	2000 l	has 2	ringsæl	200	3,8	13,4

12638	05/02/90	8.00	forgarv/sk	3000 l	verco	ringsæl	950	3,7	20,0
12639	05/02/90	9.00	forgarv/sk	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,1	8,9
12640	05/02/90	9.00	forgarv/sk	2000 l	has 2	ringsæl	200	3,3	8,0
12641	05/02/90	9.15	killing	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	8,5	38,0
12642	05/02/90	9.30	kill./sk2-1	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	7,3	48,5
12643	05/02/90	11.00	kill.farv.	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,6	54,8
12644	05/02/90	11.20	kill./sk2-2	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,5	15,6
12645	05/02/90	11.40	kill./sk2-3	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,7	11,0
12646	05/02/90	14.00	kill. fedt	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,4	11,0
12647	25/02/90	14.15	kill./sk2-4	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,6	11,8
12648	07/02/90	8.00	fingarv	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,8	19,6
12649	07/02/90	8.15	fingarv/sk	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,5	22,4
12650	07/02/90	9.30	killing	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	8,2	38,0
12651	07/02/90	10.00	kill./sk2-1	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	6,8	42,2
12652	07/02/90	11.40	kill.farv.	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,5	50,0
12653	07/02/90	12.30	kill./sk2-2	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,4	20,8
12654	07/02/90	12.50	kill./sk2-3	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	3,9	17,5
12655	07/02/90	-	kill. fedt	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	5,0	-
12656	07/02/90	-	kill./sk2-4	3000 l	has 1	grønl.sæl	200	5,6	-
12657	08/02/90	8.00	forgarv	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,3	14,8
12658	08/02/90	8.00	forgarv	2000 l	has 2	ringsæl	200	3,3	14,8
12659	08/02/90	8.30	forgarv/sk	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,8	12,3
12660	08/02/90	8.30	forgarv/sk	2000 l	has 2	ringsæl	200	3,4	12,0
12661	12/02/90	8.00	forgarv	3000 l	verco	ringsæl	950	4,0	12,0
12662	12/02/90	8.40	forgarv/sk	3000 l	verco	ringsæl	950	3,6	12,0
12663	12/02/90	10.50	blænding	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,3	14,9
12664	12/02/90	11.00	blænd./sk1-1	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,0	9,2
12665	12/02/90	11.20	blænd./sk1-2	3000 l	has blå	ringsæl	300	2,9	9,4
12666	13/02/90	8.00	fingarv	3000 l	has blå	ringsæl	300	4,3	23,3
12667	13/02/90	-	fingarv/sk	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,9	12,1
12668	13/02/90	13.00	blænding	3000 l	has blå	ringsæl	300	4,0	11,0
12669	13/02/90	13.45	blænd./sk1-1	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,5	14,5
12670	13/02/90	14.00	blænd./sk1-2	3000 l	has blå	ringsæl	300	3,6	17,5
12671	14/02/90	8.00	killing	3000 l	has 1	ringsæl	300	3,6	17,2
12672	14/02/90	9.50	kill./sk2-1	3000 l	has 1	ringsæl	300	8,2	36,3
12673	14/02/90	11.50	kill.farv.	3000 l	has 1	ringsæl	300	3,4	51,7
12674	14/02/90	12.30	kill./sk2-2	3000 l	has 1	ringsæl	300	3,2	25,7
12690	09/04/90	9.00	farv.vask	2000 l	has 3	ringsæl	200	4,0	27,0
12691	09/04/90	9.20	farv.sk	2000 l	has 3	ringsæl	200	4,7	27,0
12692	09/04/90	11.50	farv.	2000 l	has 3	ringsæl	200	3,1	27,0
12693	09/04/90	12.30	farv./sk3-1	2000 l	has 3	ringsæl	200	3,2	27,0
12694	09/04/90	12.50	farv./sk3-2	2000 l	has 3	ringsæl	200	4,5	8,0
60-90	04/04/90	-	fingarv	3000 l	has	-	300	4,4	-
61-91	03/04/90	-	forgarv	-	-	-	-	4,6	-

Bilag 3. Analyseresultater

Løbenr.	prøvetype	Cr	Cr-genm ± spredning
12633/12661	forgarv	1259	
12657/12658	forgarv	1067	
12636/12637	forgarv	1528	1520 ± 222
12625/12626	forgarv	1729	
12603/12605	forgarv	1748	
12607/12608	forgarv/sk	180	
12628/12629	forgarv/sk	80	
12638/12639/12640	forgarv/sk	142	110 ± 49
12659/12660	forgarv/sk	67	
12662	forgarv/sk	82	
12601/12602	fingarv	759	
12620/12634	fingarv	1139	914 ± 199
12648/12666	fingarv	845	
12604/12606	fingarv/sk	36	
12621/12635	fingarv/sk	84	64 ± 25
12649/12667	fingarv/sk	73	
12609	blænding	6	5,5
12663/12668	blænding	5	
12610/12664	blænd./sk1-1	<5	<5
12669	blænd./sk1-1	<5	
12611/12665	blænd./sk1-2	<5	
12670	blænd./sk1-2	<5	<5
12612	blænd./sk1-3	<5	
12613/12622	killing	12	88
12641/12671/12650	killing	163	
12614/12623	kill./sk2-1	<5	<5
12642/12651/12672	kill./sk2-1	5	
12615/12624	kill.farv.	7	<5
12643/12652/12673	kill.farv.	<5	
12616/12627/12644/12653/12674	kill./sk2-2	6	6
12616/12627/12644/12653/12674	kill./sk2-2	6	
12617/12630/12645/12654	kill./sk2-3	<5	
12631/12646/12655/12618	kill. fedt	<5	
12619/12632/12656/12647	kill./sk2-4	<5	
12691	farv./for-sk	<5	
12692	farv.	25	
12693/12694	farv. /sk3-1 og sk3-2	<5	
60-90	fingarv	727	
61-90	forgarv	1289	

Bilag 4. Beregning af det årlige vandforbrug i 1990

Kromgarvning

Forudsætning: garvning af 25.000 sælskind

Procestype	vandmængde pr. udledning	antal udledninger	vandmængde ialt	antal skind	årlig vandmængde m^3
Udblødning/ pickling	3000 l	7	-	300	1.750,0
Forgarvning	3000 l	7	21.000	3.950	170,9
Forgarvning	2000 l	3	6.000		
Forgarvning, sk	3000 l	6	18.000	4.500	144,4
Forgarvning, sk	2000 l	4	8.000		
Fingarvning	3000 l	6	18.000	1.400	321,4
Fingarvning, sk	3000 l	6	18.000	1.400	321,4
Blænding	3000 l	2	6.000	600	150,0
Blænding, sk	3 x årlig vandmængde til blænding				450,0
Killing	3000 l	5	15.000	1.200	62,5
Killing, sk + farve + fedt	6 x årlig vandmængde til killing				375,0
Farvning	2000 l	1	2.000	200	50,0
Farvning, vask + sk	5 x årlig vandmængde til farvning				250,0
Vandforbrug ialt					4.045,7

Derudover et estimeret vandforbrug til:

Pickling af 40.000 skind : $7 \times \left(\frac{40.000}{300} \times 3.000\,l \right) =$ 2.800,0 m^3

Alungarvning af 2.000 dekorationsskind og 2.000 sælskind:

$\frac{4.000}{300} \times 3.000\,l \times 8 =$ 320,0 m^3

Vandforbrug ialt til kromgarvning + pickling + alungarvning = 7.165,7 m^3