

Gjenvinning av verdifulle grunnstoffer fra saltutvasket flyveaske

*Noen muligheter for å utnytte saltutvasket
flyveaske som ressurs for gjenvinning av
metaller og andre verdifulle grunnstoffer*

Aslak Roalkvam Skåra



Mastergradsoppgave i Kjemi
Spesialisering i kjernekjemi og hydrometallurgi
60 studiepoeng

Seksjon for Miljøvitenskap
Kjemisk Institutt
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Mai 2022

Gjenvinning av verdifulle grunnstoffer fra saltutvasket flyveaske

Noen muligheter for å utnytte saltutvasket flyveaske som ressurs for gjenvinning av metaller og andre verdifulle grunnstoffer

© Aslak Roalkvam Skåra

2022

Gjenvinning av verdifulle grunnstoffer fra saltutvasket flyveaske: Noen muligheter for å utnytte saltutvasket flyveaske som ressurs for gjenvinning av metaller og andre verdifulle grunnstoffer

Aslak Roalkvam Skåra

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Sammendrag

På grunn av flyveaske som dannes under avfallsforbrenning sitt høye innhold av tungmetaller klassifiseres asken som farlig avfall. Siden tungmetaller lekkes ut fra flyveasken i kontakt med vann kan ikke asken deponeres uten å behandles først. Hvert år mottar avfallshåndteringsbedriften NOAH omtrent 350 000 tonn flyveaske til Langøya i Oslofjorden. Mottaket for farlig avfall på Langøya er forventet å være i drift frem til 2030. Foreløpig har Norge ingen andre åpne deponier for farlig avfall med samme kapasitet til å erstatte virksomheten på Langøya når mottaket stenges.

Samtidig som Norges kapasitet for behandling av flyveaske er under press, blir samfunnets fokus på materialgjenvinning av avfall stadig større. I møte med dette har NOAH åpnet et pilotanlegg for saltgjenvinning fra flyveasken og anslår at prosessen vil redusere tonnasjen som legges på deponi med ca. 20%. Saltgjenvinningen vil oppkonsentrere metaller i asken og fjerne lettløselige salter som ellers kunne vært bryssomme forurensninger under metallekstraksjon. Saltutvasket flyveaske er derfor et bedre utgangspunkt for metallekstraksjon enn ubehandlet flyveaske. Siden det satses på saltgjenvinning er det interessant å undersøke om saltutvasket flyveaske kan brukes i ytterligere materialgjenvinning.

Denne oppgaven vil undersøke mulighetene for materialgjenvinning av den saltutvaskede flyveasken ved å benytte etablerte hydrometallurgiske prinsipper i en sammensatt prosess. Oppgaven undersøker to utlakingsprosesser; én med ammoniakk- og ammoniumkarbonatløsning og en annen med salpetersyre. Formålet med den første er å konvertere flyveaskens gipsinnhold til kalsitt og dessuten å lake ut kobber og sink. Formålet med den andre er å løse opp kalsitten i flyveasken for å felle ut kalsiumnitrat tetrahydrat som kan bli solgt som kunstgjødsel og å lake ut resterende mengder av kobber og sink. Det overordnede målet er at den sammensatte prosessen skal redusere mengden farlig avfall som må deponeres ved å gjenvinne verdifulle ressurser fra flyveasken og på den måten være et positivt bidrag til den sirkulære økonomien.

Hoveddelen av det eksperimentelle arbeidet som er gjennomført i oppgaven har bestått av utlakingsforsøk, hvor moderlaken ble analysert med mikrobølgeindusert plasma - atomær emisjonsspektroskopi og filterkaken ble analysert med røtgendiffraksjon og røntgenfluorescens.

Blant de viktigste resultatene som er oppnådd i oppgaven er produksjon av kalsiumnitrat tetrahydrat med en dokumentert økning i utbyttet etter gips/kalsitt-konvertering. Videre er det utlaket sink og kobber med henholdsvis 60 og 80% utbytte. Det er dessuten vist at ammoniumkarbonat-ammoniakk-moderlake kan være en mulig kilde for sementering av kobber med sinkstøv, og at sink kan gjenvinnes ved oppvarming av løsningen.

Forord

Dette mastergradsprosjektet ble gjennomført ved Kjemisk Institutt ved Universitetet i Oslo, fra august 2020 til juni 2022, under veiledning av professor Jon Petter Omtvedt, seniorforsker Dag Øistein Eriksen og doktorgradsstipendiat Eirik Nøst Nedkvitne. Eriksen og Nedkvitne har stått for mesteparten av den praktiske og daglige veiledningen.

Først og fremst vil jeg gjerne takke min veileder Dag Øistein Eriksen for å gi gode råd og motivasjon og for å stille kritiske spørsmål så ofte som nødvendig. Jeg vil også gjerne takke Jon Petter Omtvedt for å være et unikum av en underviser. Din evne til å gjøre emnene du underviser interessante kjenner ingen grenser.

Takk til Salah Bra Amedi og David Wragg for uvurderlig hjelp med XRD-instrumentet.

Takk til Susanne Jørgensen for opplæring og mye hjelp med MP-AES-instrumentet.

Jeg vil også takke Haakon Rui og Kai Erik Ekstrøm fra NOAH for utlevering av prøver, XRF-analyser og for omvisning på Langøya. Dere har alltid vært lett tilgjengelige for spørsmål om prosesser og dere har stilt kritiske spørsmål som har hjulpet meg på veien.

Takk til Kronos Titan for omvisning på fabrikken og takk til Frevar KF og Sarpsborg Avfallsenergi for omvisning på avfallsforbrenningsanleggene.

Videre ønsker jeg å utvise en stor takk til mine foreldre Randi Roalkvam og Torstein Skåra for å alltid være nysgjerrige på mine prosjekter, for å alltid være støttende når det har vært nødvendig og til min far som har lest korrektur. Spesielt vil jeg også takke min søster Ane Roalkvam Skåra for å stille opp for meg uansett situasjon uten å stille spørsmål.

Takk til Simona Ghebreiesus som har hjulpet meg ved å lese gjennom utallige ganger, gitt gode tilbakemeldinger og stilt gode spørsmål. Ditt engasjement har vært instrumentelt under gjennomføringen av dette prosjektet.

Takk til Olga Salina for å ha tipset- og overbevist meg om å ta mastergraden min her hos kjernekjemi. Takk også for utallige gjennomlesninger såpass tidlig i løpet.

Takk til Edvin Aleksander Haugerud, Yohann Jacob Sandvik, Ane Roalkvam Skåra, Torstein Skåra for at dere leste korrektur.

Jeg ønsker også å takke alle mine medleietakere i Kirkeveien 98B Marte Mørk, Josefine Horn og Yohann Jacob Sandvik for gode samtaler, absurde samtaler, morsomme samtaler, nødvendige samtaler og motiverende samtaler som har holdt meg klar i hodet og gjort det mulig for meg å fullføre disse fem årene ved Kjemisk institutt.

Avslutningsvis vil jeg takke Eirik Nøst Nedkvitne som har vært til umåtelig stor hjelp under disse to årene. Du har vært en sann inspirasjon med dine gode idéer, ditt brennende engasjement og din kompetanse på feltet.

Oslo, Norge, Mai 2022

Innholdsfortegnelse

Sammendrag.....	V
Forord.....	VII
Figurliste.....	XIII
Liste over tabeller.....	XV
1 INTRODUKSJON	1
1.1 Bakgrunn	1
1.1.1 Begrensede naturressurser.....	1
1.1.2 Avfall.....	3
1.1.3 Avfallsforbrenning	4
1.1.4 Flyveasken som farlig avfall	6
1.1.5 Stabilisering og deponering av flyveaske i Norge	6
1.1.6 Verdifulle grunnstoffer i asken	7
1.1.7 Kapasitet på Langøya	8
1.2 Prosessering av flyveaske i dag	9
1.2.1 NOAHs pilotprosjekt Resultat.....	9
1.2.2 Ash2Salt	9
1.2.3 FLUWA/FLUREC	9
1.2.4 HALOSEP ®.....	10
1.3 Mål for oppgaven.....	10
2 TEORI.....	11
2.1 Bunnaske, flyveaske og røykgass	11
2.1.1 Rensesystem mot røykgasser	11
2.1.2 Forskjellige typer forbrenningsanlegg	12
2.1.3 Flyveaske og APC-residu.....	13
2.2 Fra kalsitt til kunstgjødsel.....	15
2.2.1 Prosessen brukt av Norsk Hydro for å lage Norgessalpeter.....	15
2.2.2 Flyveaske som råstoff.....	16
2.2.3 Kalsiumnitrat – egenskaper	17
2.2.4 Forurensninger	17

2.2.5	Øke mengden kalsitt i flyveasken	17
2.3	Merseburgprosessen	18
2.4	Utlaking	18
2.4.1	Utlakingsparametere.....	19
2.4.2	Utlaking i industrien.....	19
2.4.3	Utlaking med flyveaske som råstoff.....	20
2.4.4	Ammoniakk som lixiviant.....	20
2.5	Schnabelprosessen	23
2.5.1	Utlaking av sink	23
2.5.2	Fjerning av jernforurensninger	23
2.5.3	Sementering – fjerning av edle forurensninger	23
2.5.4	Fjerning av mindre edle forurensninger	24
2.5.5	Fordamping og gjenvinning av CO ₂ og NH ₃	24
2.5.6	Eksperimentelle forhold påpekt i litteraturen	27
3	HYPOTESER FOR ARBEIDET OG ANALYSEMETODER	29
3.1	Merseburg-, Schnabelprosessen kombinert med produksjon av kalsiumnitrat tetrahydrat.....	29
3.2	Hypoteser oppgaven vil undersøke.....	32
3.3	Analyseinstrumenter brukt i oppgaven.....	33
3.3.1	XRD	33
3.3.2	Bruk av XRD i oppgaven	34
3.3.3	MP-AES	35
3.3.4	Bruk av MP-AES i oppgaven.....	36
4	EKSPERIMENTELL METODE	37
4.1	Kjemikalier og prøver.....	37
4.1.1	Kjemikalier og laboratorieutstyr	37
4.1.2	Prøver	38
4.1.3	Analyse av flyveasken før utlaking.....	38
4.2	Utlaking	38
4.3	AAC-utlaking	38
4.3.1	Molforhold mellom ammoniumkarbonat og ammoniakk	38
4.3.2	Fast-stoff-væskeforhold	39
4.3.3	Utlakingstid	40

4.4	Salpetersyreutlaking	40
4.4.1	Konsentrasjon av salpetersyre	41
4.4.2	Utlakingstid	41
4.4.3	Utlakingstemperatur	42
4.5	Sementering av kobber fra AAC-moderlake	42
4.6	Utdamping av AAC-moderlake	43
4.7	Utfelling av kalsiumnitrat tetrahydrat.....	43
4.8	MP-AES.....	44
4.9	pXRD.....	44
4.9.1	Kapillær pXRD	44
4.9.2	Glassplate pXRD.....	45
4.10	XRF.....	45
4.10.1	Teknisk om metoden og instrumentet	45
4.10.2	Prøvepreparering	45
4.11	Beregning av utbytte	45
4.11.1	XRF.....	46
4.11.2	MP-AES	46
4.12	Usikkerhet	47
4.12.1	Beregning av total usikkerhet.....	47
4.12.2	Bestemmelse av usikkerheter	47
4.12.3	Standardavvik av paralleller.....	48
4.13	Plott og kurvetilpasning	49
5	RESULTATER OG DISKUSJON.....	51
5.1	Karakterisering av flyveaske før utlaking	51
5.1.1	XRF.....	51
5.1.2	pXRD	54
5.2	Optimalisering av AAC-utlaking.....	55
5.2.1	Mengdeforhold mellom ammoniumkarbonat og ammoniakk.....	55
5.2.2	Fast-stoff-væskeforhold	62
5.2.3	Utlakingstid	67
5.3	Optimalisering av salpetersyreutlaking	71
5.3.1	Syrestyrke.....	72
5.3.2	Utlakingstid	74

5.3.3	Utlakingstemperatur	80
5.4	Flyveasken før, etter AAC-utlaking og etter HNO ₃ -utlaking.....	83
5.5	Produkter fra prosessene.....	84
5.5.1	Sementering – utvinning av kobber	84
5.5.2	Utdamping av NH ₃ fra AAC-moderlake – utvinning av sinkoksid	86
5.5.3	Kalsiumnitrat.....	87
6	KONKLUSJON	91
7	REFERANSELISTE	95
8	APPENDIKS 1: Tabeller	99
8.1	Liste over forbindelser.....	99
8.2	Begrepsliste	101
8.3	Forkortelser.....	104
9	APPENDIKS 2: Resultater fra analyse	105
9.1	Data brukt i Karakterisering av flyveaske før utlaking	105
9.2	Data brukt i optimalisering av AAC-utlaking	106
9.2.1	5.2.1 Mengdeforhold mellom ammoniumkarbonat og ammoniakk.....	106
9.2.2	Fast-stoff-væskeforhold	107
9.2.3	Utlakingstid	108
9.3	Data brukt i Optimalisering av salpetersyreutlaking	109
9.3.1	Syrestyrke.....	109
9.3.2	Utlakingstid	109
9.3.3	Utlakingstemperatur	110
10	APPENDIKS 3: Ytterligere teori	111
10.1	Ytterligere teori.....	111
10.1.1	Konvertering av sulfid til oksid.....	111
10.1.2	Grunnleggende beskrivelse av XRD	111
10.1.3	Grunnleggende om eksitasjon og emisjon	112
10.1.4	MP-AES sammenlignet med andre metoder.....	113
11	APPENDIKS 4: Ytterligere resultater.....	115
11.1.1	Screening - Utlaking med konsentrert saltsyre	115
11.1.2	Screening - Utlaking med tynnsyre fra Kronos Titan	116
11.1.3	Screening – Utlaking med konsentrert ammoniakk	116

Figurliste

Figur 1: Oversikt av forsyningsrisiko til diverse råmaterialer og hvor råmaterialene brukes...	2
Figur 2: Illustrasjon av avfallshierarkiet..	3
Figur 3: Fotografi av Fortum Oslo Varmes avfallsforbrenningsanlegg på Klemetsrud.....	5
Figur 4: Flytskjema over kretsløpet til mange grunnstoffer.....	7
Figur 5: Flyfoto av deponicellen på Langøya.	8
Figur 6: Plott over de vanligste grunnstoffene i flyveaske.....	14
Figur 7: Flytskjema fra produksjon av kunstgjødsel fra kalsitt.....	16
Figur 8: Eh-pH-diagram for kadmiem i ammoniakkløsning.....	21
Figur 9: Eh-pH-diagram for kobber i ammoniakkløsning.....	21
Figur 10: Eh-pH-diagram for sink i ammoniakkløsning.....	22
Figur 11: Flytskjema av Schnabelprosessen (Harvey 2006).....	26
Figur 12: Forenklet flytskjema av den sammensatte prosessen som kombinerer elementer fra Merseburg- og Schnabelprosessen, samt kunstgjødsleproduksjon.	29
Figur 13: Flytskjema over en potensiell industriell anvendelse av den generelle prosessen beskrevet i oppgaven.....	31
Figur 14: Flytskjema av stegene i prosessen fullført på laboratorieskala i denne oppgaven. .	32
Figur 15: Diffraksjon av to røntgenstråler i et gitter.	34
Figur 16: Prinsippskisse av et typisk MP AES-oppsett.....	36
Figur 17: Gjennomsnittskonsentrasjonen til hovedkomponentene i flyveasken. Fire parallelle analysert med XRF.....	51
Figur 18: Gjennomsnittskonsentrasjon av de lavere bestanddelene og sporelementer i flyveasken. Fire parallelle analysert med XRF.....	52
Figur 19: Flyveasken som har blitt brukt i oppgaven satt i sammenheng med boksplottet på Figur 6. Flyveasken brukt i oppgaven sin plassering er markert i boksplottet med rød strek..	53
Figur 20: Røntgendiffraktogram av flyveasken med identifiserte faser $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ og CaCO_3	54
Figur 21: Moderlake fra AAC-utlaking.....	55
Figur 22: Røntgendiffraktogram av alle de sju forsøkene hvor $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet i lixivianten ble undersøkt.	56
Figur 23: Utskjæring av toppene ved 2θ rundt 29, 36, 39,5, 41,5, 47,5 og 48,5 på Figur 22. 56	
Figur 24: Zoomet inn og utskåret versjon av røntgendiffraktogrammet på Figur 22 med fokus på topp fra basanitt mellom 2θ 14,5-15.....	57
Figur 25: %-utbytte av kobber som funksjon av molforholdet mellom NH_3 og $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i lixivianten.....	58
Figur 26: %-utbytte av sink som funksjon av molforholdet mellom NH_3 og $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i lixivianten.....	59
Figur 27: %-utbytte av svovel som funksjon av molforholdet mellom NH_3 og $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i lixivianten.....	59
Figur 28: %-utbytte av kobber, sink og kadmiem som funksjon av stoffmengden $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ og NH_3 i lixivianten.....	61
Figur 29: %-utbytte av kobber som funksjon av fast-stoff-væskeforhold.....	63

Figur 30: %-utbytte av sink som funksjon av fast-stoff-væskeforhold.....	64
Figur 31: %-utbytte av svovel som funksjon av fast-stoff-væskeforhold..	64
Figur 32: %-utbytte av kobber og sink som funksjon av fast-stoff-væskeforhold.....	66
Figur 33: %-utbytte av kobber og sink i moderlaken som funksjon av utlakingstid.....	67
Figur 34: %-utbytte av svovel i moderlaken som funksjon av utlakingstid.....	68
Figur 35: %-utbytte av jern og bly i moderlaken som funksjon av utlakingstid.....	70
Figur 36: % utbytte av kalsium, kobber, jern, sink og bly som funksjon av konsentrasjonen til salpetersyre i lixivianten.....	72
Figur 37: %-utbytte av kobber og sink i salpetersyreutlaking som funksjon av utlakingstid.	74
Figur 38: %-utbytte av jern og bly i salpetersyreutlaking som funksjon av utlakingstid.....	75
Figur 39: %-utbytte for kadmium og kalsium i salpetersyreutlaking som funksjon av utlakingstid..	75
Figur 40: Konsentrasjon av løste kobber- og sinkioner i oppslemmingen under utlakingen, som funksjon av utlakingstid.....	77
Figur 41: Konsentrasjon av løste jernioner i oppslemmingen under utlakingen som funksjon av utlakingstid.....	78
Figur 42: Konsentrasjon av løste blyioner i oppslemmingen under utlakingen som funksjon av utlakingstid.....	78
Figur 43: Konsentrasjon av løste aluminiumer i oppslemmingen under utlakingen som funksjon av utlakingstid.....	79
Figur 44: %-utbytte av kobber og sink etter salpetersyreutlaking som funksjon av utlakingstemperatur.....	80
Figur 45: %-utbytte av jern og bly etter salpetersyreutlaking som funksjon av utlakingstemperatur.....	81
Figur 46: %-utbytte av kadmium og kalsium sink etter salpetersyreutlaking som funksjon av utlakingstemperatur.....	81
Figur 47: Røntgendiffraktogram av flyveaske før utlaking, etter AAC-utlaking og etter påfølgende salpetersyreutlaking.....	83
Figur 48: Røntgendiffraktogram av residu etter sementering av AAC-moderlaken.....	85
Figur 49: Røntgendiffraktogram av residu av AAC-moderlake etter ammoniakkavdamping.....	86
Figur 50: Fotografi av moderlaken og utfelt kalsiumnitrat tetrahydrat etter salpetersyreutlaking.....	87
Figur 51: Røntgendiffraktogram av kalsiumnitratprodukt etter salpetersyreutlaking.....	88
Figur 52: Prinsippskisse av diffraksjon.....	112
Figur 53: Illustrasjon av eksitasjon og påfølgende deeksitasjon og emisjon.....	113
Figur 54: Utbytte av kalsium, silisium, klor, sink, jern, kobber og bly ved utlakng med konsentrert saltsyre.....	115
Figur 55: Utbytte av kalsium, sink, jern, kobber og bly ved utlaking med Kronos Titans tynnnsyre.....	116
Figur 56: Utbytte av kobber, sink, og aluminium ved utlaking med konsentrert ammoniakk.....	117

Liste over tabeller

Tabell 1: Oversikt over grunnstoffene med høyest forekomst i jordskorpa..	15
Tabell 2: Reagenser og deres tetthet, renhetsgrad og produsenter.	37
Tabell 3: Elementstandardene som ble brukt til MP-AES-analyse.	37
Tabell 4: Oversikt over molforholdene mellom ammoniakk og ammoniumkarbonat og molforhold mellom karbonat og sink, molforhold mellom ammoniakk og sink..	39
Tabell 5: Eksperimentelle forhold som ble brukt i AAC-utlakingen hvor innflytelsen til molforholdet mellom ammoniumkarbonat og ammoniakk på utlakingen skulle undersøkes.	39
Tabell 6: Eksperimentelle forhold som ble brukt i AAC-utlakingen hvor innflytelsen til faststoff-væskeforholdet på utlakingen skulle undersøkes.	39
Tabell 7: Eksperimentelle forhold som ble brukt i AAC-utlakingen hvor innflytelsen til faststoff-væskeforholdet på utlakingen skulle undersøkes.	40
Tabell 8: Eksperimentelle forhold som ble brukt i AAC-utlakingen hvor innflytelsen til utlakingstiden på utlakingen skulle undersøkes.	40
Tabell 9: Eksperimentelle forhold som ble brukt i salpetersyre-utlakingen hvor innflytelsen til salpetersyrekonsentrasjonen på utlakingen skulle undersøkes.	41
Tabell 10: Eksperimentelle forhold som ble brukt i salpetersyre-utlakingen hvor innflytelsen til utlakingstiden på utlakingen skulle undersøkes.	41
Tabell 11: Eksperimentelle forhold som ble brukt i salpetersyre-utlakingen hvor innflytelsen til utlakingstiden på utlakingen skulle undersøkes.	42
Tabell 12: Eksperimentelle forhold som ble brukt i salpetersyre-utlakingen hvor innflytelsen til utlakingstemperaturen på utlakingen skulle undersøkes.	42
Tabell 13: Eksperimentelle betingelser i den sammensatte prosessen.	43
Tabell 14: Eksperimentelle betingelser brukt i MP-AES-instrumentet under analyse.	44
Tabell 15: Grunnstoff og deres respektive emisjonslinjer som ble brukt i MP-AES-analysene.	44
Tabell 16: Standardavvik XRF-måling av fire paralleller.	47
Tabell 17: Grunnstoffer XRF-instrumentet oppga nøyaktig samme konsentrasjon for i fire paralleller.	52
Tabell 18: Oversikt over gjennomsnittlig andel flyveaske som har blitt løst under utlaking med konsentrert salpetersyre.	83
Tabell 19: Konsentrasjon av kobber og sink i AAC-moderlake før og etter sementeringssteg	85
Tabell 20: Oversikt over %-utbytte av $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ved salpetersyreutlaking og ved AAC-utlaking og salpetersyreutlaking kombinert.	88
Tabell 21: Konsentrasjon målt av fire paralleller av den saltutvaskede flyveasken slik den ble mottatt fra NOAH, samt beregnet gjennomsnitt, standardavvik og relativt standardavvik. Figur 17 og Figur 18 viser data i søylediagram.	105
Tabell 22: Utregnet %-utbytte og tilhørende usikkerhet av kobber, sink og svovel og det respektive $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet som ble brukt. Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 25, Figur 26 og Figur 27.	106

Tabell 23: Utrechnet %-utbytte og tilhørende usikkerhet av kobber, sink og svovel og det respektive $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet som ble brukt. Målt med XRF. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 28.	106
Tabell 24: Utrechnet %-utbytte og tilhørende usikkerhet av kobber, sink og svovel og det respektive fast-stoff-væskeforholdet som ble brukt. Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 29, Figur 30 og Figur 31.	107
Tabell 25: Utrechnet %-utbytte og tilhørende usikkerhet av kobber og sink og det respektive fast-stoff-væskeforholdet som ble brukt. Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 32.	107
Tabell 26: Målt konsentrasjon og tilhørende usikkerhet av kobber, sink og svovel ved den respektive utlakingstiden konsentrasjonene ble målt ved. Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 33 og Figur 34.	108
Tabell 27: Målt konsentrasjon og tilhørende usikkerhet av jern og bly ved den respektive utlakingstiden konsentrasjonene ble målt ved. Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 35.	108
Tabell 28: Beregnet %-utbytte og respektiv usikkerhet for kalsium, kobber, jern, bly og sink ved bruk av respektiv $[\text{HNO}_3]$ -konsentrasjon i lixivianten. Målt med XRF. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 36.	109
Tabell 29: Beregnet %-utbytte og respektiv usikkerhet for kalsium, kadmium, kobber, jern, bly og sink ved den respektive oppholdsstiden som ble brukt ved hver utlaking. Målt med XRF. Data i tabellen er gjengitt på Figur 37, Figur 38 og Figur 39.	109
Tabell 30: Figur 40: Konsentrasjon av løste kobber- og sinkioner i oppslemmingen under utlakingen, som funksjon av utlakingstid. Forsøket ble gjennomført med $[\text{HNO}_3] = 14,6$ mol/L, 250 g fast stoff/L væske ved 25°C . Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 40, Figur 41, Figur 42 og Figur 43.	110
Tabell 31: Beregnet %-utbytte og respektiv usikkerhet for kalsium, kadmium, kobber, jern, bly og sink ved den respektive temperaturen som ble brukt ved hver utlaking. Målt med XRF. Data i tabellen er gjengitt på Figur 44, Figur 45 og Figur 46.	110

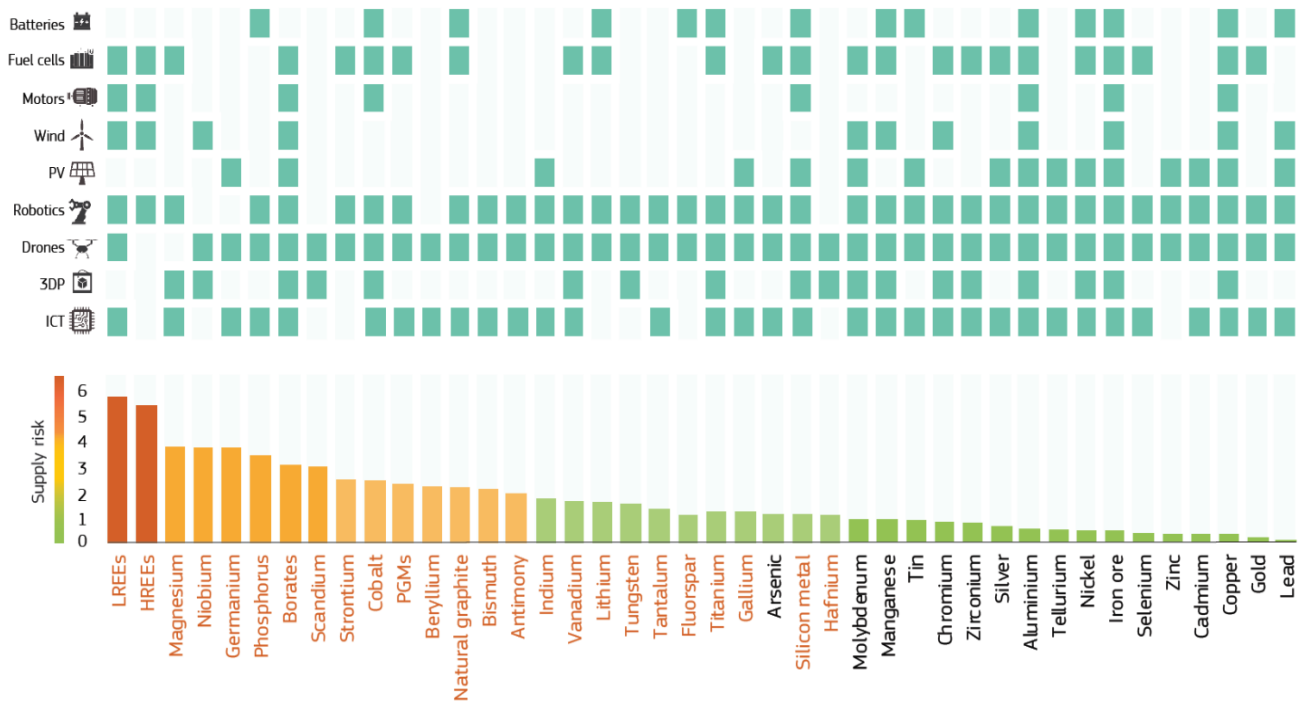
1 INTRODUKSJON

1.1 Bakgrunn

1.1.1 Begrensede naturressurser

Verden har sett en enorm global vekst siden den industrielle revolusjonen fant sted på slutten av 1700-tallet. Paradigmeskiftet har medført utallige byks innen innovasjon og teknologi i stadig flere land. Økt levestandard i disse landene har medført en drastisk økning i konsum av varer, kjøtt og energi. Tilgangen på fossilt brensel har gjort energien billig, både for privatpersoner og for industri. En konsekvens av denne massive industrialiseringen har vært store mengder utslipp av metan fra landbruk og karbondioksid fra fossil energi. Akkumuleringen av disse gassene i atmosfæren har ført til en ubalanse i likevekten mellom den innkommende varmestrålingen fra sola og den utgående varmestrålingen fra jorda. Jorda varmes nå opp mer enn den kjøles ned i prosessen som kalles global oppvarming. I et forsøk på å bremse den globale oppvarmingen ønsker mange land nå å fase ut fossil energi til fordel for fornybar energi i en omstilling ofte kalt *det grønne skiftet* (Klimaavdelingen 2021). Dette fordrer utbygging av vindparker, solparker og produksjon av batterier som er nødvendige for lagring av energien som blir produsert. Utbyggingen krever en rekke forskjellige råvarer og mange av ressursene er begrensede. Derfor er det et stadig større fokus på at de skal utnyttes så effektivt som mulig (JRC 2022). Figur 1 viser hva forskjellige ressurser brukes til i sammenheng med fornybar energi og forsyningsrisikoen knyttet til hver av råvarene.

SUPPLY RISK OF RAW MATERIALS FOR KEY TECHNOLOGIES



Figur 1: Oversikt av forsyningsrisiko til diverse råmaterialer og hvor råmaterialene brukes. LREE står for light rare earth elements og innbefatter lantan, cerium, praseodym, neodym, promethium, samarium, europium og gadolinium. HREE står for heavy rare earth elements og innbefatter terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium og yttrium. PGM står for platinum group metals og innbefatter platina, palladium, rhodium, ruthenium, iridium og osmium. PV står for photovoltaics og refererer til teknologi knyttet til solcellepanel. 3DP står for 3D printing og ICT står for Information and communication technologies (JRC 2022).

Av Figur 1 fremkommer det at det er behov for kobber i samtlige av teknologiene på figuren. Kobber spiller altså en viktig rolle innen utbyggingen av fornybar energi. Figuren viser også at de sjeldne jordartene er forbundet med høyest forsyningsrisiko.

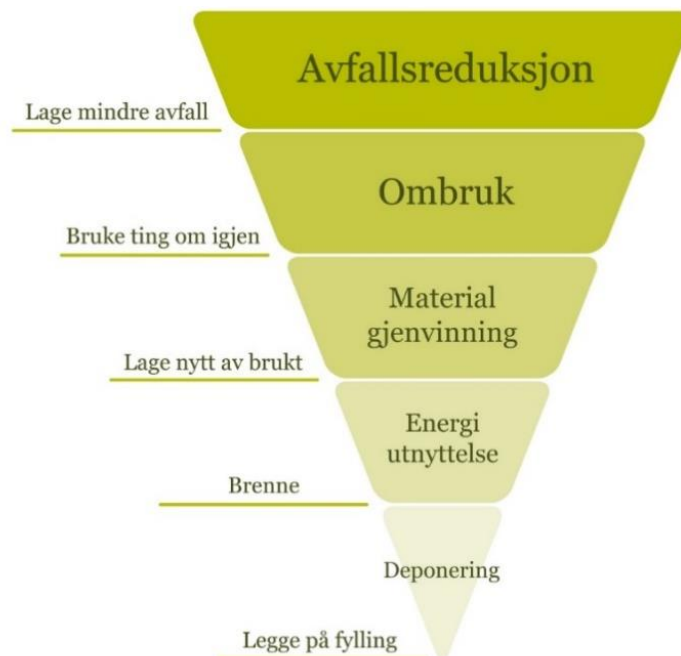
Sett i sammenheng med forsyningsrisikoen til råvarene, har resirkulering av grunnstoffer fra avfall blitt aktualisert. Dette bygger på idéen om en sirkulær økonomi, hvor gjenbruk, reparasjon og materialgjenvinning står i fokus. Frem til nylig har den lineære økonomien vært dominerende. Kombinert med befolkningsvekst og økt levestandard i flere land har dette medført generering av enorme mengder avfall. Avfall som det under den lineære økonomien har vært om å gjøre å bli kvitt.

Videre er det hensiktsmessig å utdype hva som menes med begrepet avfall. Avfall er definert av den norske regjeringen (2021) som «...kasserte gjenstander eller stoff. Gjenstander som eieren har intensjon om å kaste, er også avfall.». Siden avfall er et såpass vidt begrep som kan

innbefatte så mye forskjellig, er det (i denne sammenhengen) praktisk å skille de forskjellige typene; avfall fra bygge- og anleggsvirksomhet, industriavfall og husholdningsavfall og lignende næringsavfall er eksempler på kategorier som brukes. Husholdningsavfall og lignende næringsavfall er termen Miljødirektoratet (2021) bruker for det engelske uttrykket Municipal Solid Waste (MSW) som vil bli brukt videre i denne oppgaven.

1.1.2 Avfall

I tillegg til økningene som følger av befolkningsveksten, genererer også enkeltpersoner mer avfall nå enn før. Ifølge EUs statistikkbyrå Eurostat (2021) genererte hver innbygger i et EØS-land i gjennomsnitt 505 kg MSW i 2020. Norge genererte tredje mest med 726 kg per capita, kun slått av Luxemburg og Danmark. Til sammenligning oppgir Eurostat (2021) at hver innbygger i Norge genererte 426 kg i gjennomsnitt i 2005, økningen i avfall per person er derfor betydelig og er en problematisk utvikling. Som et tiltak for å skape bevissthet rundt avfallspolitikken har begrepet avfallshierarki (også kalt avfallspyramiden) blitt tatt i bruk. Figur 2 er en illustrasjon av avfallshierarkiet.



Figur 2: Illustrasjon av avfallshierarkiet. Laget av LOOP – Stiftelsen for Kildesortering og Gjenvinning (LOOP 2022).

Fra det mest foretrukne alternativet for behandling av avfall til det minst foretrukne består avfallshierarkiet av avfallsreduksjon, gjenbruk, materialgjenvinning, energiutnyttelse og deponering (LOOP 2022). Energiutnyttelse innebærer forbrenning av avfallet og å benytte varmen som oppstår til fjernvarme og energigjenvinning i en prosess ofte kalt Waste-to-Energy (forkortet WtE). Asken som oppstår i avfallsforbrenning blir så deponert på fylling. Materialgjenvinning betyr å gjenvinne avfall for å bruke materialene som råvarer i produksjon av et nytt produkt.

Effektiv materialgjenvinning av MSW er en essensiell del av den sirkulære økonomien. I Norge gjennomføres dette i form av kildesortering som innebærer at ulike avfallstyper blir sortert før de sendes til håndtering. Organisk nedbrytbart avfall som matavfall brukes som biogjødsel og til produksjon av biogass. Vinflasker og hermetikkbokser er eksempler på produktemballasje som innbefattes av glass- og metallavfall. Resirkulert metall brukes i nye metallprodukter og resirkulert glassemballasje brukes som råstoff i isolasjon og til nye glassprodukter. Plastavfall innbefatter plastemballasje og gjenvinnes til nye plastprodukter.

Avfall som ikke blir kildesortert i private hjem kategoriseres som restavfall. Dette innbefatter blant annet hageavfall, hardplast, klær, sanitetsartikler som bind og tamponger, bleier, støvsugerposer, snus og sigarettneiper og CD-plater. Restavfallet sendes i hovedsak til avfallsforbrenningsanlegg for å bli brukt som brensel. I 2020 ble 27% av avfallet i Norge forbrent, hvilket utgjør 3,1 millioner tonn avfall (Berge 2021). Norge har syv «store» forbrenningsanlegg som innebærer at de forbrenner minst 100 000 tonn avfall hvert år (Miljødirektoratet 2022).

1.1.3 Avfallsforbrenning

På forbrenningsanleggene blir avfallet utsatt for temperaturer mellom 850 – 1450 °C (avhengig av typen forbrenningsanlegg) og gjennomgår en drastisk volum- og massereduksjon. Karbonbasert avfall som plast forbrennes til CO₂ og metaller i avfallet oksideres i stor grad til metalloksider.

Verdens første avfallsforbrenningsanlegg ble tatt i bruk mot slutten av 1800-tallet som en løsning på en stadig større opphoping av avfall rundt byer og tettsteder. Etterspørselen for å finne en erstatning til søppeldynger kom etter det ble kjent at sykdommer ofte var assosiert med mikroorganismer og at et «skittent» miljø skapte gunstige vekstvilkår for disse. I 1897 ble verdens første avfallsforbrenning- kombinert med energigjenvinningsanlegg bygget i London

(Makarichi, Jutidamrongphan et al. 2018). Norges første store avfallsforbrenningsanlegg ble bygget på Haraldrud i Oslo og ble tatt i bruk i 1967. På Figur 3 vises Fortum Oslo Varmes avfallsforbrennings-/energigjenvinningsanlegg på Klemetsrud i Oslo som har vært i bruk siden 1986.



Figur 3: Fotografi av Fortum Oslo Varmes avfallsforbrenningsanlegg på Klemetsrud (Fortum 2022)

Under avfallsforbrenning oppstår det tre typer avfallsprodukter: bunnaske, røykgasser og flyveaske. Bunnasken er aske som blir liggende igjen etter brenselet. Røykgassene er avfallsgasser som stiger opp fra forbrenningen og flyveasken består av små partikler som er lette nok til at de stiger oppover sammen med røykgassene. Bunnasken klassifiseres ikke som farlig avfall og deponeres som den er. Flyveasken og røykgassene må derimot behandles før flyveasken kan deponeres og røykgassene kan slippes ut i atmosfæren. Det er fordi utslipp av røykgass til atmosfæren kan være skadelig for mennesker i nærmiljøet, noe den store svoveldioksidmog-hendelsen i London i 1952 var et eksempel på (Polivka 2018).

For å begrense utslipp av røykgassene er dagens avfallsforbrenningsanlegg utstyrt med et rensesystem brukt for å passivere røykgassene, deriblant et posehusfilter som fanger opp flyveasken. Rensesystemet blir kalt Air Pollution Control (APC). Moderne APC-systemer innebærer også blant annet en prosess kalt skrubbing, hvor røykgassene sendes inn i en enhet

kalt en skrubber. I skrubberen nøytraliseres sure røykgasser i kontakt med et stoff som sendes i motsatt retning. Stoffet reagerer med røykgassene ved adsorpsjon eller absorpsjon og kalles en sorbent. Sorbenten er basisk, og avhengig av om vann også tilsettes røykgassene, deles skrubbeprosessene inn i våt/tørr/semi-tørr skrubbing.

1.1.4 Flyveasken som farlig avfall

For høyt innhold av toksiske forbindelser (som for eksempel sink, bly og kadmium) gjør at flyveasken klassifiseres som farlig avfall og følgelig må stabiliseres før den kan deponeres. På grunn av det høye klorinnholdet og kloridsalters vannløselige egenskaper kan ubehandlet flyveaske heller ikke deponeres på ordinær måte, da disse vil ha lett for å lekke ut av asken i kontakt med vann (Chiang and Hu 2010). Av samme grunn kan flyveasken heller ikke brukes i produkter som for eksempel betong uten en form for forbehandling.

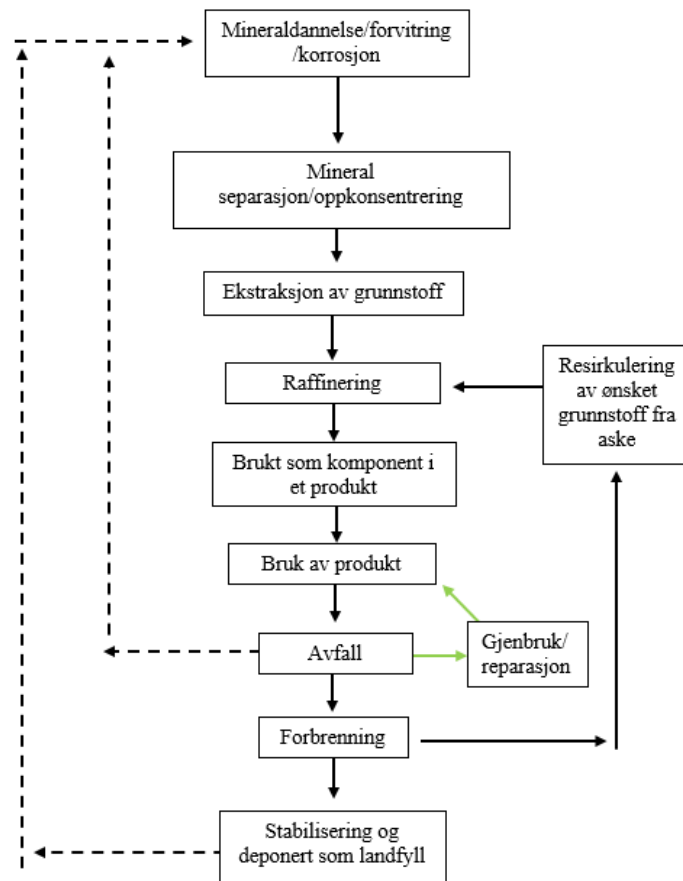
1.1.5 Stabilisering og deponering av flyveaske i Norge

Om lag 350 tusen tonn flyveaske fra norske og flere europeiske forbrenningsanlegg (blant annet i Litauen, Sverige, Danmark) sendes årlig til avfallshånderingsbedriften NOAH på Langøya i Oslofjorden (Rui 2022). Her går asken gjennom en rekke stabiliseringssteg før den deponeres i deponi for farlig avfall under havnivå i gamle kalksteinsbrudd på øya.

Stabiliseringen innbefatter at flyveasken først blir slemmet opp i vann før den blandes med svovelsyre for å danne gips og tungtløselige metallforbindelser som deretter pumpes inn i deponiet. Svovelsyren er, sammen med jern(II)sulfat, et biprodukt i Kronos Titans produksjon av TiO₂-pigment fra ilmenitt og kalles ofte for tynnysyre. Reaksjonen kan sees av likning 1.



Et flytskjema av mange materials kretsløp vises på Figur 4. Hver heltrukken pil i figuren er drevet av menneskelig handling. I et samfunnspektiv er handlingen de svarte pilene representerer drevet av økonomisk profitt for bedrifter. De svarte stiplede pilene viser til endring i kjemisk sammensetning i forbindelsen som følger av eksponering til luft og vann over tid. I et forbrukersamfunn med en lineær økonomi med lav grad av gjenvinning av avfall vil mange viktige ressurser over tid akkumuleres i deponier.



Figur 4: Flytskjema over kretsløpet til mange grunnstoffer. Flytskjemaet er en adaptert, modifisert og oversatt versjon av flytskjemaet av metallenes kretsløp på figur 1.1 i Free sin bok *Hydrometallurgi: Fundamentals and Applications* (2013) på side 6.

1.1.6 Verdifulle grunnstoffer i asken

For grunnstoffer som ofte forekommer i toksiske forbindelser og som ikke har høy forsyningsrisiko (som for eksempel bly) er det samfunnsmessig gunstig at de stabiliseres og deponeres. Når de er stabilisert i et deponi stagnerer de i kretsløpet og miljørisikoen er betydelig redusert. Imidlertid er denne typen behandling mer problematisk når det gjelder grunnstoffer med høy forsyningsrisiko og høy samfunnsmessig nytteverdi (Quina, Bontempi et al. 2018).

I en tid hvor fokuset på en sirkulær økonomi er økende er det naturlig å undersøke mulighetene for utvinning av verdifulle metaller fra flyveasken *før* den fortynnes og deponeres. På et tidspunkt vil konsentrasjonen av enkelte kritiske grunnstoffer i asken trolig overgå konsentrasjonen av disse i de tilgjengelige reservoarene og da kan det være mer lønnsomt å gjenvinne dem fra flyveaske.

1.1.7 Kapasitet på Langøya

En problemstilling knyttet til import og deponering av flyveaske i Norge er begrenset kapasitet. NOAH (2020) estimerer at deponiet for farlig avfall vil være fylt opp til havnivå i løpet av 2024. På grunn av prosessforbedringer i 2022 klassifiseres nå avfallsgipsen som stabilt, ikke-reaktivt farlig avfall og kan deponeres i deponi for ordinært avfall over havnivå. Dette har økt levetiden på mottak for farlig avfall på Langøya frem til rundt 2030 (Miljødirektoratet 2022, Rui 2022). Figur 5 viser et flyfoto av deponicellen som fylles på Langøya.



Figur 5: Flyfoto av deponicellen på Langøya (NOAH 2020). Til høyre for deponicellen er en fylt deponicelle.

Om ekstraksjon av verdifulle forbindelser fra flyveaske kan gjøres lønnsomt er dette også positivt fordi det medfører en volumreduksjon av asken som må behandles. Grunnstoffer med lav markedsverdi som silisium og jern er ikke ønskelige å ekstrahere, men derimot beholde i asken. Både fordi de fungerer som en matriks for de gjenværende stabiliserte forbindelsene i asken, men også fordi de vil være forurensninger i en eventuell lake de verdifulle forbindelsene skal utvinnes fra.

For å redusere mengden flyveaske som må håndteres som farlig avfall og med et ønske om å bidra til den sirkulære økonomien har NOAH startet et pilotprosjekt for behandling av flyveasken før deponering. NOAH er ikke de første til å gjenvinne forbindelser fra flyveaske, og det finnes fullskalaanlegg for dette med konkurrerende teknologier i både Sverige, Danmark og Sveits.

1.2 Prosessering av flyveaske i dag

1.2.1 NOAHs pilotprosjekt Resalt

NOAH har åpnet et pilotanlegg på Herøya for saltgjenvinning av NaCl, CaCl₂ og KCl fra flyveasken ved å vaske asken med vann. Prosjektet heter Resalt og NOAH anslår at prosessen reduserer flyveaskens volum med over 20%. Ved åpning av et fullskalaanlegg skal de gjenvunnede saltene selges som råvarer til produksjon av plast og kunstgjødsel til andre aktører i industriparken (NOAH 2022).

1.2.2 Ash2Salt

Svenske EasyMining startet å bygge et fullskala saltutvinningsprosjekt, ikke ulikt NOAHs pilotprosjekt allerede i 2020, kalt Ash2Salt (2021). Anlegget er forventet å være i drift innen sommeren 2022. I deres prosess vaskes flyveasken med vann som løser opp KCl, NaCl og CaCl₂. Dette resulterer i en masseredusert flyveaske og en saltlake. Saltlaken tilsettes sulfider for å inducere sedimentering av eventuelle forurensninger i løsningen.

CaCl₂, KCl og NaCl separeres så med en avdamper. Vannet som fordamper i evaporatoren gjenvinnes for å bli brukt på et nytt parti med flyveaske. Etter prosessen er flyveasken betraktelig masseredusert og konsentrasjonen av vannløselige kloridsalter i asken er betydelig redusert (Johansson 2017, EasyMining).

1.2.3 FLUWA/FLUREC

I Sveits behandles over 60% av flyveasken med FLUWA-prosessen for å kunne deponere asken som ordinært avfall. Prosessen forutsetter avfallsforbrenningsanlegg som anvender vann som våtskrubber for å nøytralisere røykgassene. Den resulterende løsningen fra skrubbingen av røykgassene er en saltsyreløsning. Prosessen gjenvinner saltsyren fra røykgassrensingen og bruker den til å vaske flyveasken for å fjerne lettløselige kloridsalter, samt toksiske forbindelser som inneholder for eksempel sink eller bly, for å kunne deponere asken som ordinært avfall. I den påfølgende FLUREC-prosessen tilsettes den metallholdige løsningen sinkstøv for å sementere ut metaller edlere enn sink, som for eksempel kadmium, bly og kobber. Det sementerte, faste stoffet sendes til smelteverk og utvinnes som biprodukt i produksjonen av bly. Sink ekstraheres så fra vannfasen ved væske-væskeekstraksjon med en organisk ikke-

vannløselig forbindelse. Videre vaskes den organiske løsningen med vann for å fjerne urenheter før den organiske løsningen blir strippet for sink med svovelsyre. Sink utvinnes så fra den konsentrerte sinksulfat løsningen ved elektrolyse. Gjenstående løsning er svovelsyre som blir gjenbrukt til sinkstrippesteget over (Schlumberger, Schuster et al. 2007, Quina, Bontempi et al. 2018).

1.2.4 HALOSEP ®

Svenske Stena Recycling A/S har utviklet en metode som inneholder elementer av både Ash2Salt og FLUWA-prosessen i en prosess de kaller HALOSEP ® og de har et demonstrasjonsanlegg i København. Prosessen anvender løsningen fra våt-skrubbing av røykgasser ved avfallsforbrenningsanleggene. Løsningen er sur ($\text{pH} < 1$) og brukes til å oppslemme og nøytralisere flyveasken. Resultatet av HALOSEP ®-prosessen er en nøytralisert og saltutvasket flyveaske og en saltlake. I prosessen blir mengden flyveaske som må deponeres redusert med 40% og risikoen for utlekking av toksiske forbindelser fra asken vil være betydelig redusert. Videre renses saltlaken og resultatet er en filterkake av metallholdige forbindelser og en saltblanding med 99% rent CaCl_2 , NaCl og KCl . Filterkaken utgjør 2-3% av flyveaskens opprinnelige tørrvekt. For flyveaske med høyt sinkinnhold før behandling kan det være økonomisk gunstig å sende filterkaken til sinkgjenvinning hos et sinkverk, men her er variasjonene store. Den produserte saltblandingen kan selges som veisalt eller andre saltanvendelser (Quina, Bontempi et al. 2018).

1.3 Mål for oppgaven

Ved å gjennomføre praktiske laboratorieforsøk med saltutvasket flyveaske fra NOAH sitt pilotanlegg Resalt vil denne oppgaven undersøke en mulighet for videre prosessering av flyveasken før den deponeres. Oppgaven vil ta i bruk hydrometallurgiske prinsipper og låne elementer fra kunstgjødselproduksjon, Schnabelprosessen og Merseburgprosessen for å undersøke anvendbarheten til disse på flyveaske.

2 TEORI

2.1 Bunnaske, flyveaske og røykgass

Innledningsvis er det hensiktsmessig å kartlegge sammensetningen av avfallsproduktene som oppstår under avfallsforbrenning. Å definere den mineralogiske og kjemiske komposisjonen til avfallsproduktene er komplisert, da den er forskjellig for hvert parti med avfall som forbrennes. Avfallsproduktene endrer seg med avfallet og avfallet varierer med forbrukstrender og med gjeldende lovverk for bruk av materialer og tilsetningsstoffer. Bunnasken består imidlertid stort sett av CaO (ulesket kalk), CaCO₃ (kalsitt) og SiO₂ (kvarts), men det finnes også betraktelig mengder natrium-, jern- og aluminiumoksider (Monteiro, Figueiredo et al. 2008, Gao, Yuan et al. 2017). Flyveasken består i stor grad av kalsiumforbindelser, diverse silikater, kloridsalter og forbindelser som inneholder metaller som jern, bly, aluminium, titan, sink og kobber. Røykgassene inneholder flyktige metaller (som for eksempel kvikksølv og kadmium), sure gasser (som saltsyre, svoveldioksid og flussyre) og giftige persistente organiske forurensninger (forkortet POP fra Persistent Organic Pollutants) som dioksiner og furaner.

2.1.1 Rensesystem mot røykgasser

Lesket- og ulesket kalk er typiske sorbenter som tilsettes røykgassene i en skrubber som en del av APC-systemet. I skrubberne tilsettes også ofte aktivt karbon for å passivere kvikksølv og toksiner. Skrubberresiduet kalles APC-residuet og får ofte en basisk karakter på grunn av mengdeforholdet mellom røykgassene og sorbenten som tilsettes. Etter skrubbingen går røykgassene igjennom en elektrostatiske partikkeloppsamler (Electrostatic Precipitator, ESP), selektiv/ikke-selektiv katalytisk reduksjon og posehusfiltrering. Utslipp av nitrogenoksider (NO_x-er) kontrolleres gjerne ved å redusere nitrogen ved bruk av ammoniakkløsning og oksyngengass eller en katalysator (Beylot, Hochar et al. 2018). For å forebygge forveksling mellom flyveaske og APC-residu har International Ash Working Group (IAWG) definert flyveaske som svevestøv som stiger fra forbrenningsovnen og separeres fra røykgassene før røykgassene tilsettes noen form for ab-/adsorberende forbindelse (en sorbent) (Chandler, Eighmy et al. 1997).

2.1.2 Forskjellige typer forbrenningsanlegg

Det finnes over 2200 operative avfallsforbrenningsanlegg verden over, som forbrenner avfall kontinuerlig døgnet rundt. Med så mange forskjellige anlegg følger også variasjoner i forbrenningsteknologien de benytter. Siden det er stor variasjon i avfallsproduktene fra de ulike typene forbrenningsanleggene er det fornuftig å skille mellom dem basert på hvilken teknologi de bruker. De viktigste innen avfallsforbrenning er «fixed bed» ristbrenningsovn (grate incinerator) og fluidisert seng (forkortet FB etter fluidized bed) forbrenningsovn (Quicker 2020).

Fixed bed ristbrenningsovn

Fixed bed ristbrennere fungerer ved at avfallet forbrennes på bevegelige rister som frakter avfallet gjennom forbrenningsovnen. For å oppnå en effektiv forbrenning bør blandingen av avfall være så homogen som mulig. Derfor blandes avfallet med en gripekran og forhåndsvarmes i en bunkers før det slippes ned en matetrakt som leder ned til ristene. Bunnasken som oppstår fraktes videre til en oppsamlingsbeholder for dette. I forbrenningssonen antennes avfallet og luft sendes inn i avfallet fra under ristene. Over forbrenningssonen tilsettes ytterligere luft for å sikre fullstendig forbrenning av røykgassene i størst mulig grad. Ufullstendige forbrenningsreaksjoner leder til produksjon av gassen karbonmonoksid, CO, som er giftig og kjemisk reduserende og kan dermed ha en negativ innvirkning på de ønskede forbrenningsreaksjonene i reaktoren (Quicker 2020).

Fluidisert seng

Fluidisert seng (FB)-reaktorer krever at avfallet er mindre grovt enn for ristovner. Derfor må avfallet bearbeides før forbrenning. Den største prinsipielle forskjellen mellom en ristbrenningsovn og en FB-ovn er at i FB-ovnen foregår varmeoverføring i ovnen igjennom fluidisert «seng» med kvartssand som tilsettes. At sanden er fluidisert betyr at sanden beveger seg fritt i en væske eller gass, som gjør at den beveger seg mer som en væske (et fluid). Som fluid har sanden en mer effektiv varmeoverføring enn luften som omringer avfallet i en ristbrenningsovn og kan operere på lavere temperaturer enn ristbrenningsovnen. Sanden fluidiseres av oppvarmet luft og resirkulerte røykgasser som sendes inn i bunnen av ovnen. Det er vanlig å skille mellom stasjonær og sirkulerende fluidisert seng (CFB, circulating fluidized bed). I stasjonær FB er hastigheten til luften og røykgassene som injiseres lav nok til at sanden

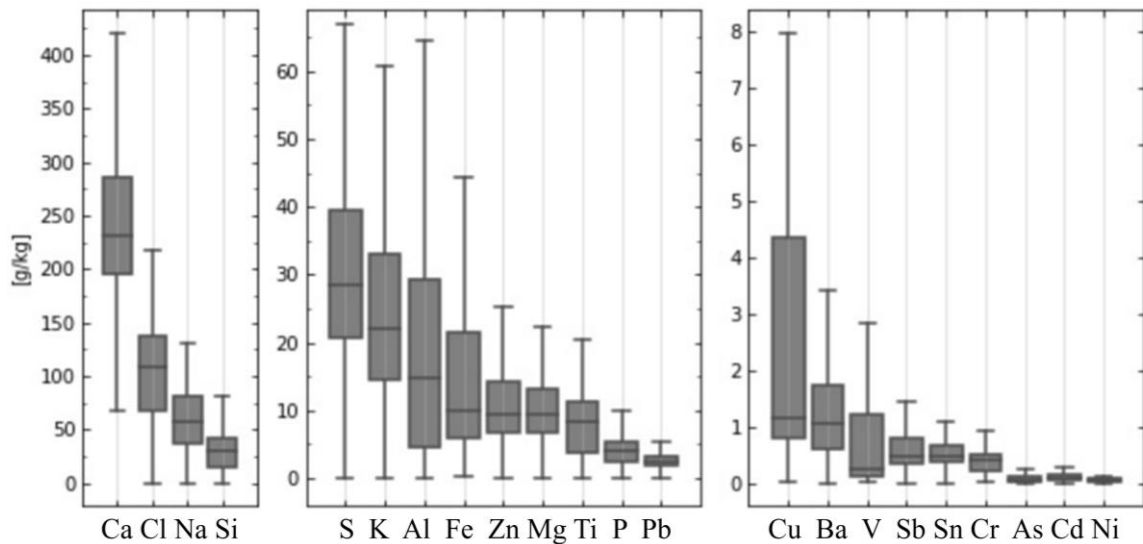
forblir i reaktoren og i en CFB er hastigheten høy nok til at sanden stiger opp med røykgassene. I CFB separeres sand og røykgass i en sykklon før sanden sendes tilbake i forbrenningsovnen (Quicker 2020).

Variasjon i flyveaske mellom forbrenningsanlegg

På samme måte som sammensetningen til APC-residu varierer med APC-systemene, vil sammensetningen til flyveasken variere med forbrenningsteknologiene. Nedkvitne *et al.* (2021) beskrev disse forskjellene basert på data fra 895 XRF-analyser av flyveaske og APC-residu fra norske og svenske forbrenningsanlegg mellom 2006 og 2020. De konkluderte med at på grunn av lavere forbrenningstemperaturer og mer turbulente strømningsforhold i forbrenningskammeret har APC-residu fra FB-ovner høyere konsentrasjon av kobber, jern, aluminium, krom og silisium sammenlignet med flyveaske og APC-residu fra ristbrenningsovner. Til forskjell fra dette har flyveaske og tørrskrubberresidu fra ristbrenningsovner høyere konsentrasjon av flyktige grunnstoffer som tinn, antimon, kadmium, sink, natrium og kalium.

2.1.3 Flyveaske og APC-residu

Ordet flyveaske brukes ofte som en samlebetegnelse på både flyveaske og APC-residu, men på grunn av variasjonen i komposisjon kan dette være upresist. Derfor kan det ofte være hensiktsmessig å skille mellom flyveaske og APC-residu og i tillegg spesifisere forbrenningsteknologi og/eller APC-systemer hvis dette er kjent (Chandler, Eighmy et al. 1997). Disse distinksjonene er hensiktsmessige ved kartlegging eller oppredning av flyveaskens eller APC-residuetts komposisjon. Siden denne oppgaven kun vil ta utgangspunkt i to partier med flyveaske fra ett og samme forbrenningsanlegg, vil flyveaske bli brukt som samlebetegnelse. Basert på datasett brukt i artikkelen til Nedkvitne *et al.* (2021) lagde forfatterne et boksplokk over de 22 mest forekommende grunnstoffene i flyveaske. Plottet er ikke publisert i et vitenskapelig tidsskrift, men vises på Figur 6 med forfatterens tillatelse.



Figur 6: Plott over de vanligste grunnstoffene i flyveaske. Basert på 895 XRF-analyser av flyveaske fra norske og svenske avfallsforbrenningsanlegg (Nedkvitne 2020).

Sammenholdt med Figur 1, som viser kritiske råvarer til utbygging av fornybare energikilder og deres forsyningsrisiko er det interessant å se flere av de samme grunnstoffene i Figur 6. Grunnstoffene som går igjen i begge figurene er magnesium og fosfor, antimon, vanadium, titan, arsen, tinn, krom, aluminium, nikkel, jern, sink, kadmium, kobber og bly. Av disse grunnstoffene fremkommer det på Figur 6 at det er aluminium, jern, sink, magnesium, titan, fosfor, bly og kobber det var mest av i flyveasken i datasettet.

Til sammenligning med Figur 6 viser Tabell 1 en oversikt over grunnstoffene med høyest forekomst i jordskorpa. Tabellen viser at aluminium, jern, magnesium og titan er forbindelser med høy forekomst i jordskorpa sammenlignet med sink, kobber og bly. Ved materialgjenvinning av flyveaske fremstår det derfor mer kritisk å fokusere på sistnevnte tre metaller.

Tabell 1: Oversikt over grunnstoffene med høyest forekomst i jordskorpa. Gjengitt fra Free sin bok Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications (2013) side 7.

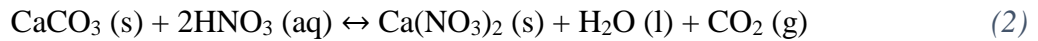
Grunnstoff	Forekomst (%)	Grunnstoff	Forekomst (%)
Oksygen	46,4	Strontium	0,038
Silisium	28,2	Sjeldne jordarter	0,023
Aluminium	8,2	Zirkonium	0,017
Jern	5,6	Vanadium	0,014
Kalsium	4,1	Krom	0,010
Natrium	2,4	Nikkel	0,0075
Magnesium	2,3	Sink	0,0070
Kalium	2,1	Kobber	0,0055
Titan	0,57	Kobolt	0,0025
Mangan	0,095	Bly	0,0013
Barium	0,043	Uran	0,00027

Det fremkommer også på Figur 6 at flyveaske i stor grad består av kalsiumforbindelser. Figuren viser at kalsiuminnholdet i flyveaske utgjør mellom 7,5 – 42,5%, men at det vanligste er mellom 20 – 29%. Det meste av kalsiumet i asken foreligger som CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eller CaO . Ved en mulig utvinning av kalsium fra asken vil dette bety en signifikant massereduksjon av asken. Kalsium i seg selv har høy forekomst i jordskorpa og er et billig metall å utvinne og er derfor ikke et mål å gjenvinne i seg selv. Om det kan utvinnes en verdifull kalsiumholdig forbindelse fra asken er det mulig det kan bli lønnsomt. Kalsitt har historie som råmateriale i produksjon av verdens første syntetiske nitrogen gjødsel (Laue, Thiemann et al. 2012). Norsk Hydro produserte kalsiumnitrat fra kalsitt ved å løse det opp med salpetersyre på begynnelsen av 1900-tallet og kalte produktet Norgessalpeter (Pedersen 2017). Om kalsiumnitrat tetrahydrat kan produseres fra flyveaske med høy nok renhet kan det tenkes at prosessen er økonomisk drivverdig.

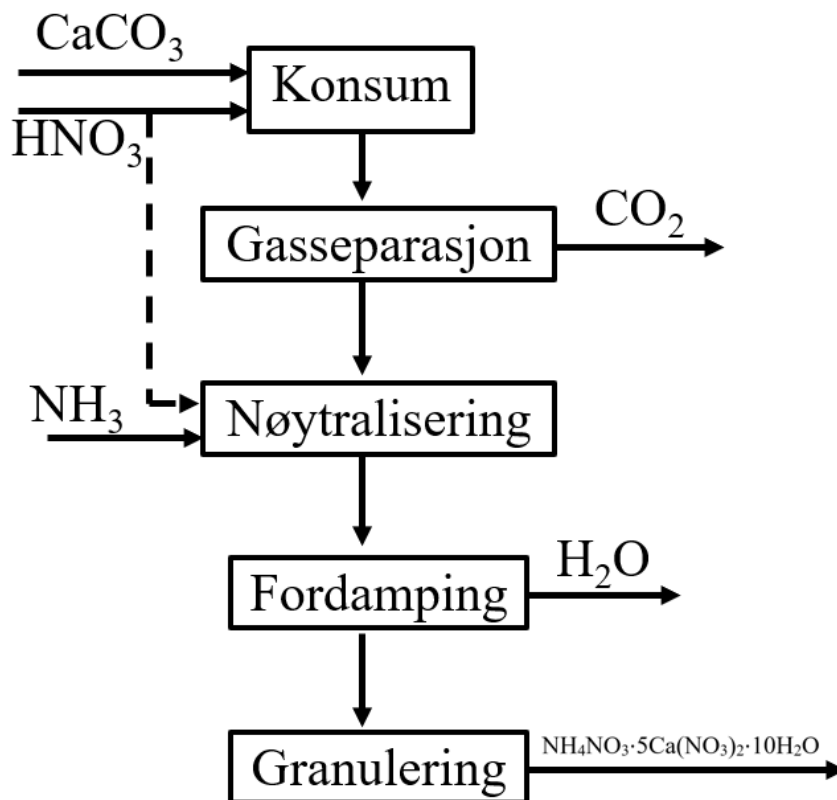
2.2 Fra kalsitt til kunstgjødsel

2.2.1 Prosessen brukt av Norsk Hydro for å lage Norgessalpeter

I prosessen ble det brukt 50-60% (11,2–13,5 M) salpetersyre til å løse opp kalsitten. Reaksjonslikningen for dannelsen av kalsiumnitrat vises i likning 2 (Laue, Thiemann et al. 2012).



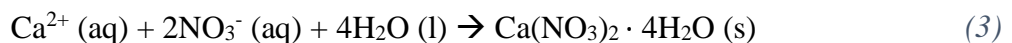
Videre i prosessen ble NH_3 tilsatt for å nøytralisere den sure løsningen og vann ble fordampet bort. Sluttproduktet var $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Flytskjema av prosessen hentet fra Laue og Thiemanns artikkel (2012) vises i Figur 7.



Figur 7: Flytskjema fra produksjon av kunstgjødsel fra kalsitt. Tidligere brukt av Norsk Hydro (Laue, Thiemann et al. 2012).

2.2.2 Flyveaske som råstoff

Siden kalsitt utgjør slik en stor andel av flyveasken vil løsningen etter en salpetersyreutlaking av asken være et konsentrat av nitrat- og kalsiumioner, med innskudd av andre metallioner. I en slik løsning kan det være mulighet for å felle ut kalsiumnitrat tetrahydrat. Utfellingsreaksjonen vises i likning 3.



Kalsitt lar seg løse ved mye lavere salpetersyrekonsentrasjoner enn det som ble brukt, men siden kalsiumnitrat tetrahydrat er svært løselig i vann, er utfellingen avhengig av at løsningen inneholder tilstrekkelig konsentrasjon av NO_3^- -ioner. Utfellingen er også avhengig av temperaturen i løsningen, som bør være lav for å redusere løseligheten til kalsiumnitrat tetrahydrat. I den såkalte Oddaprosessen som Yara (tidligere Norsk Hydro) bruker for å felle ut kalsiumnitrat tetrahydrat i dag nedkjøles kalsiumnitratløsningen med flytende ammoniakk ($-33,4\text{ }^\circ\text{C}$).

2.2.3 Kalsiumnitrat – egenskaper

Kalsiumnitrat forekommer som fire forskjellige spesier; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ og $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Det vannfrie saltet er svært hygroskopisk, og er derfor sjeldent å finne naturlig. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ smelter i sitt eget krystallvann ved $42,7\text{ }^\circ\text{C}$. I en tørkeprosess av $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hvor vannfritt kalsiumnitrat er ønsket sluttprodukt vil krystallvannet gradvis kokes bort. Ved $151\text{ }^\circ\text{C}$ kokes det avgitte vannet bort og vannfritt kalsiumnitrat gjenstår (Laue, Thiemann et al. 2012).

2.2.4 Forurensninger

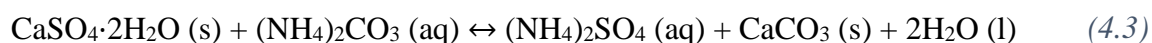
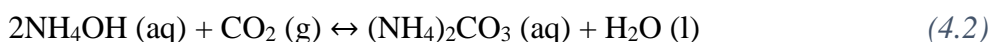
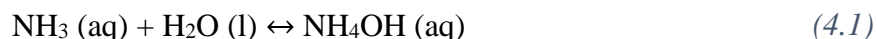
Ved å blande flyveaske med konsentrert salpetersyre virker det nærliggende at flere forbindelser i asken vil løses. Avhengig av fysiske parametere som utlakingstid, temperatur og væske/fast-stoff-forhold vil muligheten for at metallioner av kobber, sink, bly, jern og aluminium også lages ut i prosessen være betydelig. Kobber og sink har en høy markedsverdi og er essensielle i det grønne skiftet. Løst kobber og sink i moderlaken kan derfor anses som en heldig bieffekt. Aluminium, bly og jern vil derimot bli betraktet som forurensninger og en økonomisk belastning i et industrielt perspektiv.

2.2.5 Øke mengden kalsitt i flyveasken

Det faste stoffet som gjenstår i en fast-stoff-væskeseparasjon etter en slik utlaking vil for det meste bestå av silisiumforbindelser og gips som ikke løses veldig godt i salpetersyre. Ved en eventuell konvertering av gips til kalsitt som et steg *før* utlaking med salpetersyre vil mengden kalsium som løses med salpetersyre øke. Hvilket vil bety en større reduksjon i flyveaskens masse og sannsynligvis en økning i utbyttet av kalsiumnitrat. Merseburgprosessen innebærer å løse opp gips i en ammoniumkarbonatløsning og tilrettelegger en gips/kalsitt-konvertering.

2.3 Merseburgprosessen

Merseburgprosessen ble utviklet til industrielt bruk i Merseburg i 1913, men prosessen skal også ha blitt brukt i mindre skala i Wien så tidlig som i 1809 (Gopinath 1968, Sacher 1968, Albarelli 2018). I prosessen brukes vann, ammoniakk, karbondioksid og gips for å produsere kalsitt og kunstgjødselen ammoniumsulfat. Kjemisk kan prosessen oppsummeres som i reaksjonslikningene 4.1-4.3.



I et system uten urenheter har reaksjonen en likevektskonstant $K = 4820$ ved $25\text{ }^\circ\text{C}$ og det rapporteres om konverteringer med 99.97% utbytte (Chen 1990). I reaksjonen løses $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ til 2NH_4^+ og CO_3^{2-} , hvor sistnevnte danner kalsitt med Ca^{2+} . Ved bruk av et råstoff som ikke er ren gips kan karbonat også danne uløselige salter med eventuelle andre kationer i løsningen. Eksempler på mindre løselige karbonater som kan dannes er FeCO_3 , MgCO_3 , NiCO_3 , PbCO_3 og ZnCO_3 (Steen 2009).

Av reaksjonstrinn 4.2 ser en at et eventuelt utslipp av karbondioksidgass i påfølgende prosesstrinn vil kunne gjenvinnes i Merseburgprosessen for å danne $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -løsning i kontakt med ammoniakk. I en sammensatt prosess vil altså et Merseburgprosesstrinn kunne gjenvinne CO_2 -biprodukt fra oppløsningen av kalsitt vist i likning 2.

I Merseburgprosessen er ammoniakk og ammoniumkarbonat utgangsstoffene i løsningen. En slik type løsning har også blitt brukt i hydrometallurgien til utvinning av forskjellige grunnstoffer i en prosess kalt utlaking.

2.4 Utlaking

Utlaking er prosessen å ekstrahere ut ønskede grunnstoffer eller ioner fra et fast stoff ved å løse det faste stoffet (eller deler av det) i en væskefase. I hydrometallurgisk sammenheng er det faste stoffet typisk en bergart med økonomisk drivverdige konsentrasjoner av ønsket grunnstoff, kalt malm. Væsken er vannbasert og kan være et løsemiddel og/eller et oksidasjonsmiddel og kalles en lixiviant. Lixivianten vil trenge inn i bergartens porer og sprekker og løse opp det verdifulle

grunnstoffet. Lixiviantløsning med oppløste forbindelser fra en malm etter utlaking kalles en moderlake. Ved påfølgende separasjon av malm og væske vil det verdifulle grunnstoffet videre kunne ekstraheres ut fra moderlaken ved for eksempel elektrolyse, væske-væskeekstraksjon, utfellingsreaksjon eller sementering.

2.4.1 Utlakingsparametere

I noen tilfeller foreligger grunnstoffene i malmen som lettløselige spesies og andre ganger må de gjennomgå én eller flere kjemiske reaksjoner før de lar seg løse i vandige løsninger av syrer eller baser. I noen tilfeller er de lett løselige i vann, men kun innenfor et gitt pH- eller temperaturintervall. Effektiviteten av en utlakingsprosess kan derfor ofte påvirkes av forskjellige faktorer, som utlakingstid, utlakingstemperatur, fast-stoff-væskeforhold, trykk og pH.

2.4.2 Utlaking i industrien

For at utvinning av et gitt grunnstoff skal gjennomføres i industriell skala må prosessen være økonomisk lønnsom og det er ikke nødvendigvis forholdene som gir det høyeste utlakingsutbyttet av et grunnstoff som medfører høyest fortjeneste for bedriften. For eksempel kan et veldig lavt fast-stoff-væskeforhold (lite volum med råstoff i forhold til lixiviant) være gunstig for høy utlakingseffektivitet, men det vil også resultere i større volumer med væske som må transporteres og behandles.

Utlaking kombineres ofte med væske-væskeekstraksjon og videre elektrolyse eller stripping for å utvinne grunnstoffet fra moderlaken. Utvunnet grunnstoff raffineres så om nødvendig før det støpes, formes eller brukes som et tilsetningsstoff i en større sammensetning. Dess færre forurensninger moderlaken inneholder, desto lettere er det å ekstrahere ut grunnstoffet av interesse fra løsningen. Konsentrert flussyre (HF) og aqua regia ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$), som er kjent for sine oppløsende egenskaper, er eksempler på væsker som i mange tilfeller ikke ville vært egnede lixivianter. Utlaking av en standard malm med flussyre eller aqua regia ville resultere i en moderlake med svært mange forurensninger og derfor medført svært lav selektivitet. Dess mer selektiv en lixiviant er i forhold til de ønskede forbindelsene, desto mer egnet er lixivianten.

2.4.3 Utlaking med flyveaske som råstoff

Ved å blande flyveasken med en passende lixiviant kan verdifulle forbindelser som er lett tilgjengelige i asken lages ut. Det finnes flere eksempler på hydrometallurgiske gjenvinningsprosesser av kobber og sink fra flyveaske med enten konsentrert saltsyre, salpetersyre eller svovelsyre (Tang and Steenari 2016). Det har blitt poengtert av Kessel (2018) at bruk av svovelsyre på aske med høyt kalsiuminnhold kan føre til gipsdannelse under utlakingen, som kan være upraktisk i industriell sammenheng.

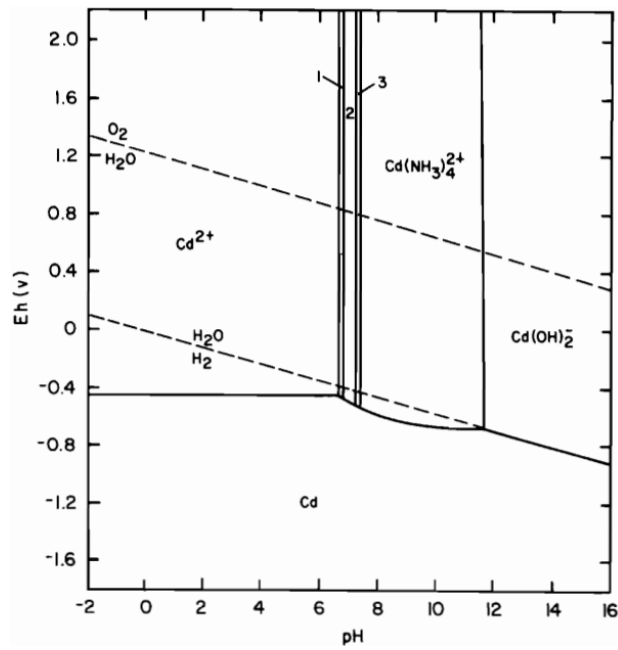
I tillegg til metaller som er av økonomisk interesse, kan det også være gunstig å løse opp toksiske forbindelser. Ved utlaking av tilstrekkelig mengde toksiske forbindelser vil asken kunne deponeres som ordinært avfall i stedet for farlig avfall. Metaller som både finnes i økonomisk drivverdige mengder og som bidrar til å gjøre flyveasken toksisk er derfor høyest prioritert. Sink er et eksempel på et slikt metall. Sink er også blant metallene som utmerket seg som viktige i utbyggingen av fornybare energikilder som solcelleparker, som vist på Figur 1.

Anvendelse av Merseburgprosessen for å konvertere gips i flyveasken til kalsitt vil innebære å oppslemme asken i en ammoniumkarbonat-ammoniakk-løsning. Ammoniakk har blitt mye brukt som lixiviant for utlaking av sink i industrien (Caron 1950, Nichol 1975, Meng 1996, Radmehr, Koleini et al. 2013).

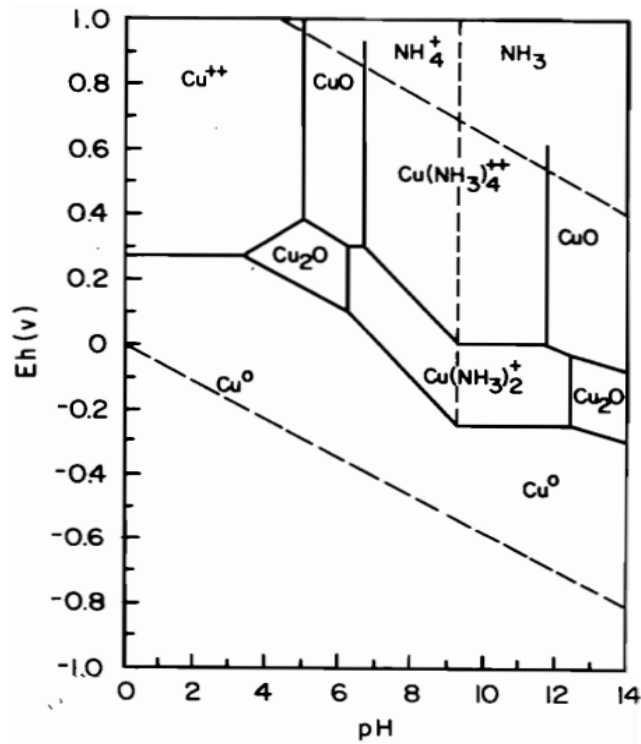
2.4.4 Ammoniakk som lixiviant

Det finnes flere gode argumenter for at ammoniakk er en gunstig lixiviant. Det kan anvendes på grunnstoffer hvor metallet eller oksidet er løselig i ammoniakk og danner sterke, vannløselige aminkomplekser. Ammoniakk har dessuten lav toksisitet og er enkelt å gjenvinne på grunn av sitt lave kokepunkt. En annen fordel er at typiske avfallsprodukter fra malmutlaking som jern- og kalsiumforbindelser ikke lages ut i noen særlig grad. Dette skyldes det basiske miljøet og fordi disse ikke danner særlig stabile aminkomplekser (Meng 1996).

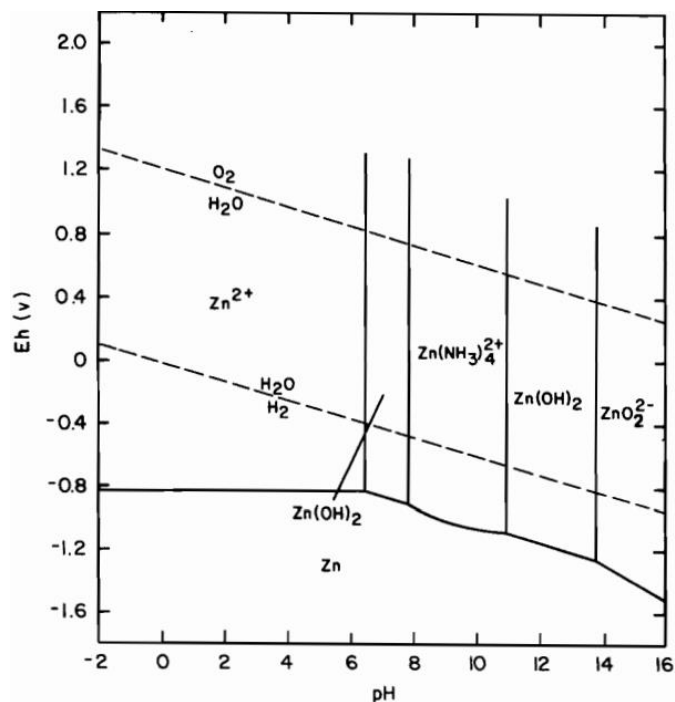
Kadmium-, kobber- og sinkoksid er eksempler på oksider som er løselige i ammoniakk. Figur 8, Figur 9 og Figur 10 viser hvilke kjemiske spesies som er stabile i et pH-intervall som funksjon av det kjemiske potensialet i løsningen (Eh-pH-diagrammer av systemer med ammoniakk, vann og henholdsvis kadmium, kobber og sink). Figurene er hentet fra artikkelen til Meng og Han (1996). For alle tre diagrammene gjelder temperatur på 25 °C, 1 atm, total ammoniakkkonsentrasjon på 1 M og at aktiviteten til alle løste ammoniakkspesies er 1.



Figur 8: Eh-pH-diagram for kadmium i ammoniakkløsnng.



Figur 9: Eh-pH-diagram for kobber i ammoniakkløsnng.



Figur 10: Eh-pH-diagram for sink i ammoniakk-løsning.

På de tre figurene fremkommer det at kadmium, kobber og sink danner aminkomplekser i pH-intervaller mellom henholdsvis 6,5-12, 7-12 og 8-11. Ved en eventuell utlaking av disse tre metallene med ammoniakk vil derfor 8-11 være et strategisk pH-intervall.

Ammoniakk som lixiviant ved utlaking av flyveaske

I sin masteroppgave oppga Kessel (2018) å ha laket flyveaske med konsentrert ammoniakk (28%) og oppnådde med en utlakingstid på 60 minutter å lake ut kadmium, kobber og sink med utbyttet henholdsvis rundt 99%, 60% og 40%, uten å lake ut mer enn 10% av askens kalsium. Dette bekrefter at både kadmium, kobber og sink forekommer i flyveasken i forbindelser som kan lages ut med ammoniakk.

Andre eksempler på prosesser som anvender ammoniakk som lixiviant

Ammoniakk har blant annet blitt brukt til utlaking for å gjenvinne kadmium fra skrapmetall og brukte batterier (Pfrepper 1991). I Caronprosessen utvinnes nikkell og kobolt fra nikkellholdig malm ved bruk av en lixiviantblanding av ammoniumkarbonatløsning (som også ble brukt i Merseburgprosessen) og ammoniakk (Cabrera, Gómez et al. 2011). Utlaking med denne lixivianten forkortes ofte til AAC-utlaking etter ammonia-ammonium carbonate. I

Schnabelprosessen brukes AAC-utlaking for å utvinne sink fra malm. Om sink kan utvinnes fra flyveasken med Schnabelprosessen med få eller ingen forurensninger kan dette bidra til å gjøre gips/kalsitt-konverteringen mer økonomisk drivverdig.

2.5 Schnabelprosessen

Schnabelprosessen er en hydrometallurgisk flerstegsprosess som i hovedsak består av røsting av malmen, utlaking og gjenvinning av lixivianten. Avhengig av kvaliteten på råstoffet vil kobber, kadmium, nikkel og kobolt også være disponert for å lages ut sammen med sink i prosessen.

2.5.1 Utlaking av sink

I litteraturen er det bred enighet om at sink foreligger i AAC-løsningen i et sinkaminkarbonatkompleks, men det er uenighet om koordinasjonstallet til aminligandene. Det blir likevel vanligvis antatt at koordinasjonstallet til aminligandene er 4 og at det løselige komplekset følgelig er $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$ (Harvey 2006). I så tilfelle fordrer ekstraksjon av Zn^{2+} at det er 4 NH_3 -molekyler og ett CO_3^{2-} -ion per Zn^{2+} .

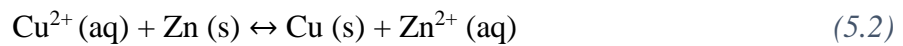
2.5.2 Fjerning av jernforurensninger

Etter utlakingen innebærer Schnabelprosessen en fast-stoff-væskeseparasjon. For å fjerne eventuelle jern(II)forurensninger fra moderlaken sendes det luft gjennom væsken for å oksidere jern(II) til jern(III), slik at det skal felles ut som jern(III)hydroksid og siden kan separeres bort fra laken. Tilsats av luft eller hydrogenperoksid til den basiske moderlaken er rapportert om i flere artikler (George 1930, Nyirenda and Lugtmeijer 1993, Harvey 2006), men selve redoksreaksjonen har ikke blitt publisert.

2.5.3 Sementering – fjerning av edle forurensninger

Videre sementeres forurensninger som er edlere enn sink (som kobber, tinn, sølv og bly) ved å tilsette væsken finmalt sinkpulver. I tillegg til å sementere ut disse eventuelle forurensningene vil også sementeringssteget være en oppkonsentrering av sink i løsningen som så kan gjenvinnes. De sementerte forbindelsene separeres så fra den raffinerte moderlaken.

Reaksjonslikning for reduksjonen av toverdlig kobber med metallisk sink vises i likning 5.1 og 5.2.



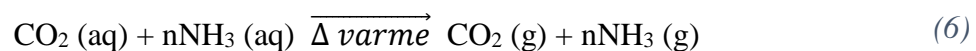
Sementeringssteget vil ikke ha noen effekt på forurensninger som er mindre edle enn sink. Følgelig vil eventuelle forurensninger av kalsium, magnesium, aluminium, natrium, eller kalium foreligge løst i den konsentrerte sinkløsningen.

2.5.4 Fjerning av mindre edle forurensninger

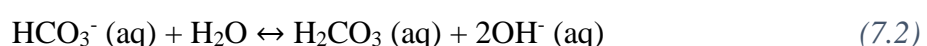
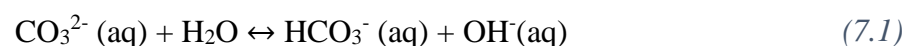
For å oppnå et sinkoksidprodukt med så høy renhet som mulig bør disse urenheterne også tas høyde for. En metode for å få fjernet flere forurensninger er delvis utfelling, som betyr å fremprovosere utfelling av en liten andel av hovedkomponentene i løsningen. Dette kalles ofte *scavenging* (plyndre, rydde) *effect*, hvor utfelt hovedkomponent utgjør en overflate forurensningene kan adsorberes på. Jern(III)hydroksid er en god scavenger og vil ideelt sett utløse denne effekten ved utfelling i steget før sementeringen hvor luft ble blåst igjennom løsningen for å oksidere jern(II).

2.5.5 Fordamping og gjenvinning av CO₂ og NH₃

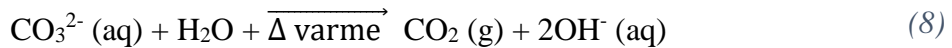
For å indusere utfelling av sinkhydroksid fra løsningen sendes damp gjennom løsningen. Dampen varmer opp systemet og temperaturøkningen vil fordampe løst ammoniakk og karbondioksid, CO₂. Reaksjonslikning for dette vises i likning 6.



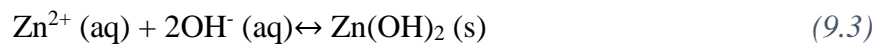
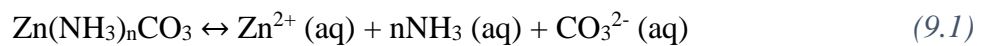
Fordampingen av karbondioksid vil forskyve karbonatlikevekten i systemet. Reaksjonslikning for basisk karbonatlikevekt vises i likning 7.1-7.4.



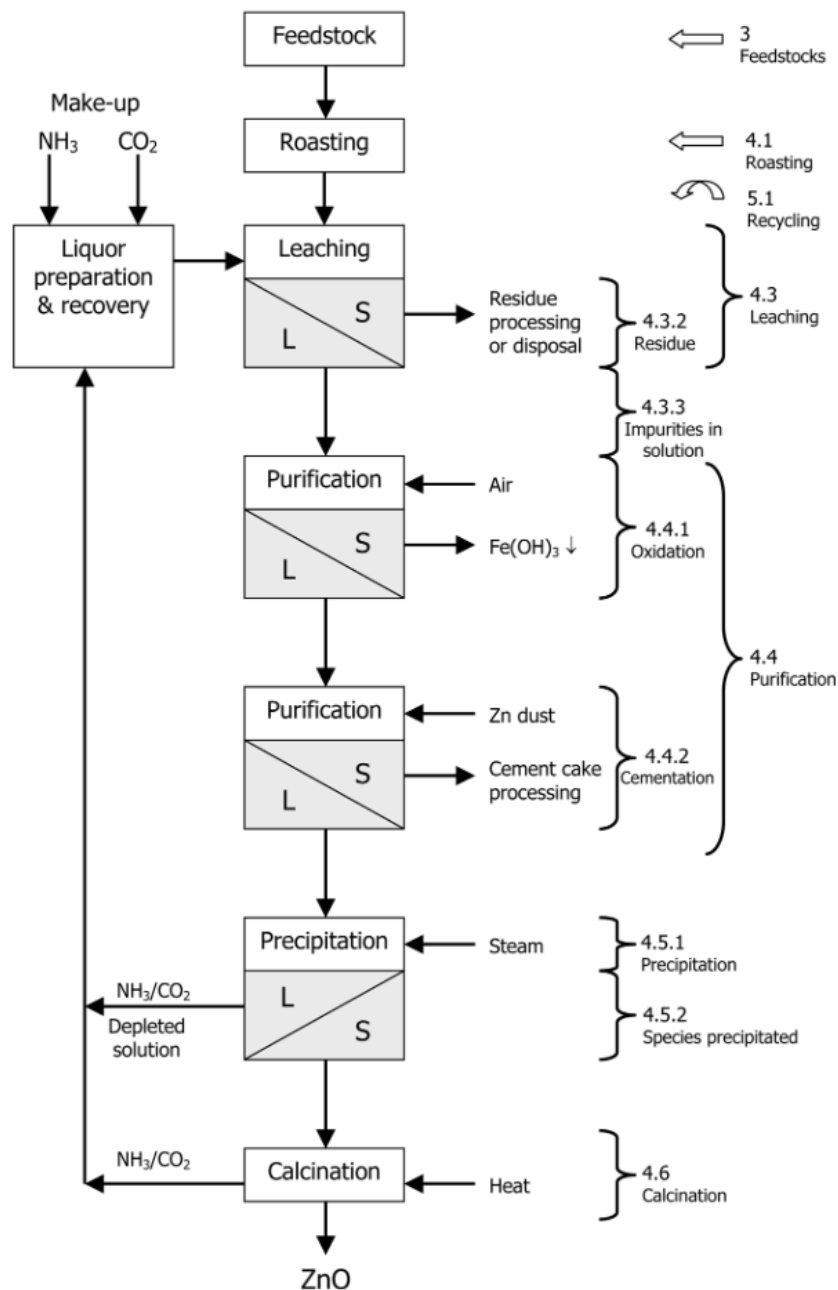
Når karbondioksid fordampes fra løsningen, vil systemet kompensere ved å dissosiere mer karbonatholdige forbindelser for å lage mer karbondioksid. Reaksjonslikning for dette vises i likning 8.



Fordamping av ammoniakk fra løsningen vil forskyve likevekten til ammoniakken i systemet til å dissosiere de aminligandene fra metaller som har dannet disse. Ved fordamping av karbondioksid og ammoniakk blir sinkionene tilgjengelige for reaksjon med hydroksidionene som dannes i karbonatlikevekten. Reaksjonslikning for dette vises i likning 9.1-9.3.



Ammoniakk og karbondioksid blir gjenvunnet og brukt på ny i samme prosess, men på ny malm. Argumentet for å varme opp løsningen med damp i stedet for direkte oppvarming på en varmeplate er at oppvarming med varmeplate er saktere. I en sakte oppvarmingsprosess øker mulighetene for dannelse og utfelling av sinkkarbonatforbindelser som $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Harvey 2006). Videre blir sink(II)hydroksid transformert til sink(II)oksid. Figur 11 viser et flytskjema av Schnabelprosessen fra artikkelen til Harvey (2006).



Figur 11: Flytskjema av Schnabelprosessen (Harvey 2006).

I litteraturen rapporteres det om eksperimentelle sinkutbytter med Schnabelprosessen. Med sinkholdig malm som råstoff ligger utbyttet typisk på rundt 90% og med støv fra stålproduksjon som råstoff 55-80% (Harvey 2006). Faktorer som kan påvirke effektiviteten til sinkutlakingen er røstingstemperatur, formen sink forekommer på i råstoffet og parametere under selve utlakingen som røring, temperatur, trykk, AAC-konsentrasjonen i lixivianten, oppholdstid og oksidasjon (Harvey 2006).

2.5.6 Eksperimentelle forhold påpekt i litteraturen

I sin omfattende oversiktsartikkel om Schnabelprosessen skriver Harvey (2006) at utlakingsprosessen er for sakte til å foregå uten røring og at oppløsningshastigheten øker med røringen av reaksjonsblandingen.

Eksempler på sinkforbindelser som ikke lar seg ekstrahere i en AAC-løsning er ZnS, ZnAl₂O₄, Zn₂SiO₄ og jernholdige sinkforbindelser som ZnFe₂O₄ (Harvey 2006). Siden flyveaske er produsert fra MSW og ZnS ikke brukes som et material i produkter er det liten grunn til å forvente særlig forekomst av ZnS i flyveasken. Dessuten, siden flyveasken produseres i en forbrenningsovn som til sammenligning med røsteovner opererer med temperaturer mellom 850 og 1450 °C vil trolig spesies som kan oksideres i temperaturintervallet bli oksidert.

Oppløsningen av sinkoksid i ammoniumkarbonat er en forholdsvis hurtig reaksjon og i litteraturen rapporteres det om optimale utlakingstider på 10-30 minutter, men også lenger (Harvey 2006). I følge Wendt (1953) senkes ekstraksjonsraten etter 30 minutter uavhengig av partikkelstørrelsen til føden, typen malm og reagenskonsentrasjonen til AAC-løsningen. I følge George (1930) er kadmiumioner i løsningen ustabile og kan felles ut som kadmiumkarbonat CdCO₃ om utlakingstiden er for lang.

Gabler *et al.* (1988) oppgir sinkutbytte på 12% med et fast-stoff-væskeforhold på 566 gram per liter lixiviant, 25% med 377 g/L, 41% med 283 g/L, 66% med 189 g/L og 64% med 95 g/L. Dette viser at sinkutbyttet øker med fast-stoff-væskeforholdet innenfor et intervall.

Fra litteraturen er det vanskelig å slå fast hvilken utlakingstemperatur som er optimal for å oppnå best mulig utlaking av sink (Harvey 2006). Noen forfattere hevder at utlakingskinetikken øker med temperaturen til systemet, mens andre mener at den ikke har noe å si. En mulig konsekvens av for høy temperatur er at ammoniakken fordamper fra systemet, noe som fører til utfelling av sinkkarbonat fra løsningen. Harvey (2006) hevder at man i litteraturen gjennomgående er uenig i hva som er den optimale temperaturen for utlaking av sink, men at artiklene i emnet beskriver temperaturer mellom 20-85 °C.

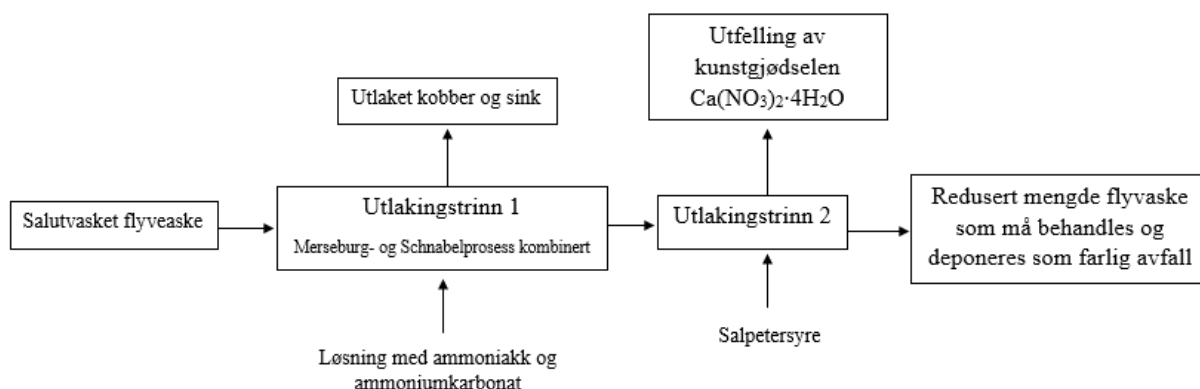
Basert på etablerte prosesser funnet i litteraturen er det ikke utenkelig at en utlaking av sink, kobber, kadmium, nikkel og kobolt skulle kunne kombineres med en CaSO₄·H₂O/CaCO₃-konvertering. Om det fungerer vil prosessen tilrettelegge for gjenvinning av verdifulle metaller

som kobber og sink, produksjon av kunstgjødsel og reduksjon av mengden flyveaske som må deponeres som farlig avfall. Den sammensatte prosessen forklares nærmere i neste delkapittel.

3 HYPOTESER FOR ARBEIDET OG ANALYSEMETODER

3.1 Merseburg-, Schnabelprosessen kombinert med produksjon av kalsiumnitrat tetrahydrat

Ved å kombinere elementer fra Merseburgprosessen og Schnabelprosessen kan en utlaking av sink og kobber med ammoniumkarbonat og ammoniakk kombineres med konvertering av gips i asken til kalsitt. Ved å konvertere askens gips til kalsitt vil utbyttet av kalsiumnitrat i salpetersyreutlakingen trolig øke. Alle prosesser sammensatt av disse delprosessene og deres tilhørende flytskjemaer har blitt utviklet av undertegnede, parallelt og i forbindelse med denne oppgaven. Forenklet flytskjema av delprosessene oppgaven tar for seg vises på Figur 12.



Figur 12: Forenklet flytskjema av den sammensatte prosessen som kombinerer elementer fra Merseburg- og Schnabelprosessen, samt kunstgjødsleproduksjon.

Den sammensatte prosessen starter som vist på Figur 12 med en AAC-utlaking av den saltutvaskede flyveasken. I denne prosessen blir gips konvertert til kalsitt og sink, kobber, kadmium, nikkel og kobolt vil lages ut. Basert på konsentrasjonen av disse metallene i flyveaske som ble vist på Figur 6 er det rimelig å anta at mengdene kadmium, nikkel og kobolt som lages ut vil være svært små sammenlignet med kobber og sink. Etter endt AAC-utlaking separeres fast stoff og væske og residuet vaskes med vann for å fjerne gjenværende moderlake i filterkaken for å unngå unødvendig syrekonsum i det påfølgende utlakingsteget.

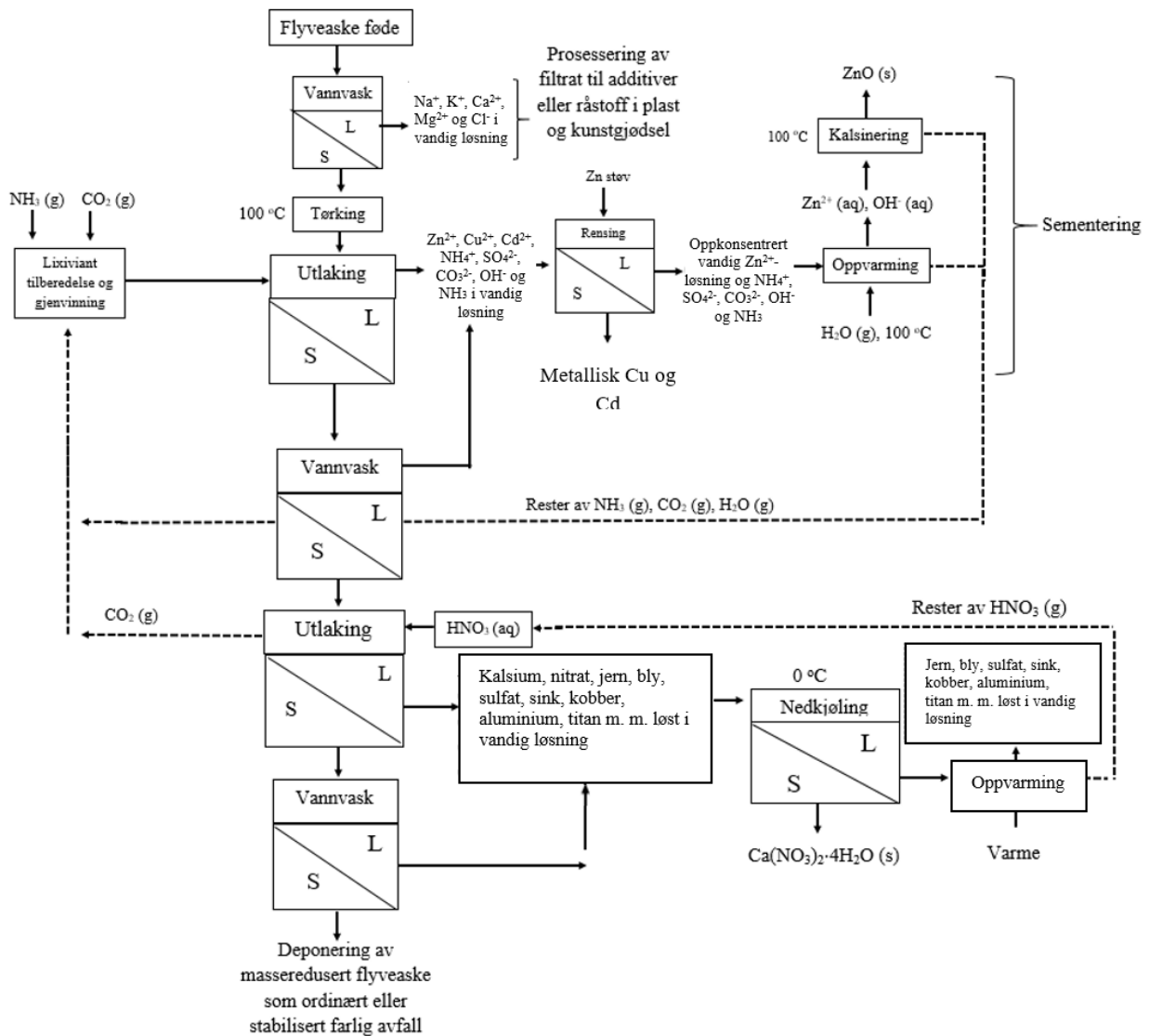
Videre blir den raffinerte fødeløsningen tilsatt metallisk sink og påsatt røring for å sementere ut kobber og eventuelle forurensninger som er edlere enn sink. Sementerte metaller separeres ut fra moderlaken og kan sendes til metallgjenvinning. Denne fraksjonen vil trolig for det meste bestå av kobber, med innslag av kadmium, nikkel og kobolt. Moderlaken varmes så opp for å fordampe CO_2 og NH_3 fra løsningen.

Den raffinerte fødeløsningen blir deretter oppvarmet til $80\text{ }^\circ\text{C}$ for å dampe ut ammoniakk og dermed felle ut $\text{Zn}(\text{OH})_2$. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (s) filtreres fra moderlaken for å kalsineres og filtratet kan brukes til videre saltutvinning av eventuelle kloridsalter.

Den AAC-utlakede asken blir så utlaket med salpetersyre for å løse opp kalsitt. CO_2 -gassen som oppstår blir gjenvunnet til bruk i ammoniumkarbonat-ammoniakk-løsningen. Etter en fast-stoff-væskeseparasjon blir residuet vasket med vann for å fjerne gjenværende moderlake. Den gjenværende flyveasken sendes til stabilisering og deponering av farlig avfall.

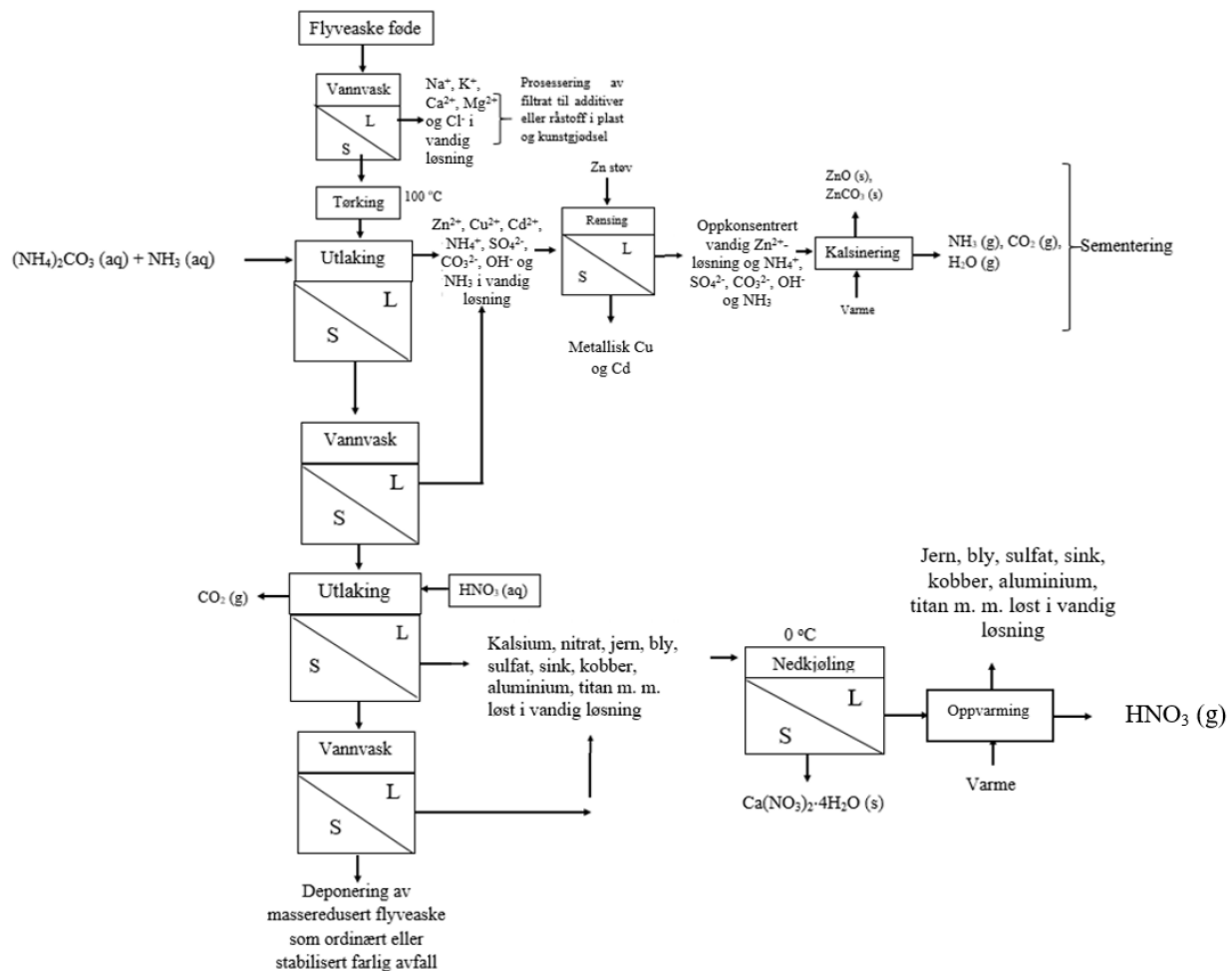
Moderlaken blir satt til nedkjøling og kimtilsetning av kalsiumnitrat tetrahydrat for å indusere utfelling. Etter en fast-stoff-væskeseparasjon blir kalsiumnitrat tetrahydrat separert og kan selges som kunstgjødsel. Den raffinerte moderlaken varmes opp for å fordampe og gjenvinne HNO_3 .

Figur 13 viser et flytskjema for en potensiell industriell anvendelse av den generelle prosessen beskrevet i oppgaven. Spesiene i filterkaken som gjenstår etter fordamping av HNO_3 er kun forslag basert på hva som er forventet å løses i salpetersyre.



Figur 13: Flytskjema over en potensiell industriell anvendelse av den generelle prosessen beskrevet i oppgaven.

Figur 14 viser flytskjema av prosessen, slik den er praktisert på laboratoriet i forbindelse med oppgaven. Også i denne figuren er spesiene i filterkaken som gjenstår etter fordamping av HNO_3 er er kun forslag basert på hva som er forventet å løses i salpetersyre.



Figur 14: Flytskjema av stegene i prosessen fullført på laboratorieskala i denne oppgaven.

3.2 Hypoteser oppgaven vil undersøke

Ved eksperimentelle forsøk med de to utlakingstegene under varierende forhold er målet med oppgaven å gi en indikasjon på hva som er optimale forhold for størst mulig utbytte. Relatert til AAC-utlakingen er følgende hypoteser undersøkt:

- Forholdet mellom ammoniakk og ammoniumkarbonat spiller en kritisk rolle både i en gips/kalsitt-konvertering og utlakingen av sink, kobber og kadmium fra flyveasken.
- Utbyttet av sink og kobber vil øke desto lavere fast-stoff-væskeforholdet er innenfor et intervall.
- Mengden av sink som lages ut fra flyveasken vil øke med utlakingstiden, men stabiliseres etter 30 minutter.

- Kobber (og eventuelle andre forurensninger som er edlere enn sink) kan sementeres ut fra en AAC-moderlake ved å tilsette løsningen sinkstøv.
- Sink kan gjenvinnes som $Zn(OH)_2$ eller $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ fra raffinert sementert AAC-moderlake ved å dampe bort væsken.

Oppgaven beskriver også forsøksserier med salpetersyreutlaking for å prøve ut følgende hypoteser:

- Desto mer konsentrert salpetersyren er i lixivianten, desto flere forbindelser vil løses opp og metaller vil lages ut.
- Desto lenger utlakingstiden er, desto flere forbindelser vil løses opp og metaller vil lages ut.
- Desto høyere utlakingstemperaturen er, desto flere forbindelser vil løses opp og metaller vil lages ut.

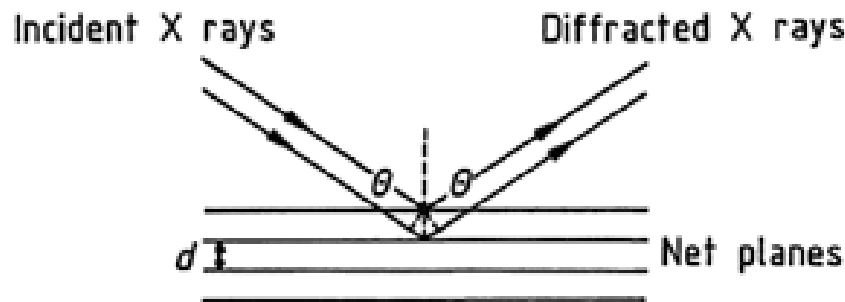
For å vurdere effektiviteten av parameterne under de ulike forholdene har flyveaske før og etter utlaking blitt analysert med røntgendiffraksjon og røntgenfluorescens. Moderlake etter utlaking har blitt analysert med mikrobølgeindusert plasma - atomær emisjonsspektroskopi.

3.3 Analyseinstrumenter brukt i oppgaven

3.3.1 XRD

XRD står for X-ray diffraction og kalles røntgendiffraksjon på norsk. Det er en mye brukt metode for å analysere uorganiske materialer og forbindelser sine krystallstrukturer. I praksis er ingen krystallstrukturer «ideelle», da de inneholder vakanser og defekter i strukturene sine. De befinner seg et sted mellom ideell krystallstruktur og amorf, men er nærmere den ideelle siden av spekteret. Uavhengig av om strukturen er mer krystallinsk eller amorf brukes ordet fase om strukturen. Siden amorfe materialer ikke har et gitter med periodisk atomarrangement, men derimot har en uregelmessig strukturoppbygning vil ikke de reflekterte strålene være i fase. De reflekterte strålene *vil* spres i materialet, men det vil oppstå destruktiv interferens og ikke noe karakteristisk diffraksjonsmønster vil oppstå. For en krystallinsk forbindelse vil de reflekterte strålene danne et diffraksjonsmønster som er karakteristisk for krystallgitteret. Et

diffraktogram plottes intensiteten til de avbøyde strålene som funksjon av forskjellige diffraksjonsvinkler. Krystallinske faser med høy konsentrasjon i en prøve vil danne et diffraksjonsmønster med høyere intensitet enn faser med lav konsentrasjon i prøven (Paulus and Gieren 2012). Det karakteristiske diffraksjonsmønsteret til en fase kan brukes til visuell sammenligning, eller til sammenligning med andre diffraksjonsmønster hentet fra en krystallgitterdatabase. Prinsippskisse av røntgendiffraksjon i et gitter vises på Figur 15.



Figur 15: Diffraksjon av to røntgenstråler i et gitter. (Paulus and Gieren 2012)

3.3.2 Bruk av XRD i oppgaven

På grunn av variasjonen i flyveaskens sammensetning, det relativt høye innholdet av kalsiumforbindelser og mange ulike spesies er det komplisert å analysere flyveaske med røntgendiffraksjon. Flyveasken inneholder mange forskjellige grunnstoffer og enda flere faser. I et røntgendiffraktogram av flyveaske vil det derfor være svært mange overlappende diffraksjonsmønstre med lav intensitet og det er vanskelig å identifisere noen diffraksjonsmønstre andre enn de mest intense. De mest intense diffraksjonsmønstrene skyldes de krystallinske forbindelsene i flyveasken med høyest forekomst, som kalsitt, gips eller anhydritt og diverse SiO_2 -faser. Teknikken er derfor nyttig til analyse av endring i innholdsforhold av hovedkomponentene før og etter utlaking, men også som en indikasjon på renhet av eventuelle produkter. XRD kan brukes til å analysere en enkelt krystall, eller et pulver. I denne oppgaven var det utelukkende pulver XRD som ble brukt. Prøveopparbeiding bestod av tørking av filterkake ved $100\text{ }^\circ\text{C}$, knusing av tørt pulver og pakking av pulveret i prøveholderen.

Pulver-XRD

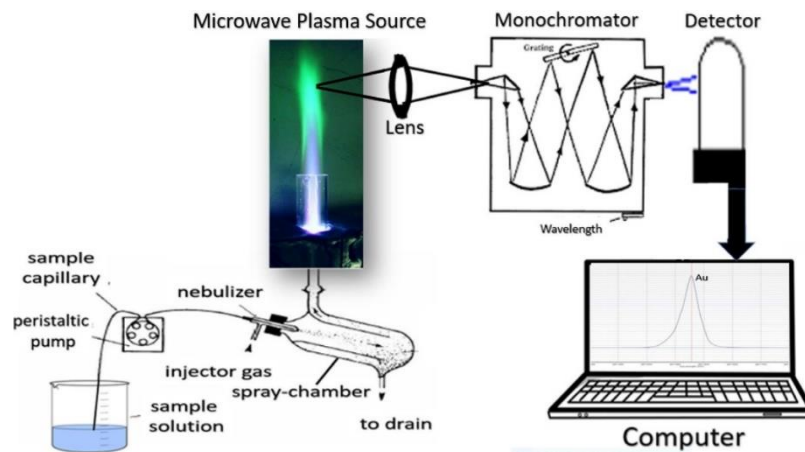
Pulver-XRD (pXRD) er en lettvinnt analysemetode for faste stoffer hvor mineralogien til en prøve er av interesse. Prøveprepareringen innebærer kun å finmale prøven og overføre pulveret til en prøveholder. Analysen er rask, instrumentet er kompakt og krever lite vedlikehold. pXRD har et bredt bruksområde og brukes blant annet i farmasøytisk industri, mikroelektrisk industri, glassindustri, men viktigst i denne oppgaven – kartlegging av geologiske forbindelser (Chauhan and Chauhan 2014).

I denne oppgaven ble både “full-plate”-prøveholdere og kapillærrør-prøveholdere brukt. Full-plate-prøveholdere er et praktisk alternativ fordi prøveprepareringen den krever er enkel. Det eneste som kreves er at den tørkede prøven knuses og pakket tett og flatt i prøveholderen. Ulempen med full-plate-prøveholdere er at en foretrukket orientering kan forekomme, men det er utenfor omfanget til denne oppgaven. Fordelen med å bruke kapillærrør som prøveholder er at foretrukket orientering i prøven reduseres betydelig.

3.3.3 MP-AES

Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES) er en analyseteknikk (ofte kalt Microwave *induced* Plasma) som brukes til å bestemme konsentrasjonen av ulike grunnstoffer i en løsning. Prøven pumpes først inn i en forstøver før den sendes inn i et radiobølge-indusert plasma. Her eksiteres elektronene i atomene og bølgelengdene til strålingen som et grunnstoff emitterer er karakteristisk for det grunnstoffet. Lyset går gjennom en monokromator før det når en detektor som måler intensiteten til lyset med bølgelengder av interesse. Ved å måle emisjonsintensiteten i prøver med kjente konsentrasjoner av et gitt grunnstoff, kan en gjøre lineær regresjon mellom konsentrasjon som funksjon av emisjonsintensitet. Denne funksjonen kan så brukes til å beregne konsentrasjonen av et gitt grunnstoff i en prøve hvor emisjonsintensiteten er målt.

Teknikken blir brukt til grunnstoffanalyse i mange forskjellige områder innen analytisk kjemi. Metoden brukes til bestemmelse av konsentrasjonen til for eksempel mangan i rødvin i matindustrien, verdifulle metaller i malm i hydrometallurgi og giftige metaller i drikkevann og jordsmonn i forbindelse med jordbruk. Illustrasjon av et typisk MP-AES-oppsett vises på Figur 16.



Figur 16: Prinsippkisse av et typisk MP AES-oppsett.(Balaram 2020)

3.3.4 Bruk av MP-AES i oppgaven

Konsentrasjonen av gitte grunnstoffer i en moderlake eller et filtrat er avgjørende for effektiviteten til en utlakings- eller en utfellingsprosess. Å kunne måle konsentrasjonen til et grunnstoff i en løsning er derfor svært nyttig i en hydrometallurgisk prosess. Det kan også brukes for å analysere et produkt for urenheter. Om prøven er et fast stoff må den løses i et vannbasert løsemiddel og eventuelt fortynnes før analyse. Væskebaserte prøver bør ofte fortynnes, men av og til er ikke dette nødvendig. Instrumentet er utstyrt med en auto-sampler. Når et program med utvalgte prøver er startet, trenger ikke operatør å være tilstede under analysen. Dette gjør metoden veldig praktisk for å analysere mange prøver på veldig kort tid.

4 EKSPERIMENTELL METODE

4.1 Kjemikalier og prøver

4.1.1 Kjemikalier og laborieutstyr

Reagensene som ble brukt i eksperimentene, deres respektive konsentrasjoner og renhetsgrad er listet i Tabell 2.

Tabell 2: Reagenser og deres tetthet, renhetsgrad og produsenter.

Forbindelse	Aggregattilstand	Tetthet (g/cm ³)	Konsentrasjon (%)	Renhetsgrad	Produsent
HNO ₃	(aq)	1,413	65	NORMAPUR®	Fisher chemical
			70		
NH ₄ /OH	(aq)	0,9	28	NORMAPUR®	VWR Chemicals
			35	EMPLAPURA®	Fisher chemical
HCl	(aq)		37	EMSURE® ISO	
(NH ₄) ₂ CO ₃	(s)				VWR Chemicals
Svovelsyre fra Kronos Titan	(aq)	Ukjent	Ukjent	-	-

Alle kalibreringsløsningene som ble brukt ble laget ut fra stamløsninger produsert av Teknolab A/S i Drøbak. Detaljer vedrørende stamløsningene kan sees i Tabell 3.

Tabell 3: Elementstandardene som ble brukt til MP-AES-analyse.

Grunnstoff	Konsentrasjon (µg/mL) ved 20 °C	Matriks
Aluminium	1000	2,5% HNO ₃
Bly	1000	2,5% HNO ₃
Jern	1000	2,5% HNO ₃
Kobber	1000	2,5% HNO ₃
Sink	1000	2,5% HNO ₃
Svovel	1000	2,5% HNO ₃

Alt vann som har blitt brukt i forsøkene for å lage løsninger, fortynninger og prøver er type II vann (15,0 MΩcm) rensset med et Milli-Q® Integral Water Purification System fra Merck Millipore.

4.1.2 Prøver

Alle prøvene brukt i denne oppgaven er flyveaske fra Fortum sitt forbrenningsanlegg i Klaipėda, Litauen. De har gjennomgått saltutvasking på NOAHs pilotanlegg på Herøya i 180 sekunder. Forbrenningsanlegget er en fixed bed ristbrenningsovn og APC-systemet på forbrenningsanlegget innebærer blant annet våt skrubbing med tilsatt aktivt karbon. Om lag 5 liter av den saltutvaskede flyveasken ble mottatt. Når flyveasken ble mottatt fra NOAHs pilotanlegg ble den malt opp og blandet i beholderen for å sikre homogenitet.

4.1.3 Analyse av flyveasken før utlaking

For å sikre at tørrvekten til flyveasken før hvert forsøk var så nøyaktig som mulig ble asken tørket ved 100 °C i fire timer før og etter hvert forsøk. Etter tørking ble asken plassert i en eksikator i to timer for nedkjøling og for å unngå opptak av vann fra luften i tilfelle noen av forbindelsene i asken var hygroskopiske. Tørket flyveaske ble analysert med XRF og XRD. For XRF-analysen ble det gjort fire paralleller av typen tablettmetode for å måle gjennomsnittskonsentrasjon av grunnstoffene i asken og instrumentets usikkerhet for de respektive grunnstoffene.

4.2 Utlaking

Utlakingsforsøkene ble utført i glassreaktor med en mekanisk rører fra Franz Morat KG. Alle utlakingsforsøkene ble fullført under atmosfæretrykk, med røring ved 1000 rpm, i romtemperatur og med utlakingstid på én time om ikke annet er angitt.

4.3 AAC-utlaking

Med hensikt om å optimalisere AAC-utlakingen ble det gjort flere forsøksserier med ulike varierende parametere. Parameterne som ble prøvd ut for AAC-utlaking var molforhold mellom $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ og NH_3 i lixivianten, fast-stoff-væskeforhold og utlakingstid.

4.3.1 Molforhold mellom ammoniumkarbonat og ammoniakk

Eksperimentet bestod i sju utlakingsforsøk med forskjellig molforhold mellom ammoniumkarbonat og ammoniakk. Det ble ikke gjort noen *paralleller* til noen av forsøkene, som vil si at hvert forsøk bare ble gjennomført én gang. Forsøket er derfor mest å betrakte som

en forundersøkelse for å danne et inntrykk av hva som var gunstige mengder av ammoniakk og ammoniumkarbonat i lixivianten. En konsekvens av dette er at det ikke finnes eksperimentell informasjon om hvor stor spredning det ville vært i resultatene om forsøket ble gjentatt. Det er sannsynlig at den beregnede usikkerheten som ble brukt for målingene i dette forsøket er mindre enn et eventuelt standardavvik mellom 4 paralleller. Molforholdene mellom ammoniakk og ammoniumkarbonat i løsningene som ble brukt i hvert forsøk vises i Tabell 4. De resterende eksperimentelle forholdene vises i Tabell 5. Etter utlakingsforsøkene ble residuene tørket og analysert med pXRD og XRF og filtratet ble analysert med MP-AES for kobber, sink og svovel.

Tabell 4: Oversikt over molforholdene mellom ammoniakk og ammoniumkarbonat og molforhold mellom karbonat og sink, molforhold mellom ammoniakk og sink.

$\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,7	1,2	1,8	2,8	4,1	6,5	11,1
$\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$	53	46	40	33	26	20	13
$\text{NH}_3/\text{Zn}^{2+}$	36	55	73	91	109	127	146

Tabell 5: Eksperimentelle forhold som ble brukt i AAC-utlakingen hvor innflytelsen til molforholdet mellom ammoniumkarbonat og ammoniakk på utlakingen skulle undersøkes.

Fast-stoff-væskeforhold (g fast stoff/L væske)	250
Utlakingstid (min)	60
Utlakingstemperatur (°C)	25

4.3.2 Fast-stoff-væskeforhold

Lixiviant med $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 4,1$

Det var tenkt å gjøre tre paralleller med fast-stoff-væskeforhold 100, 500, 600 og 700 g fast stoff/L væske. Dette var det dessverre ikke nok prøve igjen til. De største usikkerhetene mellom parallellene for hvert grunnstoff ble brukt som usikkerhet for forsøkene som det ikke ble gjort paralleller av. De eksperimentelle betingelsene for utlakingen i forsøksserien vises i Tabell 6. Etter forsøkene ble moderlaken analysert med MP AES for kobber, sink og svovel.

Tabell 6: Eksperimentelle forhold som ble brukt i AAC-utlakingen hvor innflytelsen til fast-stoff-væskeforholdet på utlakingen skulle undersøkes.

Fast-stoff-væskeforhold (g fast stoff/L væske)	100	200	300	400	500	600	700
Paralleller	2	-	-	-	3	2	3
$\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4,1						
Utlakingstid (min)	60						
Utlakingstemperatur (°C)	25						

Lixiviant med $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 1,2$

De eksperimentelle betingelsene for utlakingen i forsøksserien vises i Tabell 7. Det ble ikke gjennomført noen paralleller av forsøkene. Moderlaken ble analysert med MP-AES for kobber og sink.

Tabell 7: Eksperimentelle forhold som ble brukt i AAC-utlakingen hvor innflytelsen til fast-stoff-væskeforholdet på utlakingen skulle undersøkes.

Fast-stoff-væskeforhold (g/L)	100	200	300	400	500	600	700
$\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,2						
Utlakingstid (min)	60						
Utlakingstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	25						

4.3.3 Utlakingstid

Forsøket ble gjort ved prøvetaking av oppslemmingen ved bestemte utlakingstider. For å undersøke optimal oppholdstid for AAC-utlaking ble asken laket ut med fast-stoff-væskeforhold på 200 g fast stoff/L væske og lixiviant med $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 1,2$. Den største usikkerheten mellom parallellene ble tilordnet de dataene som manglet parallell. Moderlaken ble analysert med MP-AES. De eksperimentelle betingelsene for utlakingen i forsøksserien vises i Tabell 8. Etter forsøkene ble moderlaken analysert for kobber, sink, svovel, jern og bly.

Tabell 8: Eksperimentelle forhold som ble brukt i AAC-utlakingen hvor innflytelsen til utlakingstiden på utlakingen skulle undersøkes.

Utlakingstid (min)	10	15	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Paralleller	2	-	2	2	2	-	2	2	2	2	-	-	-
Fast-stoff-væskeforhold (g fast stoff/L væske)	200												
$\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,2												
Utlakingstid (min)	60												
Utlakingstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	25												

4.4 Salpetersyreutlaking

For å undersøke hvilke eksperimentelle forhold som var gunstige for selektiv oppløsning av kalsium, kobber og sink ble det også gjort flere forsøksserier med salpetersyreutlaking. Forsøksseriene ble utført med hensyn på syrestyrke, utlakingstid og utlakingstemperatur.

Glassreaktoren var montert i et begerglass med glykol (HOCH₂-CH₂OH) under salpetersyreutlakingene da oppløsningen av kalsitt med salpetersyre er en eksoterm reaksjon. Begerglasset med glykol stod på et kombinert varmeplate/røreverk tilkoblet temperaturkontroll og bidro til å holde reaktoren i forsøkets tiltenkte temperatur. En magnetrører i glykolbadet forsørget jevn varmfordeling i begerglasset.

4.4.1 Konsentrasjon av salpetersyre

Det ble gjort fire utlakingsforsøk med varierende konsentrasjon av salpetersyre som lixiviant. Det ble ikke gjort noen paralleller i dette forsøket. Filterkaken ble analysert med XRF og utbytter ble beregnet for kobber, sink, jern, bly. De eksperimentelle betingelsene vises i Tabell 9.

Tabell 9: Eksperimentelle forhold som ble brukt i salpetersyre-utlakingen hvor innflytelsen til salpetersyrekonsentrasjonen på utlakingen skulle undersøkes.

[HNO ₃] (mol/L)	0,1	0,5	1	5
Utlakingstid (min)	60			
Fast-stoff-væskeforhold (g fast stoff/L væske)	250			
Utlakingstemperatur (°C)	25			

4.4.2 Utlakingstid

Salpetersyreutlakingen ble undersøkt med hensyn på utlakingstid i to forskjellige forsøksserier. I den første ble saltutvasket flyveaske benyttet som råstoff og i den andre serien ble AAC-utlaket saltutvasket flyveaske benyttet som råstoff. Det ble ikke tatt paralleller i noen av disse forsøkene.

Saltutvasket flyveaske

Filterkaken ble analysert med XRF og utbytter ble beregnet for kobber, sink, jern og bly. Eksperimentelle betingelser er vist i Tabell 10.

Tabell 10: Eksperimentelle forhold som ble brukt i salpetersyre-utlakingen hvor innflytelsen til utlakingstiden på utlakingen skulle undersøkes.

Utlakingstid (min)	30	60	120	240
[HNO ₃] (mol/L)	1			
Fast-stoff-væskeforhold (g fast stoff/L væske)	80			
Utlakingstemperatur (°C)	25			

Saltutvasket og AAC-utlaket flyveaske

Moderlaken ble analysert med MP-AES for kobber, sink, jern, bly og aluminium. De eksperimentelle forholdene vises i Tabell 11.

Tabell 11: Eksperimentelle forhold som ble brukt i salpetersyre-utlakingen hvor innflytelsen til utlakingstiden på utlakingen skulle undersøkes.

Utlakingstid (min)	15	30	60	90	120	150	180	210
[HNO ₃] (mol/L)	14,6							
Fast-stoff-væskeforhold (g fast stoff/L væske)	250							
Utlakingstemperatur (°C)	25							

4.4.3 Utlakingstemperatur

Under gjennomføring av denne forsøksserien ble temperaturen i glykolbadet glassreaktoren stod i innstilt til ønsket temperatur for utlakingen. Lixivianten ble overført i reaktoren og når både glykolbad og lixiviant hadde tiltenkt temperatur ble råstoffet overført til reaktoren. Det ble ikke gjort noen paralleller til noen av forsøkene. Filterkaken ble analysert med XRF og utbytter ble beregnet for kobber, sink, jern, bly, kalsium og kadmium. De eksperimentelle betingelsene vises i Tabell 12.

Tabell 12: Eksperimentelle forhold som ble brukt i salpetersyre-utlakingen hvor innflytelsen til utlakingstemperaturen på utlakingen skulle undersøkes.

Utlakingstemperatur (°C)	25	40	50	60
[HNO ₃] (mol/L)	1			
Fast-stoff-væskeforhold (g fast stoff/L væske)	67			
Utlakingstid (min)	60			

4.5 Sementering av kobber fra AAC-moderlake

Løsningen som ble sementert var AAC-moderlake fra forsøksserien i 4.3.2 med fast-stoff-væskeforhold 100 g fast stoff/L væske og (NH₃)/(NH₄)₂CO₃-forhold 4,1.

For å unngå at det ble tilsatt for lite sink i forhold til stoffmengden av metaller edlere enn sink i løsningen, ble det gjort et støkiometrisk overslag over nødvendig mengde sink og lagt til et overskudd. 2,010 g sinkstøv ble tilsatt. Det faste stoffet som var i løsningen etter 4 timer ble isolert ved sugfiltrering. Filterkaken ble analysert med pXRD, og den raffinerte moderlaken ble analysert for sink og kobber med MP-AES.

4.6 Utdamping av AAC-moderlake

Det ble gjort et forsøk hvor AAC-moderlake ble dampet inn frem til utfelling oppstod. Målet var å undersøke utfelling med pXRD for å få en bedre oversikt over de dominerende spesiene i laken etter sementering. Forsøkene ble gjennomført ved at løsningen ble satt til avdamping i et begerglass på et kombinert røreverk og varmeplate med temperaturkontroll. Løsningen ble rørt ved hjelp av magnetrører for å sikre jevn varmfordeling og temperaturkontrollen stod på 80 °C. Systemet stod slik i 2 timer. Utfelt stoff og moderlake ble separert og residuet ble analysert med pXRD.

Løsningen som ble brukt i forsøket var den sementerte AAC-moderlaken fra avsnitt 4.5. Innen 2 timer hadde $\frac{3}{4}$ av væsken fordampet. Utfellingen som oppstod var hvit.

4.7 Utfelling av kalsiumnitrat tetrahydrat

Det ble gjort utlakingsforsøk med konsentrert salpetersyre på flyveaschen med formål å produsere kalsiumnitrat tetrahydrat. Det ble gjort tre paralleller av utlaking av saltutvasket flyveaske og to paralleller av AAC-utlaket saltutvasket flyveaske. De eksperimentelle betingelsene til AAC-utlakingen og HNO₃-utlakingene vises i tabell 13. De samme betingelsene i HNO₃-utlakingen ble brukt for saltutvasket flyveaske og AAC-utlaket saltutvasket flyveaske.

Tabell 13: Eksperimentelle betingelser i den sammensatte prosessen.

AAC-utlaking	NH ₃ /(NH ₄) ₂ CO ₃ – forhold	1,2
	Fast-stoff-væskeforhold (g fast stoff/L væske)	200
	Utlakingstid (min)	120
	Utlakingstemperatur (°C)	25
HNO₃-utlaking	[HNO ₃] (mol/L)	14,6
	Fast-stoff-væskeforhold (g fast stoff/L væske)	440
	Utlakingstid (min)	120
	Utlakingstemperatur (°C)	25

Utfellingen ble forsøkt induisert ved å kjøle ned moderlaken til 0 °C i et isbad og ved kimtilsetning av 100 mg kalsiumnitrat tetrahydrat. Utfellingen ble separert fra moderlaken ved sugefiltrering i büchnertrakt og satt til tørking ved 140 °C for å fjerne krystallvannet slik at utbyttet av Ca(NO₃)₂ kunne beregnes.

4.8 MP-AES

Instrumentet som ble brukt var en Agilent 4100 MP-AES med en Agilent SPS 4 autosamplere. Betingelsene som ble brukt i instrumentet under analyse vises i Tabell 14. Emisjonslinjen som ble brukt for å detektere respektivt grunnstoff vises i Tabell 15.

Tabell 14: Eksperimentelle betingelser brukt i MP-AES-instrumentet under analyse.

Pumpehastighet (rpm)	15
Prøveopptakstid (s)	15
Stabiliseringstid (s)	30
Skylletid (s)	30
Replikater	3

Tabell 15: Grunnstoff og deres respektive emisjonslinjer som ble brukt i MP-AES-analysene.

Grunnstoff	Bølgelengde (nm)
Aluminium	396,152
Bly	510,554
Jern	373,486
Kobber	330,241
Sink	368,346
Svovel	481,053

4.9 pXRD

Begge instrumentene som ble brukt benytter en Cu K- α 1-kilde for stråling, en Ge (III) Johanssen monokromator og Lynxeye-detektor. Alle XRD-analysene ble utført i romtemperatur,

4.9.1 Kapillær pXRD

Kun kalsiumnitrat tetrahydratproduktet ble analysert med kapillær XRD, med instrumentet Bruker D8-A25. Analysen ble utført med diffraksjonsvinkel mellom 10,000 ° – 90,002 ° med en tidsskala på 20 sekund per steg.

4.9.2 Glassplate pXRD

De resterende prøvene ble analysert med instrumentet Bruker D8 Discover. Analysene ble utført med diffraksjonsvinkel mellom 2,000 °- 89,992 ° med en tidsskala på 5 sekund per steg. Alle diffraktogram fra glassplate XRD vist i oppgaven er fire diffraktogram målt under nevnte forhold addert oppå hverandre. Dette gjøres for å redusere støynivået i diffraktogrammet.

4.10 XRF

4.10.1 Teknisk om metoden og instrumentet

Alle XRF-analysene i denne oppgaven er gjennomført av faglaboranter ansatt hos NOAH. Instrumentet som ble brukt var en Spectro XEPOS 5 HE. Databehandling ble gjort i XRF Analyzer Pro. Metoden som ble brukt var TURBOQUANT (TQ) som er utviklet av Spectro og er en hurtig metode for kvantitativ bestemmelse av metaller i prøver med energidispersivt røntgenfluorescence. Metoden er korrigert med referanseprøver BCR – 176R, ECISS CRM No. 882-1 industrial fly ash og SRM 2710a – Montana I soil for å dekke matriksene NOAH vanligvis analyserer (Nord 2022).

4.10.2 Prøvepreparering

I denne oppgaven ble tablettmetoden brukt, hvor tørket prøve males (ikke til forveksling med sikting) til partikkelstørrelse under 63 µm og presses til tabletter før de analyseres (Nord 2022).

4.11 Beregning av utbytte

For et grunnstoff X ble %-utbyttet u , beregnet som vist i likning 10 hvor m står for masse, og i (kort for *initial*) er før utlaking.

$$u = \frac{m_{X_{laket\ ut}}}{m_{X_i}} \cdot 100\% \quad (10)$$

For å beregne massen av et grunnstoff i asken før utlaking ble konsentrasjonen av grunnstoffet (målt med XRF som omtalt i avsnitt 4.1.3) multiplisert med vekten til innveid aske a , før utlaking. Vist i likning 11.

$$[X]_{XRF_i} \cdot m_{a_i} = m_{X_i} \quad (11)$$

Massen av grunnstoff X som ble laket ut ble beregnet forskjellig i MP-AES- og XRF-analysene. Derfor ble likningen for beregningen av utbyttet forskjellig for de to analysemetodene.

4.11.1 XRF

For XRF-analysene ble massen av grunnstoff X i asken etter utlaking beregnet ved differansen mellom mengden av et grunnstoff før utlaking og mengden etter (indikert med f som er kort for *final*). Likningen vises i 12.1.

$$\Delta(m_{X_i} - m_{X_f}) = m_{X_{laket\ ut}} \quad (12.1)$$

Den total formelen blir da som vist i likning 12.2.

$$u_{XRF} = \frac{([X]_{XRF_i} \cdot m_{a_i}) - ([X]_{XRF_f} \cdot m_{a_f})}{[X]_{XRF_i} \cdot m_{a_f}} \cdot 100\% \quad (12.2)$$

4.11.2 MP-AES

I forbindelse med MP-AES-analysene ble massen av X som ble laket ut beregnet basert på konsentrasjonen målt av grunnstoffet i moderlaken, fortynningsfaktor f og vekten til moderlaken m . Likning for beregning av massen av X og den totale likningen for utbyttet vises i likning 13.1-13.2.

$$(f \cdot [X]_{MP\ AES} \cdot m_m) = m_{X_{laket\ ut}} \quad (13.1)$$

$$u_{MP\ AES} = \frac{[X]_{MP\ AES} \cdot m_m \cdot f}{[X]_{XRF_i} \cdot m_{a_i}} \quad (13.2)$$

4.12 Usikkerhet

4.12.1 Beregning av total usikkerhet

Usikkerheten i utbyttene Δu basert på XRF-måling av filterkake etter utlaking (Δu_{XRF}) ble beregnet slik det blir vist i likning 14.

$$\Delta u_{XRF} = \sqrt{\left[\frac{\delta u}{\delta [X]_{XRF_i}} \cdot \Delta [X]_{XRF} \right]^2 + \left[\frac{\delta u}{\delta m_{a_i}} \cdot \Delta m_a \right]^2 + \left[\frac{\delta u}{\delta [X]_{XRF_f}} \cdot \Delta [X]_{XRF} \right]^2 + \left[\frac{\delta u}{\delta m_{a_f}} \cdot \Delta m_a \right]^2} \quad (14)$$

Hvor $\Delta [X]_{XRF}$ er usikkerheten i XRF-målingene og Δm_a er usikkerheten i målingene av vekten til asken.

Usikkerheten i utbyttet basert på MP-AES-målinger av moderlaken ble beregnet slik likning 15 viser.

$$\Delta u_{MP\ AES} = \sqrt{\left[\frac{\delta u}{\delta [X]_{XRF_i}} \cdot \Delta [X]_{XRF} \right]^2 + \left[\frac{\delta u}{\delta m_{a_i}} \cdot \Delta m_a \right]^2 + \left[\frac{\delta u}{\delta [X]_{MP\ AES}} \cdot \Delta [X]_{MP\ AES} \right]^2 + \left[\frac{\delta u}{\delta m_m} \cdot \Delta m_m \right]^2 + \left[\frac{\delta u}{\delta f} \cdot \Delta f \right]^2} \quad (15)$$

Hvor Δf er usikkerheten til automatpipetten som ble brukt til fortynning.

4.12.2 Bestemmelse av usikkerheter

XRF

Tallet som ble brukt som usikkerhet for XRF-målingene ble bestemt ved å analysere fire paralleller av samme prøve. Standardavvikene mellom parallellene ble brukt som usikkerhet og vises i Tabell 16: Standardavvik XRF-måling av fire paralleller.

Tabell 16: Standardavvik XRF-måling av fire paralleller.

Grunnstoff	Δ_{XRF} (mg/kg)
Bly	35
Jern	296
Kadmium	6
Kalsium	2487
Kobber	115
Sink	109

Vekt

Standardavviket til vekten som ble brukt var 0,01 gram.

MP-AES

Instrumentet målte fire paralleller av hver prøve, og oppga standardavviket mellom parallellene. Standardavviket fra MP-AES-analysene varierte altså for hver prøve.

Automatpipette

Usikkerheten i automatpipetten som ble brukt ble bestemt ved å pipettere volumet som ble brukt i prøveprepareringen (1 ml) og veie dette. Standardavviket mellom 24 slike paralleller ble brukt som pipettens usikkerhet.

4.12.3 Standardavvik av paralleller

I enkelte forsøksserier ble det gjennomført flere paralleller av noen forsøk. Standardavviket av %-utbyttet eller konsentrasjonen mellom parallellene ble sammenlignet med de utregnede totale usikkerhetene til parallellene. Den største verdien ble brukt som usikkerhet for gjennomsnittsmålingen.

I forsøksserier hvor det ble gjennomført paralleller av enkelte, men ikke alle forsøk, ble det største av standardavvikene fra forsøkene med paralleller brukt til å projisere en usikkerhet mellom paralleller for forsøk som manglet dette.

I en forsøksserie hvor det ikke har blitt gjort paralleller av forsøk A, men det har blitt gjort paralleller av forsøk B gjøres dette ved å først finne det relative standardavviket RSD ut fra gjennomsnittskonsentrasjonen (eller %-utbyttet) til parallellene av B, \bar{x}_B standardavviket mellom parallellene, SD_B .

Videre blir RSD multiplisert med den målte konsentrasjonen til A for å projisere en SD_A . Stegene vises i likning 17.1-17.2.

$$\bar{x}_B * SD_B = RSD \quad (17.1)$$

$$SD_{A_p} = x_A * RSD \quad (17.2)$$

4.13 Plott og kurvetilpasning

Alle plott som ble laget i sammenheng med oppgaven ble brukt ved hjelp av Origin 2022. Alle kurvetilpasninger som ble gjort mellom punkter i en forsøksserie ble også lagd med Origin 2022.

(siden er med hensikt blank)

5 RESULTATER OG DISKUSJON

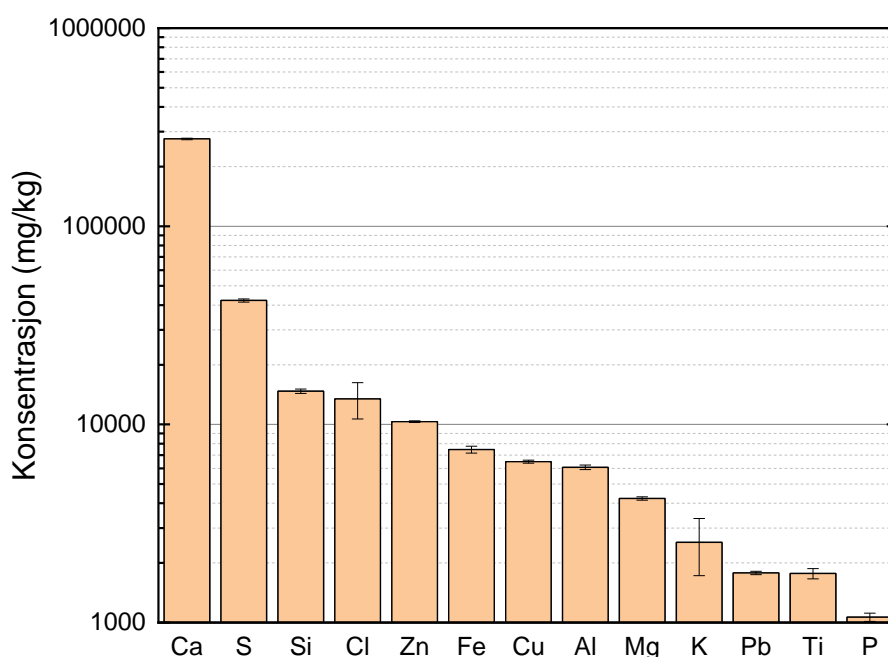
Resultater-og-diskusjonsdelen i oppgaven er bygget opp i samme rekkefølge som den sammensatte forklarte prosessen som ble vist på Figur 12. Først presentert er analyser av flyveasken slik den ble mottatt fra NOAH, etterfulgt av resultater fra optimaliseringen av AAC-utlaking. Videre følger resultater knyttet til optimalisering av salpetersyreutlaking og avslutningsvis presenteres analyser gjort av sluttprodukter fra delprosessene.

5.1 Karakterisering av flyveaske før utlaking

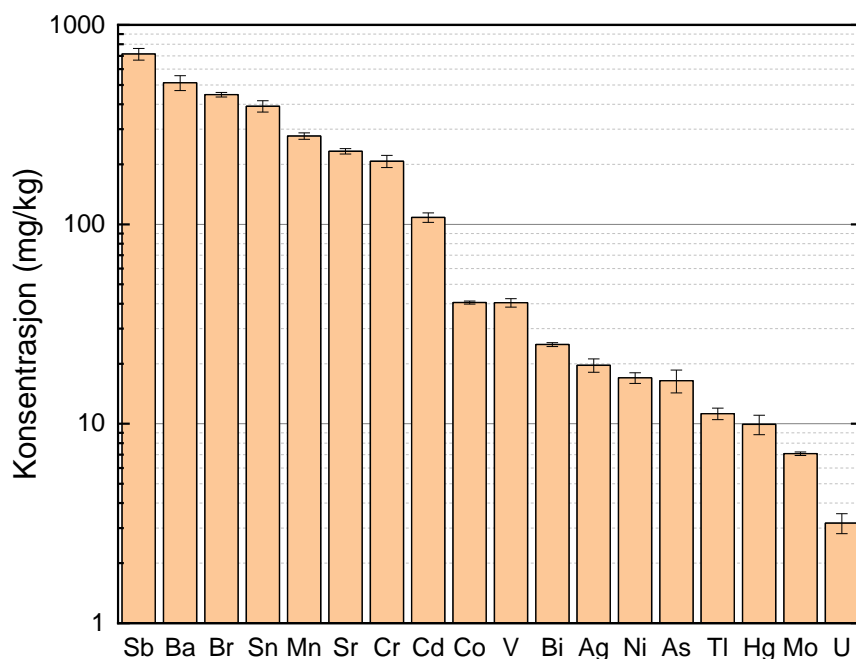
Den saltutvaskede flyveasken ble analysert med XRF for å måle konsentrasjonen til de mest forekomne grunnstoffene i flyveasken og analysert med pXRD for å identifisere de mest forekomne mineralogiske fasene i asken.

5.1.1 XRF

Komposisjonen til den saltutvaskede flyveasken kan sees av Figur 17 og de lavere bestanddelene, samt sporelementer kan sees av Figur 18. For enkelte grunnstoffer ble det målt nøyaktig samme konsentrasjon i alle de fire parallellene. Grunnstoffene dette gjelder og deres respektive målte konsentrasjoner, kan sees i Tabell 17. Konsentrasjonene er oppgitt i milligram av grunnstoffet i prøven per kilogram prøve.



Figur 17: Gjennomsnittskonsentrasjonen til hovedkomponentene i flyveasken. Fire paralleller analysert med XRF.



Figur 18: Gjennomsnittskonsentrasjon av de lavere bestanddelene og sporelementer i flyveasken. Fire paralleller analysert med XRF.

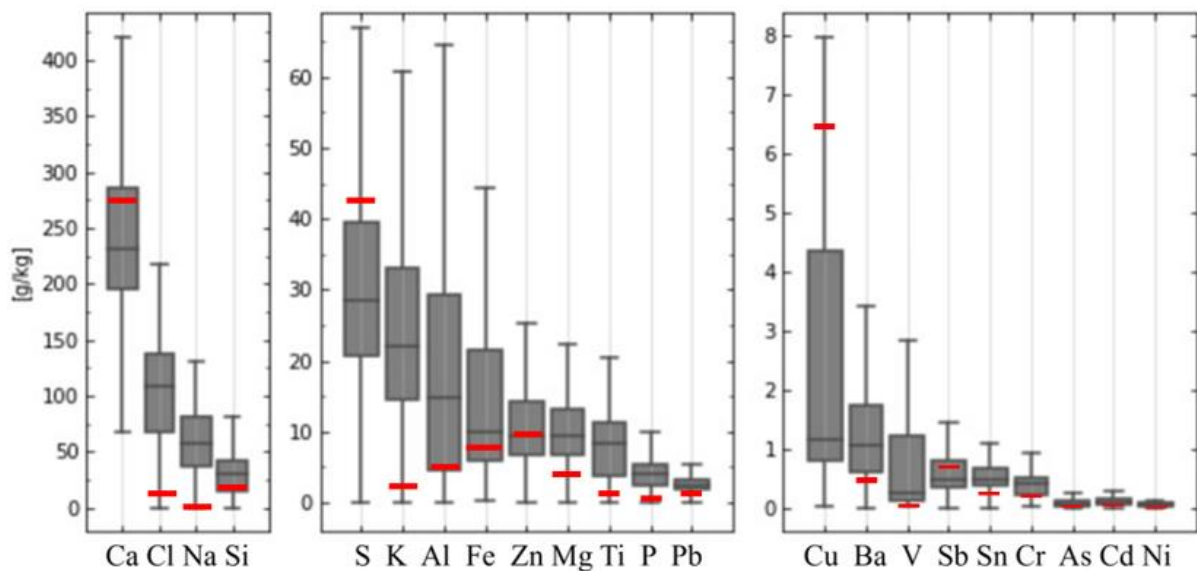
Tabell 17: Grunnstoffer XRF-instrumentet oppga nøyaktig samme konsentrasjon for i fire paralleller.

Grunnstoff	Målt konsentrasjon (mg/kg)
Na	900
W	200
La	20
Ce	10
Rb	10
Se	2

Det fremstår som svært betenkelig at grunnstoffene i Tabell 17 ble målt til å ha nøyaktig samme konsentrasjon mellom alle sine respektive paralleller. Følgelig ble standardavviket mellom de fire parallellene for alle grunnstoffene i tabellen 0. Dette tilsier i praksis at det ikke er noen usikkerhet mellom XRF-målingene for disse grunnstoffene. Dette virker svært usannsynlig. En mer plausibel forklaring er at de oppgitte konsentrasjonene i tabellen er instrumentets nedre deteksjonsgrense for de respektive grunnstoffene og at konsentrasjonen av grunnstoffene i prøvene egentlig er lavere enn den nedre deteksjonsgrensen. En annen forklaring er at instrumentet ikke var kalibrert for prøver med såpass lav konsentrasjon av grunnstoffene i Tabell 17. Siden prøven er en saltutvasket flyveaske kunne dette vært en sannsynlig forklaring for natriums vedkommende, men dette virker usannsynlig for de andre grunnstoffene.

Om analysene hadde blitt gjennomført av undertegnede kunne deteksjonsgrensen blitt prøvd ut ved bruk av standardløsninger. Siden XRF-analysene ble gjennomført av laboranter i NOAH ved ledig kapasitet ble det ikke satt av tid til dette.

Til sammenligning med boksplottet på Figur 6 viser Figur 19 hvor i boksplottet flyveasken som blir brukt i oppgaven er posisjonert i forhold til konsentrasjonen av de respektive grunnstoffene.



Figur 19: Flyveasken som har blitt brukt i oppgaven satt i sammenheng med boksplottet på Figur 6. Flyveasken brukt i oppgaven sin plassering er markert i boksplottet med rød strek.

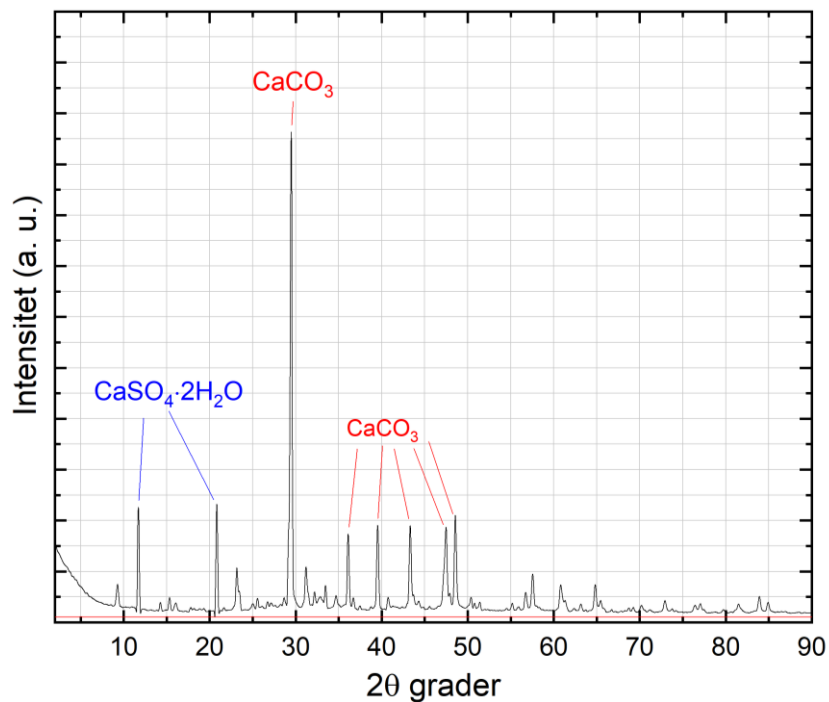
Som forventet er flyveasken brukt i oppgaven blant de laveste på Figur 6 med hensyn til konsentrasjon av klor, natrium og kalium. Det er sannsynlig at flyveasken hadde betydelig høyere konsentrasjon av disse da den ble levert til NOAH, men at kloridsaltene i flyveasken ble løst under saltutvaskingen. Den relativt lave konsentrasjonen av magnesium skyldes sannsynligvis samme årsak. Selv om både Ash2Salt og Resalt fokuserer på gjenvinning av NaCl, KCl og CaCl₂, virker det sannsynlig at magnesium kan opptre som en forurensning, da MgCl₂ i likhet med de tre andre saltene er svært løselig i vann. Selv om flyveasken brukt i oppgaven har et veldig lavt innhold av klor sammenlignet med datasettet i Figur 6, er klor fortsatt grunnstoffet med fjerde høyest forekomst i asken målt med XRF. Noe av dette kan skyldes tungtløselig PbCl₂ som ikke ble løst i saltutvaskingen (Steen 2009).

Verdt å poengtere er også den høye konsentrasjonen av kobber i asken, som ligger i det øvre kvartilet i boksplottet. Høy konsentrasjon av kobber er som nevnt mer karakteristisk for flyveaske fra FB-anlegg enn fra fixed bed ristbrenningsovner som denne flyveasken er. Et høyt

innhold av jern, aluminium, krom og silisium er karakteristisk for flyveaske fra FB-ovner, hvilket denne flyveasken ikke har. I tillegg til natrium og kalium var også høyt innhold av tinn, antimon, kadmium og sink karakteristisk for flyveaske fra ristforbrenningsovner. Et høyt innhold av disse grunnstoffene gjenspeiles ikke for asken, med unntak for antimon, som er høyere enn medianverdien. Flyveasken kan derfor ikke sies å være en typisk flyveaske fra en fixed bed ristbrenningsovn.

5.1.2 pXRD

Figur 20 viser røntgendiffraktogrammet av den saltutvaskede flyveasken slik den ble mottatt fra NOAH. Figuren viser også foreslåtte kjemiske forbindelser som kan tilhøre de respektive toppene.



Figur 20: Røntgendiffraktogram av flyveasken med identifiserte faser $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ og CaCO_3 .

Forbindelsene som ble identifisert på røntgendiffraktogrammet av flyveasken var gips og kalsitt. Figur 20 viser at det er flere kalsittopper enn gipstopper av betydelig intensitet og at den mest intense kalsittoppen er betydelig mer intens enn gipstoppene.

Røntgendiffraktogrammet av den saltutvaskede flyveasken på Figur 20 tyder på at flyveaskens hovedkomponenter er kalsitt og gips. Ut ifra den relative intensiteten ser det ut for å være desidert mest kalsitt. Det bør også poengteres at flyveasken kan inneholde amorfe faser som

ikke gir utslag på XRD. Et eksempel på en slik fase er amorft SiO_2 eller silikater, som det basert på Figur 6 ser ut til å være signifikante mengder av.

Ut ifra diffraktogrammet på Figur 20 er det også tydelig at flyveasken også har svært høy konsentrasjon av grunnstoffer som ikke XRF-instrumentet kan måle, som karbon, hydrogen og oksygen.

5.2 Optimalisering av AAC-utlaking

For å optimalisere AAC-utlakingen ble det gjennomført forsøksserier som prøvde ut relevante parametere. Parameterne ble undersøkt etter tur, for å kunne observere om ett forhold var bedre enn de andre. For å evaluere hvor godt et eksperimentelt forhold var, ble det fokusert på gips/kalsitt-konvertering, utbyttet av de ønskelige metallene kobber og sink, samt utbyttet av uønskede forurensninger som jern, bly og kadmium. Etter samtlige AAC-utlakinger hadde moderlaken en klar og mørkeblå farge. Figur 21 viser et fotografi av moderlaken. Den mørkeblå fargen er karakteristisk for kobberamin-komplekser i løsning.



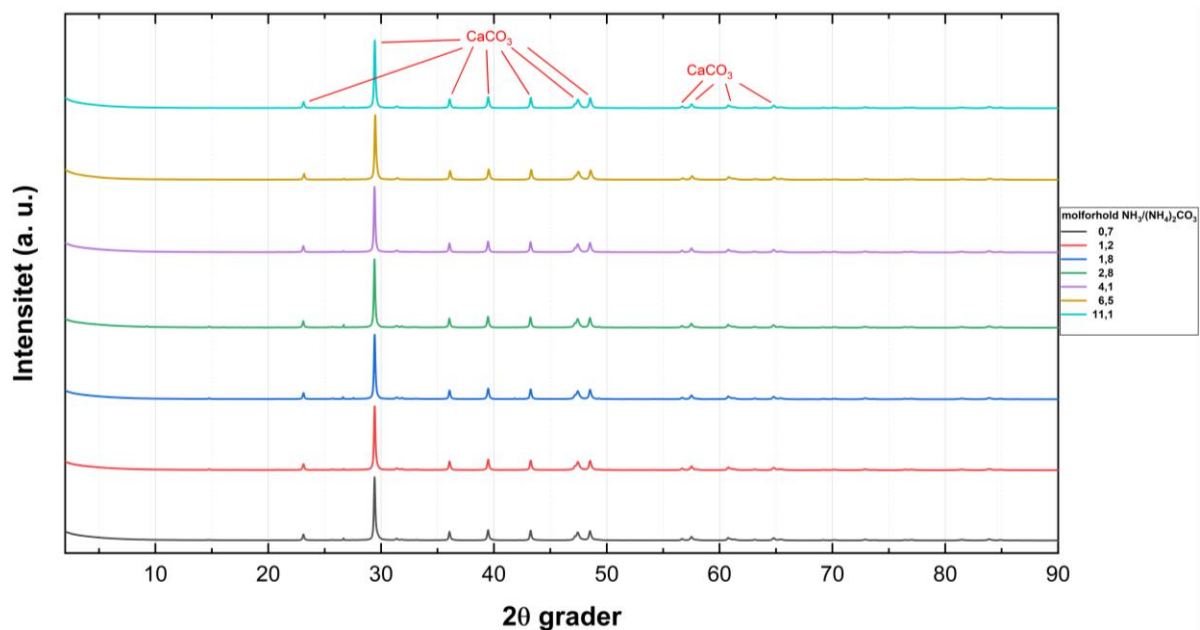
Figur 21: Moderlake fra AAC-utlaking.

5.2.1 Mengdeforhold mellom ammoniumkarbonat og ammoniakk

Filterkakene fra hvert forsøk ble analysert med pXRD og XRF og moderlakene ble analysert med MP-AES.

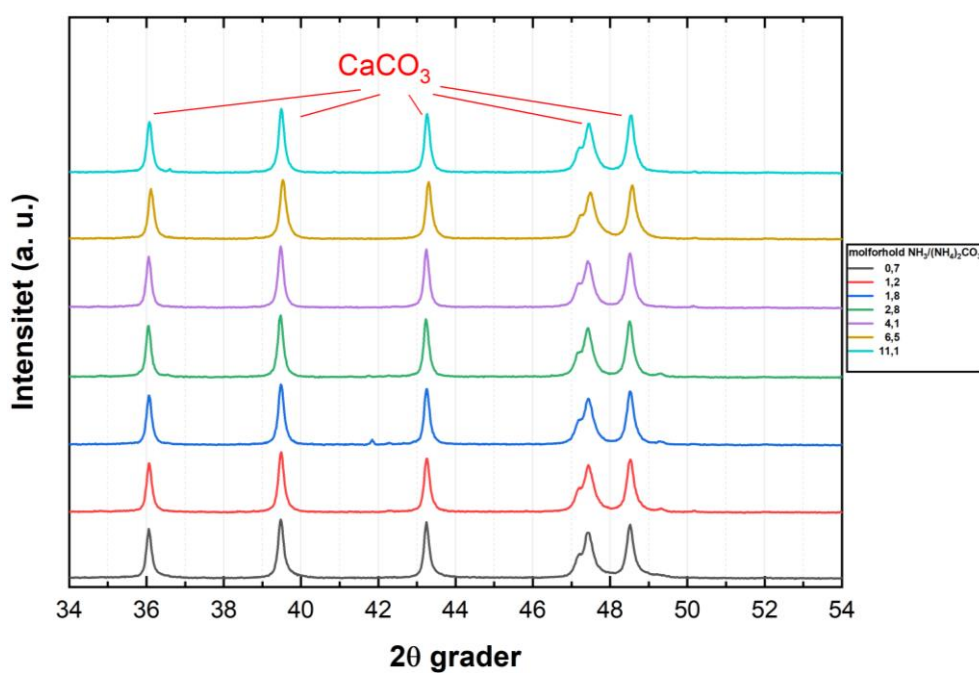
pXRD-resultater

Røntgendiffraktogram av de sju prøvene vises på Figur 22.



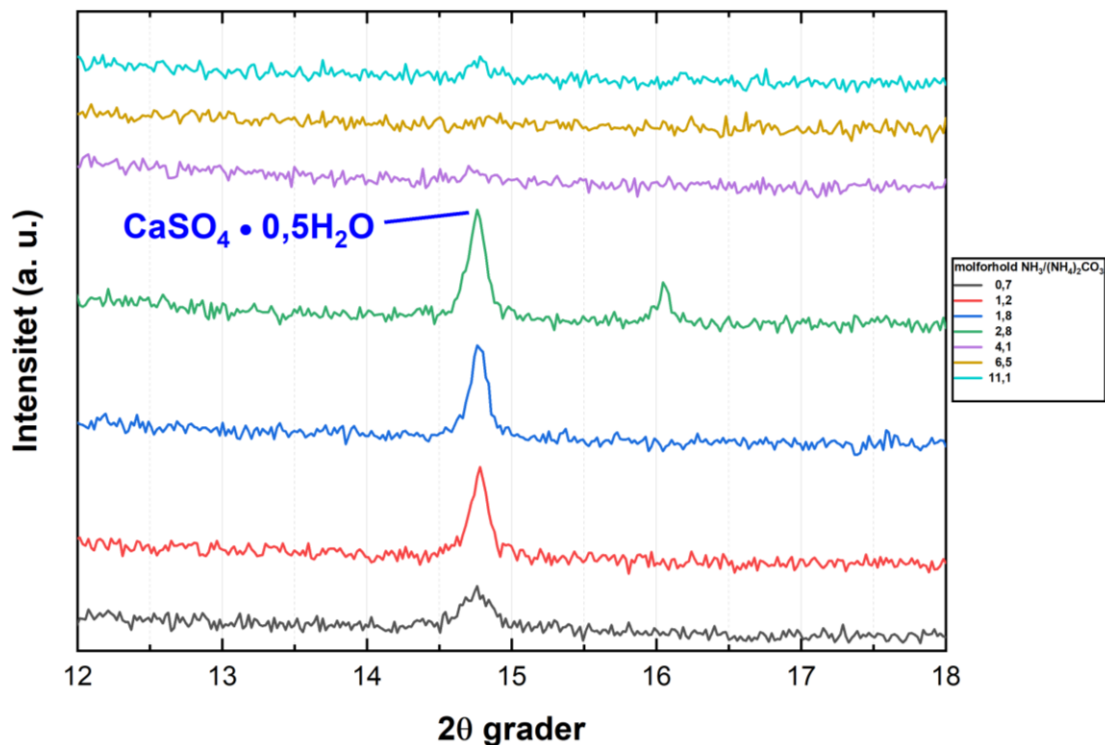
Figur 22: Røntgendiffraktogram av alle de sju forsøkene hvor $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet i lixivianten ble undersøkt. Forsøket ble gjennomført ved 25°C , i 60 minutter og i et fast-stoff-væskeforhold på 250 g fast stoff/L væske.

Av Figur 22 synes få eller ingen forskjeller i diffraksjonsmønsteret mellom de sju prøvene. Det er heller ikke noen markant forskjell i intensitet i toppene som representerer kalsitt ved 2θ rundt 29, 36, 39,5, 41,5, 47,5, 48,5 og 56-85. Toppene ved 2θ rundt 29, 36, 39,5, 41,5, 47,5, 48,5 er fremhevet på Figur 23.



Figur 23: Utskjæring av toppene ved 2θ rundt 29, 36, 39,5, 41,5, 47,5 og 48,5 på Figur 22.

Ved 2θ 41,8 kan en observere en liten topp for $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 1,8$, samt tendenser til en liten topp for $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 2,8$. Denne toppen ble ikke identifisert. Mellom 2θ 14,5-15 har $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 0,7, 1,2, 1,8$ og $2,8$ en topp som ikke fremkommer på Figur 22. Ved å zoome inn i dette området vises en topp som skyldes basanitt ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Hos de nevnte forsøkene har toppen fått utslag med varierende intensitet. $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 11,1$ viser også antydninger til denne toppen. Toppen vises på Figur 24.



Figur 24: Zoomet inn og utskåret versjon av røntgendiffraktogrammet på Figur 22 med fokus på topp fra basanitt mellom 2θ 14,5-15.

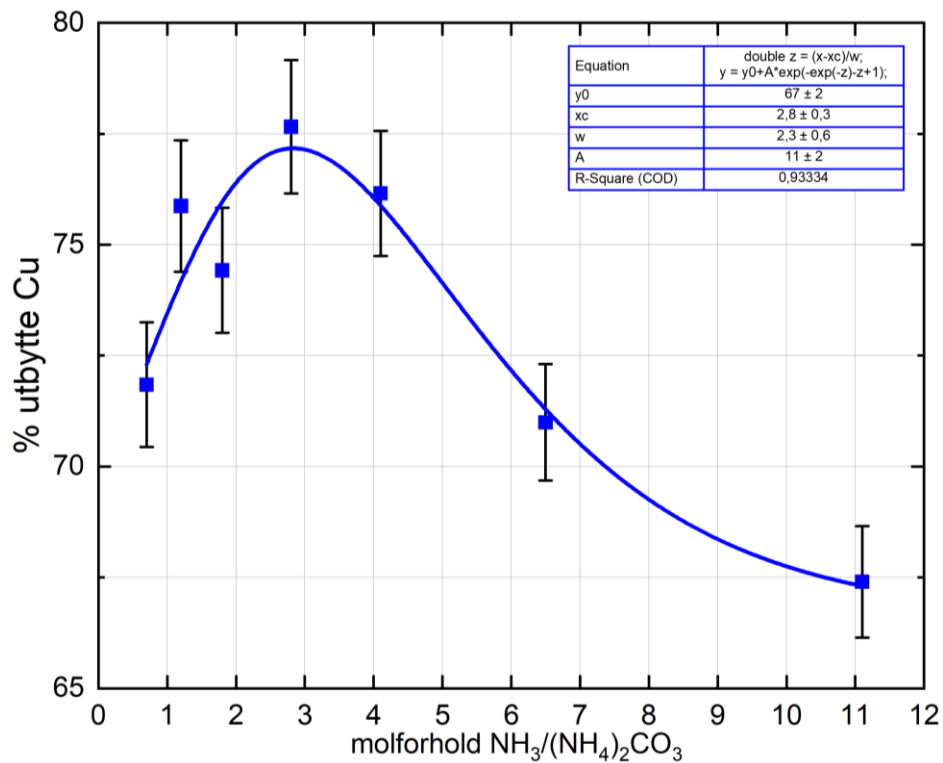
Ut ifra Tabell 4 er det tydelig at hver lixiviantblanding har et betydelig overskudd av både CO_3^{2-} og NH_3 i forhold til sinkinnholdet i flyveasken. En del ammoniakk og karbonat vil trolig gå til utlaking av kobber, kadmium, nikkel, kobolt og molybden i prosessen, men siden konsentrasjonen av alle disse forbindelsene i flyveasken er vesentlig lavere enn den er for sink er det sannsynligvis tilstrekkelig høy konsentrasjon av begge komponenter i alle sju lixiviantblandingene.

Ut ifra røntgendiffraktogrammene på Figur 22, Figur 23 og Figur 24 synes den relative kalsittkonsentrasjonen å være den samme i alle de sju forsøkene. Forsøkene med

$\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_2 = 0,7 - 2,8$ gir utslag på en topp for basanitt. Dette tyder på en ufullstendig gips/kalsitt-konvertering i disse forsøkene. Figur 24 tyder på at det var $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_2 = 4,1$ og $6,5$ som var de mest effektive til å konvertere gips til kalsitt.

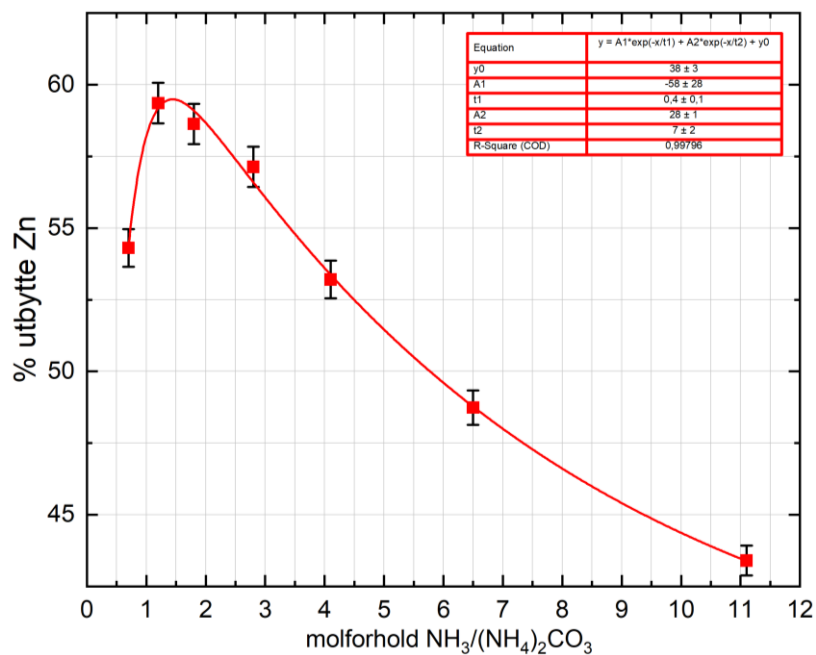
MP-AES-resultater

Moderlaken til hvert forsøk ble analysert med MP-AES for kobber, sink og svovel. Plott av de målte konsentrasjonene av kobber, sink og svovel i moderlaken til hvert av de sju forsøkene vises på henholdsvis Figur 25, Figur 26 og Figur 27. Konsentrasjonen av sink i moderlaken til de forskjellige forsøkene kan være en indikator på hvilke $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}^{2+}$ - og $\text{NH}_3/\text{Zn}^{2+}$ -forhold som gir best sinkutbytte. Konsentrasjonen av svovel i moderlaken kan være en indikasjon på hvilket $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forhold som er mest effektivt for en vellykket gips/kalsitt-konvertering.



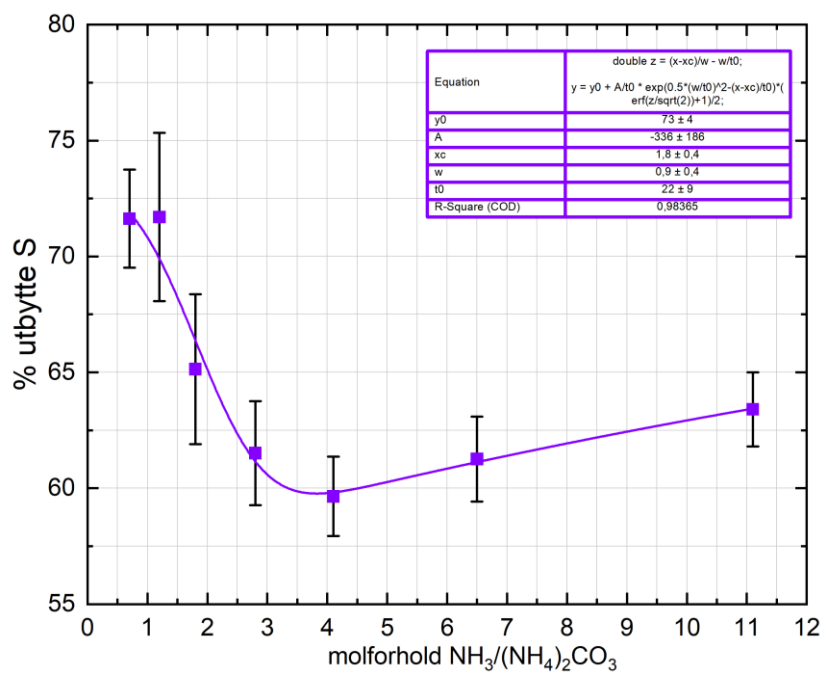
Figur 25: %-utbytte av kobber som funksjon av molforholdet mellom NH_3 og $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i lixivianten. Forsøket ble gjennomført ved 25°C , i 60 minutter og i et fast-stoff-væskeforhold på 250 g fast stoff/L væske.

Figur 25 viser at kobberutbyttet var høyest (78%) når $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet var 2,8 og lavest (67%) når forholdet var 11,1.



Figur 26: %-utbytte av sink som funksjon av molforholdet mellom NH_3 og $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i lixivianten. Forsøket ble gjennomført ved 25 °C, i 60 minutter og i et fast-stoff-væskeforhold på 250 g fast stoff/L væske.

Figur 26 viser at sinkutbyttet var høyest når $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet var 1,5 og lavest når forholdet var 11,1. Det laveste sinkutbyttet var 43% og det høyeste var 59%.



Figur 27: %-utbytte av svovel som funksjon av molforholdet mellom NH_3 og $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i lixivianten. Forsøket ble gjennomført ved 25 °C, i 60 minutter og i et fast-stoff-væskeforhold på 250 g fast stoff/L væske.

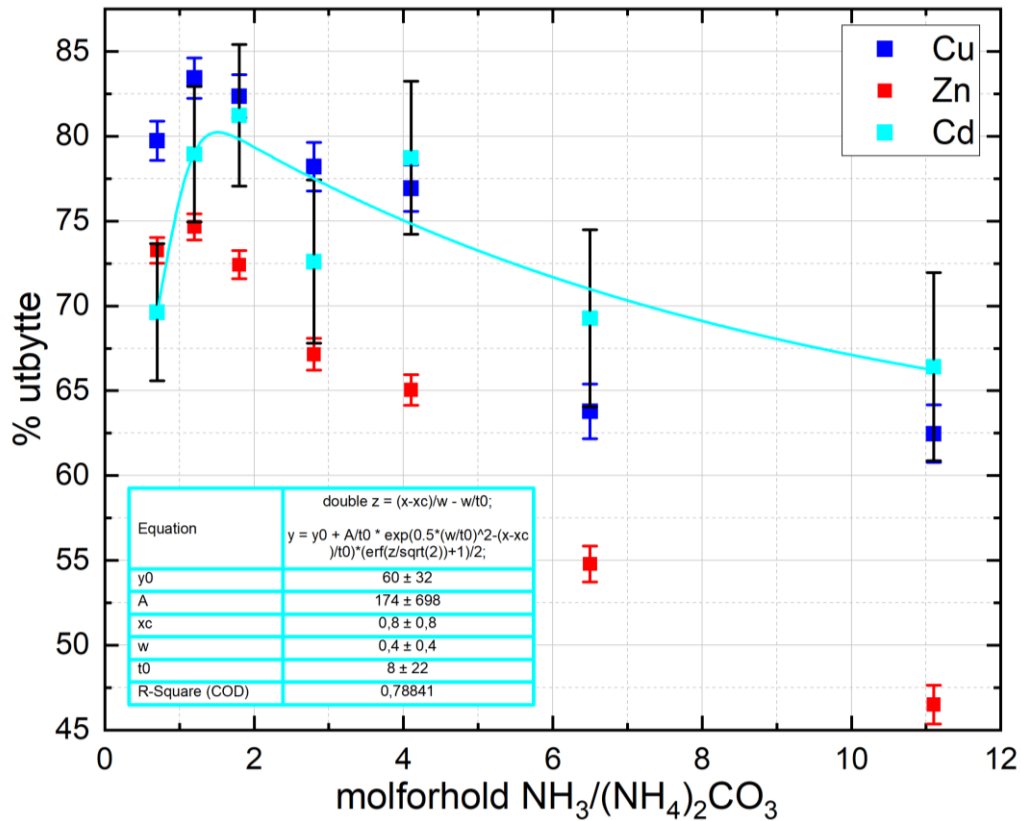
Figur 27 viser at svovelutbyttet var høyest (72%) når $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet var 1,2, men kurvetilpasningen gjort av målingene tyder på den andre siden at toppunktet er når forholdet er 0,7. I begge tilfeller er utbyttet lavest (60%) når forholdet var 4,1. Ved høyere forhold ser utbyttet av svovel ut til å øke. Det kan tenkes at når $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > 4,1$ inneholder løsningen såpass mye ammoniakk at helt andre spesies lar seg løse enn de som var løst ved 0,7. Dette kunne i så fall forklart hvorfor utbyttet synker før det starter å øke igjen. Siden svovel forekommer i andre forbindelser enn kalsiumsulfater i flyveasken, trenger ikke et høyere svovelutbytte nødvendigvis bety at det er mer gips som har blitt løst. Dessuten kan sulfationer felles ut igjen, sammen med andre spesies (som i blyulfat, PbSO_4) under utlakingen. I så tilfellet vil ikke løst gips nødvendigvis gi utslag på svovelutbyttet i moderlaken. Basert på røntgendiffraktogrammet på Figur 20 antas det at $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -forbindelser utgjør majoriteten av sulfatforbindelsene og derfor er utbyttet av svovel i løsningen en indikator på hvor vellykket en konvertering var.

Av Figur 25 og Figur 26 ser man at utbyttet av kobber og sink viser en lignende trend, men ikke ved de samme $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdene. $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet var større ved det høyeste utbyttet av kobber enn det høyeste utbyttet av sink. Det høyeste utbyttet av kobber ble altså oppnådd med en større mengde ammoniakk i lixivianten og dermed en høyere pH enn det høyeste utbyttet av sink. Dette kan relateres til Eh-pH-diagrammene av kobber og sink på henholdsvis Figur 9 og Figur 10 som viste at kobberaminkomplekser var stabile i ved høyere pH enn sinkaminkompleksene.

Både sink- og kobberutbyttet var lavest når $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet var 11,1. For både kobber og sink synes det som at $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet når en terskel hvor enten karbonatmengden i løsningen er for lav eller ammoniakkmengden er for høy og utbyttet blir synkende. For sink var dette $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 1,2$ og for kobber 2,8.

XRF-resultater

Etter utlaking ble filterkaken tørket og analysert med XRF. Figur 28 viser utbyttene av kobber, sink og kadmium.



Figur 28: %-utbytte av kobber, sink og kadmium som funksjon av stoffmengden $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ og NH_3 i lixivianten. Forsøket ble gjennomført ved 25 °C, i 60 minutter og i et fast-stoff-væskeforhold på 250 g fast stoff/L væske.

XRF-resultatene på Figur 28 viser at både kobber- og sinkutbyttet er høyest når $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet er 1,2. Da er kobberutbyttet målt til $83 \pm 1\%$ og sinkutbyttet målt til $74,7 \pm 0,8\%$. Det høyeste kadmiumutbyttet beregnet på en måling er $81 \pm 4\%$ og er når $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_3\text{CO}_3$ -forholdet er 1,8, men kurvetilpasningen tilsier at utbyttet er høyest når forholdet er rundt 1,5. Figuren viser også at det laveste kobber-, sink og kadmiumutbyttet på henholdsvis $62 \pm 2\%$ og $47 \pm 1\%$ og $66 \pm 6\%$ var når forholdet var 11,1.

I likhet med MP-AES-resultatene på Figur 26 viser XRF-resultatene på Figur 28 at sinkutbyttet er høyest når $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet er 1,2 og lavest når forholdet er 11,1. Figuren viser antydning til samme trend som MP-AES-resultatene, men utbyttene er signifikant forskjellige i fire av sju av punktene på de to figurene.

For kobber viser XRF-resultatene samme trend og i samme $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdsintervall som sinkutbyttet har på Figur 28, men i ulikt $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdsintervall som kobberutbyttet fra MP-AES-målingene på Figur 25. Også for kobber viser utbyttene utregnet fra MP-AES-målingene signifikante forskjeller fra utbyttene utregnet fra XRF-målingene.

Gjennomgående for både kobber og sink med både MP-AES og XRF er at utbyttet er lavest når $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet er 11,1 og stoffmengden $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i løsningen er lavest. Dette antyder at karbonat spiller en kritisk rolle i ekstraksjonen av kobber og sink. Utbyttene for kobber, sink og kadmium er høyest når forholdet er mellom 1,2 – 6,5. Det er også interessant at det ikke ble målt høyest utbytte til noen av de tre metallene ved det laveste $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet på 0,7. Det hadde vært interessant å gjøre flere forsøk med et enda lavere $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forhold for å se om trenden hadde vært synkende. Det kunne både antydnet at mengden ammoniakk var for liten til å danne ekstraherbare komplekser, eller at pH var for lav til å løse oksidene. Eh-pH-diagrammene på Figur 8, Figur 9 og Figur 10 viste at i pH-intervallet 8 – 11 var både kadmium, kobber og sink forventet å foreligge som vannløselige aminkomplekser i en pH-løsning. Derfor hadde det også vært interessant å gjenta forsøksserien, men også dokumentert pH i løsningen for å undersøke hvorvidt pH-området 8-11 gjelder for de tre metallene med flyveaske som råstoff. Tidsrammen for oppgaven gjorde at det dessverre ikke ble mulige å utføre slike forsøk.

Det er vanskelig å si hvorfor resultatene fra MP-AES og XRF ble såpass forskjellige. Flere punkter i XRF-plottet overlapper med punktene på MP-AES-figurene, men gjennomgående er resultatet at %-utbyttet ikke overlapper for majoriteten av punktene. Det er også veldig interessant hvordan trenden i sinkutbyttet er påfallende lik mellom XRF-plottet og MP-AES-plottet samtidig som den er veldig ulik for kobber.

Til sammenligning med funnene til Kessel (2018) som observerte et kobberutbytte på 60% og sinkutbytte på 40% med 7,2 M ammoniakk som lixiviant er det påfallende hvor like %-utbyttene i denne forsøksserien var disse verdiene ved det høyeste ammoniakk-/ammoniumkarbonat-forholdet, 11,1. For sink var utbyttet med XRF på $47 \pm 1\%$ og med MP-AES $43,4 \pm 0,5\%$. For kobber var utbyttet $67 \pm 1\%$ med MP-AES og $62 \pm 2\%$ med XRF. Uten å gå i detalj på flyveasken i Kessels oppgave gir dette en sterk indikasjon på at hypotesen om den kritiske rolle karbonat spiller for å øke utbyttet av kobber og sink fra asken er korrekt.

5.2.2 Fast-stoff-væskeforhold

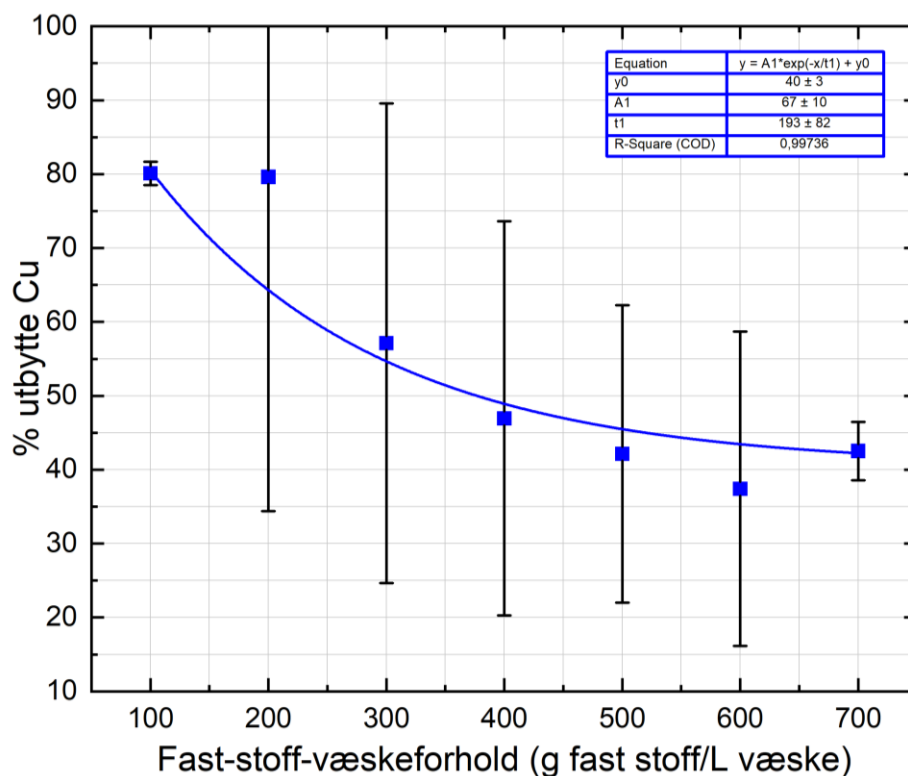
Fast-stoff-væskeforholdene som ble undersøkt var 100, 200, 300, 400, 500, 600, og 700 gram råstoff per liter væske. Dess mindre aske i forhold til lixiviant, dess mer oppslemmet vil asken bli, og dess mer lixiviant vil være tilgjengelig for reaksjon per partikkeloverflate. Hypotesen

var at innenfor et gitt fast-stoff-væskeforhold-intervall ville utbyttet av et ønsket grunnstoff øke, dess lavere fast-stoff-væskeforholdet var.

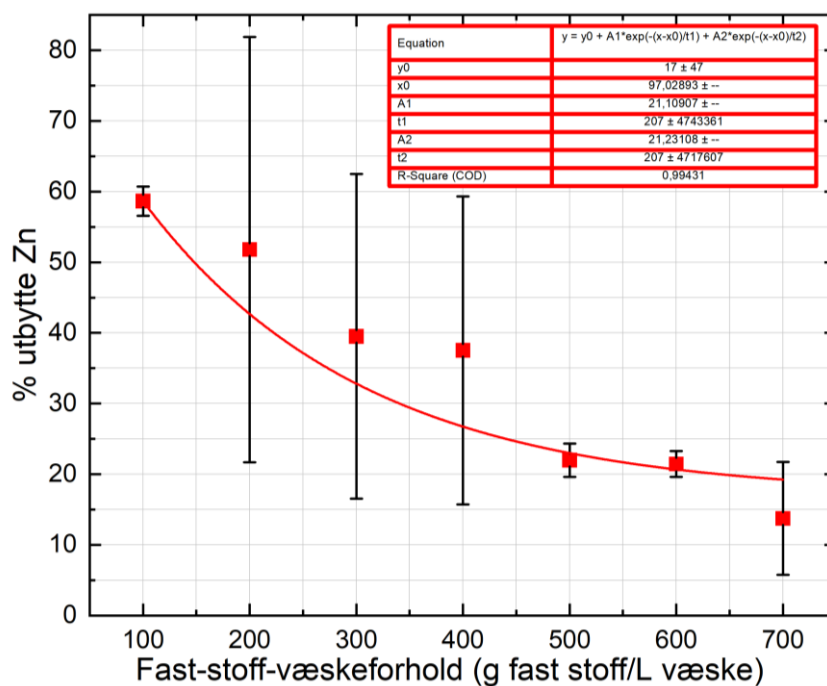
Basert på XRD- og MP-AES-resultater fra forsøkene som tok for seg forholdet mellom ammoniumkarbonatløsning og konsentrert ammoniakk som lixiviant ble det gjort to forsøksserier for å undersøke hvilket fast-stoff-væskeforhold som var best for å lake ut kobber, sink og svovelholdige forbindelser som sulfat. Én forsøksserie for å undersøke fast-stoff-væskeforholdet for lixivianten som ga mest lovende resultater med pXRD ($\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 4,1$), og én forsøksserie for å undersøke fast-stoff-væskeforholdet for lixivianten som ga best utslag med MP-AES og XRF ($\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 1,2$).

Lixiviant med $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 4,1$

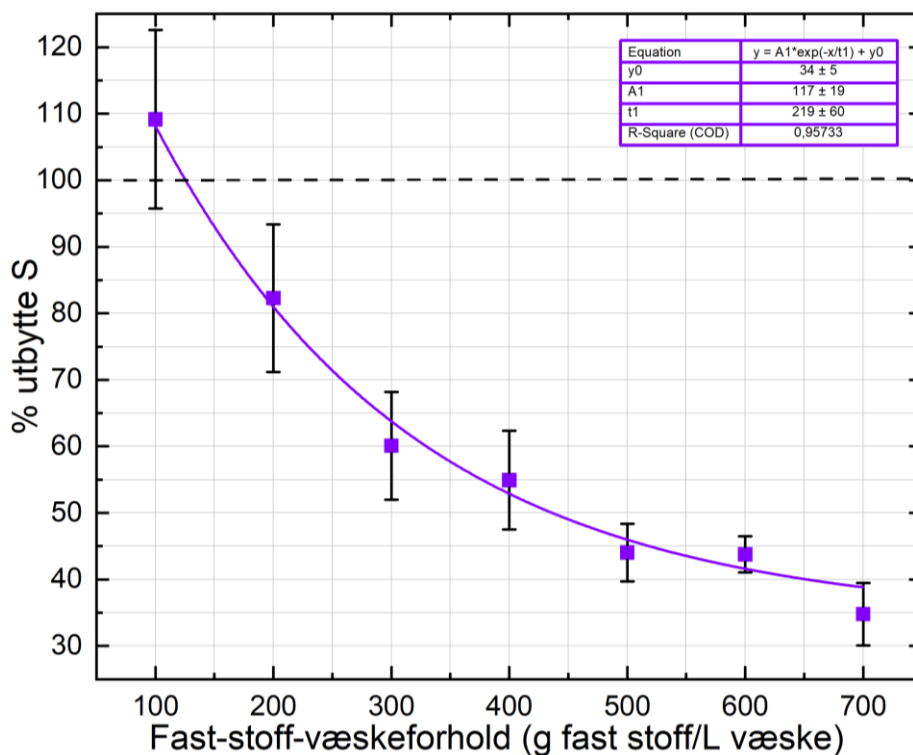
Filtratet fra de sju forsøkene ble analysert med MP-AES for kobber, sink og svovel og resultatene kan sees på henholdsvis Figur 29, Figur 30 og Figur 31.



Figur 29: %-utbytte av kobber som funksjon av fast-stoff-væskeforhold. Forsøket ble gjennomført ved 25 °C, i 60 minutter og med $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 4,1$.



Figur 30: %-utbytte av sink som funksjon av fast-stoff-væskeforhold. Forsøket ble gjennomført ved 25 °C, i 60 minutter og med $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 4,1$.



Figur 31: %-utbytte av svovel som funksjon av fast-stoff-væskeforhold. Forsøket ble gjennomført ved 25 °C, i 60 minutter og med $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 4,1$.

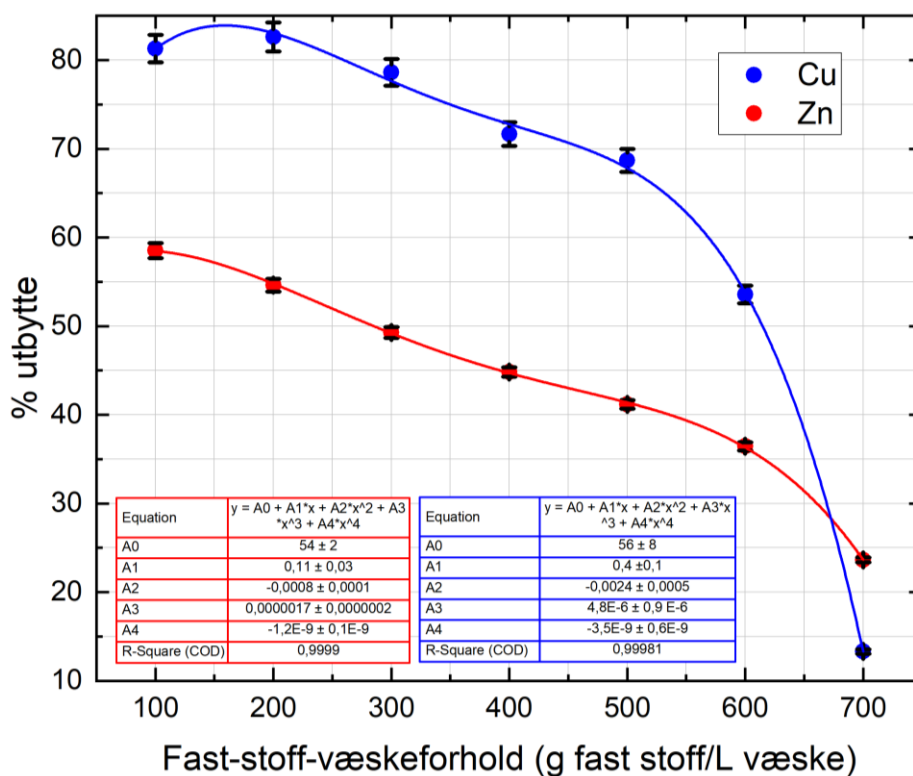
De store usikkerhetene i forsøksserien vist på Figur 29, Figur 30 og Figur 31 skyldes at det ikke ble gjort paralleller av alle forsøkene i serien. Den største usikkerheten mellom parallellsettene ble så brukt som parallellusikkerhet til målinger som manglet dette. Dette er nærmere forklart i avsnitt 4.3.2 og 4.12.3. Sannsynligvis er nok den anslåtte usikkerheten for stor når man tar i betraktning hvor godt resultatene følger de generelle trendene i plottene. Dette må verifiseres eksperimentelt, men på grunn av mangel på prøvemateriale lå dette utenfor tidsrammen for hva som var mulig i arbeidet som presenteres her.

Figurene viser at det høyeste utbyttet for henholdsvis kobber, sink og svovel ble oppnådd med fast-stoff-væskeforholdet 100 g fast stoff/L væske. Figurene viser også at for kobber var det laveste utbyttet målt ved 600 g fast stoff/L væske, mens det for sink og svovel ble målt ved 700 g fast stoff/L væske. For kobber er differansen mellom høyeste og laveste utbytte 43%. For sink er differansen 45% og for svovel er den 74%.

Alle de tre figurene viser antydning til en trend som stemmer overens med hypotesen om at dess lavere fast-stoff-væskeforhold, dess høyere utbytte, med unntak av punktet ved 700 gram fast stoff per 1 L væske for kobber på Figur 29. Fast-stoff-væskeforholdet ser ut til å ha størst innvirkning på utlakingen av svovel. At utlakingen av svovel er mest avhengig av fast-stoff-væskeforhold av de kobber, sink, og svovel er ikke så overraskende med tanke på at det er ca. 4 ganger mer svovel enn sink og 6 ganger mer enn kobber. Verdt å påpeke ved Figur 31 er %-utbyttet av svovel som er beregnet å være $109 \pm 13\%$. Siden maksimalt utbytte er 100% blir det mer fornuftig å anta at *det* var utbyttet ved 100 g fast stoff/L væske, og at differansen mellom høyeste og laveste utbytte da er 65%, som fortsatt er betraktelig høyere enn differansen hos kobber og sink.

Lixiviant med $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 1,2$

Det ble videre gjort sju forsøk med AAC-løsningen som ga best utslag for sink- og svovelutbytte på MP-AES, og for sink- og kobberutbyttet med XRF. Det var lixivianten med $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_2 = 1,2$. Filtratet fra de sju forsøkene ble analysert med MP-AES for kobber, sink og %-utbyttene som funksjon av fast-stoff-væskeforhold kan sees på Figur 32.



Figur 32: %-utbytte av kobber og sink som funksjon av fast-stoff-væskeforhold. Forsøket ble gjennomført ved 25 °C, i 60 minutter og med $NH_3/(NH_4)_2CO_3 = 1,2$.

Fra Figur 32 fremkommer det at det høyeste kobberutbyttet som ble oppnådd var med fast-stoff-væskeforholdet mellom 100 og 200 g fast stoff/L væske og at sinkutbyttet var høyest ved 100 g fast stoff/L væske. Figuren viser også at utbyttet var lavest for både kobber og sink når fast-stoff-væskeforholdet var 700 g fast stoff/L væske og røringens effektivitet i systemet var lavest.

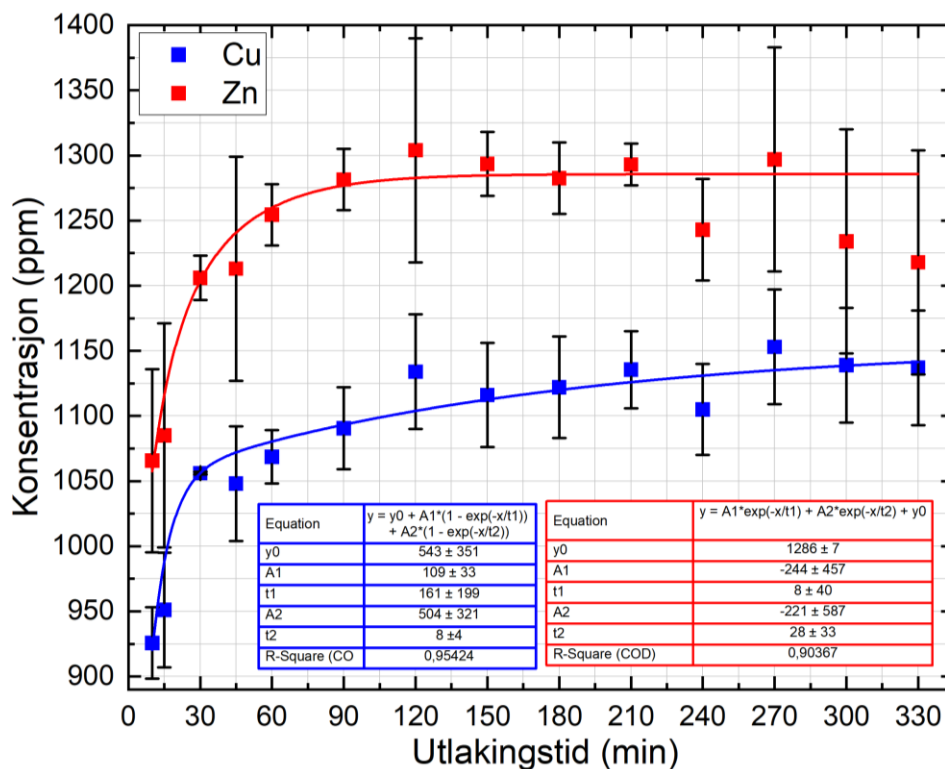
Ved sammenligning av Figur 29 og Figur 32 fremkommer det at forskjellene i kobberutbyttet ved det laveste fast-stoff-væskeforholdet, 100 g fast stoff/L væske, er påfallende små i de to seriene. Utbyttet for kobber var $\sim 80\%$ i begge seriene. Analogt ser man av Figur 30 og Figur 32 at også for sink er forskjellene små mellom utbyttet ved 100 g fast stoff/L væske, og er $\sim 60\%$ i begge figurene. Ved så lave fast-stoff-væskeforhold var det antakeligvis nok av både ammoniumkarbonat og ammoniakk i forhold til råstoff til å nå maksimal utlaking av både kobber og sink.

I begge forsøksseriene ble det observert at oppslemmingen var klumpete og massiv under utlaking med de høyeste fast-stoff-væskeforholdene, og at dette gikk på bekostning av røringens effektivitet. I de to forsøksseriene fremkommer det (store usikkerheter til tross) fra målingene

at dess lavere fast-stoff-væskeforhold, dess høyere utbytter av kobber, sink og svovel oppnås. Dette stemmer godt overens med funnene til Gabler *et al.*(1988) som ble nevnt tidligere.

5.2.3 Utlakingstid

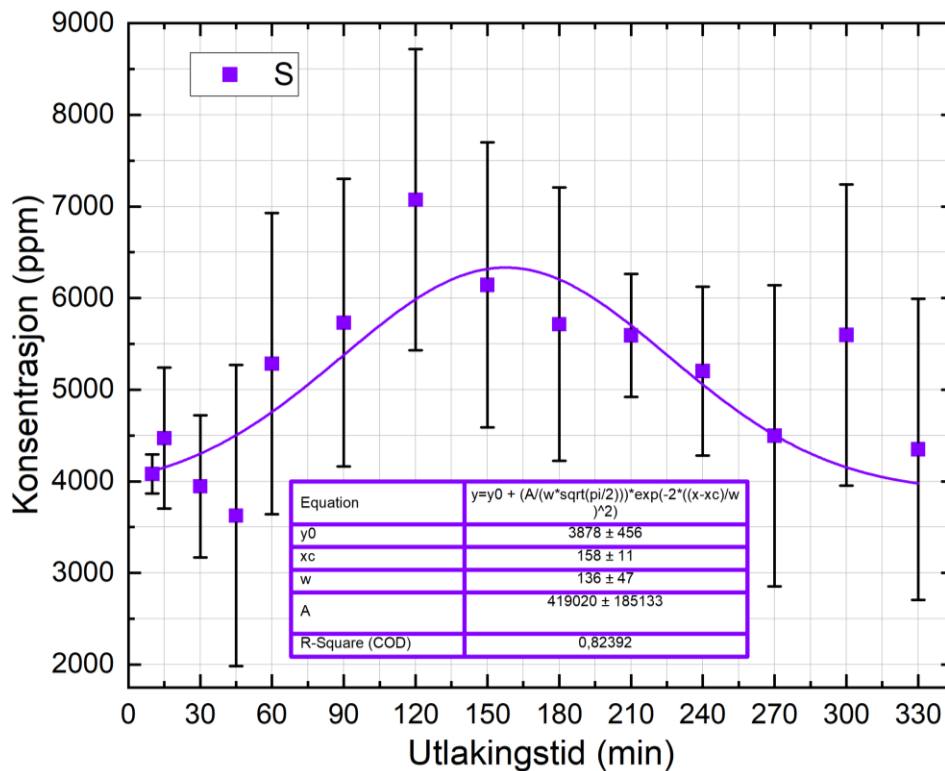
Konsentrasjonen av kobber og sink som funksjon av utlakingstid vises på Figur 33 og av svovel på Figur 34. Oppslemmingen ble også analysert for jern og bly for å undersøke graden av forurensning i AAC-moderlaken. Figur 35 viser konsentrasjonen av jern og bly i løsningen.



Figur 33: %-utbytte av kobber og sink i moderlaken som funksjon av utlakingstid. Forsøket ble gjennomført ved 25 °C, 200 g fast stoff/L væske og med $NH_3/(NH_4)_2CO_3 = 1,2$.

Figur 33 viser en økning i konsentrasjonen av kobber på over 100 ppm mellom 10 og 30 minutter. Etter dette ser utlakingsskinetikken ut til å stabilisere seg til å ha en svak økning i utlaking over den resterende tiden.

Et lignende hendelsesforløp kan observeres for sink på samme figur. Også her synes en signifikant økning i sinkkonsentrasjonen på nesten 150 ppm mellom 10 og 30 minutter. For sink ser man en slak økning på nesten 100 ppm de påfølgende 60 minuttene før konsentrasjonen av sink blir stabil. Kurvetilpasningen for sink tyder på at punktet ved 240 minutter er en utligger.



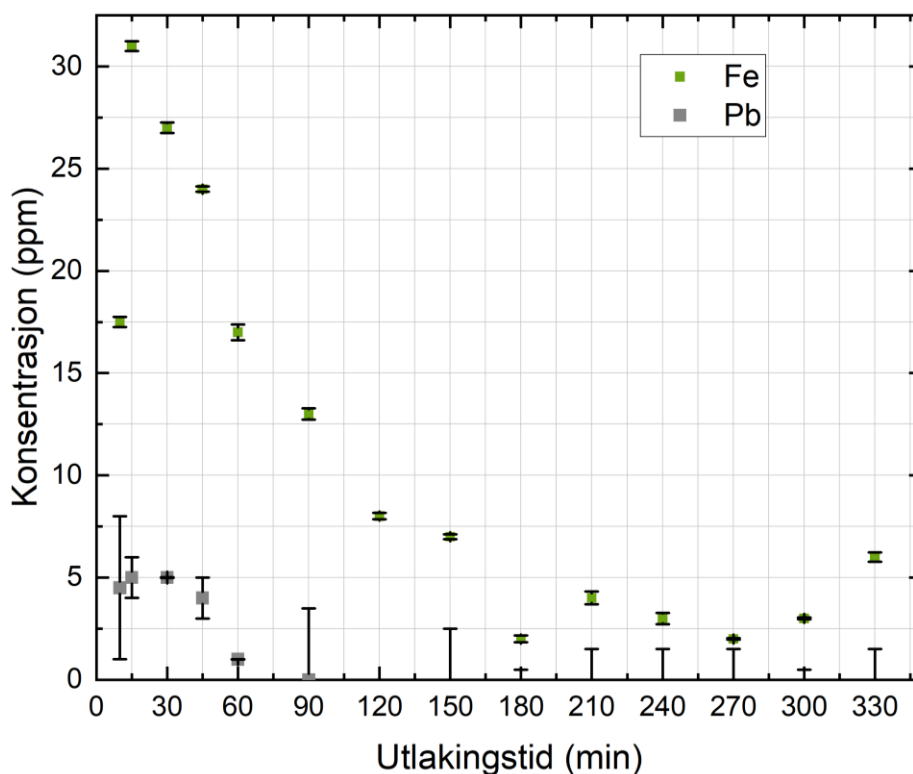
Figur 34: %-utbytte av svovel i moderlaken som funksjon av utlakingstid. Forsøket ble gjennomført ved 25 °C, 200 g fast stoff/L væske og med $NH_3/(NH_4)_2CO_3 = 1,2$.

Figur 34 viser at den laveste svovelkonsentrasjonen som ble målt var 3625 ppm etter 45 minutter og den høyeste konsentrasjonen var 7073 ppm etter 120 minutter. Svovelkonsentrasjonen i løsningen ser ut til å minke de første 45 minuttene, før den så øker med 97%, før konsentrasjonen avtar igjen. Kurvetilpasningen basert på målingene og deres usikkerheter tyder på at de laveste konsentrasjonene var ved start og slutt og at den høyeste konsentrasjonen når et maksimum ved 160 minutter.

Figur 33 viser at konsentrasjonen av kobber og sink øker med utlakingstiden i starten før den stabiliserer seg. Ut fra kurvetilpasningene ser konsentrasjonen til sink ut til å stabiliseres etter 90 minutter, mens for kobber ser ut til å være slakt økende etter 30 minutter. Dette ligner funnene i litteraturen om utlaking av sinkoksid med AAC-løsning som rapporterte om en senkning i ekstraksjonsrate etter 30 minutter (Wendt 1953, Harvey 2006). Selv om kobberkonsentrasjonen er større ved lenger utlakingstider kan det altså stemme at ~30 minutter kan være optimal utlakingstid, da konsentrasjonen ved 30 minutter ikke viker langt fra den høyeste målte konsentrasjonen og kortere utlakingstid betyr lavere kostnader for en industriell aktør. Differansen mellom høyeste og laveste konsentrasjon er større for kobber enn den er for

sink, men ikke mye. Dette indikerer at utlakingstiden har en ganske lik innvirkning på utlakingen av både kobber og sink. Dessuten er trendene som punktene til både kobber og sink antyder på Figur 33 påfallende like, noe som styrker en hypotese om at de påvirkes lignende av utlakingstiden i AAC-utlaking.

For svovel synes det på Figur 34 at usikkerhetene i målingene er såpass store at det er vanskelig å slå noe fast. Det bør likevel konstateres at konsentrasjonen av svovel i løsningen er høyere etter bare 10 minutter med utlaking enn med 30 og 45. Jevnt over ser det ut til å være en svingende trend i kinetikken av svovelutlaking som funksjon av utlakingstiden. Mengden svovel i løsning ser først ut til å øke de første 15 minuttene, før den reduseres inntil 45 minutter har passert. Videre ser den ut for å stige frem til det har gått 120 minutter, før den så ser ut til å reduseres med utlakingstiden igjen. Av Figur 34 ser en også at konsentrasjonen av svovel er mye høyere ved 120 minutter enn den er etter 10 minutter, og nesten dobbelt så høy som den er etter 45 minutter. Kurvetilpasningen gjort av målingene og usikkerhetene tyder på at svovelkonsentrasjonen øker jevnt frem til midtpunktet før den avtar igjen. Dette virker som et noe mer plausibelt scenario enn den svingende konsentrasjonen målingene i seg selv tyder på. En mulig forklaring på hendelsesforløpet kan være en langsom oppløsning av spesies som når fullt oppløsning ved 160 minutter, hvor kationet så felles ut som en tungtløselig sulfatforbindelse de påfølgende 160 minuttene. Siden sulfatforbindelsene som felles ut ved 160 minutter og utover like godt kan være gips, ser 160 minutter ut til å være optimal utlakingstid for gips/kalsitt-konvertering.



Figur 35: %-utbytte av jern og bly i moderlaken som funksjon av utlakingstid. Forsøket ble gjennomført ved 25 °C, 200 g fast stoff/L væske og med $NH_3/(NH_4)_2CO_3 = 1,2$.

Fra Figur 35 kan det observeres at mengden jern som løses øker de første 15 minuttene. Etter dette avtar jernkonsentrasjonen før den stabiliserer seg til under 10 ppm etter en utlakingstid på 120 minutter. Etter 270 minutter stiger konsentrasjonen likevel noe. Dette kan skyldes en langsom oppløsningsreaksjon av et eller flere jernholdige spesier.

Figuren viser et lignende hendelsesforløp for bly som også når sin høyeste konsentrasjon etter 15 minutter, deretter avtar den og blir så lav at den ikke er målbar.

Figur 35 viser at jern- og blykonsentrasjonen stiger de første 15 minuttene, men for så å synke ved lenger utlakingstid. At konsentrasjonen senkes tyder på at spesiene de felles ut igjen med utlakingstiden. For bly sitt vedkommende virker det nærliggende at det felles ut som $PbSO_4$ eller $PbCl_2$.

Det kan med det første fremstå som mest strategisk å velge en utlakingstid på 180 minutter eller mer for å unngå mest mulig jern- og blyforurensinger. Konsentrasjonen av de to metallionene veldig lave, og med bly sin lave forekomst i flyveasken som vist på Figur 17, blir utbyttet av bly forsvinnende lite sammenlignet med sink og kobber.

I et industri-perspektiv er det viktig med så kort utlakingstid som mulig for å begrense kostnader. Derfor kan det argumenteres for at de små mengdene bly- og jernforurensningene som lages ut etter 30 minutter vil koste bedriften mindre enn en lenger utlakingstid ville gjort. Dessuten er både jern og bly edlere metaller enn sink, og vil sementeres ut av løsningen sammen med kobber i sementeringssteget. Til sammenligning var konsentrasjonen av sink etter 15 minutter 35 ganger så høy som jernkonsentrasjonen, og 217 ganger så høy som blykonsentrasjonen.

En effektiv gips/kalsitt-konvertering er essensielt for å øke utbyttet av kalsiumnitrat tetrahydrat i den påfølgende salpetersyreutlakingen. Fra kurvetilpasningene fremstår følgelig 160 minutter som det beste alternativet, siden det var ved denne utlakingstiden konsentrasjonen av svovel i løsningen var høyest. Dessuten var den målte sinkkonsentrasjonen stabil ved denne utlakingstiden, og kobberkonsentrasjonen ved samme tid også var relativt høy. Ved passerte 160 minutter var også bly- og jernkonsentrasjonen tilnærmet lik 0 ppm i løsningen.

Det hadde vært nyttig med lignende forsøksserier som analyserte for kalsium og svovel parallelt. Om det skulle vise seg at all gipsen var ferdig løst ved for eksempel 120 minutter og ikke felte ut igjen ved lenger utlakingstider er dette kritisk informasjon for prosessen. Spesielt siden såpass høye kobber- og sinkutbytter kan nås ved så korte utlakingstider som 30 og 60 minutter.

5.3 Optimalisering av salpetersyreutlaking

Det ble gjort flere typer forsøksserier for å undersøke optimale utlakingsforhold med salpetersyre med hensyn på oppløsning av kalsitt og utlaking av kobber og sink.

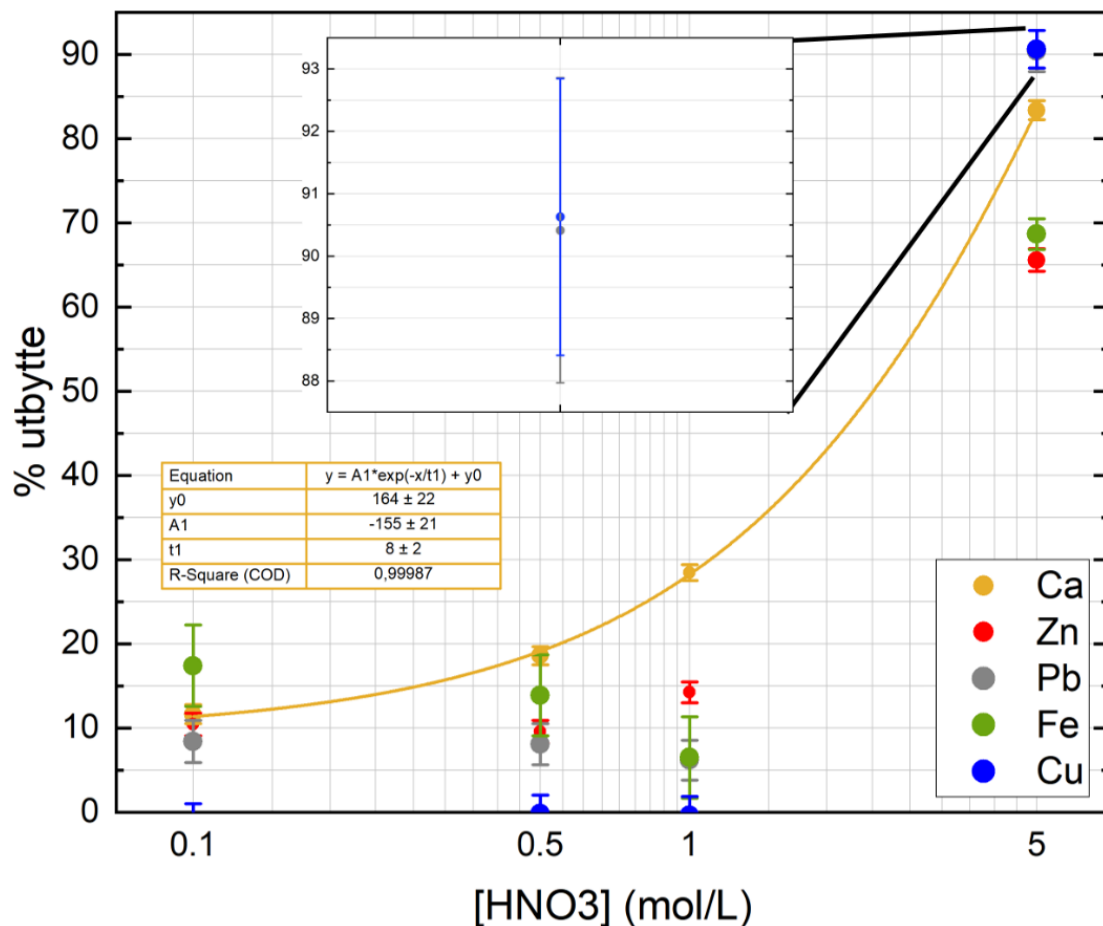
På grunn av kalsiumnitrat tetrahydrat sin høye løselighet i vann var det et poeng å gjennomføre forsøkene som hadde som hensikt å produsere kalsiumnitrat tetrahydrat med en lixiviant med høy konsentrasjon av nitrat. Disse forsøkene ble derfor gjennomført med 14,6 M salpetersyre. Siden salpetersyre er sterkt oksiderende vil en så høy konsentrasjon løse mange spesies som trolig ikke ville latt seg løse i 1 M HNO_3 som ble brukt i de andre forsøkene (med mindre annet er oppgitt).

Forsøksseriene som var mer fokusert mot hvilke andre forbindelser som ville løses under de ulike forholdene ble derfor gjennomført med mindre konsentrerte salpetersyreløsninger. Det ble gjort en forsøksserie med varierende konsentrasjon av salpetersyren, en forsøksserie med varierende utlakingstid og en forsøksserie med varierende utlakingstemperatur

For å evaluere hvor godt et eksperimentelt forhold var, ble det fokusert på hvor mye som ble løst av de ønskelige metallene kalsium, kobber og sink, samt utbyttet av uønskede forurensninger som jern, bly, kadmium og i ett forsøk - aluminium.

5.3.1 Syrestyrke

Figur 36 viser utbyttene av kalsium, jern, sink, bly og kobber som funksjon av konsentrasjonen av salpetersyre i lixivianten.



Figur 36: % utbytte av kalsium, kobber, jern, sink og bly som funksjon av konsentrasjonen til salpetersyre i lixivianten. Forsøket ble gjennomført med utlakingstid på 60 minutter, i 25 °C og med 250 g fast stoff/L væske.

Plottet på Figur 36 viser at utbyttene for kalsium, jern, sink, bly og kobber er høyest når $[\text{HNO}_3]$ er 5 mol/L, enn for 0,1 M, 0,5 M eller 1 M. For kalsium ser en også en jevn økning i utbyttet ved økt konsentrasjon av salpetersyre, beskrevet med funksjonen i gul boks på figuren. For sink er forskjellene i utbyttet små for 0,1 og 0,5 M, men man ser en betydelig økning i utbyttet ved 1 M. Utbyttene av bly og kobber viser ingen trend ved 0,1 – 1 M, men utbyttet av jern er faktisk synkende i dette intervallet.

Hypotesen var at dess mer konsentrert salpetersyre som ble brukt, dess flere spesies i flyveasken ville løses opp. En essensiell del av den sammensatte prosessen oppgaven tar for seg er at så mye kalsium som mulig løses opp for å maksimere utbyttet av kalsiumnitrat tetrahydrat. Skal det kunne selges som kunstgjødsel er forurensninger selvsagt ikke ønskelig. Ved fokus på utlaking av verdifulle metaller som kobber og sink fra asken med salpetersyre er det derfor kritisk at spesier som lages ut ikke felles ut sammen med kalsiumnitrat tetrahydrat. Den ideelle salpetersyrekonsentrasjonen er derfor et skjæringspunkt mellom mest mulig løst kalsium, og minst mulig andre løste spesies.

Hypotesen om at en mer konsentrert salpetersyre, vil løse flere spesies ser på Figur 36 ut til å stemme for kalsium, men utbyttet for de andre grunnstoffene i plottet ser ikke ut til å følge en slik trend. Utbyttet av sink ser ut til å være upåvirket av økningen fra 0,1 til 0,5 M, men får en betydelig økning ved 1 M. Kobber og bly viser neglisjerbare forskjeller i utbyttene mellom 0,1 – 1 M og ser ut til å være upåvirket. Utbyttet av jern synker 0,1 – 1 M, som kan tyde på at økningen i salpetersyrekonsentrasjonen løser noen spesies som jern felles ut med. Det kunne være fristende å for eksempel foreslå karbonat fra løst kalsitt som sammen med jern(II) danner jern(II)karbonat, men ved denne pH vil karbonat fordampe som karbondioksidgass. Jern(II)sulfat vil også være løselig i pH-intervallet, og er derfor heller ikke en sannsynlig forklaring. Forsøksserien har imidlertid for store gap mellom salpetersyrekonsentrasjonene til å kunne fastslå trenden til jern helt sikkert. Ideelt sett hadde forsøksserien også hatt punkter ved 2 og 4 M, og dessuten paralleller mellom forsøksserien for å få en mer nøyaktig usikkerhet. Uavhengig av mulige trender, var det interessant å observere hvor mye større utbyttet ble for alle de fem metallene ved $[\text{HNO}_3]$ var 5 M.

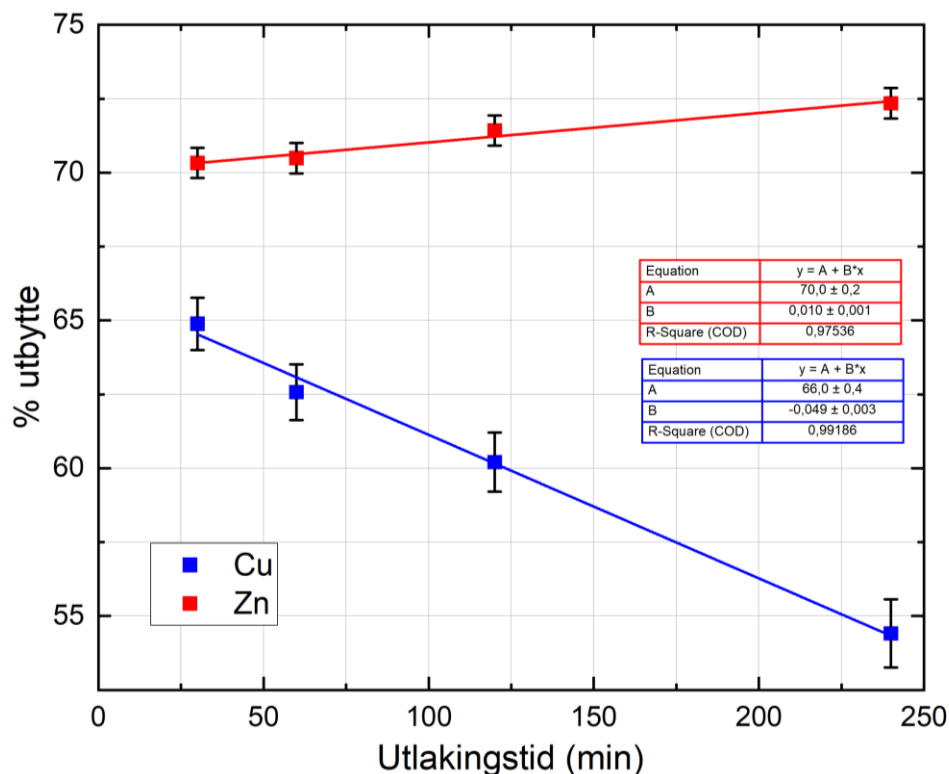
5.3.2 Utlakingstid

Oppholdstidens innflytelse på kobber, sink, jern, bly, kalsium, kadmium og aluminium under utlaking med salpetersyre ble undersøkt. Hypotesen var at jo lenger utlakingstid, desto flere spesies i asken ville løses.

Optimal utlakingstid for salpetersyreutlaking ble undersøkt i to forskjellige forsøksserier. I den første serien ble flyveaske som ikke allerede hadde blitt utlaket med AAC-løsning brukt. Serien bestod av fire utlakingsforsøk, med utlakingstid som variabel. De tørkede residuene fra forsøkene ble så analysert med XRF. Den andre serien bestod av kun ett utlakingsforsøk, med prøvetaking av oppslemmingen underveis som ble filtrert og analysert med MP-AES. I dette forsøket ble flyveaske som *hadde* blitt utlaket med AAC-løsning brukt som råstoff.

XRF

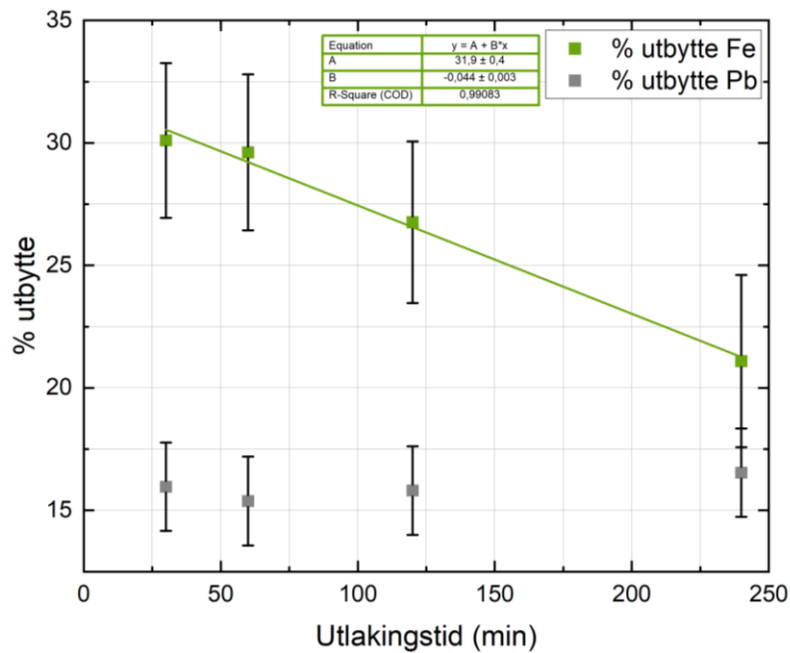
Figur 37, Figur 38 og Figur 39 viser utbyttet fra salpetersyreutlakingen for henholdsvis kobber og sink, jern og bly og kadmium og kalsium.



Figur 37: %-utbytte av kobber og sink i salpetersyreutlaking som funksjon av utlakingstid. Forsøket ble gjennomført med $[HNO_3] = 1 \text{ mol/L}$, 80 g fast stoff/L væske ved 25 °C.

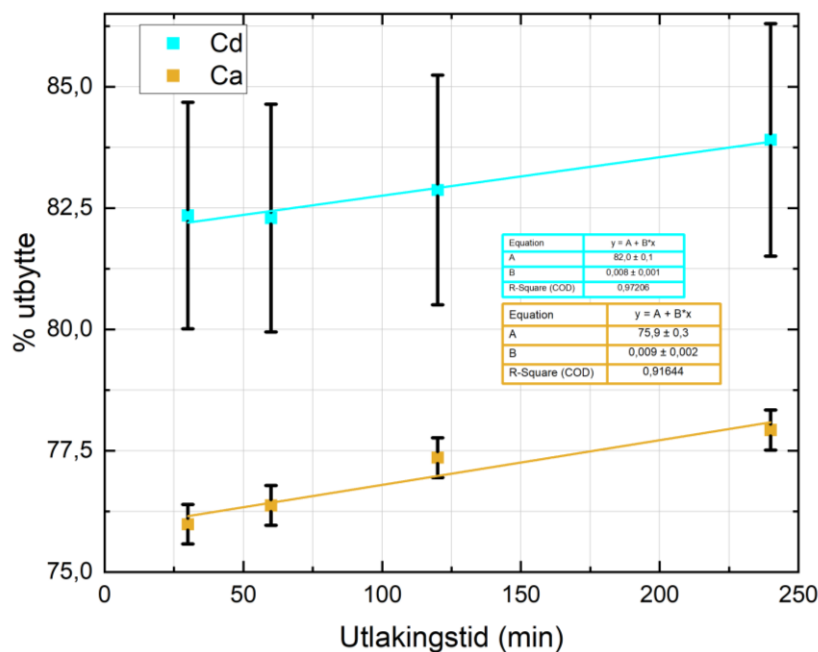
Figur 37 viser at utbyttet av kobber synker med økt utlakingstid og at utbyttet av sink øker. Differansen mellom høyeste og laveste utbytte for kobber er ca. 10%. Differansen mellom

høyeste og laveste utbytte for sink er ca. 2%. Utlakingstiden ser således ut til å ha en større innvirkning på utlakingen av kobber enn sink.



Figur 38: %-utbytte av jern og bly i salpetersyretlaking som funksjon av utlakingstid. Forsøket ble gjennomført med $[HNO_3] = 1 \text{ mol/L}$, 80 g fast stoff/L væske ved 25 °C.

Figur 38 viser at utbyttet nesten ikke endrer seg for bly med utlakingstiden, mens den for jern ser ut til å synke. For bly er differansen mellom høyeste og laveste utbytte 1,2% og for jern er den 9%.



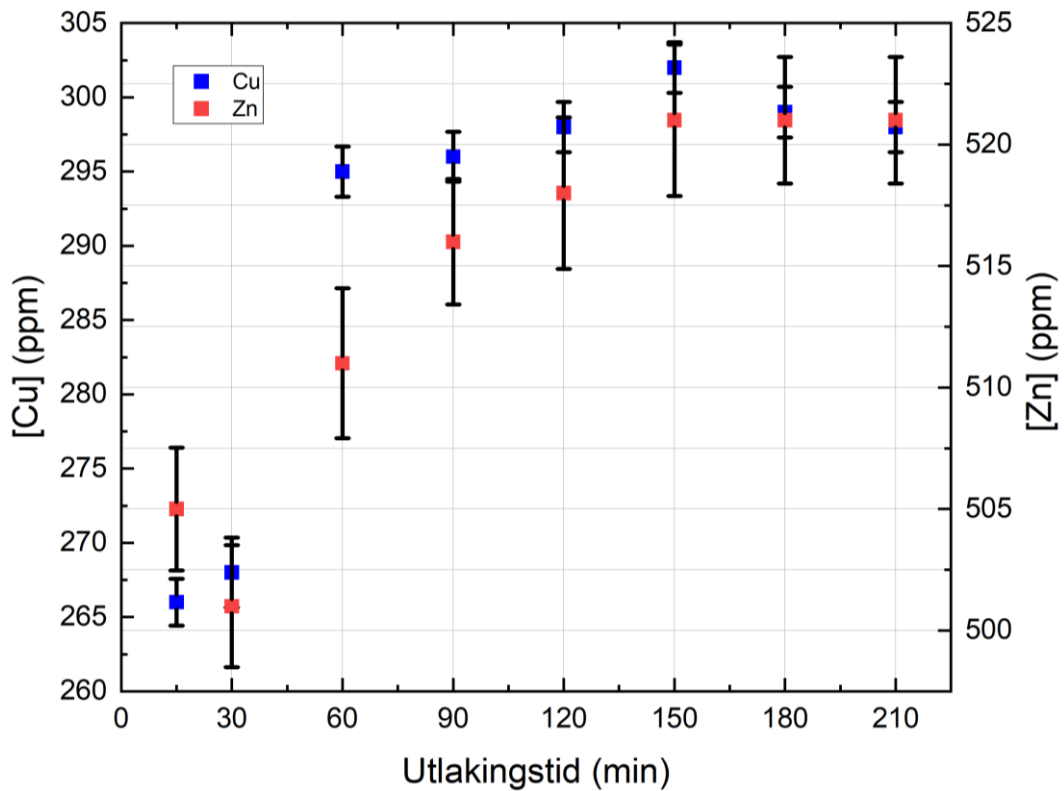
Figur 39: %-utbytte for kadmium og kalsium i salpetersyretlaking som funksjon av utlakingstid.. Forsøket ble gjennomført med $[HNO_3] = 1 \text{ mol/L}$, 80 g fast stoff/L væske ved 25 °C.

Fra Figur 39 fremkommer det at utbyttet for verken kadmium eller kalsium varierer noe særlig, med kun 1-2% i forskjell mellom laveste og høyeste utbytte. De små forskjellene antyder dog en lineær økning i utbyttet med utlakingstiden for begge metallene.

Figur 37 tyder på at utbyttet til kobber synker med utlakingstiden, mens det for sink øker. Figuren tyder også på at kobberutbyttet avhenger av utlakingstiden i større grad enn sinkutbyttet. Noe liknende kan observeres på Figur 38 hvor jernutbyttet ser ut til å synke med utlakingstiden, mens den for bly ser ut for å øke. Også her er variasjonene i jernutbyttet betraktelig større enn de er for bly. Likheten mellom det synkende jern- og kobberutbyttet er i det hele tatt påfallende like. Verdt å poengtere er den store mengden kalsium i flyveasken før utlaking (vist på Figur 17), som betyr at 1% endring i utbyttet til kalsium på Figur 39 tilsvarer ca. 37 ganger massen til 1% jern og 27 ganger massen til 1% kobber. I lys av dette kan det spekuleres i om oppløsningen av kalsiumspesies med økt utlakingstid induserer en utfelling av kobber og jern med samme anion.

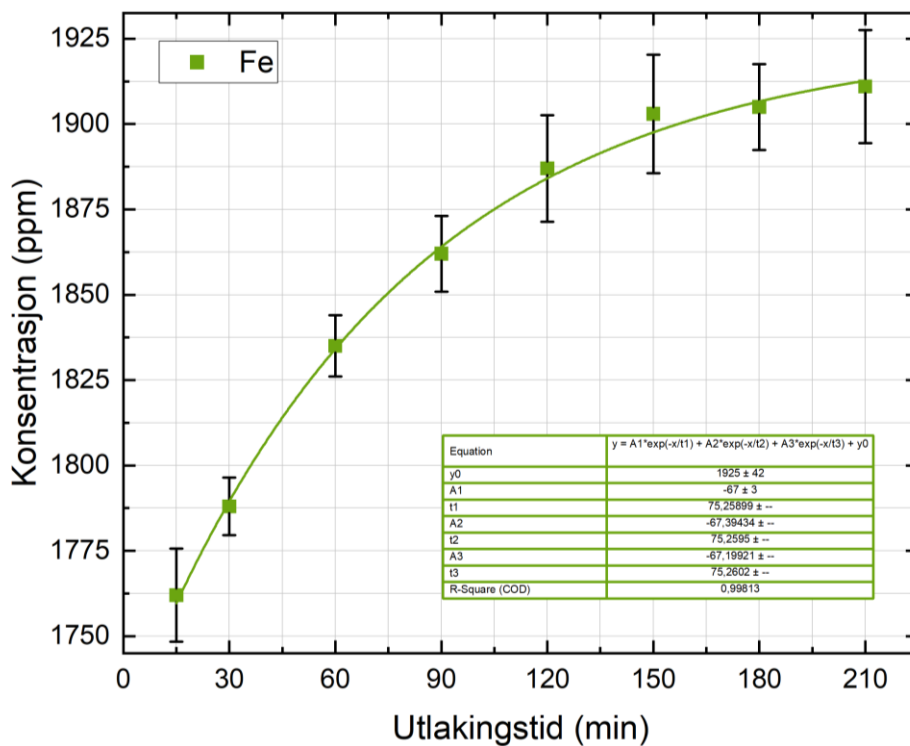
MP-AES

Det ble gjort et forsøk med utlakingstid som variabel, hvor det ble brukt 65% salpetersyre med fast-stoff-væskeforhold på 250 g fast stoff/L væske. Formålet var å se hvorvidt funnene gjort i forsøksserien med saltutvasket aske og 1 M salpetersyre var overførbare til AAC-utlakket saltutvasket aske og konsentrert salpetersyre. Figur 40 viser konsentrasjonen av kobber og sink i oppslemmingen som funksjon av utlakingstiden. Figur 41, Figur 42 og Figur 43 viser det samme for henholdsvis jern, bly og aluminium.

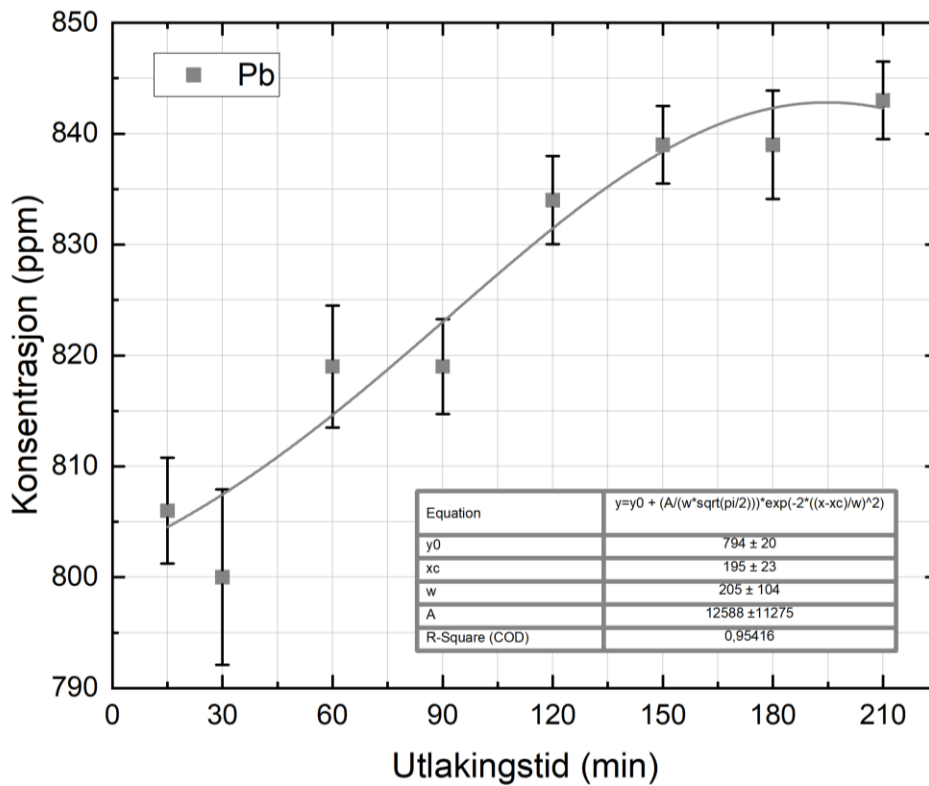


Figur 40: Konsentrasjon av løste kobber- og sinkioner i oppslemmingen under utlakingen, som funksjon av utlakingstid. Forsøket ble gjennomført med $[HNO_3] = 14,6 \text{ mol/L}$, 250 g fast stoff/L væske ved 25°C .

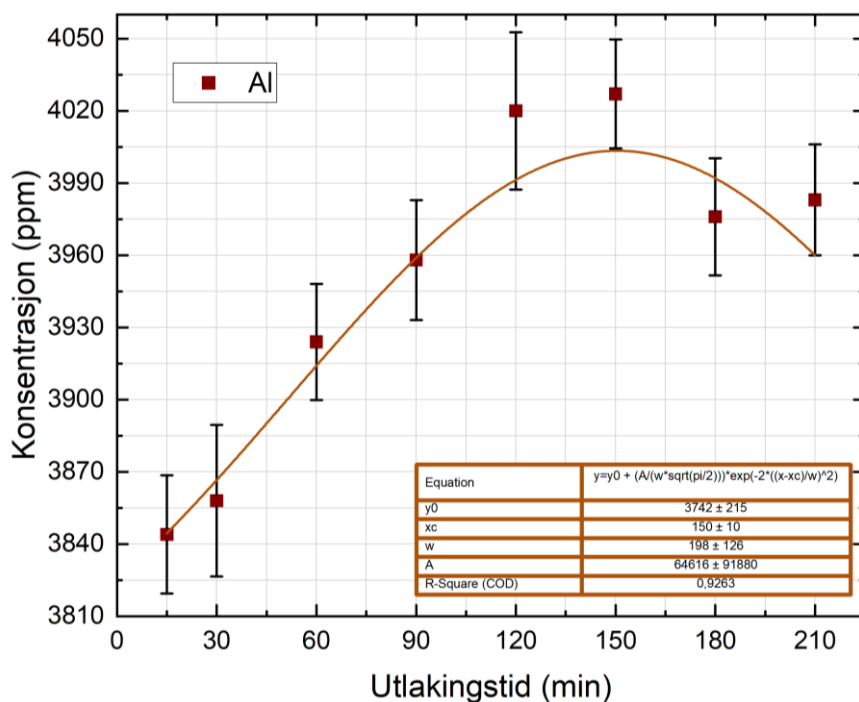
Av Figur 40 kan en se at forskjellen i sinkkonsentrasjon ved de forskjellige utlakingstidene er liten. Fra den laveste konsentrasjonen ved 30 minutter til den høyeste konsentrasjonen i intervallet 150-210 minutter er differansen bare 20 ppm som utgjør en 4% økning. Figuren viser at kobberkonsentrasjonen stiger i noe høyere grad med 36 ppm fra laveste måling ved 15 minutter til høyeste måling ved 150 minutter som utgjør en 14% økning.



Figur 41: Konsentrasjon av løste jernioner i oppslemmingen under utlakingen som funksjon av utlakingstid. Forsøket ble gjennomført med $[HNO_3] = 14,6 \text{ mol/L}$, 250 g fast stoff/L væske ved 25°C .



Figur 42: Konsentrasjon av løste blyioner i oppslemmingen under utlakingen som funksjon av utlakingstid. Forsøket ble gjennomført med $[HNO_3] = 14,6 \text{ mol/L}$, 250 g fast stoff/L væske ved 25°C .



Figur 43: Konsentrasjon av løste aluminiumer i oppslemmingen under utlakingen som funksjon av utlakingstid. Forsøket ble gjennomført med $[HNO_3] = 14,6 \text{ mol/L}$, 250 g fast stoff/L væske ved 25°C .

Figur 41 viser at konsentrasjonen til jern øker med utlakingstiden. Den laveste målte konsentrasjonen er ved første måling på 15 minutter og den høyeste målingen er ved siste måling på 210 minutter, differansen mellom de to punktene utgjør en 8% økning i konsentrasjonen. Bly viser lignende trend på Figur 42, men med en økning på 5%. Konsentrasjonen av aluminium i oppslemmingen vises på Figur 43 og ser ut til å øke de første 150 minuttene, før den så begynner å avta. Aluminium kan danne oksidpolymere i både klorid- og nitratmiljø. Dannelsen og utfellingen av slike polymere eller kalsium-aluminium-silikater kan være mulige forklaringer på nedgangen i konsentrasjon etter 150 minutter.

Hypotesen om at dess lenger utlakingstid, dess mer av spesiene i flyveasken ville løses ser til en viss grad ut til å stemme for kobber de 60 første minuttene før utlakingsraten stabiliserer seg, men i veldig liten grad. For sink fremkommer ingen åpenbar trend for variasjon i utbytte som funksjon av utlakingstid.

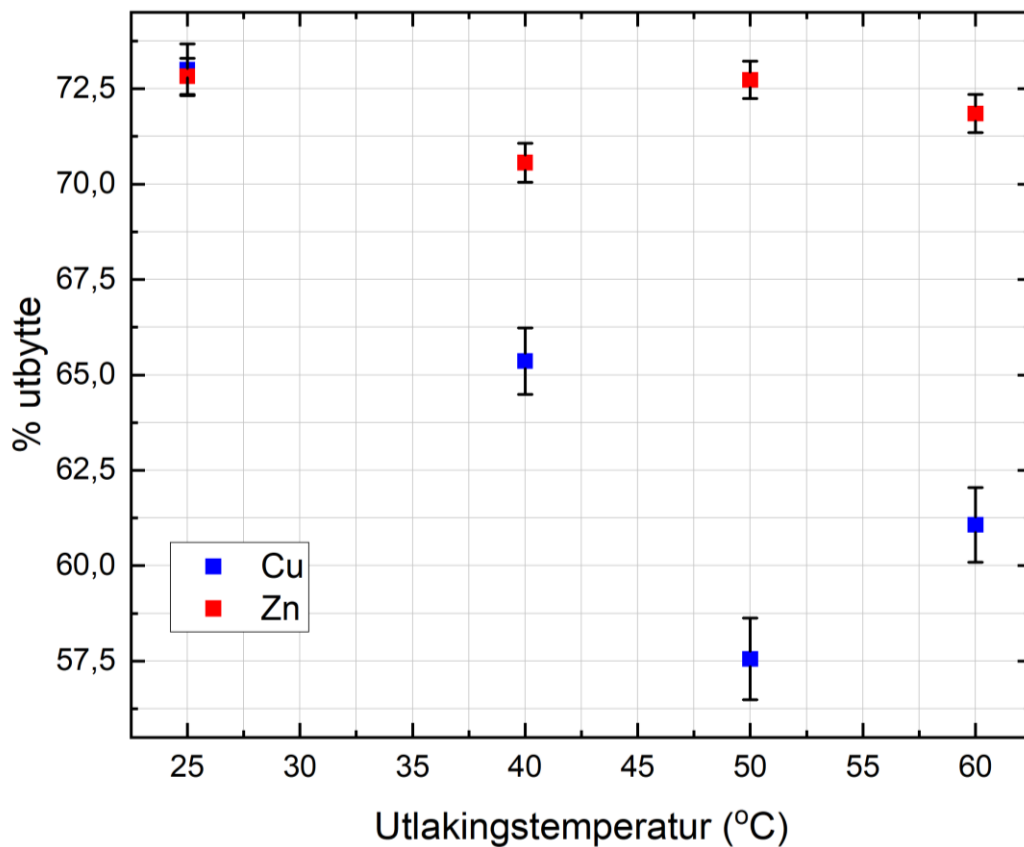
Både jern og bly viser en økning i konsentrasjon som funksjon av økt utlakingstid, men økningen er liten. For begge metallene er forskjellen i de målte konsentrasjonene såpass lav sammenlignet med usikkerhetene i målingene at det ikke kan hevdes å ha blitt observert noen signifikant forskjell i utlaking som funksjon av utlakingstid for metallene i denne forsøksserien.

Konsentrasjonen til aluminium ser også ut til å øke med utlakingstiden de første 150 minuttene, før konsentrasjonen begynner å avta.

Gjennomgående i både MP-AES- og XRF-målingene er at jern- og sinkutbyttet øker med utlakingstiden.

5.3.3 Utlakingstemperatur

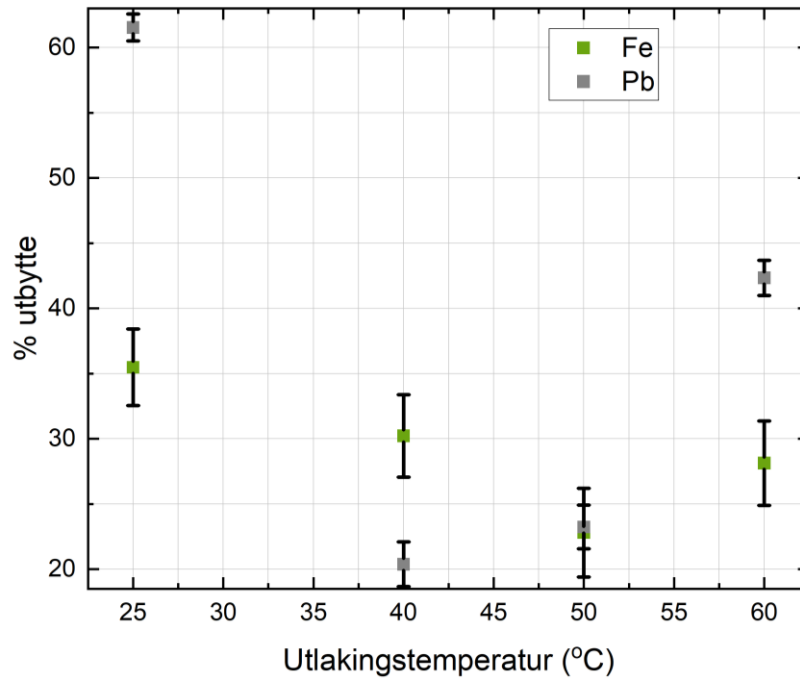
Det ble gjort fire utlakingsforsøk med varierende utlakingstemperatur; 25, 40, 50 og 60 °C. Utbytte av kobber og sink vises som funksjon av utlakingstemperatur på Figur 44, utbytte av jern og bly vises på Figur 45 og kadmium og kalsium vises på Figur 46.



Figur 44: %-utbytte av kobber og sink etter salpetersyreutlaking som funksjon av utlakingstemperatur. Forsøket ble gjennomført med $[HNO_3] = 1 \text{ mol/L}$, 67 g fast stoff/L væske i 60 minutter.

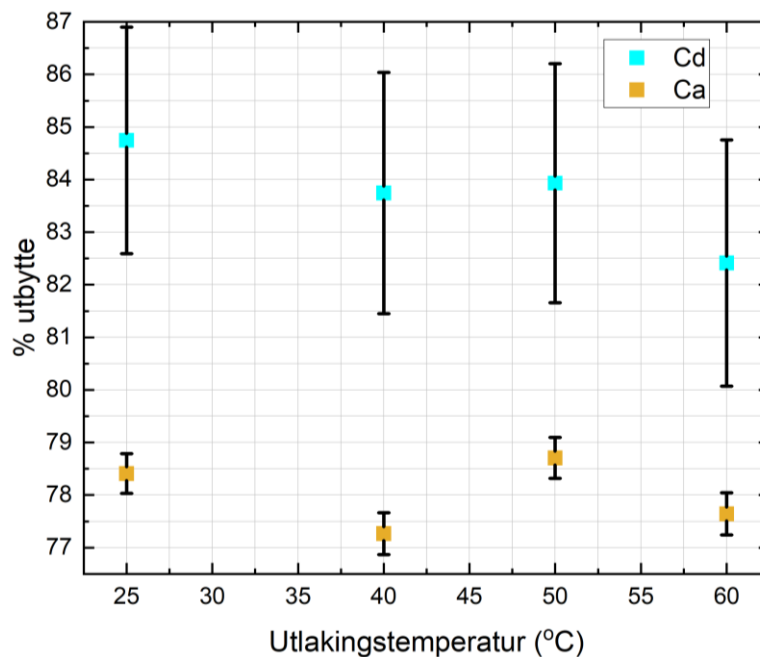
På Figur 44 ser en at det laveste sinkutbyttet var 70% som var ved utlakingstemperatur på 40 °C og at det høyeste var 73% ved 25 °C. På samme figur ser en også at det høyeste kobberutbyttet også var 73% ved 25 °C, og det laveste var 58% ved 50 °C. Utbyttet stiger altså med 3,5% mellom 50 °C og 60 °C. Forskjellene er relativt små så det kan være tilfeldig, men

det kan også skyldes at utlaking ved 50 °C induserer en oppløsning av forbindelser som ikke foregår ved 40 eller 60 °C i samme grad, hvorpå kobber danner en tungtløselig forbindelse med anionet.



Figur 45: %-utbytte av jern og bly etter salpetersyreutlaking som funksjon av utlakingstemperatur. Forsøket ble gjennomført med $[HNO_3] = 1 \text{ mol/L}$, 67 g fast stoff/L væske i 60 minutter.

Figur 45 viser at det høyeste utbyttet av jern var på 35% ved 25 °C og det laveste var 23% ved 50 °C. Det laveste for bly var 62% ved 25 °C og det laveste var 20% ved 40 °C.



Figur 46: %-utbytte av kadmium og kalsium sink etter salpetersyreutlaking som funksjon av utlakingstemperatur. Forsøket ble gjennomført med $[HNO_3] = 1 \text{ mol/L}$, 67 g fast stoff/L væske i 60 minutter.

På Figur 46 kan en se at det er liten variasjon mellom kalsiumutbyttene. Det høyeste kalsiumutbyttet var ved 50 °C på 79% og det laveste var på 77% ved 40 °C. Figuren viser også at heller ikke for kadmium var variasjonen mellom utbyttene særlig stor. Punktene viser likevel en antydning til en trend hvor utbyttet synker med utlakingstemperaturen, hvor utbyttet er høyest ved 25 °C, 85% og lavest ved makstemperaturen 60 °C på 83%.

På Figur 44 ser sinkutbyttet i salpetersyreutlakingen ut til å være upåvirket av temperaturøkningen. Den største observerbare forskjellen er på rundt 5%, mellom punktet på 25 °C og 40 °C. I samme figur tyder det på at kobberutbyttet er *mer* temperaturavhengig, med så mye som 20% forskjell i utbyttet mellom temperatur som ga høyest utbytte, 25 °C, og temperaturen som ga lavest, 50 °C.

Figur 45 tyder på at jernutbyttet kan senkes ved å øke utlakingstemperaturen med mer enn 10% fra 25 °C til 50 °C. Trenden til utbyttet av jern som funksjon av utlakingstemperatur viser en påfallende likhet med trenden til kobberutbyttet på Figur 44. Utlakingen av bly med salpetersyre synes imidlertid å være en enda mer temperaturavhengig prosess med over 40% i forskjell mellom det laveste og høyeste utbytte. Av Figur 46 ser det ikke ut for at utlakingstemperaturene utprøvd i forsøksserien har hatt noen signifikant innvirkning på utlaking av verken kadmium eller kalsium, men at utbyttet av kadmium ser ut til å vise en synkende trend som funksjon av utlakingstemperaturen.

Forsøksserien tyder på at utlakingutbyttet av jern og bly (som det jo er ønskelig å beholde i asken) kan reduseres ved å utføre utlakingen ved temperaturer høyere enn romtemperatur, men dette ser ut til å gå på bekostning av kobberutbyttet som følger samme trend.

Forsøksserien har også påvist at utlakingen av kadmium, kalsium og sink er mindre temperaturavhengig enn den er for kobber, jern, og bly. Alle de mest temperaturavhengige metallene hadde høyest utbytte ved den laveste temperaturen, 25 °C, som ble utprøvd. Hypotesen om at høyere utlakingstemperatur ville føre til økt løselighet av spesiene er derfor svekket. Det hadde vært svært interessant med flere målinger i området 40 – 80 °C for å undersøke intervallet nærmere. Målingene er dessuten upålitelige da det ikke ble gjort noen paralleller til forsøkene, hvilket betyr at resultatene ikke nødvendigvis er reproducerbare.

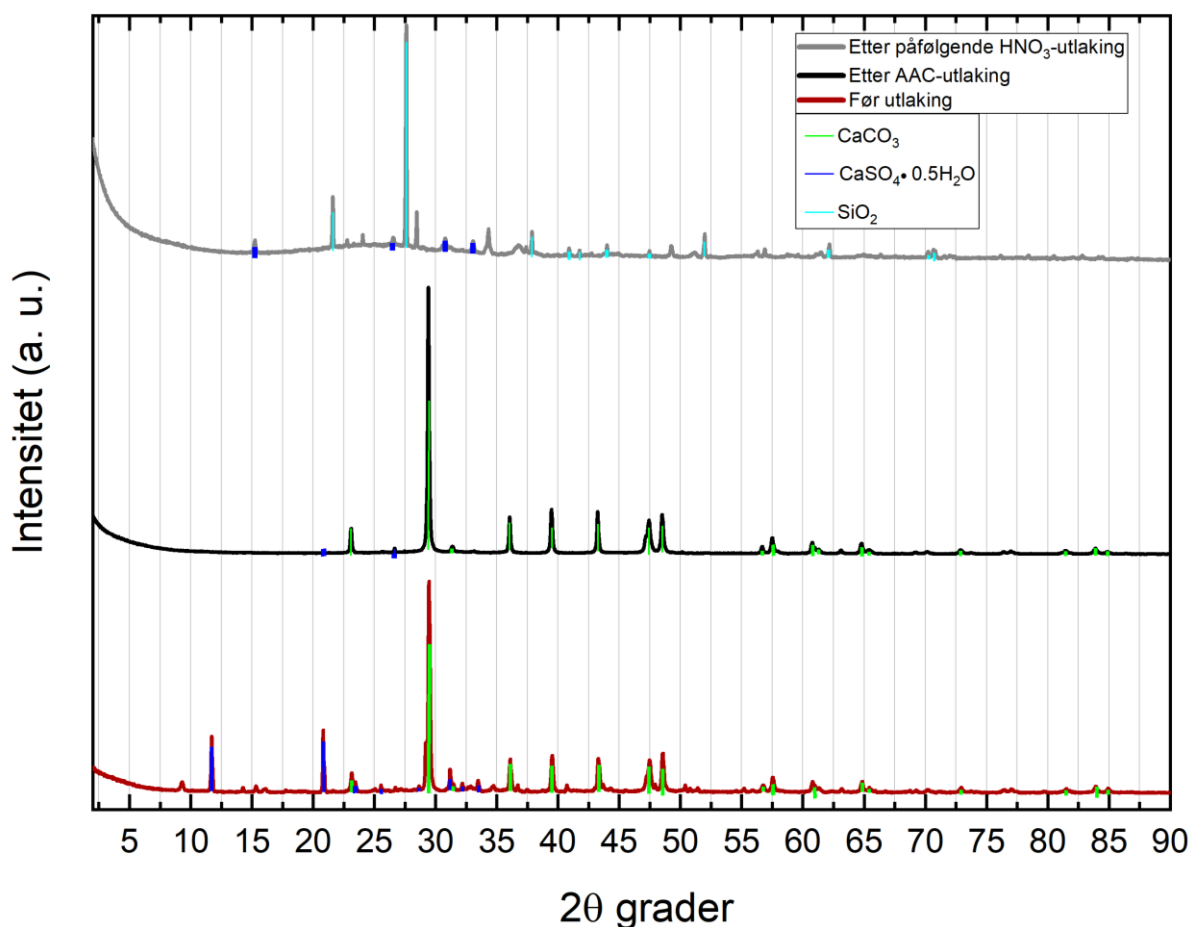
5.4 Flyveasken før, etter AAC-utlaking og etter HNO₃-utlaking

Hovedargumentet for å gjøre AAC-utlaking før HNO₃-utlakingen var å indukere en gips/kalsitt-konvertering som formodentligvis ville føre til et økt utbytte i kalsiumnitrat tetrahydrat etter HNO₃-utlakingen. En indikator på om dette har fungert er hvor mye av flyveasken som løses ved utlaking med konsentrert salpetersyre. Tabell 18 viser den gjennomsnittlige %-andelen flyveaske som har blitt løst under salpetersyreutlakingen.

Tabell 18: Oversikt over gjennomsnittlig andel flyveaske som har blitt løst under utlaking med konsentrert salpetersyre.

% flyveaske løst etter	
Enkeltstående HNO ₃ -utlaking	AAC-utlaking og påfølgende HNO ₃ -utlaking
68 ± 3	83 ± 7

Figur 47 viser røntgendiffraktogram av den saltutvaskede flyveasken slik den ble mottatt fra NOAH, flyveasken etter AAC-utlaking og etter påfølgende salpetersyreutlaking.



Figur 47: Røntgendiffraktogram av flyveaske før utlaking, etter AAC-utlaking og etter påfølgende salpetersyreutlaking.

Av de tre diffraktogrammene fremkommer det at nesten alle basanitt-toppene i asken før AAC-utlaking er borte i asken etter AAC-utlaking. Det fremkommer også at det ikke er noen synlige kalsitt-topper i asken etter HNO₃-utlakingen.

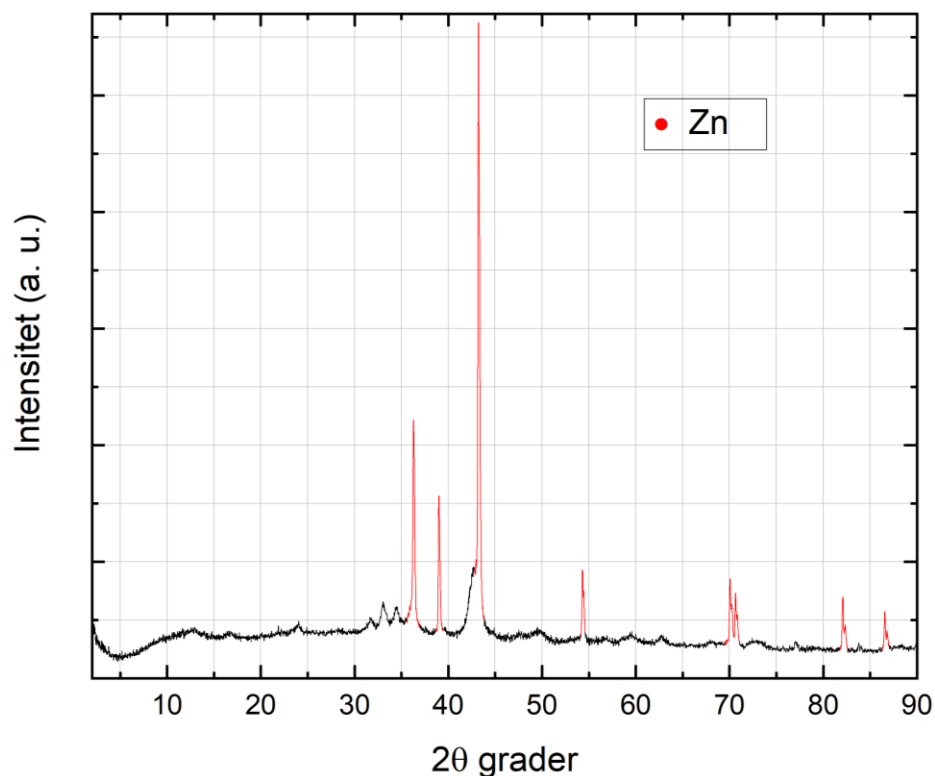
Hypotesen, og poenget med det første utlakingssteget i den sammensatte prosessen var at AAC-utlakingssteget skulle medføre en konvertering av kalsiumsulfatspesies til kalsitt. Videre var poenget med det påfølgende salpetersyreutlakingssteget at all kalsitten i flyveasken skulle løses, og at kalsiumet i løsningen siden skulle felles ut i kalsiumnitrat tetrahydrat i moderlaken.

Det er vanskelig å fastslå sikkert ut ifra diffraktogrammene at det er en gips/kalsitt-konvertering som har skjedd, men at den relative mengden av kalsiumsulfatspesies er redusert i flyveasken etter AAC-utlaking er sikkert. Videre er det interessant å observere hvordan alle kalsitt-toppene i det svarte diffraktogrammet ikke finnes i det grå diffraktogrammet. Dette tyder på at all kalsitten i flyveasken ble løst opp. De høyeste toppene i det grå diffraktogrammet skyldes trolig krystallinsk SiO₂. Denne fasen har utvilsomt også vært tilstede i de to andre prøvene, men den relative konsentrasjonen har nok vært for lav til at det har gitt utslag. Dette gjelder også basanittoppene i det grå diffraktogrammet som tyder på at ikke absolutt alt gipsen ble konvertert i AAC-steget.

5.5 Produkter fra prosessene

5.5.1 Sementering – utvinning av kobber

For å undersøke hvor vidt sementeringssteget fra Schnabelprosessen ville fungere på AAC-moderlaken i praksis ble det gjort et innledende forsøk. Den sterkt blå løsningen ble satt til røring i romtemperatur og tilsatt sinkstøv. Etter endt forsøk var løsningen fargeløs. Diffraktogram av residu i løsningen ved endt forsøk vises på Figur 48.



Figur 48: Røntgendiffraktogram av residu etter sementering av AAC-moderlaken.

Fra diffraktogrammet Figur 48 ser man at de helt klart dominerende krystallinske fasene i residuet skyldes metallisk sink. Det ble ikke identifisert noen kobber-, kadmium-, eller jernrelaterte faser. Dette skyldes sannsynligvis at det ble tilsatt for mye sinkstøv i forhold til metallioner som kunne bli sementert ut. Følgelig ble løsningen mettet og den gjenværende mengden sinkstøv var betydelig større enn mengden metaller som ble sementert ut. På grunn av de sementerte metallene i filterkaken sin relativt lave konsentrasjon ga de ikke utslag på røntgendiffraktogrammet.

Filtratet ble analysert med MP-AES for sink og kobber. Den målte konsentrasjonen av kobber og sink i løsningen før og etter sementering kan sees i tabell 19.

Tabell 19: Konsentrasjon av kobber og sink i AAC-moderlake før og etter sementeringssteg.

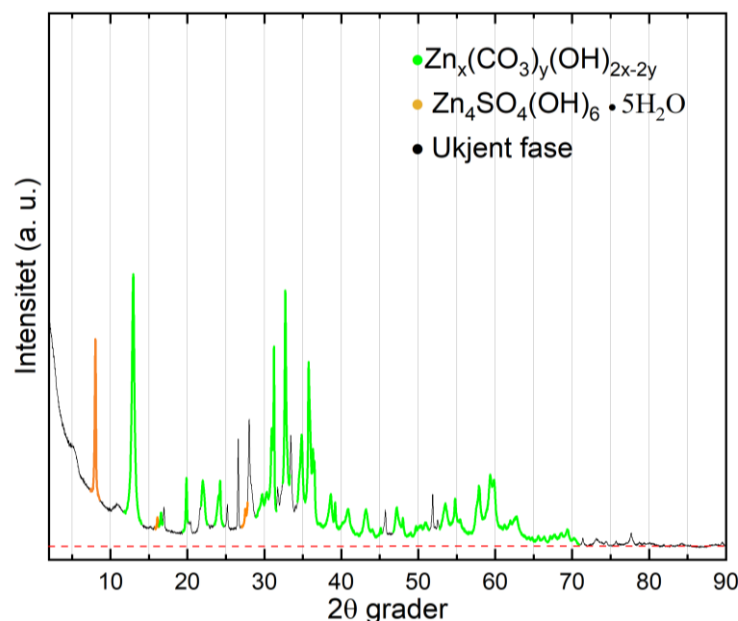
Konsentrasjon i løsning før sementering (ppm)		Konsentrasjon i løsning etter sementering (ppm)	
[Cu]	[Zn]	[Cu]	[Zn]
585 ± 10	664 ± 10	-1,3 ± 3	4988 ± 60

Fra verdiene i tabell 19 er det tydelig at kobberkonsentrasjonen i løsningen sank drastisk etter tilsetning av sinkstøv til løsningen. Konsentrasjonen av sink økte med nesten 10 ganger etter tilsetningen.

Løsninger som inneholder løst kobber har ofte en karakteristisk blåfarge, så løsningens fargetap kan ha vært en indikasjon på at kobberionene begynte å forsvinne fra løsningen. Dette stemmer godt overens med målingene i tabell 19, som viser at konsentrasjonen av kobber sank drastisk etter sinkstøvet ble tilsatt løsningen. Den høye konsentrasjonen av sink i moderlaken etter sinkstøvtilsetningen tyder på at mye av sinkstøvet ble oksidert og løst opp. Sammen styrker disse observasjonene hypotesen om at et sementeringssteg kan fungere i praksis.

5.5.2 Utdampning av NH_3 fra AAC-moderlake – utvinning av sinkoksid

Sink forventes som nevnt å foreligge som $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n\text{CO}_3$ ved utlaking fra asken. For å undersøke muligheten for utfelling av $\text{Zn}(\text{OH})_2$ fra raffinert etter sementeringssteget ble væsken satt til avdampning på en varmeplate, og hvit utfelling oppstod. Figur 49 viser pXRD-diffraktogram tatt opp av det tørkede residuet.



Figur 49: Røntgendiffraktogram av residu av AAC-moderlake etter ammoniakkavdampning.

Røntgendiffraktogrammet på Figur 49 viser et residu som har forskjellige varianter av forbindelser bestående av sink, karbonat og hydroksid (symbolisert på figuren med $\text{Zn}_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_{2x-2y}\cdot\text{H}_2\text{O}$) og sinkulfathydroksid som komponenter med høyest forekomst.

Dette tyder på at AAC-moderlaken som ble utdampet hadde en høy konsentrasjon av Zn^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} og OH^- i løsningen. Høy konsentrasjon av sink-, karbonat og hydroksidioner i løsningen var påtenkt, og det faktum at kalsium i form av for eksempel kalsitt ikke viser på diffraktogrammet tyder på lav grad av kalsiumforurensning.

At det utfelte stoffet inneholder karbonater og ikke er ren sinkhydroksid styrker det Harvey (2006) skrev om at en langsom oppvarming av raffinert fra sementeringen ville fordampe ammoniakk, men føre til dannelse av sinkkarbonater. Derfor virker det sannsynlig at om løsningen varmes opp hurtigere, med for eksempel å sende vandamp igjennom slik Harvey foreslo, vil man felle ut sinkhydroksid uten karbonater.

5.5.3 Kalsiumnitrat

Etter samtlige utlakinger med konsentrert salpetersyre hadde moderlaken en klar og grønn farge. Figur 50 viser et fotografi av moderlaken og utfelt kalsiumnitrat tetrahydrat.



Figur 50: Fotografi av moderlaken og utfelt kalsiumnitrat tetrahydrat etter salpetersyreutlaking.

Ved samtlige gjennomførte forsøk hadde det isolerte faste stoffet antydninger til en mintgrønnfarge som på Figur 50. Dette tyder på at produktet ikke var rent kalsiumnitrat tetrahydrat, da *det* er et hvitt pulver. I løpet av tørkeprosessen gjennomgikk stoffet en fargeendring og hadde en svak krembrun farge. En mulig forklaring er at grønnfargen kan skyldes jern(II)-ioner som danner grønne salter med klorid- og/eller sulfationer som har blitt felt ut under nedkjølingen av moderlaken. Siden kalsiumnitrat er løselig i vann under oppvarming oppstår det en svært konsentrert kalsiumnitrat-løsning under oppvarmingen mellom 42,7 °C og 151 °C når kalsiumnitrat tetrahydrat først smelter og krystallvannet gradvis fordampes. Nitrationer er som kjent veldig oksiderende, og følgelig vil kalsiumnitrat-løsningen som oppstår være et svært

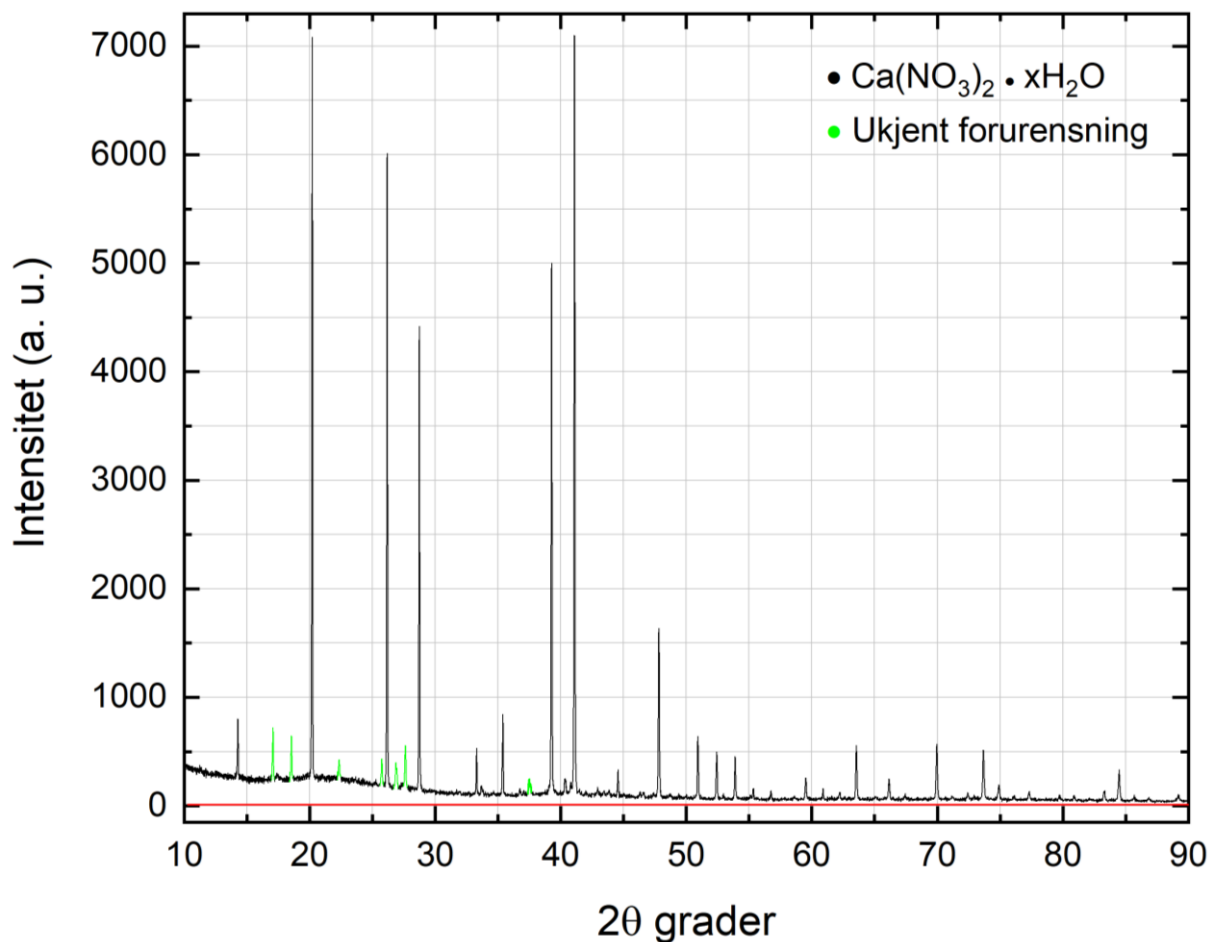
oksiderende miljø. Hvis grønnfargen i det utfelte stoffet skulle skyldes jern(II)sulfat eller – klorid kan det tenkes at fargeendringen skyldes en oksidasjon av jern(II) til jern(III) i løsningen under tørkeprosessen.

Tabell 20 viser %-utbyttet $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ som ble oppnådd ved kun utlaking med konsentrert salpetersyre og utbytte som ble oppnådd når salpetersyreutlakingen ble kombinert med den foregående AAC-utlakingen som induiserte gips/kalsitt-konverteringen.

Tabell 20: Oversikt over %-utbytte av $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ved salpetersyreutlaking og ved AAC-utlaking og salpetersyreutlaking kombinert.

% -utbytte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ fra utgangsmengde flyveaske	
enkeltstående HNO_3 -utlaking	AAC-utlaking og påfølgende HNO_3 -utlaking
34 ± 4	42 ± 8

Røntgendiffraktogram gjort med kapillær XRD av det reneste produktet oppnådd vises på Figur 51.



Figur 51: Røntgendiffraktogram av kalsiumnitratprodukt etter salpetersyreutlaking.

Røntgendiffraktogrammet på Figur 51 viser et materiale med overlappende diffraksjonsmønstre som $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ og $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dette kan skyldes en ufullstendig tørking av produktet, men det kan også skyldes opptak av vann under prøvepreparering – som en følge av kalsiumnitrat sine hygroscopiske egenskaper. Av figuren er diffraksjonsmønstrene som ikke stemmer med variasjonene av kalsiumnitrat fremhevet med limegrønn. Disse toppene skyldes sannsynligvis urenheter og ble ikke identifisert.

Utbyttene av kalsiumnitrat i Tabell 20 tyder på at $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -utbyttet økes ved å ha den foregående AAC-utlakingen før utlaking med konsentrert salpetersyre. Dette styrker hypotesen om at den tiltenkte gips/kalsitt-konverteringen har fungert til en viss grad.

Røntgendiffraktogrammet på Figur 51 viste et produkt som helt tydelig inneholder store mengder av kalsiumnitratforbindelser. På diffraktogrammet er også sju topper fra faser som ikke tilhører kalsiumnitratforbindelser. Disse ble ikke identifisert. For å kunne gå videre med den sammensatte prosessen denne oppgaven omhandler er det kritisk å identifisere forurensningene i produktet, og mengdene av dem. Dessverre ble det ikke gjennomført annen analyse av kalsiumnitratproduktet enn pXRD.

(siden er med hensikt blank)

6 KONKLUSJON

AAC-utlaking

Ammoniakk-ammoniumkarbonatforsøkene antydte at tilstedeværelsen av karbonat kan være en viktig bidragsyter ved ønske om å oppnå høyere utbytte av kobber og sink i ammoniakkutlaking. Det AAC-forholdet som jevnt over ga høyest utbytter for kobber, sink, og svovel var 1,2. Forurensninger av kadmium må påregnes ved AAC-utlaking, da rundt 75% av alt kadmium i flyveasken ble laket ut sammen med kobber og sink ved dette forholdet.

Gjennomgående for forsøksserien var et betydelig avvik mellom %-utbyttet beregnet med XRF og MP-AES, selv om plottene tidvis viste samme trend. En mulig delforklaring er at XRF ikke er kjent for å være et veldig nøyaktig instrument, og brukes i stor grad til rutineanalyser for å oppdage avvik i prøvers sammensetning mer enn det brukes til å bestemme nøyaktige konsentrasjoner.

Forsøkene som ble gjort for å prøve ut forskjellige fast-stoff-væskeforhold for AAC-utlaking viste at jo lavere fast-stoff-væskeforhold, desto mer vil løses opp av kobber, sink, og svovel. Forsøksserien påviste også at ved lavt nok fast-stoff-væskeforhold var det ikke kritisk hvilket ammoniakk-ammoniumkarbonatforhold fra den forrige forsøksserien som ble brukt i lixiviantløsningen for å oppnå maksimalt utbytte av kobber og sink. Dette er veldig gunstig, da det gjør prosessen mer anvendelig på andre typer flyveaske med sammensetning som skiller seg fra flyveasken som ble brukt i denne oppgaven. Prosessen blir dermed mer robust.

Forsøksserien som tok for seg utlakingstid ved AAC-utlaking indikerer at 30 minutter er optimal utlakingstid for utlaking av kobber og sink. Svært store usikkerheter til tross så utlakingstiden ut til å spille en signifikant rolle for svovelutbyttet også, hvor det ble observert en dobling i utbyttet mellom laveste og høyeste konsentrasjon i løsning. Det høyeste svovelutbyttet ble målt ved 120 minutter. Mengden bly- og jernforurensninger som også lages ut etter 30 minutter er små, men disse kan begrenses ved å utvide utlakingstiden til 180 minutter.

Det ble også vist at kobber kan sementeres i AAC-moderlaken ved å tilsette løsningen sinkstøv. Videre ble det også påvist at den raffinerte AAC-moderlaken fra sementeringen kan benyttes til å gjenvinne sink fra løsningen i form av sinkkarbonathydroksid ved å varme løsningen opp.

HNO₃-utlaking

Det høyeste sinkutbyttet med AAC-utlaking som ble målt var $70,8 \pm 0,7\%$ med XRF. Det er mulig at de gjenværende 30,2% med sink foreligger i asken som forbindelser som ikke løses i AAC-løsningen. Dette kan for eksempel være jernholdige og aluminiumholdige sinkforbindelser og sinksilikater. Hvis dette er tilfellet kan det bli problematisk å lake ut den resterende sinken fra asken med salpetersyre uten å løse (i minste fall) en tilsvarende mengde jernforurensninger slik det ble foreslått. Dette viste seg å ikke være et like stort problem for sink som det var for kobber, som i mange tilfeller ble laket ut ved de samme forholdene som jern.

Forsøkene med salpetersyre viste at både jern, bly og aluminium også løses opp ved utlaking med konsentrert salpetersyre. Det er også rimelig å anta at mange andre flere forbindelser også løses opp når syren er såpass konsentrert. En metode å løse færre forbindelser i flyveasken, men fremdeles oppnå en høy konsentrasjon av nitrater i moderlaken kan være å gjennomføre utlakingen med en betydelig lavere konsentrasjon av salpetersyre, for så å tilsette nitrater til moderlaken i form av for eksempel ammoniumnitrat (NH₄NO₃). Når det gjelder utlakingstemperatur i salpetersyreutlakingen er det umiddelbare inntrykket at denne bør holdes til rundt 50 °C for å redusere mengden bly og jern som lages ut, men dette går også på bekostning av kobberutbyttet. Når det gjelder utlakingstiden fremstår det som gunstig å ikke ha denne for kort. Ved økt utlakingstid synker konsentrasjonen av jern, men dessverre også konsentrasjonen av kobber. Konsentrasjonen for kalsium, sink og kadmium viste seg å øke med utlakingstiden. For aluminium ser den ut for å også øke med utlakingstiden, men avta etter 150 minutter. En selektiv utlaking av kalsium, kobber og sink fra asken med salpetersyre viste seg altså å være svært utfordrende og ble ikke oppnådd. Imidlertid, hvis kalsiumnitrat kan produseres rent nok til at det kan selges spørres det om utvinning av kobber og sink fra asken lenger er nødvendig for å gjøre prosessen økonomisk drivverdig.

Et utbytte av vannfritt kalsiumnitrat rundt 42 % ble oppnådd ved flere anledninger. Nedkjølingen salpetersyremoderlaken gjennomgikk var å bli satt i isbad, og det kan spekuleres i om ikke utbyttet hadde blitt høyere om det hadde blitt anvendt et kaldere kjøleelement som flytende ammoniakk, slik det gjøres i Oddaprosessen.

Den samlede prosessen

Med verdenssamfunnets enorme konsum er det trolig bare et spørsmål om tid før materialgjenvinning av avfall må implementeres i større grad enn det foregår i dag. Konsentrasjonen av kobber (og spesielt) sink i flyveasken er relativt høy, og de to metallene er derfor interessante metaller for gjenvinning. Selektiviteten en oppnår ved å lake ut sink og kobber sammen, med AAC-løsning gjør lixivianten tiltalende å velge. Det store behovet og etterspørselen for de to metallene i utbyggingen av fornybare energikilder kan bidra til å gjøre behandlingen av flyveasken økonomisk drivverdig. Dessuten er kunstgjødsel særdeles viktig i jordbruk for å kunne dyrke tilstrekkelig med mat i verdenssamfunnet. Ved å basere en tilleggsproduksjon av kunstgjødsel på en prosess som bruker flyveaske som råstoff vil en aldri gå tom for råstoff så lenge det genereres avfall i slike mengder verden gjør i dag. Det virker usannsynlig at dette kommer til å endre seg i særlig grad i overskuelig fremtid.

Totalintrykket er at den sammensatte prosessen har potensial for utlaking av sink og kobber med få forurensninger med AAC-utlaking og for produksjon av kunstgjødsel. Prosessen vil være attraktiv fordi den reduserer mengden flyveaske som må deponeres, reduserer askens toksisitet ved å fjerne sink og kadmium, og den innebærer resirkulering av lixiviantene. Imidlertid er prosessen bare utprøvd på ett parti saltutvasket flyveaske fra ett enkelt forbrenningsanlegg. Som påpekt tidligere hadde asken som ble brukt svært høy konsentrasjon av kobber og kalsium og en moderat konsentrasjon av sink sammenlignet med de 895 prøvene i boksplottet på Figur 19. Umiddelbart virker det derfor usannsynlig at det vil kunne utvinnes kobber og kalsiumnitrat i like store mengder som det ble gjort i denne oppgaven med andre typer flyveaske. Dog, så var ingen av de 895 prøvene i boksplottet saltutvasket og som påpekt tidligere innebærer saltutvasking av asken en oppkonsentrering av tungtløselige metaller. Inntil en lignende oppredning (som den på Figur 6) blir gjort av saltutvasket flyveaske er det vanskelig å anslå hvor robust den samlede prosessen i oppgaven er. En evaluering av hvor robust prosessen er på den gjennomsnittlige saltutvaskede flyveasken forutsetter informasjon om komposisjonen til den gjennomsnittlige saltutvaskede flyveasken.

Fremtidig arbeid

AAC-utlakingen er i første omgang den delprosessen med størst potensial. Mye tyder på at den er mer selektiv enn salpetersyreutlakingen. I tillegg *konsumerer* eller *gjenvinner* prosessen ammoniakk samt klimagassen CO₂, og den reduserer toksisiteten i flyveasken ved å ekstrahere

betydelige mengder sink. Parametere ved AAC-utlakingen som bør undersøkes er pH, røring og utlakingstemperatur. Videre hadde det vært svært interessant med et industriøkonomisk perspektiv på prosessen for å undersøke den økonomiske gjennomførbarheten.

For salpetersyreutlakingen bør det gjøres forsøk med lavere salpetersyrekonsentrasjoner, men høye nok til å løse nødvendig mengde kalsitt i flyveasken, og lav nok til å ikke løse opp jern, bly, aluminium og andre forbindelser som er mer ønskelige å deponere. I denne sammenheng bør det også gjøres forsøk med tilsats av forskjellige mengder ammoniumnitrat for å undersøke hvor mye som er nødvendig for å nå det maksimale utbyttet av kalsiumnitrat tetrahydrat fra flyveasken. Det bør også gjøres grundigere- og andre typer analyser av kalsiumnitratproduktet for å undersøke hvor rent det er i forhold til norske myndigheters grenseverdier for gjødsel. Hvis denne prosessen viser seg å være av interesse som en del av et samarbeid mellom NOAH og Yara virker det rimelig å anta at Yara er behjelpelig med informasjon på disse punktene. Forutsatt at NOAH hadde sørget for deponering av den salpetersyreutlakede flyveasken, ville den AAC-utlakede flyveasken vært et billig råstoff for Yara å produsere kunstgjødsel med.

I stedet for å fokusere på resirkulering av lixiviantene hadde det også vært interessant å utforske nøytraliseringssteget brukt i Norsk Hydro (nå Yaras) prosess vist på Figur 7, i den sammensatte prosessen. Dette kunne blitt gjennomført ved å blande nedkjølt og raffinert AAC-moderlake med salpetersyre-moderlaken. Et slikt steg ville spart energien det ville tatt å fordampe løsningsene i resirkuleringsstegene vist på Figur 13, og den voldsomme varmeutviklingen som vil oppstå i den eksoterme syre-basereaksjonen kan brukes til energigjenvinning. CO₂ som avgis under kalsittopløsningen, men også under syre-basereaksjonen gjenvinnes ved å blande den med ny ammoniakk for å produsere ny lixiviant til ny AAC-utlaking.

7 REFERANSELISTE

Albarelli, G. (2018). Revisiting the Merseburg Process: Economic Opportunity and Environmental Benefit? Beneficiation of Phosphates VIII, Cape Town, South Africa, Engineering Conferences International (ECI).

Balaram, V. (2020). "Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review." Microchemical journal **159**: 105483.

Berge, G. S., C. (2021, 08.12.2021). "Avfallsregnskapet." Retrieved 01.03.2021, 2021, from <https://www.ssb.no/natur-og-miljo/avfall/statistikk/avfallsregnskapet>.

Beylot, A., A. Hochar, P. Michel, M. Descat, Y. Ménard and J. Villeneuve (2018). "Municipal Solid Waste Incineration in France: An Overview of Air Pollution Control Techniques, Emissions, and Energy Efficiency." Journal of industrial ecology **22**(5): 1016-1026.

Braaten, O. E., J.; Hoel, S. S.-M.; Roald, B.; Robsahm, E.; Rosenqvist, T.; Samdal, O.; Smedsland, T.; Snekvik, E.; Thome-Johannesen, O. (1962). Metallurgisk ordbok. Oslo, Rådet for teknisk terminologi.

Cabrera, G., J. M. Gómez, I. Hernández, O. Coto and D. Cantero (2011). "Different strategies for recovering metals from CARON process residue." J Hazard Mater **189**(3): 836-842.

Caron, M. (1950). "Fundamental and practical factors in ammonia leaching of nickel and cobalt ores." JOM-Journal of the Minerals, Metals and Materials Society **2**(1): 67-90.

Chandler, A. J., T. T. Eighmy, O. Hjelm, D. Kosson, S. Sawell, J. Vehlow, H. Van der Sloot and J. Hartlén (1997). Municipal solid waste incinerator residues, Elsevier.

Chauhan, A. and P. Chauhan (2014). "Powder XRD technique and its applications in science and technology." J Anal Bioanal Tech **5**(5): 1-5.

Chen, J.-Y. (1990). The trial production results from demonstration plant for production of ammonium sulfate from phosphogypsum. Phosphogypsum Conference Proceedings, Orlando.

Chiang, K.-Y. and Y.-H. Hu (2010). "Water washing effects on metals emission reduction during municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash melting process." Waste Manag **30**(5): 831-838.

EasyMining. (2021, 10.02.2021). "Construction of a new plant takes shape." Retrieved 03.05.2022, 2022, from <https://www.easymining.se/newsroom/articles-news/ash2salt-construction/>.

Fortum. (2022). "Fortum Oslo Varme." Retrieved 29.03.2022, 2022, from <https://www.fortum.no/om-oss/fortum-oslo-varme>.

Free, M. L. (2013). Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications. Somerset, Somerset: John Wiley & Sons, Incorporated.

Gabler, R. C. and J. R. Jones (1988). Metal recovery from secondary copper converter dust by ammoniacal carbonate leaching, United States Department of the Interior, Bureau of Mines.

Gao, X., B. Yuan, Q. L. Yu and H. J. H. Brouwers (2017). "Characterization and application of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash and waste granite powder in alkali activated slag." Journal of cleaner production **164**: 410-419.

George, W. W. (1930). Utilization of galvanizer's waste, Google Patents.

Gopinath, N. (1968). "Disposal or use of gypsum in production of ammonium sulfate." Phosphoric acid **1**(Part II): 541-566.

Harvey, T. G. (2006). "THE HYDROMETALLURGICAL EXTRACTION OF ZINC BY AMMONIUM CARBONATE: A REVIEW OF THE SCHNABEL PROCESS." Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review **27**(4): 231-279.

Johansson, K. (2017). Livscykelanalys av behandlingsprocesser för flygaska från avfallsförbränning: jämförelse av Ash2Salt-processen med befintliga metoder.

JRC, t. E. C. s. s. a. k. s. (2022, 21.03.2022). "CRM list 2020 - Raw Materials Information System." Retrieved 21.03.2022, 2022, from <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/?page=crm-list-2020-e294f6>.

Kessel, J. M. S. (2018). Recovery of Zinc from Municipal Solid Waste Fly Ash.

Khrennikov, A. (2015). "Towards information lasers." Entropy **17**(10): 6969-6994.

Klimaavdelingen. (2021, 08.12.2021). "Det grønne skiftet." Retrieved 21.03.2022, 2021, from <https://www.regjeringen.no/no/tema/klima-og-miljo/innsiktsartikler-klima-miljo/det-gronne-skiftet/id2879075/>.

Laue, W., M. Thiemann, E. Scheibler and K. W. Wiegand (2012). Nitrates and Nitrites. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

LOOP. (2022, 06.04.2022). "avfallshierarki." Retrieved 06.04.2022, 2022, from <http://snl.no/avfallshierarki>.

Makarichi, L., W. Jutidamrongphan and K.-a. Techato (2018). "The evolution of waste-to-energy incineration: A review." Renewable & sustainable energy reviews **91**: 812-821.

Meng, X. H., Kenneth N. (1996). "The Principle and Applications of Ammonia Leaching of Metals - A Review." Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review **16**: 38.

Miljødirektoratet. (2021, 24.02.2021). "Avfall" Retrieved 25.11.2021, 2021, from <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/avfall/>.

Miljødirektoratet. (2022, 05.01.2022). "Avfallsforbrenning med energiutnyttelse." Retrieved 01.03.2022, 2022, from <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/avfall/avfallshandtering/avfallsforbrenning-med-energiutnyttelse/>.

Miljødirektoratet. (2022, 03.02.2022). "Langøya-deponering er miljømessig forsvarlig." Retrieved 08.04.2022, 2022, from <https://www.miljodirektoratet.no/aktuelt/nyheter/2022/februar-2022/langoya-deponering-er-miljomessig-forsvarlig/>.

Monteiro, R. C. C., C. F. Figueiredo, M. S. Alendouro, M. C. Ferro, E. J. R. Davim and M. H. V. Fernandes (2008). "Characterization of MSWI bottom ashes towards utilization as glass raw material." Waste Manag **28**(7): 1119-1125.

Nedkvitne, E. N. (2020). Heavy metal concentration in MSWI fly ashes - recycling and recovery of materials and metals. A. R. Skåra: 27.

Nedkvitne, E. N., Ø. Borgan, D. Ø. Eriksen and H. Rui (2021). "Variation in chemical composition of MSWI fly ash and dry scrubber residues." Waste Manag **126**: 623-631.

Nichol, M. (1975). "An electrochemical investigation of the dissolution of copper, nickel, and copper-nickel alloys in ammonium carbonate solutions." Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy **75**(11): 291-302.

NOAH. (2020, 17.09.2022). "Miljødirektoratet spør om mulige tiltak for forlenget mottakskapasitet på Langøya." Retrieved 08.04.2022, 2022, from <https://www.noah.no/investering-i-ny-behandlingsteknologi-kan-gi-industrien-forlenget-avfallskapasitet-pa-langoya/>.

NOAH. (2022). "Fullskala saltgjenvinning til industriråvarer på Herøya." Retrieved 18.04.2022, 2022, from <https://www.noah.no/resalt/>.

Nord, P. (2022). Spesifikasjoner til XRF-analyse og metode. H. Rui: 1.

Nyirenda, R. and A. Lugtmeijer (1993). "Ammonium carbonate leaching of carbon steelmaking dust. detoxification potential and economic feasibility of a conceptual process." Minerals engineering **6**(7): 785-797.

Paulus, E. F. and A. Gieren (2012). Structure Analysis by Diffraction. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Pedersen, B. (2017, 16.08.2017). "Norgesalpeter." Retrieved 28.04.2022, 2022, from <https://snl.no/Norgesalpeter>.

Pfrepper, G. (1991). "Leaching of nickel and cadmium from scrap and especially spent batteries with ammonical solution." German (East) Patent DD **286**: 190.

Polivka, B. J. (2018). "The Great London Smog of 1952." Am J Nurs **118**(4): 57-61.

Quicker, P. (2020). Waste, 7. Thermal Treatment. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: 1-54.

Quina, M. J., E. Bontempi, A. Bogush, S. Schlumberger, G. Weibel, R. Braga, V. Funari, J. Hyks, E. Rasmussen and J. Lederer (2018). "Technologies for the management of MSW incineration ashes from gas cleaning: New perspectives on recovery of secondary raw materials and circular economy." Sci Total Environ **635**: 526-542.

Radmehr, V., S. M. J. Koleini, M. R. Khalesi and M. R. Tavakoli Mohammadi (2013). "Ammonia Leaching: A new approach of copper industry in hydrometallurgical processes." Journal of The Institution of Engineers (India): Series D **94**(2): 95-104.

Regjeringen. (2021, 11.10.2021). "Avfall." Retrieved 25.11.2021, 2021, from <https://www.regjeringen.no/no/tema/klima-og-miljo/forurensning/innsiktsartikler-forurensning/avfall/id2076495/>.

Rui, H. (2022). Tonn flyveaske mottatt på Lanøya årlig. A. R. Skåra, Rui, Haakon. Sacher, E. (1968). Ammonium sulfat from phosphogypsum. Proc. from the ISMA Technical Conference, Brussels.

Schlumberger, S., M. Schuster, S. Ringmann and R. Koralewska (2007). "Recovery of high purity zinc from filter ash produced during the thermal treatment of waste and inerting of residual materials." Waste Manag Res **25**(6): 547-555.

Statistics-Eurostat, E. (2021, 11.02.2022). "Municipal waste statistics." Retrieved 20.02.2022, 2022, from https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Municipal_waste_statistics#Municipal_waste_generation.

Steen, B.-G. (2009). Gyldendals tabeller og formler i kjemi : kjemi 1 og kjemi 2. Oslo, Gyldendal undervisning.

Tang, J. and B.-M. Steenari (2016). "Leaching optimization of municipal solid waste incineration ash for resource recovery: A case study of Cu, Zn, Pb and Cd." Waste Manag **48**: 315-322.

Waves, P. o. "Properties of Waves." Retrieved 14.03.2022, 2022, from <https://sites.google.com/site/propertiesofwavessph3u/home/diffraction>.

Wendt, W. (1953). "Ammonia, ammonium carbonate leaching of low grade zinc ores." Engineering and Mining Journal **154**(9): 84-90.

8 APPENDIKS 1: Tabeller

8.1 Liste over forbindelser

Mineral/forbindelse	Kjemisk formel
Metan	CH ₄
Karbonmonoksid	CO
Karbondioksid	CO ₂
Karbonat	CO ₃ ²⁻
Kalsitt	CaCO ₃
Anhydritt	CaSO ₄
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Bassanitt	CaSO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O
Kalsiumnitrat tetrahydrat	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
Kalsiumnitrat	Ca(NO ₃) ₂
Ulesket kalk	CaO
Lesket kalk	Ca(OH) ₂
Kalsiumklorid	CaCl ₂
Magnesiumklorid	MgCl ₂
Bly(II)klorid	PbCl ₂
Sinkklorid	ZnCl ₂
Kaliumklorid	KCl
Natriumklorid	NaCl
Klorid	Cl ⁻
Silisiumdioksid	SiO ₂
Kvarts	Krystallinsk SiO ₂
Saltsyre	HCl
Salpetersyre	HNO ₃
Aqua regia	HNO ₃ + 3HCl
Ammoniakk	NH ₃
Ammonium	NH ₄ ⁺
Ammoniumkarbonat	(NH ₄) ₂ CO ₃
Ammoniumnitrat	NH ₄ NO ₃
Ammoniumhydroksid	NH ₄ OH
Nitrogenmonoksid	NO
Nitrogendioksid	NO ₂
Dinitrogentrioksid	N ₂ O ₃
Flussyre	HF
Svovelsyre	H ₂ SO ₄
Sulfat	SO ₄ ²⁻

Svoveldioksid	SO_2
Ilmenitt	FeTiO_3
Titandioksid	TiO_2
Jern(II)sulfat	FeSO_4
Jern(III)hydroksid	Fe(OH)_3
Kadmiumkarbonat	CdCO_3
Bly(II)sulfat	PbSO_4

8.2 Begrepsliste

Begrep	Norsk forklaring	Engelsk
Blanding	En homogen sammenblanding av to eller flere forbindelser.	Mixture
Ekstraksjon	Prosess hvor en eller flere forbindelser overføres fra en fase til en annen. Eksempler på ekstraksjon er fast-stoff-væskeekstraksjon og væske-væskeekstraksjon.	Extraction
Evaporator	Et apparat brukt for å fordampe væske under redusert trykk.	
Filterkake	Residu fra filtrering av en oppslemming.	Filter cake
Filtrat	Væske fra en filtrert oppslemming.	Filtrate
Flyveaske	«Findelt askepulver som følger med forbrenningsgassene.» (Braaten 1962)	Fly ash
Føde	Råstoffet i en delprosess.	Feed
Kalsinering	«Opphetning av malmer eller konsentrater for avspalting av karbondioksid eller vann.» (Braaten 1962)	Calcination
Kimtilsetning	Å tilsette en løsning små mengder krystaller for å indusere utfelling av krystaller av same sort fra løsningen	Seeding
Konsentrat	En løsning med en høy konsentrasjon av en eller flere komponenter.	Concentrate
Koordinasjonskompleks	Består av et sentralt atom eller ion og omgivende bundne ioner eller molekyler. Det sentrale atomet eller ionet er vanligvis et metall eller et metallion.	
Koordinasjonstall	Antall ioner eller molekyler som omgir et sentralt atom eller ion i et koordinasjonskompleks.	Coordination number
Krystallitt	«Krystall med uregelmessig ytre begrensning.» (Braaten 1962)	
Lettmetaller	«Metaller med lav spesifikk vekt. Til denne kategori regnes aluminium, magnesium, beryllium, titan etc.» (Braaten 1962)	Light metals
Lixiviant	En væske brukt i hydrometallurgisk sammenheng til å løse opp ønskede grunnstoffer. Kan være syre, base, vandig løsning, eller en blanding.	Lixiviant
Ligand	Et ion eller molekyl som er bundet til et sentralt atom eller ion og som sammen med det danner et	

	koordinasjonskompleks. Antall ligander angis med koordinasjonstall.	
Matriks	De mineralogiske eller kjemiske omgivelsene til et gitt spesie.	Matrix
Moderlake	Gjenstående væske etter utkrystallisering fra en mettet løsning.	Mother liquor
NO_x	Fellesbetegnelse for NO, NO ₂ og N ₂ O ₃ .	
Oppslemming	Faste partikler som er spredt eller suspendert i en væske.	Slurry
Raffinat	Væskefase etter en fast-stoff-væskeseparasjon av en oppslemming	Raffinate
Residu	Gjenstående fast material etter en rense-, tilberedelses- eller en separasjonsprosess.	Residue
Røsting	Oppvarming av malm for å indusere kjemisk forandring, for eksempel oksidasjon.(Braaten 1962)	Roasting
Røykgass	Gassformig avfallsprodukt fra forbrenningsanlegg. SO ₂ , NO _x , CO og CO ₂ er eksempler på disse.	Flue gas
Råstoff	Fast stoff som mates inn i en prosess. Kan for eksempel være malm eller aske i en utlakingsprosess, eller avfall i et avfallsforbrenningsanlegg.	Raw material
Saltlake	Løsning med høy konsentrasjon av oppløste salter.	
Sedimentering	Når det dannes bunnfall i en løsning som følge av at en eller flere komponenter felles ut fra løsningen.	Sedimentation
Sementerig	«Utfelling av et metall fra en oppløsning av dettes salter ved utbytting med et mere elektropositivt metall».(Braaten 1962)	Cementation
Skrubber	Anlegg som brukes for å behandle røykgasser. Røykgassene sendes inn i skrubberen hvor de treffer en væske eller fast stoff som sendes inn i motsatt retning. En skrubber som benytter en væske til nøytralisering kalles en våtskrubber og en skrubber som benytter et fast stoff kalles en tørrskrubber.	Scrubber
Sorbent	Det faste stoffet/væsken som tilsettes en skrubber for å behandle røykgasser ved adsorpsjon eller absorpsjon.	Sorbent
Spesie	Kjemisk forbindelse i en blanding av flere forbindelser. Kan for eksempel være et ion, et salt eller et molekyl.	Species
Stripping	Tilbakeekstrahering av en forbindelse fra en løsning.	Stripping

Tungmetaller	Innskuddsmetaller med høy spesifikk vekt som assosieres med en viss toksisitet. Til denne kategorien regnes bly, kvikksølv, krom, sink, kadmium og nikkel. Jern er tyngre enn krom, men er livsnødvendig for menneskekroppen og regnes ikke som tungmetall.	Heavy metals
Utlaking	Prosessen å løse opp forbindelser ut av en heterogen blanding av faste stoffer ved hjelp av en lixiviant.	Leaching

8.3 Forkortelser

Forkortelser	Norsk forklaring	Engelsk forklaring
3DP	3D printing	
AAC	Ammoniakk - ammoniumkarbonat	Ammonia-ammonium carbonate
APC	Luftrenseselement	Air pollution cleaning
a. u.		Arbitrary unit
CD		Compact disc
ESP		Electrostatic precipitator
EØS	Det europeiske økonomiske samarbeidsområde	
FB	Fluidisert seng	Fluidized bed
FiB	Fixed bed	Fixed bed
g	gram	
GI	Ristbrenningsovn	Grate incinerator
HREE	Tunge sjeldne jordarter	Heavy rare earth elements
IAWG		International Ash Working Group
ICT		Information and communication technologies
ICP MS		Inductively coupled plasma mass spectrometer
k	kilo	
L	Liter	
LREE	Lette sjeldne jordarter	Light rare earth elements
m	milli	
min	minutter	
MP-AES	Mikrobølge-indusert plasma – atomær emisjonsspektroskopi	Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy
MSW	Husholdningsavfall og lignende næringsavfall	Municipal Solid Waste
MSWI	Forbrenning av husholdningsavfall og lignende næringsavfall	Municipal Solid Waste Incineration
PGM	Platinagruppermetaller	Platinum group metals
POP	Persistente organiske forurensninger	Persistent organic pollutants
ppm		parts per million
PV	Solcelleanlegg	Photovoltaics
rpm		rounds per minute
SD	Standardavvik	Standard deviation
RSD	Relativt standardavvik	Relative standard deviation
XRD	Røntgendiffraksjon	X-ray Diffraction
XRF	Røntgenfluoresens	X-ray fluorescence
WtE		Waste-to-energy

9 APPENDIKS 2: Resultater fra analyse

9.1 Data brukt i Karakterisering av flyveaske før utlaking

Tabell 21: Konsentrasjon målt av fire paralleller av den saltutvaskede flyveasken slik den ble mottatt fra NOAH, samt beregnet gjennomsnitt, standardavvik og relativt standardavvik. Figur 17 og Figur 18 viser data i søylediagram.

Grunnstoff	Konsentrasjon (mg/kg)						RSD%
	P 1	P 2	P 3	P 4	\bar{x}	SD	
Ca	275000	274000	280000	274000	275750	2487	1
S	41900	41500	43500	41900	42200	768	2
Si	14900	15200	14300	14400	14700	367	2
Cl	14400	10800	11000	17600	13450	2791	21
Zn	10300	10200	10500	10300	10325	109	1
Fe	7880	7070	7550	7340	7460	296	4
Cu	6470	6300	6600	6560	6483	115	2
Al	6310	5910	5940	6130	6073	161	3
Mg	4350	4200	4250	4120	4230	83	2
K	2680	1770	1890	3810	2538	814	32
Pb	1800	1720	1800	1800	1780	35	2
Ti	1940	1660	1760	1710	1768	106	6
P	1120	1000	1110	1030	1065	51	5
Na	900	900	900	900	900	0	0
Sb	748	704	640	765	714	48	7
Ba	585	473	482	509	512	44	9
Br	448	431	445	464	447	12	3
Sn	410	383	353	418	391	25	7
Mn	268	276	294	271	277	10	4
Sr	226	226	234	244	233	7	3
W	200	200	200	200	200	0	0
Cr	191	203	231	204	207	15	7
Cd	113	107	99	114	108	6	6
Co	41	42	40	40	41	1	2
V	44	38	40	40	40	2	5
Bi	24	25	26	25	25	1	2
Ag	20	20	17	21	20	2	8
La	20	20	20	20	20	0	0
Ni	17	16	17	19	17	1	6
As	15	20	17	14	16	2	13
Tl	12	10	11	11	11	1	7
Hg	10	9	12	9	10	1	11
Rb	10	10	10	10	10	0	0
Ce	10	10	10	10	10	0	0
Mo	7,0	7,1	6,9	7,3	7,1	0,1	2,1
U	2,6	3,3	3,6	3,2	3,2	0,4	11,4
Se	2	2	2	2	2	0	0

9.2 Data brukt i optimalisering av AAc-utlaking

9.2.1 5.2.1 Mengdeforhold mellom ammoniumkarbonat og ammoniakk

MP-AES

Tabell 22: Utregnet %-utbytte og tilhørende usikkerhet av kobber, sink og svovel og det respektive $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet som ble brukt. Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 25, Figur 26 og Figur 27.

Mengdeforhold $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Cu		Zn		S	
	Utbytte (%)	σ_{utbytte} (%)	Utbytte (%)	σ_{utbytte} (%)	Utbytte (%)	σ_{utbytte} (%)
0,7	72	1	54,3	0,7	72	2
1,2	76	1	59,4	0,7	72	4
1,8	74	1	58,6	0,7	65	3
2,8	78	2	57,1	0,7	62	2
4,1	76	1	53,2	0,7	60	2
6,5	71	1	48,7	0,6	61	2
11,1	67	1	43,4	0,5	63	2

XRF

Tabell 23: Utregnet %-utbytte og tilhørende usikkerhet av kobber, sink og svovel og det respektive $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -forholdet som ble brukt. Målt med XRF. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 28.

Mengdeforhold $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Cu		Zn		Cd	
	Utbytte (%)	σ_{utbytte} (%)	Utbytte (%)	σ_{utbytte} (%)	Utbytte (%)	σ_{utbytte} (%)
0,7	80	1	73,3	0,8	70	4
1,2	83	1	74,7	0,8	79	4
1,8	82	1	72,4	0,8	81	4
2,8	78	1	67,2	0,9	73	5
4,1	77	1	65,0	0,9	79	5
6,5	64	2	55	1	69	5
11,1	62	2	47	1	66	6

9.2.2 Fast-stoff-væskeforhold

Lixiviant med $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 4,1$

Tabell 24: Utrechnet %-utbytte og tilhørende usikkerhet av kobber, sink og svovel og det respektive fast-stoff-væskeforholdet som ble brukt. Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 29, Figur 30 og Figur 31.

Fast-stoff-væskeforhold (g fast stoff/L væske)	Paralleller	Cu		Zn		S	
		\bar{x} utbytte (%)	σ_{utbytte} (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ_{utbytte} (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ_{utbytte} (%)
100	2	80	2	59	2	109	13
200	1	80	45	52	30	82	11
300	1	57	32	40	23	60	8
400	1	47	27	38	22	55	7
500	3	42	20	22	2	44	4
600	2	37	21	21	2	44	3
700	3	43	4	14	8	35	5

Lixiviant med $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 1,2$

Tabell 25: Utrechnet %-utbytte og tilhørende usikkerhet av kobber og sink og det respektive fast-stoff-væskeforholdet som ble brukt. Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 32.

Fast-stoff-væskeforhold (g fast stoff/L væske)	Cu		Zn	
	Utbytte (%)	σ_{utbytte} (%)	Utbytte (%)	σ_{utbytte} (%)
100	81	2	58,5	0,9
200	83	2	54,6	0,7
300	79	1	49,3	0,6
400	72	1	44,8	0,5
500	69	1	41,2	0,5
600	54	1	36,4	0,5
700	13,3	0,3	23,6	0,3

9.2.3 Utlakingstid

MP-AES

Tabell 26: Målt konsentrasjon og tilhørende usikkerhet av kobber, sink og svovel ved den respektive utlakingstiden konsentrasjonene ble målt ved. Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 33 og Figur 34.

Utlakingstid (min)	Paralleller	[Cu] (ppm)	σ [Cu] (ppm)	[Zn] (ppm)	σ [Zn] (ppm)	[S] (ppm)	σ [S] (ppm)
10	2	926	27	1066	70	4081	214
15	2	951	44	1085	86	4472	769
30	2	1056	1	1206	17	3946	775
45	1	1048	44	1213	86	3625	1644
60	2	1068	201	1254	24	5283	1644
90	2	1090	312	1281	24	5731	1569
120	1	1134	44	1304	86	7073	1644
150	2	1116	40	1293	25	6144	1554
180	2	1122	39	1282	28	5715	1491
210	2	1135	30	1293	16	5593	671
240	2	1105	35	1243	39	5203	921
270	1	1153	44	1297	86	4497	1644
300	1	1139	44	1234	86	5597	1644
330	1	1137	44	1218	86	4350	1644

Tabell 27: Målt konsentrasjon og tilhørende usikkerhet av jern og bly ved den respektive utlakingstiden konsentrasjonene ble målt ved. Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 35.

Utlakingstid (min)	[Fe] (ppm)	σ [Fe] (ppm)	[Pb] (ppm)	σ [Pb] (ppm)
10	17,5	0,3	5	4
15	31,0	0,2	5	1
30	27,0	0,3	5,00	0,02
45	24,0	0,1	4	1
60	17,0	0,4	1,000	0,005
90	13,0	0,3	0	4
120	8,0	0,2	-1	1
150	7,0	0,1	-1	4
180	2,0	0,2	-3	4
210	4,0	0,3	-2	4
240	3,0	0,3	-2	4
270	2,00	0,04	-2	4
300	3,00	0,05	-3	4
330	6,0	0,2	-2	4

9.3 Data brukt i Optimalisering av salpetersyreutlaking

9.3.1 Syrestyrke

Tabell 28: Beregnet %-utbytte og respektiv usikkerhet for kalsium, kobber, jern, bly og sink ved bruk av respektiv $[HNO_3]$ -konsentrasjon i lixivianten. Målt med XRF. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 36.

	Ca		Cu		Fe		Pb		Zn	
$[HNO_3]$ (mol/L)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)
0,1	12	1	-1	2	17	5	8	2	10	1
0,5	19	1	-0.2	2	14	4.8	8	2	10	1
1	28	1	-0.4	2	7	4.8	6	2	14	1
5	83	1	91	2	69	2	90	2	66	1

9.3.2 Utlakingstid

XRF

Tabell 29: Beregnet %-utbytte og respektiv usikkerhet for kalsium, kadmium, kobber, jern, bly og sink ved den respektive oppholdsstiden som ble brukt ved hver utlaking. Målt med XRF. Data i tabellen er gjengitt på Figur 37, Figur 38 og Figur 39.

	Ca		Cd		Cu		Fe		Pb		Zn	
Utlakingstid (minutter)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)
30	76,0	0,4	82	2	65	1	30	3	16	2	70	1
60	76,4	0,4	82	2	63	1	30	3	15	2	70	1
120	77,4	0,4	83	2	60	1	27	3	16	2	71	1
240	77,9	0,4	84	2	54	1	21	4	17	2	72	1

MP-AES

Tabell 30: Figur 40: Konsentrasjon av løste kobber- og sinkioner i oppslemmingen under utlakingen, som funksjon av utlakingstid. Forsøket ble gjennomført med $[HNO_3] = 14,6 \text{ mol/L}$, 250 g fast stoff/L væske ved 25°C . Målt med MP-AES. Data i tabellen ble gjengitt på Figur 40, Figur 41, Figur 42 og Figur 43.

Utlakingstid (min)	[Al] (ppm)	$\sigma_{[Al]}$ (ppm)	[Cu] (ppm)	$\sigma_{[Cu]}$ (ppm)	[Fe] (ppm)	$\sigma_{[Fe]}$ (ppm)	[Pb] (ppm)	$\sigma_{[Pb]}$ (ppm)	[Zn] (ppm)	$\sigma_{[Zn]}$ (ppm)
15	3844	25	266	2	1762	14	806	5	505	3
30	3858	31	268	2	1788	8	800	8	501	3
60	3924	24	295	2	1835	9	819	5	511	3
90	3958	25	296	2	1862	11	819	4	516	3
120	4020	33	298	2	1887	16	834	4	518	3
150	4027	23	302	2	1903	17	839	4	521	3
180	3976	24	299	2	1905	13	839	5	521	3
210	3983	23	298	2	1911	17	843	4	521	3

9.3.3 Utlakingstemperatur

Tabell 31: Beregnet %-utbytte og respektiv usikkerhet for kalsium, kadmium, kobber, jern, bly og sink ved den respektive temperaturen som ble brukt ved hver utlaking. Målt med XRF. Data i tabellen er gjengitt på Figur 44, Figur 45 og Figur 46.

Utlakingstemperatur ($^\circ\text{C}$)	Ca		Cd		Cu		Fe		Pb		Zn	
	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)	\bar{x} utbytte (%)	σ utbytte (%)
25	78,4	0,4	85	2	73	1	35	3	62	1	72,8	0,5
40	77,3	0,4	84	2	65	1	30	3	20	2	71	1
50	78,7	0,4	84	2	58	1	23	3	23	2	72,7	0,5
60	77,6	0,4	82	2	61	1	28	3	42	1	72	1

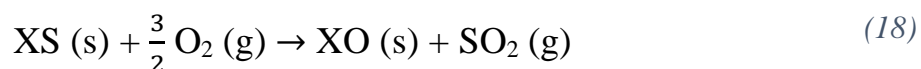
10 APPENDIKS 3: Ytterligere teori

10.1 Ytterligere teori

10.1.1 Konvertering av sulfid til oksid

Sett bort i fra oksider, er sulfider en av de vanligste formene metaller foreligger i som malm. Gjennomgående for mange av de etablerte prosessene som anvender ammoniakk til utlaking er at de innebærer en forbehandling av råmaterialet før utlaking for å omgjøre sulfidene i malmen til oksider. Dette gjøres for eksempel ved røsting. På oksidform kan metallforbindelsen løses opp i ammoniakk og metallionet lages ut.

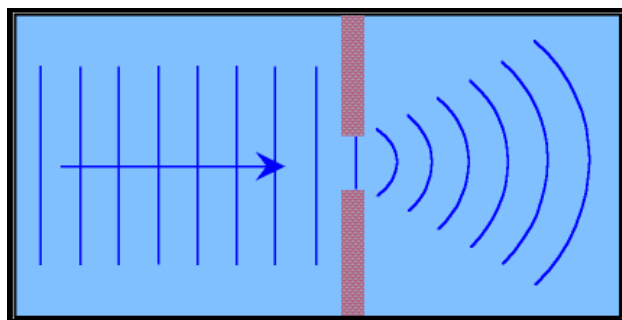
Konvertering av sulfid til oksider i malm kan for eksempel gjøres ved røsting, en prosess hvor malmen varmes opp til høye temperaturer i luft for å inducere en konvertering fra metallsulfid til metalloksid. Reaksjonslikning for røsting av et sulfid (hvor X er et toverdige metall) vises i likning 18.



En annen måte å konvertere sulfidene til oksider benyttes i Sherritt Gordonprosessen for å utvinne kobber, kobolt og nikkel. Her blir selve utlakingssystemet utsatt for høy temperatur og høyt trykk og tilførsel av oksygen.

10.1.2 Grunnleggende beskrivelse av XRD

Metoden er basert på bølgefænomenet diffraksjon. Fænomenet diffraksjon oppstår når en bølge går gjennom en åpning, der bredden på åpningen er av samme størrelsesorden som bølgelengden. Når dette skjer vil bølgen «bøye seg» på baksiden av åpningen. Grunnen for at diffraksjonen oppstår er at bølgen ikke kan begrenses av åpningens bredde etter å ha passert den. Bølgen som passerer åpningen vil forplante seg i steder som ellers lå i den geometriske skyggen bak åpningen. Figur 52 illustrerer fænomenet.



Figur 52: Prinsippskisse av diffraksjon.(Waves).

Atomer i et krystallgitter sitter periodisk. Diffraksjon oppstår når lys spres i gitteret, og produserer konstruktiv interferens ved spesifikke vinkler, karakteristisk for krystallet. Avstanden mellom atomene i gitteret er av samme størrelsesorden som bølgelengden til røntgenstråling, som er grunnen til at det er dette som brukes til bestråling (Chauhan and Chauhan 2014).

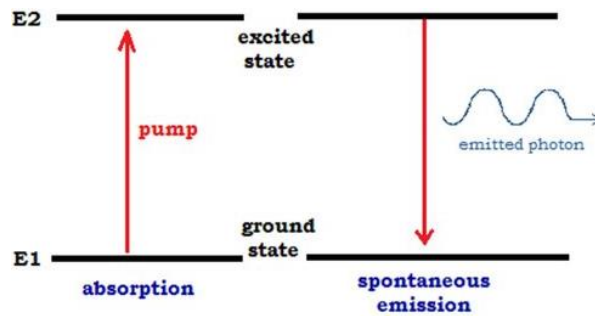
I røntgendiffraksjon utnyttes fenomenet ved at en røntgenstråle sendes inn i et fast stoff, og reflekteres ut igjen. Bølgelengden til den røntgenstrålen som blir brukt er i samme størrelsesorden som avstanden mellom atomene i gitteret. På denne måten fungerer gitteret som en åpning for lysbølgen, som fører til diffraksjon av røntgenbølgen. Fenomenet kan beskrives matematisk med Bragglikningen som vises i likning 19.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (19)$$

hvor n er et heltall, λ er bølgelengden til den diffrakterte strålen, d planavstanden i gitteret, og 2θ er diffraksjonsvinkelen. Hvis forskjellen i veilengden til to stråler er et heltalls (n) multiplum av den innkommende bølgelengden λ er Braggs lov oppfylt og det oppstår konstruktiv interferens i de reflekterte lysbølgene (Paulus and Gieren).

10.1.3 Grunnleggende om eksitasjon og emisjon

At et elektron blir eksitert betyr at det får økt energi som følge av en ytre vekselvirkning. Eksitasjonen gjør at elektronet flytter seg fra det laveste energinivået (grunntilstanden) til et høyere energinivå. Den eksiterte tilstanden er mindre stabil så elektronet vil raskt søke tilbake til sin grunntilstand. Når elektronet går tilbake til grunntilstanden emitterer det elektromagnetisk stråling for å kvitte seg med overskuddsenergien. Bølgelengdene til strålingen et grunnstoff emitterer er karakteristisk for grunnstoffet. Illustrasjon av eksitasjon, og emisjon vises på Figur 53 (Balaram 2020).



Figur 53: Illustrasjon av eksitasjon og påfølgende deeksitasjon og emisjon. (Khrennikov 2015)

10.1.4 MP-AES sammenlignet med andre metoder

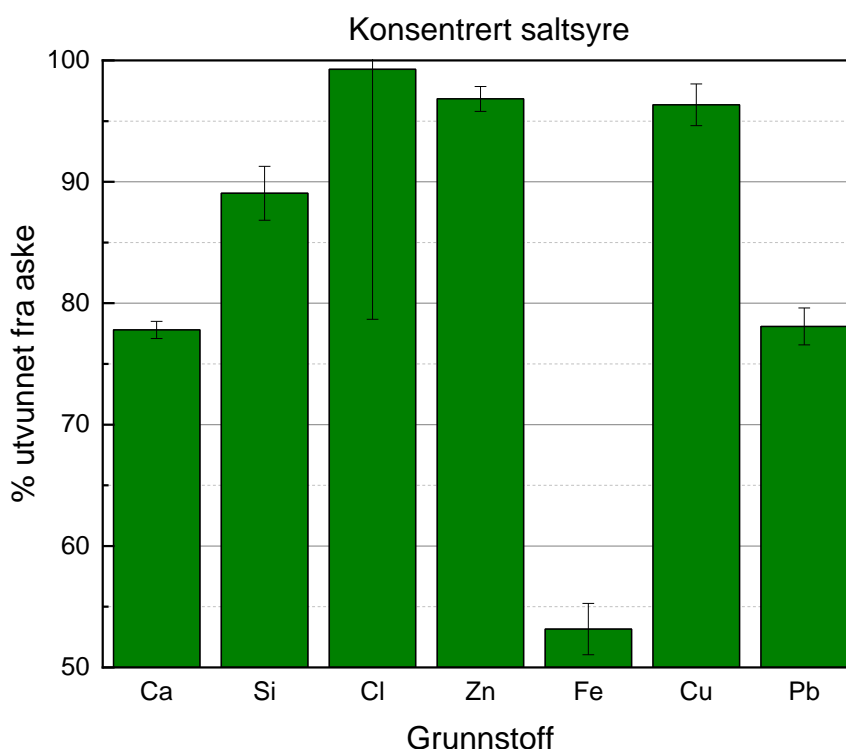
Analysemetoden sammenlignes ofte med konkurrentene ICP-AES og ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy og – Mass Spectrometer). De har til felles at de kan detektere et bredt utvalg av grunnstoffer, og mulighet for multielement analyse. Selv om ICP-teknikkene utvilsomt er mer utbredt enn MP-AES i dag er det en robust metode som er gunstig fordi den er enkel å gjennomføre, krever lite vedlikehold og er billig å bruke. Instrumentet danner nitrogen-gass fra luft som den bruker til å produsere plasma.

(siden er med hensikt blank)

11 APPENDIKS 4: Ytterligere resultater

11.1.1 Screening - Utlaking med konsentrert saltsyre

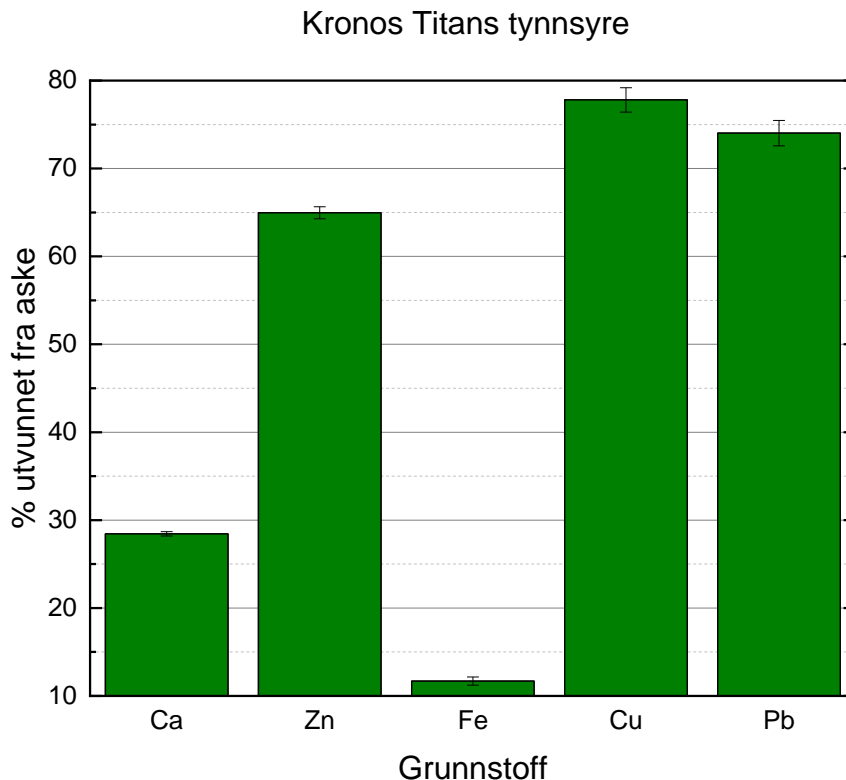
Det ble gjort et utlakingsforsøk med konsentrert saltsyre. Aske før og etter utlaking ble analysert med XRF. Forsøket ble fullført med romtemperatur, fast-stoff-væskeforhold på 25 g fast stoff/L væske, og utlakingstid på 1 time. Figur 54 viser grunnstoffene med høyest utbytte, rangert etter forekomst i asken før utlaking. Grunnstoff som svovel hadde høyere konsentrasjon i asken etter utlaking.



Figur 54: Utbytte av kalsium, silisium, klor, sink, jern, kobber og bly ved utlakng med konsentrert saltsyre.

11.1.2 Screening - Utlaking med tynnnsyre fra Kronos Titan

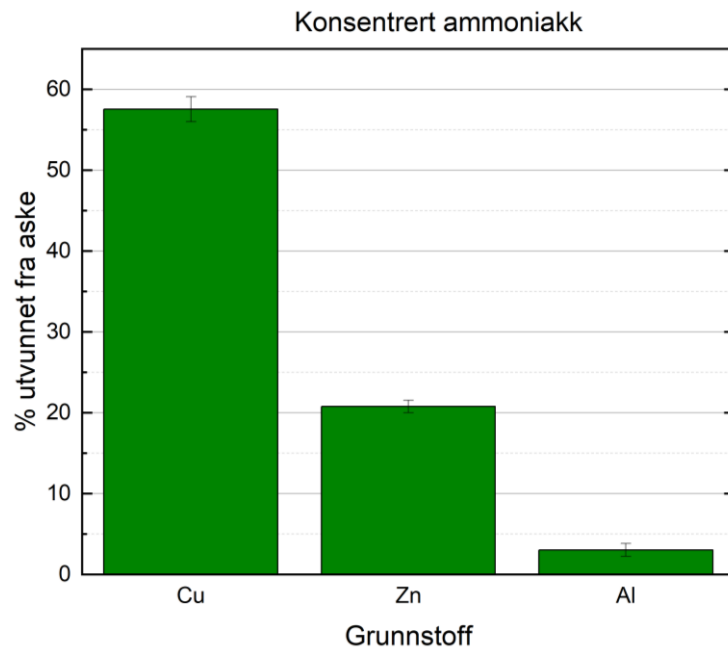
Det ble gjort et utlakingsforsøk med Kronos Titans tynnnsyre. Aske før og etter utlaking ble analysert med XRF. Forsøket ble fullført med romtemperatur, fast-stoff-væskeforhold på 250 g fast stoff/L væske, og utlakingstid på 1 time. Figur 55 viser grunnstoffene med høyest utbytte, rangert etter forekomst i asken før utlaking. Også her hadde svovel, men også silisium og klor høyere konsentrasjon i asken etter utlaking enn før.



Figur 55: Utbytte av kalsium, sink, jern, kobber og bly ved utlaking med Kronos Titans tynnnsyre.

11.1.3 Screening – Utlaking med konsentrert ammoniakk

Det ble gjort ett utlakingsforsøk med konsentrert ammoniakk (35%). Moderlaken ble analysert med MP-AES for de grunnstoffene som ble ansett som mest interessante, som var kobber, sink, aluminium, jern og bly. Det ble ikke utvunnet noe jern eller bly. Forsøket ble fullført med romtemperatur, fast-stoff-væskeforhold på 250 g fast stoff/L væske, og utlakingstid på 1 time. Utbyttet for kobber, sink og aluminium vises på Figur 56.



Figur 56: Utbytte av kobber, sink, og aluminium ved utlaking med konsentrert ammoniakk.