



HÖGSKOLAN I BORÅS

Metallutvinning med fokus på zink från avfallsflygaska med hjälp av sura processvatten

Farah Alkaisee, s122331@student.hb.se

Samah Abed, s124854@student.hb.se

Metallutvinning med fokus på zink från avfallsflygaska med hjälp av sura processvatten

Metal mining focusing on zinc from waste fly ash by means of acidic process water

Anita.Pettersson@hb.se

Examensarbete, 15 hp

Ämneskategori: Teknik

Högskolan i Borås
Institutionen Ingenjörshögskolan
501 90 BORÅS
Telefon 033-435 4640

Examinator: Dr. Anita Pettersson

Handledare, namn: Karin Karlfeldt Fedje

Uppdragsgivare: Renova AB

Datum: 20160526

Nyckelord: Zink, flygaska, MP-AES, askrest, materialåtervinning.

Sammanfattning

Årligen produceras i Sverige stora mängder flygaska. Vid förbränning av avfall kan två typer av aska fås; bottenaska/slagg samt flygaska. Bottenaska anses som mindre miljöbelastande, och har olika användningsområden som t.ex vägbyggen inom deponier. Flygaska innehåller däremot höga halter av tungmetaller samt även ämnen som t.ex. dioxiner som är farliga för miljön. Denna aska läggs på deponi och klassas som farligt avfall, vilket kan göra det kostsamt.

Eftersom flygaska innehåller värdefulla metaller, som bland annat zink, utvecklas olika metoder, som t.ex. sur lakning, för att återvinna den. Denna metod är väldigt lovande för att lösa och återvinna zink ur flygaska, och dessutom kräver den inte användning av mycket kemikalier, vilket gör den till en lönsam metod.

Varje år produceras ca 200 000 ton flygaska från olika avfallsförbränningsanläggningar i Sverige och en stor del av denna aska skickas sedan till Norge för deponering. Men vissa företag som t.ex. Renova använder Bambergmetoden och deponerar den på egen deponi.

Bambergmetoden innebär att slam från våt rökgasrening blandas ihop med flygaska,. Där slammet innehåller en organisk sulfid vilket på ett kemiskt väg lägger fast metaller även i flygaskan. Metoden gör att lösligheten för metaller i rökgasreningsresten blir mindre än i icke stabiliserad rökgasreningsrester, och även utlakningen av klorid är lägre på grund av mindre mängd klorider i rökgasreningsresten¹.

Syftet med projektet är att behandla flygaskan med hjälp av surt processvatten för att utvinna olika metaller, som zink, så att det sedan kan deponeras på ett enklare och billigare sätt, samt även att utveckla en metod för att utvinna mer zink med minsta möjliga andel surt processvatten (5 % HCl).

Olika metaller med fokus på zink studerades i labbskala på Högskolan i Borås. Flygaskan och det sura processvattnet som har använts i denna studie är från Renova ABs anläggning.

Resultatet visar att vid behandling av flygaskan med surt processvatten var den maximala mängden zink som utvanns 88% under de olika försöken som gjordes i labbet. Det finns olika faktorer bakom resultatet, såsom halten av surt processvatten, pH, blandningstiden och askans elementsammansättning, vilka kan påverka halten utvunnen zink.

Under denna studie togs det hänsyn till miljön och tillgång till processvatten, därför optimerades metoden mot att använda den minsta andelen av surt processvatten vid lakningsförsöken för att utvinna den maximala mängden av zink med lägsta kostnad, vilket uppfyller målsättningen för detta projekt.

Nyckelord: Zink, flygaska, MP-AES, askrest, materialåtervinning.

¹ Miljötekniska aspekter för behandling av flygaska från avfallsförbränning i Sverige, <http://epubl.ltu.se/1404-5494/2001/56/> (2016-04-24) (18:37)

Abstract

Sweden produces large amount of fly ash from waste combustion annually. Combustion the waste generates two types of ashes, bottom ash/slag, and fly ash. Bottom ash is considered to be more environmentally friendly and has a wide area of application such as road constructions on landfills. While the fly ash has high level of heavy metals and for instance dioxines which are harmful for the environment. This type of ash are deposited in a landfill and gets classified as a hazardous waste which is expensive given that the deposit fee is high.

The fact that fly ash contains valuable metals as zinc, methods of recovering it are being developed such as acid leaching. This is a promising method as the leachate used are acid process water making the usage of the chemicals substantially lower which makes it financially viable.

Waste incinerators in Sweden produce approximately 200 000 tons of fly ash annually and the majority of it is transferred to Norway to get treated and put on a landfill. Some waste management companies, e.g. Renova, are using another method called “the Bamberg method” where fly ash is mixed with sludge to form a cake and put in the company’s own landfill.

The projects goal is to leach the fly ash by using acidic process water to obtain the metallic substance particularly zinc making it easier and cheaper to landfill the ash and also to optimize this method to get the most zinc out of the ash using minimum amount of the acidic process water (5% HCl).

The laboratory work took place in the University of Borås. Fly ash and the acid process water which were used under the laboratory work was obtained from RenovaAB.

The results shows that leaching the fly ash with acidic process water gave different release of zinc but was 88% at most. The variation in the results depends on a few factors such as amount of acidic process water, pH, time, blending time and the ashes content.

This project took environment and access to acidic water in consideration, which optimized the method of using less amount of acid process water to get the most zinc as possible.

The results shows that leaching fly ash with acid process water is cost efficient and easy way to recover zinc, which satisfy the goals of the project.

Innehåll

| | |
|--|-----------|
| Inledning | 1 |
| Syfte och mål..... | 4 |
| Bakgrund | 4 |
| Problembeskrivning | 5 |
| Avgränsningar | 5 |
| Material och Metod | 6 |
| Lakning..... | 6 |
| Laknings process | 6 |
| Natriumsulfid med surt processvatten försök: | 8 |
| Inductively coupled Plasma- Atomic emissionspectrometer, ICP-AES | 8 |
| Fotometer | 10 |
| Resultat redovisning..... | 12 |
| Lakningsförsök..... | 12 |
| Optimerad lakning..... | 12 |
| Lakningsförsök med optimerade lakning | 13 |
| MP-AES Försök | 14 |
| Analys med Fotometern | 15 |
| HCl + Na ₂ SO ₄ försök:..... | 16 |
| Analysen av andra metaller vid ICP:..... | 17 |
| Resultat analys..... | 18 |
| Diskussion | 21 |
| Slutsats..... | 22 |

Inledning

Projektet ”Metallutvinning med fokus på zink från avfallsflygaska med hjälp av sura processvatten” är en del av ett masterprojekt som körs parallellt på Renova. Detta projekt kommer med olika försök på en pilotanläggning att behandla flygaska för zinkåtervinning och minska dess farliga påverkningar på miljön.

Askan är den fasta restprodukten (oorganiska ämnen) efter förbränning av organiska ämnen. Sammansättningen av askan består oftast av fosfater, karbonater, klorider och sulfater av kalcium, magnesium och natrium. Varje år producerar Sverige ca 1,5 miljoner ton askor. Askorna kan ersätta stora mängder naturmaterial vid byggen av vägar, ytor och stabilisering av hamnar och vissa askor lämpar sig för att blanda in i cement².

Avfallsaskan innehåller olika tungmetaller, dioxiner och andra miljögifter, som är farliga om de lakas ut i naturen. Dessutom finns det en del oförbränt organiskt material i askan, och särskilt flygaskan som har höga halter av metaller, bildar små flyktig askpartiklar under förbränningen och sprids lätt ut.

Eftersom flygaskan innehåller stora mängder av metaller och klorider är den alltså giftigare än bottenaskan, och klassas som farligt avfall och är kostsam att deponera³.

Olika metoder undersöks för att behandla askan och utvinna metaller som koppar och zink, t.ex. genom lakning. Analyser från Lunds Universitet visade att 90 % av metallerna i askan kan utvinnas så att askan inte längre är farligt för miljön. Efter omfattande askstudier, visade det sig att askorna innehåller en enormt komplex samling ämnen, och aska från många av landets värmeverk studerades för att bedöma vilka ämnen som var intressanta. Fokus blev på askor med metallkoncentration på mellan 20 000 och 1 000 mikrogram per kilo. Efter det används olika metoder i projektet för att utvinna metaller som koppar och zink genom urlakning. Resultatet visade att askan inte längre är ett riskavfall efter metallåtervinningsprocessen utan i de flesta fall kan användas som fyllnadsmaterial eller gödsel i skogsbruket istället⁴.

Forskare vid Luleå Tekniska Universitet har kommit fram till att de farliga metallerna i flygaskan kan stabiliseras med hjälp av koldioxid och bilda stabila karbonater⁵.

² Energi askor, Miljöriktig hantering av askor från energiproduktion, http://www.energiaskor.se/pdf-dokument/Broschyr-Miljoriktig_hantering_av_askor_fran_energiproduktion%20.pdf (2016-01-24) (19:27)

³ Waste refinery, Slutrapport, Metallutvinning med fokus på Zink från avfallflygaska med hjälp av sura processvatten, http://www.wasterefinery.se/sv/project/projects/WR58/Documents/WR58_Slutrapport.pdf (2015-12-16) (16:37)

⁴ <http://www.fokusforskning.lu.se/2014/09/09/fran-aska-till-vardefulla-metaller/> (2015-12-16) (16:37)

⁵ <http://www.recyclingnet.se/nyheter/co2-kan-binda-farliga-metaller/> (2015-12-16) (18:25)

Flygaska från kolförbränning används för att förbättra egenskaperna av betong sedan 1950-talet i USA och Storbritannien, och i Danmark sedan 1970-talet. Idag används ungefär 300 000 ton kol aska varje år för betongproduktionen⁶.

I Sverige produceras varje år ca 200 000 ton flygaska från avfallsförbränningsanläggningar som deponeras eller skickas till Norge och Tyskland, eftersom det är ett farligt avfall som bland annat innehåller lakbara klorider. Orsaken till att flygaskan sänds till Norge beror på att svensk lag inte medger deponi av flygaska och att det norska företaget Noah som ligger på Langöya, har en utbyggd verksamhet för att hantera och återvinna flygaskan på ett bra och säkert sätt där den används för pH-justering av avfallssyror från norsk industri. Noahs behandling- och slutdeponering på Langøya är godkänd av de norska miljömyndigheterna⁷.

Askans i Sverige innehåller zink av ett värde på cirka 80 miljoner kronor. Den innehåller även koppar och vanadin av ett värde på cirka 60 miljoner respektive 30 miljoner kronor. Om denna aska behandlas på rätt sätt, skulle det inte ersätta, men bidra till metaller och avfallet skulle inte längre vara farligt⁸.

Renova AB har en anläggning med fyra rosterpannor som ligger i Sävenäs. På Tagene deponin deponerar Renova sina rökgasreningssprodukter (flygaska och slam mixat till Bambergkaka). I år bygger och testar Renova tillsammans med Götaverken Miljö en ny pilotanläggning för att laka askor med surt processvatten för att frigöra zink som sen kan återvinnas.

På Ryaverket i Borås förbäns cirka 100 000 ton avfall per år, och bränslet behandlas innan förbränningen med hjälp av två kvarnar på bolagets avfallsanläggning. Förbränningen av avfall ger fyra olika typer av aska; en bottenaska och tre typer av flygaska⁹.

Kolaskorna har under lång tid använts i betongtillverkning i byggindustrin. I Storbritannien används askan vid framställning av betongblock, och i Nederländerna är askan en viktig del vid stora vägbyggen¹⁰.

Flurec är en lakningsprocess för filteraska som används i Schweiz för att tabort alla tungmetaller ifrån filteraskan vilken produceras under förbränningen av fasta avfall i waste-to-energy (WTE) anläggningar. Därefter recirkuleras den tungmetall- och saltfria aska tillbaka in i förbränningen och det mesta av den processade flygaskan kommer sedan ut med bottenaskan.

⁶ Teknologisk institut, FLYGASKA I BETONG – BETONGTEKNIK, http://www.emineral.dk/UserFiles/file/Svensk/903654_900995_FLYGASKA%20I%20BETONG%20BETONGTEKNIK.pdf (2015-12-16) (16:39)

⁷ <http://www.svenskfjarrvarme.se/Nyheter/Nyhetsarkiv/2015/Flygaska---vad-ar-det-och-hur-hanteras-det/> (2016-04-19) (14:54)

⁸ Waste refinery, <http://www.wasterefinery.se/sv/project/projects/WR58/Sidor/default.aspx> (2015-12-16) (16:39)

⁹ Waste refinery, Slutrapport, http://wasterefinery.se/SiteCollectionDocuments/Publikationer/Rapporter/Slutrapport_Vattentvatt_flygaska_avfallsforbranning.pdf (2015-12-16) (18:25)

¹⁰ Energi askor, Miljöriktig hantering av askor från energiproduktion, http://www.energiaskor.se/pdf-dokument/Broschyr-Miljoriktig_hantering_av_askor_fran_energiproduktion%20.pdf (2015-12-16) (18:27)

Processen som används här avlägsnar kadmium, bly och koppar och återvinner zink som en högren metall i höga koncentrationer genom filteraskan (Zn > 99.99 %). Medan de olika organiska ämnen som finns kvar i askresten kan återanvändas till förbrännings process¹¹.

¹¹ Stefan Schlumberger, New technologies and options for the treatment of flue gas cleaning residues to promote sustainable resource management, <http://www.bsh.ch/assets/Uploads/BSH-Zinkrueckgewinnung-und-Ascherueckfuehrung-FLUREC-Verfahren.pdf> (2016-01-26) (18:38)

Syfte och mål

Syftet med detta projekt är att laka ut zink från flygaska med hjälp av surt processvatten (5 % HCl-lösning). Genom att variera olika parametrar i olika försök utvinns olika mängder av zink, vilka studeras vidare för att hitta det mest intressanta av dem som uppfyller vårt mål på lägre kostnader, högre metallinnehåll och minsta miljöpåverkan.

I slutet jämförs resultaten med äldre projekt och studier för att visa om det önskade målet uppnåtts.

Bakgrund

för tjugo år sedan, började savfallshanteringen bli mer resurseffektivt och med mindre påverkan på miljön genom källsortering, återanvändning, materialåtervinning och biologisk behandling av avfallet. Även energiutvinning från avfall har ökat, medan endast en liten del läggs på deponi.¹²

I Sverige produceras 458 kg avfall per person och år jämfört med EU-ländernas medel som ligger på 471 kg per person. Under 2013 har Sverige materialåtervunnit 153 kg avfall per person jämfört med EU-länder som återvann 131 kg per person. Sverige utvinner mycket energi ur sitt avfall, cirka 228 kg avfall per person går till förbränning jämfört med 123 kg per person i EU-länder.¹³

Förbränningen av hushållsavfallet producerar fjärrvärme för att täcka värmebehovet för ca 820 000 hushåll och el för ungefär 250 000 villor årligen i Sverige.

Flygaskan innehåller mycket tungmetaller och även salter, vilken klassas som miljöfarligt avfall. Varje år skickas cirka 60 lastbilar med flygaska till Langöja i Norges skärgård, vilken består av ett kalkbrott och nu håller på att fyllas igen med avfall. De pH-neutraliserar svavelsyra från sin färgindustri med askan, och det blir en betong/gipsliknande produkt som inte släpper ut tungmetaller och dioxiner¹⁴.

Under 2010 importerades 1 340 000 ton avfall från Norge som användes för energiproduktion, medan 470 000 ton avfall exporterades till Norge där 20 % av detta var flygaska och rökgasrester som skulle tas om hand och deponeras där¹⁵.

¹² Hållbar Avfallshantering, Forskning för en mer hållbar avfallshantering, <http://www.hallbaravfallshantering.se/innehall/om/omhallbaravfallshantering.4.5e67d30a110922f8c9a8000736.html> (2015-12-16) (16:45)

¹³ Sveriges avfallsportal, Svenskarna återvinner mycket <http://www.sopor.nu/Rena-fakta/Sverige-jaemfoert-med-EU> (2015-12-16) (16:45)

¹⁴ <http://sverigesradio.se/sida/artikel.aspx?programid=97&artikel=4973811> (2016-04-19) (19:01)

¹⁵ Natur vårds verket, Från avfallshantering till resurshushållning, <http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer6400/978-91-620-6502-7.pdf> (2015-12-16) (16:47)

SCB hadde i oppgitt av Svenska Energiaskor för år 2012 att utföra en undersökning om askanvändning och askproduktion. Resultatet för detta visade att askproduktionen i förbränningsanläggningarna ökat till 1 459 000 ton torrsubstans, men för att kunna fortsätta oppgiften har Svenska Energiaskor gjort en uppskattning från insamlad statistik och hamnar på 1 700 900 ton askor per år inklusive askor från trä- och massaindustrin.

SCB och Svenska Energiaskor fortsätter med undersökningar av avfallstatistik. Ungefär 68 procent av askan användes som konstruksjonsmateriel på deponier under 2012, och det visar en ökning jämfört med 2010 och 2006.

Generallt är användningsområdet fortfarande som täckmateriel på deponier. Det är en viktig användningsområde för att skydda miljön från de giftiga ämnen som kan sprida ut. Men nya användningsområden krävs, på grund av att deponierna ska vara sluttäckta om cirka 15 år. Därför borde askan användas i större skala inom vägbyggnation, för tillverkning av betong där kan det stabilisera muddermassor och även få tillbaka askan till skogen¹⁶.

Problembeskrivning

I de svenska avfallsförbränningsanläggningarna användas stora mängder av både askor och rökgasreningsrester, som vanligten kan utgöra ett miljøproblem eller även ett økonomisk problem. Under förbränningen av avfall, kommer askan att ha høga halter av metaller.

Det är svært att få tillstand for deponering av avfallsflygaska i Sverige och det finns få behandlingsmetoder. Därför skickas større delen av avfallsflygaskan till Norge for å pH-justera avfallssyrer og annet avfall og sedan deponeras som betong, trots at de inneholder värdefulla metaller som t.ex zink. Under detta projekt behandlas flygaskor for å utvinna zink og minske dess farlige miljøpåverkan.

Avgränsningar

Under förbränningprocess av hushållavfall bildas två restprodukter, slagg og flygaska. Slaggen inneholder metaller med en liten andel av tungmetaller. Medan flygaskan inneholder høga koncentrationer av tungmetaller. I dette projekt behandlas endast flygaskan eftersom det saknas hållbare prosesser for å behandle dessa askor. Flygaska inneholder många ulike tungmetaller men fokus har lagts på å utvinna zink genom å laka askan med surt processvatten.

¹⁶ Ny statistik – Askor i Sverige 2012, <http://www.energiaskor.se/pdf-dokument/PRESSMEDDELANDE1%20statistik.pdf> (2016-04-22) (15:05)

Material och Metod

För att utvinna zink behöver askan lakas med en viss mängd av surt processvatten (5 % HCl-lösning), för att nå den önskade L/S kvoten, vilket är förhållandet mellan västkamängden L (liguid) och provmängden S (solid) som blandats. Det finns flera olika parametrar som är intressanta för att återvinna zinken. Dessa parametrar kommer att beskrivas nedan.

Lakning

Syftet med lakningen är att frigöra några metaller med fokus på zink genom att lösa upp en del av askan, eftersom det kräver mer tid och även några metaller skulle lackas ut samtidigt som mängden av askan kan minskas genom att lösa upp en hel del av askan. Hur mycket av den fasta askmatriken som löses sig beroende på hur stark syra som används, tid för lakningen och pH. Vid uppslutning, som är en annan metod, frigörs allt material som askan innehåller och hela provet är i lösning efter processen.

Laknings process

I detta projekt används flygaskan från en avfallsförbränningsanläggning i Göteborg, Renova, och även det sura processvatten som används i samliga utlakningsförsök erhöles från rökgasreningen i Renovas förbränningsanläggning.

I projektet studeras lakning av olika metaller som kadmium (Cd) och zink (Zn), genom att används surt processvatten (5 % HCl) som blandas med askan. Lakning med surt processvatten från rökgasrening ger ett bra resultat som överensstämmer med lakning med ren HCl för de metallerna som behandlas, som Cu och Zn.

Första steget i projektet var att använda syra för att laka ut metallerna, och få en vattenfas med metalljoner. I försöken används HCl istället för andra syror som t.ex. H₂SO₄, eftersom sulfatjoner kan vara svåra vid lakning av metaller såsom bly, då svårtlösligt blyulfat kan bildas¹⁷.

Baserat på de tidigare försöken, valdes lakningsparametrar såsom:

- Tid
- L/S
- pH

¹⁷ Avfall Sverige Utveckling, Återvinning av metaller från avfallsaska, <http://www.avfall Sverige.se/fileadmin/uploads/Rapporter/U2013-07.pdf> (2015-12-16)



Figur 1: Titrerutrustning för att hålla och avläsa pH under lakningen.

Vid de olika försöken används Titrerutrustning för att hålla och avläsa pH under lakningen, Figur 1, för att hålla pH. 10 g av askan blandades med olika mängder av survatten, för att få L/S på 2 – 7,5 ml/g, och med ett önskat pH på 3,5. Tiden under blandningen sattes till 3,5 – 20 min, beroende på HCl mängden som har använts.

Filtrering användes för att separera lakvätskan från den fasta askresten med ett vakuum filter med porstorleken 45 mikrometer. Askresten på filtret tvättades med 10 ml destillerat vatten, vilket ger ett L/S värde på 1, för att inte lämna kvar lösta ämnen på askpartiklarna.

Lakvätskan från filtreringen behandlades med salpetersyra (65 % -ig HNO_3), för att nå pH 1 och proven förvarades sedan i kylskåp innan vidare analys.

Natriumsulfid med surt processvatten försök:

Detta försök gjordes genom att blanda ihop surt processvatten (från rökgasreningen) och andra processvatten (svavelvatten) med askan. Resultaten studeras för att se om det gick att blandas de båda processvattnen för att undvika att få över svavelvatten från rökgasprocessen. Försöken med survatten + svavelvattenjämfördes sedan med genom att jämföra det med surtvatten försöken och halten zink jämfördes.

Vid de fem försöken användes 10 g aska som blandades med 30 ml av survatten, med olika mängder av natriumsulfid, för att få L/S på 3,5 - 5,0 ml/g och pH hamnade då på 5,8 - 6,3. I sista provet används 25 ml av survatten istället för 30 ml. Tiden för blandningsförsöket sattes till 15 min.

Efter varje försök filtrerades lakvätskan av. Därefter tvättades askresten med 10 ml destillerat vatten, som ger ett L/S värde på 1, för att inte lämna kvar lösta ämnen på askpartiklarna.

Vätskan som filtrerats av behandlades med saltpetersyra (HNO₃), för att nå pH 1 och förvarades i kylskåp före analys.

Inductively coupled Plasma- Atomic emissionspectrometer, ICP-AES

Det finns olika typer av ICP och det finns också olika typer av detektorer där de vanligaste är MS (mass spectrometer) och AES (atomemissionspectrometer). I detta projekt användes en MP-AES (Microvave plasma- atomemissionspectrometer). De vanligaste ICP-instrumenten använder argon (Ar) som plasma gas, men MP använder kvävgas (N₂).

ICP-AES med Ar-plasma:

Induktivt kopplad plasma atomemissionsspektroskopi (ICP – AES), även kallad induktivt kopplad plasma optisk emissionsspektrometri (ICP – OES), är ett analytiskt instrument som används för att analysera metaller. Det är en typ av emissionsspektroskopi som använder induktivt kopplade plasman för att excitera atomer och joner som ger elektromagnetisk strålning. Flamtemperaturen som används är mellan 6000 – 10 000 K. Intensiteten hos emissionen är indikativ för koncentrationen i provet.

(ICP – AES) består av två delar: ICP och en optiskspektrometer. ICP fackla består av 3 kvartsglasrör¹⁸. Utgången av spolen i radiofrekvens (RF) generatoren, omger en del av facklan.

¹⁸ Hieftje, Gary; et al. (1982). "[*Design and Construction of a Low-Flow, Low-Power Torch for Inductively Coupled Plasma Spectrometry*](#)". *Applied Spectroscopy* **36** (6): 627–631. [Bibcode:1982ApSpe...36..627R](#). [doi:10.1366/0003702824639105](#). Retrieved 5 April 2015

Argongas används för att skapa plasman. När facklan tänds, skapas ett elektromagnetiskt fält i spolen med hög effekt radiofrekvenssignalen som flyttar i spolen¹⁹.

Den argongas som strömmar genom brännaren, antänds med en Tesla-enhet. När plasman antänts är Tesla-enheten avstängd. Argongas joniseras i det elektromagnetiska fältet och fortsätter in mot det magnetiska fältet i RF-spolen. Plasman med en stabil och hög temperatur genereras som ett resultat av de oelastiska kollisioner som bildas mellan de laddade partiklarna och även de neutrala argonatomerna²⁰.

Vattendroppar eller prov tillförs, med hjälp av en pump, till en nebulisator där de finfördelas till dimma och sedan förtsätter de direkt till plasma flammen. Provet kolliderar med elektronerna och de laddade jonerna i plasman. De olika molekylerna bryts ner och förlorar sina elektroner²¹.

Dessa elektroner reagerar med radiofrekvens i spolen, sedan accelereras elektronerna i olika riktningar. De accelererade elektroner kolliderar med argonatomer. Processen fortsätts tills hastigheten för elektroner i kollisioner balanseras av hastigheten för elektroner med argonjoner.

MP-AES med N₂-plasma:

Mikrovågsplasma (MP) är en typ av ICP vilken använder kväve som plasmagas. Förutom kvävgasplasman fungerar den som en ICP och i dessa analyser användes en MP-AES (Mikrovågs Plasma – Atom Emission Spektroskopi). MP-AES är en intressant utveckling i analytisk kemi, eftersom kostnaderna kan minskas jämfört med induktivt kopplad argonplasma (ICP).

MP-AES är en teknik med flera potentiella fördelar, som lägre kostnader och att jämfört med AAS eller AES så används här inga brandfarlig gas²².

Innan analysen med MP-AES, måste provet spädas ut till en viss koncentration, beronde på vilken koncentrationen av instrumenten kan ta och även koncentrationen av standarderna som i detta fall var (0,5 – 5ppm).

MP-AES har olika specifika egenskaper:

- Låga kostnader, för att instrumenten körs utan någon dyr gas.

¹⁹ Hieftje, Gary; et al. (2006). "[Effect of the plasma operating frequency on the figures of merit of an inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer](#)". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **21** (2): 160–167. [doi:10.1039/B515719F](#). Retrieved 5 April 2015.

²⁰ Haung, Mao; Hieftje, Gary (1989). "Simultaneous measurement of spatially resolved electron temperatures, electron number densities and gas temperatures by laser light scattering from theCP". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **44** (8): 739–749. [Bibcode:1989AcSpe..44..739H](#). [doi:10.1016/0584-8547\(89\)80072-2](#)

²¹ Aceto M, Abollino O, Bruzzoniti MC, Mentasti E, Sarzanini C, Malandrino M (2002). "Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review". *Food additives and contaminants* **19** (2): 126–33. [doi:10.1080/02652030110071336](#). [PMID 11820494](#).

- Förbättrad laborationssäkerhet.
- Hög prestanda.
- Lätt att använda.
- Robusthet och tillförlitlighet.

I labbet gjordes olika lakningsförsök under olika lakningstid (3,5 – 20 min).

Efter spädningen och valet av metaller analyserades proven vid vissa våglängder och jämfördes med specifika standarder.

Fotometer

Som en kontroll till MP-AES analyserna användes även en spektrofotometer för analys av zink i laklösningarna.

Fotometern är ett instrument som används för att bestämma ljusintensitet och optiska egenskaper för lösningar och ytor. Detta instrument används för att mäta: ljusabsorption, ljusintensitet, ljusreflektion, fluorescens, fosforescens och luminiscens.

Vid användning av fotometern, bör man vara noggran och försiktig, reagensen som används är giftiga. Instrumentet har olika krav på koncentration av ett ämne i provet beroende på vilket ämne det är. För dessa försök är koncentrationen av zink som instrumentet kan mäta mellan 0,1 till 4 mg/L²³.

Fotometern använder en ljusstråle med monokromatiskt ljus som går genom en behållare med optiskt plana fönster och med en lösning i. Ljusintensiteten mäts genom att lösningen når en ljuskänslig detektor som sedan jämförs med ljusintensiteten i en liknande behållare som saknar det färgade ämnet. Enligt detta sätt kan man bestämma lösningskoncentrationen.

Det finns två typer av fotometrar; spektrofotometer och filterfotometer. Om man systematiskt kan variera våglängden, så man får ett spektrum från provet så kallas detta för en spektrofotometer. Koncentrationen av ett ämne bestäms genom att mäta ljuset som absorberas av provet. Mängden absorberat ljus är beroende på koncentrationen av det absorberande

²² CBRNE Tech index, Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MPAES), <http://www.cbrnetechindex.com/Chemical-Detection/Technology-CD/Elemental-Analysis-CD-T/Microwave-Plasma-Atomic-Emission-Spectroscopy-CD-EA> (2015-12-17)(16:52)

²³ Machery Nagel, Nanocolor 500 D, http://issuu.com/frisenette-labsupplies/docs/fl_500_d_en (2015-12-17) (16:54)

ämnet. Med hjälp av spektrofotometern kan man bestämma ljuset som går genom och hur mycket ljus som går förbi provet²⁴.

Eftersom fotometern används inom stora områden, blir det ett viktigt instrument inom båda analytisk kemi och biokemi²⁵.

Den andra typ av fotometer är filterfotometrar som använder optiska filter för att få det monokromatiska ljuset²⁶.

²⁴ Kursnavet, Spektroskopiska analysmetoder,
<http://www.kursnavet.se/kurser/ke1202/htm/m08/80020.htm> (2015-12-17) (16:54)

²⁵Christian Berner Ledande partner för tekniska lösningar, Spektrofotometrar/fotometrar,
<http://www.christianberner.se/produkter-a-o/s/spektrofotometrarfotometrar> (2015-12-17) (16:54)

²⁶ Pump portalen, Spektrofotometrar, <http://www.pumpportalen.se/spektrofotometrar/> (2015-12-17) (16:54)

Resultat redovisning

Lakningsförsök

All aska som används under hela projektet var flygaska, och resultaten skulle jämföras med alla andra studieresultat.

Optimerad lakning

Under projektet behandlades flygaskan med surt processvatten med avseende på vissa parametrar som L/S-kvot, tid och pH. I Sverige är surt processvatten tillgängligt på vissa avfallsförbränningsanläggningar och kommer från rökgasreningens HCl-skrubber och användes under alla försök i labbet.

På laborationen gjordes försök med en L/S-kvot mellan 2 och 7,5. Det bästa resultatet som fick var med en L/S kvot på 5 och ett pH på 4,175 under 10 minuter.

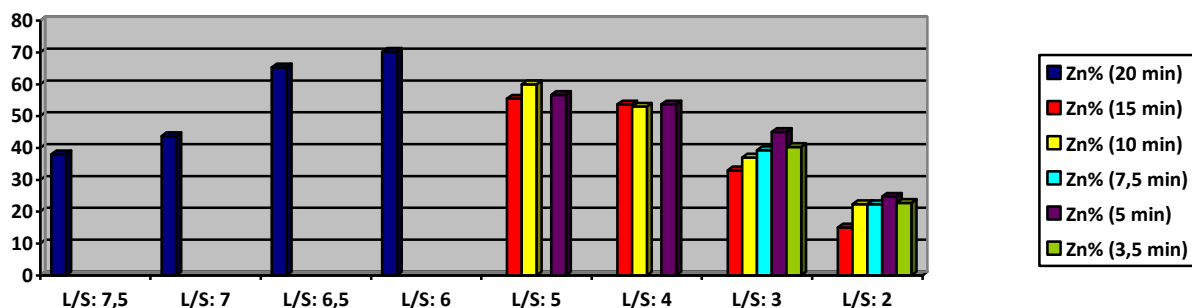
Eftersom högre L/S använder stora mängden av HCl, ger det extra kostnader, medan vid lägre L/S blev HCl mängden för liten och det blev svår att blanda och därmed svårt att utvinna metaller.

Tidigare studier studerade L/S-kvoter mellan 2,46 och 8,59, där det bästa resultatet uppnåddes med en L/S kvoten på 3,5 och ett pH på 3 under 20 minuter. Inverkan av tiden visar att ju längre tid vid samma L/S, desto lägre koncentrationen av metaller, på grund av att sekundära föreningar bildas i lösningen.

Lakningförsök med optimerade lakning

Flygaskan behandlades vid ett L/S värde på 2, 3, 4, 5, 6, 7 och 7,5 med konstant mängd aska på 10 g. Analyserna med MP-AES visade att mellan 14 och 88 % av zinken i askan löst sig i de olika laktlösningen. Under försöken mättes lösningarnas pH och de hamnade mellan 3,3 och 6,9. Mest zink (88 %) lakades ut med en L/S-kvot på 6 som gav ett pH på 4,2.

I figur 2 nedan jämförs olika medelvärden för minst tre återstående analyserna för några lakningsförsök som gjordes under olika lakningstid. I analysen av L/S 7,5 var ett av resultaten dock orimligt (128 % zink i lösning) och medelvärdet togs därför på bara två av försöken istället. Medelvärde av den högsta halten av zink i laktlösningen var vid L/S 6 som var 70,3 % som visas nedan. Medan den minimala halten av zink är under L/S 2 som är 15 %, på grund av högt pH-värde vid låga halter av HCl.

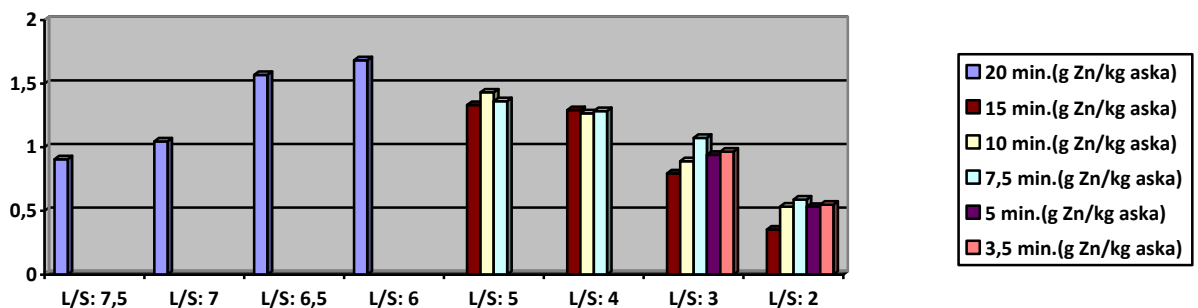


Figur 2:Några lakningsförsök med olika L/S under olika blandningstid

MP-AES Försök

Koncentrationen av olika intressanta metaller med fokus på zink studeras med MP-AES instrument vid olika L/S-kvot. MP-AES resultat visar att koncentrationen av zink varierar mellan 1,02 – 5,2 ppm, vilka kan bero på olika halter av HCl eller att några partiklar inte löser sig under en viss tid av blandningen.

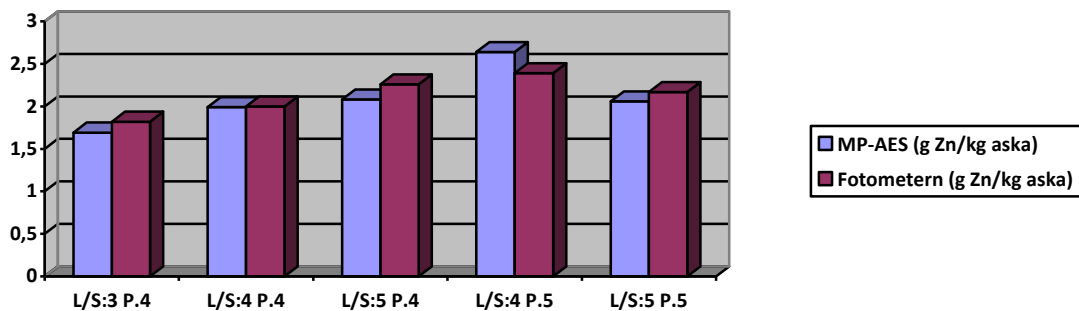
I figur 3 nedan jämförs olika medelvärden på zinkmängden för några lakningsförsök som gjordes under olika lakningstid. Alla analyser gjordes minst tre gånger för att säkerställa resultaten. I analysen av L/S 7,5 var ett av resultaten dock orimligt (3,1 g Zn/kg aska). Medelvärde av den högsta mängden av zink i laklösningen var vid L/S 6 som är 1,7 g/kg aska som visar nedan i figuren. Medan den minimala mängden av zink är under L/S 2 som är 0,35 g/kg aska, på grund av högt pH-värde vid låga halter av HCl.



Figur 13: Zink mängden för några lakningsförsök under olika lakningstid.

Analys med Fotometern

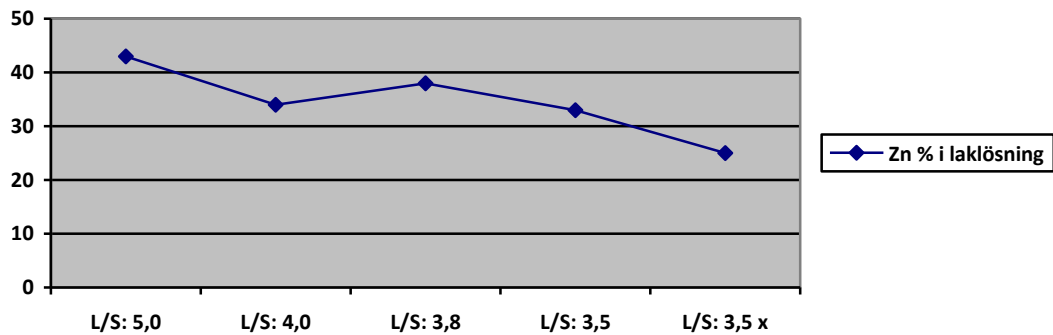
Detta försök gjordes med samma lösningar som redan analyserat med MP-AES, där koncentrationen av Zink som fått från MP-AES jämfördes med analyser gjorda med fotometer. Figur 4 nedan visar skillnader mellan de olika resultaten. Skillnaden mellan resultaten var små och visar att resultaten är pålitliga. De små skillnaderna i analysvaren kan bero på att luftbubblor på mätglaset kan orsaka fel, eller om utsidan av mätgalset inte är helt rent. Även vattendroppar och fingeravtryck kan orsaka fel i analysen med fotometern. Samt om det fanns några partiklar som inte löste sig i lösningen kan även det påverka resultaten. Spädningsfel, samt några luftbubblor i röret kan påverka analysen av MP-AES.



Figur 24: Jämförelse mellan MP-AES resultat och fotometer

HCl + Na₂SO₄ försök:

Figur 5 nedan visar att maximala halten av zink blev 43 % vid L/S 5 och pH = 5,8, medan den minimala halten blev 25 % vid L/S 3,5 och pH = 6,3. Orsaken för de låga halterna av Zn kan bero på den alkaliska askan med höga pH-värde och att svavelvattnet har ett högre pH än survattnet.



Figur 35: HCl + Na₂SO₄ försök efter 15 minuters lakning

I tabell 1 visas resultaten av koncentrationen av Zn vid HCl + Na₂SO₄ försöken.

Tabell 1: Koncentrationen av Zn vid HCl + Na₂SO₄ försök

| L/S (ml/g) | pH | g Zn/kg aska | % utlakad Zn | HCl (ml) | Na ₂ SO ₄ (ml) |
|------------|-----|--------------|--------------|----------|--------------------------------------|
| 3,5 | 6,1 | 7,83 | 33 | 30 | 5 |
| 3,8 | 6,1 | 9,19 | 38 | 30 | 8 |
| 4 | 5,8 | 8,13 | 34 | 30 | 10 |
| 5 | 5,8 | 10,28 | 43 | 30 | 20 |
| 3,5 x | 6,3 | 6,06 | 25 | 25 | 10 |

(Blandningen under 15 minuter)

Analysen av andra metaller vid ICP:

Tabell 2 nedan visar olika koncentrationer av metaller vid olika L/S. Kadmium, Cd, och bly, Pb, valdes pga att tidigare studier visat att de också är mobila vid samma pH som zink.

Tabell 2: Koncentration av Cd och Pb vid olika L/S.

| Metaller | Mängden vid start i 10g aska | HCl (ml) | Mängden vid start i HCl | Mängden i laktösning | % utlackad metall |
|----------|------------------------------|----------|-------------------------|----------------------|-------------------|
| Kadmium | 0,25 | 50 | 0,26 | 26,3 | 2,1 |
| | 0,25 | 40 | 0,26 | 26 | 2,3 |
| | 0,25 | 30 | 0,26 | 25,8 | 1,8 |
| | 0,25 | 20 | 0,26 | 25,5 | 1,5 |
| Bly | 5,8 | 50 | 4 | 600 | 8,9 |
| | 5,8 | 40 | 4 | 596 | 8,3 |
| | 5,8 | 30 | 4 | 592 | 8,1 |
| | 5,8 | 20 | 4 | 588 | 7,3 |

Resultat analys

Försöken som har gjorts, för att få en så stor mängd zink som möjligt med den lägsta andelen HCl som möjligt, resulterade i de olika resultaten som visas nedan i tabell 3.

Tabell 3: koncentrationen av Zn vid olika pH

| Blandnings tid (min) | L/S (mg/l) | pH | mg Zn/10 g aska | % utlakad Zn |
|----------------------|------------|-----|-----------------|--------------|
| 20 | 7,5 | 3,3 | 162,6 | 38 |
| | 7 | 3,4 | 104,7 | 43,7 |
| | 6,5 | 3,6 | 147,7 | 62,3 |
| | 6 | 3,8 | 165,7 | 69 |
| 15 | 5 | 4,5 | 134,5 | 56 |
| | 4 | 5,3 | 129,2 | 53,7 |
| | 3 | 6,4 | 79,5 | 33 |
| | 2 | 6,8 | 35,3 | 15 |
| 10 | 5 | 4,2 | 143,1 | 60 |
| | 4 | 4,7 | 126,8 | 53 |
| | 3 | 5,8 | 89,1 | 37 |
| | 2 | 6,6 | 53,5 | 22,3 |
| 7,5 | 3 | 5,4 | 94,1 | 39,3 |
| | 2 | 6,3 | 53,3 | 22,3 |
| 5 | 5 | 4,0 | 136,3 | 56,7 |
| | 4 | 4,4 | 128,7 | 53,7 |
| | 3 | 4,9 | 107,5 | 45 |
| | 2 | 6,0 | 59 | 24,7 |
| 3,5 | 3 | 5,1 | 96,6 | 40,3 |

| | | | | |
|--|---|-----|----|------|
| | 2 | 6,1 | 55 | 22,7 |
|--|---|-----|----|------|

Projektet startades med en optimering av L/S- kvoten, tid och pH. Surt processvatten från rökgasreningens HCl-skrubber med ett pH på 0,1 finns tillgängligt på Renovasanläggningen och därför fokuserades studien på det.

Blandning 20 min: Alla L/S testade var höga (6-7,5) vilket gav ett lågt pH pga den höga halten HCl.

Zink mängden varierade under de olika försöken inom samma L/S värde, och försöken upprepades inte på grund av att HCl mängden var för högt och dessa stora mängden av HCl verkar negativt på miljön samt att det blir kostsamt med stora syramängder då inte processvattnet räcket till, till all aska. Dessutom ökar filtreringstiden med ökad HCl mängd eftersom vid höga halter av HCl utlakas mer ämnen från askmatrisen som bildar små partiklar, vilka tar mycket tid att filtrera när de sätter sig i filtret.

När proven med L/S-kvoter mellan 2 och 5 studerades och resultaten visar att den optimalt L/S kvoten var 5 under 10 minuter, mängden av zink var ganska hög. Detta kan bero på det optimalt värde av pH som var runt 3,5 - 4,5, vilket kan ge en hög utlakning av Zn med lägste andelen av andra metaller.

Den lägste blandningstiden som studerades var 3,5 minuter vid L/S 2 och L/S 3. , Resultaten visade att mängden utlakad zink var låg och pH-värdet var högt. Detta berodde troligen på för låg halt HCl och det har visat sig att det är omöjlighet att nå högre mängder zink med ett pH-värde över 5,0.

Baserat på resultaten från tvättförsöken visar det att pH minskar vid ökning av L/S vilken beror på mängden av HCl. Det beror på att vid ökning av HCl mängden, blir blandningen surare och därmed minskar pH. Den lägste pH-värde som uppmättes var 3,3 vid L/S 7,5. Medan den högsta pH-värdet var 6,6 vid L/S 2.

Resultaten visar också att pH ökar med tid för blandningen , orsaken är att de små partiklarna som kalcium och andra element som behöver mer tid för att lakas ut löser sig under tiden vilket kan leda till en ökning av pH.

Vid jämförelse med tidigare studier visade det sig att den bästa mängden Zn som då fåtts var 66 % med L/S 3,53 medan resultaten från denna studie är 57 % Zn med L/S 5. Denna skillnad kan bero på olikheter i de surs processvatten som har använts i studierna, och innehållet av olika ämnen i askorna som kan påverka halten av löst Zn, såsom kalcium, och även varierande av blandningstid. Tidigare studier visade också att det är inget större samband

mellan lakningen och temperaturen, i denna studie är lakningsprocess därför studerad vid rumstemperatur²⁷.

Miljö, kostnader och kemikalier är alla bra orsaker att hålla L/S kvoten så lågt som möjligt vid industriskala, för ett högre L/S är kostsam, kräver ett stort antal av tankar och en stor mängd av HCl. Det är en fördel att använda låga L/S kvoter trots att resultaten av denna studie visar att mängden av zink är för lågt vid låg L/S kvot, vilket kan bero på ett högt pH-värde och blandningens svårighet.

Resultatet av natriumsulfid med surt processvatten i försöken visar att maximal mänden av zink är 43 % vid L/S 5 och som gav ett pH = 5,8, medan den minsta värde var 25 % vid L/S 3,5 med pH = 6,3. När resultatet jämförs med endast surt processvattens, visar det att zinkmängden som fått med endast surt processvatten vid samma L/S var högre än mängden med (HCl + Na₂SO₄). Även pH var högre för alla försök med (HCl + Na₂SO₄) vid samma L/S jämfört med surt processvatten försök. Vid högre pH-värde än optimalt värde (pH = 3,5), kan leda till låg mängd av zink. Det är svårt att nå en hög utlakning av zink vid höga pH.

Resultatet för olika metaller t.ex. kadmium och bly som analyserats med MP-AES vid olika L/S- kvoter visar varierande metallvärde, vilka kan bero på halten av metallen som redan fanns i båda askan och det surta processvattnet. Halten av kadmium var lågt före lakningen, därmed blev halten låg efter lakningen. I denna studie fokuseras det på zinkutlakningen, men det går att använda liknande metoder att laka ut olika metaller.

Ett förslag är att fortsätta med L/S 5 under kortare tid än den som studerades, för att utvinna högre mängd av zink och även få andra metaller med lägre pH enligt resultatet som vi har fått redan under den optimala tiden (10 minuter). Detta kan även ge mindre miljöpåverkan, lägre kostnader, färre kemiska behandlingar och mer metaller kan utvinnas.

Ett annat förslag är att utveckla processen genom att tvätta askaresten igen med surt processvatten eftersom många metaller finns kvar i askresten. De metallerna är svårlösliga föreningar eller föreningar som frigörs vid ett annat pH än de studerade och därför lakas de inte ut under lakningen. Denna process måste studeras djupare för att se de olika konsekvenserna, eller om det påverkar på miljön.

²⁷ Waste refinery, Slutrapport, Metallutvinning med fokus på Zink från avfallflygaska med hjälp av sura processvatten, http://www.wasterefinery.se/sv/project/projects/WR58/Documents/WR58_Slutrapport.pdf (2016-01-16) (20:41)

Diskussion

- Metaller som kan återvinnas ur aska utnyttjas inom flera områden i samhället, och kan därför minska brytningen av dessa metaller istället för att deponeras med askan.
- Under denna studie optimerades utlakningen av zink men med så lite som möjligt av andra metaller vid optimalt pH runt 3,5, vilken valdes beroende på tidigare studier som visat att vid tvåstegs-lakning fick de bästa resultaten genom att hålla pH vid 3,5.
- Vid utlakningsprocessen fås olika pH värde som påverkar askan på olika sätt och detta beror på halten av alkaliska föreningar som finns i askan och som motverkar surheten av det sura processvattnet.
- Det finns en möjlighet att minska miljöpåverkan och ändå få höga halten av zink, genom att ändra lakningsprocessen, då höga halter av HCl påverkar miljön negativt.
- Den lägre halten av zink vid lakning med surt processvatten och svavelvatten kan bero på det höga pH-värde, vilket gör det svårt att laka ut höga halter av zink vid pH-värde mer än 5.
- Det finns olika orsaker som gör utlakningen av zink vid låga L/S lågt som att HCl mängden blir låg vilken ger högt pH vilket gör det svårt att laka ut höga halt av zink samt att blandningen blev svår med så lite vätska.
- Mer arbete måste göras på detta område för att förstå och utveckla processen och laka ut mer zink ur flygaskan för att kompensera zink bristen i framtiden mer detaljerat. Processen med utvinning av zink ur flygaskan pågår fortfarande i pilotanläggningen på Renova AB med ett starkt önskemål att få en hög halt av zink med lägste möjliga L/S kvot. Anledningen är att inte hålla L/S för högt vilken kräver större utrymme, högre kostnader, större flöde och lägre metallkoncentrationer i laklösningen.

Slutsats

Baserad på de resultat som presenterades ovan, har dessa slutsatser dragits:

- Genom lakningen med surt processvatten kan det maximalt utvinnas 88% zink ur flygaskan vilket beror på det optimala pH-värde som är mellan 3,5 – 4,5. Medan den maximala halten av zink som utvinns med surt processvatten (från rökgasreningen) och svavelhaltigt processvatten (svavelvatten) endast var 43%. Denna låga halt av zink kan bero på den alkaliska askan samt det extra svavel som tillfördes med svavelvattnet vilket gav ett högre pH-värde på 5,8.
- flygaskan blir renare efter behandlingen med surt processvatten på grund av lakningen av salter och olika tungmetaller vilken kan minska påverkan på miljön, Detta kan leda till att askresten kan klassas om och bli billigare och enklare att ta hand om.
- Filtreringstid för prover med höga L/S ökade kraftigt, på grund av utlakningen av flera element eftersom stor L/S kvot ger stora mängder av HCl och därför lågt pH i lakningsprocess.
- Resultaten av detta arbete visar att det finns ett stort möjlighet att utvinna metaller med fokus på zink ur avfallsflygaskan med hjälp av surt processvatten och en optimerad blandningstid och pH. Processen är miljömässigt och troligen ekonomiskt lönsam eftersom askresten kan bli möjlig att deponera utan risk för att det sprids giftiga material i miljön.