

# Effektive kemikaliefri in-line opsamling af tung- og ædelmetaller fra industrien ved hjælp af elektrolyse

**Titel:** Effektive kemikaliefri in-line opsamling af tung- og ædelmetaller fra industrien ved hjælp af elektrolyse

**Forfatter:** Samireh Kristensen, RecoMeta ApS

**Emneord:** Vand – oprensning af tungmetaller

**Resume:** Elektrolytisk oprensning af tungmetaller.

**Projektmidler:** Projektet er gennemført med støtte fra tilskudsmidlerne i forbindelse med den miljøteknologiske handleplan

**URL:** [www.blst.dk](http://www.blst.dk)

**ISBN:** 978-87-92617-39-2

**Udgiver:** By- og Landskabsstyrelsen

**Udgiverkategori:** Statslig

**År:** 2010

**Sprog:** Dansk

**Copyright©** Må citeres med kildeangivelse.  
By- og landskabstyrelsen, Miljøministeriet

By- og Landsskabsstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter inden for miljøsektoren, finansieret af By- og Landskabsstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for By- og Landskabsstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at By- og Landskabsstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik

# Indhold

Sammenfatning .....	2
Baggrund .....	2
Formål .....	2
Fase 1.....	4
Fase 2.....	8
Opstilling og forsøges kørsel af pilotanlæg:.....	9
Fremstilling af fiberdug:.....	9
Samlet konklusion på fase 1 og 2 .....	12

# Sammenfatning

## Baggrund

Galvanisering, fornikling, forkromning, ætsning af kredsløb til printplader og mange andre industrier der forarbejder og håndterer metaller har spildevand med høje koncentrationer af metaller som for eksempel, sølv, krom, kobber, nikkel, tin, zink og så videre. I spildevand udgør disse en miljømæssig belastning, og der stilles store krav til indhold før udledning til kloak. Metaller er også en begrænset ressource samtidig med at den for nogle metaller tillige er meget dyr.

Normalt fældes metallerne ved kemisk fældning efterfulgt af ionbytning filtrering mm.

Elektrolytisk oprensning hvor metallerne opfanges på elektroder er også en mulighed, men denne kræver lange opholdstider fordi de elektroder der skal opfange metallerne har alt for små overflader, i forhold til de vandmængder der skal renses. Derfor har denne metode hovedsagelig kun fundet anvendelse for de metaller der er så dyre, at det helt åbenlyst er en dårlig forretning at miste dem samt kun ved batchvise oprensninger.

I et samarbejde med Solide State institut i Novosibirsk har RecoMeta arbejdet og udviklet en fiberbaseret teknologi der øger det til rådighed værende overfladeareal med en faktor 1000 i forhold til de bedste hidtil kendte elektroder

Perspektivet ved teknologien er, at de metaller der renses ud af spildevandet, opsamles som metallisk metal på disse fiberelektroder, som indeholder op til 99% metal, således, at disse elektroder når de er fyldte kan opvarmes/smeltes til rent metal og sælges/genbruges som skrot metal (fiber materialet omdannes til små mængder CO<sub>2</sub>). En fordel for såvel miljøet som ellers skulle rumme metalslamsmængderne fra fældningerne som de mere eller mindre knappe ressourcer. En noget renere teknologi end det der pt. er kendt.

## Formål

Projektets overordnede formål er på en teknisk og økonomisk forsvarlig måde, at øge mulighederne for genbrug/recirkulering af metaller i industrien ved hjælp af en elektrolytisk rensning af spildevandet.

Til brug herfor, er det målet, at udvikle en flytbar enhed til oprensning af op til 5 forskellige metaller.

Delmålene for projektet der er opdelt i 4 faser, er:

1. At eftervise teknologiens muligheder i lille skala overfor praktisk og reelt forekommende metaller i forskellige spildevandstyper
2. At eftervise teknologien overfor enkeltmetaller under praktiske forhold i en virksomhed.

3. At videreudvikle in-line metoden til at håndtere flere metaller i et anlæg med særskilte elektroder (differentiering af metallerne og dermed deres renhed)
4. At opskalere og dokumentere processen til en reel industriel proces (stor skala).

Der blev bevilliget tilskud til gennemførelse af fase 1 og 2.

Hovedkonklusionerne på vores fase 1 og 2 projekt er følgende:

1. "Proof of Concept" for metallerne Cd, Ni, Cu og for Zn både i laboratorium og pilot skala.
2. At placering af vores anlæg i en produktionsline skal være tæt ved "kontaminerings kilden".
3. Kontinueret fjernelse af den tilførte overfladbehandlings metal, efter hver produktion.
4. Maksimal anvendelse af skyllekarer, ved at mindske udskiftningsgraden og hermed signifikant vandbesparelse.
5. De oprenset metaller er på metalliske-form, dvs. de isoleret metaller kan genanvendes.

# Fase 1

Denne fase havde til formål, at eftervise teknologiens muligheder i laboratorium (lille) skala overfor praktisk forekommende metaller i forskellige spildevandstyper.

1. Denne fase indledes med, at der findes/udpeges en eller 2 virksomheder hvis problemer er tydelige, hvor der er tid til at gennemføre nærværende udviklings- og dokumentationsprojekt og hvor sammensætningen af spildevandet er tilstrækkelig entydigt til at en afprøvning er praksis mulig at gennemføre.
2. Fra denne/disse virksomheder indsamles portioner af 50 L fra 2 – 3 forskellige spildevandstyper (enten fra samme virksomhed eller fra forskellige). Det væsentlige er, at de indeholder forskellige typer metaller og helst kun et metal i hver spildevandstype, for at simplificere forsøgene mest muligt.
3. Disse spildevandsprøver forsøgs renses i et lille forsøgsanlæg med en kapacitet på 1 L/time. Dette anlæg er blevet bygget i forbindelse med gennemførelse af de hidtidige forsøg.
4. Fastlæggelse af parametre der har betydning for oprensning; spænding, pH, flow etc.

## **Ad 1:**

- Udvælgelse af teststed:

Som bekendt er RecoMeta's kerne teknologi er baseret på oprensning af tungmetaller i spildevand. Efter intensive analysearbejde via blandt andet internet, har vi valgt at fokusere på den Galvaniske industri, som primære forsøgssted. Valg af industrien bygger på at ca. 70% af RecoMetas kerne kundesegment i fremtiden vil være fokuseret omkring den galvanisk industri. I den forbindelse har vi haft en omfattende undersøgelse af branchen, hvor vi blandt andet har undersøgt deres behov for vores teknologi. Sagt med andre ord en markedsanalyse af vores produkt blandt den galvaniske industri. Efter grundige analyse af de materialer vi blandt fandt på nettet, valgt vi 10 firmaer, som vi mente at de var bedste egnende til vores projekt. Herefter har vi kontaktet dem og følgende firmaer viste interesse for at holdemøde med os;

- Bjerringbro Bjerringbro Fornikling A/S Hedemølle Erhvervsvej 10, 8850 Bjerringbro
- Sønderborg fornikling A/S , Bulowsvej 6, Sønderborg
- Nordisk Overfladebehandling A/S , Galvanovænget 6, Gelsted
- Stjerne-Chrom A/S, Smedevænget 16B - 4700 Næstved
- Chembo A/S, Oldenvej 13 A-15, Kvistgård

Vi har afhentede vandprøver for afprøvning i laboratorieskala fra følgende virksomheder:

- KommuneKemi A/S: Lindholmvej 3, DK-5800 Nyborg
- Mekroprint A/S: Mercurvej I Støvring
- Stjerne-Chrom A/S: Smedevænget 16B - 4700 Næstved

Endvidere blev Stjerne-Chrom A/S valgt til at opstille pilotanlæg af følgende grunde:

Stjerne-Chrom A/S er kendt for at være innovative inden for den galvaniske industri. Firmaets spildevand problemer er meget typiske for Galvano-industrien. Endvidere, Stjerne-Chroms grundværdier indenfor miljø passer fantastiske godt til Recometa's vision. Vi har mødt en fantastisk samarbejdsviljelighed fra ledelsen og personalet hos Stjerne-Chrom.

#### **Ad 2 til 4:**

Der er gennemført forsøg i 2-3 laboratorium skala anlæg, der er designet til at behandle 1 liter i timen og en total anlægs volumen på ca. 6-7 l.

Målet med denne del af projektet var at opnå "Proof Of Concept" af teknologien baseret på "reelle" vs. "simuleret" vandprøver indeholdende diverse tungmetaller. Endvidere fastsættelse af de essentielle procesparametre, såsom spænding, pH, flow etc..

Der blev afhentet spildevand fra henholdsvis Kommune Kemi, Mekoprint og Stjerne Chrom.

Der skulle oprenses følgende metaller fra de respektive spildevand; KommuneKemi, Kadmium (Cd), Mekoprint kobber [Cu (II)] og Stjerne-Chrom Zink (Zn).

Følgende resultater er opnået:

- KommuneKemi: Cadmium 80% fjernelse ud af 0,71 mg/l ved forsøgsbetingelserne; spænding: 2,3 volt, pH ca. 6-7, flow ca. 1 l/h
- Mekoprint: Kobber (II) 99,9% oprensning ved pH ca. 2. Oprensningen var meget pH-afhængig. Andre forsøgsbetingelserne; Flow ca. 1 l/h, og spænding 340 ± 40 mv
- Stjerne Chrom: Zink, en oprensning fra 30-90% , Spænding: 3,5 volt, pH ca. 3 og flow fra 1 til 5 l/h.

Afprøvning af vores teknologi med reelle vandprøver viste sig, som forventet at være meget udfordrende, bl.a. grundet varierende ion-styrke af prøverne (højt indhold af kalium klorid op til 25%, højt indhold af jern op til 20%) og

tilstedeværelse mange forskellige metaller. En anden meget afgørende parameter for vores teknologi, nemlig spænding viser sig at være ret vanskeligt at styre stabilt. Endvidere, omfattende undersøgelse sat i gang med at finde frem til den optimale spænding, som viser sig at være signifikante forskellige fra litteraturen. Dette gav et andet problem nemlig gas udvikling. Kort sagt, endnu et eksempel på teori og praksis nødvendigvis hænger ikke sammen. Den optimale pH, flow blev også fastsat.

Vi mener at trods de uforudsigelse udfordringer har eftervist og dokumenteret at vores teknologi kan oprense tungemetaller ved elektrokemisk oprensning, dvs. uden anvendelse af kemikalier. Vi er endvidere overbevidst om at vi kan optimere oprensningsgraden sandsynligvis til grænseværdier som svar til afløbskrav af tungmetaller (gennemsnit 99.99%)

Vi har endvidere med meget stor succes har afprøvet vores teknologi for at oprense Cu(I) og Nikkel/Ni fra en "simuleret" vandprøve. Vi har opnået en oprensning på hhv. 99,99% for Cu (I), ved en spænding på 3,4 volt og pH ca. 1-2 og flow mellem 1 til 5. Hvad ang. Nikkel har vi opnået en oprensning på ca. 95 % ved en pH 3-4 og en spænding på 5,8 volt.

Vi har hermed eftervist og dokumenteret alle punkter der omfatter fase 1. Alle rådata findes i laboratoriet, hvis ønsket kan disse fremsendes.





## Fase 2

Denne fase omfattede følgende delmål:

1. Efterprøvning af en selvregulerende spændingskontrol
2. Eftervisning af teknologien i pilot skala på en udvalgt lokalitet. Der gennemføres forsøg med 2 – 3 forskellige metaller,
3. Opskalere flowet til 10 L/t

### **Ad 1: Selvregulerende spændingskontrol**

Det har gennem de udførte forsøg tydelig vist sig, at den selvregulerende strømstyring er en absolut og meget nødvendig forudsætning for at processen vil kunne anvendes til industrielt formål. Vores erfaring viste klart under laboratorium skala at sådanne et instrument var et absolut must, da vi observerer fluktuationer i spænding der resulterer i manglende oprensning og manglende reproducerbarhed af vores resultater. Derfor var investering af denne del af projektet allerede sat i gang under fase 1.

Vi har identificeret minimum 2 firmaer der ønsker at kunne levere sådanne et apparat, som skal modificeres for at kunne anvendes til vores proces.

### **Ad 2 og 3: opskalering af processen**

Denne del af projektet omfatter;

- Design af pilotanlæg
- Fremstilling af pilotanlæg, herunder køb af diverse del elementer
- Test af anlægget, herunder afhentning af prøve, fremstilling af en simuleret prøve etc.

Design af vores pilotanlæg startede længe inden 1.jan.2009, men de sidste finpudsning faldt på plads i slutning af april 2009. Dette omfatter blandt andet design/fremstillingen af kassetter til at holde elektroderne. Et andet problem vi mødte var at vores geometriske valg af anlægget kræver yderligere modifikationer. Kort sagt mange uforudsigelige problemer, som til slut blev løst, men vi brugte mange flere timer på det end vi havde regnet med. Simultant med færdiggørelse af pilotanlægget, har vi arbejdet med færdig udvikling af vores proces til fjernelse af blandt andet Zink i skylle karret hos Stjerne-Chrom. Vi valgt at fremstille en "simuleret" skyllevandprøve baseret på informationer fra Stjerne-Chrom for at undgå komplekse matrix problemetik.

Vi havde baseret vores udvikling af processen mht. zink i svovlsyre, men det viser sig at sulfat interagerer voldsomt med processen, således at oprensningen ikke er optimal. Endvidere viser det sig at den reelle prøve er i saltsyre. Skift af syre medførte næsten en komplet videreudvikling af nye parametre.

### Opstilling og forsøges kørsel af pilotanlæg:

D. 23-april har vi opstillet pilotanlægget hos Stjerne-Chrom. Vi havde mange opstarts problemer og det tog ca. 3 dage før anlægget var op at køre. Efter et par dage, blev vi orienteret om at processen var løbet ud af kontrol og der var røg udvikling. Det viser sig at spændingen ikke kunne kontrolleres.

Vi har afprøvet anlægget i alt af 2 omgange, men uden held. Først d. 17-15 juni, lykkedes os at køre et forsøg på zink hos stjerne-Chrom.

### Resultater fra Stjerne-Chrom:

Nedenstående analyser er foretaget af en ekstern kontrakt laboratorium.

Prøvenummer	Prøvedato-tid	Prøvemærkning	Zn mg/l
X0001743-00	20090629	19.06 indløb	4600
X0001744-00	20090629	19.06 udløb	4400
X0001745-00	20090629	21.06 indløb	4400
X0001746-00	20090629	21.06 udløb	4300
X0001747-00	20090629	22.06 indløb	4700
X0001748-00	20090629	22.06 udløb	4500
X0001749-00	20090629	23.06 indløb	4500
X0001750-00	20090629	23.06 udløb	5000
X0001751-00	20090629	24.06 indløb	4800
X0001752-00	20090629	24.06 udløb	4700

Som det fremgår af ovenstående resultater opnås en oprensning mellem 100 og 200 mg pr liter ved et gennemløb. Dvs. med en kapacitet på 10 l/timen, er det 1-2 g pr time.

Set i lyser af vores resultater, kan vi oprense mellem 0,1-0,2 g/l/timen opnået med en 10 l/time anlæg dvs. med en kapacitet på 50 L/timen kan vi fjerne det tilførte mængde zink pr. produktion.

Vores samlet konklusion af fase 2 er at vi har fastsat design af vores anlæg og viste med sikkerhed at processen kunne køre stabilt i en uge uden problemer samt at vi kan med en opskalering af vores anlæggs kapacitet fra 10 l/timen til 50 l/timen vil holde et stabilt lavt niveau i skyllekaret, således at udskiftning af skyllekarret kan minimum fordobles til minimum 6 mdr. i stedet for nuværende 3 mdr.

### Fremstilling af fiberdug:

Denne opgave havde til hensigt at efterprøve produktions processen som anvendes hos vores leverandør "The Institute of Solid-State Chemistry and

Mechanochemistry, the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences in 630128, Kutateladze St., 18, Novosibirsk, Russia". Coating af fiberdugen med sølv viste sig at være meget mere kompliceret end det der fremgår af proces beskrivelsen fra vores leverandør. Sagt med andre ord, vores forsøg som blev udført i samarbejde med Michael Pilgaard, Cand. Sci. i Biokemi med speciale indenfor polymerkemi mislykkedes.



# Samlet konklusion på fase 1 og 2

Hovedkonklusionerne på vores fase 1 og 2 projekt er følgende:

1. "Proof of Concept" for metallerne Cd, Ni, Cu i hhv. laboratorium skala og for Zn både i laboratorium og pilot skala. Vi har opnået en oprensningsgrader for metallerne i laboratorium skala på over 99% og for Zn i pilot skala på 30%.
2. Den anvendte spænding for de individuelle metaller er signifikant forskellige fra deres redox potentiale, som fremgår af litteraturen. Sagt med andre ord, stor forskel mellem teori og praksis, som medført en del videreudvikling af vores proces.
3. At placering af vores anlæg i en produktionsline skal være tæt ved "kontaminerings kilden", dvs. kontinuert oprensning fra det første skyllekar. Begrundelsen for valg af placering er;
4. Kontinueret fjernelse af den tilførte overfladbehandlings metal, efter hver produktion. Hermed holdes metalindholdet lavest muligt i de resterende skyllekarer. Normalt findes mellem 2-5 skyllekar efter et produktionskar.
5. Maksimal anvendelse af skyllekarer, ved at mindske udskiftningsgraden og hermed signifikant vandbesparelse.
6. De oprenset metaller er på metalliske-form, dvs. de isoleret metaller kan genanvendes i produktionen eller sælges som skrotmetal til andre industrier, altså genanvendelse af metaller



Miljøministeriet  
By- og Landskabsstyrelsen  
Haraldsgade 53  
2100 København Ø

Telefon 72 54 47 00  
[blst@blst.dk](mailto:blst@blst.dk)  
[www.blst.dk](http://www.blst.dk)