



rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Kretsloppsanpassad återvinning av metaller ur industriella avloppsvatten

Staffan Filipsson och Östen Ekengren
B1311
Stockholm, september 1998

IVL

Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning Swedish Environmental Research Institute

Organisation/Organization Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning Adress/Address Box 21060 100 31 STOCKHOLM Telefonnr/Telephone 08-729 15 00	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary Projekttitel/Project title Kretsloppsanpassad metallåtervinning Anslagsgivare för projektet/Project sponsor IVL:s delkollektiva program; Avesta Sheffield AB, Sandvik Steel AB, SSAB, Sveriges Verkstadsindustrier, NV
Rapportförfattare, author Staffan Filipsson, Östen Ekengren	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Kretsloppsanpassad återvinning ur industriella avloppsvatten	
Sammanfattning/Summary <p>I och med undertecknandet av Rio-dokumentet, har Sverige förbundit sig att verka för ett uthålligt samhälle. Detta innebär bland annat att ändliga resurser som exempelvis metaller i betydligt större omfattning än hittills måste recirkuleras. I dagsläget deponeras årligen mer än 6000 ton metaller som ett svårhanterligt metallhydroxidslam härrörande från järn&stål- samt verkstadsindustrins neutralisationsanläggningar. Detta är inte en försumbar mängd vid sidan av de mängder som avgår från teknosfären via produkterna.</p> <p>I ekonomiska termer visar ett beräkningsexempel att kostnaderna för bildandet av metallhydroxidslam vid en medelstor ytbehandlingsanläggning, motsvarar drygt 1700 kr/kg utfälld zink. Ett annat exempel hämtat från en anläggning för tillverkning av rostfritt stål visar att kostnaden för bildandet av metallhydroxidslam är drygt 75 kr/kg utfälld legeringsmetall (krom, nickel molybden) inklusive värdet av metallerna men exklusive avskrivningskostnader.</p> <p>I denna studie som utförts inom ramen för IVLs delkollektiva program, Miljöanpassad teknologi, har IVL studerat tre processvägar som skulle kunna användas för att återföra metaller ur förbrukade processbad och sköljvatten tillbaka till kretsloppet. De studerade processvägarna var följande;</p> <ul style="list-style-type: none">* Avskiljning av metaller över ett jonbytarmaterial för engångsbruk* Plätering av metaller i komplexa blandningar genom elektrolys med diafragrammembran* Modifiering av metallhydroxidslam. <p>Samtliga tre processvägar ska generera en produkt som kan återföra de avskilda metallerna till teknosfärens kretslopp.</p> <p>Studien visade att samtliga tre processvägar kan innebära lägre kostnader jämfört med exemplet konventionell fällning vid en medelstor ytbehandlingsanläggning och att de utgör intressanta utvecklingskoncept för återvinning av metaller ur både verkstads- och järn & stålindustrins metall-innehållande vatten.</p>	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område, näringsgren eller vattendrag/Keywords Metallåtervinning, avloppsvatten, sköljvatten, metallhydroxidslam, jonbytare, elektrolys, betning, ytbehandling, Järn & Stålindustri, verkstadsindustri.	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport B 1311	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm, Sweden	

Innehållsförteckning

Sammanfattning	3
1. Bakgrund.....	4
2. Kostnader för bildande av metallhydroxidslam.....	5
2.1 Järn- och stålindustri.....	5
2.2 Ytbehandlingsindustri.....	6
3. Jonbytande material för engångsbruk.....	7
3.1 Sammanfattning av litteraturgenomgång	8
3.2 Beskrivning av tänkbara jonbytare för engångsbruk.....	9
3.2.1 Jonbytare med matris av organiskt material	10
3.2.1.1 Kommersiellt tillgängliga jonbytare av plast	10
3.2.1.2 Stärkelse	12
3.2.1.3 Cellulosa.....	12
3.2.1.4 Viskos.....	13
3.2.1.5 Bark	13
3.2.1.6 Lignosulfonat.....	14
3.2.1.7 Torv	15
3.2.2 Jonbytare med matris av oorganiskt material	15
3.2.2.1 Lecakulor.....	15
3.2.2.2 Zeoliter	16
3.3 Kapacitetsförsök med engångsjonbytare.....	16
3.3.1 Starkt sur konventionell katjonbytare	17
3.3.2 Svagt sur konventionell katjonbytare.....	17
3.3.3 Konventionell kelatjonbytare.....	18
3.3.4 Lignosulfonat.....	18
3.3.5 Obehandlad riven torv	19
3.3.6 Modifierad stärkelse	19
3.3.7 Lecakulor	19
3.3.8 Zeolit	20
3.4 Kolonnförsök med engångsjonbytare.....	20
3.5 Analyser av metallmättade jonbytare	22
4. Elektrolys av komplext sammansatta vatten	24
4.1 Jämförande försök med och utan diafragmamembran.....	25
5. Modifiering av metallhydroxidslam	26
5.1 Sammansättning	27
5.2 Urlakning av föroreningar ur befintligt metallhydroxidslam.....	28
5.3 Modifiering av metallhydroxider	29
5.3.1 Fälla närmare källan	29
5.3.2 Kalcinering av slam fällt i anslutning till betning	33
6 Recirkulering av avskild metall.....	36
6.1 Anläggningar för omhändertagande av metallavfall	37
6.2 Omsmältning i elektrostålugn (basisk).....	38
6.2.1 Kapacitet.....	38
6.2.1.1 Jonbytare	39
6.2.1.2 Aska av metallmättad jonbytare	39
6.2.1.3 Metall utvunnen genom kombinationen jonbyte och elektrolys	39
6.2.1.4 Metallhydroxidslam.....	39
6.2.2 Bärarmaterial	39
6.2.3 Föroreningar	40
6.2.3 Torrhalt	42
6.2.4 Kalcinering av metallhydroxidslam	42
6.2.5 Förbränning av organiska jonbytare	42

6.2.5 Rökgaser	43
7. Grov jämförelse av kostnader.....	44
7.1 Engångsjonbytare.....	44
7.2 Elektrolys	46
7.3 Modifiering av hydroxidslam.....	46
8. Sammanfattande diskussion.....	47
8.1 Möjligheter och begränsningar	48
8.1.1 Jonbytande material för engångsbruk.....	48
8.1.2 Elektrolys av komplext sammansatta vatten.....	49
8.1.3 Modifiering av metallhydroxidslam	50
8.2 Processvägar	52
9 Referenser	53

Bilaga 1. Allmänt om jonbytesteknik

Bilaga 2. Allmänt om elektrolys

Sammanfattning

I och med undertecknandet av Rio-dokumentet, har Sverige förbundit sig att verka för ett uthålligt samhälle. Detta innebär bland annat att ändliga resurser som exempelvis metaller i betydligt större omfattning än hittills måste recirkuleras. I dagsläget deponeras årligen mer än 6000 ton metaller som ett svårhanterligt metallhydroxidslam härrörande från järn&stål- samt verkstadsindustrins neutralisationsanläggningar. Detta är inte en försumbar mängd vid sidan av de mängder som avgår från teknosfären via produkterna.

I ekonomiska termer visar ett beräkningsexempel att kostnaderna för bildandet av metallhydroxidslam vid en medelstor ytbehandlingsanläggning, motsvarar drygt 1700 kr/kg utfälld zink. Ett annat exempel hämtat från en anläggning för tillverkning av rostfritt stål visar att kostnaden för bildandet av metallhydroxidslam är drygt 75 kr/kg utfälld legeringsmetall (krom, nickel molybden) inklusive värdet av metallerna men exklusive avskrivningskostnader.

I denna studie som utförts inom ramen för IVLs delkollektiva program, Miljöanpassad teknologi, har IVL studerat tre processvägar som skulle kunna användas för att återföra metaller ur förbrukade processbad och sköljvatten tillbaka till kretsloppet. De studerade processvägarna var följande;

- * Avskiljning av metaller över ett jonbytarmaterial för engångsbruk
- * Plätering av metaller i komplexa blandningar genom elektrolys med diafragma-membran
- * Modifiering av metallhydroxidslam.

Samtliga tre processvägar ska generera en produkt som kan återföra de avskilda metallerna till teknosfärens kretslopp.

Studien visade att samtliga tre processvägar kan innebära lägre kostnader jämfört med exemplet konventionell fällning vid en medelstor ytbehandlingsanläggning och att de utgör intressanta utvecklingskoncept.

1. Bakgrund

Vid den i dagsläget vanligaste tekniken för rening av metallinnehållande avloppsvatten, tillsätts natrium- eller kalciumhydroxid så att svårösliga metallhydroxider bildas som kan avskiljas genom sedimentering. Därefter avvattnas de sedimenterade metallhydroxiderna till ett slam med en torrsbstanshalt (TS-halt) på mellan 25-50 %.

I och med undertecknandet av Rio-dokumentet, har Sverige förbundit sig att verka för ett uthålligt samhälle. Detta innebär bland annat att ändliga resurser som exempelvis metaller i betydligt större omfattning än hittills måste recirkuleras. Mängden metallhydroxidavfall som årligen deponeras uppgår till nära 55 000 ton med ett metallinnehåll motsvarande mer än 6 000 ton, vilket inte är en försumbar mängd vid sidan av de mängder som avgår från teknosfären via produkterna.

I avsaknad av väl fungerande och ekonomiskt försvarbar teknik för utvinning av metaller ur metallhydroxidslam, förvaras detta på särskilda deponier med förhoppningen att framtida generationer ska finna lämpligare teknik för återvinning av metaller ur slammet. Ett grundproblem som dock försvårar utvinningen, är att metallerna dels bundits kemiskt hårt som hydroxider, dels återfinns blandade med andra metaller och föroreningar i slammet. Detta innebär bland annat att en återvinningsprocess för detta avfall skulle kräva många komplicerade delsteg samt hög insats av energi. Förutom att metallhydroxidslammet utgör ett svårhanterligt avfall, försvåras med andra ord även återvinningen av metaller genom bildandet av detta slam.

Förutom de rent miljömässiga aspekterna på denna hantering, är bildandet av metallhydroxider förbundet med höga kostnader. Ett exempel hämtat från behandling av ytbehandlingsindustrins avloppsvatten visar på en kostnad motsvarande 800 kr/kg utfälld zink.

Om metallerna istället för att deponeras, kunde tas om hand och återföras i produktionen, skulle med andra ord stora mängder svårhanterligt avfall undvikas samtidigt som förbrukningen av ändliga resurser minskade. Det är svårt att i dagsläget se att en sådan recirkulering skulle kunna ske utan extra kostnader men det är samtidigt uppenbart att betydande kostnader är förbundna med bildandet av metallhydroxidslam (se vidare avsnitt 2. Kostnader för bildande av metallhydroxidslam).

För att undvika deponering av metallhydroxidslam måste metallerna som hamnat i avloppsvatten avskiljas på så sätt att de kan återföras till någon produkt via omsmältning. För att undersöka möjligheterna att återta dessa metaller ur industriella avloppsvatten samt processbad har en förstudie genomförts som fokuserats på följande tre tekniker för avskiljning och recirkulering av metallerna zink, nickel och krom:

- * Jonbytande material för engångsbruk
- * Elektrolys med diafragmamembran
- * Modifiering av metallhydroxidslam

2. Kostnader för bildande av metallhydroxidslam

Mängden metallhydroxidavfall som produceras årligen i Sverige är ca 55 000 ton. Två beräkningsexempel för kostnaderna för bildandet av metallhydroxidslam presenteras nedan.

2.1 Järn- och stålindustri

Som ett beräkningsexempel kan järn- och stål industrins produktion metallhydroxidslam som uppkommer vid bearbetning av rostfritt gods tjäna. Metallinnehållet i detta hydroxidavfall kan uppskattas till ca 120 kg/ton, varav 25 kg utgörs av legeringsmetallerna krom, nickel och molybden med ett sammanlagt värde av ca 600 kr/ton metallhydroxidavfall eller 25 kr/kg utfälld legeringsmetall.

I tabell 2.1 finns kostnaderna för driften av en neutralisationsanläggning vid ett av de större specialstålverken listade. Kostnaden för de 3 095 ton metallhydroxidslam som producerades under detta år uppgick till 5 376 000 kr (exklusive avskrivningskostnader) vilket innebär en kostnad av 1736 kr/ton. TS-halten var dock relativt hög, 48 % mot mer normala 30 % varför kostnaden motsvarar 1100 kr/ton i normalfallet.

Den totala kostnaden, inklusive värdet av legeringsmetallerna, för bildandet av detta metallhydroxidslam (30 % TS) kan härvid grovt beräknas till 1700 kr/ton. Då deponeringsavgiften på 211 kr/ton slår igenom, innebär detta en kostnad av ca 1 900 kr/ton metallhydroxidslam.

Omräknat motsvarar detta 75 kr/kg legeringsmetall. Tillkommer gör bland annat värdet av det molybden som betas av godset men som inte fälls ut vid neutralisering och vars värde uppskattningsvis uppgår till motsvarande 125 kr/ton metallhydroxid samt kostnader för avskrivningar av reningsanläggningen.

Tabell 2.1 Kostnad för driften av neutraliseringsanläggningen vid ett av de större specialstålverken under 1995. Under detta år deponerades 3 095 ton metallhydroxidslam med en TS- halt av 48 %. Tillkommer till dessa kostnader gör eventuella avskrivningskostnader för neutraliseringsanläggning och anläggningskostnader för deponering. Värdet av de bundna metallerna är ej medräknade.

Kostnadspost	Specifikation	Mängd (ton/år)	Kostnad (kr/år)
Kemikalier	Bränd kalk	826	622 000
	Svavelsyra	56	37 000
	Natriumbisulfit	236	364 000
	Flockningsmedel	2,4	61 000
	Summa:	1120,4	1 084 000
Kvittblivning av metallhydroxidslam	Transporter		14 000
	Täckningsmaterial		9 000
	Personalkost. deponering		60 000
	Summa:		83 000
Övriga driftskostnader	Elförbrukning		128 000
	Underhållskostnader		868 000
	Provtagning, analyser		250 000
	Skötsel, personal		2 963 000
	Summa:		4 209 000
Total kostnad			5 376 000

2.2 Ytbehandlingsindustri

Som ett andra beräkningsexempel kan kostnaden för driften av en neutraliseringsanläggning vid en ytbehandlingsindustri tjäna. Anläggningen förzinkar samt gul- och blåförkromar legogods. Den totala åtgången av zink ligger omkring 3000 kg/år. Totalt avskiljs ca 400 kg zink som zinkhydroxid per år. Då den totala kostnaden för driften av reningsverket uppgår till ca 320 000 kr/år, innebär detta att kostnaden hamnar på ca 800 kr/kg avskiljd zink.. Av tabell 2.2 framgår hur dessa kostnader fördelar sig på olika poster. Vid beräkningstillfället var dock redan reningsverket avskrivet. Vid nyinstallation av reningsverk tillkommer ca 445 000 kr om 20 % annuitet. Totalkostnaden blir då ca 1900 kr/kg zink

Tabell 2.2. Kostnader för driften av reningsverket under 1995.

Kostnadspost	mängd/år	Kostnad kr/år
Kemikalieförbrukning: Natronlut, 25%	12 500 kg	28 000
Svavelsyra	4 400 kg	11 000
Järnklorid	3 400 kg	11 000
Natriumbisulfit, kalciumklorid, flockmedel.	500 kg	4 000
Totalt:	20 800 kg	52 000
Kvittblivning av metallhydroxidslam	10 000 kg	35 000
Elförbrukning		10 000
Underhållskostnad	2 % av inv.	45 000
Avskrivning	0 % annuitet*	0
Analyser		40 000
Miljöavgift		16 000
Skötsel, personal	1/2-tid	125 000
Summa driftskostnad		323 000*

* Anläggningen avskriven. Vid eventuell nyinstallation tillkommer 445 000 kr vid 20 % annuitet.

3. Jonbytande material för engångsbruk

En av huvuduppgifterna i detta projekt har varit att finna ett jonbytande material till lågt pris och som ger möjlighet att recirkulera metallen, helst direkt via någon omsmältningprocess. För jonbytare med organiskt uppbyggd matris måste dock förbränning genomföras före omsmältning. Detta innebär samtidigt att metallerna återfinns koncentrerade i den erhållna askan.

Jonbytande material kan avskilja de metaller som förekommer i jonform i pH-neutrala skölj- eller avloppsvatten. Om materialet är tillräckligt billigt kan det användas som ett engångsmaterial som efter förbränning och erhållande av aska eventuellt skulle kunna omsmältas tillsammans med rostfritt skrot. Detta förutsätter att metallerna nickel, krom och järn dominerar och att övriga metaller förekommer i små mängder. Om zink avskiljs kan engångsjonbyterna omsmältas med plasmateknik eller destilleras av i samband med förbränning.

En närmast förutsättningslös genomgång av olika material med jonbytande förmåga har hittills genomförts. Förutom den stora mängden kommersiella jonbytare som oftast utgörs av en plastmatris med kopplade elektrostatiskt aktiva grupper, förekommer naturligt jonbytande material. Dessa består vanligen av en organisk matris som i sin tur bland annat består av svaga syror och/eller svaga baser som har jonbytande förmåga. Exempel på sådana naturligt förekommande material är torv och bark.

Naturligt förekommande organiska matriser kan dessutom modifieras så att de erhåller jonbytande förmåga. Exempel på sådana material är stärkelse samt cellulosa. Biprodukter som erhålls från framställning av olika typer av produkter kan också modifieras så att de erhåller jonbytande egenskaper.

En annan grupp av naturligt förekommande jonbytande material är olika mineral. Den jonbytande funktionen hos dessa är främst att de ämnen som passerar i den omgivande vattenfasen bättre passar in i mineralets kristallgitter jämfört med det ämne som från början sitter löst bundet till mineralet. Selektiviteten för olika ämnen bestäms i detta fall främst av atomens eller molekylens storlek. Exempel på jonbytande material är olika zeoliter.

De konventionella jonbytarna uppvisar betydligt högre kapacitet jämfört med de naturliga. I gengäld är några av de naturligt förekommande materialen betydligt billigare.

Under stycke 3.2 beskrivs kortfattat de mest intressanta jonbytande materialen som studerats i detta projekt.

3.1 Sammanfattning av litteraturgenomgång

En litteratursökning har utförts med syftet att finna jonbytande material till lågt pris. Tyvärr visar det sig att de flesta studier är av teoretisk art och att de mer tillämpade studierna sällan anger någon kapacitet för det jonbytande materialet, vilket gör dessa studier ointressanta för tillämpning i detta projekt. Endast de studier som har direkt relevans till detta projekt redovisas kortfattat nedan.

Vid behandling av ett neutralt vatten innehållande Cu, Ni, Co och zink, varav nickel utgjorde 80 % av den totala koncentrationen metaller, med torv var kapaciteten ca 10 g metall per kilo våt torv. Vid ett annat försök med ett surt vatten med pH 4,5 angavs kapaciteten till 19 g/kg torr torv (1). Genom att behandla torv med svavelsyra kan kapaciteten ökas upp till 5 gånger jämfört med ej behandlad torv. Optimalt pH vid avskiljning av metaller anges vara pH 5 (2, 3). Även behandling med kalciumhydroxid ökar torvs kapacitet för metalljoner. Kalciumbehandlad torv uppges ha en kapacitet för koppar av motsvarande 60 g/kg och för zink motsvarande 120 g/kg (4).

En annan form av organiska jonbytare är så kallade biosorbenter som utgörs av någon form av alg, bakterie eller jästsvamp. Kapaciteten för uran anges vara nära 200 mg/kg för *Penicillium chrysogenum* (5). Polymerisering av skal från rödlök uppges ha god selektivitet och kapacitet för metaller. Kapaciteten för koppar anges till 51 g/kg, för bly 134 g/kg, zink 40 g/kg, kadmium 84 g/kg och nickel 38 g/kg (6).

Modifierade former av stärkelse och cellulosa har blivit alltmer vanliga och förekommer numera även som kommersiella sorbenter för selektiv avskiljning av metaller. Pharmacias agarosgeler Sephadex och Sepharos är exempel på denna typ av sorbenter. IVL har bland annat nära kontakt med ett amerikanskt företag, Metre-General som tillverkar sorbenter med kelatbildande verkan. Jonbyteskapaciteten är ofta likvärdig eller något lägre hos dessa material men fördelen är den höga selektiviteten för vissa metaller vilket gör att den praktiska kapaciteten kan vara relativt hög. Till nackdelarna hör att de kräver bestämda pH och att de är dyra. Det höga priset motiveras oftast av väl definierade produkter för speciella ändamål. Troligen skulle tillverkningspriset kunna sänkas betydligt vid tillverkning av produkter med lägre krav på kvaliteten. Då materialen är av kommersiell art är flertalet artiklar patent (7).

Sulfonerad bark är en annan, enklare typ av modifierad cellulosa. Enligt produktblad från en tillverkare av sulfonerad bark, Dancraft, är den praktiska kapaciteten hos deras produkt följande; Pb 41 g/kg, Cd 22 g/kg, Cu 13 g/kg, Cr³⁺ 7 g/kg, Ni 12 g/kg och Zn 13 g/kg. Det anges inte om vikten anger torr eller våt jonbytare men troligen avses våt jonbytare, vilket betyder att de ovan angivna kapaciteterna kan multipliceras med en faktor 2,4 vid omräkning till torrsvikt (8).

Sulfhydrerad viskos har på försök tillverkats och patenterats av Götaverken miljö. Då produkten innehåller sulfider, binds metallerna via sulfidbindningar. Den praktiska kapaciteten anges vara 50-100 g/kg. För att kunna använda produkten vid strömmande applikationer har försök gjorts att väva mattor med polypropylen. Vikten av den jonbytande viskosen är ca 600 g/m² vävd matta (9).

Beträffande oorganiska jonbytmaterial finns en omfattande studie redovisad som dels inkluderar en litteraturgenomgång, dels inkluderar en serie försök med syfte att uppskatta kapaciteten hos dessa material (10). Försöksstudien omfattar 33 olika oorganiska material, både syntetiskt framställda och naturligt förekommande. Bland de jonbytare med relativt hög kapacitet (> 4 ekvivalenter/g torrt material) kan bland annat nämnas zirkoniumfosfat, molekylsiktat, ceriumfosfat, titantungstanat samt coboltferrocyanat. Studien avfärdar dock de flesta syntetiskt framställda materialen framförallt på grund av alltför höga kostnader samt hög löslighet i vatten. Därför förordas att fortsatta studier bör inriktas mot naturligt förekommande jonbytande material som exempelvis leror, zeoliter, brucit och goetit vilka bör vara så pass billiga att de kan användas som engångsmaterial.

3.2 Beskrivning av tänkbara jonbytare för engångsbruk

Beskrivningen omfattar de jonbytande materialens egenskaper, uppskattade teoretiska kapacitet, praktisk kapacitet samt ungefärligt pris uttryckt i kr per avskiljd zink samt några för- och nackdelar som kan förutsägas för den i detta projekt tilltänkta tillämp-

ningen. Den praktiska kapaciteten bygger på resultatet av de jämviktsförsök med zink som redovisats under stycke 3.3. Resultaten av de utförda jämviktsförsöken kan inte generaliseras att gälla för andra metaller och andra sammansättningar av vatten men ger en *grov* uppfattning om kapaciteten för tvåvärd metalljoner.

Den uppskattade teoretiska kapaciteten uttrycks i ekvivalenter per kg torrsubstans av materialet. En ekvivalent motsvarar antalet laddningar uttryckt i mol. Exempelvis utgör 1 mol natrium som har envärd laddning 1 ekvivalent, medan 1 mol zink som har tvåvärd laddning utgör två ekvivalenter. Uppskattningen av den teoretiska kapaciteten har gjorts genom att väga samman de kapaciteter som framkommit av litteraturen. För att begränsa studien har endast katjonbytande material studerats.

3.2.1 Jonbytare med matris av organiskt material

Förutom de kommersiella jonbytarna med matris av något plastmaterial erbjuder naturen en mängd material med jonbytande förmåga eller material som kan modifieras så att de erhåller jonbytande förmåga. En fördel med de organiska material är att de bör kunna förbrännas varvid en aska med relativt högt innehåll av metall erhålls så att omsmältningens kapacitet inte påverkas i någon större utsträckning.

Nedan beskrivs olika jonbytande material som studerats i detta projekt. Både teoretisk och praktisk kapacitet anges i en överskådlig summerad form i slutet av varje beskrivning. Den praktiska kapaciteten som anges, avser resultaten av de kapacitetsförsök som utförts med vatten från SSAB, se avsnitt 3.4.

3.2.1.1 Kommersiellt tillgängliga jonbytare av plast

De absolut vanligast kommersiellt använda jonbytarna tillverkas antingen av polystyren med tvärbindingar divinylbensen eller av polyakryl. De förra används för jonbytare med sulfonsyragrupper kopplade till matrisen varvid jonbytaren kallas starkt sur, för jonbytare med kvarternära ammoniumföreningar kopplade till matris varvid jonbytaren kallas starkt basisk samt för jonbytare med primära, sekundära eller tertiära ammoniumgrupper kopplade till matrisen varvid jonbytaren kallas för svagt basisk. Jonbytare med matris av akryl används dels som svagt sura jonbytare, dels som svagt och starkt basiska jonbytare, då med samma ammoniumgrupper kopplade till matrisen som de av polystyren.

Starkt sura jonbytare kan användas vid pH över ca 2 och starkt basiska jonbytare kan användas då pH understiger ca 11. Svagt sura kan endast användas över pH 5 och svagt basiska under pH 8. Sura jonbytare byter katjoner och basiska byter anjoner. Ytterligare en i detta sammanhang avgörande faktor är att svagt sura och svagt basiska jonbytare

har mycket god selektivitet för flervärt laddade ämnen gentemot envärda. Detta innebär att kapaciteten oftast är mycket god för metaller.

Innehållet av svavel i de starkt sura katjonbyttarna innebär en begränsning då man i största möjliga mån vill undgå svavel vid omsmältning. Detta problem kan elimineras genom förbränning av jonbyttaren före omsmältning. Vid förbränningen avgår svavel som svaveldioxid. Vid ett försök utfördes glödrestanalys. Svagt sura katjonbyttare är å andra sidan begränsade i att inte kunna avskilja metaller vid pH under ca 5. Detta innebär bland annat att de inte kan användas för behandling av sura betskölvatten eftersom dessa kräver höjning av pH, varvid järn faller ut. Vid denna järnutfällning sker samtidigt en viss samfällning med övriga metaller som då hamnar i samma hydroxidslam.

Ett intressant alternativ till de svagt- och starkt sura jonbyttarna är kelatjonbyttare med aktiva grupper av exempelvis iminodiacetat. Kelatjonbyttare har förmåga att komplexbinda metalljoner selektivt och kan arbeta även i det sura området. Om de aktiva grupperna består av iminodiacetat bör askan kunna föras till omsmältning.

Kostnaden för de olika kommersiella jonbyttarna skiljer stort. Klart billigast är de starkt sura jonbyttarna med priser runt 5 kr/ekvivalent. Priset för de övriga jonbyttarna ligger runt 10 kr/ekvivalent. I gengäld är som tidigare nämnts kapaciteten för metaller betydligt större hos de svagt sura och svagt basiska jonbyttarna, vilket kan innebära att kostnaden per viktsenhet avskild metall blir lägre för dessa. Kostnaden för kelatjonbyttare ligger runt 50 kr/ekvivalent men stora skillnader föreligger beroende av vilken typ av kelatbindande grupper som används.

Kapacitet: Starkt sur: Teoretisk 6 ekv/kg.
Kapacitet för zink, teoretisk: 390 g/kg, praktisk: 110 g/kg
Svagt sur: Teoretisk 12 ekv/kg.
Kapacitet för zink, teoretisk: 780 g/kg, praktisk: > 13 g/kg
Kelat: Teoretisk 6 ekv/kg.
Kapacitet för zink, teoretisk 390 g/kg, praktisk: 45 g/kg

Pris enl. praktisk kapacitet: Starkt sura: 270 kr/kg zink
Svagt sura: < 9 000 kr/kg zink
Kelat: 1 300 kr/kg zink

Fördelar: Mycket god kapacitet, mycket goda fysikaliska egenskaper. Då jonbyttarna består av organiskt material, förbränns detta, vilket innebär att smältugnens kapacitet ej bör belastas i någon större utsträckning.

Nackdelar: Starkt sura katjonbyttare samt kelatjonbyttare ger låg restkoncentration. Starkt sura katjonbyttare innehåller svavel som inte är välkommet i omsmältningsprocesser. Svavlet avgår dock om materialet förbränns före omsmältning. Låg densitet, kan innebära praktiska problem vid inmatning i

smältugn. De svagt sura katjonbytarna har begränsat pH-intervall vilket begränsar användningsområdet.

3.2.1.2 Stärkelse

Stärkelse består av glukosenheter som bundits ihop med glycosidbindningar.

Naturlig storlek 45 µm, porös, god mekanisk stab. Kan modifieras genom införande av exempelvis dietylamin (svagt basisk) eller genom oxidation som ger karboxylsyragrupper som innebär att stärkelsen erhåller svagt sur katjonbytande förmåga.

Modifierade former av stärkelse och cellulosa har blivit alltmer vanliga och förekommer numera även som kommersiella sorbenter för selektiv avskiljning av metaller. IVL har bland annat nära kontakt med ett amerikanskt företag, Metre-General som tillverkar denna typ av sorbent. Jonbyteskapaciteten är ofta likvärdig eller något lägre hos dessa material men fördelen är den höga selektiviteten för vissa metaller vilket gör att den praktiska kapaciteten kan vara relativt hög. Till nackdelarna hör att de kräver bestämda pH och att de är dyra.

Bör enligt uppgift kunna granuleras till större partiklar.

Kapacitet: Teoretisk 1 ekv/kg.

Kapacitet för zink, teoretisk: 65 g/kg, praktisk: 5 g/kg

Pris enligt praktisk kapacitet: 1 000 kr/kg zink

Fördelar: Går att modifiera till önskad jonbytande förmåga. Då jonbytaren består av organiskt material kan denna förbrännas före omsmältning, vilket innebär att smältugnens kapacitet ej bör belastas.

Nackdelar: Finkornig, måste därför granuleras på något sätt. Mjuk, vilket innebär att den trycks ihop vid kolonnapplikation vilket i sin tur innebär högt tryckfall. Kan eventuellt göras fastare genom granulering, alternativt användas i omblandad reaktor. Låg densitet, kan innebära praktiska problem vid inmatning i smältugn. Svagt sur jonbytande förmåga innebär begränsat pH-intervall (pH >5).

3.2.1.3 Cellulosa

Cellulosa består av glukosenheter som binds ihop med glycosidbindningar. Egenskaperna hos cellulosa liknar i mycket egenskaperna hos stärkelse, vilket bland annat innebär att modifieringar som kan utföras på stärkelse också bör kunna utföras på cellulosa och vice versa. Modifiering kan exempelvis ske med dietylamin (svagt basisk) eller

iminodiacetatgrupper vilket gör den metallselektiv. Pharmacia Biotech tillverkar iminodiättiksyraagaros för separering.

Cellulosa bör vara något billigare jämfört med stärkelse och har samma kapacitet. Samma för- och nackdelar som för stärkelse.

3.2.1.4 Viskos

Viskosen är tillverkad av och identisk med cellulosa men oändligt lång. Patent finns på sulfhydrerad viskos. Kapacitet för tvåvärda metaller uppges vara 50-100 g/kg för denna sulfhydrerade viskos. Tillverkningskostnaderna är relativt höga.

Kapacitet: Teoretisk 3 ekv/kg. Praktisk kapacitet för zink vid jämviktskoncentrationen 0,19 mg/l: 3 g/kg. Detta är en mycket låg jämviktskoncentration varför kapaciteten bör vara betydligt högre vid högre koncentrationer.

Pris: Vid en kapacitet av 50 g/kg blir priset > 600 kr/kg zink.

Fördelar: Bör gå att modifiera, exempelvis genom att oxidera till karboxylsyragrupper vilka är svagt sura katjonbytare med selektivitet för metaller vid neutrala pH. Då jonbytare består av organiskt material, förbränns detta, vilket innebär att smältugnens kapacitet ej bör belastas.

Nackdelar: Sväller 80 % i vatten och blir då mycket tät. Samtidigt minskar slitstyrkan. Mikrokristallin cellulosa kan vara bättre. (Används kommersiellt som överdrag till läkemedelstabletter). Då kemikalieåtgången är stor vid tillverkning av viskos ur cellulosa blir kostnaderna relativt höga.

3.2.1.5 Bark

Bark består av cellulosa, lignin och andra polymera fenoliska ämnen. Dessutom innehåller barken olika hartser, vilka de flesta är mer eller mindre toxiska. Detta innebär bland annat att bark som deponeras kan utgöra ett avfallsproblem men även komplicera användningen som jonbytare. Barkens struktur är porös vilket innebär snabb diffusion för de metaller som ska jonbytas. Trots den porösa strukturen är barken relativt mekaniskt stabil.

Bark innehar en viss naturlig jonbytande förmåga som bland annat härrör från fenolernas hydroxylsyragrupper. Vid kommersiella applikationer modifieras dock oftast barken genom sulfonering varvid starkt sura sulfonsyragrupper införs som ökar jonbyteskapaciteten samt gör att barken även kan användas som jonbytare vid låga pH. Kapacitet och pris avser sulfonerad barkjonbytare från Dancraft, vars uppgifter också använts för beräkningarna.

Kapacitet: Teoretisk 0,4 ekv/kg.

Kapacitet för zink, teoretisk: 26 g/kg, praktisk: 12 g/kg

Pris enl. praktisk kapacitet: 1 200 kr/kg zink

Fördelar: Stor tillgång och mekaniskt stabil. Beprövad, finns i fullskaleinstallation vid ytbehandling. Då jonbytaren består av organiskt material förbränns detta, vilket innebär att smältugnens kapacitet ej bör belastas.

Nackdelar: Risk för att vatten som behandlats innehåller toxiska hartser vilket troligen innebär att barken först bör behandlas på något sätt vilket (om det är möjligt) fördyrar processen. Låg densitet, kan innebära praktiska problem vid inmatning i smältugn. Den modifierade produkten har både svagt- och starkt sura grupper, vilket innebär att pH bör överstiga 5 för att hela kapaciteten ska kunna utnyttjas.

3.2.1.6 Lignosulfonat

Består av lignin med sulfonsyra, en biprodukt vid sulfittkokning av massa. Mw: 2900-4900 g/mol. Lignin består av bensenringar med propylgrupper. Dessa är sammanbundna med diverse olika bindningar.

Lignosulfonat används som jordförbättringsmedel för att binda in upp till 11 % spårämnesmetaller via sulfonsyragrupperna. Detta åstadkoms genom att ersätta kalcium med ammonium och därefter introducera spårmetallerna, Fe, Cu med flera.?

Kontakt har tagits med ett företag som utvecklar en ej vattenlöslig jonbytare baserad på lignosulfonat, Ligno Tech AB. Kostnaden för denna produkt uppges av företaget hamna under 10 kr/kg.

Kapacitet: Teoretisk 1-2 ekv/kg.

Kapacitet för zink, teoretisk: 65-130 g/kg, praktisk: 35 g/kg

Pris enligt praktisk kapacitet: 280 kr/kg zink

Fördelar: Billiga, god kapacitet. Då jonbytaren består av organiskt material, förbränns detta, vilket innebär att smältugnens kapacitet ej bör belastas.

Nackdelar: Lignosulfonater är helt vattenlösliga och måste därför först modifieras för att kunna användas som jonbytare. Den modifierade produkten har både svagt- och starkt sura grupper, vilket innebär att pH bör överstiga 5 för att hela kapaciteten ska kunna utnyttjas. Vid försök med ett experimentmaterial från Ligno Tech, brunfärgades det behandlade vattnet kraftigt. Dessutom sväller produkten i betydande grad vilket medför praktiska problem vid kolonnapplikation.

3.2.1.7 Torv

Torv består av delvis nedbruten mossa och innehåller bland annat humusämnen vilka innehåller olika elektrostatiskt aktiva grupper, främst karboxylsyragrupper, vilka är metallselektiva vid neutrala pH. Innehåller också aminogrupper vilka är svaga baser med selektivitet för bland annat molybdat. Flera försök, bland annat i pilotskala, har utförts med torv för avloppsvattenbehandling.

Kapacitet: Teoretisk 0,5- 1 ekv/kg.

Kapacitet för zink, teoretisk: 30-65 g/kg, praktisk: 15 g/kg

Pris enligt praktisk kapacitet: 100 kr/kg zink

Fördelar: Billiga, stor förekomst i Sverige. Då jonbytaren består av organiskt material, förbränns detta, vilket innebär att smältugnens kapacitet ej bör belastas.

Nackdelar: Erfarenheterna av hittills utförda försök visar att torven måste granuleras före användning. Ett annat problem med torv är att det är så pass heterogent så att exempelvis pH på torven skiljer sig stort över samma täckt. Det vatten som ska behandlas måste vara nära nog neutralt. (vid lågt pH uteblir jonbytet och vid $\text{pH} > 8$ sönderfaller torven). Risk för att vatten som behandlats innehåller toxiska hartser vilket troligen innebär att barken först bör behandlas på något sätt vilket (om det är möjligt) fördyrar processen. Låg densitet, kan innebära praktiska problem vid inmatning i smältugn.

3.2.2 Jonbytare med matris av oorganiskt material

3.2.2.1 Lecakulor

Lecakulor består av bränd lera bestående av kiseloxid, aluminium och järn. Vid förbränningen bildar lerans organiska material en gas som gör kulorna mer eller mindre porösa beroende på framställningsmetod. Porositeten kan varieras så att många små porer bildas (tung Leca, stor yta) eller få stora bildas (lätt Leca, liten yta). Porositeten förenklar diffusionen för de ämnen som ska jonbytas. Jonbytet sker främst via karboxylsyragrupper vilket innebär god selektivitet för metaller men begränsat pH-intervall (runt neutrala). Vidare kan kornens storlek och form varieras efter önskemål.

Kapacitet: Teoretisk $< 0,5$ ekv/kg.

Kapacitet för zink, teoretisk: < 30 g/kg, praktisk: 4 g/kg

Pris enligt praktisk kapacitet: 125 kr/kg zink

Fördelar: Billiga (0,2-1 kr/l, densitet varierar från 0,4 kg/l), mekaniskt stabila, kan utformas efter behov samt lättillgängliga (Norge). Kan *eventuellt* ersätta en

del av slaggbildarna i sura omsmältningssprocesser vilket innebär att tillsatsen i så fall inte minskar ugnarnas kapacitet.

Nackdelar: Låg praktisk kapacitet. Om materialet ej kan ersätta slaggbildarna kommer tillsatsen medföra kapacitetsminskning, vilket troligen ej är fallet för jonbytare med organisk matris. Snävt pH-intervall (runt neutrala). Långsam diffusion kräver långa uppehållstider.

3.2.2.2 Zeoliter

Zeoliter är mineraler med mycket väl definierad och homogen porstorlek. Då kristallgittrets porstorlek passar vissa atomer och molekyler bättre än andra sker ett utbyte av de senare mot de förra. Detta kan utnyttjas genom att exempelvis syrabehandla zeoliter så att porerna ockuperas av protoner. Då vatten innehållande metaller vilka storleksmässigt passar bättre in i kristallgittret, byts protonerna ut av metallerna. Zeoliterna består främst av kisel, aluminium och magnesium. Flera olika typer av zeoliter finns med olika kvalitet. I bland annat Ungern och Rumänien är förekomsten riklig. Zeoliternas jonbytande förmåga är mycket väl undersökt och dokumenterad. Kommersiellt används den främst för avskiljning av ammonium men även applikationer för avskiljning av metaller finns dokumenterade.

Kapacitet: Teoretisk 0,5 ekv/kg.
Kapacitet för zink, teoretisk: 30 g/kg, praktisk: 4 g/kg

Pris enligt praktisk kapacitet: 1000 kr/kg zink

Fördelar: Materialet nära idealiskt för plasmaugnar. Hög densitet, förenklar inmatning i ugn.

Nackdelar: Låg kapacitet

3.3 Kapacitetsförsök med engångsjonbytare

För att undersöka den praktiska kapaciteten hos några av ovanstående jonbytarmaterial har så kallade jämviktsförsök utförts. Vid dessa försök har vatten från SSABs Aluzinkanläggning använts. Då det vatten som levererats höll pH 10,8 och därmed var fritt från metaller, tillsattes 7 mg/l respektive 240 mg/l zink som zinkklorid för att erhålla två olika nivåer vid kapacitetsförsöken.

Av dessa lösningar tillsattes 100 ml till uppvägda mängder av ett antal jonbytarmaterial. Dessa fick därefter jämviktas med lösningarna under 18 timmar. Efter jämviktning avskiljdes jonbytarna och lösningarna analyserades med avseende på jämviktskoncentrationen zink. Nedan redovisas resultaten av dessa försök.

Resultaten av de utförda jämviktsförsöken kan inte generaliseras att gälla för andra metaller och andra sammansättningar av vatten men ger en *grov* uppfattning om kapaciteten för tvåvärda metalljoner. För några av jonbyterna gäller att kapaciteten kan skilja stort mellan olika tvåvärda metaller.

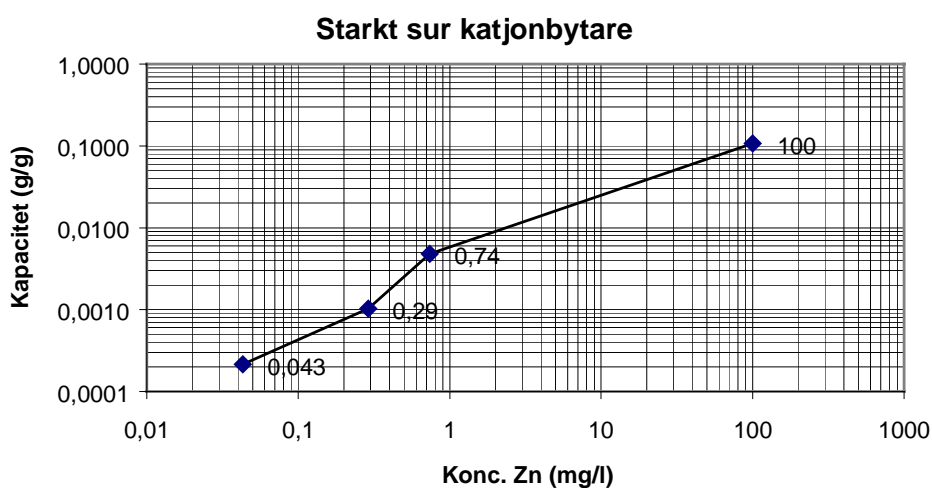
3.3.1 Starkt sur konventionell katjonbytare

Fabrikat: Rohm and Haas

Beteckning: IR 120

Kapacitet för zink enligt figur nedan 0,11 g/g jonbytare vid konc. 100 mg/l

Anm: Natriumform



3.3.2 Svagt sur konventionell katjonbytare

Fabrikat: Dow Chemical

Beteckning: CCR 3

Kapacitet för zink. 0,015 g/g vid konc. 210 mg/l

Anm: Syraform vilket innebar ett jämvikts-pH av 4,0 vilket är en enhet under det rekommenderade. Kapaciteten bör vara betydligt bättre vid högre pH.

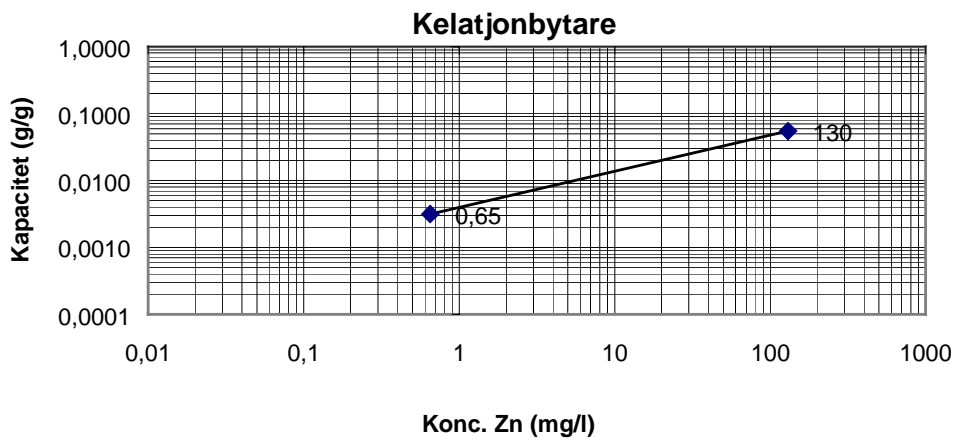
3.3.3 Konventionell kelatjonbytare

Fabrikat: Rohm and Haas

Beteckning: IRC 718

Kapacitet för zink enligt figur nedan: 0,045 g/g vid konc. 100 mg/l

Anm: Natriumform



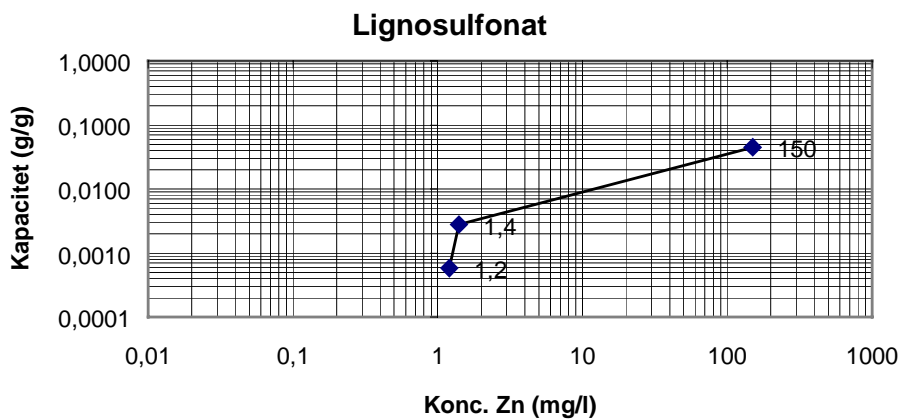
3.3.4 Lignosulfonat

Fabrikat: Borregaard Ligno Tech

Beteckning: Modifierad lignosulfonat

Kapacitet för zink enligt figur nedan: 0,035 g/g vid 100 mg/l.

Anm: Natriumform, proverna kraftigt brunfärgade.



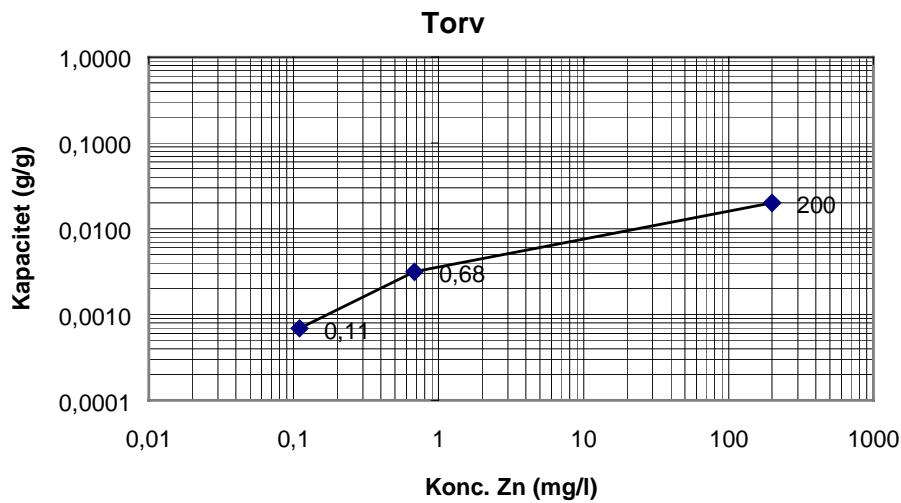
3.3.5 Obehandlad riven torv

Fabrikat: Geogen Produktion AB

Beteckning: Obehandlad riven torv

Kapacitet för zink enligt figur nedan: 0,017 g/g torv vid 100 mg/l

Anm: Proverna brunfärgade av humusämnen. Mycket finpartikulär.



3.3.6 Modifierad stärkelse

Fabrikat: Lyckeby Stärkelsen Industrial Starches AB

Beteckning: Perlsize 158

Kapacitet för zink: 0,005 g/g vid 100 mg/l

Anm: Mycket finpartikulärt pulver.

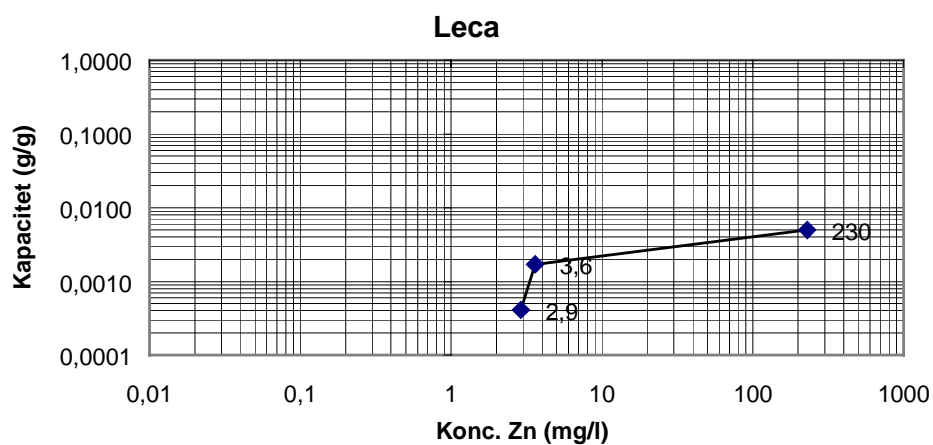
3.3.7 Lecakulor

Fabrikat: a.s Norsk Leca

Beteckning: Porös Leca

Kapacitet för zink enligt figur nedan: 0,004 g/g vid 100 mg/l

Anm:



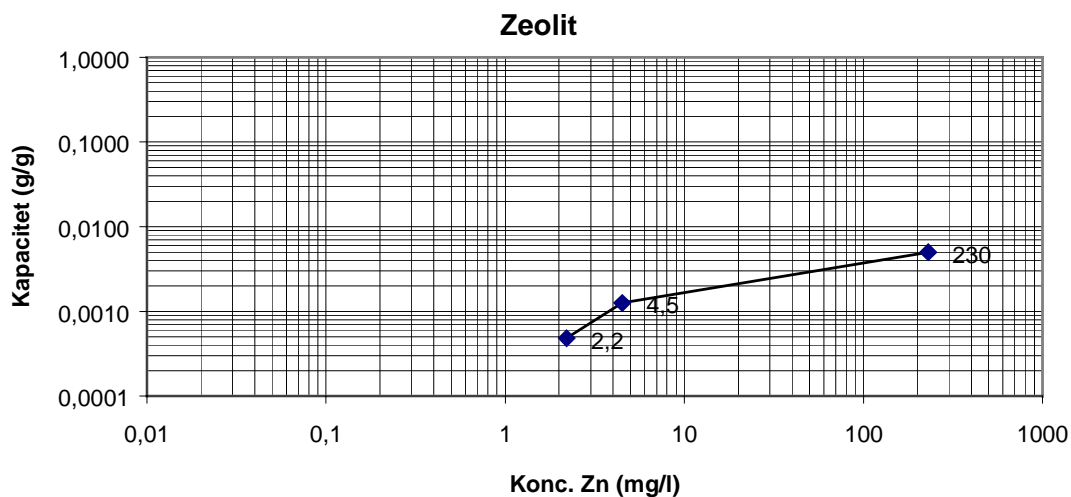
3.3.8 Zeolit

Fabrikat: Zeotech

Beteckning: Zeolit

Kapacitet för zink enligt figur nedan: 0,004 g/g vid 100 mg/l.

Anm: Finpartikulära rester av materialet i provet



3.4 Kolonnförsök med engångsjonbytare

Med ett annat försöksvatten från samma process vid Aluzink, SSAB, utfördes två försök med jonbytare placerade i kolonn för att kunna uppskatta den restkoncentration som erhålls efter jonbytesbehandlingen. Provvattnets sammansättning framgår av tabell 3.1.

Tabell 3.1 Sammansättningen av provvatten från SSABs Aluzinkprocess. Detta vatten användes för två kolonnförsök med jonbytare.

Analys		Utfall
pH	pH	6,7
Susp.	mg/l	102
Flourid	mg/l	18,8
Aluminium	mg/l	14,9
Krom III+	mg/l	15,4
Krom VI+	mg/l	14,8
Järn	mg/l	0,79
Molybden	mg/l	1,5
Zink	mg/l	16,3
Natrium	mg/l	62

Försöken utfördes dels med 115 ml av en svagt sur katjonbytare av märket Dowex med beteckningen CCR 3, dels med 106 ml zeolit av märket Zeotech. Jonbytarna placerades i kolonner med 15 mm diameter varvid bäddhöjden blev 76 cm respektive 53 cm. Försöksvattnet pumpades därefter genom kolonnen fylld med svagt sur katjonbytare med ett flöde av 1,8 l/h vilket motsvarar ca 12 bäddvolym per timme och genom kolonnen fylld med zeolit med flöde av 0,5 l/h vilket motsvarar 5 bäddvolym per timme. En bäddvolym motsvarar volymen jonbytarmassa i kolonnen. Resultaten av försöken framgår av tabell 3.2.

Som framgår av tabellen var restkoncentrationen av både krom och zink hög efter jonbytesbehandling med svagt sur katjonbytare CCR 3 och zeolit av märket Zeotech. Att den svagt sura katjonbytaren lämnar så höga restkoncentrationer förklaras av att den använts i väteform (syra) vilket innebar att pH 4 erhöles i behandlat vatten. Vid detta låga pH fungerar inte avskiljningen tillfredsställande med denna typ av jonbytare. Att jonbytaren använts i syraform beror på att alternativet är att använda den i natriumform. Då natrium ofta stör de processer som kan användas för överföring av metaller till metallisk form valde vi att använda jonbytaren i väteform.

Tabell 3.2 Resultaten av kolonnförsök dels med svagt sur katjonbytare, CCR 3, dels med zeolit av märket Zeotech. 1 bäddvolym motsvarar volymen jonbytarmassa i kolonnen. Koncentrationen krom III+ före behandling var 15,4 mg/l och zink 16,3 mg/l.

Behandlad volym (bäddvolym)	CCR 3, restkoncentration (mg/l)		Zeotech, restkoncentration (mg/l)	
	Krom (III+)	Zink	Krom (III+)	Zink
5				0,017
19		0,082		
207			2,2	12
387		6		
555		7,4		
858	4,2	8,1		

3.5 Analyser av metallmättade jonbytare

De jonbytare som mättats med metaller, antingen det skett i laboratorieförsök eller vid någon befintlig fullskaleanläggning, var tänkta att analyseras på samma sätt som utförs på skrot och/eller slagger vid omsmältning. Förhoppningen var att detta ska ge bästa möjliga information vid ställningstagande om jonbytmaterialet kan användas vid omsmältningprocesser eller dylikt.

Två prover analyserades för att undersöka om analystekniken är applicerbar på denna typ av prover. Det ena provet härrör från en jonbytare vilken troligen regenererats strax innan den togs ur för analys. Denna jonbytare är en starkt sur katjonbytare av polystyren med aktiva grupper av sulfonsyra och som använts för behandling av sköljvatten efter blandsyrabetning av rostfritt gods. Detta prov benämns "Blandsyra" i tabell 3.3.

Den andra jonbytaren har använts vid försök med svagt basisk anjonbytare för avskiljning av molybdat ur ett sköljvatten. Detta prov benämns "Molybdat" i tabell 3.3.

Tabell 3.3 Fördelningen av olika element i två olika jonbytarmassor. Prov benämnt "Blandsyra" härrör från en jonbytare vilken troligen regenererats innan den togs ur för analys.

Ämne	Prov: Blandsyra Viktsprocent	Prov: Molybdat Viktsprocent
MoO ₃	0,8	11
SO ₃	4	10
WO ₃		5
Fe ₂ O ₃	0,4	2
V ₂ O ₅		0,4
Cr ₂ O ₃	0,2	0,4
Cl	17	0,3
CaO	0,2	0,05
Br	0,1	0,02
C	63	52
N	5	5
O	9	14

Analysen har visserligen varit möjlig att genomföra men då den inte är anpassad till de relativt höga koncentrationerna av syre, kol och kväve är resultaten endast ungefärliga. Dessutom var arbetsinsatsen stor för att genomföra analysen. Av dessa anledningar har inte denna analysmetodik använts.

En lämpligare analysmetod är att först utföra en glödrestanalys och ur denna analysera metallerna med hjälp av ICP-teknik. Av tabell 3.4 framgår resultaten av två jonbytarprouver som utförts med denna metodik. Jonbytarna, IR 120 och CCR 3 (3.4.1 respektive 3.4.2) har använts för behandling av utgående vatten från SSAB efter neutralisation respektive SSABs 1303-vatten, se tabell 3.1. IR 120 har elektrostiskt aktiva grupper av sulfonsyra och CCR 3 har elektrostiskt aktiva grupper som utgörs av karboxylsyra.

Av tabellen kan bland annat utläsas att förbränningen av jonbytaren innehållande sulfonsyra, innebär att svavel avgått i form av svaveldioxid och inte bör utgöra någon komplikation vid omsmältning. Metallerna föreligger främst som oxider, varvid syre utgör en del av resterande vikt jämte kol som härrör från jonbytarnas organiska matris. Av jonbytarens ursprungliga torrsvikt återstod 30 % efter förbränning. Merparten av den massa som avgått vid förbränning utgörs med stor sannolikhet av koldioxid och svaveldioxid.

Beträffande koncentrationen zink i den jonbytare som behandlat utgående vatten efter neutralisation, var denna av naturliga skäl låg eftersom den övervägande andelen avskiljts vid neutralisationen.

Tabell 3.4 Koncentrationer i glödningsrest av två olika jonbytare som behandlat SSABs 1303-vatten CCR 3, svagt sur konventionell katjonbytare, respektive SSABs utgående vatten efter neutralisation IR 120, starkt sur konventionell katjonbytare.

Metall	CCR 3	IR 120
	Konc. (kg/ton)	Konc. (kg/ton)
Al	11	0,15
Pb	0,005	0,005
B	0,005	0,005
Fe	0,11	14
Cd	0,011	0,0023
Ca	12	140
K	0,52	1,6
Co	1	0,027
Cu	0,02	0,33
Cr	3,7	6,6
Mg	0,38	4,5
Mn	0,02	0,95
Mo	0,024	0,028
Na	240	5,1
Ni	0,053	3,6
V	0,013	0,014
Zn	45	0,67
S	0,008	0,1
Summa	313,87	177,68

4. Elektrolys av komplext sammansatta vatten

Elektrolys med diafragmamembran

Elektrolys används redan idag för att avskilja metaller ur enkelt sammansatta sköljvatten och erhålla dessa i ren form. Tekniken kan även kombineras med ett koncentreringssteg som höjer metallkoncentrationer och därmed strömutnyttjandet vid elektrolysprocessen.

Om elektrolysenheten förses med diafragmamembran kan plätering av legeringsmetaller även möjliggöras trots närvaro av störande metaller som exempelvis järn och krom. Utan membran vandrar dessa metaller mellan katod och anod varvid de kontinuerligt ändrar valens och på så sätt nedsätter eller helt förhindrar plätering av metall vid katoden. Då de flesta processavloppsvatten är komplext sammansatta kan användandet av

membran komma att innebära att elektrolystekniken kan appliceras på betydligt fler vatten än tidigare.

Tre olika typer av membran kan särskiljas. Två av dessa är så kallade jonselektiva membran som har förmåga att förhindra passage av antingen katjoner eller anjoner. Katjonselektiva membran släpper genom katjoner men förhindrar passage av anjoner och anjonselektiva membran släpper genom anjoner men förhindrar passage av katjoner. Om exempelvis ett katjonselektivt membran används kan metallerna vandra från anodrummet till katoden och där pläteras ut utan risk för att en del ska vandra tillbaka till anoden och där oxideras till en högre valens.

En tredje typ av membran är de så kallade diafragmamembranen. Dessa är ej jonselektiva men på grund av diffusionssvårigheter förhindras eller fördröjs vandrings av metalljoner mellan katodrum och anodrum. Resistansen bör dock inte öka nämnvärt eftersom elektronerna idealt ska röra sig mer eller mindre obehindrat genom membranet.

4.1 Jämförande försök med och utan diafragmamembran

Då de jonselektiva membranerna fortfarande är under utveckling och de fortfarande är förknippade med betydande kostnader, bland annat på grund av kort livslängd, har vi i detta projekt inriktat oss på att närmare studera diafragmatekniken. Två olika membran har använts vid försök. Det ena består av en blandning av zirkoniumoxid och teflon och betecknas Elramex. Priset är drygt 5000 kr/m² och livslängden vid rätt användning uppses vara 4-5 år.

Det andra diafragmamembranet som vi har använt är ett keramiskt membran. fördelen med keramiska membran är det relativt låga priset. Nackdelen är känsligheten för sprickbildning vid mekaniska påfrestningar.

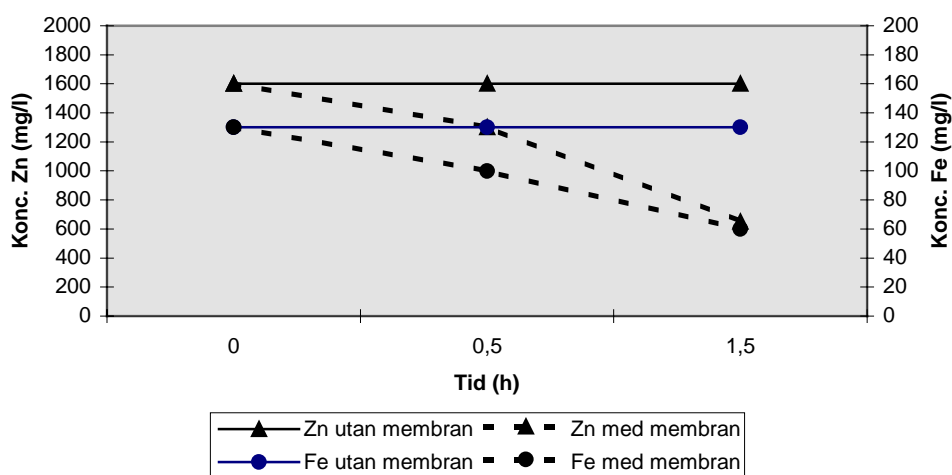
Vid försöken med Elramexmembranet hade vi problem med kontinuerligt ökande spänning vid konstant strömtäthet. Denna ökning kan bero på igensättning av membranet varvid resistansen ökar. Den cell vi konstruerat var dock av mycket ringa storlek, endast 40 ml vätska i katod- respektive anodrum vilket också innebar praktiska svårigheter vid uttag av prov m.m. Detta kan alltså vara den egentliga orsaken varför denna typ av membran långt ifrån bör dömas ut.

Av praktiska skäl fortsatte vi dock med ett keramiskt membran med 300 ml provvolym. Katoden bestod av järnplåt med 0,45 dm² yta. Strömtätheten var 1,1 A/dm² och spänningen 6 V. Anoden bestod av ett glest nät belagt av grafit. Katodrummet fylldes med provvatten från SSABs Aluzink justerat till pH 2,2 med svavelsyra till vilket zinkklorid och järn(II)sulfat tillsatts så att koncentrationen zink blev 1600 mg/l och koncentrationen järn blev 130 mg/l. Anodrummet fylldes med 0,5 % svavelsyra. Då pH kontinuerligt

ökar i katodrummet, tillsattes 0,5 % svavelsyra för att erhålla pH mellan 2,2 och 2,8. Vid högre pH riskerar man att erhålla utfällningar av järn.

Ett jämförande försök utan diafragmamembran utfördes. Provlösningen var av samma slag som den som fylldes i katodrummet vid membranförsöket. För övrigt var försöksbetingelserna likvärdiga de som gällde för membranförsöket. Ingen tillsatts av svavelsyra för att hålla ner pH var nödvändigt eftersom den sura reaktionen vid anoden balanserar den basiska reaktionen vid katoden.

Av figur 4.1 framgår koncentrationen av zink och järn som funktion av tiden vid de två jämförande försöken med och utan diafragmamembran. Som framgår av figuren har ingen metall pläterats ut vid försök utan membran. Vid försöket med membran har koncentrationen av zink och järn sjunkit från 1 600 mg/l till 650 mg/l respektive från 130 mg/l till 60 mg/l under de 1,5 timmar som försöket pågick. Då provvolymen var 300 ml har totalt 285 mg zink och 21 mg järn överferts till metallisk form. Strömutflytet var 35 %.



Figur 4.1 Koncentrationen zink och järn som funktion av tiden vid de två jämförande försöken med och utan diafragmamembran.

5. Modifiering av metallhydroxidslam

Om det vore möjligt att modifiera det metallhydroxidslam som bildas i neutralisationsanläggningar genom tillsatts av kalciumhydroxid, så att detta kunde ersätta en del av den kalk som tillsätts vid omsmältning av skrot, skulle detta innebära flera fördelar; tillsatsen skulle inte ta kapacitet från omsmältningssugnen; tillsatsen skulle ske på samma sätt som kalk redan nu tillsätts samt att kostnaden för den kalk som åtgår för bildandet av metallhydroxiden därmed inte utgör någon extra kostnad.

För undersöka möjligheten att omsmäta metallhydroxidslam, har kravprofiler från omsmältningsverk slam studerats. Dessa visar bland annat att slammet först måste torkas och värmas (kalcineras) vid minst 600 °C för att överföra metallhydroxiderna till oxider. Dessutom måste produkten vara fri från bland annat natrium och klorider samt fri från de flesta metaller förutom nickel, krom och järn. För producenterna av rostfritt gods tillkommer att deras blandsyrabetning med fluorvätesyra innebär att stora mängder flourider binds som flusspat, (CaF_2), som tär på infodringen av omsmältningsugnen. För att minska slitaget på ugnarna måste eventuellt det flour som inte är bundet till metallerna därför avskiljas före neutraliseringen med kalk.

Ett alternativ till omsmältning i elektrostålugn är omsmältning med plasmateknik. Denna teknik är dock betydligt kostsammare. För ytbehandlingsindustrin metallhydroxidavfall kan detta ändå vara ett alternativ som är värt att närmare studera.

5.1 Sammansättning

Förutom de metaller som betas av vid betningen och som härrör från godset, tillförs emellertid slammet en rad ämnen som kan störa omsmältningsprocessen. Dessa föroreningar har sitt ursprung från andra bearbetningsprocesser som exempelvis avfettning. Från avfettningsprocesserna tillförs det vatten som ska renas i neutralisationsanläggningen bland annat natrium. Detta natrium hamnar i stor utsträckning i det bildade metallhydroxidslammet trots att natrium ej bildar olöslig metallhydroxid.

I tabell 5.1 nedan redovisas sammansättningen av metaller i ett metallhydroxidslam som producerats vid ett stålverk för produktion och bearbetning av rostfritt gods. Förutom metaller består slammet av hydroxider och mindre mängder av exempelvis flourid, nitrat och olja.

Tabell 5.1 Sammansättningen på ett metallhydroxidslam som erhållits från ett stålverk för produktion och bearbetning av rostfritt gods. Slammets TS-halt var ca 35 %

	Obehandlat. (kg/ton TS)	Andel av tot. analyserad metall (%)
Al	4,5	1
Pb	0,0	0
B	3,3	1
Fe	160,0	34
Ca	260,0	55
K	0,5	0
Co	0,1	
Cu	2,1	0
Cr	17,0	4
Mg	4,5	1
Mn	6,9	1
Mo	0,7	
Na	4,2	1
Ni	11,0	2
V	0,1	
Zn	0,2	0
Totalt:	475,1	100

Vid tre nedan beskrivna försök har vi eftersträvat att minimera mängden föroreningar i bildat metallhydroxidslam.

5.2 Urlakning av föroreningar ur befintligt metallhydroxidslam

Då natrium och stort antal andra föroreningar inte borde bilda olöslig metallhydroxid, bör natrium vara möjlig att lakas ur redan bildat hydroxidslam. Om detta vore möjligt skulle dels redan deponerat slam eventuellt kunna återföras via omsmältning, dels kunde befintlig reningsutrustning användas. För att undersöka om urlakning av natrium ur hydroxidslam är möjligt, utfördes följande försök.

90 gram metallhydroxidslam med sammansättning enligt tabell 5.1 slammades upp i tre portioner à 200 ml avjonat vatten. Vid varje portion omrördes slammet med vattnet under minst en timme. Mellan varje portion sugfiltrerades vattnet av från slammet så att ca 40 % torrhalt erhöles. Sammansättningen av slammet efter urlakning enligt ovan framgår av tabell 5.2.

Som framgår av tabellen var minskningen av mängden natrium i slammet begränsad (17 %) genom urlakning. Urlakning av metallhydroxidslam innehållande natrium tycks med andra ord ej vara möjlig. Vad detta beror på är svårt att veta men en orsak kan vara att natrium finns löst i porvatten som ej diffunderar ut till lakvattnet och en annan orsak kan vara att natrium är bundet i metall-natrium-salter.

Tabell 5.2 Sammansättning av ett metallhydroxidslam som uttagits från en anläggning som producerar rostfritt gods. "Obehandlat" representerar sammansättningen före sköljning av slammet med tre portioner avjonat vatten. Sammansättningen av det ursköljda slammet representeras av kolumnen "Tvättat".

	Obehandlat. (kg/ton TS)	Andel av totalt analyserade metaller (%)	Urlakat (kg/ton TS)	Andel av totalt analyserade metaller (%)
Al	4,5	1	4,5	1
Pb	0,0	0	0,0	0
B	3,3	1	3,2	1
Fe	160,0	34	160,0	34
Ca	260,0	55	250,0	54
K	0,5	0	0,4	0
Co	0,1		0,1	
Cu	2,1	0	2,1	0
Cr	17,0	4	17,0	4
Mg	4,5	1	4,5	1
Mn	6,9	1	6,8	1
Mo	0,7		0,7	
Na	4,2	1	3,5	1
Ni	11,0	2	11,0	2
V	0,1		0,1	
Zn	0,2	0	0,2	
Totalt:	475,1	100	464,0	100

5.3 Modifiering av metallhydroxider

5.3.1 Fälla närmare källan

Då det inte tycktes vara möjligt att urlaka natrium ur befintligt metallhydroxidslam, har försök med fällning av metallhydroxid närmare källan utförts. Att fälla metallhydroxid så nära källan som möjligt bör innebära att mindre mängder natrium tillförs slammet

eftersom det vatten som fälls då ej blandats med sköljvatten och dumpade bad från exempelvis avfettning.

Till sköljvatten efter blandsyrabetning ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$), tillsattes kalciumhydroxid (16 g/l) så att pH 10,2 erhöles. Klarfasen avskiljdes genom sugfiltering tills slammet erhöle en TS-halt av 36,5 %. Sammansättning av sköljvatten före- och efter fällning samt av det erhöle metallhydroxidslammet framgår av tabell 5.3.

Som framgår av tabellen resulterade fällning av betsköljvatten en halverad mängd natrium i det erhöle slammet. Att minskningen inte blev större kan troligen förklaras av den höga koncentrationen natrium i det sköljvatten ur vilket slammet fälldes. Som framgår av tabellen, tycks tillsatts av kalciumhydroxid innebära någon form av samfällning av natrium som bind till slammet. De metaller som finns i det vatten som behandlas, hamnar oavsett respektive hydroxids löslighetsprodukt i det bildade slammet. Detta framgår tydligare av tabell 5.4 där mängden kalcium har frånräknats i kolumnen för procentuell andel i slam för att kunna jämföra procentuell fördelning av respektive metall i sköljvatten med fördelning i erhölet slam.

Tabell 5.3 Bildande av metallhydroxidslam ur sköljvatten efter blandsyrabetning ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$) av rostfritt gods. Ur tabellen kan avläsas koncentrationen före respektive efter tillsatts av kalciumhydroxid till pH 10, hur stor mängd per liter som avskiljts genom bildandet av hydroxidslammet samt hur stor andel respektive metall utgör av total mängd avskiljd metall. Vidare presenteras koncentrationen av respektive metall i det producerade metallhydroxidslammet uttryckt i kg/ton torrsubstans (TS) samt den procentuella andelen av den totala mängden metall som respektive metall utgör.

	Konc.före (mg/l)	Konc.efter (mg/l)	Avskiljd mängd (mg/l)	Andel av tot. analyserad metall (%)	Konc. i MeOH (kg/ton TS)	Andel av tot. analyserad metall (%)
Al	12	0,32	11,7	1	4,0	0,9
Pb					0,0	0,0
B	32	0,79	31,2	3	3,0	0,7
Fe	670	1,1	668,9	64	72,0	16,1
Ca	8,8	770		0	330,0	73,9
K	2,3	11		0	0,4	0,1
Co	0,86	0,01	0,9	0	0,1	0,0
Cu	2,4	0,02	2,4	0	0,2	0,0
Cr	100	0,21	99,8	9	12,0	2,7
Mg	0,66	0,7	0,0	0	4,3	1,0
Mn	11	0,01	11,0	1	1,1	0,2
Mo	23	3,4	19,6	2	2,2	0,5
Na	38	11	27,0	3	2,2	0,5
Ni	150	0,14	149,9	14	13,0	2,9
S	13	2,9	10,1	1	0,0	
V	0,45	0,02	0,4	0	0,1	0,0
Zn	19	0,05	19,0	2	1,8	0,4

Tabell 5.4 Denna tabell bygger på de värden som presenterats i tabell 5.3 men i denna tabell har mängden kalcium frånräknats i kolumnerna "Konc. i MeOH" samt "Andel av totalt analyserad metall" (i slam) för att kunna jämföra den procentuella andelen av respektive metall i sköljvattnet med andelen i den producerade metallhydroxiden.

	Konc. i sköljvatten (mg/l)	Andel av tot. (%)	Konc. i MeOH (kg/ton)	Andel av tot. analys. i slam exklusive Ca (%)
Al	12	1,1	4,0	3,4
Pb	0,0	0,0	0,0	0,0
B	32	3,0	3,0	2,6
Fe	670	61,8	72,0	61,9
Ca	8,8	0,8	-	-
K	2,3	0,2	0,4	0,3
Co	0,86	0,1	0,1	0,1
Cu	2,4	0,2	0,2	0,2
Cr	100	9,2	12,0	10,3
Mg	0,66	0,1	4,3	3,7
Mn	11	1,0	1,1	0,9
Mo	23	2,1	2,2	1,9
Na	38	3,5	2,2	1,9
Ni	150	13,8	13,0	11,2
Sr	0,01	0,0	-	-
S	13	1,2	-	-
V	0,45	0,0	0,1	0,0
Zn	19	1,8	1,8	1,5

För att få en uppfattning om varifrån sköljvattnets natrium härrör kan tabell 5.5 studeras. I denna tabell har uppbyggnaden av koncentrationen av olika metaller i ett liknande sköljvatten listats. De metaller som ökar i koncentration med antalet sköljningar härrör från den till sköljvattnet överdragna betsyran medan de metaller vars koncentration ej ökar härrör från det vatten som används för sköljoperationen.

Enligt tabellen härrör följande metaller från betbadet; Al, B, Fe, Co, Cu, Cr, Li, Mn, Mo, Ni, och V. Övriga metaller; Ca, K, Li, Mg, Na, Sr, och S, härrör från det vatten som används för sköljningen. (För ytterligare några metaller är det osäkert varifrån de härrör). De metaller som ej härrör från betbadet skulle alltså ej återfinnas i metallhydroxidslammet om vattnet antingen avjonades före användning som sköljvatten eller om sköljvattnet på något sätt recirkulerades.

Tabell 5.5 Jämförelse av sammansättningen av sköljvatten som använts vid 1, 3 respektive ca 10 betningar av rostfritt gods. De metaller vilka ökat i koncentration vid fler antal betningar härrör från betningen och övriga metaller härrör från det vatten som använts som sköljvatten.

Analys	1 sköljning	3 sköljningar	10 (?) sköljningar
Al ³⁺ (mg/l)	0,48	0,89	5,9
Pb ²⁺ (mg/l)	<0,05	<0,05	<0,05
B ⁺ (mg/l)	1,1	0,77	14
Fe ^{2+,3+} (mg/l)	15	29	140
Cd ²⁺ (mg/l)	<0,01	<0,01	<0,01
Ca ²⁺ (mg/l)	36	36	38
K ⁺ (mg/l)	14	4,7	5,0
SiO ₂ (mg/l)	21	19	220
Co ²⁺ (mg/l)	0,02	0,04	0,16
Cu ²⁺ (mg/l)	0,08	0,12	0,51
Cr ^{3+,6+} (mg/l)	4,1	7,7	36
Li ⁺ (mg/l)	0,02	0,01	0,02
Mg ²⁺ (mg/l)	6,6	6,8	7,7
Mn ⁷⁺ (mg/l)	0,42	0,60	2,6
Mo ⁶⁺ (mg/l)	0,32	0,74	2,1
Na ⁺ (mg/l)	30	30	42
Ni ²⁺ (mg/l)	2,6	5,1	25
Sr ⁺ (mg/l)	0,09	0,10	0,12
S (mg/l)	10	12	11
V ⁺ (mg/l)	0,03	0,05	0,14
Zn ²⁺ (mg/l)	0,25	0,46	0,24

5.3.2 Kalcinering av slam fällt i anslutning till betning

För att dels simulera ett slam som erhållits genom fällning av ett betsköljvatten fritt från de metaller som ej härrör från betbadet, dels simulera fällning av ett förbrukat betbad, tillsattes kalciumhydroxid till en betsyra som använts för betning av rostfritt gods.

Andelen av exempelvis natrium i ett slam som producerats på detta sätt bör vara relativt låg eftersom andelen av betade metaller är hög i betsyra. Av tabell 5.6 framgår sammansättningen av det kalcinerade slam som erhöles då en förbrukat betsyra neutraliserades till pH 10,0 genom tillsatts av kalciumhydroxid och vars produkt filtrerades av, torkades och slutligen kalcinerades vid 950 °C. Av tabell 5.7 framgår andelen av olika metaller av den totala mängden metall i slammet före kalcinering.

Intressant är att sammansättningen förändras vid kalcineringen. För de flesta metaller finns en god korrelation mellan värdena i tabell 5.6 och 5.7, men för järn är avvikelserna stora. Orsaken till detta är svår att bedöma.

Som framgår av tabell 5.6 är andelen flusspat, CaF_2 stor. Detta kan till viss del förklaras med att den vid försöken använda syran troligen hade relativt lågt metallinnehåll varför andelen metall blir låg i det bildade slammet. Ett lågt metallinnehåll i syran kan förklaras med att den var relativt nysatsad. Då flourider tär på omsmältningssugnar med basisk infodring, bör mängden flourid begränsas i möjligaste mån. Då merparten flourid dock är bunden till metaller, kan flouridmängden endast minska med ca 30 % genom användande av exempelvis syraretardation eller diffusionsdialys. Samtidigt minskar också behovet av kalcium med 15 %, vilket sammantaget skulle innebära mindre mängd bildat metallhydroxidslam med högre andel metall.

Eftersom bildningen av CaF_2 vid behandling av blandbetsyra komplicerar möjligheten att återföra detta slam via kalcinering till omsmältning, bör följande alternativ undersökas för att eliminera mängden CaF_2 :

- * Kalcinering vid temperaturer runt 1800 °C för att driva av flourider från slammet. Flourgasen kan skrubbas av som flourvätesyra. Denna syra bör kunna användas som make-up i betprocessen.
- * Undvika att bilda CaF_2 . Detta kan åstadkommas genom använda annan fällningskemikalie (exempelvis natrium- eller kaliumhydroxid) eller genom att selektivt fälla ut CaF_2 på så sätt att denna inte blandas med metallhydroxiderna. Om alternativet att använda annan fällningskemikalie väljs, kan CaO användas för att avskilja CaF_2 efter avskiljning av metallerna. Vid tillräckligt hög renhet skulle denna CaF_2 kunna komma till användning i konvertern.

Tabell 5.6 Sammansättningen av kalcinerat metallhydroxidslam som producerats genom att tillsätta kalciumhydroxid till en betsyra (HF+HNO₃) som använts för betning av rostfritt gods och därefter kalcinera detta slam vid 950 °C. Askhalten efter kalcinering var 91,4 %. GR=glödrest.

	Mängd per ton produkt (kg/ton GR)
Fe ₂ O ₃	94
SiO ₂	2,7
Al ₂ O ₃	1,0
Ca	370
MgO	5,5
TiO ₂	0,1
MnO	0,9
P ₂ O ₅	0,5
Na ₂ O	0,5
K ₂ O	<0,1
BaO	<0,1
S _{tot}	0,4
Cl	<0,1
Ni	12
Cr	17
F	380
C	<1,8
H	<1,8
N	<1,8
Summa	<885

Tabell 5.7 Metallsammansättningen av ett hydroxidslam som producerats genom att tillsätta kalciumhydroxid till en betsyra (HF+HNO₃) som använts för betning av rostfritt gods. Den använda syran var samma som användes för kalcinering av metallhydroxidslam för vilket resultatet framgår av tabell 5.6. TS=torrsubstans.

	Konc. metall i MeOH (kg/ton TS)	Andel av tot. analyserad metall (%)
Al	3,7	0,6
Pb	0,0	0,0
B	2,8	0,4
Fe	230,0	36,9
Cd	0,0	0,0
Ca	370,0	59,4
K	0,4	0,1
Co	0,0	0,0
Cu	0,1	0,0
Cr	5,6	0,9
Mg	4,1	0,7
Mn	0,5	0,1
Mo	0,3	0,0
Na	2,0	0,3
Ni	3,2	0,5
V	0,0	0,0
Zn	0,0	0,0
Summa	622,7	100,0

6 Recirkulering av avskiljd metall

De metaller som avskiljts från vattenfas måste på något sätt överföras till metallisk form. Detta kan antingen ske via någon hantering för restprodukter som exempelvis ScanDust anläggning i Landskrona som omsmälter metalloxider eller direkt i den process där den recirkulerade metallen behövs. Det senare bör vara fördelaktigt både ur ekonomisk och miljömässig synvinkel.

Förutom de företag som tillverkar rostfritt stål eller omhändertar metallinnehållande avfall, kan företag som framställer legeringsmetaller ur malmer komma ifråga för tillva-ratagande av ur vattenfas avskiljd metall.

6.1 Anläggningar för omhändertagande av metallavfall

Ett antal anläggningar för omhändertagande av de mest värdefulla legeringsmetallerna finns runt om Europa. På detta sätt kan zink, nickel, koppar, molybden krom med flera metaller omhändertas ur askor, stoft, slagger, spånor med mera.

I Sverige finns ScanDust som omsmälter metalloxider ur vilka zink, krom, nickel och molybden utvinns och sänds tillbaka till det företag som levererat metalloxiden. Omsmältning sker via en plasmametod. Priset för omhändertagandet är 3300 kr per ton metalloxidavfall (maj -96). Att låta ScanDust omsmälta jonbytare eller metallhydroxidavfall innehållande zink, krom, nickel och molybden bör vara fullt möjligt enligt företaget.

Vidare finns i Sverige ScanArc som utreder möjligheter att använda plasmametoder för utvinning av metaller ur exempelvis olika avfall. De förfogar över en plasmaugn vid vilken pilotförsök kan utföras. Bland annat har en metod för utvinning av platina ur förbrukade katalysatorer utvecklats och denna metod används numera av ett dotterbolag till ScanArc. Företaget anger att bärarmaterial av kisel-, kalcium-, magnesium och aluminiumoxid är mycket bra vid användning av plasmametoder. Leror går oftast bra och zeolit är närmast optimalt, bland annat på grund av sin höga densitet (>2 kg/l). Kommersiellt tillgängliga jonbytare av exempelvis polystyren fungerar sämre, framförallt på grund av den låga densiteten och den ringa kornstorleken.

Vad beträffar återvinning av zink kan Outokumpu i Finland samt Norzink och Learvik Pigment i Norge nämnas. För återvinning av krom kan bland annat Vargön Alloys AB eventuellt komma ifråga då de tillverkar ferrokrom. Falcon Bridge i Kristianshamn, Norge kan vara en avnämare för återvunnet nickel.

Vid ett flertal anläggningar i Sverige för framställning av rostfritt stål kan nickel, krom och järn omsmältas. I de flesta fall ställs höga krav på renhet hos insatsvarorna. Kraven varierar dock stort beroende på vilken kvalitet som produceras och vilken process som används. Det kanske största hindret för att återföra metallen direkt till processen är dock att ett material med ringa värde ska störa en redan väl fungerande process samt att en tillsatts som endast innehåller en mindre andel metaller kan innebära en kapacitetssänkning i processen.

En vanlig process för omsmältning av skrot för framställning av legerade stål är användandet av basiskt infodrade elektrostålugnar varför vi har valt att studera denna närmare. Processerna genomförs på olika sätt beroende på vilken produkt som framställs men redovisningen nedan beskriver grovt tillvägagångssättet vid några anläggningar för framställning av rostfritt stål.

För mindre volymer metallhydroxidslam kan även befintliga anläggningar i USA användas. Exempel på denna typ av anläggningar är Inmetco som omhändertar och utvinner metaller genom en tämligen komplex pyrometallurgisk process (ref. 10,11).

6.2 Omsmältning i elektroslugn (basisk)

Smältprocessen består av en smältningsfas, en oxiderande fas och en reducerande fas. Vid smältningsfasen tillsätts bland annat bränd kalksten motsvarande ca 5-10 % av den totala chargevikten. Denna kalk ger dels en basisk miljö och dels tjänar den som fosforrening.

Den oxiderande fasen åstadkoms genom att blåsa in syrgas så att framförallt kol oxideras och bortgår som koldioxid. För att minska kolhalten ytterligare används ofta AOD-konvertrar, varvid kvävgas, syrgas och/eller argon tillsätts.

Den reducerande fasen är till för att reducera de tillsatta legeringsämnen vilka bland annat tillsätts som oxider samt för att reducera bort svavel och syre vilka hamnar i den bildade slaggen. De metaller som hamnar i slaggen återvinns i hög grad genom tillsatt av ferrokisel som reducerar metallen i slaggen.

Nedan följer några synpunkter som framkommit vid kontakter med personer som har kunskaper angående tillverkning av rostfritt gods via omsmältning av skrot och tillsatt av legeringsmetaller till denna smälta.

6.2.1 Kapacitet

Flera företag anger kapacitetsminskning som ett problem vid tillsatt av material med ringa metallinnehåll till ugnarna. Smältugnarna är ofta hårt belastade och utgör oftast den kapacitetsbegränsande länken i produktionen. Om dessutom problem uppstår vid tillsatt av heterogena material, riskeras driftsstopp vilket kan bli mycket kostsamt.

Dessutom pågår för närvarande optimeringar och processändringar vid flera anläggningar som syftar till att öka kapaciteten hos befintliga ugnar i betydande grad. Att då införa ett material som innebär en kapacitetsminskning kan knappast vara aktuellt, vilket innebär att metallen antingen måste vara väl koncentrerad eller utgöra en del av något annat material som processen är beroende av.

För att få en uppfattning om vilka mängder som kan komma ifråga kan ett exempel från en större anläggning för produktion och bearbetning av rostfritt gods användas. Vid anläggningen betas årligen ca 680 ton järn, krom, nickel och molybden av och hamnar i vattenfas. Antalet charger är ca 2000/år och varje charge motsvarar 75 ton vilket innebär totalt ca 150 000 ton/år. Förlusten av metall via vattenfas är med andra ord ungefär 0,5 % av producerad mängd.

Nedan redovisas en uppskattning av mängden material som måste omsmältas för att recirkulera all den metall som avskiljts vid ovan beskrivna anläggning.

6.2.1.1 Jonbytare

Om en starkt sur katjonbytare med en kapacitet motsvarande ca 10 % (vikt) metall erfordras 6 800 ton jonbytare för att avskilja den till vattenfas förlorade metallen. Denna mängd motsvarar ca 3 ton per charge eller 4,5 % av ugnens kapacitet.

6.2.1.2 Aska av metallmättad jonbytare

Om samma jonbytare som använts i exemplet ovan förbränns, uppkommer 2 000 ton aska/år vilket ger 1 ton/charge. Andelen metall i denna aska bör vara drygt 30 %. Restande utgörs med stor sannolikhet främst av syre ca 10 % (i form av metalloxider) samt kol nära 60 %, se stycke 3.5.

6.2.1.3 Metall utvunnen genom kombinationen jonbyte och elektrolys

Om metallerna kan utvinnas genom elektrolys av de jonbyteseluat som uppkommer vid regenerering av jonbytare vilka avskiljt metall ur avloppsvatten, återfinns dessa på ett katodmaterial. Katodmaterialet kan antingen bestå av den eller de metaller som pläteras ur eluatet eller av järnplåt. Oavsett valet bör katodmaterialet kunna betraktas som vanligt skrot som ska omsmältas och därför inte påverka omsmältningens kapacitet negativt.

6.2.1.4 Metallhydroxidslam

Om ca 4 000 ton metallhydroxidslam med en torrsubstanshalt av ca 30 % produceras årligen motsvarar detta 1 200 ton torkat slam vilket utgör 0,6 ton/charge eller 1 % av kapaciteten. Om denna mängd kan ersätta en del av den kalk som idag tillsätts och som motsvarar 5-6 ton CaO per charge, innebär tillsatsen ingen kapacitetsminskning, se vidare stycke 6.2.4.

6.2.2 Bärarmaterial

Vid omsmältningens processen tillsätts några procent slaggbildare vilka utgörs av exempelvis ferrokisel som består av ca 50 % kisel och 50 % järn. En tanke har varit att det bör vara möjligt att ersätta detta slaggbildande material med ett jonbyttarmaterial innehållande stor andel kisel. En tillsats av en sådan jonbytare skulle i så fall inte nedbringa ugnens kapacitet. Exempel på jonbyttarmaterial uppbyggda av kisel är zeoliter och Lecakulor. Tyvärr är dock inte sura oxider som exempelvis kiseloxid, av vilket dessa

jonbytare är uppbyggda av, välkomna i vissa processer eftersom dessa förstör omsmältningensugnar basiska inneslutning.

Om materialet (jonbytaren eller metallhydroxidslammet) glödgas före omsmältning kommer detta att innebära att en del metaller och föroreningar avgår i rökgaserna. På så sätt bör exempelvis zink och svavel kunna avskiljas. Detta kräver emellertid någon form av rökgasrening.

Bärarmaterialets storlek och densitet kan ha stor praktisk betydelse. De flesta anger att kornstorleken bör överstiga 2-3 mm och att densiteten bör vara hög. En för liten diameter innebär bland annat att utbytet blir lågt och låg densitet kan innebära problem vid inmatning av materialet i ugnen. Det senare gäller också vid för liten kornstorlek. Dock är vissa ugnar utrustade med inblåsningmunstycken för bland annat molybdendamm, en restprodukt vid brytningen av molybden. Sådana ugnar bör eventuellt kunna använda jonbytare med liten diameter. Vargön Alloys AB som bland annat tillverkar ferrokrom har briketteringsprocesser för glödskal, slipmull med mera. Om jonbytarmaterialets kornstorlek är för liten kan en sådan process troligen användas för att öka storleken. Dessutom finns teknik med ”lansar” för införsel av material i pulverform som eventuellt kunde eliminera behovet av pelletering.

6.2.3 Föroreningar

Varje charge omfattar mellan 5-100 ton beroende på ugnens storlek och mängden metallföroreningar som kan accepteras beror på det tillverkade stålets kvalitet. Koncentrationerna av föroreningar som kan accepteras i de insatsvaror som tillsätts vid omsmältning är mängdberoende vilket betyder att om mängden av ett material med låg föroreningshalt är hög kommer detta att påverka produktens kvalitet och ugnens infodring negativt. Som redovisats under stycke 6.2.1 är dock de mängder av material (engångsjonbytare eller metallhydroxidslam) som används för att recirkulera metallerna betydande varför föroreningshalten bör vara låg.

De synpunkter som framkommer då metallhydroxidslam med sammansättning enligt tabell 5.3 presenterats för ett antal personer med kunskap om omsmältningprocesser och dess insatsmaterial varierar stort beroende på vilken kvalitet och process som den person som tillfrågats är knuten till. Ett antal personer har nämnt den stora mängden aluminium som begränsande, några besväras av den stora mängden natrium som kan förstöra omsmältningensugnar infodring och ytterligare ett antal anser att ingen av de föroreningar som framgår av tabellen bör ha negativ inverkan på processen eftersom dessa föroreningar utgör endast en begränsad andel av den totala chargevikten samt att föroreningarna kan renas bort vid den metallurgiska process som förekommer i deras omsmältningensugnar.

Om mängderna av flusspat, CaF_2 , är betydande, kan denna tära på inneslutningen av elektroslugnen. Vid kalkfällning av processbad och sköljvatten efter blandsyrabetning av rostfritt stål, bildas höga koncentrationer flusspat, se vidare stycke 6.2.4.

Några av de som angett att föroreningsmängderna är begränsande är knutna till processer som inte medger någon metallurgisk behandling utöver justering av sammansättningen av legeringsämnena.

En del slaggar har tillstånd att användas som exempelvis fyllnadsmaterial vid vägbyggen. I sådana fall kan metallföroreningar äventyra slaggens kvalitet. Beträffande det oorganiska innehållet i det material som införs i omsmältningugnen, får detta inte innebära att mängden bildad slagg ökar i alltför hög grad eftersom detta nedsätter ugnens kapacitet.

Som nämnts tidigare skiljer sig specifikationerna stort mellan olika typer av omsmältningprocesser och mellan olika kvalitéter på det stål som produceras. I tabell 6.1 har en specifikation för ferrokisel (65 % Fe, 45 % Si) och kiselcalcium listats. Ferrorkiseln tillsätts dock under reduceringsfasen, vilket betyder att reningen av smältan redan är utförd. Detta ställer mycket höga krav på det material som tillsätts under reduceringsfasen och kan inte jämföras med kraven på det material som tillsätts vid smältfasen.

Tabell 6.1 Maximalt tillåten andel av olika ämnen i ferrokisel

Ämne	Ferrokisel, maximal konc. (%)	Kiselcalcium, max. konc. (%)
Al	1,5	1,5
Pb	0,01	0,01
Cu	0,3	
Cr	0,4	
Mn	0,5	
Ni	0,3	
S	0,03	
Sn	0,01	0,01
Ti	0,2	
Wo		0,01
V		0,2
P_{tot}	0,03	
C	0,7	
Icke metalliskt material	0,5	0,5

6.2.3 Torrhalt

Om materialet som tillförs smältan innehåller mycket vatten inträffar kraftiga explosioner. Detta måste undvikas genom torkning. Torkning av det material som ska tillföras smältan bör ske vid temperaturer över 600 °C för att säkerställa att även kristallvatten förångats. Detta kan exempelvis utföras i en roterugn. Skrot torkas ofta före smältning genom att rökgaserna som ändå måste kylas före textiltfiltren får passera genom skrotet.

6.2.4 Kalcinering av metallhydroxidslam

För att torka och överföra metallhydroxidslam till oxidform bör slammet kalcineras vid temperaturer över 800 °C. I denna form bör slam bildade genom fällning med kalciumhydroxid innehållande järn, krom och nickel och som är fria från föroreningar (se stycke 6.2.3) kunna tillföras omsmältning av rostfritt gods. Viktigt är att den kalcinerade produkten är bricketterad eller pelleterad. Trots att stålsmältningen innehåller en reducerande fas är det troligen fördelaktigt om kalcineringen utförs under reducerande betingelser, exempelvis genom inblandning av kol eller ferrokisel, så att metallerna kan tillföras smältan i metallisk form. Brickettering kan då utföras efter effektiv inblandning av kol i slammet före kalcinering i roterugn liknande metodiken i Inmetcprocessen (10).

Det som talar mot att använda kalcinerat metallhydroxidslam som ersättning för en del av den brända kalk som tillsätts till elektrostålugnen, är den höga koncentrationen metallflourid, främst CaF_2 (flusspat). Denna flourid tär på infodringen av ugnarna vilket komplicerar användningen av kalcinerat metallhydroxidslam. Flusspat används dock i den efterföljande konverteren. Önskvärt vore därför att den flourid som ej bundits till metaller kunde avskiljas före utfällning av metallhydroxidslam för att därigenom förhindra att stora mängder flusspat tillförs elektrostålugnen. Om den flourid som ej bundits till metallerna avskiljades och därefter fälldes med kalk, skulle denna produkt kunna utgöra en resurs att användas i konverteren.

6.2.5 Förbränning av organiska jonbytare

Ett alternativ till direkt omsmältning av organiska engångsmaterial är att först förbränna dessa. Detta skulle innebära följande fördelar vid omsmältning av de avskiljda metallerna:

- * Viktsandelen av metall i det material som ska införas i omsmältningsprocessen ökar väsentligt
- * Metallerna överförs till oxidform vilket bör vara en bra produkt för omsmältning
- * Fullständig torrhet uppnås vilket eliminerar risken för explosioner i smältan

- * Allt brännbart material förbränns vilket eliminerar risken för okontrollerad värmeutveckling i smältan
- * Det organiska materialets värmevärde omhändertas för torkning av materialet
- * Då volymerna minskar vid förbränning ökar detta möjligheten att effektivt homogenera materialet före införsel till smältan. En säkrare analys kan då genomföras vilket minskar risken för störningar. Dessutom innebär den minskade volymen lägre kostnader för den troligen nödvändiga pelleteringen

Faktorer som kan komplicera omsmältning av erhållen aska är bland annat låg densitet hos askan, varför denna eventuellt måste pelleteras först. Vid förbränning av polystyrenbaserade kommersiella jonbytare kan man befara sotbildning då dessa innehåller aromater. Vissa föroreningar som exempelvis svavel och zink avgår med rökgaserna om tillräckligt hög temperatur används. Dessa kan avskiljas genom rökgasrening.

6.2.5 Rökgaser

Om stora mängder svavel eller kväve tillförs smältan ger detta upphov till svavel- och kväveoxider i rökgaserna. Starkt sura katjonbytare innehåller ca 20 % svavel och för anjonbytare är kväveinnehållet av samma storleksordning. Många smältverk är dock redan utrustade med rökgasrening för svavel och tekniken är förstås möjlig att införa på anläggningar utan sådan utrustning. Dock kan det knappast vara realistiskt att tillföra en förorening som svavel för att återvinna en mindre mängd legeringsmetall. Om innehållet av zink är stort kommer även detta att avgå med rökgaserna vilket också kräver rening.

Vad beträffar bildning av dioxiner finns risk för detta om organiskt material innehållande klor torkas med rökgaser vid 400-500 °C. Troligen kommer dock inte de mest aktuella jonbytarna innehålla nämnvärda mängder klor. För arbetsmiljön kan material som utvecklar stora mängder rökgaser innebära problem vid vissa smältverk som saknar god ventilation. Liksom rökgasrening för svavel är detta en investeringsfråga. Risken för svavel och dioxinbildning samt risken för försämrad arbetsmiljö undanröjs om engångsjonbytare av organiskt material förbränns före omsmältning. Dock krävs att den förbränningsanläggning som används för detta ändamål utrustas med svavelrening om materialet som tillförs innehåller stora mängder svavel.

Då det förefaller vara mest realistiskt att kalcinera metallhydroxidslam eller förbränna organiska jonbytare före omsmältning måste ugn för detta ändamål utrustas med rökgasrening.

7. Grov jämförelse av kostnader

Nedan har några mycket grovt utförda kostnads kalkyler utförts för olika process- och materialalternativ utförts. Kalkylerna är endast tänkta att ge en jämförande bild av de olika alternativen ställda mot varandra och inkluderar exempelvis inte eventuella transportkostnader. Som jämförelse till de alternativa teknikerna, återfinns i tabell 7.1 kostnaden för konventionell behandling genom kemfällning vid en ytbehandlingsindustri. Denna kostnad uppgår till ca 1750 kr/kg utfälld metall om avskrivningskostnader medräknas. (se även stycke 2.2).

Tabell 7.1 Kostnader för konventionell behandling av metallinnehållande avloppsvatten vid en ytbehandlingsindustri (företagets egna uppgifter). Kostnaderna gäller för fällning av 400 kg metall.

Kostnadslag	Beräkningsgrund	Kostnad (kr/kg Me)
Kemikalier	Natronlut, syra, järnklorid, natriumbisulfit, flockmedel	130
Utrustning, underhåll	Annuitet 0 %*, underhåll 2 %	110*
Kvittblivning MeOH	10 ton	90
Energi		25
Personal	1/2-tjänst	310
Summa		665* (1750 om 20 % annuitet)

* Kemfällningsanläggningen är redan avskriven. Vid nyinstallation tillkommer 1125 kr/kg Me om annuitet 20 %.

7.1 Engångsjonbytare

Kostnadsuppskattningar har utförts för katjonbytare som avskiljer tvåvärd metall ur ett recirkulerande sköljvattensystem och framgår av tabell 7.1. Det recirkulerande systemet innebär att ytterst små mängder av exempelvis natrium, kalcium och magnesium tillförs jonbytarna. Kapaciteten avser den som framkommit för zink (100 mg/l) genom jämviktsförsöken som beskrivits under 3.3. Både kapacitet och kostnader är *mycket grovt* skattade och kan därför endast användas som grov jämförelse.

Av tabell 7.2 framgår kostnader för framställning av en metallinnehållande aska efter användning av torv eller starkt sur jonbytare av polystyren för upptag av metallerna. Totalkostnaden blir ca 450-650 kr/kg metall. Askans är tänkt att kunna användas vid omsmältning.

För personalkostnader har en 1/4-dels tjänst använts med samma låga timkostnad som i exemplet "kostnader för driften av reningsverket under 1995" vid en ytbehandlings-industri, tabell 2.2. Kostnaderna för pelletering, torkning och förbränning är hämtade från tillverkning av torvpellets med 40 % torrsubstanshalt på det inkommande råmaterialet (utan soltorkning kan man räkna med ca 20 % torrsubstanshalt). Vid torkning och pelletering kan man räkna med en energiförbrukning motsvarande ca 400 kWh/ton torv.

En annan tänkbar avnämare för exempelvis engångsjonbytare vilka avskiljt zink är ScanDust anläggning i Landskrona. Kostnaden för omhändertagande av fraktionering av komplext sammansatta metalloxider ligger runt 3300 kr/ton metalloxidavfall. Hur kostnadsbildningen påverkas om exempelvis metallinnehållande torvpellets istället för metalloxider omhändertas är inte känt.

Tabell 7.2 Grovt uppskattade kostnader för olika engångsjonbytarmaterial för behandling av sköljvatten innehållande zink (100 mg/l). Kapaciteten avser den som framkommit för zink genom jämviktsförsöken som beskrivits under 3.3.

Jonbytare	Kapacitet Me kg/ton JB	Kostnad kr/kg Me
Polystyren, starkt sur	110	270
Polystyren, svagt sur	220	680
Zeolit	4	1 000
Lecakulor	4	125
Torvpellets	15	100

Tabell 7.3 Grovt uppskattade kostnader för framställning av aska med högt metallinnehåll som avses att omsmältas.

Kostnadsslag	Beräkningsgrund	Kostnad (kr/kg Me)
Engångsjonbytare	torv, starkt sur polystyren	100 - 300
Utrustning, underhåll	Annuitet 20 %, underhåll 2 %	150
Personal	1/4-tjänst	150
Pelletering, torkning, förbränning*	400 kWh/ton, 0,40 kr/kWh, personal 1/10-tjänst	50*
Summa		450-650

* Beräknat ur kostnader för framställning av torvpellets. Troligen ej nödvändigt för starkt sura jonbytare av polystyren.

7.2 Elektrolys

Vid beräkning av kostnad för plätering av metall med hjälp av elektrolys har förutsättningarna som anges av det försök som finns beskrivet i stycke 4.1 använts. De grovt uppskattade kostnaderna för plätering av 1 kg zink är ca 300 kr/kg metall. Kostnaderna fördelade på olika kostnadsposter framgår av tabell 7.4.

Tabell 7.4 Grovt uppskattade kostnader för plätering av zink med hjälp av elektrolys (förutsättningar enligt stycke 4.1).

Kostnadsslag	Beräkningsgrund	Kostnad (kr/kg Me)
Energi	21 kWh à 0,40 kr	8
Katoder	Skumplast, 1 kg Me/katod	20
Utrustning, underhåll	Annuitet 20 %, underhåll 2 %	120
Personal	1/4-tjänst	150
Summa		298

7.3 Modifiering av hydroxidslam

Kostnaderna för torkning och kalcinering av metallhydroxidslam är grovt räknat 1700 kr för slam från ytbehandlingsindustri (tabell 7.5) och 40 kr för slam från tillverkning och betning av rostfritt stål (tabell 7.6).

Tabell 7.5 Grovt uppskattade kostnader för fällning, torkning och kalcinering av metallhydroxidslam från medelstor ytbehandlingsanläggning.

Kostnadsslag	Beräkningsgrund	Kostnad (kr/kg Me)
Fällning*	Se avsnitt 2.1	1660
Utrustning för torkning och kalcinering i roterugn	Annuitet 20 %, underhåll 2 %	1
Energi för torkning och kalcinering i roterugn	1,5 kWh/kg slam, 30 % TS 0,4 kg Me/kg TS 0,35 kr/kWh	5
Personal, kalcinering	4 heltids tjänster	5
Summa		1671

* Värden hämtade från tabell 7.1, (frånräknat kostnader för kvittblivning av slam).

Tabell 7.6 Grovt uppskattade kostnader för fällning, torkning och kalcinering av metallhydroxidslam vid anläggning för tillverkning och betning av rostfritt stål.

Kostnadsslag	Beräkningsgrund	Kostnad (kr/kg Me)
Fällning	Se avsnitt 2.1	15
Separering fri flourid	Syraretardation 1 m ³ /h, annuitet 20 %, underhåll 2 %	10
Utrustning för torkning och kalcinering i roterugn	Annuitet 20 %, underhåll 2 %	1
Energi för torkning och kalcinering i roterugn		5
Personal, kalcinering	4 heltids tjänster	5
Summa		36

8. Sammanfattande diskussion

För att undvika deponering av metallhydroxidslam måste metallerna som hamnat i avloppsvatten avskiljas på så sätt att de kan återföras till någon produkt. I denna studie har tre tekniker för avskiljning och recirkulering av metallerna zink, nickel och krom undersökts. Teknikerna var följande:

- * Jonbytande material för engångsbruk
- * Elektrolys med diafragmamembran
- * Modifiering av metallhydroxidslam

Jonbytande material kan avskilja de metaller som förekommer i elektrostatiskt laddad jonform i skölj- eller avloppsvatten. Om materialet är tillräckligt billigt kan det användas som ett engångsmaterial som efter förbränning och erhållande av aska eventuellt skulle kunna omsmältas tillsammans med skrot för framställning av rostfritt stål.

Elektrolys med diafragmamembran kan möjliggöra plätering av legeringsmetaller trots närvaro av störande metaller som exempelvis järn och krom. Utan membran vandrar dessa metaller mellan katod och anod varvid de kontinuerligt ändrar valens och på så sätt nedsätter eller helt förhindrar plätering av metall vid katoden. Då de flesta processavloppsvatten är komplext sammansatta kan användandet av membran innebära att elektrolystekniken kan appliceras på tidigare omöjliga vatten. Kombinationen av konventionellt jonbyte (eller annan separationsteknik) för koncentrerings av metallerna och elektrolys av koncentratet bör kunna innebära ytterligare applikationer.

Om det vore möjligt att modifiera metallhydroxidslam som bildats genom tillsatts av kalciumhydroxid så att dessa kunde ersätta en del av den kalk som tillsätts vid omsmältning av skrot skulle detta innebära flera fördelar; tillsatsen skulle inte ta kapacitet från omsmältningssugnen, tillsatsen skulle ske på samma sätt som kalk tillsätts och kostnaden för den kalk som åtgår för bildandet av metallhydroxiden utgör ingen extra kostnad.

8.1 Möjligheter och begränsningar

För användandet av tekniker för recirkulering av metaller avskiljda från industriella avloppsvatten kan ett antal möjligheter och begränsningar nämnas som är beroende av följande faktorer, vilka i sin tur kan återverka på varandra:

- * Sammansättningen av det vatten som behandlas
- * Vilken metall som avses att avskiljas
- * Den process som används för att recirkulera den metall som avskiljts till någon produkt
- * Kostnaden för användandet av tekniken

8.1.1 Jonbytande material för engångsbruk

Sammansättningen av det vatten som behandlas påverkar framförallt jonbytande material. Jonbytande material har begränsad kapacitet som gör att endast mer utspädda sköljvatten kan komma ifråga. (Vid användandet av selektiva jonbytesprocesser kan dock även processbad behandlas om koncentrationen metaller är låg).

Katjonbytande material kan delas in i starkt sura och svagt sura. Starkt sura kan användas vid $\text{pH} > 2$ medan svagt sura endast kan användas vid pH över 5. Detta begränsar starkt dessa jonbytares användningsområde; pH -justering måste utföras med natriumhydroxid eller kalciumhydroxid. Då natrium ej bör tillföras omsmältningssugnen bör inte natriumhydroxid användas och då kalcium skulle uppta alltför stor del av jonbytarens kapacitet kan inte heller kalciumhydroxid användas. Ytterligare en faktor vid justering av metallinnehållande vattens pH till över pH 5 är att om järn finns närvarande sker ofta en samfällning av järnhydroxid och andra metallhydroxider vilka hamnar i metallhydroxidslammet istället för att avskiljas över jonbytarens.

Selektiva katjonbytande material utan innehåll av svavel kan visserligen användas även för sura vatten men för dessa material utgör för de flesta applikationer kostnaden en begränsning. Materialkostnaden uppgår enligt den under stycke 3.2 grovt utförda beräkningen till 2 000 kr/kg metall, vilket kan jämföras med 100 kr/kg metall för torv.

På grund av dessa ovan nämnda begränsningar kan troligen inte engångsjonbytare komma ifråga för sura vatten som exempelvis sköljvatten efter betning. Svagt sura jonbytande material för engångsbruk som exempelvis torvbriketter bör dock kunna användas för neutrala eller svagt sura sköljvatten. De praktiska erfarenheterna är dock få, varför dessa måste byggas på.

För att möjliggöra omsmältning av den metall som avskiljts bör materialet först brännas så att en aska erhålls (endast möjligt med organiska material). Fördelarna med ett sådant förfarande är bland annat att detta medför en ytterligare koncentrerings av metallen, att metalloxider då bör bildas samtidigt som föroreningar, exempelvis svavel, då avgår. Vid förbränning av zinkinnehållande material måste zink separeras från rökgaserna genom exempelvis kylning. För återvinning av zink med hjälp av engångsjonbytare kan även den typ av plasmateknik som används vid ScanDust anläggning i Landskrona komma ifråga.

8.1.2 Elektrolys av komplext sammansatta vatten

Det experimentella arbetet med elektrolys i denna studie var visserligen begränsad till ett jämförande försök med elektrolys av ett vatten innehållande zink och järn med och utan diafragrammembran. Detta försök bekräftade emellertid utgångspunkten att järn stör pläteringen av zink vid konventionell elektrolysteknik samt att detta kan avhjälpas genom användandet av diafragrammembran.

Då järn eller någon annan lätt oxiderbar metall som exempelvis krom finns närvarande vid elektrolytiska processer, störs pläteringen genom att lätt oxiderbara metaller kontinuerligt ändrar valens ömsom vid katoden och anoden. Användandet av någon form av membran som hindrar eller försvårar vandring av metalljoner mellan katod och anod men ej hindrar elektrontransporten (strömmen) begränsar denna störning.

Det har varit svårt att inhämta kunskap på detta område vilket gör att många frågetecken angående teknikens möjligheter och begränsningar återstår. Om så enkla membran och katodmaterial som använts vid de i detta arbete utförda försöken kan användas (keramiskt diafragrammembran och järnplåt som katod) bör dock tekniken förhoppningsvis kunna erbjuda många intressanta applikationer som tidigare ej varit möjliga. Bland dessa kan nämnas återvinning av metall ur dumpade metallbelägnings- och bearbetningsbad nämnas. Då tekniken kan kombineras med någon separationsteknik för koncentrerings av metall ur sköljvatten ökar antalet tänkbara applikationer ytterligare.

Användandet av elektrolysteknik med diafragrammembran innebär att metallerna återfås i metallisk form vilket innebär att normala metallåtervinningsprocesser kan användas samtidigt som avskiljningen ur vattenfasen kan ske med relativt låga driftskostnader.

8.1.3 Modifiering av metallhydroxidslam

Att kunna ersätta en del av den brända kalk (CaO) som tillsätts vid omsmältning med det kalkbaserade metallhydroxidslam som produceras i neutralisationsanläggningarna för avskiljning av metaller ur avloppsvattnet vore nära nog idealiskt. Problemet med deponering skulle då kunna undanröjas samtidigt som en del av de nödvändiga insatsvarorna (kalk och legeringsmetaller) erhålls. Dessutom skulle befintlig utrustning (neutralisationsanläggningen) kunna användas.

Det som talar mot användning av kalk som fällningskemikalie är det faktum att detta innebär samfällning av föroreningar som begränsar möjligheten att omsmäla slammet. Om kalkfällning används för behandling av betsyra innebär användningen också att en stor andel av slammet kommer att utgöras av kalciumflourid vilken ej bör tillföras smältugnen.

- * Inget vatten får förekomma i det material som ska omsmältas.
- * Metallhydroxidens innehåll av väte kan dels försämra det vid omsmältning producerade stålets kvalité, dels kan ugnens infodring skadas.
- * Kraven på insatsvarornas renhet skiljer stort beroende på det producerade stålets kvalité och vilken omsmältningprocess som används. Generellt kan sägas att koncentrationen föroreningar måste minimeras så långt som möjligt. Vissa föroreningar är mer kritiska än andra, exempelvis kan natrium skada omsmältningens infodring.
- * Material som tillförs vid omsmältning bör ha hög densitet och ej vara finpartikulärt (< 2-3 mm).
- * Flourider härstammande från betbad med blandsyra tär på elektrostålugnars infodring och mängden flourid bör därför begränsas så långt som möjligt.
- * Metoden får inte innebära risk för någon form av kapacitetsminskning.
- * Det finns frågetecken angående hur stor andel av metallerna som tillförs via slaggbildare CaO, övergår till smältan.

För att anpassa metallhydroxidslam så att dessa ovanstående krav tillgodoses bör dessa modifieras enligt följande:

- * Bildandet av metallhydroxid bör ske så nära källan som möjligt så att inte uppblandning med exempelvis sköljvatten (eller dumpade bad) från avfettning sker. Avfettningbaden innehåller oftast höga koncentrationer natrium som annars hamnar i den bildade metallhydroxiden. Ett i många fall troligen bättre alternativ vore att behandla vatten med stor mängd föroreningar separat och behålla existe-

rande neutralisationsanläggning för bildandet av det slam som avses att recirkuleras.

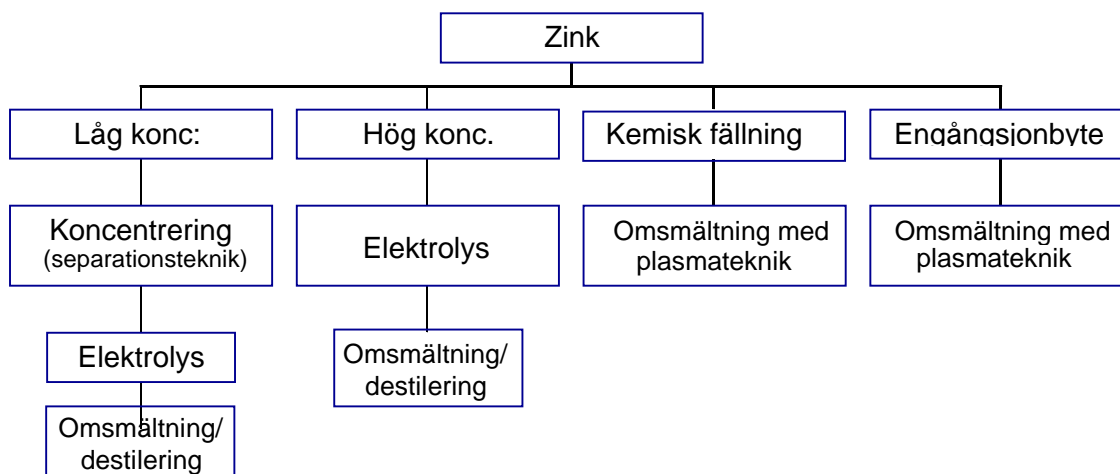
- * Indrag av föroreningar till det vatten avses att behandlas måste minimeras så långt som möjligt.
- * Om flourider förekommer i höga koncentrationer i det vatten som behandlas genom kalkfällning, måste de fria flouriderna först avskiljas eftersom dessa kan skada omsmältningssugornas infodring. Detta skulle eventuellt kunna åstadkommas med hjälp av exempelvis syretardation eller diffusionsdialys. På detta sätt kan ungefär 30 % av den totala flouridmängden avskiljas. Det är dock tveksamt om detta är tillräckligt.
- * Metallhydroxidslammet måste torkas och kalcineras vid lägst ca 800 °C. På detta sätt bortförs vatten och metallhydroxiderna överförs till metalloxider, fritt från väte. Även vissa föroreningar bortföres via rökgaserna vid kalcinering.
- * Det är troligen fördelaktigt om reducering av materialet sker före omsmältning. Detta kan utföras med liknande metodik som vid Inmetcprocessen där kol (eller ferrokisel) blandas in före pelletering och kalcinering.
- * Genom att kalcinera det kalciumflouridinnehållande slammet vid hög temperatur (ca 1800 °C), bör kalciumflouriderna avgå i gasform. Dessa kan skrubbas av varvid slammet blir fritt från kalciumflourid.
- * Om den efter kalcinering erhållna produkten är alltför finpartikulär måste denna pelleteras eller granuleras. Ett bättre alternativ är troligen att pelletera före kalcinering, se ovanstående punkt.
- * Ett alternativ till ovanstående är att fälla metallerna med annan fällningskemikalie (främst natrium- eller kaliumflourid) så att inte flouriderna samfälls med metallerna.

Om ovanstående modifiering kan ske till rimlig kostnad bör tekniken kunna användas för de flesta vatten innehållande nickel, krom och järn. Då zink avgår som zinkoxid vid glödning kan metoden inte användas för återvinning av zink. För återvinning av zink ur metallhydroxidslam kan exempelvis den typ av plasmateknik som används vid ScanDust anläggning i Landskrona komma ifråga.

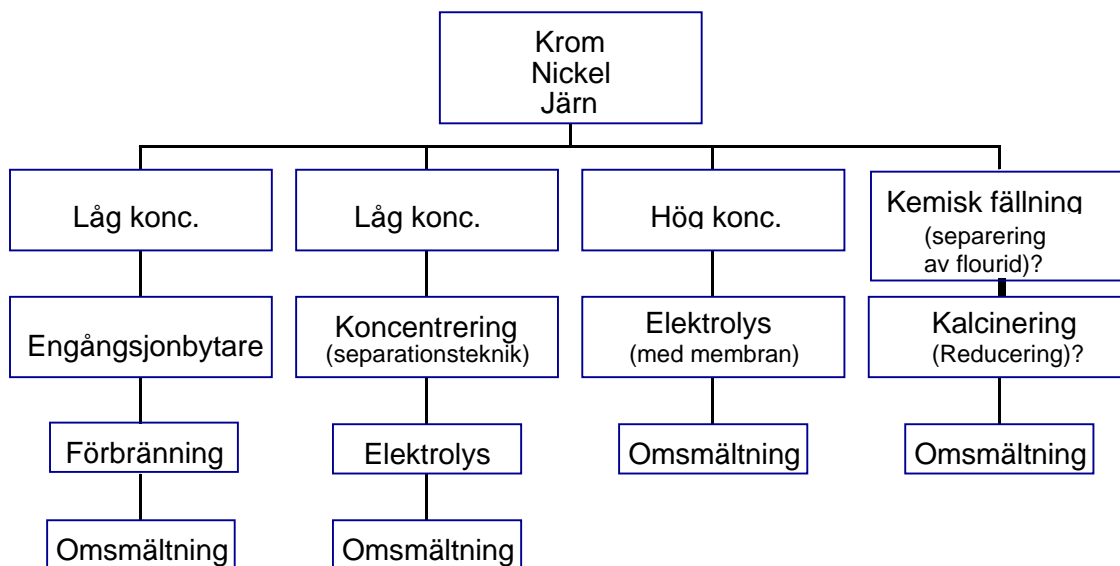
Ett alternativ till användning av bränd kalk som fällningskemikalie är att använda natriumhydroxid. Användning av natriumhydroxid bör begränsa samfällning av föroreningar och flourider.

8.2 Processvägar

Enligt de ovan redovisade möjligheterna och begränsningarna för avskiljning och recirkulering av metaller i processbad och dess sköljvatten, kan de i mest lovande processvägarna som studerats i detta projekt grovt skisseras enligt figur 8.1 och 8.2.



Figur 8.1 Alternativa processvägar för avskiljning och recirkulering av zink ur processbad och dess sköljvatten.



Figur 8.2 Alternativa processvägar för avskiljning och recirkulering av krom, nickel och järn.

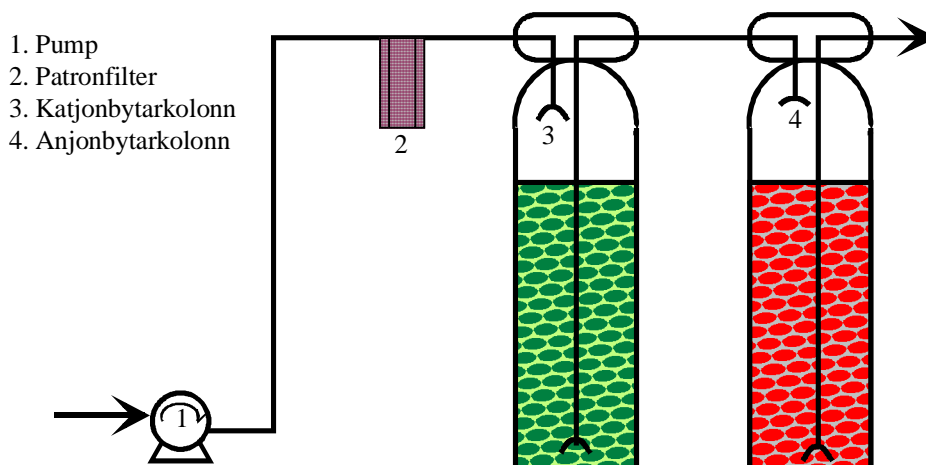
9 Referenser

1. Lapakko K et al 198; Trace metal removal from Stockpile drainage by peat. Inf. Cirk-U.S., Bur Mines 1988 vol 1 no 9183 pp 291-300.
2. Navratil. J. Peats and ferrites for heavy metal removal. Corp.Source: (047931001 9509480) Rockwell Internationall, Golden, CO. Rocky Flats Plant. Number of report: RFP-3962; CONF-8604205-1 Number of Contract: AC04-76DP03533 Publication year 1986, 6 pages. United States.
3. Heavy metals removal from wastewater by using activated peat. Dávila, J.S.; Matos, C.M; Cavalcanti, M.R. Water Science and Technology v 26 9-11 1992. p2309-2312.
4. Horacek,KJ.;Soukupova, L.; Puncochar, M.; Slezak, J.;Drahos,J.; Yoshida, K.; Tsutsumi, A. J.Hazard. Mater.:(94) P69-76; Vol 37; No1.
5. Volesky, B. BIOSORBENTS FOR METAL RECOVERY. Trends Biotechnol v 5 n 4 Apr 1987 p 96-101.
6. Kumar, Pawan; Dara, S. S. Binding Heavy Metal Ions With Polymerized Onion Skin. J Polym Sci Polym Chem Ed v 19 n 2 Feb 1981 p 397-402.
7. Ziegler, Max Sorption material for removing metals from aques solutions. Pat. No 2213381 Class.No.:C08b; B01jd; Appl./Priority No P 22 13 381.9-42 Date 200372. 23pp.
8. Kationbytter fra Dancraft. Produktinformation från Dancraft Management A/S, 96-02-22. Danmark.
9. Information från Götaverken miljö 96-06-28.
10. R.H. Hanewald. Recovery of metals from steel wastes and prduction of DRI by the Inmetco process. Iron and Steel Engineer March 1985, p 62-67.
11. R.H. Hanewald, W.A. Munson, D.L. Schweyer, Processing of EAF dusts and other nickel-chromium waste materials pyrometallurgically at Inmetco. Minerals and Metallurgical Processing. Nov 1992, p 169-173.

Allmänt om jonbytesteknik

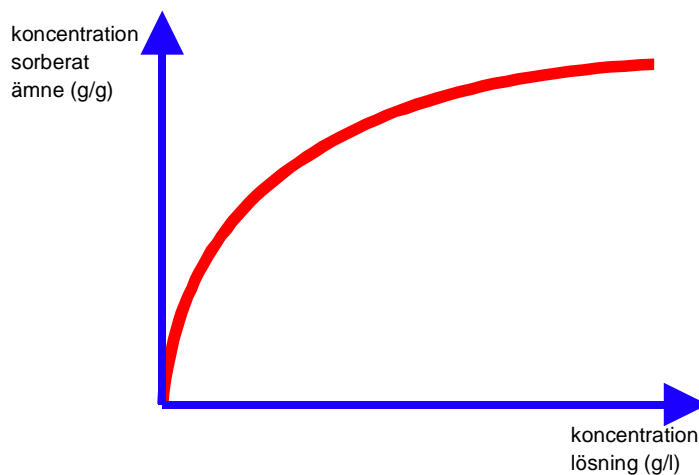
Jonbytare har som namnet anger förmåga att byta joner. Detta utnyttjar man vanligen genom att låta jonbytare byta ut oönskade joner ur en vattenström mot väte- och hydroxidjoner (vilka tillsammans bildar vatten) eller mot några andra joner som kan accepteras i det reade vattnet.

De flesta moderna jonbytare består av runda porösa korn med diametern 0,3-1,2 mm, vilka är uppbyggda av ett polymermaterial med inbyggda jonaktiva grupper. Exempel på ett vanligt material är polystyren som är tvärbundet med divinylbensen. Jonbytar-kornen placeras i kolonner genom vilket det vatten som ska renas får passera. Typiska flödes hastigheter är 10-40 bäddvolym per timme (eller 10-40 m/h). En bäddvolym motsvarar volymen jonbytmassa i kolonnen som kan vara allt från några liter upp till kubikmeterstorlek. För att undvika höga tryckfall över kolonnen, bör partiklar filtreras av från det vatten som ska behandlas. I figur 1 visas principen för ett enkelt jonbytar-system med en katjonbytare i serie med en anjonbytare.



Figur 1. Principen för ett enkelt jonbytar-system med en katjonbytare i serie med en anjonbytare för framställning av avjonat vatten.

Jonbytarens jonaktiva grupper består av elektrostatiskt aktiva grupper som bildar jonbindningar med de joner som avskiljs ur vattenfasen. De elektrostatiska grupperna kan väljas så att de uppvisar olika syra- eller basiska egenskaper. Man skiljer bland annat mellan starkt sura och svagt sura katjonbytare respektive starkt basiska och svagt basiska anjonbytare. Upptagningsförmågan bestäms av en jämvikt som dels är beroende av jonkoncentrationen i jonbytare och i den omgivande vätskan, dels är beroende av jonbytarens förmåga att lättare ta upp (och hårdare binda) vissa joner jämfört med andra. Detta kallas för jonbytarens selektivitet. Jonbytet styrs vanligen av ett jämviktssamband som det i figur 2.



Figur 2. Exempel på jämviktskurva.

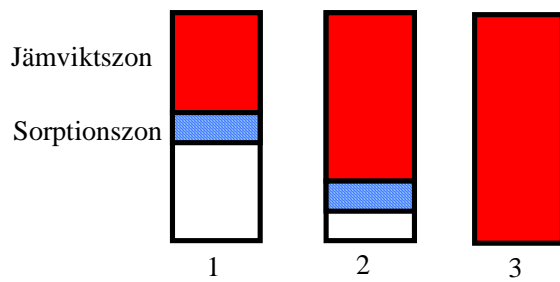
Selektivitet

Selektiviteten hos de vanligaste jonbytarna, dvs de som används i avhärnings- och avsaltningsfilter, är generellt att de har större selektivitet för tvåvärda joner än för envärda. Detta utnyttjar man genom att utrusta katjonbytare med natrium- eller vätejoner och anjonbytare med klorid- eller hydroxidjoner. Därefter låter man katjonbytarna byta de envärda katjonerna mot exempelvis vattnets innehåll av kalcium- eller magnesiumjoner och anjonbytarna byta de envärda anjonerna mot exempelvis sulfatjoner. Om jonerna har samma laddning gäller oftast att jonbytarna har större selektivitet för stora joner än för mindre. I avsaltningsfilter byts bland annat natriumjoner mot vätejoner och kloridjoner mot hydroxidjoner. På detta sätt kan ett nästan helt jonfritt vatten åstadkommas eftersom vätejoner och hydroxidjoner tillsammans bildar vatten.

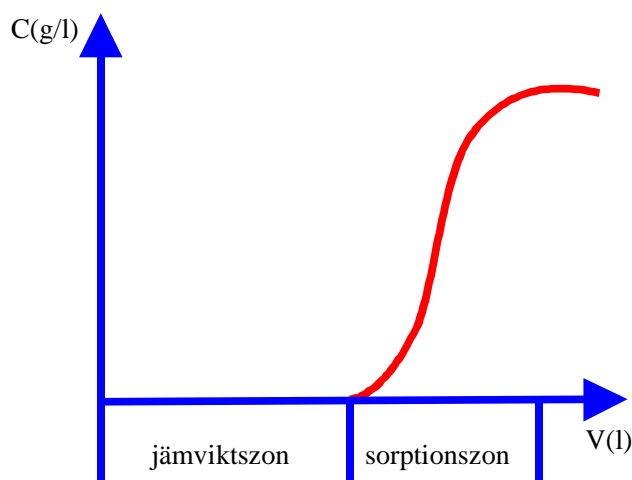
Selektiviteten kan också styras genom att utrusta jonbytommatrisen med aktiva grupper med vilka tungmetaller bildar komplex medan andra salter fritt passerar jonbytommatrisen. Dessa jonbytommatriser som kallas kelatjonbytommatriser kan exempelvis användas som alternativ till (eller polerande filter efter) en konventionell neutralisationsanläggning.

Genombrott

Vid strömning genom jonbytommatrisen i kolonnen uppkommer en jämviktszon och en sorptionszon, se figur 3. Sorptionszonen förflyttar sig neråt genom bädden och tillslut är bädden mättad varvid hela jonbytommatrisen står i jämvikt med ingående koncentration. Plottas utgående koncentration mot den volym lösning som passerat bädden erhålls genombrottskurva, se figur 4. Denna kurva bestämmer bäddens kapacitet. Kapaciteten definieras som ytan ovanför genombrottskurvan och erhålls genom integrering.



Figur 3. Sorptionszonen förflyttar sig hela tiden neråt genom bädden. Tillslut är hela bädden mätad och avskiljningsförmågan uttömd.



Figur 4. Exempel på en genombrottskurvas utseende.

Bestämning av jonbytarens selektivitet för vissa joner är oftast utförd i enkomponent-system. Då systemet består av två eller fler komponenter ändras oftast selektiviteten inbördes. Detta innebär att det oftast är svårt att på förhand kunna uttala sig om förväntade restkoncentrationer för vissa joner eller om jonbytarens kapacitet för dessa. Vid slutning av processer bör därför så gott som alltid praktiska försök utföras före installation i fullskala.

Regenerering

Då ett genombrott inträffat och de läckande jonerna ej är önskvärda i det renade vattnet är det tid att regenerera (tvätta) jonbytarens. Regenereringslösningen består av en salt-, syra- eller natriumhydroxidlösning med en koncentration som oftast ligger mellan 1 och 10 %. Den höga koncentrationen innebär att jämvikten förskjuts och de avskilda jonerna återfås i eluatet i en koncentrerad form. Vid regenerering får regenereringslösningen passera jonbytarkolonnen med ett betydligt lägre flöde mot- eller medströms det tidigare renade vattnets flödesriktning. Den något mer komplicerade motströmsregenereringen

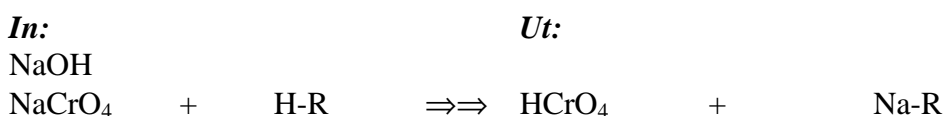
innebär att mindre mängd regenereringslösning åtgår varvid även eluatvolymen blir mindre.

Efter regenerering återfår sällan jonbytare sin ursprungliga kapacitet. Graden av kapacitetsförlust är också svår eller omöjlig att förutse. Därför kan det även vara lämpligt att utföra försök med upprepade mätnads- och regenereringscykler vid valet av jonbytare.

Tillämpningar

Till jonbytesteknikens fördelar kan nämnas hög flödeskapacitet och relativt låg drifts- och investeringskostnad. Investeringskostnaden för en enkel anläggning för avsaltning av exempelvis sköljvatten för flöden upp till 10 m³/h ligger runt 100 000 kr exklusive kringutrustning som pumpar och rördragning. Driftkostnaderna omfattar främst kostnader för personal, regenereringskemikalier samt eventuell kostnad för omhändertagande av eluatet. De låga kostnaderna har bidragit till att tekniken används flitigt för avsaltning och avhärdning av intagsvatten samt vid recirkulering av sköljvatten i anslutning till en mängd olika processer. Tekniken används även för avskiljning av föroreningar ur processbad.

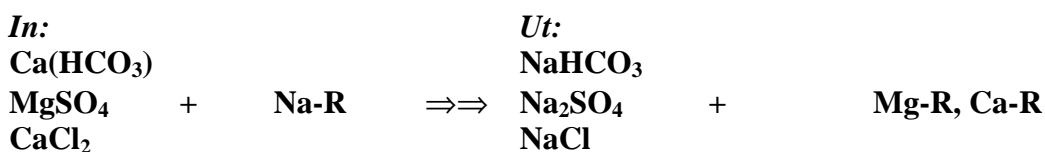
Nackdelarna består bland annat av begränsad kapacitet med avseende på mängden av de joner som ska avskiljas vilket i praktiken innebär att koncentrationerna av de ämnen som avskiljs bör vara relativt låga för att erhålla en acceptabel koncentreringsfaktor. En annan begränsning är att de avskilda ämnena återfinns i eluatet tillsammans med regenereringskemikalien vilket försvårar återföring av kemikalier till processen. Detta användningsområde kan dock tillämpas för återvinning av dyrbarare syror som exempelvis kromsyra ur sköljvatten. Kromsyran avskiljs då som kromater över en anjonbytare. Eluatet från regenereringen av denna består av natriumkromat som konverteras till kromsyra över en katjonbytare enligt följande;



Klassisk renvattenbehandling:

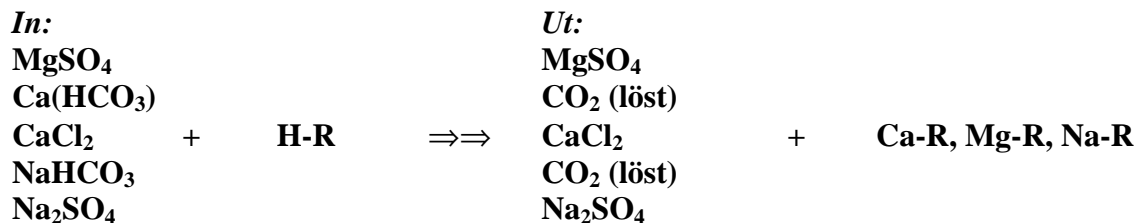
Avhärdning

Vid avhärdning används en katjonbytare i natriumform (regenererad med natriumklorid). De katjoner som vattnet innehåller byts mot natriumjoner enligt följande;



Avskiljning av karbonater - partiell avsaltning

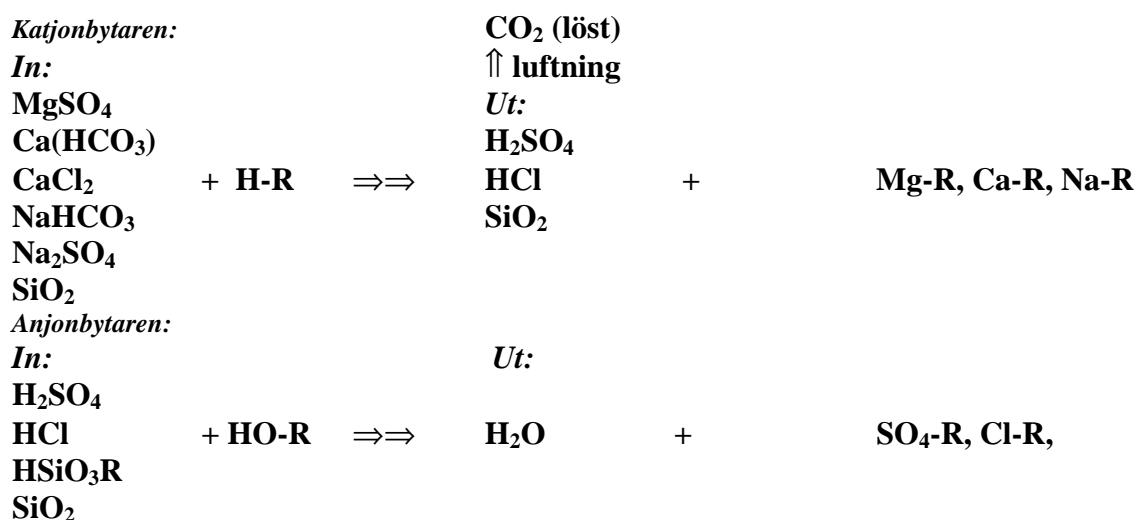
Vid användning av en svagt sur katjonbytare i väteform (regenererad med syra) kan katjoner som korresponderar med svaga syrors anjoner (karbonater) avskiljas. Katjoner som korresponderar med starka syrors anjoner kommer dock att passera kolonnen;



Med tanke på den lösta koldioxidens korrosionspotential, är det tillrådligt att avlägsna denna genom luftning (se avjonning nedan).

Total avsaltning

För att erhålla total avjonning krävs en starkt sur katjonbytare följt av en starkt basisk anjonbytare. För att avskilja löst koldioxid krävs också ett luftningssteg mellan kat- och anjonbytarna;



För att minska mängden erforderlig natriumhydroxid vid regenereringen av anjonbytare, kan en svagt basisk anjonbytare placeras framför den starkt basiska anjonbytaren. Svagt basiska anjonbytare har högre kapacitet än starkt basiska samtidigt som de är lättare att regenerera. De båda kolonnerna kan då regenereras i serie med samma regenereringslösning. Respektive anjonbytare avskiljer därvid;

Den svagt basiska anjonbytare:

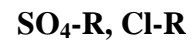
In:



Ut:



+



Den starkt basiska anjonbytare:

In:



Ut:



+



Allmänt om elektrolys

Elektrolys är en teknik för avskiljning av metaller ur vattenfas som inte ger upphov till slam, koncentrat eller eluat. Istället återfinns metallerna i metallisk form på ett katodmaterial (eller i vissa fall anodmaterial).

Den tillförda elektriska strömmen passerar via elektroderna genom lösningen (Figur 1). Vid anoden bortförs elektronerna, dvs sker en oxidationsreaktion av elektrolyten eller som inom ytbehandlingen, metallupplösning. Eftersom de anoder, som används i elektrolytiska celler, avsedd för återvinning, är olösliga, är den huvudreaktion, som sker på anodytan, syrgasutveckling. Dock beroende på lösningens sammansättning samt elektrolysspänningen, sker det på anoderna även oxidation av andra badets beståndsdelar, t ex cyanider och EDTA: Dessa bireaktioner är oftast en stor fördel för hela processen.

Vid katoden tillförs elektroner. Det sker alltså en reduktionsreaktion, vilket betyder att metalljonerna från lösningen faller ut på katoderna i form av metall.

Jämförd med metallplätering, är elektrolys av avloppsvatten en mera komplicerad process p g a att man hanterar utspädda lösningar. Detta måste tas hänsyn till när celler designas. Man måste på något sätt förbättra masstransporten i cellen, dvs göra det lättare för metalljoner att komma i kontakt med katoden. Det finns flera möjligheter till detta, t ex luftagitering, mekaniska omrörare, ökad flödes hastighet, roterande katoder, fluidiserade bädd-katoder etc. Ett av de effektivaste sätten är att öka katodarean. Plana katoder har visat sig ha mycket dåligt ström utbyte vid låga metallhalter.

På marknaden finns flera celler med skilda katodkonstruktioner t ex grafitkulor i hållare, pulserande grafitkatoder och tredimensionella katodmaterial.

Det finns en grundregel för bästa utnyttjande av elektrolys: den kopplas in där metallhalten är högst, t ex i sparsköljen. I många fall kan satsvis behandling vara en enkel och bra lösning att bli av dem ett visst problem.

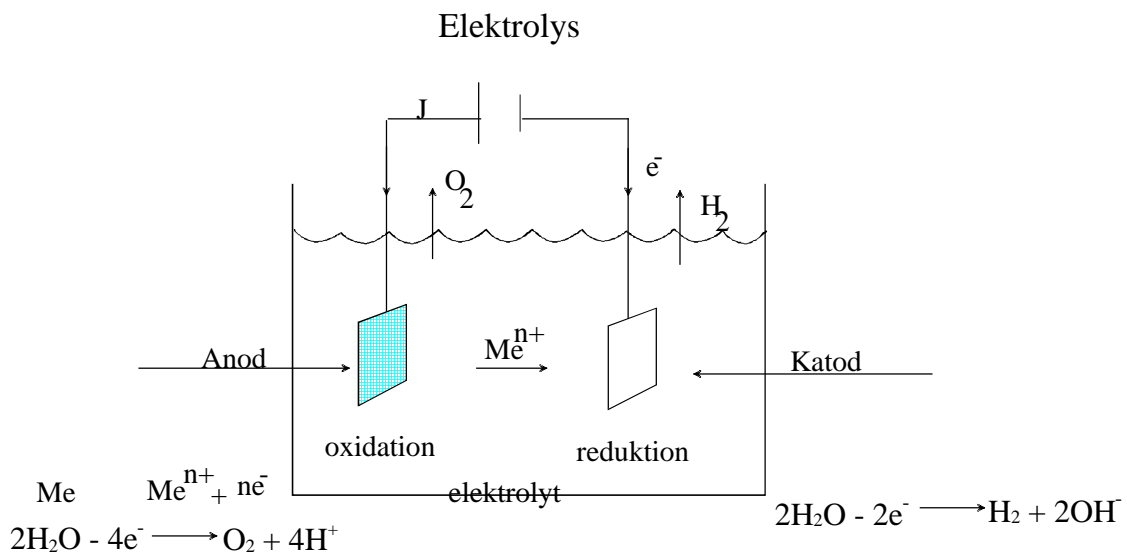
Inom elektrokemi pågår en kontinuerlig utveckling som berör miljövård. Vid sidan av vanlig elektrolys i en odelad cell, har man utvecklat sk delade celler, där man skiljer åt anod och katod åt med någon typ av separator. Dessa separatorer gör det möjligt att använda elektrolytiska metoder även för metalljoner, vars utfällning på katoderna normalt hindras av olika bireaktioner. Separationerna öppnar även möjlighet att selektivt separera metallerna från avloppsvatten, koncentrera, rena eller recirkulera olika kemikalier i lösningar.

Principen för processen i en delad cell är densamma som i en odelad cell: Ström, som passerar genom cellen leder till oxidation på anoden och reduktion på katoden. Med separatorn, i form av ett diafragma eller membran mellan anod och katod undviker man blandning av reaktionsprodukterna. Katjoner och anjoner rör sig i den riktning, som det elektriska fältet bestämmer, dock styrd av vilken typ av separator som används i cellen.

Det finns tre typer av separatorer:

1. *Diafragma membran:* dessa försvårar vandring av katjoner och anjoner mellan anod och katod men har mycket liten påverkan på elektronernas mobilitet. Detta innebär att resistansen inte ökar samtidigt som återoxidation av vissa metaller vid anoden kan förhindras, vilka annars kan störa eller helt förhindra plätering av metall vid katoden.
2. *Anjonselektiva membran:* tillåter anjonerna gå genom men katjonerna stoppas.
3. *Katjonselektiva membran:* tillåter katjonerna passera, men anjonerna stoppas.

Dessa tekniker är på frammarsch. Den dämpande faktorn är kostnaderna. I regel säger man, att där det går att använda elektrolys utan separatorer, är det att föredra. Diafragmat ökar kostnaderna en hel del och membranet ännu mera. Dessutom är livslängden på jonselektiva membran än så länge begränsad.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbete för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forsknings- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie).

IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden.

IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt.

IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsserie registreras i IVLs A-serie.

Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 20 75
Fax: +46 472 26 20 04