



Genvinding af metaller fra kasserede galvaniske bade og koncentreret spildevand MUDP-projekt

MUDP

Januar 2026

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Torben Tang (IPU)

Io Mizushima (IPU)

Mikkel Ø. Hansen (IPU)

Jan B. Rasmussen (Elplatek)

Per Andreasen (Fortum Waste Solutions)

ISBN: 978-87-7564-076-8

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram

Projektet, som er beskrevet i denne rapport, er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet, der støtter udvikling, test og demonstration af miljøteknologi.

MUDP investerer i udvikling af fremtidens miljøteknologi til gavn for klima og miljø i Danmark og globalt, samtidig med at dansk vækst og beskæftigelse styrkes. Programmet understøtter dels den bredere miljødagsorden, herunder rent vand, ren luft og sikker kemi, men understøtter også regeringens målsætninger inden for klima, biodiversitet og cirkulær økonomi.

Det er MUDP's bestyrelse, som beslutter, hvilke projekter der skal modtage tilskud. Bestyrelsen betjenes af MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen.

MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen
Lerchesgade 35, 5000 Odense J Tlf. +45 72 54 40 00

Mail: ecoinnovation@mst.dk
[MUDP's hjemmeside](#)

Denne slutrapport er godkendt af MUDP, men det er alene rapportens forfatter/projektlederen, som er ansvarlige for indholdet. Rapporten må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Forord	5
2.	Sammenfatning	8
2.1	Formål	8
2.2	Resultater	8
3.	Affald fra galvanisk industri	9
3.1	Litteraturstudie	9
3.2	Kortlægning af affald	9
3.3	Resultat af kortlægning	10
3.4	Konkurrentanalyse	12
4.	Genvinding af metaller	14
4.1	Genvinding af nikkel	14
4.2	Genvinding af kobber og andre metaller fra cyanidbaserede bade	18
4.3	Genvinding af zink fra alkaliske bade	20
4.4	Genvinding af metaller fra bejdsebade til rustfrit stål	21
4.5	Genvinding af zink fra sure bade	23
4.6	Genvinding af molybdæn, nikkel og kobolt fra koncentreret spildevand	23
5.	Afgiftning og inddampning af spildevand	29
5.1	Anlæg til spildevandsbehandling hos Elplatek	29
6.	Konklusion og anbefalinger	34
6.1	Konklusion	34
6.2	Videre arbejde og anbefalinger	35
7.	Referencer	36
	Bilag 1. Liste over grupper af bade, typer og varianter	37

1. Forord

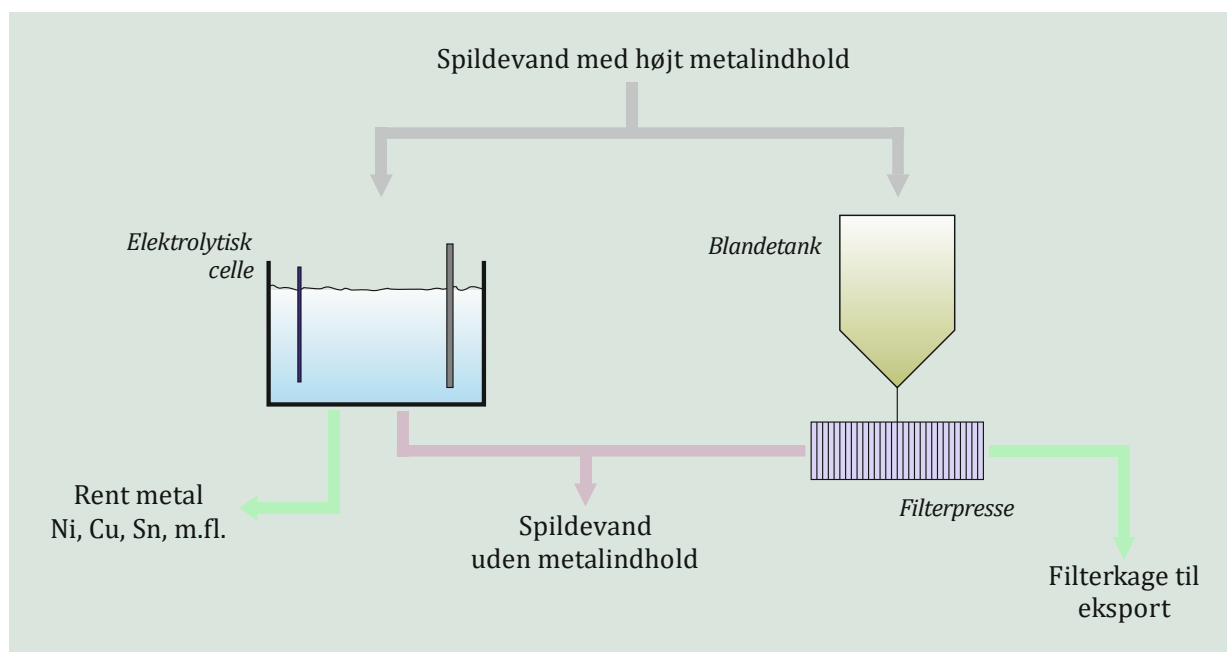
Denne rapport beskriver de resultater der er opnået i projektet, både konkrete (kemiske) resultater og kortlægning af affaldsstrømme og økonomi.

Den galvanotekniske branche i Danmark består af omkring 50 små og mellemstore virksomheder der tilsammen beskæftiger omkring 1500 personer (proff.dk). Tallet er dog forbundet med nogen usikkerhed, da det er svært at skelne mellem virksomheder der udelukkende foretager galvanisk overfladebehandling og virksomheder der blot har en mindre overfladeafdeling. I år 2016 blev der produceret 9.340 ton farligt affald der stammer fra "kemisk overfladebehandling" [Affaldsstatistikken 2016, Miljøstyrelsen]. Tallet er summen af flere kategorier i affaldsstatistikken, hvoraf "Syrer og baser fra kemisk overfladebehandling" og "Slam og filterkager fra kemisk overfladebehandling" er de største.

Galvanoteknisk overfladebehandling dækker over både kemisk og elektrokemisk udfældning af metal, bejdsning (ætsning) af metal, passivering (kontrolleret oxidering for at dæmpe korrosion) af metal samt de såkaldte konverteringsbelægninger (f.eks. anodisering af aluminium). Overbehandlinger som maling, emaljering, flammesprøjtning, nitrering eller diverse vakuumprocesser (PVD, CVD, mv.) regnes normalt ikke for at tilhøre galvano-området.

De fleste galvanobade indeholder metalsalte i relativt høje koncentrationer, der udfældes på et emne (normalt også metallisk) når processen starter. Lagtykkelsen, fra nanometer til millimeter, kan styres ret præcist og overraskende mange metaller kan udfældes på denne måde. De mest almindelige metaller der kan udfældes, er kobber, zink, nikkel, tin, sølv og en række legeringer. Til flere former for elektronik, og selvfølgelig til smykker, er det også almindeligt at udfælde guld og en række andre ædelmetaller.

På grund af den høje værdi har man historisk set altid genvundet guld, sølv og andre ædelmetaller fra kasserede bade, hvorimod de øvrige metaller typisk ikke er blevet genvundet. I stedet er kasserede bade blevet destrueret eller på anden måde bortskaffet. På den måde er store mængder værdifulde, og ofte også sjældne, metaller gået tabt.



FIGUR 1. Grundlæggende metoder til genvinding af metaller fra kasserede galvaniske bade og koncentreret spildevand.

Andre brancher, specielt indenfor metalindustrien, har også processer som kan producere spildevand med relativt høje koncentrationer af metaller såsom nikkel, kobolt eller molybdæn.

Hovedidéen med dette projekt, er at holde de forskellige badtyper adskilt, så det stadig er muligt at udfælde metaller fra dem med elektrokemi (elektroplettering). Blander man f.eks. et surt og et alkalisk zink bad, får man - med stor sandsynlighed - en delvis bundfældning og et uanvendeligt zinkbad.

Omvendt er der selvfølgelig en grænse for, hvor mange forskellige badtyper man kan opbevare og behandle – både i forhold til genvinding af metaller, men også i forhold til transport og lagerkapacitet.

Galvaniske bade kasseres af forskellige grunde som f.eks. forurening med andre metaller eller fejltilsætning af additiver. Men selvom badet ikke kan levere den ønskede overfladebehandling – vil det stadig være muligt at udfælde langt det meste af de metaller der findes i badet. For at trække det sidste metal ud af badet, vil der blive anvendt inerte (uopløselige) anoder, og det vil kræve udvikling af specielle tanke med membraner – så der ikke dannes f.eks. klorgas ved anoden.

Det er vigtigt at de metoder der udvikles, er så robuste at de kan håndtere forskellige variationer i badenes sammensætning – så længe de tilhører samme gruppe eller hovedtype. Opdelingen i hovedtyper, der passer til genvindingsmetoderne, vil derfor være en meget vigtig opgave.

I de tilfælde hvor det - af tekniske eller økonomiske årsager - ikke giver mening af genvinde metallerne i Danmark, er det en mulighed at samle badene i større partier således at de kan eksporteres til udenlandske virksomheder der kan genbruge metallerne. Dette arbejde skal sikre, at så meget metal som muligt bliver genanvendt – og ikke blot destrueres.

Idéen med at samle affald fra overfladebehandlingsbranchen, for at gøre det mere effektivt at oparbejde det, er ikke ny - den er bl.a. beskrevet i en rapport [1] tilbage i år 2000. Denne rapport, der kun omhandler hvad andre lande gør og f.eks. ikke indeholder forsøg eller teknisk udvikling, beskriver faktisk også at elektrolyse - eller elektrokemisk udfældning af metaller -

kunne være en af mange mulige metoder til genvinding af metallerne. Her 20 år efter denne rapport blev udgivet, må man blot konstatere at meget lidt er ændret i den måde affaldet behandles på.

Denne rapport beskriver det arbejde der er lavet for at skabe overblik over affaldet, både typer og mængder, samt for at udvikle metoder til genvinding af metaller fra de største og mest værdifulde fraktioner.

2. Sammenfatning

Den galvaniske industri i Danmark er en vigtig underleverandør til mange kendte Danske produktionsvirksomheder. Affaldet, i form af kasserede bade og lignende, er dyrt at bortskaffe og indeholder ofte metaller i høje koncentrationer

2.1 Formål

Formålet med dette projekt er dels at kortlægge hvilke galvaniske bade der kasseres hvert år – og i hvor store mængder – og dels at udvikle metoder til at genvinde metallerne fra udvalgte badtyper.

Der er 3 partnere i projektet, der hver især har særlige kompetencer til at bidrage til det overordnede formål. De 3 partnere er:

1. IPU
2. Elplatek
3. Fortum Waste Solutions

IPU har i mere end 20 år arbejdet med materialer, overfladebehandling og korrosion, og har adgang til et af Danmarks få galvanotekniske laboratorier.

Elplatek bidrager med erfaring og kompetencer indenfor kommerciel overfladebehandling, spildevandsbehandling og -analyse samt opskalering af elektrokemiske processer.

Endelig deltager Fortum Waste Solutions, der er det tidligere Kommunekemi, med kernekompetencer indenfor affaldshåndtering og bortskaffelse af farlige stoffer. Over halvdelen af det affald som kan siges at være kasserede galvaniske bade eller koncentreret spildevand, modtages og bortskaffes af Fortum Waste Solutions.

2.2 Resultater

De vigtigste resultater som er opnået i projektet gennemgås her ganske kort:

I enkelte tilfælde er udenlandske virksomheder identificeret, som tilbyder at modtage kasserede bade (f.eks. nikkelbade) og betale efter metalindholdet. Det er i løbet af projektet lykkedes IPU at udvikle en række forskellige metoder til genvinding af metaller såsom nikkel, kobolt, kobber, jern og sølv/guld fra udvalgte badtyper. Derudover er der hos virksomheden Elplatek installeret og demonstreret et anlæg til nedbrydning af cyanid fra bl.a. kobberbade og til indampning af spildevand. Det sidste punkt har til formål at reducere det volumen der skal sendes til destruktion (samt give mindre transport, genbrug af vand, mv.). Endelig er det lykkedes, hos Fortum Waste Solutions, at bundfælde molybdæn, nikkel og kobolt som hydroxider, fra en specielt type affald som hvert år modtages i ret store mængder – og endda finde en kunde der ønsker at aftage disse metalhydroxider som ellers ville være blevet destrueret.

Dette projekt er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP), som administreres af Miljøstyrelsen.

3. Affald fra galvanisk industri

I starten af projektet, blev der foretaget en litteraturundersøgelse, gennemført en anonym spørgeskemaundersøgelse samt en kortlægning af affald indleveret til Fortum Waste Solutions

3.1 Litteraturstudie

I løbet af projektet har der været foretaget flere litteratursøgninger omkring genvinding af metaller. Emnet er ret bredt og dækker over både processer fra mineindustrien og fra behandling af meget specifikt affald. På engelsk kaldes denne type af processer ofte for "electrowinning" eller "hydrometallurgy". Selvom der er en del litteratur der beskriver teknologier der ikke umiddelbart kan anvendes på galvaniske bade, så er der også fundet flere meget relevante artikler. De vigtigste overordnede referencer [2-10] findes i referencelisten i afsnit 7. Samme liste indeholder også mere specifikke artikler, om f.eks. genvinding af molybdæn (se afsnit 4.6).

TABEL 1. Eksempel på de forskellige typer og varianter af nikkelbade som indgik i spørgeskemaundersøgelsen. For hver type eller variant skal man svare på hvor mange liter virksomheden kasserede i år 2020. Det fulde skema med alle de forskellige badtyper kan ses i bilag 2.

Metal	Type	Varianter og andre navne	Kompleksdanner	pH område	Typisk metal konc. (g/L)
Nikkel	Klorid	Woods nikkel	Klorid	< 1	60
	Watts	Glansnikkel, halvglansnikkel	Sulfat	3,5 til 5,0	65
	Sulfamat	High-speed	Sulfamat	4,0 til 5,0	110
		Almindelig	Sulfamat	4,0 til 5,0	55
	Kemisk nikkel	Fosfor, surt	Organisk syre	4 til 6	6
		Fosfor, alkalisk	Organisk syre	8 til 10	6
		Bor, neutralt	Organisk syre	6 til 10	6
		Bor, alkalisk	EDTA eller organisk syre	12 til 14	6

3.2 Kortlægning af affald

For at kunne beslutte hvilke typer af bade som der skal udvikles processer til at genvinde metaller fra, er det nødvendigt at vide mere om hvad som kasseres hvert år i Danmark og hvor store mængder det drejer sig om. Formålet er naturligvis at fokusere projektets kræfter på de mest lovende badtyper – det vil sige de metaller som forekommer i store mængder samt dem som teknisk forventes at have størst chance for succesfuld genvinding (bl.a. baseret på litteraturundersøgelsen).

Screeningen har bestået af to aktiviteter. Dels har Fortum været igennem deres database for modtaget affald, og samlet alt hvad der hører under projektet (dvs. galvaniske bade og koncentreret spildevand med metaller) på en liste. Den samlede mængde på denne liste er lidt over 2.500.000 liter affald for 2020. Det er valgt udelukkende at fokusere på år 2020.

Samtidig med gennemgangen af Fortums database, er der gennemført en anonym spørgeskemaundersøgelse for Danske virksomheder i overfladebranchen. Det elektroniske spørgeskema blev sendt til i alt 42 virksomheder, indenfor f.eks. varmforzinkning,

printpladeproduktion, galvanoteknik og andre former for overfladebehandling af metaller. Flere af disse virksomheder er meget små og det er uklart om de alle sammen stadig eksisterer. Der kom svar fra 22 virksomheder, dog er nogle af besvarelsene reelt uden indhold – idet der ikke var angivet kasserede bade i år 2020 (dette kan dog godt være rigtigt, da f.eks. nikkelbade kan fungere i mange år før de må kasseres). De 15 besvarelser der indeholdt kasserede bade og spildevand, angav i alt 41 forskellige bade på tilsammen lidt over 1,6 millioner liter. Besvarelsen var fuldstændig anonym og vi ved derfor ikke hvem af de 42 virksomheder der har svaret - og heller ikke hvem der har svaret hvad.

Spørgeskemaet var opbygget på den måde, at der var defineret en række affaldsgrupper (f.eks. "Nikkelbade" eller "Passiverings bade"), og for hver af disse grupper skal man svare på om man har kasseret bade i år 2020 – og hvis man har, hvor mange liter af hver type i gruppen (f.eks. var der 4 typer af nikkelbade og i alt 8 varianter af disse). TABEL 1 viser et eksempel på de typer og varianter der blev spurgt om i spørgeskemaet for gruppen af nikkelbade. Det fulde skema kan ses i bilag 1.

I de tilfælde hvor man har svaret "Ja" til at have kasseret bade i en gruppe, blev der yderligere spurgt om hvordan man havde håndteret affaldet. For de 41 bade som blev angivet i de 15 reelle besvarelser, fordelte disse svar sig som TABEL 2.

TABEL 2. Oversigt over de forskellige svarmuligheder fra spørgeskemaundersøgelsen, omkring hvordan de kasserede bade er blevet bortskaffet. Under "Andet" har é firma angivet at fire bade blev behandlet på eget renseanlæg.

Hvordan er affaldet håndteret	Antal
Sendt direkte til destruktion hos Fortum Waste Solutions	22
Hentet af indsamler (f.eks. Stena eller en anden indsamler)	7
Eksporteret til EU land(e)	3
Eksporteret til ikke-EU land(e)	0
Vi har selv udvundet metaller fra affaldet, og derefter er resten sendt til destruktion	5
Andet (skriv gerne kort)	4
I alt	41

Som det fremgår af TABEL 2, sendes over halvdelen af badene til Fortum Waste Solution, hvorimod ganske få eksporteres til andre lande i EU hvor metallerne – måske – genvindes. Ingen har rapporteret om affald der er eksporteret til ikke-EU-lande, men det vil under normale omstændigheder heller ikke være lovligt.

Det er også interessant, at flere har oplyst at deres affald blev hentet af "andre indsamlere", uden at det dog er helt klart hvordan disse indsamlere behandler affaldet. Endelig er der nogle enkelte som selv behandler affaldet, og f.eks. genvinder en del af metallerne, inden resten sendes til destruktion. I disse tilfælde vil metalindholdet formodentlig være ret lavt, og det vil derfor ikke være økonomisk attraktivt at forsøge at udvinde den sidste rest af metal.

Da flere af de bade som er angivet i forbindelse med spørgeskemaet, er sendt til destruktion hos Fortum Waste Solution (mindst 22 bade som det fremgår af TABEL 2), vil de også fremgå af det dataudtræk som Fortum Waste Solution selv har lavet. For at undgå "dobbelregistrering" er det i disse tilfælde valgt at bruge registreringen fra Fortum's database.

3.3 Resultat af kortlægning

Ved at sammenligne badtyper og mængder fra spørgeskemaundersøgelsen med Fortum Waste Solutions database over modtagne bade i samme periode (år 2020), fremkommer en længere liste af kasserede bade og koncentreret spildevand – med større eller mindre indhold af

metaller. Med udgangspunkt i denne liste, er der dannet fem forskellige grupper som det vurderes at det dels er muligt at behandle og som samtidig kasseres i relativt store mængder. Der er muligvis flere grupper som det giver mening at udvinde metallerne fra, men ved afslutningen af kortlægningsfasen blev det besluttet at satse på følgende fem grupper (det samlede antal liter som blev kasseret i 2020 er angivet i parentes):

1. Sure nikkelbade som f.eks. Watts nikkel, glansnikkel, halvglansnikkel, Wood nikkel, spildevand med nikkel (pH<6) samt tilsvarende bade med kobolt (65.582)
2. Cyanidbaserede kobberbade med høj pH (pH>9) og tilsvarende med indhold af sølv, tin, zink (46.754)
3. Alkaliske zinkbade eller zink-nikkel bade (pH>9) evt. med organiske additiver eller spildevand fra skyl efter alkaliske zinkbade (138.760)
4. Bejdssevæske til rustfrit stål, med indhold af salpetersyre og evt. flussyre, samt meget lav pH (705.003)
5. Sure zinkbade (pH<6) eller aktiveringsbade til jern og zink typisk baseret på saltsyre eller svovlsyre (308.839)

Der er, ikke overraskende, langt mest affald som stammer fra zinkbade (grupper 3 og 5) samt fra bejdsning af rustfrit stål (gruppe 4). Til gengæld er der uden tvivl mest værdi i gruppe 1 og 2, dels fordi nikkel og kobber er mere værd pr. kilo, men også fordi nikkel- og kobberbade normalt indeholder langt mere metal pr. liter end f.eks. brugte bejdsbade til rustfrit stål.

De fem udvalgte grupper af bade repræsenterer tilsammen lidt over 1.200.000 liter affald, ud af en samlet mængde affald fra føromtalt liste på i alt 3.200.000 liter. Da udtrækket fra Fortum Waste Solutions database indeholder oplysninger om kunder mv., kan listen desværre ikke offentliggøres i denne rapport.

Undervejs i projektet, dvs. efter at spørgeskemaundersøgelsen var slut, blev konsortiet opmærksom på en ret stor fraktion af koncentreret spildevand som modtages hos Fortum hvert år. Spildevandet indeholder ret store mængder molybdæn, men også nikkel og kobolt. Alle disse metaller er relativt dyre, som det fremgår af nedenstående TABEL 3.

TABEL 3. Internationale spotpriser på udvalgte metaller (dailymetalprices.com) fra juni 2023.

Metal	Pris (\$/kg)
Guld (Au)	61.856,0
Jern (Fe)	0,4
Kobber (Cu)	8,3
Kobolt (Co)	29,5
Molybdæn (Mo)	53,0
Nikkel (Ni)	20,1
Sølv (Ag)	734,2
Tin (Sn)	26,5
Zink (Zn)	2,4

Det blev derfor besluttet at udvide antallet af grupper og også fokusere på denne nye fraktion:

6. Koncentreret spildevand med højt indhold af molybdæn, nikkel og kobolt.

3.4 Konkurrentanalyse

Som en del af projektet udførte IPU en analyse med det formål at opnå indblik i konkurrerende virksomheders forretningsmodel, hvilke materialekompositioner virksomhederne kan modtage og hvilken kompensation - og under hvilke betingelser - virksomhederne modtager affaldet. Dette afsnit består af en præsentation af identificerede virksomheder, som modtager affald fra galvan- og overfladebehandlingsindustrien. Herefter følger en dybere undersøgelse af affald, materiale kompositioner, pris og betingelser for den Tyske afdeling af virksomheden World Ressource Company (WRC).

Der er identificeret 3 store internationale virksomheder, med repræsentationer i Europa, som modtager metalholdigt affald. Det drejer sig om:

World Ressource Company (WRC):

Virksomheden modtager fremstillingsrester fra galvan- og overfladebehandlingsindustrien, der bruges som råvareressource i specialfremstillede metalkoncentrater, der sælges til metalproducenter internationalt.

Derudover designer virksomheden skræddersyede genbrugsløsninger for at hjælpe med at øge genanvendeligheden af fremstillingsrester.

Virksomheden har mere end 5.000 ansatte.

Remondis:

Remondis har udviklet teknologi til at genvinde metaller, såsom guld og sølv, fra en lang række affaldsmaterialer og er i stand til at behandle farligt affald ved hjælp af miljørigtige og lovlige processer. Remondis behandler bl.a. galvaniseringsopløsninger og elektroniskskrot.

Virksomheden har over 40.000 ansatte.

Tradebe:

Virksomheden opkøber affaldsstrømme for at genvinde værdifulde materialer, som de sælger til forskellige fremstillingsvirksomheder.

Genvindingsprocessen involverer destillation og ekstrahering, genvinding af metaller samt destruktion af farligt affald.

Virksomheden har omkring 2.500 ansatte.

En dybere undersøgelse af hvilket affald og materiale kompositioner WRC modtager samt pris og betingelser, er beskrevet i følgende 3 eksempler.

Eksempel 1:

Gamle nikkelbade brugt til overfladebehandling med glans-nikkel (opløsning uden bundfald).

- Nikkelmetal = 60 g/L
- Borsyre = 40 g/L
- Små mængder organiske tilsætningsstoffer og noget klorid
- Der forventes urenheder af kobolt, kobber, jern og zink

En batch vil indeholde mellem 5.000 og 10.000 liter med en pH-værdi på 5.

Pris og betingelser fra WRC:

Nogle urenheder og pH-værdien skaber ikke nogen problemer for WRC, som tilbyder:

- Genbrugsgebyr: 245 €/t (inklusive: transport til Tyskland, analyse og forsikring, 100 % genbrug og alle kemikalier)
- Refusion: 15% af Ni-værdien efter fradrag af 10 g/liter fra Ni-indhold, dvs. med 60 g/L ydes refusion på 15% af 60-10 g/L = 7,5 g/L

Eksempel 2:

Gammelt kobberbad brugt til deponering af kobber på f.eks. jern (opløsning uden bundfald).

- Kobbercyanid = 40 g/L (svarende til 28,4 g/L kobbermetal)

- Natriumcyanid = 70 g/L
- Kompleksdannende middel (tartratsalt) = 90 g/L
- Indeholder også natriumkarbonat
- Små mængder zink og urenheder af jern

En batch vil være på 5.000 liter med en pH-værdi på 12.

Pris og betingelser fra WRC:

Desværre har WRC i øjeblikket ikke nok kapacitet på deres anlæg til cyanidholdigt affald. De modtager kun materialer efter samråd med deres produktion, og har i øjeblikket ikke mulighed for at modtage flere materialer.

Eksempel 3:

Bundfald fra en filterpresse med blandede metalhydroxider. Vandindhold = 50 % (vand kan fjernes i ovn ved 105 °C).

- Nikkel = 15 g/kg (30 g/kg efter tørring)
- Molybdæn = 80 g/kg (160 g/kg efter tørring)
- Lille mængde kobolt og wolfram

En batch er 20.000 kg (10.000 kg efter tørring).

Pris og betingelser fra WRC:

Indholdet af nikkel i slammet er kun 3% imens indholdet af molybdæn er 16%. Indholdet af nikkel er for lille i forhold til molybdæn. Desuden kan molybdæn ikke behandles med WRC's metode og de har heller ikke en køber til dette materiale.

De 3 eksempler, som svarer til realistisk affald fra grupperne 1, 2 og 6 i ovenstående afsnit, giver et godt billede på hvor svært det kan være at eksportere affald til andre EU-lande. WRC vil reelt kun modtage affaldet fra eksempel 1 (kasserede nikkelbade). Med en nikkelpris på 140 kr. pr. kg, en affaldsmængde på 10.000 liter (10 ton) og et nikkelindhold på 60 g/L skal man betale 245€ x 10 ton = 18.375 kr. for at sende affaldet til Tyskland. Til gengæld vil man modtage en refusion på 15% af nikkelværdien som er 140 kr./kg x 10.000 L x (60-10 g/L) x 0,001 kg/g = 15% af 70.000 kr. svarende til ca. 10.500 kr.

Som det fremgår af regneeksemplet, er det en underskudsforretning af sende et sådant nikkelbad til WRC, medmindre nikkelindholdet er væsentlig højere (omkring 100 g/L eller mere). Dertil kommer udgiften til en eksporttilladelse.

Priserne skal selvfølgelig sammenholdes med udgiften til at bortskaffe badene på anden måde, som f.eks. destruktion i rotationsovnene hos Fortum Waste Solutions.

4. Genvinding af metaller

Genvinding af metaller kan opnås med flere forskellige metoder – både kemiske og elektrokemiske

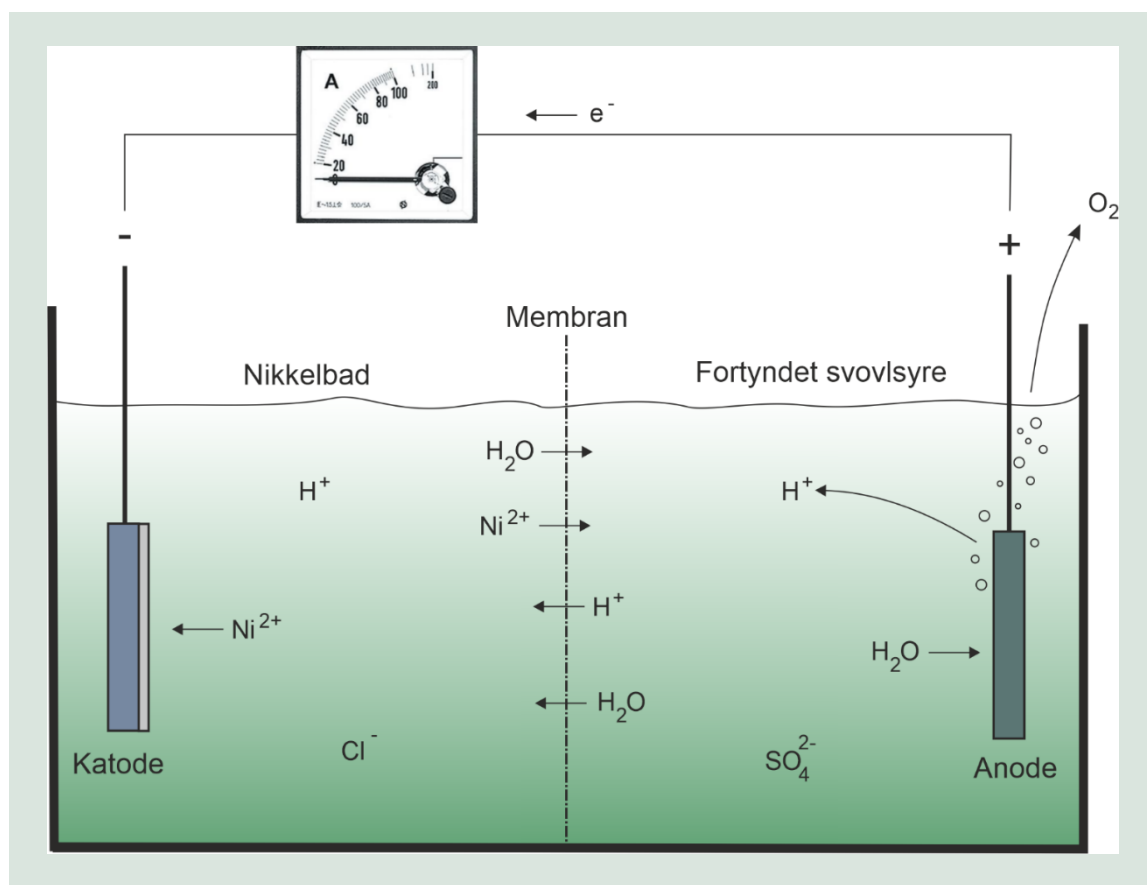
Udgangspunktet for genvinding af metaller fra kasserede galvaniske bade, eller fra koncentreret spildevand, er affald som består af en vandig opløsning med høje koncentrationer af metaller. Uanset hvilke metaller der er tale om, vil der være en eller flere kemiske metoder til genvinding – men elektrokemisk udfældning vil normalt også altid være en mulighed. Kun i de tilfælde hvor affaldet ikke er kasserede galvaniske bade, kan det vise sig at være umuligt at udfælde metallerne med strøm.

De kemiske metoder vil ofte være fokuseret på at danne en tungtopløselig forbindelse med de metal-ioner man ønsker at genvinde, og derefter filtrere badet så metal-forbindelserne kan opsamles. Den mest almindelige metode, der virker for de fleste metaller, er fældning som hydroxid ved tilsætning af calciumoxid eller andre alkaliske kemikalier.

I det følgende, vil hver af de 6 grupper af affald (som er defineret i afsnit 3.3) blive gennemgået og resultaterne af en lang række forsøg med udvinding af metallerne vil blive præsenteret.

4.1 Genvinding af nikkel

Ved normalt brug af et nikkelbad, anvendes opløselige anoder af rent nikkel. Disse anoder går i opløsning med omtrent samme hastighed som udfældning af nikkel foregår ved katoden (det emne der udfældes på). Derved forbliver koncentrationen af nikkel den samme, faktisk kan nikkelbade godt have en levetid på 5-10 år fordi badet er i næsten perfekt balance. Problemet med nikkelbade i forhold til genvinding er, at man for at udvinde metallet (nikkel) anvender såkaldt inerte anoder. Det er en elektrode som ikke går i opløsning og det fører til at andre elektrokemiske reaktioner sker på overfladen af anoden. Da næsten alle nikkelbade indeholder større eller mindre mængder klorid (det tilsættes for at gøre det nemmere at opløse de nikkelanoder som normalt anvendes), vil der udvikles klorgas ved de inerte anoder. Dette er naturligvis uacceptabelt af arbejdsmiljømæssige årsager og derfor er det nødvendigt at placere en membran foran anoderne for at undgå at klorid-ionerne kan nå ind til overfladen (se også FIGUR 2).



FIGUR 2. Princippet ved genvinding af nikkel i en opstilling hvor anode og katode er adskilt med en NafionTM membran. Membranen tillader kun vand og positive ioner at passere, og på den måde forhindres de negative klorid-ioner i at nå frem til anoden og danne klor-gas. De positive nikkel-ioner reduceres til nikkel-metal på overfladen af katoden og på anoden spaltes vand til ilt (O₂) og H⁺-ioner.

Det er ikke alle materialer der kan tåle at være i kontakt med nikkelbade. Dels er der høje koncentrationer af nikkel, men der er også flere andre kemikalier som borsyre, klorider, sulfat samt organiske additiver (f.eks. glansadditiver). Derudover er det et krav, af membran-materialet tillader positive ioner at passere, men ikke negative ioner. En af de mest kendte og velafprøvede membraner af denne type kaldes Nafion. Materialet er en fluoropolymer, lidt i familie med Teflon, og kendt for at være ekstremt robust overfor de fleste kemikalier, mekanisk påvirkning samt modstandsdygtig overfor høje temperaturer. Det sidste punkt er dog ikke så vigtigt i et nikkelbad, der typisk fungerer ved 40-50 °C.

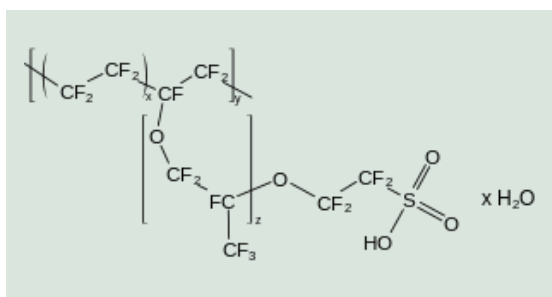
Membranen blev aktiveret i 3% hydrogen peroxid ved 80 °C inden den blev monteret i opstillingen der ses i FIGUR 3.



FIGUR 3. Eksempel på en simpel laboratorieopstilling med udfældning af nikkel fra et nikkelbad (grøn opløsning i højre side) med anvendelse af en membran. Anoden er det net af platineret titan der ses i venstre side i den klare opløsning. Membranen er placeret i midten mellem de to kamre og holdes sammen af en klemme.

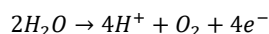
Efter nogle indledende test, blev spændingstabet over membranen målt. I to sammenlignelige forsøg, med og uden membranen monteret, steg spændingen fra 2,4 til 8,6 V for at kunne opnå den samme strøm (0,18 A). I begge forsøg var anoden platineret titan og katoden rustfrit stål.

Den øgede spænding er ikke i sig selv et problem, men i større industrielle anlæg vil det stille højere krav til strømforsyningen (der vil blive dyrere) samt sandsynligvis føre til nedsat effektivitet (højere tab pga. varme, etc.).

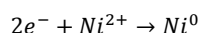


FIGUR 4. Kemisk struktur for Nafion (Wikipedia).

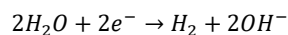
Af FIGUR 4 fremgår det, at positive ioner kan passere igennem Nafion membranen. Det betyder, at selvom elektrolytten i anode-kammeret starter med at være f.eks. fortyndet svovlsyre, så vil nikkel-ioner over tid bevæge sig ind i kammeret – indtil der opstår en ligevægt mellem nikkelkoncentrationen i de to kamre. Da der samtidigt udfældes nikkel på katoden, reduceres koncentrationen af nikkel-ioner i katode-kammeret. Endelig vil dannelse af iltbobler – ved spaltning af vand – på anoden føre til flere brint-ioner i anode-kammeret, og dermed lavere pH, efter denne formel:



Ved katoden vil der, specielt i starten, mest ske udfældning af nikkel (Ni^0 er nikkel-metal) efter formlen:



Efterhånden som nikkelkoncentrationen bliver lavere, vil en anden reaktion der forbruger elektroner dog blive mere og mere dominerende:



Denne reaktion fører til dannelse af brintbobler ved katoden samt dannelse af OH^- der får pH til at stige. Det er med andre ord næsten umuligt at genvinde nikkel 100% fra et kasseret bad, da man ved meget lave nikkelkoncentrationer næsten kun danner brintbobler (og forbruger strøm) uden at få noget særligt udbytte.

For at finde den bedste elektrolyt til anodekammeret og måle strømudbyttet (effektiviteten) blev et "kunstigt" nikkelbad fremstillet.

- 150 g/L nikkelsulfat
- 60 g/L nikkelklorid
- 40 g/L borsyre

Opskriften svarer til det såkaldte Watts nikkelbad og har et nikkelindhold (regnet som nikkel-metal) på 48,5 g/L.

Elektrolytten i anode-kammeret var enten 2 mol/L svovlsyre (H_2SO_4), 2 mol/L Na_2SO_4 eller 2 mol/L NaOH. Det ses af TABEL 4, at de bedste resultater opnås med NaOH idet strømudbyttet (CE) er højt og nikkelkoncentrationen er faldet til kun 15% af startkoncentrationen efter 17,7 timer.

TABEL 4. Resultater for genvinding af nikkel fra et bad med 48,5 g/L (regnet som nikkelmetal). Tre forskellige elektrolytter er anvendt i anode-kammeret, dog altid med en platineret titan-anode. Strømmen var konstant 0,18 A i alle forsøg. CE står for "current efficiency" og er en beregnet effektivitet, der er 100% hvis al strømmen går til udfældning af nikkel (katoden vejes før og efter forsøget) og 0% hvis strømmen udelukkende går til brintudvikling. pH værdierne er målt i katode-kammeret.

Elektrolyt (anodekam- mer)	Tid (timer)	Spænding (V)	pH	CE (%)	Nikkelkoncen- tration. (%)
H_2SO_4	0	9,0	3,1	-	100
	16,7	6,7	0,8	27,5	78
Na_2SO_4	0	11,4	3,1	-	100
	17,3	8,3	1,9	88,7	32
NaOH	0	8,0	3,1	-	100
	17,7	8,1	6,0	98,2	15

Mængden af nikkel der kan udfældes, afhænger af arealet af katoden (den elektrode der udfældes på) samt på den strøm der anvendes. En typisk strømtæthed ligger på mellem 3 og 5 A/dm².

Ved 5 A/dm² deponeres ca. 1 µm nikkel pr. minut, hvad der svarer til omkring 5 g/time hvis katoden er 1 dm² stor. Med en katode på 2 m² vil det give 1 kg nikkel pr. time. En beregning af elektricitetsforbruget (baseret på et gennemsnit af strøm, spænding og effektivitet) siger, at det kræver ca. 7,3 kWh at udfælde et kilo nikkel. Med en elpris på omkring 2 kr. per kWh er det ca. 15 kroner per kilo. Til sammenligner koster et kilo nikkelmetal (se TABEL 3) omkring 140 kr.

Efter yderlige forsøg, blev det klart at den bedste elektrolyt at bruge i anode-kammeret er en blanding af natrium sulfat og natrium hydroxid. Her opnås den optimale kombination af højt-strømdubytte samtidig med at pH i anode-kammeret ikke får pH i katode-kammeret til at ændre sig for meget.

Opskalering af metoden

Efter ovennævnte forsøg på laboratorieskala, er der foretaget flere forsøg med større kar, større membranarealer og generelt større mængder. Til de opskalerede forsøg er der desuden anvendt rigtige nikkelbade, der har fungeret i flere år under realistiske forhold. Bade af typen Slotonik40, der er et kommercielt glansnikkelbad fra producenten Schlötter Galvanotechnik, er blevet anvendt til de opskalerede forsøg.

I disse forsøg er anoden, der stadigvæk er en platineret titananode, placeret i et rør af polypropylen hvor Nafion membranen er monteret i tilgangen til røret. Katoden er en plade af rustfrit stål. Forsøgene forløb stort set som forsøgene på laboratorieskala (se ovenfor), dog dannes der mere skum på overfladen af badet pga. tilsætningsstoffer i de kommercielle bade (typisk glansadditiver og stoffer der nedsætter overfladespændingen). Efter 167 timer ved mellem 7 og 9 Volt, blev ca. 70% af nikkellindholdet deponeret som rent metal på katoden. Ved afslutningen af forsøget, var pH faldet fra 4,6 til 1,5 og strømdubytten var nede på ca. 15%. Et så lavt strømdubytte betyder at 85% af strømmen går til at producere ilt og brint ved hhv. anoden og katoden, og det er naturligvis urentabelt. I det samme forsøg var strømdubytten efter 115 timer stadig omkring 58%, og på dette tidspunkt var der kun 38% af det oprindelige nikkellindhold tilbage i badet.

Præcis hvornår det er fornuftigt at indstille udfældningen afhænger af prisen på elektricitet og på prisen på nikkel metal. Da der i princippet ikke er nogen grænse for hvor mange liter der kan behandles på én gang, betyder det mindre at behandlingen f.eks. tager 120 timer – hvad der svarer til 5 døgn.

Metoden med at udfælde nikkel fra kasserede bade, kan med fordel kombineres med vakuum-inddampning (se afsnit 5). Da det ikke er muligt helt at fjerne nikkellindholdet i badene, vil det være mere interessant at udfælde f.eks. 65% og derefter neutralisere og inddampe resten. På den måde reduceres den mængde affald der skal transporteres til destruktion, samtidig med at udgiften – og klimabelastningen – både til transport og til at opvarme rotationsovnene hos Fortum Waste Solutions, reduceres tilsvarende.

4.2 Genvinding af kobber og andre metaller fra cyanidbaserede bade

I modsætning til nikkelbade, indeholder cyanidbaserede bade sjældent klorider, og risikoen for udvikling af klorgas ved anoden er derfor meget lille. Ved genvinding af metaller fra cyanidbaserede bade anvendes også en inert anode (dvs. en anode der ikke går i opløsning) og på den måde udfældes metallerne ved katoden uden at nye metal-ioner dannes ved anoden (samme princip som i FIGUR 2, dog uden membranen).

Cyanidbaserede bade har ofte en meget høj pH-værdi, og reaktionerne ved den inerte anode vil være iltudvikling samt oxidation af cyanid (se formler herunder). Der vil dog stadig være et vist indhold af cyanid, selv efter at næsten alle metal-ioner er udfældet, så det vil stadig være nødvendigt at bortskaffe den resterende badvæske som farligt affald – eller afgifte og inddampe den som beskrevet i afsnit 5.

Flere forsøg hos IPU med udfældning af metaller, specielt kobber, fra cyanidbaserede har givet lovende resultater. Det er muligt, ved at foretage denne form for elektrolyse på kasserede bade, at udfælde omkring 90% af kobberindholdet på en plade (kaldet katoden). Kobberet udfældes som rent metal og kan efterfølgende fjernes mekanisk fra katodepladen da vedhæftningen med vilje er relativt dårlig. Som anode anvendes en uopløselig plade af rustfrit stål. Da anoden ikke går i opløsning, bliver der i stedet dannet ilt ved anoden. Når indholdet af metal (cyanidholdige bade indeholder typisk kobber, zink, tin, guld eller sølv) bliver meget lavt, anvendes en større og større andel af strømmen til at producere brintgas (H_2) ved katoden, og dermed falder strømudbyttet (effektiviteten). Til sidst fører processen næsten udelukkende til spaltning af vand i ilt og brint, og det giver ikke længere mening at fortsætte.

Det er dog vigtigt at bemærke, at de alkaliske cyanidholdige bade – også ved normalt indhold af metal – ikke har så højt strømudbytte (typisk 70-80%) som f.eks. de sure nikkelbade hvor strømudbytte næsten er 100% hvis nikkelindholdet er normalt.

De første forsøg blev foretaget med et simpelt kobberbad fremstillet til lejligheden (for at vide præcis hvad indholdet er). Badet er et klassisk cyanidkobberbad, og bestod af:

- Kobbercyanid ($CuCN$), 38 g/L
- Natriumcyanid ($NaCN$), 35 g/L
- Natriumkarbonat (Na_2CO_3), 30 g/L
- Rochellesalt ($NaKC_4H_4O_6$), 45 g/L

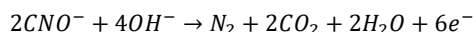
Der anvendes en inert anode (platineret titan) og en katode af rustfrit stål. Udfældningen foregik ved stuetemperatur og uden membraner – dermed en noget enklere opstilling end for genvinding af nikkel. I løbet af 51 timer faldt indholdet af kobber (regnet som rent metal) fra 26,6 g/L i starten og ned til 1,9 g/L. Det svarer til en genvinding på 92,9%. I samme periode faldt strømudbyttet fra lidt over 50% til 16,4%.



FIGUR 5. Genvinding af kobber fra et kobbercyanidbad. Så længe indholdet af cyanid i badet er højt er badet farveløst, senere når cyanid-ionerne er nedbrudt (oxideret) bliver badet mere blå. På begge foto anes den røde kobberfarve på katoden hvor kobberet udfældes. Anoden er det net der anes bag katoden. Billedet til venstre er efter 7 timer (ca. 18 g/L kobber) og billedet til højre er efter 50 timer (ca. 2 g/L kobber tilbage).

I dette bad kan kobberioner både eksistere som Cu^+ og Cu^{2+} . Cyanidionen stabiliserer farveløse kobber(I) komplekser som $[Cu(CN)_2]^-$ og $[Cu(CN)_3]^{2-}$, men efterhånden som cyanid-ionerne nedbrydes vil indholdet af de blå kobber(II)-ioner stige. Kobber reduceres fra Cu^+ eller Cu^{2+} til kobbermetal (Cu^0) på katoden, og oxideres fra Cu^+ til Cu^{2+} på anoden. Samtidig vil en

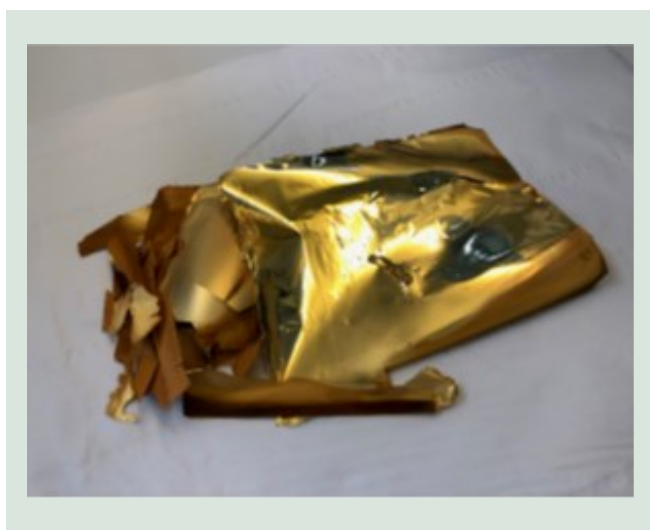
del af strømmen på anoden blive brugt til at oxidere (nedbryde) cyanid via de to følgende reaktioner:



Cyanid-ioner nedbrydes i to trin til de to uskadelige gasarter nitrogen (N_2) og kuldioxid (CO_2), der bobler op ved anoden. Det er dog, som nævnt, ikke muligt at fuldstændigt at nedbryde alle cyanid-ioner med denne metode, hvorfor en afgiftning – som beskrevet i afsnit 5 – vil være den logiske efterbehandling.

Genvinding af kobber fra gamle cyanidholdige bade er også forsøgt hos Elplatek i større skala. Det er dog sjældent at disse bade kasseres hos Elplatek. Da strømudbyttet kun er 70-80% ved katoden, men næsten 100% når der anvendes en normal opløselig kobberanode, vil kobberkoncentrationen i badet langsomt stige. Da disse alkaliske bade ydermere optager karbonat fra luften, er det muligt at danne to "nye" kobberbade ved at dele et gammelt bad i to – og så tilsætte de kemikalier der mangler (mest natriumcyanid og rochellesalt). Genvinding vil også kunne fungere fra andre cyanidbaserede bade, som f.eks. Miralloy (en legering af kobber, zink og tin) eller fra guld og sølvbade.

For at demonstrere det sidste, har IPU gennemført et simpelt forsøg med et kasseret guldbad baseret på cyanid. Som for kobber anvendes en inert anode og en katode af rustfrit stål. Da vedhæftningen til rustfrit stål er relativt dårlig, kan det udfældede guld let fjernes mekanisk fra katoden.



FIGUR 6. Guldfolie fjernet mekanisk fra katoden efter genvinding af guld fra et kasseret cyanidisk guldbad. Folien på billedet vejer ca. 9 gram.

4.3 Genvinding af zink fra alkaliske bade

Denne affaldsfraktion er relativt stor, med omkring 138 ton i år 2020, og var af den grund udvalgt til forsøg med genvinding. Det blev dog ret hurtigt klart, at en kemisk fældning er meget vanskelig, da zinkhydroxid er opløselig som zinkat ved overskud af base.

Det er dog muligt at udfælde zink (med strøm) fra alkaliske bade rent teknisk. Da koncentrationen af zink i disse bade kun er omkring 15 g/liter (se linjen "alkaliske zinkbade uden cyanid" i

bilag 1). og det altid er vanskeligt at udfælde de sidste gram zink pr. liter, blev det vurderet at koste for meget elektricitet sammenlignet med den relativt lave værdi af metallet (omkring 16 kr. pr. kilo).

Siden denne beslutning blev taget, er prisen på elektricitet dog vendt tilbage til et mere normalt leje.

4.4 Genvinding af metaller fra bejdsebade til rustfrit stål

Den type affald som der blev kasseret mest af i år 2020 ifølge den gennemførte analyse (se afsnit 3), er bejdsebade til rustfrit stål. Emner i rustfrit stål bliver ofte bejdset efter f.eks. svejsning eller anden processering, for at fjerne misfarvninger – kaldet anløbninger – og genskabe den korrosionsbestandige tilstand. I år 2020 blev der kasseret omkring 700.000 liter bejdse. Da bejdsen skal kunne opløse oxider og områder hvor der mangler krom som følge af dannelse af kromkarbider (dette sker f.eks. under svejsning), indeholder den ret store mængder salpetersyre og flussyre. Dette gør væsken særdeles farlig, både set i forhold til arbejdsmiljø og f.eks. vandmiljø. Når bejdsebadene kasseres, typisk fordi ætsningen går for langsomt, vil de således også indeholde krom, jern og nikkel fra det rustfrie stål der har været behandlet. Analyser foretaget af Fortum Waste Solutions på et tilfældig udvalgt kasseret bejdsebad viste følgende sammensætning:

- 15% salpetersyre (HNO_3)
- 7% flussyre (HF)
- 2 g/L jern (regnet som rent metal)
- 2 g/L nikkel (regnet som rent metal)

En prøve på 25 liter af dette bad blev sendt til IPU, og her blev en række forsøg gennemført for at evaluere mulighederne for at genvinde metallerne.

I forhold til de galvaniske bade (se ovenfor) indeholder bejdsebadene ikke ret meget metal. Da jern (og krom) ikke har den store værdi, er det stort set kun nikkel som er interessant fra et økonomisk perspektiv. Udover denne problemstilling, er der en række andre udfordringer ved bejdsebadene som man skal overkomme:

1. Indholdet af flussyre gør at de materialer som mange typer procesudstyr er fremstillet i, ikke kan holde. Det drejer sig f.eks. om glas, titan og flere almindelige metaller.
2. Genvinding ved udfældning (som beskrevet ovenfor for nikkel og kobber) er meget vanskeligt, da der vil udvikles meget giftige gasser ved anoden (NO_x og F_2). Samtidig vil de lave metalkoncentrationer, og den lave pH-værdi, give et urimeligt dårligt strømudbytte.
3. Det vil være muligt at fælde jern og nikkel ved at hæve pH f.eks. ved tilsætning af kalk eller lignende. Derefter vil de metalhydroxider der dannes kunne filtreres fra. Det vil dog kræve meget store mængder kemikalier at gøre badene basiske pga. det høje indhold af syre.
4. Muligheden for at bruge ionbyttere til at fjerne metal-ioner fra opløsningen, bliver besværligt gjort af flussyre – der både er hård ved procesudstyret og som også kan forstyrre ionbyttermaterialet.



FIGUR 7. Regenerering af ionbytter med saltsyre.

TABEL 5. Indhold af nikkel (Ni), kobolt (Co), molybdæn (Mo) og vanadium (V) i forskellige fraktioner af det koncentrerede spildevand som er modtaget. Bemærk at fraktionerne har meget forskellig pH-værdi og indhold af metaller.

Dunk nr.	Prøvenummer	Prøvemærkning	pH	Ni [g/L]	Co [g/L]	Mo [g/L]	V [g/L]	Total [g/L]
1	P0015377-00	97173443-UN 1832, Kl. 8, II (UN-gruppe, brugt H ₂ SO ₄)	Sur	0,0135	0,0002	0,0159	1,238	1,27
2	P0015378-00	97172832-UN 3266, kl. 8, III	Basisk		0,0210	2,02		2,04
3	P0015380-00	97172459-UN 3289, Kl. 6.1 (8) II [Grøn]	1-5	16,60	0,0380	31,26		47,90
4	P0015381-00	97172459 – UN 3289, Kl. 6.1 (8) II [Blå]	1-5	5,05	0,9590	22,09		28,10
5	P0015382-00	97172459 – UN 3289, Kl. 6.1 (8) II [Blå]	9	13,64	0,0180	20,46		34,12
6	P0015384-00	97172459 – UN 3289, Kl. 6.1 (8) II [Grøn]	6	9,12	0,0282	0,5520		9,74
7	P0015285-00	97172459 – UN 3289, Kl. 6.1 (8) II [Rød]	1<	0,2150	11,75	50,88		62,85

Ved tilsætning af calciumkarbonat eller calciumklorid (begge er forsøgt), er det muligt at fjerne fluorid-ioner fra bejdsen. Calciumfluorid (CaF₂) er nemlig tungtopløseligt og danner hurtigt et bundfald. Desværre er materialet temmelig fint og ret svært at fjerne ved filtrering i laboratoriet. Dette problem vil dog nok kunne løses med en

moderne filtrepresse i større skala. Med fuldstændig fjernelse af fluorid fra bejdsen, blev der lavet en række forsøg med en ionbytterkolonne fyldt med kationbyttermaterialet Amberlite IR120.

Princippet er, at de positive metal-ioner (Fe^{2+} og Ni^{2+}) har en større tendens til at binde sig til ionbyttermaterialet, end de brintioner eller natrium-ioner som ionbytteren leveres med. Når ionbytteren har optaget alle metal-ionerne, kan den regenereres ved at skylle den igennem med stærk syre (i dette tilfælde saltsyre). Overskuddet af brintioner i syren gør at metal-ionerne bliver presset ud. På FIGUR 7 ovenfor, ses en tydelig grøn farve i den væske der kommer ud af ionbytterkolonnen ved regenerering med saltsyre, som skyldes indholdet af jern og nikkel.

Det er således muligt at fjerne metal-ioner som jern og nikkel fra kasserede bejdsebade. Metoden er dog ret omstændelig og kræver store mængder kemikalier – dels for at hæve pH og dels for at fjerne fluorid-ioner ved fældning af calciumfluorid. Samtidig kræver det yderligere et procestrin af fælde metallerne som hydroxider fra eluatet fra regenereringen af ionbytteren.

De mange procestrin, det store forbrug af kemikalier samt de ret lave koncentrationer af værdifulde metaller, førte til at det blev besluttet af opgive genvinding af metaller fra disse bejdsebade – og der blev derfor heller ikke udført forsøg i større skala.

4.5 Genvinding af zink fra sure bade

Denne gruppe af sure zinkbade og lignende bade er meget stor (omkring 300 ton pr. år). Badene indeholder store mængder svovlsyre og typisk også klorider. Som for de alkaliske bade vil det være vanskeligt at fælde zinken og vil kræve ret store mængder af kemikalier. Selvom koncentrationen af zink i de sure bade typisk er højere end i de alkaliske (se bilag 1), blev det også her vurderet at det ikke vil kunne betale sig at udfælde zinken med strøm pga. af den lave værdi af zink. Dertil kommer, at indeholder af klorid i disse bade, vil betyde at en membran (se FIGUR 2) vil skulle anvendes omkring anoden for at undgå udvikling af klorgas. Dette er teknisk muligt, efter samme princip som er beskrevet for genvinding af nikkel, men vil yderligere fordyre processen og øge strømforbruget. Det blev derfor besluttet ikke at bruge kræfter på at udvikle metoder til genvinding af zink.

4.6 Genvinding af molybdæn, nikkel og kobolt fra koncentreret spildevand

Fortum Waste Solutions modtager årligt ca. 200 ton farligt affald af en type som kan karakteriseres som koncentreret spildevand fra en produktion. Affaldet indeholder relativt store mængder metalsalte, heraf høje koncentrationer af de værdifulde metaller molybdæn, kobolt og nikkel (se TABEL 5). Det er derfor interessant at undersøge om disse metaller selektivt kan udvindes fra affaldet da det vil have den største kommercielle værdi - alternativt kan metallerne udvindes som blandingsprodukt. En forudsætning for begge metoder er selvfølgelig, at udvindingen kan foretages ved reaktioner med relativt billige basiskemikalier.

Ud fra de modtagne fraktioner er det især fraktion 7, der har høje koncentrationer af både molybdæn og kobolt, samt fraktion 3, der har høje koncentrationer af molybdæn og nikkel, der er interessante til genvinding. Foruden opløste metalsalte (se TABEL 5), forventes det at affaldsfraktionerne indeholder varierende mængder af både uorganiske og organiske kompleksdannere, men pga. den store variation fraktionerne imellem er det ikke blevet analyseret yderligere.

Da affaldsfraktionerne 3 og 7 indeholder de højeste koncentrationer af molybdæn, nikkel og kobolt er disse som anvendt som udgangspunkt for udvindingsforsøg, primært med fokus på molybdæn som er til stede i højest koncentration.

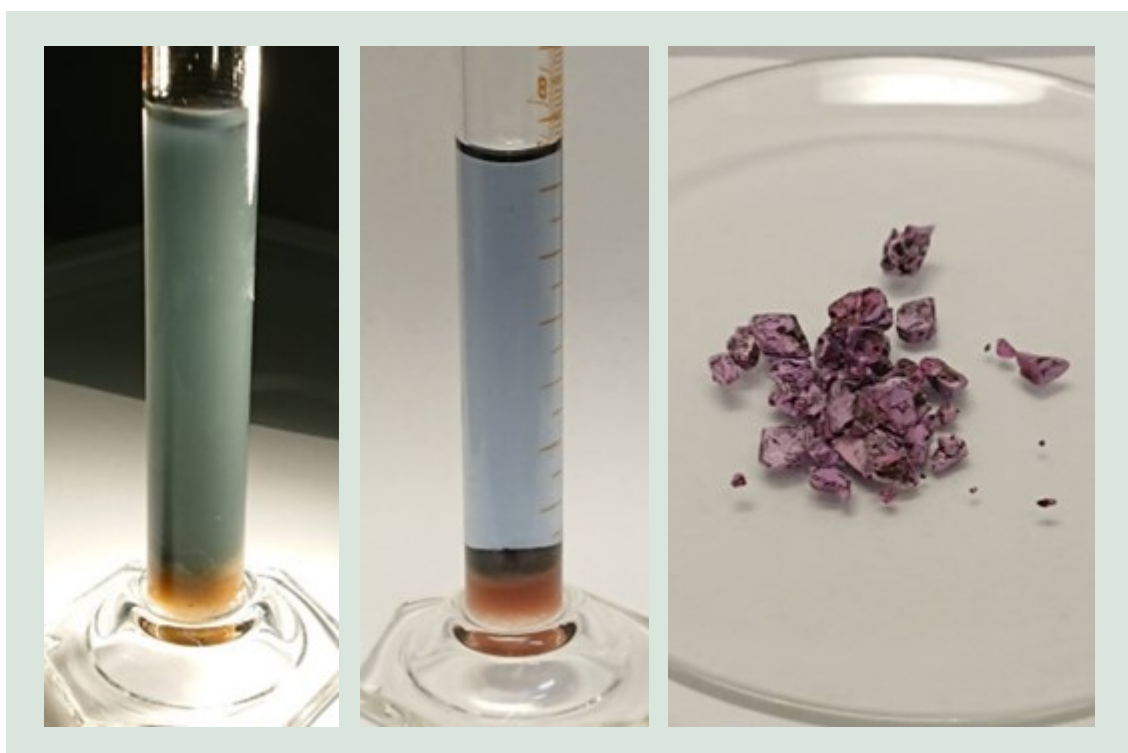
I litteraturen og patenter er der angivet flere mulige eksempler på selektiv udfældning af molybdæn [11-15], alle udført fra sure opløsninger ved reaktion/neutralisering med et overskud af ammoniak og fældning af molybdæn i form af ammoniummolybdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ eller

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. I tilfælde af at der er anvendt EDTA kompleksdanner viser litteraturen at effekten fra EDTA kan elimineres ved at sænke pH til 0,5 eller derunder.

På baggrund af litteraturstudiet, er følgende strategi for fældning af molybdæn og kobolt blevet udarbejdet:

Først tilsættes ekstra ammonium- og sulfat-ioner til det koncentrerede sure spildevand. Der ved dannes $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ og/eller $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Der er udført en række eksperimenter med tilsætning af ammonium som ammoniumkarbonat eller som ammoniak, samt sulfat som natriumsulfat eller som svovlsyre. Efter disse tilsætninger af basiskemikalier, er de dannede produkter filtreret væk og den tilbageværende koncentration af Mo og Co i væsken er blevet analyseret vha. XRF ("x-ray fluorescence spectroscopy"). Herved bestemmes restkoncentration og dermed effektiviteten af genvindingen. I første omgang lykkedes det ikke at udfælde molybdæn i større mængder fra dunk 7, men det lykkedes at udfælde kobolt i form af ammonium-kobolt-sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ krystaller.



FIGUR 8. Udfældning af ammonium-kobolt-sulfat fra koncentreret spildevand (dunk 7 i TABEL 5). Indledende udfældning (venstre), bundfældning og klaring (midten) og tørrede ammonium-kobolt-sulfat krystaller (højre).

Udfældningen er foretaget ved at tilsætte følgende kemikalier i nedstående rækkefølge til affald fra dunk 7:

1. 60 ml/L HNO_3 (65%) + 30 ml/L $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{pH} < 0,5$
2. 52 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ og pH justeres til ca. 3 ved tilsætning af $(\text{NH}_4)\text{CO}_3 \rightarrow$ Der udfældes $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ som krystaller

Med ovenstående fremgangsmåde udfældes kobolt selektivt med et udbytte på over 90%. Molybdæn udfældes desværre ikke. Forløbet af udfældningen kan ses på FIGUR 8, fra den indledende udfældning over bundfældning til de færdige røde ammonium-kobolt-sulfat krystaller.

Kobolt udfældes fra opløsningen som følge af "fælles ion"-effekten af sulfat i opløsningen. Effekten er baseret på, at både den udfældede koboltforbindelse og det tilsatte kemikalie har én ion til fælles med hinanden. I det aktuelle tilfælde fører tilsætningen af en ekstra mængde af sulfat (fra $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), til en reduktion af ammonium-kobolt-sulfats opløselighed der derved bundfælder.

Andre forsøg med affald fra dunk 7, der var variationer af ovenstående fremgangsmåde - blandt andet med udeladelse af ekstra tilsat sulfat - har afsløret at når kobolt og molybdæn er blandet i samme fraktion, udfældes kobolt fortrinsvist frem for molybdæn, da udfældningskinetikken favoriserer dannelsen ammonium kobolt forbindelser.

Som alternativt er fældning af molybdæn med reaktion med fosfor blevet undersøgt.

Metoden er inspireret fra den analytiske kemi hvor fosforindholdet i en opløsning bestemmes ud fra en reaktion med molybdænbå i salpetersur opløsning. Reaktionen kan muligvis forbedres med tilsætning af ekstra nitrat [12]. Strategien for genvindingen er som følger:

Der tilsættes nitrat, fosfat og ammonium og dette medfører dannelse et tungtopløseligt stof nemlig $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Det er ved denne strategi lykkedes selektivt at udfælde molybdæn i større mængde.

Udfældningen er foretaget ved at tilsætte affald fra dunk 7 følgende kemikalier i nedstående rækkefølge:

1. $120 \text{ g/L } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 44 \text{ g/L NaNO}_3 + 10 \text{ g/L } (\text{NH}_4)\text{CO}_3 + 80 \text{ mL/L HNO}_3 \rightarrow \text{pH} < 0,5 \rightarrow$
udfældning som $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Med ovenstående fremgangsmåde udfældes molybdæn selektivt som ammoniumfosformolybdat, der kan fjernes med simpel filtrering, med et udbytte på omkring 50%.

Efter bortfiltrering af ammoniumfosformolybdat fra opløsningen kan kobolt derefter fældes som kobolthydroxid ved at hæve pH til over 9 med NaOH (eller lignende). Forløbet af udfældningen kan ses i FIGUR 9, fra den indledende udfældning over bundfældning af den færdige kobolthydroxid. Fordelen ved først at danne en molybdæn-forbindelse og filtrere den fra og dernæst en koboltforbindelse og filtrere den fra, er naturligvis at værdien af de relativt rene forbindelser er højere end for en blanding. Det vil dog afhænge af hvem aftageren er, og hvad metaller skal anvendes til, hvilken metoder der er mest attraktiv.



FIGUR 9. Udfældning af kobolthydroxid fra koncentreret spildevand (dunk 7 i TABEL 5). Indledende fældning fra filtratet efter bortfiltrering af ammoniumfosformolybdat (venstre) og bundfældning og klaring af kobolthydroxid (højre).

Det er ligeledes undersøgt hvorvidt det er muligt at udfælde molybdæn fra affald som ikke indeholder kobolt, da kobolt hæmmer den selektive fældning af molybdæn. Til disse forsøg er en anden affaldsfraction anvendt (dunk 3 i TABEL 5), da den indeholder 31,26 g/L Mo, 16,6 g/L Ni og kun 38 mg/L Co.

Udfældningen er foretaget ved at tilsætte følgende kemikalier i nedstående rækkefølge:

1. 10 g/L NaNO_3 + 10 g/L NH_4Cl + 80 ml/L HNO_3 (65%) $\rightarrow$ pH < 0,5 $\rightarrow$ bundfældning som $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Med ovenstående fremgangsmåde genvindes molybdæn selektivt som ammoniummolybdat med et udbytte på over 95%. Forløbet kan ses i FIGUR 10. Efter bortfiltrering af ammoniummolybdat fra opløsningen kan nikkel udfældes fra opløsningen som nikkeldhydroxid ved at hæve pH til over 9 med NaOH eller en anden base.

Opskalering af metoden

Metoderne til genvinding af molybdæn, nikkel og kobolt fra koncentreret spildevand som beskrevet ovenfor, er også forsøgt opskaleret til industrielle mængder. Som for laboratorieforsøgene har man valgt at fokusere på de fraktioner som har høje metalkoncentrationer. Disse fraktioner har typisk også lave pH-værdier.

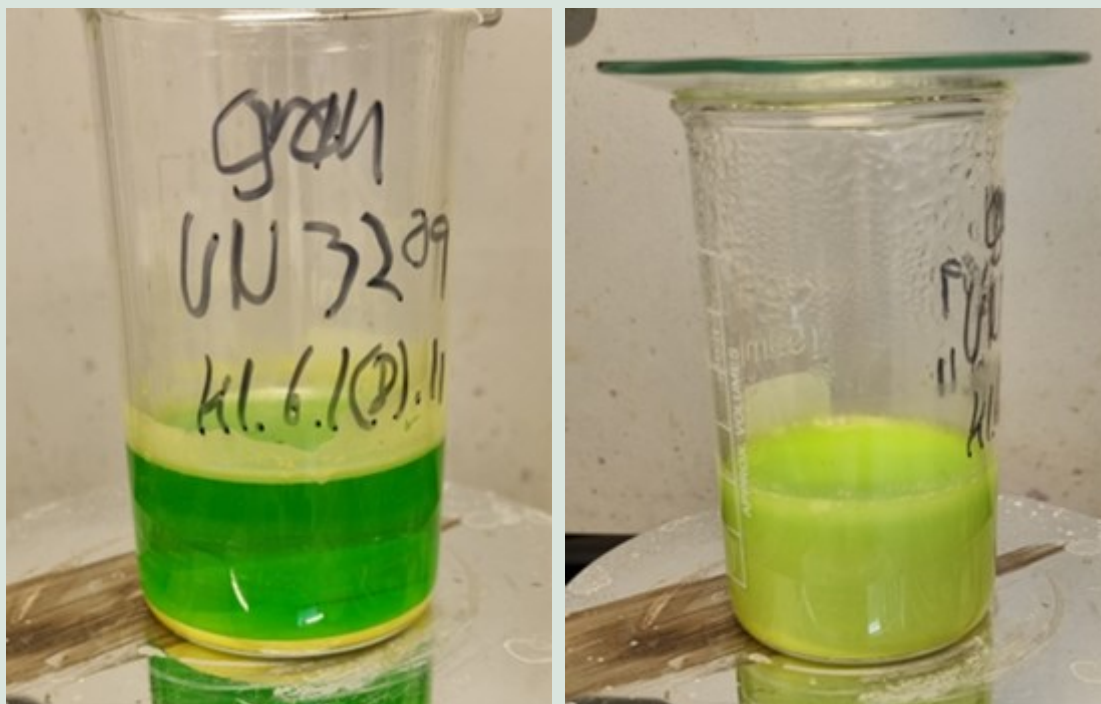
Fortum Waste Solutions modtager affald bestående af surt skyllevand med molybdænoxid, nikkel, EDTA og citronsyre. Som det fremgår af TABEL 5, er der dog en stor variation i indholdet af både metaller og andre stoffer.

På grund af kompleksdannere som EDTA og citronsyre kan denne affaldstype ikke behandles på det uorganiske anlæg som findes hos Fortum, da nikkeldkoncentrationen i filtratet vil være for høj. Skyllevandet blev derfor blot neutraliseret og sendt til forbrænding. Da indholdet af molybdæn i affaldet kan være meget højt, blev det besluttet at undersøge mulighederne for genanvendelse.

Der er en stor variation i Mo-indholdet, måling i 20 palletanke viste et indhold mellem 100 og 128.500 mg Mo/kg. Gennemsnittet var 21.500 mg Mo/kg.

For at kunne lave en fornuftig filterkage med et højt Mo-indhold kræver det at indholdet i palletankene er over 1 % (10.000 mg Mo/kg). Til at hjælpe med sorteringen er der derfor på projektet indkøbt en XRF-scanner som i løbet af ca. 5. sekunder kan bestemme Mo indholdet i en palletank.

Affaldet kan, som nævnt, ikke behandles på traditionel vis på uorganisk anlæg, men ved at sende filtratet til forbrænding (i stedet for udledning til kommunalt renseanlæg) kan affaldet alligevel behandles på anlægget. Filterkagerne fra anlægget har et meget højt Mo indhold (ca. 17 % pr. kg tørstof), og indeholder samtidig varierende mængder af nikkel og/eller kobolt. Metallerne i filterkagen kan genanvendes til nye metalprodukter, og det er lykkedes at finde købere til disse filterkager.



FIGUR 10. Udfældning af ammoniummolybdat fra koncentreret spildevand (dunk 3 i TABEL 5). Indledende reaktion og udfældning af ammoniummolybdæn (venstre) og bundfældning og klaring (højre).

Pr. 27. juni 2023 er der produceret og sendt 133 tons Mo-holdige filterkager til genanvendelse. De har samlet set har indeholdt ca. 11 tons molybdæn regnet som rent metal. Fortum får en kompensation for Mo-indholdet svarende til 30 % af Mo værdien på LME (London Metal Exchange), hvorefter der fratrækkes behandlingsomkostninger. Godtgørelsen har bevirket at Fortum har kunnet yde en kompensation til affaldskunden, så behandlingsprisen er blevet reduceret. Godt for både økonomi og miljø. Denne praksis forventes at forsætte fremover.



FIGUR 11. Molybdænholdige filterkager direkte fra filterpressen.

5. Afgiftning og inddampning af spildevand

I visse tilfælde, er det fornuftigt at reducere mængden af spildevand ved inddampning.

5.1 Anlæg til spildevandsbehandling hos Elplatek

Dette er en kort beskrivelse af det anlæg til destruktion af cyanid og inddampning af spildevand som Elplatek har opbygget. Den del af anlægget der foretager oxidering af cyanid, er en del af indeværende projekt, hvorimod inddampningsanlægget ikke er opført med projektmidler - men giver alligevel et interessant indblik i de muligheder der er for behandling af spildevand.

Som bekendt er det ikke tilladt at fortynde spildevand der indeholder farlige stoffer for at bringe koncentrationen af disse under grænseværdierne. Det er derimod tilladt, og miljømæssigt også fornuftigt, at opkoncentrere spildevand for dermed at sende en mindre mængde til destruktion. Fordelene er blandt andet:

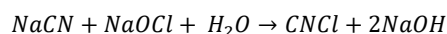
- Prisen for at sende spildevand til destruktion afhænger af volumen/vægt.
- Det er dyrt, og dårligt for miljøet, at transportere store mængde spildevand tværs gennem Danmark til f.eks. Fortum Waste Solutions i Nyborg.
- Selvom det kræver en del energi af fordampe vand fra spildevand, er det endnu mere energikrævende at destruere spildevand i de rotationsovne der anvendes til bortskafning af kemikalier – desuden er det muligt at kondensere det vand der fordampes og f.eks. genanvende det som skyllevand og dermed mindske vandforbruget i virksomheden.
- Der er ingen udledning af rensed spildevand fra virksomheden, idet alt spildevand behandles, inddampes og sendes til destruktion. Risikoen for at forurene omgivelserne ved hændeligt uheld eller ved nedbrud af pumper, filtre, ion-byttere eller lignende er dermed kraftigt reduceret.

For at sikre anlægget, og yderligere reducere udgiften til destruktion, har Elplatek valgt at investere i et automatisk anlæg til kemisk oxidation af cyanidholdigt spildevand. Dette anlæg behandler skyllevandet fra de få cyanidholdige bade i virksomheden, og nedbryder cyanid til harmløse stoffer som nitrogen-gas og kuldioxid ved hjælp af kemikaliet natriumhypoklorit (NaOCl).



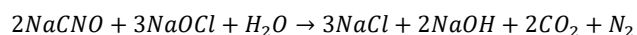
FIGUR 12. Foto af anlægget til oxidering af cyanid i skylle- og spildevand.

Processen forløber i flere trin efter følgende formler:



I det første trin omdannes natriumcyanid (NaCN) til cyanklorid (CNCl) og natriumhydroxid. Cyanklorid er imidlertid ikke stabilt og med overskud af natriumhydroxid sikres en yderligere omdannelse til natriumcyanat. Natriumcyanat er langt mindre farligt end natriumcyanid, men for en sikkerheds skyld foretages endnu en oxidering i et separat kar.

Andet trin forløber ved en mindre basisk pH og oxiderer natriumcyanat (NaCNO) til saltvand og gasserne kuldioxid og nitrogen. Oxidationsmidlet er igen natriumhypoklorit, i praksis justeres blot på pH og koncentration til de to trin.



Idéen med at foretage behandlingen i to separate kar, er det det giver mulighed for at følge og styre processerne undervejs. Der måles løbende på opløsningens "oxidationskraft" (med en ORP-sensor) og på pH-værdien (med en pH elektrode). I første trin bør pH være mellem 12 og 13 og ORP-sensoren ligge på mindst 100 mV. I andet trin er pH lidt lavere (mellem 8.5 og 9.0) og ORP-sensoren skal stadig vise positive værdier.



FIGUR 13. Kontinuerlig måling af ORP (i mV) og pH i det første trin af oxidationsprocessen. Målingerne sendes videre og bruges til automatisk styring af anlægget.

Det anlæg der er kørt ind hos Elplatek i Esbjerg, kan behandle cyanidholdigt skyllevand (dvs. skyllevand der opstår ved skylning af emner der f.eks. er blevet belagt med kobber eller Miraloy, der er en legering af kobber, zink og tin), og lede det til et neutraliseringskar. Dette kar er på 12.000 liter og modtager også skyllevand fra andre processer som ikke indeholder cyanid.

De to sammenbyggede proceskar til oxidation af cyanid har en kapacitet på ca. 800 liter pr. time. Processen kører automatisk, idet en pumpe doserer den rigtige mængde natriumhypoklorit til de to delprocesser og samtidig monitorerer både pH- og ORP-sensoren.

I neutraliseringskaret justeres pH til omkring 7 med fortyndet saltsyre eller fortyndet natriumhydroxid. Dette foregår også automatisk med doseringspumper og en pH-sensor.

Endelig ledes det neutraliserede spildevand til vakuuminddamperen. Dette foregår også med en pumpe og kapaciteten er omkring 100 liter pr. time. Det tager således 120 timer at tømme neutraliseringstanken hvis den er helt fuld. Vakuuminddamperen opvarmer vandet, der hurtigt koger pga. det lave tryk i beholderen, og vanddampen ledes ud af beholderen. Inddamperen er på 32 kW og kræver en del luftkøling for at komme af med varmen. Der er planer om at anvende den varme luft til rumopvarmning i virksomhedens produktionslokaler, men dette er endnu ikke implementeret.

Inddamperen fordamper ca. 90% af det vand der kommer ind i beholderen. Det betyder at anlægget generer 10 liter koncentrat og 90 liter rent vand (kondenseret vanddamp) for hver 100 liter der kommer ind.

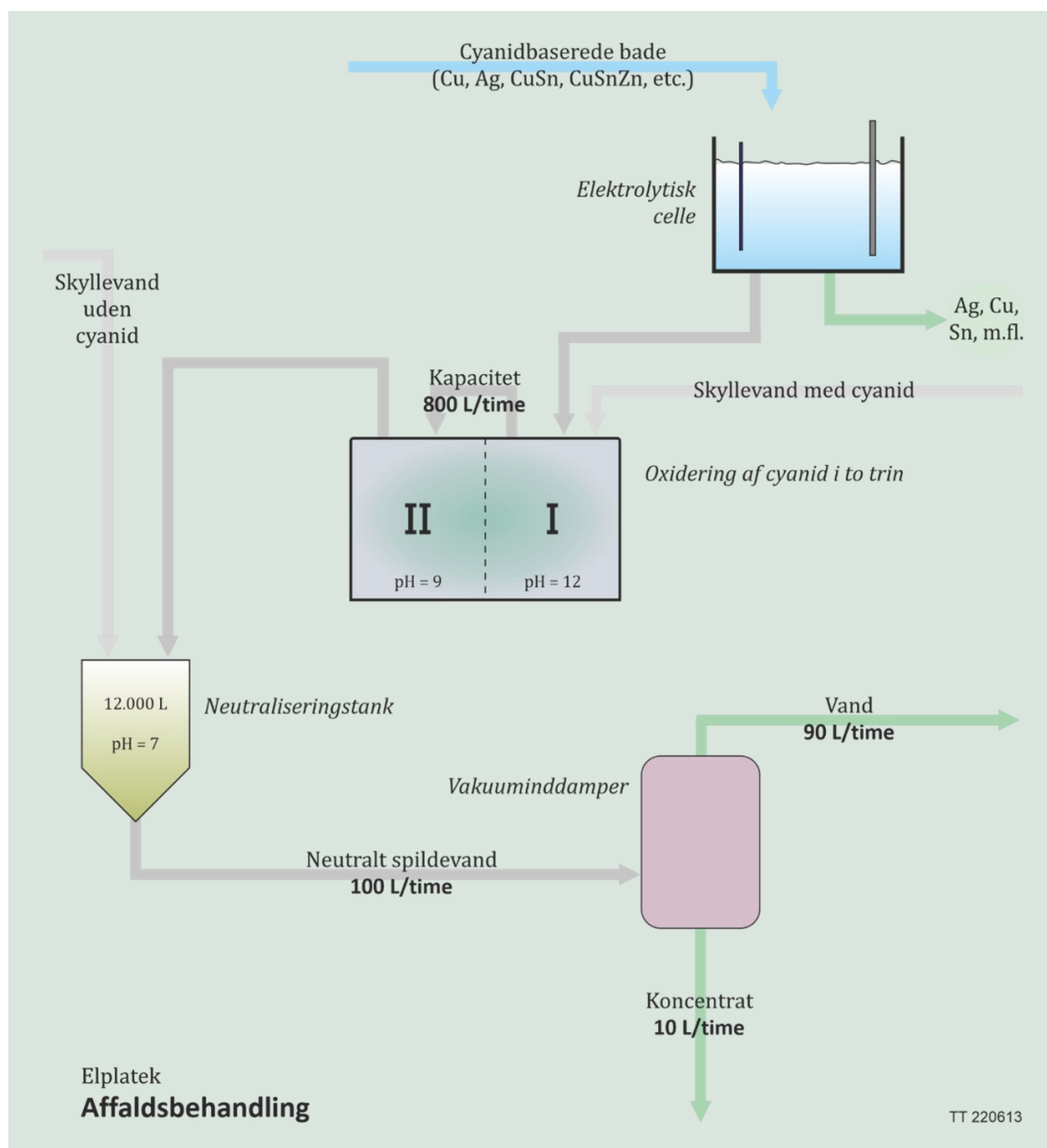
Koncentratet sendes til destruktion hos Fortum Waste Solutions og den kondenserede vanddamp anvendes som første skyl f.eks. efter affedtning eller lignende processer. Dette er med til at reducere forbruget af rent ledningsvand.



FIGUR 14. Oversigtsbillede der viser inddampnings-anlægget. Blæserne sørger for køling. Kammeret, der er hjertet i vakuuminddamperen, ses bagved de to blæsere i venstre side af fotoet.

Alle galvaniske bade vil på et tidspunkt holde op med at fungere fornuftigt. Det kan skyldes uheld, forurening af uønskede stoffer, ophobning af visse forbindelser eller mange andre årsager. Da de kasserede bade stadig kan indeholde høje koncentrationer af metaller, vil det ofte kunne betale sig at udfælde metallerne fra f.eks. cyanidbaserede bade (se afsnit 4.2). Efter metallerne er udfældet, vil den resterende del af badet stadig indeholde en del kemikalier af forskellige art – herunder, ikke mindst, giftigt cyanid. Det vil derfor være attraktivt at sende denne rest af badet ind i anlægget til oxidation af cyanid, og derefter videre til neutralisering og inddampning. Diagrammet i FIGUR 1 viser et eksempel på en sådan fremgangsmåde. Fordelelen er naturligvis at metallerne udfældes som rene metaller og kan sælges som skrot, samt at den resterende del af badet afgiftes og inddampes til en tiendedel. Dermed sendes et væsentlig mindre volumen til destruktion og det samlede energiforbrug er signifikant lavere.

Anlægget til afgiftning og inddampning af spildevand, der blev installeret hos Elplatek i Espergærde, har vist sig at være en stor succes. Derfor har virksomheden også installeret (uden for dette projekt) et tilsvarende anlæg i afdelingen i Horsens.



FIGUR 15. Oversigtsdiagram der viser anlægget til oxidation af cyanidholdigt spildevand samt anlægget til neutralisering og inddampning af skylle- og spildevand. I diagrammet er også tilføjet (øverste højre hjørne) muligheden for at udfælde metaller fra koncentrerede cyanidbaserede bade – for derefter at lede resten af badvæsken til affaldsbehandling.

6. Konklusion og anbefalinger

Selvom ikke alle aktiviteter endte med det forventede resultat, er vi nu langt klogere på denne type affald end tidligere.

6.1 Konklusion

Som en planlagt del af projektet, er der gennemført en anonym spørgeskemaundersøgelse, med det formål at finde ud af hvor meget metalholdigt spildevand der bortskaffes hvert år. Skemaet blev sendt elektronisk til 42 små og store virksomheder der arbejder med galvanoteknik (overfladebehandling), og resulterede i 22 besvarelser. De badtyper og mængder som fremgik af besvarelserne, blev derefter sammenlignet med data fra Fortum Waste Solutions for samme periode (år 2020). Der var en god sammenhæng mellem tallene, dvs. at større mængder affald fra spørgeskemaerne kunne genfindes i Fortums database. Ved at sammenligne de to kilder (se afsnit 3), når man frem til at der i år 2020 blev kasseret omkring 2.500.000 liter galvaniske bade og koncentreret spildevand.

Listerne over hvilke bade der kasseres, og hvor mange liter, blev derefter anvendt til at identificere de mest almindelige typer. I alt 6 grupper blev identificeret, og for alle dem blev det forsøgt at udvikle metoder til genvinding af metallerne.

Teknisk er det muligt at genvinde metaller fra alle 6 grupper, men praktisk og økonomisk giver det kun mening at genvinde nikkel (fra enten Watts-bade eller sulfamatbade), kobber (fra cyanidholdige bade, herunder også metaller som zink, tin, sølv og guld) samt metallerne molybdæn, nikkel og kobolt fra koncentreret spildevand.

Metoder til genvinding af metaller fra disse 3 grupper er beskrevet i afsnit 4.

I afsnit 5 er beskrevet en metode til afgiftning og inddampning af spildevand. Metoden er implementeret hos virksomheden Elplatek i Espergærde, og indbefatter et anlæg til oxidation (fuldstændig nedbrydning) af cyanid samt et anlæg til neutralisering og vakuuminddampning af afgiftet spildevand. Anlægget reducerer den mængde spildevand der skal bortskaffes til ca. 10% ved at gøre spildevandet mere koncentreret. Det vand der fordamper opsamles og kan f.eks. bruges til skyllevand. Denne metode til spildevandsbehandling, sænker risikoen for utilsigtede udledninger af metaller til vandmiljøet – da alt opsamles og det koncentrerede spildevand sendes til destruktion.

Endelig er det lykkedes Fortum Waste Solutions at finde en metode til hurtigt at måle indholdet af metaller i de palletanke der modtages fra kunderne, og på den måde identificere hvilke der indeholder metal nok til at det kan betale sig at udvinde det. Dette er demonstreret for en bestemt type koncentreret spildevand der hvert år modtages i ret store mængder. Metallerne molybdæn, nikkel og kobolt er fældet kemisk (ved at hæve pH) og filteret fra som hydroxider. Filterkagerne er solgt til en udenlandsk køber, og dermed er metaller blevet genbrugt.

Metoderne til at genvinde metallerne fungerer, men processerne der udfælder metallerne med strøm, deponerer relativt langsomt. De kemiske metoder (specielt fældning af metalhydroxider efterfulgt af filtrering) er væsentligt hurtigere – men her opnås kun en filterkage og ikke et rent metal.

For nogle typer bade (bejdsebade og passiveringsbade) er metalkoncentrationerne ret lave, og det er derfor ikke rentabelt at forsøge genvinding af metallerne. I visse tilfælde kunne det dog være fornuftigt ud fra et miljøsynspunkt. For zinkbade (både sure og alkaliske) er

problemet yderligere at metalværdien er lav, ligesom for metaller som jern og krom, hvad der selvfølgelig gør det sværere at holde en fornuftig økonomi ved genvinding af metallerne.

6.2 Videre arbejde og anbefalinger

Projektet har, i store træk, opnået de tekniske resultater og gennemført de analyser som var hensigten.

Desværre har det været svært at finde en brancheforening eller lignende, der kunne bruges til at formidle resultater og tanker fra projektet til de Danske virksomheder der arbejder med galvaniske bade – eller som på anden måde kunne have interesse for projektet.

En væsentlig begrænsning i at bringe projektets resultater i anvendelse, er at opnå passende store mængder af de forskellige metalholdige affaldsfraktioner. Fortum Waste Solutions kan opnå store mængder pga. at de er den foretrukne modtager af denne type affald, men den anonyme spørgeskemaundersøgelse har også vist at næsten halvdelen af de bade der blev kasseret, i år 2020 blev håndteret på anden måde.

Hvis det var muligt at samle informationer om større galvaniske bade der skal kasseres – inden dette skete – ville det være lettere at sikre genvinding af metallerne. Det er dog svært at se hvordan et sådant system skulle fungere, uden at ændre væsentligt på den måde farligt affald håndteres i dag.

I forhold til at eksportere metalholdigt affald til andre lande i Europa, hvor der findes anlæg til genvinding af metaller, vil man helt sikkert kunne gøre mere. Selvom økonomien ikke er så attraktiv (regneeksemplet i afsnit 3 viser et underskud), vil eksport og genvinding – både mht. miljø, forsyningssikkerhed og beholdning af kritiske metaller – være en bedre løsning end destruktion. Igen vil et godt overblik over affald og mængder, samling af små partier til større samt fælles håndtering af eksporttilladelser mv., være tiltag der vil fremme denne udvikling. Det er dog uklart hvem der skal facilitere disse aktiviteter, da de pga. økonomien næppe vil ske af sig selv.

7. Referencer

- [1] F. Dahl og K. Løkkegård, "Central oparbejdning af galvanisk affald", Miljøstyrelsen, miljøprojekt nr. 55 (2000)
- [2] P. Pamachandran, "The electrochemical recovery of nickel from plating residues", The journal of the minerals, metals & materials society 43, 34-36 (1991)
- [3] A.J.B. Dutra, "Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte", Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 648-655
- [4] B. Panda, "Electrowinning of copper from sulfate electrolyte in presence of sulfurous acid", Hydrometallurgy 59 (2001) 55-67
- [5] L. Jing, "Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system", Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20 (2010) 97-101
- [6] T.G. Robinson, "Copper electrowinning: 2013 world tank house operating data", Copper-Cobre 2013, Santiago, Chile, Vol.1, 3-14
- [7] S. Abe "Nickel electrowinning process", United States Patent 4078979, mar. 14. 1978
- [8] E. Hedin and J. Rohde-Nielsen, "Metal recovery by electrowinning – A product concept", examination thesis, KTH Royal Institute of Technology, 2019
- [9] L. Thu, "Recovery of nickel by electrolytic method from electroplating wastewater", IC3ME 2015, Guangzhou, China, June 27-28, 2015
- [10] A.M. Alfantazi, "A study of copper electrowinning parameters using a statistically designed methodology", Journal of applied Electrochemistry, 33, 217-225 (2003)
- [11] Yuanyuan Cai et al., "Separation of tungsten and molybdenum using selective precipitation with manganese sulfate assisted by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)", Hydrometallurgy, vol. 198 (2020)
- [12] A.E. Newton, "The precipitation of ammonium molybdates by nitric acid", Master Thesis (1937)
- [13] Jong-Jin Pak et al., "Recovery of Molybdenum from Spent Acid by Ammonia Gas Neutralization", Materials Transactions, Vol. 49, No. 1 (2008) pp. 202-207
- [14] Isabel S.S. Pinto et al., "Separation and recovery of nickel, as a salt, from an EDTA leachate of spent hydrodesulphurization catalyst using precipitation methods", Journal of Chemical Engineering Science, Vol. 122 (2015) pp. 130-137
- [15] Zenon R. Llanos et al., "Integrated process for the recovery of metals and fused alumina from spent catalysts", US Patent 5,702,500, (1997)

Bilag 1. Liste over grupper af bade, typer og varianter

Metal	Type	Varianter og andre navne	Kompleksdanner	pH område	Typisk metal konc. (g/L)	Andre stoffer
Nikkel	Klorid	Woods nikkel	Klorid	< 1	60	
	Watts	Glansnikkel, halvglansnikkel	Sulfat	3,5 til 5,0	65	Borsyre, organiske additiver, klorid
	Sulfamat	High-speed	Sulfamat	4,0 til 5,0	110	Borsyre
		Almindelig	Sulfamat	4,0 til 5,0	55	Borsyre
	Kemisk nikkel	Fosfor, surt	Organisk syre	4 til 6	6	Natriumhypofosfit
		Fosfor, alkalisk	Organisk syre	8 til 10	6	Natriumhypofosfit, ammoniumklorid
		Bor, neutralt	Organisk syre	6 til 10	6	Dimethylaminboran
		Bor, alkalisk	EDTA eller organisk syre	12 til 14	6	Natriumborhydrid
Kobolt	Sulfat	Glanskobolt, halvglanskobolt	Sulfat	3,5 til 5,0	65	Borsyre, organiske additiver, klorid
	Sulfamat	Almindelig	Sulfamat	4,0 til 5,0	85	Borsyre
Kobber	Cyanid	Strike	Cyanid	10 til 12	15	Kan indeholde Rochelles salt
		Almindelig	Cyanid	> 12	75	
	Pyrofosfat		Pyrofosfat	8,5 til 9,5	20	Ammoniak
	Sulfat	Glanskobber	Sulfat	< 1	60	Organiske additiver
	Kemisk kobber	EDTA	EDTA	12 til 13	3	Formaldehyd
		Uden EDTA	Rochelle salt eller anden organisk syre	12 til 13	3	Formaldehyd
Tin	Sulfat	Glanstin	Sulfat	< 1	20	Organiske additiver
	Sulfonsyre		Phenol sulfonsyre	< 1	30	Organiske additiver
	MSA	Satin-tin	Methan sulfonsyre (MSA)	2 til 9	50	Organiske additiver
Zink	Cyanid	Almindelig, glanszink	Cyanid	> 12	30	Organiske additiver
	Alkalisk	Zinkat, alkalisk uden cyanid	Hydroxid	> 12	15	Organiske additiver
	Sur	Klorid, glanszink	Klorid	2,0 til 3,5	25	Ammonium eller borsyre, additiver
		Kloridfri sur zink	Sulfat, sulfamat eller acetat	4,0 til 5,0	25	Organiske additiver
Guld	Cyanid	Finguld	Cyanid	4,5 til 7,5	12	Organiske additiver, citrat eller fosfat buffer
		Alkalisk	Cyanid	11 til 12	8	
		Hårdguld med nikkel eller kobolt	Cyanid	4,5 til 6,0	10	Nikkel eller kobolt, organiske additiver
	Kemisk guld	Autokatalytisk	Cyanid	> 12	2	Dimethylaminboran, organiske additiver
		Ionbytning	Cyanid	> 12	1	Nikkel eller kobber
Krom	Sulfat	Hårdkrom		< 1	140	Kan indeholde flourider
Sølv	Cyanid	Almindelig, glanssølv	Cyanid	> 12	40	
		High-speed	Cyanid	> 12	80	
		Strike	Cyanid	> 12	3	
Bejdsebade	Stål		Klorid	< 1	?	
	Rustfrit stål	Svovlsyre	Svovlsyre	< 1	?	Kan indeholde klorid
		Salpetersyre	Salpetersyre	< 1	?	Kan indeholde flourider
	Aluminium		Hydroxid	> 12	?	Kan indeholde flourider
Passiveringsbade	Kromatering	Trivalent krom	Kromfosfat	3 til 5	?	Kan indeholde flourider
	Fosfatering	Fosfat, zink- eller manganfosfat	Fosfat	2 til 5	< 1	
Elektropolering	Rustfrit stål		Svovlsyre og fosforsyre	< 1	?	Kan indeholde kromsyre
Legeringsbade og andet						

FIGUR 16. Liste over grupper af bade, typer og varianter.

Resume

Denne slutrapport forklarer om det arbejde der er lavet i forbindelse med MUDP-projektet "Genvinding af metaller fra kasserede galvaniske bade og koncentreret spildevand". Rapporten indeholder en kortlægning af denne type affald, en række forsøg med genvinding af metaller samt anbefalinger til afgiftning og inddampning af spildevand – hvor det er den bedste løsning. Endelige beskrives også den økonomiske virkelighed for denne type affald og de muligheder og begrænsninger dette giver.



Miljøstyrelsen
Lerchesgade 35
5000 Odense C

www.mst.dk