

# Rening av granuleringsvatten från Rönnskärsverken

Removing metals from granulation waste water  
at Rönnskärsverken

---

Maria Viklund

# Referat

## Rening av granuleringsvatten från Rönnskärsverken

*Maria Viklund*

Vid Boliden Minerals kopparsmältverk Rönnskärsverken sker en granuleringsprocess där slagg granuleras med hjälp av havsvatten och bildar en restprodukt som kallas järnsand. Efter granuleringen innehåller vattnet relativt höga zink- och kopparhalter och leds ut till havet utan rening. På grund av det stora vattenflödet bidrar detta utsläpp till att 4-5 ton zink och 0,5-0,8 ton koppar släpps ut till Bottenviken varje år.

I detta examensarbete har kemisk fällning, adsorption/ionbyte samt omvänd osmos tagits i beaktning som möjliga metoder för att minska metallutsläppen från granuleringsvattnet. Adsorption/ionbyte och omvänd osmos ansågs vara för känsliga för nedsmutsning och algutväxt för att vara relevanta metoder i detta sammanhang. Kemisk fällning är en relativt enkel reningsmetod och används redan vid Rönnskärsverken i form av hydroxid- och sulfidfällning, vilket gjorde detta till en intressant metod.

Laborationer utfördes både på hydroxid- och sulfidfällning, med släckt kalk respektive grönlut som fällningskemikalie. Fällningsresultaten blev goda i båda fallen, men sedimentationen blev bättre med kalk. För att underlätta sedimenteringen av fällningar bildade efter grönluttillsats gjordes ytterligare försök med grönlut där två olika flockningsmedel tillsattes. Tyvärr gav varken det polymeriska flockningsmedlet Magnafloc 2025<sup>®</sup> eller järn(III)sulfat något tillfredsställande resultat.

En reningsanläggning i pilotskala med en 9 m<sup>3</sup> sedimenteringsbassäng byggdes där försök utfördes på kontinuerlig basis. Fem delförsök utfördes under olika pH- och flödesförhållanden. Resultaten från pilotförsöken visade att den erforderliga mängden kalk som krävdes för att nå de förbestämda pH-värdena var betydligt högre än väntat. Troligtvis var kalkinblandningen ineffektiv. Reningsresultatet blev bäst vid låga flöden, vilket var väntat eftersom detta ger en bättre sedimentation. Resultatet blev dock sämre vid högre pH-värden vilket motsade tidigare resultat i laboratorieskala. Troligtvis berodde detta på att kalkdoseringen som krävdes för att nå de högre pH-värdena orsakade slamflykt.

Fällning med kalk gav således goda fällningsresultat både i laborations- och pilotskala, men metoden producerar stora mängder slam och kräver stora ytor för sedimentationsbassänger. Fällningsresultatet med grönlut var också tillfredsställande, och denna metod kräver mindre mängd kemikalier och producerar mindre kvantiteter slam än kalkfällning. Fällning med grönlut verkar därmed vara ett bättre alternativ om det går att finna en lösning för att separera fällningen från vattenfasen.

Nyckelord: Kemisk fällning, flockning, granulering, järnsand, zink, grönlut, Rönnskärsverken

## Abstract

### Removing metals from granulation waste water at Rönnskärsverken

*Maria Viklund*

At Boliden Mineral AB:s smelter Rönnskärsverken, slag is granulated with seawater forming a by-product called iron sand. The waste water from this process contains relatively high concentrations of heavy metals, yearly releasing 4-5 tonnes zinc and 0.5-0.8 tonnes copper to the Baltic Sea.

In this thesis, chemical precipitation, adsorption/ion exchange and reverse osmosis have been reviewed as potential methods to reduce these metal emissions. Adsorption/ion exchange and reverse osmosis were regarded as too sensitive to fouling and algae growth to be relevant methods in this context. Chemical precipitation is a rather simple technique and is currently used at Rönnskärsverken, making it an interesting method.

Laboratory experiments using lime and green liquor as precipitation chemicals were performed. The precipitation results were good in both cases, but the sedimentation was only satisfactory when lime was used. In order to facilitate the sedimentation of precipitates formed after the addition of green liquor, additional experiments using green liquor were conducted where two different flocculation chemicals were added as well. However, neither of the two chemicals Magnafloc 2025<sup>®</sup> and ferric sulphate provided any satisfying results.

A simple purification plant in pilot scale with a 9 m<sup>3</sup> sedimentation tank was constructed and used for continuous trials with lime precipitation. Five trials were conducted with different pH levels and flow rates. The results of the pilot scale plant indicated that the amount of lime needed to reach the pre-determined pH level was significantly larger than expected, probably due to poor mixing of lime and granulation water. The reduction in metal concentrations was best during low water flows but the results deteriorated as the pH increased, contradicting the previous results from the laboratory experiments. This is most likely due to the high amount of lime added to the water at the high pre-determined pH, causing poor sedimentation conditions.

Precipitation with lime led to satisfactory metal removal both in laboratory and pilot scale, but this method also produces large quantities of sludge and requires a large surface area for sedimentation tanks. Precipitation using green liquor does not produce as much sludge as precipitation using lime. Therefore it seems that precipitation using green liquor is a better option if it is possible to find a solution for separating the precipitate from the water.

Keywords: Chemical precipitation, flocculation, granulation, iron sand, zinc, green liquor, Rönnskärsverken

*Department of Earth Sciences, Uppsala University, Villavägen 16, SE 752 36 Uppsala*  
ISSN 1401-5765

## Förord

Detta examensarbete omfattar 20 poäng och är utfört inom civilingenjörsutbildningen Miljö-och Vattenteknik som ges vid Uppsala Universitet.

Examensarbetet har utförts vid Rönnskärsverken, Skelleftehamn med handledning från Ulf Degerstedt, avdelningschef för zinkfumningverket. Roger Herbert, docent vid institutionen för geovetenskaper, Luft- vatten- och landskapslära vid Uppsala Universitet har varit ämnesgranskare.

Det är många som förtjänar ett omnämmande för deras bidrag till att detta examensarbete kunnat genomföras på det sätt som det har gjort. Förutom det övergripande stödet från Ulf Degerstedt har även Kristoffer Renström och Anna Svedberg varit till stor hjälp vid de kemiska delarna av arbetet. Jag vill också tacka personalen på vattenlab som har ställt upp på ett bra sätt samt alla andra på våning tre i C-lab som hjälpt mig när jag haft frågor. Sedan vill jag tacka Mikael Lövgren, Per Brännström, Tobias Vallström och alla skiftlag på fumningverket för deras hjälp med pilotförsöket. Slutligen vill jag tacka min sambo Henrik Lindvall för hans stöttning och hjälp med korrekturläsning.

Skelleftehamn, 2007



Maria Viklund

# INNEHÅLLSFÖRTECKNING

<b>1</b>	<b>INLEDNING</b> .....	<b>1</b>
1.1	BAKGRUND .....	1
1.2	SYFTE .....	3
1.3	AVGRÄNSNINGAR .....	3
<b>2</b>	<b>GRANULERINGSPROCESSEN OCH DESS PÅVERKAN PÅ RECIPIENTEN</b> .....	<b>4</b>
2.1	GRANULERINGSPROCESSEN .....	4
2.2	JÄRNSAND.....	5
2.3	JÄRNSANDSUPPLAGET .....	6
2.4	GRANULERINGSVATTNETS EGENSKAPER .....	7
2.4.1	Veckoprover .....	7
2.4.2	Flödesmätningar .....	8
2.4.3	Temperaturmätningar .....	8
<b>3</b>	<b>TEORI</b> .....	<b>10</b>
3.1	ADSORPTION OCH JONBYTE .....	10
3.1.1	Aktivt kol .....	12
3.1.2	Lågkostnadsmaterial för adsorption .....	12
3.1.3	Jonbytesmaterial .....	13
3.2	KEMISK FÄLLNING .....	13
3.2.1	Hydroxidfällning .....	14
3.2.2	Adsorption till oxidtytor som följd av pH-ändring vid kemisk fällning.....	16
3.2.3	Sulfidfällning.....	17
3.3	SEPARATION AV SUSPENDERAT MATERIAL .....	19
3.3.1	Sedimentation.....	19
3.3.2	Förtjockning .....	20
3.3.3	Filtrering .....	21
3.3.4	Koagulering och flockning.....	21
3.4	MEMBRANTEKNOLOGI.....	23
3.4.1	Omvänd osmos .....	24
3.5	SLUTSATSER FÖR VAL AV RENINGSMETOD.....	25
<b>4</b>	<b>NYA MÄTNINGAR PÅ EFFLUENTEN</b> .....	<b>26</b>
4.1	UTLAKNING FRÅN PARTIKLAR I GRANULERINGSVATTNET - STICKPROV .....	26
<b>5</b>	<b>METODER</b> .....	<b>28</b>
5.1	MODELLERING MED HSC CHEMISTRY® .....	28
5.1.1	Eh-pH-diagram.....	28
5.1.2	Zn – H <sub>2</sub> O –systemet vid 20°C, 30°C och 40°C .....	28
5.1.3	Zn – S – H <sub>2</sub> O –systemet vid 20°C 30°C och 40°C .....	29
5.2	FÄLLNINGSFÖRSÖK .....	30
5.2.1	Hydroxidfällning med hjälp av släckt kalk.....	31
5.2.2	Sulfidfällning med hjälp av grönlut.....	32
5.3	FÄLLNINGSFÖRSÖK MED GRÖNLUT OCH FLOCKNING .....	33
5.3.1	Flockning med Magnafloc® 2025.....	33
5.3.2	Flockning med järn(III)sulfat .....	33
5.3.3	Flockning med järn(III)sulfat med pH-justering samt tillsats av Magnafloc® 2025 35	
5.4	PILOTFÖRSÖK.....	35
<b>6</b>	<b>RESULTAT OCH DISKUSSION</b> .....	<b>38</b>
6.1	FÄLLNINGSFÖRSÖK .....	38

6.1.1	Hydroxidfällning med hjälp av släckt kalk.....	38
6.1.2	Sulfidfällning med hjälp av grönlut.....	40
6.2	FÄLLNINGSFÖRSÖK MED GRÖNLUT OCH FLOCKNING .....	43
6.2.1	Flockning med Magnafloc® 2025.....	43
6.2.2	Flockning med järn(III)sulfat .....	43
6.2.3	Flockning med järn(III)sulfat med pH-justering samt tillsats av Magnafloc® 2025	45
6.3	PILOTFÖRSÖK.....	47
<b>7</b>	<b>BERÄKNINGAR FÖR EN FULLSKALEFÄLLNINGSSYSTEMANLÄGGNING....</b>	<b>54</b>
7.1	VOLYM- OCH MASSABERÄKNINGAR .....	54
7.1.1	Utjämningsbassäng.....	54
7.1.2	Sedimenteringsbassäng - ytbelastning.....	54
7.1.3	Slammängd.....	54
7.2	KOSTNADSBERÄKNINGAR .....	55
7.2.1	Kemikaliekostnader .....	55
<b>8</b>	<b>SLUTSATSER.....</b>	<b>57</b>
<b>9</b>	<b>FÖRSLAG TILL VIDARE UTREDNINGAR FÖR ATT MINSKA METALLUTSLÄPP FRÅN GRANULERINGSVATTEN .....</b>	<b>58</b>
9.1	SULFIDFÄLLNING MED GRÖNLUT .....	58
9.2	RECIRKULERING AV GRANULERINGSVATTNET .....	58
9.3	HYDROXIDFÄLLNING MED SLÄCKT KALK .....	58
<b>10</b>	<b>REFERENSER.....</b>	<b>59</b>
<b>11</b>	<b>BILAGOR .....</b>	<b>I</b>
	<b>Bilaga 1.</b> Ritning över avvattnings- och sedimenteringsbassäng.	
	<b>Bilaga 2.</b> Bilder från pilotförsök	
	<b>Bilaga 3.</b> Analysresultat från pilotförsök.	
	<b>Bilaga 4.</b> Kostnadsberäkningar.	

# 1 INLEDNING

Koppar och zink är tungmetaller och förekommer naturligt i jordskorpan. Dessa ämnen är också essentiella näringsämnen för många organismer. I högre halter är dock koppar och zink väldigt giftiga för vattenlevande organismer och dessutom potentiellt bioackumuleringsbara (Lästyrelsen Örebro län, Internet). De senaste decennierna har det emellertid uppstått en ökad medvetenhet kring olika miljöföroreningars effekt på hälsan hos människor, djur och växter. Lagstiftningen kring utsläppskraven blir allt tuffare, vilket pressar bland annat industrier till att hitta lösningar för att ytterligare reducera sina föroreningsutsläpp.

## 1.1 BAKGRUND

Boliden Minerals kopparsmältverk Rönnskärsverken (Figur 1.1) är ett av världens största, med en produktionskapacitet på 230 000 ton koppar per år. Verkets andra huvudprodukter utgörs av guld, silver, bly och zinkklinker. Rönnskär är också en av världens största återvinningsanläggningar för koppar och ädelmetaller, 20 % av råmaterialet till metallframställningen utgörs av återvinningsmaterial som metallaskor, stålverksstoff och metallskrot. Resterande 80 % utgörs av koppar- och blykoncentrat från gruvor (New Boliden, 2006). Rönnskärsverken ligger i Skelleftehamn, Skellefteå kommun.



**Figur 1.1** Rönnskärsverken.

Byggnationen av Rönnskärsverken inleddes 1928 och verket togs i drift 1930 (New Boliden, 2005a). I slutet av 60-talet inleddes mätningar av miljöfarliga utsläpp till luft och vatten och sedan 80-talet har det skett en genomsnittlig minskning av utsläppen med 90 %.

Vid kopparframställningen på Rönnskärsverken sker en granuleringsprocess där slagg (se stycke 2.1) granuleras med hjälp av havsvatten och bildar en restprodukt som kallas järnsand. Efter granuleringen pumpas järnsand och vatten tillsammans ut till en avvattningsbassäng. Vattnet som runnit igenom avvattningsbassängen får sedan passera en sedimenteringsbassäng för att därefter direkt rinna ut i havet. Metallinnehållet i denna effluent räknas idag inte in i Rönnskärs totala utsläpp, eftersom det tidigare varit

en diffus utsläppskälla från ett invallat avvattningsområde. I september 2002 togs avvattnings- och sedimenteringsbassängen i bruk, vilket har möjliggjort kontinuerlig flödesmätning och vattenprovtagning. I Tabell 1.1 redovisas totalinnehållet av bland annat koppar och zink i effluenten under åren 2003 till 2006 jämfört med gränsvärdet (den totala mängd metall Rönnskärsverken tillåts släppa ut per år).

**Tabell 1.1** Totalinnehållet av koppar, zink, arsenik, bly, nickel och kadmium i effluenten från sedimenteringsbassängen under åren 2003-2006 jämfört med gränsvärden för nämnda metaller.

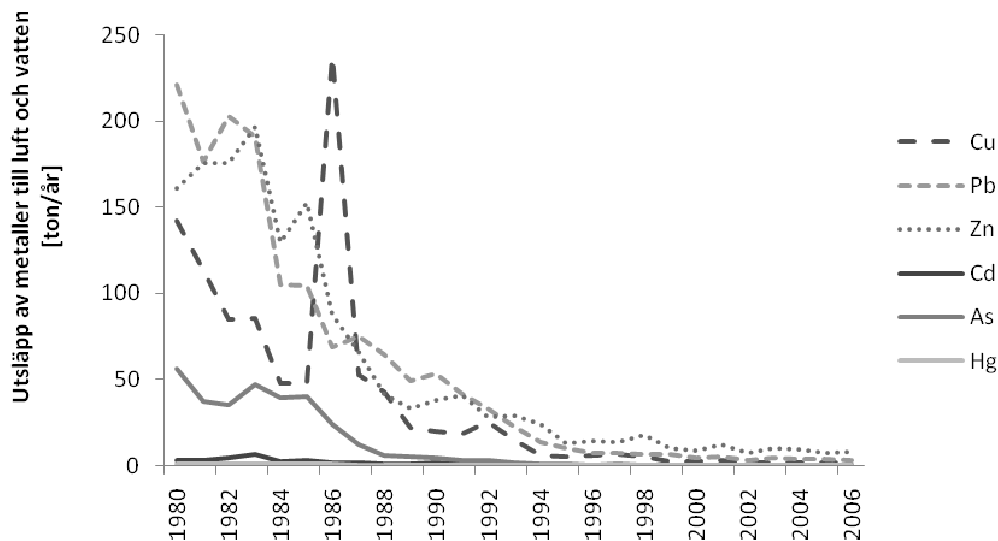
	<b>Cu [ton/år]</b>	<b>Zn [ton/år]</b>	<b>As [ton/år]</b>	<b>Pb [ton/år]</b>	<b>Ni [ton/år]</b>	<b>Cd [ton/år]</b>
2003	0,58	3,79	0,078	0,068	0,088	0,0031
2004	0,48	4,67	0,081	0,147	0,075	0,0009
2005	0,84	5,29	0,137	0,156	0,086	0,002
2006	0,56	5,68	0,092	0,092	0,078	0,0007
<b>Gränsvärde</b>	<b>2,00</b>	<b>4,00</b>	<b>1,00</b>	<b>2,00</b>	<b>0,40</b>	<b>0,10</b>

Då de övriga zinkutsläppen från Rönnskärsverken till havet uppgår till cirka 2-3 ton per år utgör granuleringsvattnet idag en mycket stor utsläppskälla av zink.

Föroreningsutsläppen från slaggranuleringen är inte något nytt problem, utan har varit anledning till utredningar och undersökningar ända sedan 80-talet. I ett examensarbete av Bygdemark (1985) undersöktes bland annat om recirkulering av granuleringsvattnet kunde vara motiverat för att minska utsläppen. Resultaten visade dock att det var tveksamt att en sådan åtgärd skulle minska de totala utsläppen till luft och vatten, eftersom metallerna i granuleringsvattnet då endast marginellt bidrog till dessa.

Sedan 80-talet har metallutsläppen till luft och vatten minskats kraftigt, och granuleringsvattnets metallbidrag blir därmed allt större (Figur 1.2). 2006 släpptes det totalt ut 8,1 ton zink till luft och vatten. Om utsläppet via granuleringsvattnet inkluderas blir siffran istället 13,8 ton, en ökning av det totala utsläppet med cirka 70 %. Skulle metallutsläppet från granuleringsvattnet minimeras skulle recipienten (Bottenviken) få en minskad Zn-belastning på cirka 80 % (enligt värden från 2006). Det befintliga reningsverket på Rönnskär har dock ingen kapacitet för att rena detta vatten då det rör sig om stora och intermittenta flöden (200-800 m<sup>3</sup>/h). Det finns således mycket goda skäl för att undersöka vilka andra reningsalternativ som kan vara aktuella för att minska metallhalten i detta vatten.





**Figur 1.2** Utsläpp av metaller till luft och vatten under perioden 1980-2006. Den kraftiga toppen i kopparutsläpp 1967 berodde till stor del på inkörningssvårigheter med ny ammoniakpolningsteknik i anodgjutriet.

## 1.2 SYFTE

Syftet med detta examensarbete har varit att studera om och hur granuleringsvattnet kan renas, i första hand med avseende på zink och koppar. Detta har skett genom litteraturstudier, laborieförsök, pilotförsök och efterföljande utvärdering. Litteraturstudien inriktades mot de reningstekniker som kunde vara aktuella, och laborieförsök har utförts baserat på de slutsatser som nåtts i litteraturstudien. Resultaten från laborieförsöken ligger till grund för pilotförsök.

Boliden Mineral AB s förhoppning är att resultatet från detta examensarbete kommer ge ett förslag till en metod som kan användas för att minska metallutsläppen till recipienten.

## 1.3 AVGRÄNSNINGAR

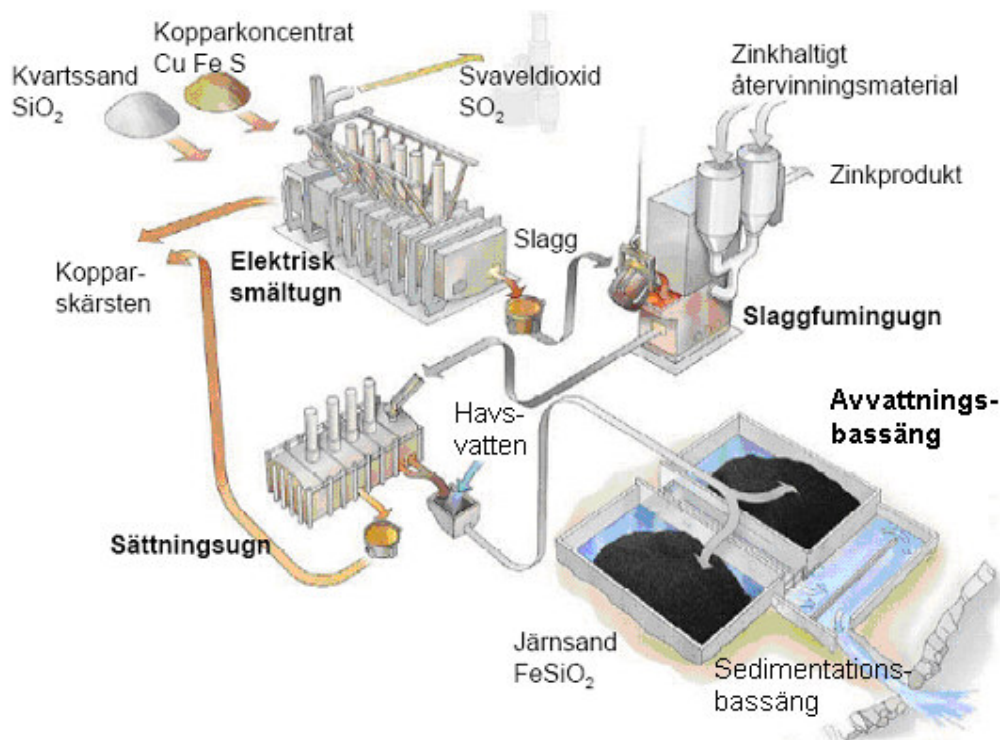
Detta arbete syftar till att hitta en metod som kan användas på det vatten som idag rinner ut från sedimenteringsbassängen. Eventuella förbättringar som kan göras på sedimenteringsbassängen i sig eller i granuleringsprocessen kommer därför inte att beröras här.

## 2 GRANULERINGSPROCESSEN OCH DESS PÅVERKAN PÅ RECIPIENTEN

### 2.1 GRANULERINGSPROCESSEN

Kopparframställningen inleds med att kopparhaltiga material smälts i en elektrisk smältugn tillsammans med kvarts. Kiseldioxiden förenar sig med järnet som finns i kopparkoncentratet och bildar slagg. Samtidigt förenar sig koppar med svavel och bildar skärsten. Slaggen separeras från skärstenen och överförs därefter med skänkar till fumingugnen i flytande form. Denna överföring sker satsvis, varför slaggfuming alltså är en diskontinuerlig process.

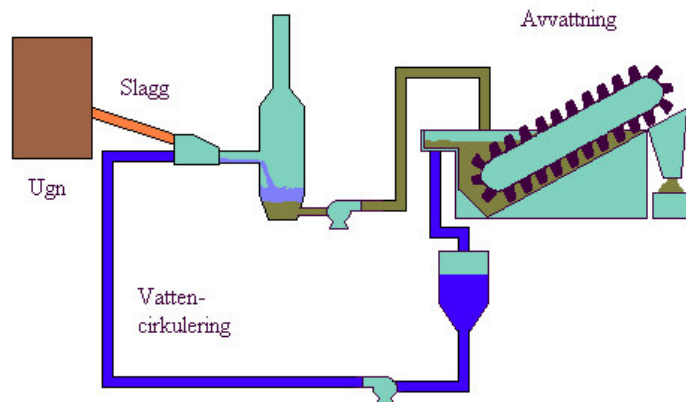
I botten av fumingugnen blåses kolpulver och luft in i slaggen. Detta medför att zink och bly reduceras till metallånga och avdrivs från smältan. Efter avskiljningen tillförs syre varefter metallerna återoxideras och faller ut som ett stoft i en gasreningsanläggning. När zinkhalten i slaggen beräknats underskrida 1,1 % tappas slaggen över till en sättningsugn där koppar får sjunka till botten. Vid sättningsprocessen uppstår det tre olika skikt på smältan, speiss, skärsten och slagg. Skärsten och speiss tas tillbaka till kopparverket eller säljs. Slaggen granuleras genom att snabbt kylas ned i en stråle av havsvatten och bildar järnsand. Cirka 250 000 ton järnsand produceras varje år. För en översiktsbild av järnsandsframställningen, se Figur 2.1.



Figur 2.1 Järnsandsframställning vid fumingverket.

Granulering är en vanligt förekommande process inom metallindustrin, och används oftast för att göra slaggavfallet lättare att hantera. När slaggen granulerats är det mycket vanligt att återcirkulera det avlägsnade vattnet för att minska energikostnader och

miljöpåverkan. Nedan visas en avvattningslösning som är vanlig bland kopparsmältverk runt om i världen och som används av bland andra Kennecott (Utah, USA), Cerro Matoso (Columbia), Codelco (Chile) och Kidd Creek (Kanada) (Figur 2.2) (Cooper och Eng, 2006).



**Figur 2.2** Vanlig avvattningslösning för granulering vid kopparsmältverk.

När den nya avvattnings- och sedimenteringsbassängen byggdes gjordes en mindre utredning av vilka förutsättningar som skulle krävas vid en eventuell recirkulering av granuleringsvattnet. Med hjälp av en värmebalans konstaterades att vattnet efter två recirkuleringsvarv skulle överstiga kokpunkten, och för att undvika detta skulle man följaktligen vara tvungen att installera värmeväxlare. Kylvattnet till denna värmeväxlare skulle tas från havet och allt vatten som varit i kontakt med processen måste enligt gällande regler renas innan det kan släppas ut i havet igen, vilket skulle medföra en ökad belastning på Rönnskärs reningsverk. Det är också möjligt att det blir nödvändigt att använda sötvatten istället för havsvatten för att inte få korrosionsproblem, vilket leder till ökade sötvattenskostnader. Dessutom tillkommer energikostnader för rundpumpning av vattnet. Recirkulering tillämpas därför i dagsläget inte vid Rönnskärsverken.

## 2.2 JÄRNSAND

Järnsand är en svartglänsande sand som till största delen består av järnsilikater och oxider. Järn, kisel, aluminium och kalcium har de högsta halterna totalt sett, medan zink och koppar har de högsta koncentrationerna bland spårämnena (Fällman och Carling, 1998).

I Skellefteå kommun har järnsanden använts som fyllnadsmaterial i väg- och grundbyggnationer ända sedan 70-talet. 100 km vägar och 80 000 m<sup>2</sup> industriytor i kommunen har byggts upp med hjälp av järnsand (New Boliden, 2005b). Ett exempel på användning av järnsand i vägbyggen kan ses i Figur 2.3.



**Figur 2.3** Exempel på järnsandsanvändning vid vägbyggnad.

### 2.3 JÄRNSANDSUPPLAGET

Som framgår av Figur 2.1 pumpas järnsanden till en avvattningsbassäng följt av en sedimenteringsbassäng. För en byggritning av upplaget se Bilaga 1. Avvattningsbassängen består av två separata bassänger där järnsanden växelvis pumpas till en av dessa. Då järnsanden från fumingverket pumpas till den ena bassängen töms den andra på avvattnad järnsand med hjälp av en lastmaskin (Figur 2.4). När järnsanden hamnar i avvattningsbassängen dräneras vattnet genom dräneringsrör placerade längs långsidan av bassängen ut till den efterföljande sedimenteringsbassängen. Från slutet av sedimenteringsbassängen rinner därefter vatten förhållandevis fritt från partiklar ut till recipienten.

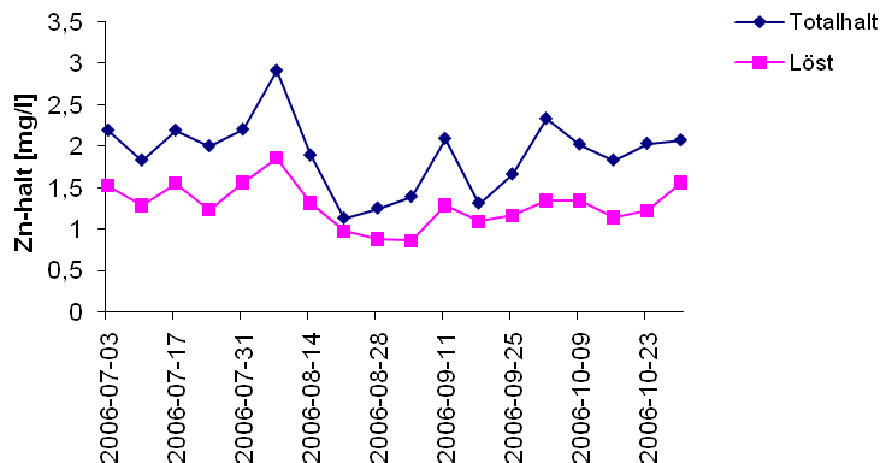


**Figur 2.4** Järnsandsupplaget. På bilden håller avvattningsbassängen på att tömmas på järnsand.

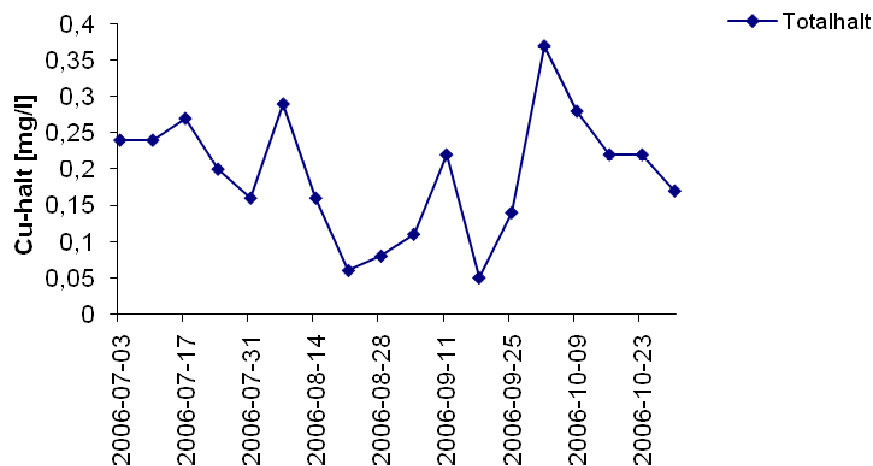
## 2.4 GRANULERINGSVATTNETS EGENSKAPER

### 2.4.1 Veckoprover

Vid sedimenteringsbassängens utlopp har det under längre tidsperioder, främst sommartid, tagits vattenprover kontinuerligt med en flödesstyrd automatisk vattenprovtagare. Dessa prover har samlats ihop och bildat veckoprover som sedan filterats och analyserats på koppar-, zink-, bly-, nickel-, arsenik- och kadmiuminnehåll. I Figur 2.5 och Figur 2.6 visas variationen i zink- och kopparhalter i veckoprover tagna under juli – november 2006.



Figur 2.5 Veckoprovsresultat för Zn i granuleringsvatten under perioden juli-november 2006.

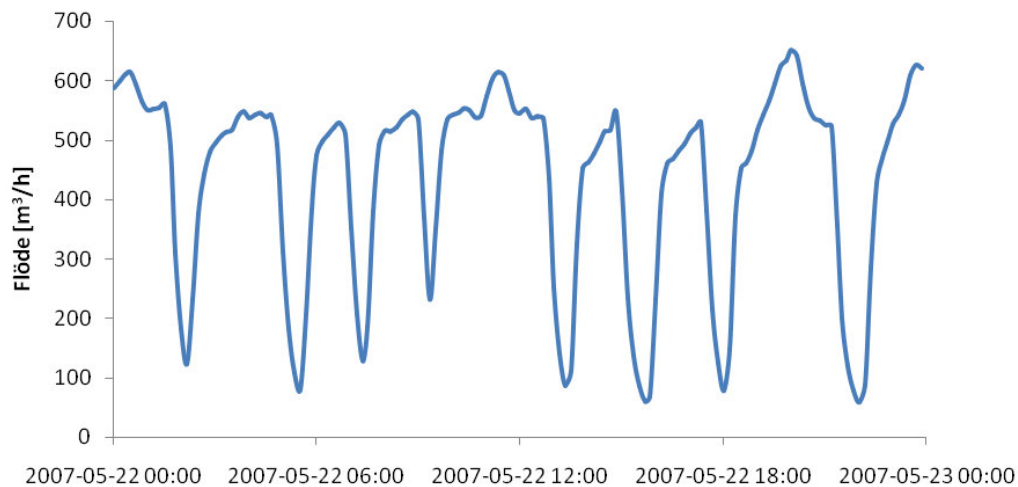


Figur 2.6 Veckoprovsresultat för Cu i granuleringsvatten under perioden juli-november 2006.

Veckoproverna har inte analyserats på järn- eller manganinnehåll, men stickprovsmätningar indikerar att granuleringsvatten har ett järninnehåll på mellan 2-23 mg/l och ett manganinnehåll på mellan 0,06-0,3 mg/l.

## 2.4.2 Flödesmätningar

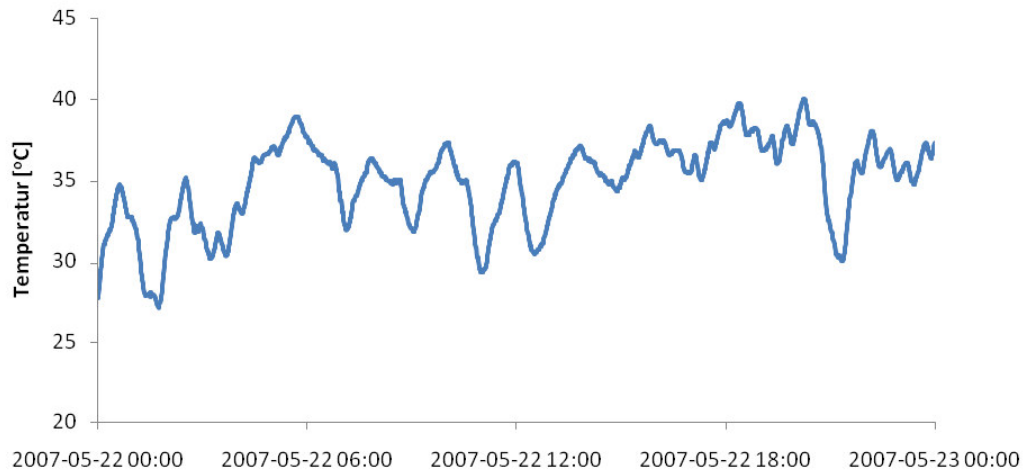
Flödesmätningen vid sedimenteringsbassängen sker genom att vattenytans höjd mäts över ett rakt överfall vid bassängens utlopp. Denna höjd räknas sedan om till ett flöde via en ekvation som anpassats efter överfallets utseende för att ge flödet som funktion av höjden. Flödesmätningen har skett parallellt med vattenprovtagningen för att på så sätt ge en bild av hur stora de totala utsläppen har varit. I Figur 2.7 visas dygnsvariationerna på flödet ur sedimenteringsbassängen den 22 maj 2007. Eftersom granuleringsprocessen är en intermittenter process uppkommer det som synes stora variationer i flödet under ett dygn, med toppar på över 600 m<sup>3</sup>/h och dalar ner till under 100 m<sup>3</sup>/h. Vid tidigare mätningar har flödestoppar på över 800 m<sup>3</sup>/h uppmätts. Medelvärde på flödet var 340 m<sup>3</sup>/h 2006.



**Figur 2.7** Flöden uttryckt i m<sup>3</sup>/h från sedimenteringsbassängens utlopp under den 22 maj 2007.

## 2.4.3 Temperaturmätningar

Eftersom granuleringsprocessen leder till att vattnet värms upp var det intressant att även undersöka vilka temperaturvariationer som kan uppstå. Därför installerades det i april månad en temperaturgivare vid sedimenteringsbassängens utlopp, nedan visas resultatet för den 22 maj detta år (Figur 2.8)



**Figur 2.8** Temperatur i vattnet vid sedimenteringsbassängens utlopp i °C uppmätt under 22 maj 2007.

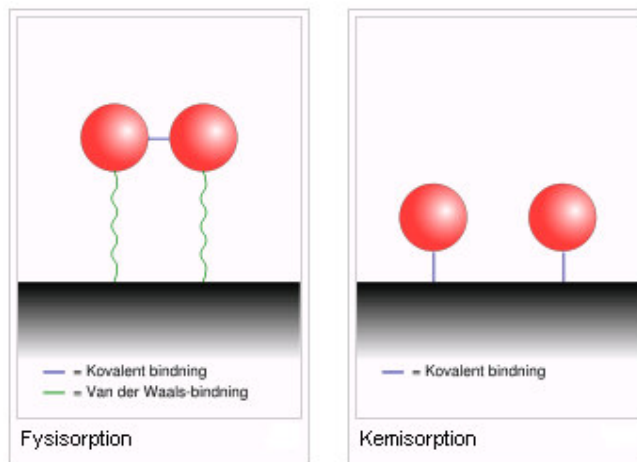
Som synes uppvisar även temperaturen dygnsvariationer. Temperaturen på havsvattnet som användes vid granuleringen hade under detta dygn en medeltemperatur på 4,3 °C. Under hela mätperioden som sträckte sig från 20 april till och med 6 augusti registrerades som högst 52 °C den 13 juli, havsvattnet hade då en temperatur på 14 °C.

### 3 TEORI

Under årens lopp har flera olika tekniker för att rena metallhaltigt vatten tagits fram, bland annat kemisk fällning, koagulering-flockning, flotation, jonbyte och membranfiltrering (Kurniawan m.fl., 2006). Nedan följer beskrivningar av några av dessa metoder, med tonvikten lagd på zink- och kopparrening. För- och nackdelar om de olika teknikerna tas upp för att sedan fungera som underlag vid val av de metoder som ska undersökas närmare.

#### 3.1 ADSORPTION OCH JONBYTE

Avlägsnandet av ett ämne i vätskefas genom fysisk eller kemisk fastläggning till ett fast material kallas adsorption (Watson, 1999). Den fysiska fastläggningen, s.k. fysisorption, är relativt svag och utgörs typiskt av Van der Waals-bindningar. Den inbindande molekylerna behåller då sin ursprungliga form. Vid kemisk fastläggning, s.k. kemisorption, sker en starkare inbindning med kovalenta bindningar då molekylerna offerar sin egen struktur för att komma närmare och binda starkare till ytmolekylerna (Figur 3.1)(Langmuir, 1997).



**Figur 3.1** Illustration av fysisorption och kemisorption. (bild från Wikipedia, internet, 2007a).

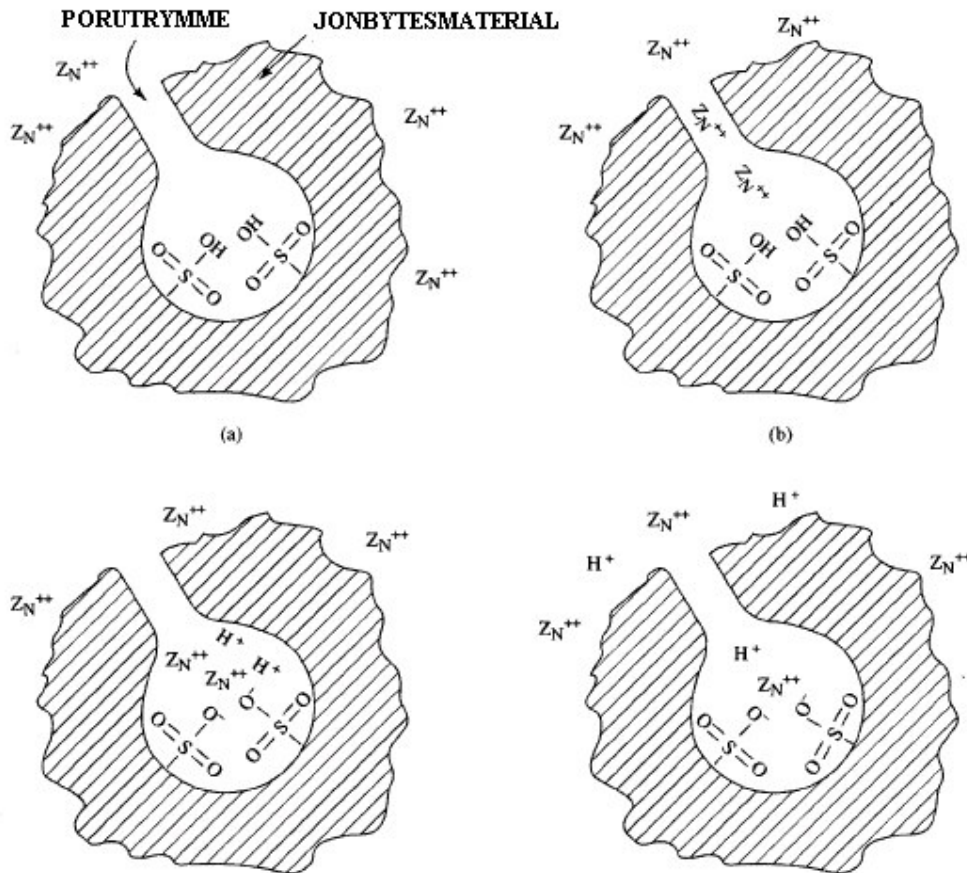
Adsorption är särskilt attraktivt för att rena vatten med låga föroreningshalter, vilket är ett vanligt problem inom miljöområdet (Watson, 1999). Ur ett vattenreningsperspektiv är adsorption som mest effektiv när ämnet som ska avlägsnas endast är måttligt lösligt i vatten (Woodard & Curran, 2006).

Med jonbyte menas utbytet av en jon i eller på en fast fas mot ett elektriskt ekvivalent antal joner i lösning (Watson, 1999). De utbytbara jonerna på den fasta fasen sitter bundna till funktionella grupper som är lokaliserade på ytan av det fasta mediet. Joner som förekommer i låg koncentration ersätter joner med lika laddning och lägre valenstillstånd, medan joner i hög koncentration ersätter alla joner med lika eller lägre laddning och även en del joner med högre laddning (Woodard & Curran, 2006).

Figur 3.2 visar en genomskärning på ett jonbytesmaterial nedsänkt i ett zinkkontaminerat vatten. De funktionella grupperna har vätejoner bundna till sig i inledningen av utbytesprocessen. Mellan vattnet utanför och inuti poren finns en stark koncentrationsgradient av zinkjoner, med en högre koncentration zink utanför än inuti. Samtidigt finns det även en vätejonskoncentrationsgradient mellan ytan av



jonbytesmaterialet och vattnet inuti poren. Vätejonerna har därför en stark benägenhet till att lämna de funktionella grupperna och diffundera ut genom porerna, men den ännu starkare strävan till att behålla elektrisk neutralitet hindrar detta från att inträffa. När zinkjonerna drivs in i porerna genom diffusion tack vare koncentrationsgradienten kan det emellertid ske ett utbyte mellan zink- och vätejonerna. Alltså kommer både kraften som strävar efter att fördela väte- och zinkjoner homogent inom vattenlösningen och kraften att behålla elektriskt neutralitet bli tillgodosedda (Woodard & Curran, 2006).



**Figur 3.2** Jonbyte mellan en tvåvärd jon ( $Zn^{2+}$ ) och en envärd jon ( $H^+$ ). (bild från Woodard & Curran, 2006).

Tillvägagångssättet vid adsorption och jonbyte är tämligen likartat. Båda metoderna innefattar vanligtvis att en vätska pumpas genom en bädd eller en kolonn med ett fast adsorptions- eller jonbytesmaterial. Processen fortskrider till dess att materialet har blivit så mättat att det inte längre kan avlägsna föroreningen effektivt. Materialet kan därefter ofta regenereras för att användas på nytt, och de adsorberade eller utbytta ämnena kan tas om hand i en koncentrerad form. Eftersom adsorption och jonbyte oftast är mest effektivt vid låga föroreningshalter kan denna behandling ofta fungera bra som ett polersteg efter det att en annan reningsmetod tagit hand om den största delen av föroreningarna (Watson, 1999).

Adsorption har förutom den tidigare nämnda fördelen att fungera bra vid låga föroreningskoncentrationer även förmågan att hantera korta pulser eller förändringar i föroreningskoncentration som annars kunnat ge stora problem i andra

reningsutrustningar. En nackdel med adsorptionsbäddar är dock att de bara kan tolerera små kvantiteter av suspenderat material i vattnet som ska behandlas (Watson, 1999).

Jämfört med kemisk fällning har jonbytesprocessen några klara fördelar. Jonbytessystem är lätta att sköta, kräver inte särskilt mycket tillsyn och skapar inte någon betydande slamproblematik. Dock måste inflödet även i detta system vara tämligen fritt från suspenderat material. Dessutom kan hanteringen av använd regenereringsvätska (som innehåller de avlägsnade föroreningsjonerna) utgöra ett problem om det inte är möjligt att släppa ut den direkt i avloppssystemet (Woodard & Curran, 2006).

### **3.1.1 Aktivt kol**

Studier inom metallurgiområdet har visat att aktivt kol kan användas för adsorption av många metallföreningar (Noyes, 1994). Inom gruvindustrin används till exempel aktivt kol vid cyanidlakning för att adsorbära och därmed utvinna metaller som guld, silver och koppar (Lindvall, 2007, muntlig källa). Adsorptionseffektiviteten kan dock variera kraftigt mellan olika föreningar. Aktivt kol har haft ett brett användningsområde för att avlägsna organiskt material från vatten, medan dess tillämpning för att avlägsna metaller har varit mer begränsad. Ett fåtal fullskalelösningar med koladsorption finns dock tillgängliga för att rena vatten förorenat med krom och kvicksilver (Noyes, 1994).

Studier har också visat att aktivt kol även kan användas för att avlägsna nickel (Shim m.fl., 1996), kadmium (Leyva-Ramos m.fl., 1997), koppar (Monser och Adhoum, 2002) och zink (Leyva-Ramos m.fl., 2002) från förorenat vatten.

### **3.1.2 Lågkostnadsmaterial för adsorption**

Då användningen av aktivt kol kan bli kostsam har det under senare år skett en mängd studier av lågkostnadsmaterial som kan användas för adsorption. I en artikel av Kurniawan m.fl. (2005) jämför författarna reningseffekten och kostandseffektiviteten mellan aktivt kol och en mängd lågkostnadsadsorptionsmaterial som erhållits från jordbruksavfall, industriella biprodukter och naturmaterial. Resultatet visade att de adsorptionsmaterial som tagits fram från jordbruksavfall (exempelvis apelsinskal och hasselnötsskal) hade väldigt hög kapacitet för att avlägsna tungmetaller från vatten jämfört med aktivt kol. Författarna hävdade därmed att lågkostnadsadsorptionsmaterial kan vara ett gångbart alternativ till aktivt kol vid behandling av metallkontaminerat vatten.

Torv är ett annat lågkostnadsmaterial för metalladsorption som inte behandlades i någon större utsträckning i den ovan nämnda studien. Torv är ett komplext naturmaterial som främst består av lignin och cellulosa. Ligninet i torven innehåller polära funktionella grupper som alkoholer, aldehyder, ketoner, syror och etrar. Tack vare denna polära natur har torven en god adsorptionsförmåga för lösta metaller som nickel, koppar, zink, bly, kadmium och kvicksilver (Noyes, 1994). Mekanismen bakom metalladsorption i torv debatteras fortfarande, då olika studier lett till skilda slutsatser. Variationer i torvtyp, metod och studerade metaller gör det svårt att göra korrekta jämförelser mellan resultaten. Den vanligaste uppfattningen är dock att det är jonbyte som har den mest betydande rollen, andra teorier inkluderar ytadsorption, kemisorption och komplexbildning (Brown m.fl., 2000).

### 3.1.3 Jonbytesmaterial

Material med jonbyteskapacitet förekommer i stor omfattning i naturen, några exempel på dessa är lera, lignin, humus, ull och cellulosa. Lera har en jonbyteskapacitet på cirka 1,7 kg kalcium/m<sup>3</sup> lera. Zeoliter är ett annat naturmaterial med betydligt högre jonbyteskapacitet på cirka 17 kg kalcium/m<sup>3</sup> (Woodard & Curran, 2006). Zeoliter är aluminiumsilikater med en mikroporstruktur som innehåller utbytbara joner som exempelvis Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> och Mg<sup>2+</sup> (Wikipedia, internet, 2007b). Det går även att framställa syntetiskt jonbytesmaterial som har jonbyteskapaciteter på mer än 170 kg/m<sup>3</sup> (Woodard & Curran, 2006).

De vanligaste syntetiska jonbytesmaterialen är gjorda av organiska polymerer med jongrupper placerade längs en polymerkedja. Jonbytarmassor delas in i katjon- och anjonbytare, beroende på vilken typ av joner de kan byta ut (Watson, 1999). Katjonbytare har sura funktionella grupper, som karboxyl- och fenolgrupper, anjonbytares funktionella grupper består av aminogrunder. Katjonbytare med en hög grad av jonisering kallas starkt sura jonbytare, och de med en låg grad av jonisering kallas svaga sura jonbytare. På samma sätt definieras även starka och svaga basiska anjonbytare (Woodard & Curran, 2006).

Starkt sura eller basiska jonbytare har oftast en högre affinitet till de joner som ska avlägsnas från vattnet än de svagt sura eller basiska jonbyterna, och kan därmed ge en bättre reningseffekt. Dock kräver starkt sura eller basiska jonbytare mer regenereringsvätska än de svagt joniserade jonbyterna (Woodard & Curran, 2006).

De flesta jonbytesmaterial har en inneboende jonselektivitet som baseras på jonernas fundamentala kemiska egenskaper. Generellt kommer det för joner med en viss given laddning vara större attraktion till jonbytarmaterialet ju mindre jonen är. Rent allmänt minskar jonstorleken med minskad atomvikt, men eftersom joner lösta i vatten har ett lager med vattenmolekyler runt om sig kommer de tyngre atomerna att binda till sig vattnet hårdare och därmed närmare, vilket gör att de totalt sett får en mindre radie än de lättare jonerna i en vattenlösning. Slutresultatet blir därför att de flesta jonbytesmaterial uppvisar en högre selektivitet ju högre atomvikt en jon med en viss given laddning har. Ett jonbytesmaterial visar därmed oftast upp följande selektivitet för monovalenta katjoner: Ag<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup>. Det finns dock även jonbytesmaterial som är selektiva för specifika joner (Woodard & Curran, 2006).

## 3.2 KEMISK FÄLLNING

Kemisk fällning är det vanligaste tillvägagångssättet för att avlägsna tungmetaller från vatten (Gray, 1999). Metoden baseras på att ett ämne i lösning omvandlas till en fast fas och sedan separeras från lösningen. Fällningen uppstår då den kemiska löslighetsjämvikten för det oönskade ämnet ändras genom att antingen ändra pH i lösningen eller genom att tillsätta en substans som reagerar med det lösta ämnet och bildar en produkt med lägre löslighet (Noyes, 1994). Den bildade fällningen består av små eller kolloidala partiklar som sedan flockas samman och sedimenteras eller filtreras bort, vilket resulterar i en lägre metallhalt i det utgående vattnet. Den vanligaste metoden för att åstadkomma utfällning av metaller är att tillsätta en reagens för att höja pH, och därmed minska lösligheten hos metallerna så att de faller ut i form av metallhydroxid (US Army, 2001).

För ett olösligt salt används följande uttryck för att beskriva dess löslighet i vatten (US Army, 2001)



$$K_{sp} = [C]^a[A]^b \quad (2)$$

Löslighetsprodukten ( $K_{sp}$ ) anger det maximala värdet som produkten av jonkoncentrationerna kan nå vid jämviktsförhållanden vid en given temperatur. För att fällning ska uppstå måste följaktligen lösningen uppnå övermättade förhållanden, dvs.  $[C]^a[A]^b > K_{sp}$ . När detta inträffar kommer utfällning av saltet ske till dess att jonkoncentrationerna i lösningen reducerats till att vara lika med de koncentrationer som råder vid mättade jämviktsförhållanden ( $[C]^a[A]^b = K_{sp}$ ) (US Army, 2001). Lösligheten ändras signifikant med temperaturen, genom att de flesta metaller erhåller en ökad löslighet med ökande temperatur (Noyes, 1994).

Den faktiska lösligheten av ett salt överensstämmer sällan med den teoretiska. Oftast är lösligheten större i verkligheten p.g.a. ofullständiga reaktioner, dålig separering av kolloidala fällningspartiklar och bildningen av lösliga metallkomplex som inte tagits någon hänsyn i jämviktsmodellen. En av de vanligaste typerna av metallkomplex bildas när kat- eller anjoner reagerar med vatten och bildar lösliga metallhydroxidkomplex. Dessutom kan andra lösliga joner och molekyler (s.k. ligander) bilda lösliga komplex med metalljonerna. Vanliga ligander utgörs av bl.a.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , samt ett otal andra oorganiska och organiska molekyler. Närvaron av kelerande ämnen kan också öka lösligheten hos metaller, då det kelerande ämnet binder till metallen och därigenom hindrar metallen från att bilda ett olösligt salt. Några vanliga kelatorer är EDTA (ethylenediamin tertraacetic acid), citrat och tartrat. Det finns också processer som kan bidra till att minska lösligheten hos en substans. Samfällning bidrar till att minska halten av en specifik metall via adsorption till andra metallfällningars partikelytor (US Army, 2001).

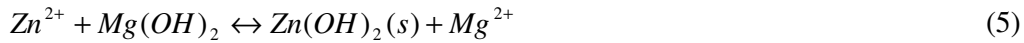
Flera faktorer är alltså viktiga för att kemisk fällning ska fungera effektivt. pH måste kontrolleras under fällning och sedimentering, och separeringen av fällning från lösning måste vara tillfredsställande. Dessutom måste fällningskemikalien tillsättas i tillräckligt stora mängder för att fällningsreaktionen ska bli fullständig (US Army, 2001; Noyes, 1994).

Vid Rönnskärsverkens befintliga reningsverk utnyttjas kemisk fällning som reningsmetod genom att använda både sulfid- och hydroxidfällning.

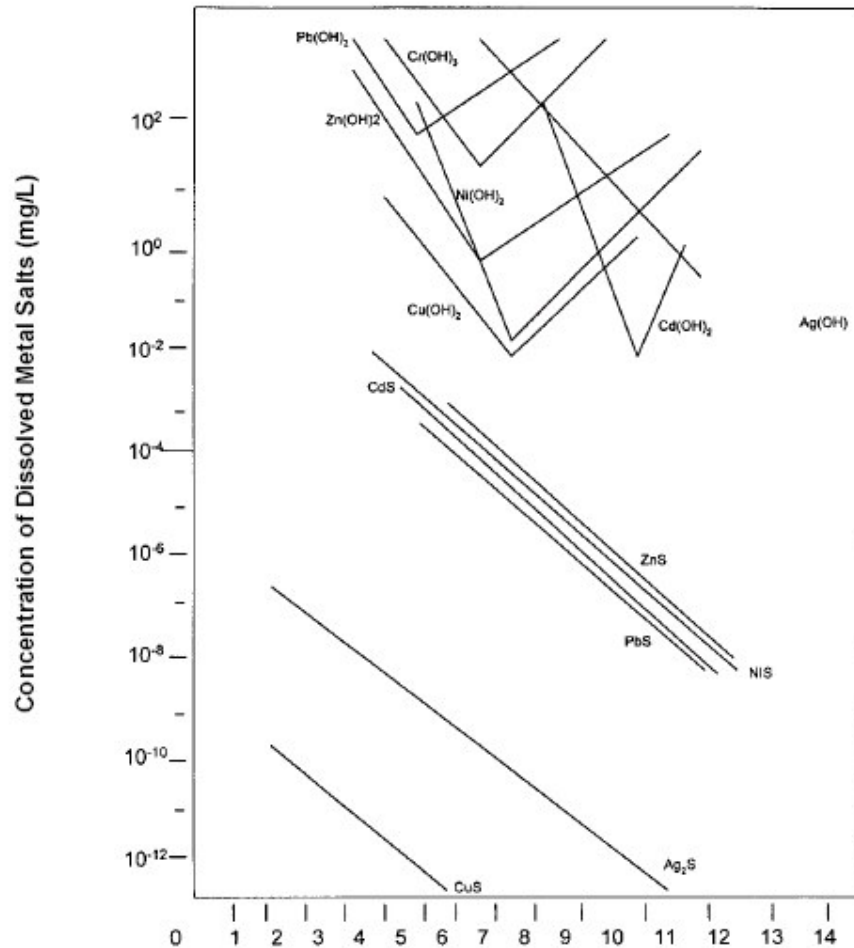
### 3.2.1 Hydroxidfällning

Hydroxidfällning är den dominerande reningsmetoden för industriella avloppsvatten, tack vare dess relativa enkelhet och låga kostnad (Brooks, 1991). Denna teknik kan minska halterna av bl.a. koppar, zink, krom, kadmium och nickel till halter som understiger 1 mg/l. De vanligaste fällningskemikalierna för hydroxidfällning är lut ( $\text{NaOH}$ ), släckt kalk ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) och magnesiumhydroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Nedan följer deras respektive fällningsreaktioner där  $\text{Zn}^{2+}$  används som exempel på den metall som ska fällas ut (US Army, 2001).





Lösligheten hos olika fällningar varierar, främst beroende på vilken metalljon som ska fällas och pH hos vattnet. Generellt minskar lösligheten hos metallhydroxider med ökat pH fram till ett minimivärde, efter vilket ytterligare pH-ökning leder till en ökad löslighet (Figur 3.3). Detta har sin förklaring i metallers amfoteriska (lösliga i både sura och basiska förhållanden) egenskaper. (US Army, 2001).



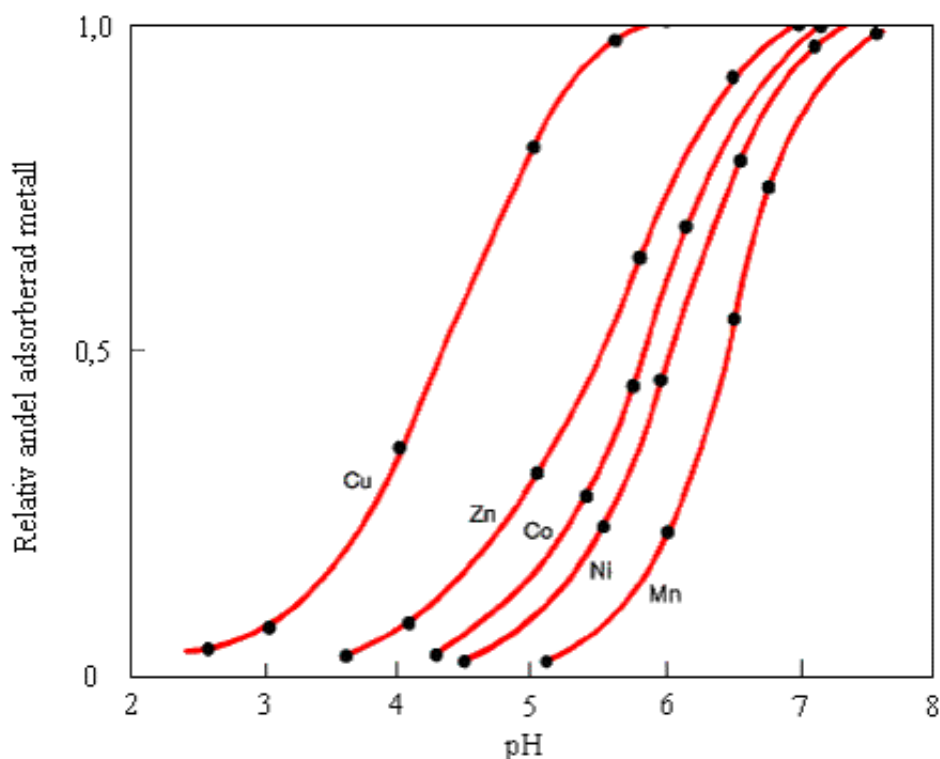
**Figur 3.3** Löslighet av metallhydroxider och -sulfider som funktion av pH. (US Army, 2001)

Kalk är en effektiv och billig fällningskemikalie som är väldigt vanlig vid hydroxidfällning, men som också producerar stora kvantiteter slam. Lut är den näst vanligaste fällningskemikalien efter kalk, och har sin främsta fördel i att den ger ett snabbare reaktionsförlopp än kalk, vilket resulterar i lägre uppehållstider. Nackdelen är dock en betydligt större kostnad/kg jämfört med kalk. Om istället magnesiumhydroxid används som fällningskemikalie blir reaktionstiden längre, men fällningen blir mer kompakt vilket skapar mindre slamvolym. Å andra sidan är kostnaden för magnesiumhydroxid cirka tre gånger högre än för släckt kalk. Av de ovan nämnda fällningsreagenserna kan samtliga ge en lika låg metallhydroxidlöslighet, den främsta skillnaden är istället slamkaraktärstiken, som kan variera oerhört (US Army, 2001). Vid Rönnskärsverkens reningsverk används släckt kalk vid hydroxidfällningssteget.

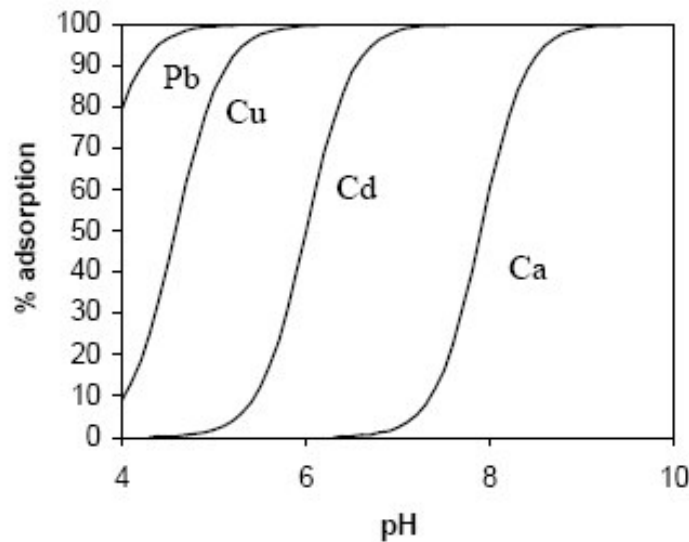
Hydroxidfällning är en välutvecklad teknik för att reducera metallkoncentrationer i en lösning till acceptabla nivåer (Noyes, 1994). Metoden är relativt billig och har goda förutsättningar för automatisk styrning. Dock skapas ofta ansemliga mängder slam som också är svårt att avvattna. Bildad hydroxidfällning tenderar även att återupplösas om lösningens pH ändras. Dessutom kan reningseffektiviteten minska om det behandlade vattnet innehåller metaller som har sina lägsta lösligheter vid olika pH (US Army, 2001).

### 3.2.2 Adsorption till oxidtytor som följd av pH-ändring vid kemisk fällning

Om det förorenade vattnet innehåller järn-, aluminum- eller manganoxider kan en pH-ökning även leda till en ökad metalladsorption då de lösta metallerna bildar ytcomplex med oxiderna (Evans, 1989). En stor del av oxidytornas laddning är pH-beroende, vilket leder till att den elektrostatiska attraktionen mellan oxidytan och metalljoner ändras med pH. Koppar och bly bildar starka ytcomplex med oxidtytor, medan kadmium bildar relativt svaga komplex som löses upp vid låga pH-värden (Berggren Kleja m.fl., 2006). Vid jämförelse mellan Figur 3.4 och Figur 3.5 syns att adsorptionen för zink borde ligga mellan adsorptionen för koppar och kadmium, vilket indikerar att zink bildar ganska starka ytcomplex med oxidtytor.



**Figur 3.4** pH-beroende av adsorption till goethit ( $\alpha$ -FeOOH) för koppar, zink, kobolt, nickel och mangan. (bild från Evans, 1989)



**Figur 3.5** Adsorptionens beroende av pH för bly, koppar, kadmium och kalcium då en mycket liten mängd metalljon tillsätts en järnoxidyta. Jonstyrka I = 0,01 M. (Bild från Berggren Kleja m.fl., 2006)

Metalloxidkomplexen som bildas vid en pH-ökning måste dock precis som de utfällda metallerna kunna separeras från lösningen för att åstadkomma en minskning av metallhalten i det behandlade vattnet.

### 3.2.3 Sulfidfällning

Ett alternativ till hydroxidfällning är sulfidfällning då de lösta metallerna omvandlas till olösliga sulfidföreningar genom att tillsätta exempelvis natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), natriumvätesulfid ( $\text{NaHS}$ ) eller järnsulfid ( $\text{FeS}$ ) (US Army, 2001). Fällningsreaktionen mellan natriumsulfid och en tvåvärd metalljon såsom  $\text{Zn}^{2+}$  ser ut som följer:



Två olika processer kan användas vid sulfidfällning, den lösliga sulfidprocessen (LSP) och den olösliga sulfidprocessen (OSP) (Noyes, 1994). Vid LSP används  $\text{Na}_2\text{S}$  eller  $\text{NaHS}$  och vid OSP används  $\text{FeS}$ . I LSP kommer det vid en hög sulfid tillsats normalt att ske en snabb utfällning av metallsulfider vilket resulterar i kolloidala partiklar som har dåliga sedimenterings- och filtreringsegenskaper. Detta kan dock avhjälpas genom att tillsätta koagulerings- och/eller flockningsmedel som formar en stor snabbt sedimenterande flock. LSP kan ge också upphov till resthalter av sulfid ( $\text{S}^{2-}$ ) i den behandlade effluenten samt orsaka uppkomsten av giftigt svavelväte ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Om istället OSP används kommer en överdosering av  $\text{FeS}$  att hindra bildningen av  $\text{H}_2\text{S}$  tack vare  $\text{FeS}$  låga löslighet. En sådan överdosering leder dock även till en betydande ökning av kemikaliekostnader och slamvolym (US Army, 2001). OSP genererar även generellt större slamvolym än hydroxidfällning eftersom de järnjoner som frigörs under behandlingen faller ut i form av järnhydroxider (Noyes, 1994).

Sulfidfällning har många fördelar gentemot den traditionella hydroxidfällningen. Eftersom lösligheten för metallsulfider är betydligt lägre än för metallhydroxider (Figur

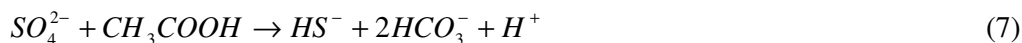
3.3) kan metallkoncentrationerna i ett behandlat avloppsvatten nå ner till halter på µg/l istället för mg/l. Sulfidfällning är också mindre känslig för närvaron av kelerande ämnen och har en snabb reaktionshastighet vilket ger en kortare uppehållstid. Metallsulfidslammet har bättre avvattningsegenskaper och kan bearbetas på smältverk för metallåtervinning (Brooks, 1991). Volymen bildat slam är också i allmänhet lägre jämfört med hydroxidfällning, med undantag för OSP. Sulfidfällning fungerar under ett stort pH-intervall (pH 2 till 12) men används oftast vid nära neutrala förhållanden (pH 7-9) (US Army, 2001).

Nackdelarna med sulfidfällning är främst de tidigare nämnda riskerna för resthalter S<sup>2-</sup> i effluenten och bildning av H<sub>2</sub>S. Sulfidfällning är även en relativt komplex process och medför högre kapital- och driftskostnader än hydroxidfällning (US Army, 2001). Dessutom är de bildade sulfidfällningarna känsliga för syrgaskontakt eftersom de då kan oxideras vilket medför att den utfällda metallen åter frigörs (reaktion 7). Fällningarna är även känsliga för pH-sänkningar (reaktion 8; Herbert, 2007, muntlig källa):



Ett alternativ till att använda kemiskt framställda sulfidkällor är att istället framställa sulfiden biologiskt. Sulfatreducerande bakterier (SRB) utgörs av en grupp bakterier som använder sulfat som oxidationsmedel och organiskt material som elektrondonator, och därmed reducerar sulfaten till sulfid. De kan ofta också nyttja oxiderade svavel-föreningar som sulfit och tiosulfat, och elementärt svavel (Langmuir, 1997).

Nedan följer en reaktion som visar hur sulfat kan reduceras till sulfid (Huisman m.fl., 2006).



Det nederländska företaget Paques BV har utvecklat fullskalelösningar för behandling av förorenat vatten med SRB inom industrin (Huisman m.fl., 2006). 2002 fanns det tretton anläggningar för sulfatreduktion designade av detta företag i drift (Dijkman m.fl., 2002).

Ofta finns det en ”naturlig” förekomst av sulfat i det förorenade vattnet, som med hjälp av SRB kan reduceras till sulfid. Som framgår av reaktion (7) måste även en elektrondonator finnas närvarande, i detta fall ättiksyra, för att SRBs reduktion av sulfat ska äga rum. I Paques lösningar måste därför till exempel etanol eller vätgas tillsättas till det svavelhaltiga vattnet (Van Lier m.fl.). Skulle det inte finnas något behov av att avlägsna sulfat från vattnet, eller om det förorenade vattnet redan är fritt från svavel är elementärt svavel den billigaste svavelkällan för sulfidframställning med hjälp av SRB (Dijkman m. fl., 2002). I en studie av Esposito m.fl. (2005) erhöles dock en lägre zinksulfidfällningsgrad i det behandlade vattnet när en biologisk sulfidkälla använts för sulfidfällning jämfört med Na<sub>2</sub>S. Skillnaden skulle enligt författarna bero på att det i biosulfidreaktorns effluent förutom sulfid även fanns andra substanser närvarande (exempelvis mikronäringsämnen, fosfat och EDTA) som hade en hämmande effekt på sulfidfällningen. Enligt Arie Pronk på Paques BV är dessutom sulfidbehovet till granuleringsvattnet för lågt för att en biosulfidreaktor ska vara lönsam.



Vid Rönnskärsverkens reningsverk används grönlut som sulfidkälla vid sulfidfällning. Grönlut är en svagt grönaktig och starkt alkalisk vätska som är en restprodukt från pappersmassaindustrin. Dess huvudsakliga kemiska beståndsdelar utgörs av  $\text{Na}_2\text{S}$  och natriumkarbonat.

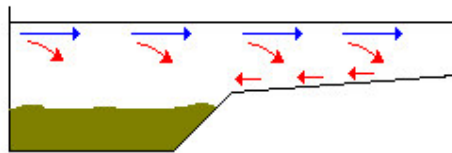
### 3.3 SEPARATION AV SUSPENDERAT MATERIAL

För att nå goda reningsresultat måste partiklarna som bildats efter kemisk fällning avskiljas från vattenfasen. Detta kan ske på en mängd olika sätt, nedan följer beskrivningar av några av de vanligaste separationsmetoderna.

#### 3.3.1 Sedimentation

Genom att reducera hastigheten hos vattenflödet i en tank eller damm kommer de suspenderade partiklarna i vattnet sedimentera till följd av gravitationskraften (Noyes, 1994). Detta kan åstadkommas på olika sätt, några av de vanligaste metoderna är enkel sedimentation och plattsedimentering (Kemmer, 1988).

Det finns olika sätt att designa anläggningar för enkel sedimentering, i Figur 3.6 visas exempel på en rektangulär sedimentationsbassäng. En sådan sedimentations-bassäng har typiskt ett längd-till-breddförhållande cirka på 4:1 (Kemmer, 1988).

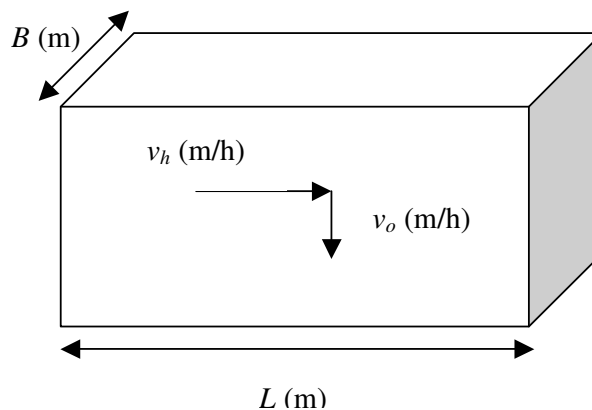


**Figur 3.6** Rektangulär sedimentationsbassäng. Raka (blå) pilar visar vattnets flödesriktning, de krökta (röda) visar partiklarnas.

För att en partikel som kommer in vid ytan av en sedimenteringsbassäng ska nå botten vid utloppet måste partiklens sjunkhastighet vara lägst  $v_o$ , som beräknas enligt Hazens ytbelastningsteori (Figur 3.7) (Ekengren, 1986):

$$v_o = \frac{Q}{B \cdot L} = \frac{Q}{A} \quad (6)$$

$Q$  = inkommande flöde ( $\text{m}^3/\text{h}$ )  
 $v_h$  = vattnets hastighet  
 $v_o$  = partikelns sjunkhastighet

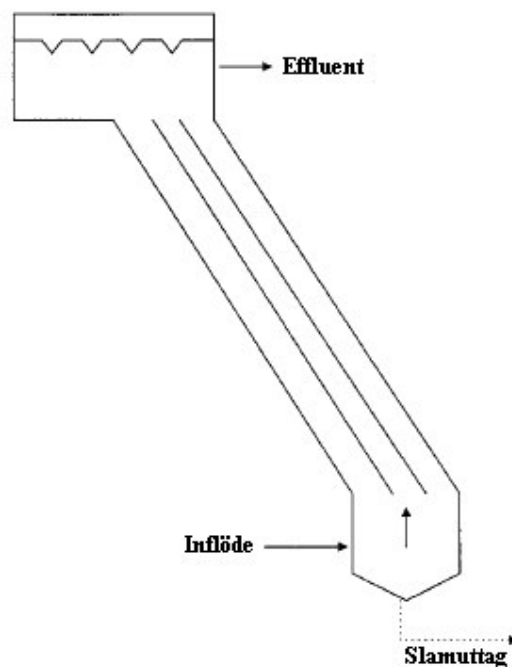


**Figur 3.7** Sedimentering enligt Hazens ytbelastningsteori.

Kvoten mellan inflödet och arean kallas ytbelastning. Denna kvot visar att det är ytarean (A) på sedimenteringsbassängen som har störst betydelse för sedimenteringens funktion (Woodard & Curran, 2006).

Sedimentationshastigheten påverkas bland annat av temperaturen. Genom att öka temperaturen från 0 till 29 °C dubblas sedimentationshastigheten för en partikel främst tack vare att viskositeten på vattnet minskar (Kemmer, 1988).

I flesta sedimentationsbassänger måste partiklarna sjunka 1,5 meter eller mer för att kunna ge en fullgod separering. Tiden som detta tar blir den begränsande faktorn för hur stor kapacitet sedimentationsbassängen kan ha. För att reducera fallsträckan och dessutom minska utrymmesbehovet kan därför plattsedimentering vara ett intressant alternativ (Kemmer, 1988). En plattsedimenterare består principiellt av en behållare fylld med tätt placerade parallellt lutande plattor som vattnet pumpas genom (Figur 3.8). Eftersom flödes hastigheten blir väldigt liten nära ytan av plattorna kommer partiklarna sedimentera längs plattorna och glida ner till botten. Erfarenheten har visat att det generellt är plattsedimentering eller liknande alternativ som ska väljas för att sedimentera oorganiska partiklar som de som bildas vid kemisk fällning av metaller (Woodard & Curran, 2006).



**Figur 3.8** Plattsedimenterare. (US Army, 2001).

Det kan också vara fruktsamt att recirkulera delar av det bildade slammet, eftersom det då kan vara möjligt att reducera både koaguleringsmedelstillsats och efterföljande flockningstid (se avsnitt 3.3.4) (US Army, 2001).

### 3.3.2 Förtjockning

Förtjockning är en separationsmetod som används för att öka suspensionshalten i det bildade slammet, och därmed reducera kostnaderna för slamhanteringen. Inom industrin

används ofta gravitationsförtjockning för att öka suspensionshalten i kemiska slam. En sådan förtjockare består vanligen av en cirkulär tank med ett golv som lutar in mot mitten (Kemmer, 1988).

### **3.3.3 Filtrering**

Filtrering kan användas som ett alternativ till sedimentering om det endast är låga halter av suspenderat material som ska avskiljas (<100 mg/l) (Ekengren, 1986). Andra tillämpningar av filtrering är bland annat förbehandling av förorenat vatten före behandling med jonbyte samt polering efter sedimentering (Noyes, 1994).

Det finns två huvudkategorier av filter, yfilter och djupbäddfilter. När partiklarna samlas på utsidan av filtermediet kallas filtret för ett yfilter, och när partiklarna samlas inuti filtermediet kallas det för djupbäddfilter. Yfiltrering är ofta att föredra om syftet med filtreringen är att återta det suspenderade materialet (Watson, 1999).

Granulära filtermedier kan användas för att avlägsna suspenderat material vid halter upp till 1000 mg/l och ger cirka 90 % rening (Kemmer, 1988). I denna filterkategori ingår bland annat granulära djupbäddfilter och långsamma sandfilter. Djupbäddfilter kan i sin tur vara av antingen nedströms- eller uppströmstyp. I ett nedströmsfilter sker huvuddelen av fastläggningen vid ytan och i de första centimetrarna av filtermediet. I ett uppströmsfilter har de första centimetrarna inte lika stor betydelse, eftersom filterbädden expanderar på grund av det uppåtriktade vattenflödet. Granulära djupbäddfilter kan bestå av ett eller flera filtermedier som exempelvis sand, antracitkol och granat (Woodard & Curran, 2006).

Långsamma sandfilter har en låg hydraulisk belastning vilket medför att filtret inte behöver rengöras särskilt ofta. Rengöringen sker vanligtvis genom att skrapa bort den första (översta) delen av sandbädden. Filter anpassade för högre flöden måste rengöras oftare, vilket åstadkoms genom periodisk backspolning, det vill säga spolning motsatt den normala flödesriktningen (Noyes, 1994).

Vattentemperaturen påverkar filtrets funktion eftersom vattnets viskositet ändras med temperaturen. Viskositeten ökar med 44 % om vattentemperaturen minskar från 22 °C till 0 °C, vilket leder till att filtret fungerar sämre (Kemmer, 1988).

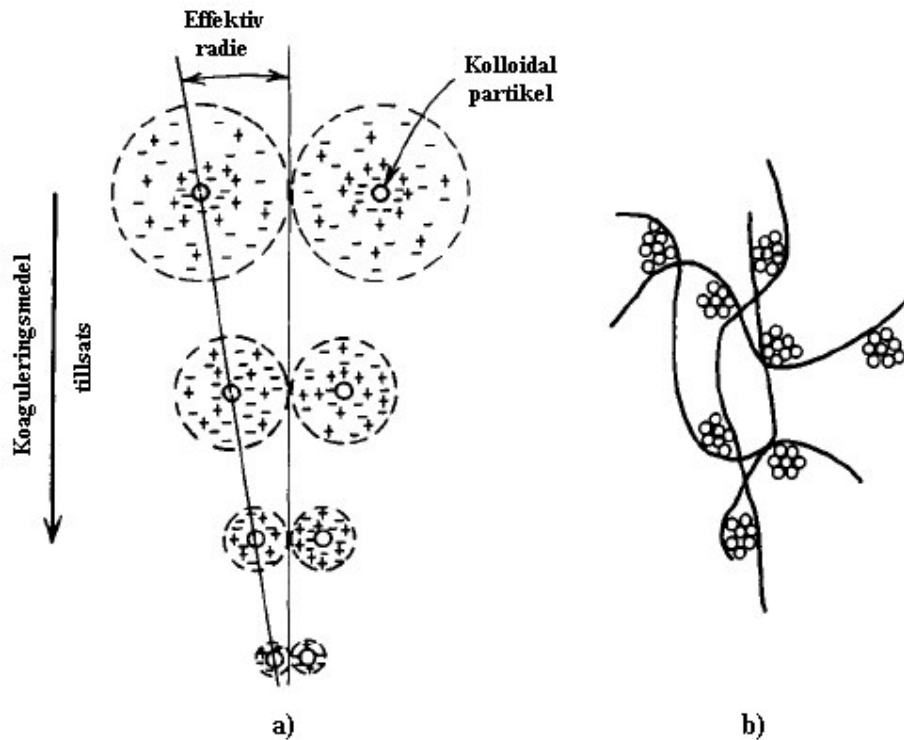
Vattenreningsanläggningar använder ofta granulära filterbäddar som ett polersteg efter sedimentering. Denna typ av filtrering har lägre driftskostnader jämfört med andra filtertyper, och kräver mindre ytor än andra metoder som kan ge motsvarande reningseffekt. Det backspolade vattnet måste dock avvattnas före eventuell deponering (Noyes, 1994).

### **3.3.4 Koagulering och flockning**

Koagulering och flockning används för att avlägsna de olösliga och kolloidala partiklarna som bildas vid kemisk metallfällning (US Army, 2001). Koagulerings- och flockningsmedel tillsätts ofta det förorenade vattnet innan det ska passera sedimenteringsdammar, sättningsbassänger eller filter för att underlätta separeringen av suspenderat material (Noyes, 1994).

Kolloidala fällningar av tungmetaller utgörs av mycket små partiklar, vars elektriska egenskaper skapar repellerande krafter som hindrar partiklarna från att klumpa samman

och sedimentera. Vid koagulering neutraliseras partikelns laddning, vilket möjliggör en sammanslagning av de kolloidala partiklarna. Figur 3.9a) visar hur tillsatsen av ett koaguleringsmedel minskar den elektriska laddningen hos de kolloidala partiklarna, vilket leder till att partiklarna kan föras samman (US Army, 2001).



**Figur 3.9** a) *Koagulering*: Vid tillsats av koaguleringsmedel kollapsar "laddningsmolnet" vilket leder till att partiklarna kan slås samman. b) *Flockning*: Flockningskemikalien bildar bryggor mellan de sammanslagna kolloidala partiklarna vilket skapar en stor flock. (bild från Kemmer, 1988).

Det är inte säkert att flocken som bildats genom sammanslagningen (koaguleringen) av flera kolloidala partiklar blivit tillräckligt stor för att kunna sedimenteras eller avvattnas på ett önskvärt sätt. Det kan då vara lämpligt att tillsätta ett flockningsmedel som bildar bryggor mellan de olika partikelytorna, vilket skapar stora flockar med goda sedimenteringsegenskaper (Figur 3.9 b) (Kemmer, 1988).

För att underlätta koagulering och flockning bör omrörning ske direkt efter tillsats av koagulerings/flockningsmedel. För att skapa en effektiv koagulering bör tillsatsen ske vid hög omrörningshastighet för att snabbt sprida ut koaguleringsmedlet och öka sannolikheten för kollisioner mellan partiklarna. Vid efterföljande flockning bör dock omrörningen vara försiktigare för att bildade flockar inte ska slitas sönder (Kemmer, 1988).

Koagulerings- och flockningsmedel delas generellt in i två kategorier, oorganiska koaguleringsmedel och polyelektrolyter. De oorganiska koaguleringsmedlen kan vidare delas in i tre huvudgrupper, aluminiumderivat, järnderivat och kalk (US Army, 2001). Järn och aluminiumsalter fungerar både som koagulations- och flockningsmedel, och bildar gelatinaktiga flockar (Kemmer, 1988). Eftersom de allra flesta aluminium- och

järnderivat består av sura salter kommer tillsats av ett sådant ämne sänka pH i det behandlade vattnet (US Army, 2001). Om pH-förhållandet inte är rätt för denna typ av koaguleringsmedel blir sedimenteringen dålig, och järn eller aluminium kan återlösas till vattenfasen vilket kan skapa problem i effluenten (Kemmer, 1988). Det kan därför vara nödvändigt att tillsätta en bas, till exempel kalk eller lut, för att motverka koaguleringsmedlets pH-sänkning (US Army, 2001). I Tabell 3.1 visas en sammanställning av fördelar och nackdelar hos de vanligaste oorganiska koaguleringsmedlen.

**Tabell 3.1** Fördelar och nackdelar hos några vanliga oorganiska koaguleringsmedel (US Army, 2001).

Namn	Fördelar	Nackdelar
Aluminumsulfat $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$	Lätt att använda, vanligaste koaguleringsmedlet, producerar mindre slam än kalk, mest effektiv mellan pH 6,5 och 7,5.	Leder till ökning av lösta salter i vattnet, endast effektivt över ett begränsat pH-område.
Polyaluminiumklorid $Al_{13}(OH)_{20}(SO_4)_2 \cdot Cl_{15}$	I vissa tillämpningar ger detta koagulationsmedel en tyngre och snabbare sedimenterade flock än aluminiumsulfat	Används sällan, lite fullskaledata jämfört med andra aluminiumderivat.
Järnsulfat $Fe_2(SO_4)_3$	Effektiv mellan pH 4-6 och 8,8-9,2.	Leder till ökning av lösta salter i vattnet, måste ofta även höja alkalinitet.
Järnklorid $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$	Effektiv mellan pH 4 och 11.	Leder till ökning av lösta salter i vattnet.
Släckt kalk $Ca(OH)_2$	Används ofta, väldigt effektiv, behöver inte leda till en ökning av salter i effluenten.	Väldigt pH-beroende, producerar stora mängder slam, över-dosering kan resultera i dåligt effluentkvalitet.

Polyelektrolyter är vattenlösliga syntetiska eller naturliga organiska polymerer som används till både koagulering och flockning. Koaguleringspolymererna består av katjoniska polymerer med relativt låg molekylvikt. Flockningspolymererna kan vara katjoniska, anjoniska eller nära neutrala och har en relativt hög molekylvikt (US Army, 2001). Polymererna reagerar med de kolloidala partiklarna genom att neutralisera deras laddningar eller genom att binda samman individuella partiklar till en flock (Kemmer, 1988).

Till skillnad från de oorganiska salterna producerar polymererna en flock som inte är voluminös och deras funktion påverkas inte av pH. De syntetiska polyelektrolyterna kan dessutom skraddarsys för att optimera dess funktion beroende på vilken typ av kolloidalt material som ska avlägsnas från vattnet (Kemmer, 1988).

### 3.4 MEMBRANTEKNOLOGI

Intresset för att använda membran-teknologi som ett medel för att minska föroreningsutsläpp blir allt större. Membranprocesser är särskilt fördelaktiga för utspädda föroreningsströmmar och är i många fall snabbare, effektivare och mer ekonomiska än många konventionella separationstekniker (Noyes, 1994). Inom miljöområdet kan membran-tekniker bland annat användas till att rena förorenat vatten från lösta metaller (Watson, 1999).

När membranseparering används för vattenrening tvingas vattnet passera ett membran vilket lämnar kvar delar av föroreningarna i en koncentrerad form (Kemmer, 1988).

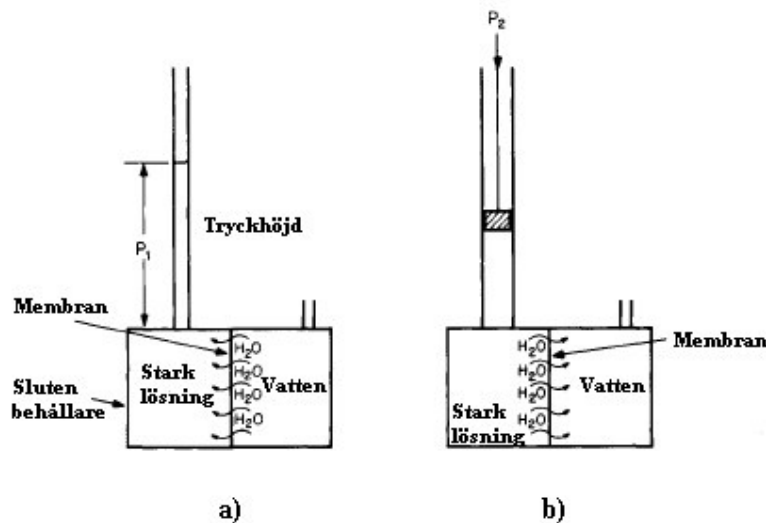
Drivkraften bakom detta kan antingen vara tryckskillnader, koncentrationsskillnader och/eller skillnader i elektrisk potential (Watson, 1999).

För många tillämpningar är membranseparation begränsad till behandling av föroreningsströmmar med låga halter suspenderat material och låga flöden. Detta är på grund av den relativt höga kapitalkostnad och låga genomströmningskapacitet som finns för denna typ av system. Dessutom drabbas membranseparatorer av nedsmutsning vilket ger en långsiktig förlust av membranets genomströmningskapacitet (Noyes, 1994).

### 3.4.1 Omvänd osmos

Omvänd osmos är en separationsprocess som använder ett semipermeabelt membran med hög genomsläpplighet för vatten och låg genomsläpplighet för mikroorganismer, kolloida partiklar, lösta salter och organiskt material. Denna metod kan bland annat användas för att rena gruvvatten från metaller (Noyes, 1994).

Om ett semipermeabelt membran separerar en lösning med hög koncentration från en lösning med låg koncentration kommer vattnet att strömma genom membranet i den riktning som reducerar koncentrationen i den starkare lösningen. Denna process kallas för osmos. Vattenmolekylerna kommer att passera genom membranet fram till dess att ett osmotiskt tryck byggs upp som hindrar fortsatt passage. Vid omvänd osmos appliceras ett tryck på den starkare lösningen som överstiger det osmotiska trycket vilket leder till att vattenmolekylerna passerar membranet i motsatt riktning (Figur 3.10) (Kemmer, 1988).



**Figur 3.10** Jämförelse mellan osmos och omvänd osmos. a) *Osmos*: Vattenmolekyler passerar genom ett semipermeabelt membran för att späda ut den koncentrerade lösningen fram till dess att ett osmotiskt tryck  $p_1$  byggs upp som hindrar vidare passage genom membranet. b) *Omvänd osmos*: Vattenmolekylerna passerar genom samma semipermeabla membran i motsatt riktning om ett högre tryck  $p_2$  appliceras. (bild från Kemmer, 1988).

Vid omvänd osmos är trycket över membranet ofta större än  $21 \text{ kg/cm}^2$  beroende på koncentrationsskillnaden. Det blir därför tydligt att en stor andel av driftkostnaden för ett sådant system utgörs av pumpkostnaden. Andra stora kostnaderna är membranbyten

och kostnaden för att göra sig av med rejecktvalet, som utgör cirka en fjärdedel av den totala mängden vatten som skickas in i systemet (Kemmer, 1988).

Den främsta fördelen med omvänd osmos är att den kan koncentrera utspädda lösningar för återvinning av salter och kemikalier samtidigt som den har ett lågt energibehov jämfört med till exempel evaporation (Noyes, 1994) (Watson, 1999). Metoden begränsas dock av den endast kan fungera tillfredsställande inom ett begränsat temperaturintervall (Noyes, 1994). Ett exempel är cellulosacetat, som är en av de vanligaste membrantyperna och fungerar bäst mellan 18 °C och 30 °C (Kemmer, 1988) (Noyes, 1994). Dessutom kan nedsmutsning av membran från vattenströmmar med höga halter av suspenderat material också vara ett problem.

### **3.5 SLUTSATSER FÖR VAL AV RENINGSMETOD**

- **Adsorption och jonbyte**

Adsorption och jonbyte är förmodligen inte lämpligt att använda för att rena detta vatten. Granuleringsvattnet har visserligen endast låga föroreningskoncentrationer och är på så sätt lämpat för denna metod, men risken för att det ska bildas beläggningar i adsorption/jonbytes-materialen verkar överhängande. Vattnet är inte fritt från partiklar, dessutom innehåller vattnet, som ju ursprungligen varit havsvatten, även alger och bakterier som kan börja tillväxa och bilda beläggningar. Det skulle därför vara nödvändigt att först låta granuleringsvattnet passera en filteranläggning, vilket troligtvis skulle bli både komplext och dyrt. Dessa metoder kommer således inte att undersökas vidare i detta examensarbete.

- **Kemisk fällning**

Vid Rönnskärsverkens egna reningsverk används som tidigare nämnts både hydroxid- och sulfidfällning. Det finns därmed en stor erfarenhet kring dessa tekniker som kan vara till nytta vid utformning av en anläggning för kemisk fällning. Metoden är dessutom relativt enkel och processtekniskt styrbar. Det är därför intressant att undersöka förutsättningarna för att använda kemisk fällning för att rena granuleringsvattnet.

- **Omvänd osmos**

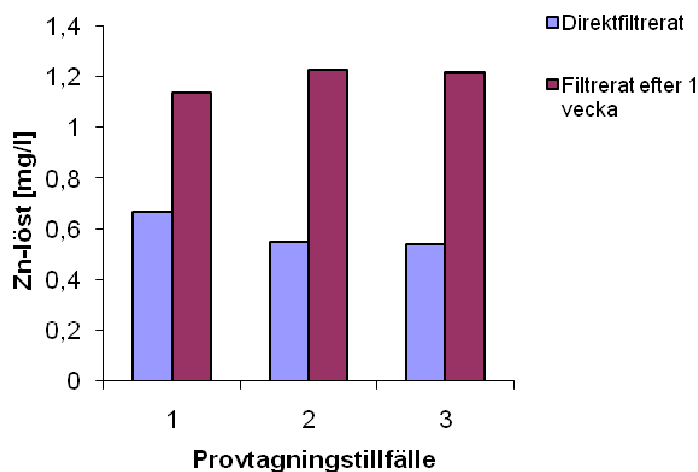
Inte heller omvänd osmos verkar vara en lämplig reningsmetod i detta sammanhang. Dels uppstår samma risk för problem med beläggningar som med jonbyte/adsorption. Sedan innehåller vattnet en mängd olika joner (salter), eftersom det från början varit havsvatten, vilket gör det svårt att separera bort enskilda joner med relativt låga halter. Att separera bort alla joner är tämligen oralistiskt, eftersom detta skulle kräva väldiga mängder energi. Denna metod kommer därmed inte undersökas vidare i detta examensarbete.

## 4 NYA MÄTNINGAR PÅ EFFLUENTEN

För att skapa en bättre bild av hur de lösta föroreningshalterna verkligen såg ut utfördes nya mätningar på effluenten genom av stickprovtagning. Resultatet från dessa mätningar användes därefter dels vid planeringen av kommande laborationsförsök och dels som diskussionsunderlag vid tolkningen av laborationsresultaten.

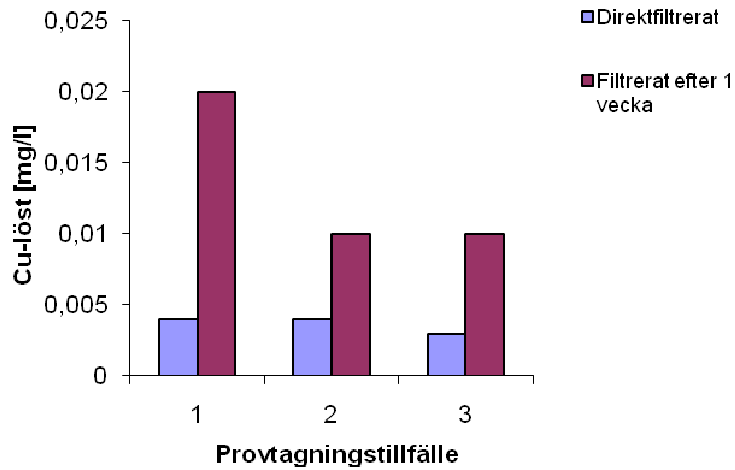
### 4.1 UTLAKNING FRÅN PARTIKLAR I GRANULERINGSVATTNET - STICKPROV

Vattnet som idag lämnar sedimenteringsbassängen är inte helt fritt från partiklar. Det är därför inte säkert de lösta metallhalterna hos de veckoprover som gjorts verkligen är de sanna då man inte vet om det skett någon utlakning av metaller från partiklarna. För att undersöka detta togs den 12 april två stickprover samtidigt vid tre tillfällen under en granuleringscykel. Det ena provet sprutfiltrerades på plats genom ett 0,45 µm membranfilter direkt efter provtagningen, medan det andra provet filtrerades först en vecka efter provtagning. Proverna analyserades sedan på löst och totalhalt av koppar-, zink-, bly-, nickel-, arsenik- och kadmiuminnehåll. I Figur 4.1 och Figur 4.2 visas resultaten för det lösta innehållet av zink och koppar.



**Figur 4.1** Uppmätta halter av löst zink i stickprov som filtrerats direkt efter provtagning och efter en veckas väntetid. Filtrering gjordes med 0,45 µm membranfilter.





**Figur 4.2** Uppmätta halter av löst zink i stickprov som filtrerats direkt efter provtagning och efter en veckas väntetid. Filtrering gjordes med 0,45 µm membranfilter.

De stickprov som filtrerats direkt efter provtagning har en betydligt lägre zink- och kopparhalt än de prover som lämnats orörda i en vecka, vilket tyder på att det faktiskt sker någon form av utlakning från den fasta fasen i vattnet. Det innebär också att de veckoprover (se stycke 2.4.1) som tagits förmodligen har överskattat utsläppen av löst zink och koppar eftersom delar av dessa prover stått upp till en vecka innan filtrering. Detta har naturligtvis ingen påverkan på veckoprovernas totalhalter, men visar ändå att partiklarna i vattnet utgör en större del i föroreningsproblematiken än vad som tidigare antytts av veckoproven. Kan partiklarna separeras från vattnet kan den totala mängden zink reduceras med mellan 50-70 % enligt resultatet från detta försök. För bly, nickel, arsenik och kadmium erhöles ingen eller bara en antydning till utlakning.

## 5 METODER

I teoriavsnittet (stycke 3.5) drogs slutsatsen att kemisk fällning kan vara en fungerande teknik för att minska metallhalten i granuleringsvattnet. Modellering och laborationsförsök utfördes därmed för att undersöka förutsättningarna för att använda kemisk fällning på detta vatten.

### 5.1 MODELLERING MED HSC CHEMISTRY®

För att få en inblick i hur stor påverkan temperaturen kan ha på lösligheten på zinkhydroxid och zinksulfid gjordes en enklare undersökning i programmet HSC Chemistry®.

HSC Chemistry® är utvecklat av Outokumpu Research och används för att studera olika typer av kemiska reaktioner och utföra jämviktsberäkningar. Namnet på programmet baseras på det faktum att alla beräkningsalternativ använder samma termokemiska databas som innehåller entalpi- (H), entropi- (S), och värmekapacitetsdata (C) för mer än 17 000 kemiska föreningar.

#### 5.1.1 Eh-pH-diagram

Ett Eh-pH-diagram (även kallat Pourbaix-diagram) visar termodynamiska stabilitetsområden för olika ämnen i en vattenlösning. Stabilitetsområden presenteras som en funktion av pH och elektrokemisk potential. Det övre och nedre stabilitetsområdet för vatten visas som streckade linjer i diagrammet.

Redoxpotentialaxeln baseras på standardvätgaselektrod-skalan Eh. Redoxpotentialen i ett system beskriver systemets förmåga att byta elektroner. Ett system med hög redoxpotential ( $E_h > 0$ ) tenderar att rycka bort elektroner från ett ämne, medan ett system med låg redoxpotential kan leverera elektroner till ämnet.

Pourbaix-diagram visar endast det ämne som har störst förekomst i varje stabilitetsområde. Linjerna i diagrammet motsvarar de Eh-pH-förhållanden då halten av två ämnen mellan angränsande stabilitetsområden är lika under jämviktsförhållanden. Linjerna i diagrammet representerar också kemiska reaktioner, som kan delas in i tre grupper enligt reaktionstyp:

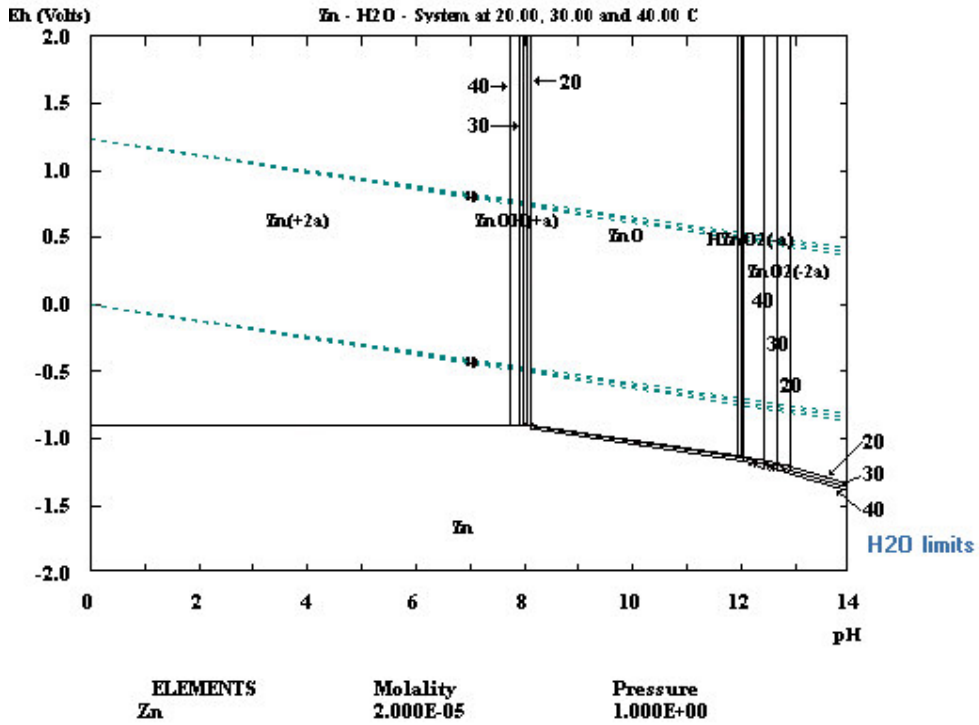
1. *Horisontella linjer.* Dessa linjer representerar reaktioner som involverar elektroner, men som är oberoende av pH.
2. *Diagonala linjer.* Linjer med antingen en negativ eller positiv lutning representerar reaktioner som involverar både elektroner och  $H^+$ - och  $OH^-$ -joner.
3. *Vertikala linjer.* Dessa linjer representerar reaktioner som involverar antingen  $H^+$  eller  $OH^-$ -joner. Elektroner medverkar inte i dessa reaktioner.

Reaktionshastigheten (kinetiken) tas inte med i termodynamiska beräkningar, vilket kan påverka resultatet i Eh-pH-diagram. Detta är därför viktigt att ha i åtanke vid tolkning av sådana diagram.

#### 5.1.2 Zn – H<sub>2</sub>O-systemet vid 20°C, 30°C och 40°C

I Figur 5.1 visas Eh-pH-diagrammet som beräknats för Zn – H<sub>2</sub>O-systemet vid 20°C, 30°C och 40°C. Eftersom det inte går att urskilja någon större skillnad mellan de olika

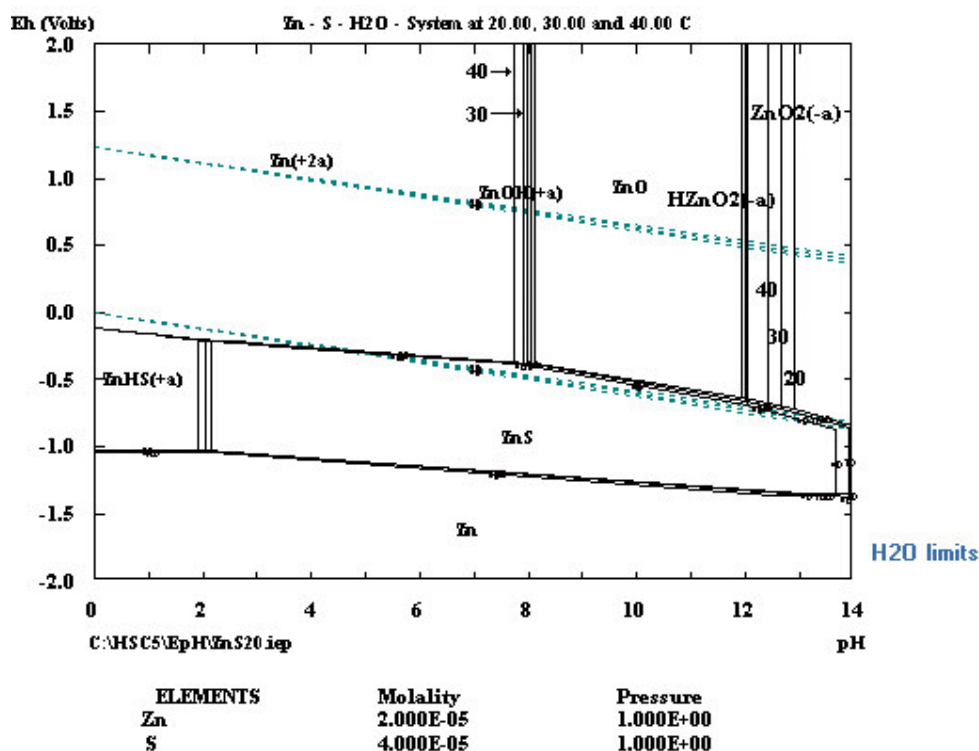
temperaturerna verkar utfällningen av zinkhydroxid inte påverkas särskilt mycket av temperaturförändringar i detta intervall.



**Figur 5.1** Zn – Ca – H<sub>2</sub>O -systemet vid 20°C, 30°C och 40°C. Vattnets stabilitetsområde ligger inom de streckade linjerna.

### 5.1.3 Zn – S – H<sub>2</sub>O –systemet vid 20°C 30°C och 40°C

I Figur 5.2 visas Eh-pH-diagrammet som beräknats för Zn – S– H<sub>2</sub>O -systemet vid 20°C, 30°C och 40°C. Eftersom det inte går att urskilja någon större skillnad mellan de olika temperaturerna verkar inte heller utfällningen av zinksulfid påverkas särskilt mycket av temperaturförändringar i detta intervall.



Figur 5.2 Zn – S – H<sub>2</sub>O -systemet vid 20°C, 30°C och 40°C. Vattnets stabilitetsområde ligger inom de streckade linjerna.

## 5.2 FÄLLNINGSFÖRSÖK

Följande laborationer utfördes för att studera hydroxid- och sulfidfällningens förmåga att reducera metallhalten i granuleringsvattnet. Som fällningskemikalier valdes släckt kalk och grönlut eftersom de fanns lättillgängliga och det på Rönnskär redan finns en stor erfarenhet kring denna typ av fällningar. Eftersom ingen av modelleringarna (se stycke 5.1.2 och 5.1.3) visade på någon större skillnad i zinkfällning mellan 20 °C och 40 °C utfördes följande laborationer endast i rumstemperatur.

I avsnitt 3.2.2 framgår att det förutom utfällningar av metaller även kan uppstå fastläggning av metaller till oxidtytor via ytkomplexbildning när pH höjs. Eftersom granuleringsvattnet innehåller en del järn och mangan (se stycke 2.4.1) är detta därför en möjlig konsekvens av en pH-höjning. För att underlätta läsbarheten i detta och kommande avsnitt kommer dock endast termen fällning användas som beskrivning av hur metallerna övergår från löst till fast fas, läsaren bör då vara medveten om att även adsorption kan ligga bakom övergången.

För att undersöka huruvida partiklarna i vattnet kan underlätta flockningen av en eventuell bildad fällning gjordes fyra försöksserier. I de två första serierna tillsattes släckt kalk i obehandlat granuleringsvattnet och i granuleringsvattnet som filtrerats genom ett 1,2 µm glasmikrofiberfilter. De två sista serierna genomfördes på samma sätt fast med grönlut som fällningskemikalie.

Till samtliga försök användes 1-litersprover av granuleringsvattnet som inhämtats från sedimenteringsbassängens utlopp. pH-mätaren som användes i försöken var en WTW pH 340i. Kemiska analyser utfördes med ICP-OES (Inductively Coupled Plasma –

Optical Emission Spectrometry) enligt svensk standard SS-EN ISO 11885 och AAS (AtomAbsorptionsSpektrometri) enligt svenska standard SS-EN ISO 15586:2004 för mätning av koppar, zink, bly, nickel, arsenik och kadmium. Mätningar av suspensionhalt har gjorts enligt svensk standard SS-EN 872:2005, noggrannheten i dessa mätningar var dock inte helt tillfredsställande vid de lägre suspensionshalterna eftersom provmängden var liten.

### 5.2.1 Hydroxidfällning med hjälp av släckt kalk

Den släckta kalken som användes i detta försök kom från kalksläckaren i Rönnskärs egna reningsverk och hade en kalkhalt på cirka 78 g Ca(OH)<sub>2</sub>/l. Tre olika delförsök gjordes i varje försöksserie, där kalk tillsattes för att nå pH 10, 11, respektive 11,4. Tillsatserna gjordes enligt Tabell 5.1, ett X markerar att granuleringsvattnet var filtrerat före försökets start. Det sista pH-värdet (pH 11,4) valdes eftersom detta värde används som börvärde vid hydroxidfällning med släckt kalk på Rönnskärs reningsverk, vilket erfarenhetsmässigt har givit goda fällningsresultat.

Tabell 5.1 Mål-pH vid fällningsförsök. Referens är granuleringsvattnet utan kalktillsats.

Mål-pH	Filtrerat granuleringsvatten
10	-
11	-
11,4	-
10	X
11	X
11,4	X
referens	-
referens	X

Förfarandet i detta och kommande fällningsförsök är utfört i enlighet med vad som på Rönnskärsverken erfarenhetsmässigt används som standardmetod för att ge goda fällnings- och sedimentationsförhållanden.

Granuleringsvattnet placerades i en bägare och sattes under omrörning. pH uppmättes med hjälp av en pH-elektrod och kalk tillsattes till dess att det önskade pH-värdet nåtts. För försökupställning se Figur 5.3. Efter 25 minuter från försökets start för försök pH 10 och 11 samt 35 minuter för försök pH 11,4 avbröts omrörningen och lösningen överfördes till ett 1000 ml mätglas för att studera sedimenteringsegenskaperna hos den bildade fällningen. När lösningen sedimenterat i 30 minuter dekanterades de översta 250 ml i mätglaset och överfördes till en provflaska för analys. Detta prov innehöll då det suspenderade material som inte hunnit sjunka ned de 9 cm som 250 ml motsvaras av i mätglaset. Resterande lösning vakuumfiltrerades genom ett 0,45 µm filter och skickades därefter in för analys. Av praktiska skäl lämnades alla prover in till analys samtidigt, vilket gjorde att det passerade cirka ett dygn innan de dekanterade proverna filtrerades för att analysera de lösta metallhalterna.



**Figur 5.3** Försöksupställning.

För att kunna utskilja en eventuell reningseffekt av kalktillsatsen gjordes även två referensförsök, där obehandlat respektive filtrerat granuleringsvatten utan kalktillsats fick sedimentera enligt samma förfarande som ovan.

### **5.2.2 Sulfidfällning med hjälp av grönlut**

Zn-innehållet i granuleringsvattnet uppskattades genom att använda medelvärdet för det lösta Zn-innehållet i veckoproverna under 2006, vilket var  $1,29 \text{ mg/l} \approx 1,3 \text{ mg/l}$ . Detta värde är dock troligtvis högre än det sanna värdet (se 4.2.1), men det kan ändå vara representativt för hur mycket zink som finns tillgängligt för sulfidfällning. Eftersom partiklarna verkar tämligen lättlakade med avseende på Zn är det nämligen inte omöjligt att den utlakningsbara zinken i partiklarna även är lättåtkomligt för grönluten.

Grönluten som användes i detta försök kom från Domsjö fabriker och hade ett sulfidinnehåll på  $57 \text{ g S/l}$ . Tre olika delförsök gjordes i varje försöksserie, med grönluttillsats i Zn:S-förhållande 1:1, 1:2 och 1:4, vilket motsvarade tillsatser av  $0,011 \text{ ml/l}$ ,  $0,022 \text{ ml/l}$  samt  $0,044 \text{ ml/l}$  grönlut. Då dessa volymer är väldigt små späddes grönluten tio gånger varefter den kunde tillsättas med micropipett. Tillsatserna gjordes enligt Tabell 5.2, ett X markerar att granuleringsvattnet var filtrerat före försökets start.

**Tabell 5.2** Tillsats av grönlut vid fällningsförsök. Referens är granuleringsvatten utan grönlut tillsats.

Zn:S förhållande	Tillsatt grönlut [ml/l]	Filtrerat granuleringsvatten
1:1	0,011	-
1:2	0,022	-
1:4	0,044	-
1:1	0,011	X
1:2	0,022	X
1:4	0,044	X
Referens	0	-
Referens	0	X

Granuleringsvattnet placerades i en bägare under omrörning, varefter grönlut tillsattes. Efter 25 minuter avbröts omrörningen och lösningen överfördes till ett 1000 ml mätglas. Fällningens utseende, mängd och flockningstendenser noterades. När lösningen sedimenterat i 30 minuter dekanterades de översta 250 ml i mätglaset och överfördes till en provflaska för kemisk analys av metallinnehållet. Resterande lösning vakuumfiltrerades genom ett 0,45 µm filter och skickades därefter in för kemisk analys. I detta försök gjordes även analyser av provens suspensionshalt. Av praktiska skäl lämnades återigen alla prover in till analys samtidigt, vilket gjorde att det passerade cirka ett dygn innan de dekanterade proverna filtrerades för att analysera de lösta metallhalterna. pH i lösningen noterades vid försökets start och slut.

För att kunna jämföra skillnaden mellan behandlat och obehandlat vatten utfördes två referensförsök genom att låta obehandlat respektive filtrerat granuleringsvatten utan grönlut tillsats sedimentera enligt samma förfarande som ovan

### 5.3 FÄLLNINGSFÖRSÖK MED GRÖNLUT OCH FLOCKNING

Då det var svårt att få någon sedimentation av fällningen som erhållits efter grönlut tillsats utfördes flockningsförsök med syftet att undersöka om tillsats av flockningsmedel kunde underlätta sedimentationen.

#### 5.3.1 Flockning med Magnafloc® 2025

Flockningsmedlet som användes vid detta försök är en copolymer av natriumakrylat och akrylamid och har produktnamnet Magnafloc® 2025. 0,022 ml grönlut/l tillsattes granuleringsvattnet under omrörning. Tillsatsen av grönlut valdes utifrån resultaten av det föregående fällningsförsöket. Därefter tillsattes vid separata försök 0,1 ml/l, 1 ml/l samt 5 ml/l av Magnafloc® 2025 (taget färdigblandat från Rönnskärs reningsverk) till lösningen varefter blandningen fick stå under långsam omrörning i 15 minuter. Ett referensprov gjordes även för att försöka kontrollera om zinksulfidfällningen ingick i eventuellt bildade flockar. Till referensprovet tillsattes 1 ml/l Magnafloc® 2025 men ingen grönlut. När proverna stått under omrörning i 15 minuter överfördes de till 1000 ml mätglas för att sedimenteringsegenskaperna skulle kunna studeras. Efter 30 minuter avbröts sedimentationen, och från de prover som haft en tillsats på 1 ml/l Magnafloc® 2025 dekanterades de översta 250 ml och skickades in för kemisk analys. Även denna gång utfördes samma försök både på ofiltrerat och filtrerat granuleringsvatten.

#### 5.3.2 Flockning med järn(III)sulfat

Järn(III)sulfat är ett oorganiskt flockningsmedel som bidrar till att öka partikeltätheten i lösningen. Normal sett är detta inte alltid önskvärt, men i detta fall torde en ökning av

suspensionshalten kunna bidra till att den bildade fällningen lättare kan sedimentera. När järnsulfat tillsätts i lösningen kommer det fällas ut järnhydroxid, som kanske kan fånga upp fällningen och därmed underlätta sedimentationen. Det kan dock uppstå komplikationer eftersom Fe(III) är en oxidant och ZnS lätt kan oxideras. Samma försök utfördes återigen både på ofiltrerat och filtrerat granuleringsvatten.

Syftet med detta försök var att undersöka om järnsulfat kan användas för att underlätta sedimenteringen av bildad fällning, samt vilken dosering som kan vara lämplig. Försöket syftade också till att undersöka om flockning och sedimentation blir bättre genom att använda ofiltrerat granuleringsvatten.

Järnsulfaten som används i Rönnskärs reningsverk erhålls genom att blanda 1 ton Ferix med 1 m<sup>3</sup> vatten. Järnsulfatlösningen blandades därmed genom att tillsätta 100 g Ferix till 100 ml vatten, vilket motsvarar en järn(III)halt på 140 g/l. Lösningen placerades under omrörning för att all Ferix skulle lösas upp.

Tillsatsen av grönlut var återigen 0,022 ml/l. Tillsatsen av järnsulfat varierades för att motsvara en halt på cirka 50 g Fe<sup>3+</sup>/m<sup>3</sup>, 250 g Fe<sup>3+</sup>/m<sup>3</sup> samt 500 g Fe<sup>3+</sup>/m<sup>3</sup> vilket enligt tidigare undersökningar ansetts vara lämpligt doseringsområde (Svedberg, 1988). Tillsatsen av järnsulfat var därför 0,4 l/m<sup>3</sup>, 1,8 l/m<sup>3</sup> samt 3,6 l/m<sup>3</sup>, vilket är detsamma som 0,4 ml/l, 1,8 ml/l samt 3,6 ml/l. Tillsatserna gjordes enligt Tabell 5.3, ett X markerar att granuleringsvattnet var filtrerat före försökets start.

**Tabell 5.3** Tillsats av reagenser vid flockningsförsök.

Tillsatt grönlut [ml/l]	Tillsatt järnsulfat [ml/l]	Filtrerat granuleringsvatten
0,022	0,4	-
0,022	1,8	-
0,022	3,6	-
0,022	0,4	X
0,022	1,8	X
0,022	3,6	X
0 (referens)	0	-
0 (referens)	0	X

Granuleringsvattnet placerades i en bägare under omrörning. Innan någon tillsats skett mättes pH på lösningen. Först tillsattes grönluten, varefter pH noterades igen. Därefter tillsattes järn(III)sulfat och efter en kort period av lite snabbare omrörning drogs omrörningshastigheten ned. Lösningen fick sedan stå under långsam omrörning i en kvart, varefter pH noterades igen innan lösningen överfördes till ett 1000 ml mätglas. Under försökets gång noterades flocknings och sedimenteringsbeteendet. När lösningen sedimenterat i 30 minuter dekanterades de översta 250 ml och skickades in för kemisk analys samt mätning av suspensionshalt.

Referensprover gjordes genom att låta obehandlat ofiltrerat och filtrerat granuleringsvatten sedimentera i ett 1000 ml mätglas under 30 minuter. Därefter dekanterades de översta 250 ml och skickades in för kemisk analys samt mätning av suspensionshalt.



### 5.3.3 Flockning med järn(III)sulfat med pH-justering samt tillsats av Magnafloc® 2025

Tillsats av järnsulfat är, som nämnts tidigare i teoriavsnittet, pH-sänkande. Då tillsatsen av järnsulfat visade sig ge en mycket större pH-sänkning än väntat (Svedberg, 1988) utfördes därför ytterligare försök för att med hjälp av lut (50 %, viktprocent med avseende på NaOH) höja pH innan järnsulfattillsatsen gjorts för att på så sätt försöka nå optimalt pH för järnsulfatflockning. Enligt litteratur (US Army, 2001) bör pH ligga mellan 4 – 6 vid flockning med järnsulfat. Försöken gjordes denna gång enbart på ofiltrerat granuleringsvatten.

Grönluts- och järnsulfatdoseringarna samt försöksproceduren (bortsett från luttillsatsen) var oförändrade från försöket ovan (stycke 5.3.2). För att erhålla rätt lutdosering gjordes först testförsök genom att tillsätta lut efter järnsulfattillsatsen för att nå ett pH inom det optimala pH-intervallet. Därefter upprepades samma flockningsförsök bortsett från att luten denna gång tillsattes före järnsulfattillsatsen. Analyser på dekanterad vätska gjordes enligt tidigare försök, dock inte på testförsöken.

För att undersöka om Magnafloc® 2025 kunde underlätta sedimentationen av de bildade järnhydroxidflockarna gjordes två försök där 0,2 ml/l och 1 ml/l Magnafloc® tillsattes efter föregående tillsatser av 0,022 ml/l grönlut, lut och 0,4 ml/l järnsulfat. Flockningen fick därefter ske under svag omrörning i cirka tio minuter, sedan överfördes lösningen till ett 1000 ml mätglas. Efter sedimentering i 30 minuter dekanterades de översta 250 ml och skickades in för kemisk analys samt mätning av suspensionshalt. Tillsatserna av de olika fällnings- och flockningskemikalierna sammanfattas i Tabell 5.4.

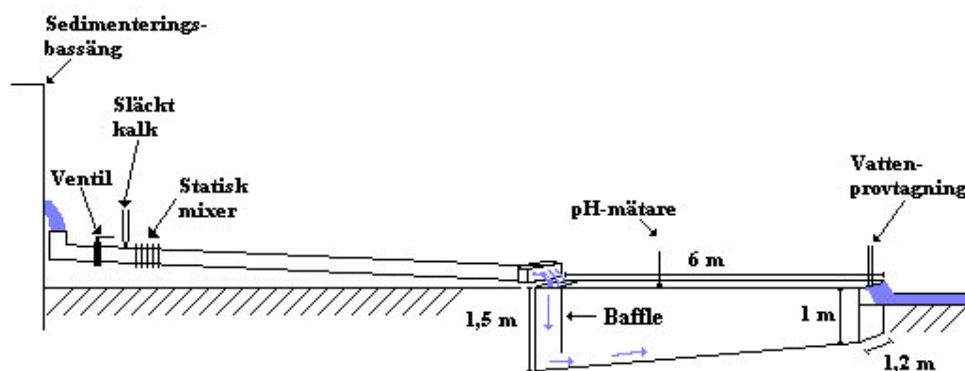
Ett referensprov gjordes genom att låta obehandlat granuleringsvatten sedimentera i ett 1000 ml mätglas under 30 minuter. Därefter dekanterades de översta 250 ml och skickades in för kemisk analys samt mätning av suspensionshalt.

**Tabell 5.4** Tillsats av reagenser vid pH-justerat flockningsförsök.

Tillsatt grönlut [ml/l]	Tillsatt järnsulfat [ml/l]	Tillsatt lut	Magnafloc® 2025 [ml/l]
0,022	0,4	Ja	0
0,022	1,8	Ja	0
0,022	3,6	Ja	0
0,022	0,4	Ja	0,2
0,022	0,4	Ja	1
0 (referens)	0	Nej	0

## 5.4 PILOTFÖRSÖK

Då kalkfällningsförsöket i laborationsskala visade lovande resultat gjordes en enkel reningsanläggning i pilotskala för användning i kontinuerlig drift i anslutning till avvattnings- och sedimenteringsbassängen. En principskiss av reningsanläggningen finns i Figur 5.4, för foton av anläggningen se Bilaga 2.



**Figur 5.4** Principskiss över reningsanläggning i pilotskala.

Ett delflöde leddes av från den stora sedimenteringsbassängens utlopp genom att ett fyra tumms avloppsrör i plast placerades under utloppskanten. Vattnet leddes därefter till en 9 m<sup>3</sup> sedimenteringsbassäng med mått enligt Figur 5.4. Inloppet till denna bassäng utgjordes av en t-koppling med hål längs undersidan för att erhålla en bättre spridning av vattnet med förhoppningen att skapa mindre turbulens. Dessutom sattes en så kallad baffle två decimeter efter inloppet för att tvinga flödet nedåt. Bafflen bestod av en vertikalt placerad presenning som stängde av hela bassängen utom den nedersta decimetern. Flödet till bassängen varierades genom att vrida en ventil i avloppsröret som placerats strax efter den 45-gradiga krök som fungerade som insamlingtratt. Bakom ventilen doserades den släckta kalken in, och blandades in i vattenflödet i en statisk mixer. Den statiska mixern bestod av nio runda plaströr som placerats vertikalt genom röret i ett slumpmässigt mönster.

Sedimenteringsbassängen konstruerades av plywoodskivor som täckts med presenning och placerades i en grop cirka 16 meter från den stora sedimenteringsbassängen. I slutet av denna bassäng togs vattenprover med en automatisk vattenprovtagare som tömdes tre gånger per dygn. En WTW pH 304i pH-mätare som lagrade pH-värden till en bärbar dator var 10 minut placerades cirka två meter in från inloppet till bassängen.

Från samma vattenprovtagare som samlar in veckoprover (se stycke 2.4.1) togs det under pilotförsöket även ut dygnsprover som referensvärde av det ingående (obehandlade) vattnet. Samtliga vattenprov skickades in för kemisk analys samt mätning av suspensionshalt.

Den släckta kalken togs även denna gång från Rönnskärs reningsverk och förvarades under konstant omrörning i en 1 m<sup>3</sup> tank. Kalken pumpades med konstant flöde till avloppsröret för att ge ett på förhand bestämt pH-värde. Nödvändigt kalkflöde bestämdes genom att öka/minska flödet till dess att mål-pH uppnåtts. Kalkhalten bestämdes varje gång tanken fylldes på.

Storleken på flödet till bassängen mättes enligt uppsamlingsmetoden genom att mäta den tid det tog att fylla upp en viss bestämd volym.

Pilotförsöket delades in i fem delförsök där pH och flöde varierades för att undersöka hur fällnings- och sedimenteringsegenskaper varierar med dessa variabler. Uppläggen

för dessa försök redovisas i Tabell 5.5. Försöken genomfördes under tidsperioder på cirka tre dygn utom försök nummer fyra som bara kunde köras i 12 timmar på grund av driftstekniska problem.

**Tabell 5.5** Försöksupplägg av pilotförsök.

Försök nr	Flöde [m <sup>3</sup> /h]	Mål-pH	Datum för försöket	Försökstid [dygn]
1	1,1	10	13/7, 16/7-17/7, 19/7-20/7	3
2	1,3	11	13/8-16/8	2,5
3	0,84	11,4	16/8-20/8	3
4	3,2	11,4	23/8	0,5
5	3,4	10	24/8-27/8	3

## 6 RESULTAT OCH DISKUSSION

För att underlätta läsarens förståelse av detta kapitel följer här en kort sammanfattning av vissa termer som tidigare nämnts i metoddelen (kapitel 5).

*Dekanterat* – analyser som gjorts på de översta 250 ml efter att hela provet sedimenterat i 30 minuter i ett 1000 ml mätglas. Analyser gjordes både på det totala och lösta metallinnehållet. Totalhalten i detta prov symboliserar därmed hur mycket metaller som finns kvar i den översta delen av mätglaset efter 30 minuters sedimentation.

*Filtrat* – analyser som gjorts på de återstående 750 ml i mätglaset efter att lösningen filtrerats genom ett 0,45 µm filter, vilket innebär att det endast är de lösta metallerna som fanns kvar i provet vid analys.

De lösta halterna i dekanterat och filtrat bör ligga tämligen nära varandra, eftersom dessa prover ursprungligen utgjorts av ett enda enlitersprov med en tämligen homogen fördelning av de lösta metallerna.

### 6.1 FÄLLNINGSFÖRSÖK

#### 6.1.1 Hydroxidfällning med hjälp av släckt kalk

Resultatet från fällningsförsöket med släckt kalk finns sammanställt i Tabell 6.1. Som synes erhöles en bra reningseffekt både på zink och koppar. Vid jämförelse mellan de dekanterade referensproverna och de dekanterade behandlade proverna syns det tydligt att det uppkommit en zinkfällning i de behandlade proverna, då nästan all löst zink (referensprov, filtrat, totalt = 0,64 mg/l) övergått till partikulär form. Resultatet visar också att ett högre pH-värde gav en bättre sedimentation eftersom totalhalten zink och koppar hos de dekanterade proverna minskade med ökat pH. Tyvärr kunde inte noggrannare analyser utföras på zinkinnehållet, varför de lägsta värdena endast anges som ”mindre än”-värden. Resultaten visar dock ändå på en väldigt god zinkrening, med reningseffekter på minst 98% (Figur 6.1 och Figur 6.2). Reningseffekten definieras som reduktionen i zinkhalt jämfört med referensprov uttryckt i procent, det vill säga  $(1 - \text{zinkhalt}/\text{referenshalt}) * 100$ .

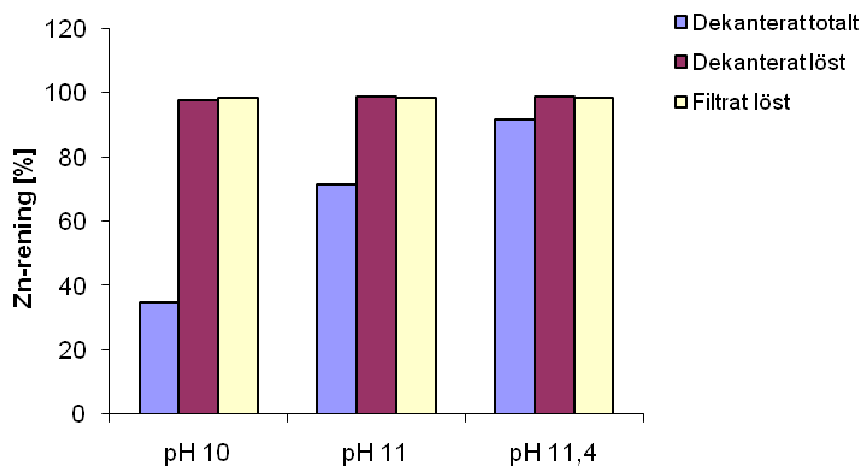
Granuleringsvattnets pH var vid start cirka 7,7. Vid kalktillsats till pH 11 och pH 11,4 bildades det flockar under sedimentationen, flest bildades vid pH 11,4. Vid pH 10 bildades det knappt några flockar alls. I botten av mätglaset fanns det efter sedimenteringstidens slut väldigt lite slam vid pH 10 och 11, medan det vid pH 11,4 bildats ca 3 cm slam.

Det var svårt att visuellt se någon större skillnad i flockningsbeteendet mellan hydroxidfällning i filtrerat och hydroxidfällning i ofiltrerat granuleringsvatten. Analyserna tyder dock på att hydroxidfällning i det ofiltrerade granuleringsvattnet gav en bättre sedimentation av bildade fällningar, eftersom reningseffekten på totalhalten i det dekanterade vattnet var högre för ofiltrerat granuleringsvatten (Figur 6.1 och Figur 6.2).

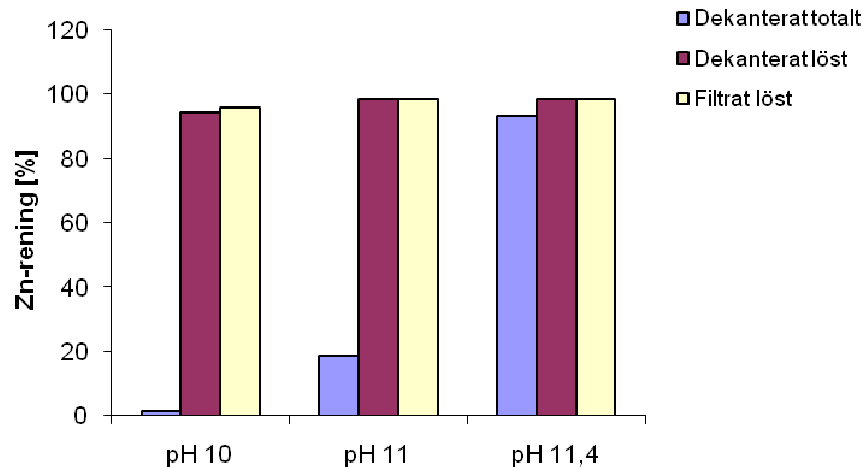
Som tidigare nämnts minskar totalhalten zink med ökat pH-värde. Detta beror troligtvis på att sedimenteringsegenskaperna hos den bildade fällningen blir bättre vid de högre kalktillsatserna eftersom släckt kalk även fungerar som koaguleringsmedel.

**Tabell 6.1** Resultat från fällningsförsök med släckt kalk. Dekanterat = analyser som gjorts på de översta 250 ml efter att hela provet sedimenterat i 30 minuter i ett 1000 ml mätglas. Filtrat = analyser som gjorts på de återstående 750 ml i mätglaset efter att lösningen filtrerats genom ett 0,45 µm filter.

	Ej filtrerat granuleringsvatten				Filtrerat granuleringsvatten			
	Ref	pH 10	pH 11	pH 11,4	Ref	pH 10	pH 11	pH 11,4
Tillsatt släckt kalk [g Ca(OH) <sub>2</sub> /l]:	0	0,02	0,09	0,4	0	0,02	0,09	0,4
Cu Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,080	0,063	0,033	0,007	0,009	0,012	0,008	0,002
Dekanterat, löst [mg/l]	0,001	0,002	0,001	0,001	0,007	0,002	0,004	0,001
Filtrat (löst) [mg/l]	0,030	0,011	0,002	0,071	0,014	0,009	0,010	0,007
Ni Dekanterat, totalhalt [mg/l]	<0,02	0,016	0,007	0,003	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Dekanterat, löst [mg/l]	<0,02	0,003	0,001	<0,001	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Filtrat (löst) [mg/l]	0,06	0,006	<0,001	0,019	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Zn Dekanterat, totalhalt [mg/l]	1,49	0,97	0,42	0,12	0,75	0,74	0,61	0,05
Dekanterat, löst [mg/l]	0,88	0,02	<0,01	<0,01	0,72	0,04	<0,01	<0,01
Filtrat (löst) [mg/l]	0,64	<0,01	<0,01	<0,01	0,73	0,03	<0,01	<0,01
Pb Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,04	0,031	0,015	0,003	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Dekanterat, löst [mg/l]	<0,03	<0,001	<0,001	<0,001	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Filtrat (löst) [mg/l]	<0,03	<0,001	<0,001	<0,001	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
As Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,03	0,015	0,009	0,003	<0,03	<0,03	0,05	<0,03
Dekanterat, löst [mg/l]	<0,03	0,008	<0,001	<0,001	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Filtrat (löst) [mg/l]	<0,03	0,01	0,003	0,026	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cd Dekanterat, totalhalt [mg/l]	<0,005	0,0002	0,0001	<0,0001	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Dekanterat, löst [mg/l]	<0,005	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Filtrat (löst) [mg/l]	<0,005	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005



**Figur 6.1** Reningseffekt av Zn-innehåll vid fällningsförsök där släckt kalk tillsatts i ofiltrerat granuleringsvatten. Reningseffekten definieras som  $(1 - \text{zinkhalt}/\text{referenshalt}) * 100$ .



**Figur 6.2** Reningseffekt av Zn-innehåll vid fällningsförsök där släckt kalk tillsatts i filtrerat granuleringsvatten. Reningseffekten definieras som  $(1 - \text{zinkhalt}/\text{referenshalt}) \cdot 100$ .

Det är omöjligt att med dessa analysresultat exakt förklara vilken mekanism som ligger bakom den stora reduktionen av löst zink som erhöles i detta försök. En ökning av pH leder dels till att zink kan fällas ut som zinkhydroxid, men även till att en större mängd zink kan adsorberas till järnoxider. Reduktionen av zink skulle till viss del även kunna bero på att det skett någon form av samfällning med någon av de andra metallerna som också finns närvarande i granuleringsvattnet.

### 6.1.2 Sulfidfällning med hjälp av grönlut

Eftersom grönlut är alkaliskt uppmättes pH-ökningar vid grönluttillsatserna. För de olika tillsatserna ökade pH från ett utgångsläge på mellan pH 7,6 och 7,7 till pH 7,8 (Zn:S 1:1), 8,2 (Zn:S 1:2) samt 8,7 (Zn:S 1:4).

Resultaten från fällningsförsöket med hjälp av grönlut finns sammanfattade i Tabell 6.2. Vid jämförelse mellan de dekanterade referensproverna och de dekanterade behandlade proverna syns det att det även i detta försök uppkommit en zinkfällning i de behandlade proverna, då nästan all löst zink (referensprov, filtrat, löst = 0,89 mg/l) övergått till partikulär form.

I de försök som utförts på ofiltrerat granuleringsvatten erhöles betydligt högre halter av löst zink i det dekanterade provet jämfört med filtratet (exempelvis Zn:S 1:1: dekanterat, löst = 0,30 mg/l jmf med filtrat, löst = 0,09 mg/l). Detta är inte särskilt rimligt, eftersom det dekanterade provet och filtratet som tidigare nämnts från början utgjordes av ett enda 1000-ml prov där den lösta zinken borde ha haft en tämligen homogen utbredning. Det är därför troligt att det i de dekanterade proverna återigen skett någon form av utlakning av zink från den fasta fasen på grund av att proverna inte filtrerats direkt efter provtagning. Av allt att döma är det alltså zinkhalten i filtratet som är den sanna, eftersom partiklarna här filtrerats bort omedelbart efter provtagning.

Det är svårt att säga vilket sulfiddosering som är optimal, eftersom alla doseringar gav tämligen likartade resultat. Stökiometriskt sett borde dock den lägsta dosen varit tillräcklig för utfällning av zinksulfid. Sulfid tillsatsen beräknades utifrån ett tillgängligt

zinkinnehåll på 1,3 mg/l, och detta var också den halt löst zink som uppmättes i det ofiltrerade referensprovet (dekanterat, löst = 1,29 mg/l) där det skett en utlakning av zink från partiklarna. I försöken med filtrerat granuleringsvatten fanns det troligtvis ett överskott av sulfid. Eftersom granuleringsvattnet innehåller en mindre mängd järn kan det emellertid ha skett en oxidation av sulfidtillsatsen. Vid de pH-värden som uppmätts i dessa försök föreligger dock järn som järnhydroxid, och eftersom utfällning av zinksulfid är en betydligt snabbare process än upplösningen av järnhydroxid är det därför tveksamt att förekomsten av järn har påverkat sulfidtillsatsen i någon större bemärkelse.

Zinkfällningen som bildades var inte synlig med blotta ögat, något som verifieras av den låga suspensionshalt som uppmätts. I de försök med filtrerat granuleringsvatten var totalhalten av zink densamma både i referensprov och behandlade prov när hänsyn tagits till felkällor, vilket visar att det då inte skett någon sedimentation av bildad fällning. Noterbart är dock att det i försöken med ofiltrerat granuleringsvatten faktiskt skett en reduktion av den totala mängden zink i det dekanterade vattnet, vilket kan tyda på att partiklarna faktiskt hjälper till att sedimentera fällningen.

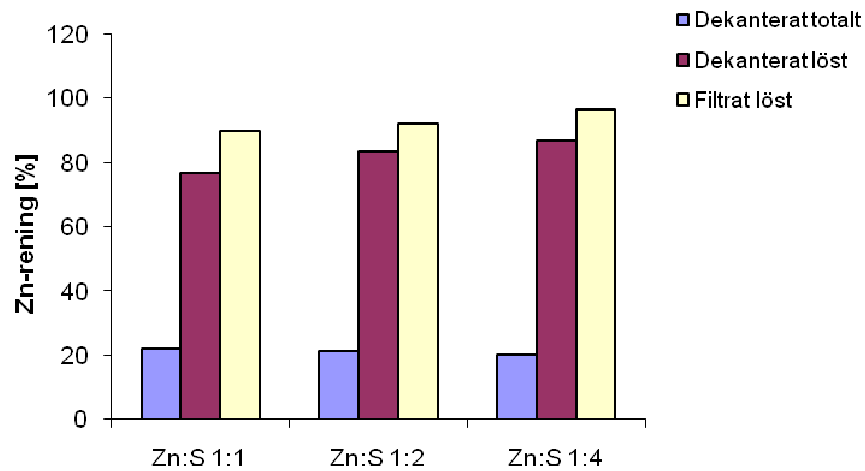
**Tabell 6.2** Resultat från fällningsförsök med grönlut. Dekanterat = analyser som gjorts på de översta 250 ml efter att hela provet sedimenterat i 30 minuter i ett 1000 ml mätglas. Filtrat = analyser som gjorts på de återstående 750 ml i mätglaset efter att lösningen filtrerats genom ett 0,45 µm filter. Värden markerade med \* är ej korrekta, då de har orsakats av kontamination.

		Ej filtrerat granuleringsvatten				Filtrerat granuleringsvatten			
		Zn:S	Zn:S	Zn:S	Zn:S	Zn:S	Zn:S	Zn:S	Zn:S
		Referens	1:1	1:2	1:4	Referens	1:1	1:2	1:4
Tillsatt Na <sub>2</sub> S [mg/l]:		0	1,6	3,1	6,2	0	1,6	3,1	6,2
pH		7,5	7,8	8,2	8,7	7,7	7,8	8,2	8,7
Cu	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,10	0,08	0,07	0,07	0,02	0,02	0,01	0,02
	Dekanterat, löst [mg/l]	0,008	0,001	0,001	0,001	0,02	0,001	<0,001	<0,001
	Filtrat (löst) [mg/l]	0,013	0,007	0,005	1,42*	0,05	0,01	0,004	1,95*
Ni	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,06	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05
	Dekanterat, löst [mg/l]	0,06	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05
	Filtrat (löst) [mg/l]	0,06	0,04	0,04	0,51*	0,06	0,05	0,04	0,66*
Zn	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	1,67	1,30	1,31	1,33	0,87	0,85	0,83	0,82
	Dekanterat, löst [mg/l]	1,29	0,30	0,21	0,17	0,84	0,09	0,04	0,04
	Filtrat (löst) [mg/l]	0,89	0,09	0,07	0,03	0,83	0,04	<0,01	0,02
Pb	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Dekanterat, löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Filtrat (löst) [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
As	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,04	0,04	0,05	0,04	0,03	<0,03	<0,03	0,04
	Dekanterat, löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Filtrat (löst) [mg/l]	0,03	<0,03	0,04	0,21*	<0,03	<0,03	<0,03	0,26*
Cd	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Dekanterat, löst [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Filtrat (löst) [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Susp-halt	Dekanterat [mg/l]	14	14	11	12	2	4	2	2

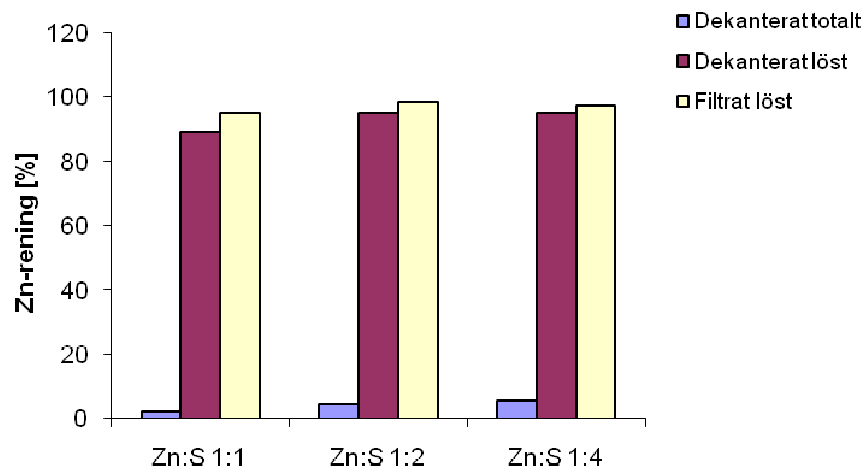
I Tabell 6.2 finns sex mätvärden på filtrat markerade med \* som uppvisar mycket förhöjda värden av koppar, nickel och arsenik. Dessa värden är med stor sannolikhet ett resultat av att filtrerutrustningen blivit kontaminerad, då det parallellt med dessa försök

även utfördes försök med elektrolytvätska som innehåller mycket höga halter av koppar, nickel och arsenik jämfört med granuleringsvattnet. Genom att studera motsvarande resultat för det dekanterade vattnet får man dock en god bild av vad de sanna halterna borde vara, då halterna av löst metall i dekanterat prov och filtrat bör vara tämligen likartade.

Resultatet tyder på att grönlut kan vara ett alternativ till att använda kalk som fällningskemikalie under förutsättning att den bildade fällningen kan separeras från vattnet. Det inte krävs några stora kemikalietillsatser för att uppnå zinkfällning med grönlut och reningseffekten efter filtrering var god, med en maximal reningseffekt på mer än 98% (Figur 6.3 och Figur 6.4).



**Figur 6.3** Reningseffekt av Zn-innehåll vid fällningsförsök där grönlut tillsatts i ofiltrerat granuleringsvatten. Reningseffekten definieras som  $(1 - \text{zinkhalt/referenshalt}) * 100$ .



**Figur 6.4** Reningseffekt av Zn-innehåll vid fällningsförsök där grönlut tillsatts i filtrerat granuleringsvatten. Reningseffekten definieras som  $(1 - \text{zinkhalt/referenshalt}) * 100$ .



## 6.2 FÄLLNINGSFÖRSÖK MED GRÖNLUT OCH FLOCKNING

### 6.2.1 Flockning med Magnafloc® 2025

I de prover med ofiltrerat granuleringsvatten inträffade det flockning vid samtliga försök. Efter den långsamma omrörningen hade partiklarna i vattnet klumpat samman till trådformiga flockar. Den bästa flockningen erhöles vid tillsats av 1 ml Magnafloc®/l 2025, flockningen blev sämst vid den största tillsatsen på 5 ml/l.

När flockningsmedlet tillsattes till filtrerat granuleringsvatten erhöles ingen synbar flockning vid något av försöken.

Analysresultaten från försöket sammanfattas i Tabell 6.3. Då det inte var någon större skillnad i totalhalt mellan försöken med och utan (se Tabell 6.2) tillsats av Magnafloc® 2025 verkar denna tillsats inte ha gjort någon skillnad i sedimenteringen av bildad fällning.

**Tabell 6.3** Resultat från fällnings/flockningsförsök med grönlut och Magnafloc® 2025. Dekanterat = analyser som gjorts på de översta 250 ml efter att hela provet sedimenterat i 30 minuter i ett 1000 ml mätglas.

		Ej filtrerat granuleringsvatten		Filtrerat granuleringsvatten	
Tillsatt Na <sub>2</sub> S [mg/l]:		0	3,1	0	3,1
Tillsatt magnafloc [ml/l]:		1	1	1	1
Cu	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,07	0,05	0,01	0,01
	Dekanterat, löst [mg/l]	0,002	0,001	0,01	0,003
Ni	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
	Dekanterat, löst [mg/l]	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Zn	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	1,29	1,12	0,84	0,83
	Dekanterat, löst [mg/l]	1,03	0,17	0,82	0,19
Pb	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Dekanterat, löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
As	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Dekanterat, löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cd	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Dekanterat, löst [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

### 6.2.2 Flockning med järn(III)sulfat

Vid ökande tillsats av järnsulfat erhöles allt grumligare och mörkare orangefärgade lösningar. Vid den lägsta tillsatsen bildades det partiklar tämligen snabbt, medan det för de högre tillsatserna krävdes allt längre tid (15-30 minuter) innan några partiklar kunde urskiljas. Partiklarna visade inte några större tendenser till att bilda flockar i något av försöken.

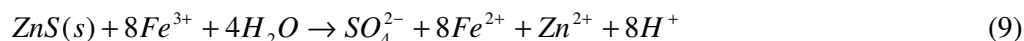
När järn(III)sulfat tillsattes sjönk pH drastiskt, från ett pH värde efter grönluttillsats på cirka 7,8 – 8 till ett pH-värde på 2,4 – 3 (Tabell 6.4). Järnhydroxidfällning sker inte under pH 3 och pH-värdena i detta försök ligger klart under det pH-intervall på pH 4 – 6 som krävs för optimal järnsulfatflockning, vilket kan förklara varför partiklarna inte

flockade samman. Det är svårare att förklara varför det krävdes längre tid att bilda partiklar vid ökande järn(III)sulfattillsats, det skulle dock kunna bero de skillnader i pH som uppstod vid de olika tillsatserna.

**Tabell 6.4** pH-förändring efter järn(III)sulfattillsats.

	Ej filtrerat granuleringsvatten			Filtrerat granuleringsvatten		
pH efter grönlut tillsats	8,1	8,0	7,8	7,9	7,8	7,8
Tillsatt järn(III)sulfat [ml/l]	0,4	1,8	3,6	0,4	1,8	3,6
pH efter järn(III)sulfattillsats	2,8	2,4	2,6	3,1	2,7	2,6

Analysresultaten från försöken finns sammanfattade i Tabell 6.5. Det kanske mest anmärkningsvärda med dessa resultat är det faktum att de allra flesta analyserade metaller endast förekommer i löst form. Detta resultat kan dels bero på att det låga pH-värdet hindrade adsorptionen till oxidtyper och utfällningen av metallsulfider. Metall sulfidlösligheten ökar med minskat pH, vilket kan ses i Figur 3.3, zinksulfid kan till exempel inte fällas ut under pH 3 (Svedberg, 2007, muntlig källa). En annan trolig förklaring är att Fe(III) oxiderat den bildade metall sulfidfällningen. I reaktion 8 visas hur den sannolika reaktionen mellan ZnS och järn(III) ser ut. Ur reaktionen går det utläsa att ZnS endast kommer att fällas ut vid ett Fe:S förhållande som understiger 8:1. I detta försök var dock järn(III)doseringen betydligt högre än ett förhållande på 8:1, redan vid den lägsta järn(III)sulfattillsatsen är Fe:S förhållandet 22,5:1. Detta innebär att all sulfid som tillsattes via grönluten oxiderades, och därmed inte kunde fällas ut till ZnS.



**Tabell 6.5** Resultat från fällnings- och flockningsförsök med grönlut och järn(III)sulfat. Dekanterat = analyser som gjorts på de översta 250 ml efter att hela provet sedimenterat i 30 minuter i ett 1000 ml mätglas.

	Ej filtrerat granuleringsvatten				Filtrerat granuleringsvatten			
Tillsatt Na <sub>2</sub> S [mg/l]:	0	3,1	3,1	3,1	0	3,1	3,1	3,1
Tillsatt järnsulfat [mg/l]:	(Ref.)	50	251	504	(Ref.)	50	251	504
Cu Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,08	0,09	0,08	0,07	<0,01	0,03	<0,01	0,01
Dekanterat, löst [mg/l]	<0,01	0,07	0,05	0,05	<0,01	0,03	0,01	0,01
Ni Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,05	0,06	0,09	0,15	0,05	0,06	0,10	0,15
Dekanterat, löst [mg/l]	0,04	0,06	0,09	0,15	0,05	0,07	0,10	0,15
Zn Dekanterat, totalhalt [mg/l]	1,77	2,07	2,04	2,13	1,11	1,31	1,36	1,41
Dekanterat, löst [mg/l]	1,57	1,99	1,95	2,07	1,09	1,35	1,35	1,39
Pb Dekanterat, totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Dekanterat, löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
As Dekanterat, totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	0,03	0,06	<0,03	<0,03	0,04	0,10
Dekanterat, löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	0,05	<0,03	<0,03	<0,03	0,07
Cd Dekanterat, totalhalt [mg/l]	<0,005	0,005	0,025	0,050	<0,005	<0,005	0,026	0,048
Dekanterat, löst [mg/l]	<0,005	<0,005	0,017	0,044	<0,005	<0,005	0,017	0,043
Susp-halt Dekanterat [mg/l]	11	88	173	141	2	82	164	123

Halterna av nickel, arsenik och kadmium uppvisar en trend med ökande totalhalt med ökande järnsulfattillsats. Vid de högsta järnsulfattillsatserna är halterna 3, 2 och 10 gånger högre än referensvärdet för nickel, arsenik och kadmium. Då trenden uppvisar ett relativt linjärt samband mellan tillsatt järnsulfat och uppmätt metallhalt verkar

det troligt att dessa metalltillskott har sitt ursprung från tillsatsen av Ferixlösning (järn(III)sulfatlösningen).

Enligt suspensionshaltsanalysen bildades flest partiklar vid den lägsta järnsulfattillsatsen. Detta överensstämmer i stora drag med vad som noterats visuellt under försökens gång.

Då det vid ICP-analysen fanns mycket höga bakgrundsvärden av kalcium, magnesium och järn kan det inte garanteras att resultatet för bly är helt tillförlitligt. Det är möjligt att resultaten istället ligger precis över detektionsgränsen på 0,03 mg/l.

### 6.2.3 Flockning med järn(III)sulfat med pH-justering samt tillsats av Magnafloc® 2025

pH-justeringen vid testförsöken finns sammanfattad i Tabell 6.6.

Tabell 6.6 Resultat av pH-justering vid testförsök.

Tillsatt järn(III)sulfat [ml/l]	pH efter järn(III)sulfat	Tillsatt lut [g NaOH/l]	pH efter lut
0,4	3,2	~ 0,1	4
1,8	2,8	~ 0,5	4,7
3,6	2,6	~ 1,0	4,6

När dessa lutdoseringar tillsattes innan järn(III)sulfattillsatsen erhöles pH-förändringar enligt Tabell 6.7. Som synes lyckades inget av dessa försök hamna inom pH-intervallet 4-6, men samtliga värden hamnade dock närmare det optimala intervallet än vid försöken utan pH-justering. Resultatet visar att det förmodligen är svårt att hitta en optimal lutdos som kan fungera i en kontinuerlig reningsprocess utan att använda någon form av reglering eftersom detta pH-område verkar vara väldigt känsligt.

Tabell 6.7 pH-förändringar efter lut- och järn(III)sulfattillsats.

pH efter grönlut	Tillsatt lut [g NaOH/l]	pH efter lut	Tillsatt järn(III)sulfat [ml]	pH efter järn(III)sulfat
8,0	~ 0,1	10,6	0,4	3,7
7,8	~ 0,5	11,4	1,8	6,2
7,7	~ 1,0	12,0	3,6	6,2

Flockningsresultatet blev bäst vid den högsta järn(III)sulfattillsatsen, där flockarna direkt började sjunka ned i en samlad enhet när det överförts till mätglaset. Efter 30 minuter fanns det bara få flockar kvar i den övre delen av mätglaset, och vid botten fanns cirka 10 cm slam. Vid den lägsta järn(III)sulfattillsatsen bildades också flockar, men de uppvisade inte samma snabba sedimentationsförfarande som vid den högsta tillsatsen. Det bildades inte lika mycket slam vid den låga tillsatsen, endast 3 mm slam noterades vid botten efter 30 minuter, men i den övre delen av mätglaset fanns det dock fortfarande mycket flockar kvar.

Vid tillsatsen av Magnafloc® 2025 kunde ingen visuell skillnad skönjas vid något av de två försöken. Det är dock möjligt att Magnafloc® 2025 kunnat underlätta

sedimentationen vid de högre järn(III)sulfattillsatserna, men eftersom järnsulfat är väldigt dyrt var det främsta syftet med detta försök att se om det gick att erhålla en god sedimentation redan vid en låg tillsats av järn(III)sulfat.

För de två högre järn(III)sulfattillsatserna behövdes så hög pH-höjning att pH-värdet efter luttillsats motsvarade de pH-värden som användes vid hydroxidfällning. När luten tillsattes i dessa försök noterades också en ljus fällning, vilket troligtvis var resultatet av en sådan utfällning. När järnsulfaten tillsattes sjönk dock pH till värden under start-pH, varför det inte är troligt att dessa fällningar kvarstod särskilt länge.

Analysresultatet från försöket finns sammanställt i Tabell 6.8. Vid jämförelser mellan detta resultat och motsvarande resultat vid försöket utan pH-justering syns en klar förbättring när det gäller det lösta zinkinnehållet för de högre tillsatserna av järn(III)sulfat. Vid den lägsta järn(III)sulfattillsatsen syns ingen märkbar skillnad mellan försöken. Troligtvis beror skillnaden mellan resultaten på den skillnad i slut-pH som erhöles i de olika försöken. Oxidationen av sulfid påverkas inte särskilt mycket av pH-höjningen, varför det troligtvis inte heller fälldes ut någon zinksulfid i detta försök. Ökningen i pH kan däremot gett upphov till gynnsammare förhållanden för zinkadsorption till oxidtytor, som sedan sedimenterat ned med järnhydroxidflockarna. Eftersom flockningen och sedimentationen av järnhydroxiden blev bättre vid högre pH-värden kan en del av minskningen av zink även bero på att partiklarna i vattnet flockats samman med järnhydroxiden och sedimenterat ned. Det bör dock poängteras att även om detta resultat är en förbättring jämfört med det tidigare försöket utan pH-justering, är det inte i närheten av de låga halter löst zink som erhöles vid det försök där endast grönlut tillsattes eftersom det vid detta försök troligtvis även uppstod en utfällning av zinksulfid.

Sedimentationsresultatet blev bättre med pH-justering, då suspensionshalterna i detta försök minskade betydligt även vid den lägsta tillsatsen av järn(III)sulfat. Vid den högsta tillsatsen av järn(III)sulfat var suspensionshalten till och med lägre än i referensprovet. Detta resultat stämmer därmed väl överens med vad som noterats visuellt.

Den trend av ökande halt arsenik, nickel och kadmium som setts vid försöket utan pH-justering går inte att se vid detta försök. Detta kan kanske ha sin förklaring i själva analysmetoden eftersom det som tidigare nämnts fanns höga bakgrundshalter av bland annat järn i de prover från försöket utan pH-justering. I de prover från försöket med pH-justering bör järnhalterna ha varit lägre, eftersom det där skett en bättre sedimentation vilket borde ha lett till att en större del av järnet sjunkit ned. Då en hög järnhalt påverkade analysresultatet för bly, är det kanske även möjligt att detta har skett med arsenik, nickel och kadmium. En annan förklaring kan vara att det faktiskt även denna gång skett en tillsats av arsenik, nickel och kadmium via Ferixtillsatsen, men att dessa metaller sedan adsorberats till oxidtytor som sedimenterat ned och därmed inte kommit med i det dekanterade provet.

Det är naturligtvis mycket möjligt att resultatet från detta försök hade blivit bättre om det tagits hänsyn till reaktion 9 när sulfidtillsatsen bestämdes. Det finns dock ett resultat från detta försök som talar för att flockning med järn(III)sulfat inte är ett bra alternativ oavsett vilket sulfidtillsats som används. Själva tanken med att använda sulfidfällning istället för hydroxidfällning försvinner nämligen när järn(III)sulfat används som

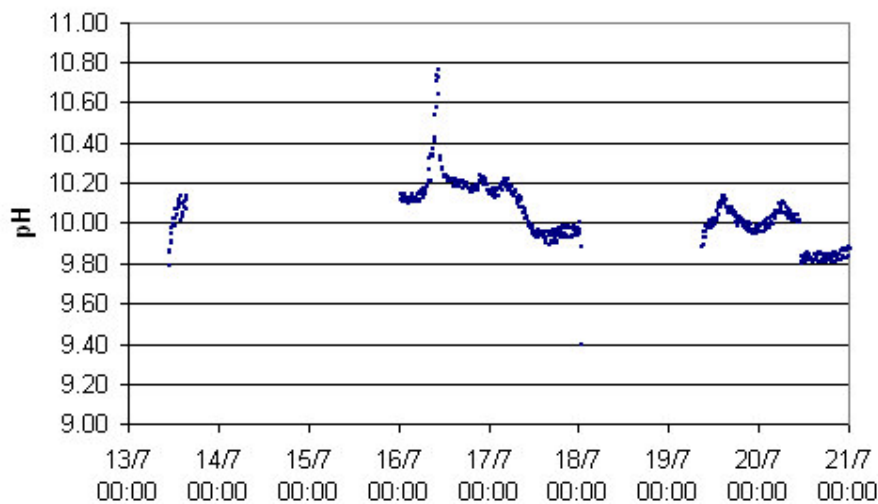
flockningsmedel eftersom lösningens pH då ändå måste höjas till hydroxidfällningsnivåer för att flockningsförutsättningarna ska bli optimala (Tabell 6.7).

**Tabell 6.8** Resultat från pH-justerat fällnings- och flockningsförsök med grönlut och järn(III)sulfat. Dekanterat = analyser som gjorts på de översta 250 ml efter att hela provet sedimenterat i 30 minuter i ett 1000 ml mätglas.

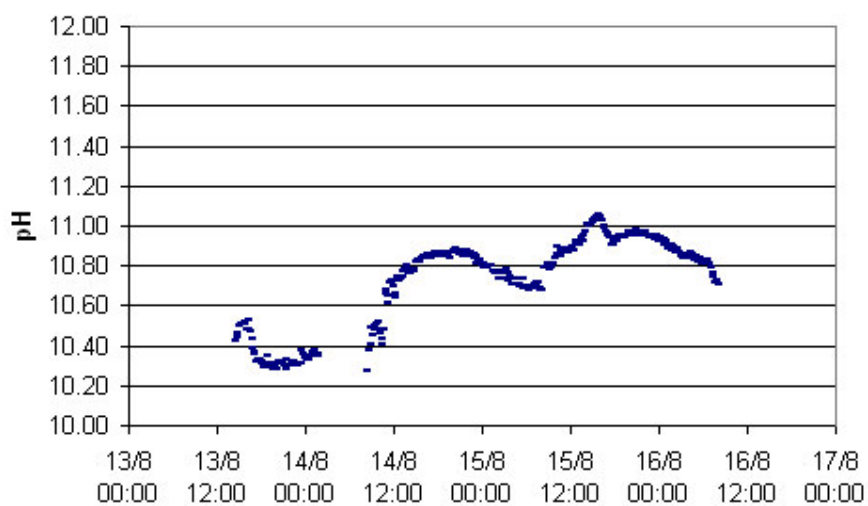
		Ej filtrerat granuleringsvatten					
Tillsatt Na <sub>2</sub> S [mg/l]:		0	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Tillsatt järnsulfat [mg/l]:		0	0,4	1,8	3,6	0,4	0,4
Tillsatt magnafloc [ml/l]:		0	0	0	0	0,2	1
Tillsatt lut [g NaOH/l]:		0	0,1	0,5	1	0,1	0,1
Cu	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,11	0,03	0,004	0,002	0,02	0,02
	Dekanterat, löst [mg/l]	0,003	0,03	<0,001	0,001	0,02	0,01
Ni	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,03	0,04	0,05	0,07	0,04	0,04
	Dekanterat, löst [mg/l]	0,03	0,04	0,05	0,07	0,04	0,04
Zn	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	2,06	2,15	0,63	0,55	1,93	1,9
	Dekanterat, löst [mg/l]	1,44	2,05	0,61	0,54	1,89	1,87
Pb	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,05	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Dekanterat, löst [mg/l]	<0,03	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
As	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Dekanterat, löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cd	Dekanterat, totalhalt [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Dekanterat, löst [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Susp-halt	Dekanterat [mg/l]	14	24	10	4	19	18

### 6.3 PILOTFÖRSÖK

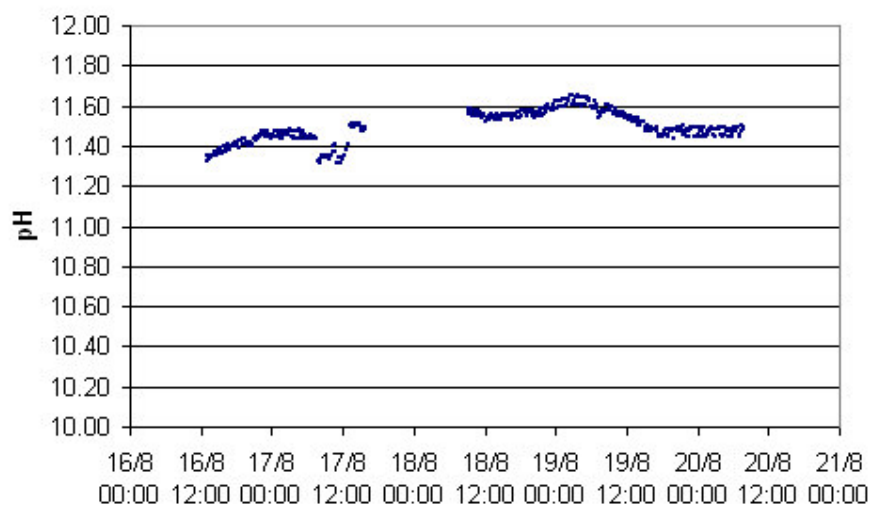
Eftersom pilotförsöken genomfördes på kontinuerlig basis uppstod en viss variation kring det pH-värde som angetts som mål för försöken. I Figur 6.5 - Figur 6.9 visas pH-variationerna som uppstod i respektive försök.



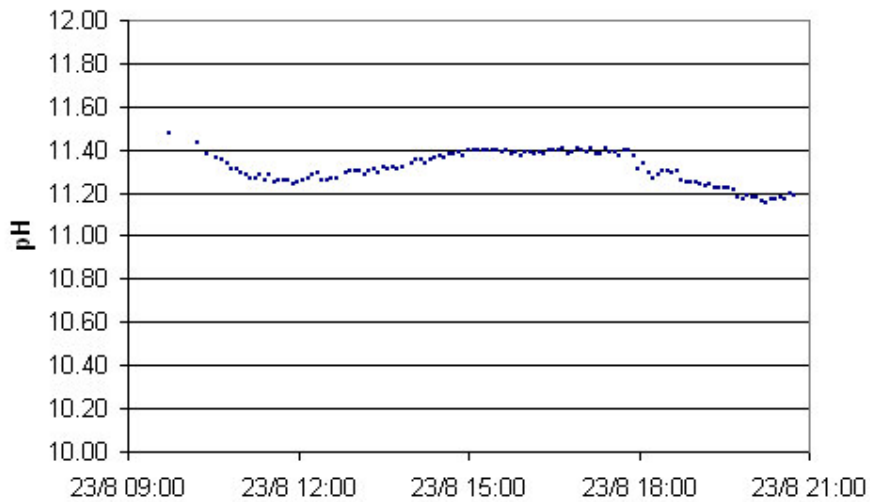
**Figur 6.5** pH-variationer under försök 1. Mål-pH: 10. Flöde: 1,1 m<sup>3</sup>/h.



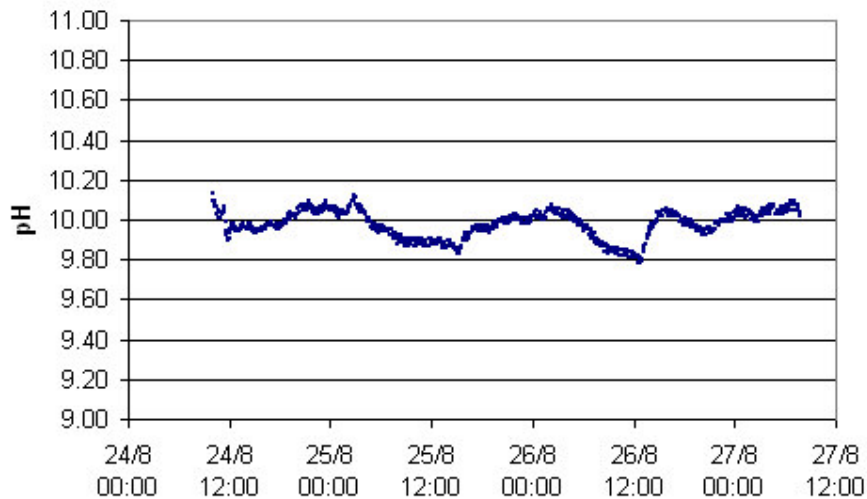
**Figur 6.6** pH-varianter under försök 2. Mål-pH: 11. Flöde:1,3 m<sup>3</sup>/h.



**Figur 6.7** pH-varianter under försök 3. Mål-pH: 11,4. Flöde:0,84 m<sup>3</sup>/h.



**Figur 6.8** pH-varianter under försök 4. Mål-pH: 11,4. Flöde:3,3 m<sup>3</sup>/h.



**Figur 6.9** pH-varianter under försök 5. Mål-pH: 10. Flöde:3,4 m<sup>3</sup>/h.

Som synes var det inte särskilt enkelt att hålla ett jämt pH-värde under någon längre tidsperiod i något av försöken. Detta skulle kunna bero på att omrörningen i kalktanken inte var optimal vilket kan ha gett upphov till variationer i kalkhalten. Det fanns dessutom korn i kalken som periodvis kan ha satt igen slangar vilket kan ha skapat oregelbundenheter i doseringen.

I Figur 6.5, Figur 6.6 och Figur 6.7 finns luckor i pH-registreringen. I Figur 6.5 beror detta på att försöket under denna tidsperiod helt enkelt inte var igång. I Figur 6.6 och Figur 6.7 beror luckorna på att pH-loggningen inte fungerat under vissa perioder av försöken.

I Figur 6.5 finns en topp i pH den 16/7. Denna topp uppstod vid uppstarten av försöket när vattenflödet inte blev korrekt inställt direkt utan blev lägre än de 1,1 m<sup>3</sup>/h som krävdes för att erhålla rätt pH med den kalkdosering som användes.

I Tabell 6.9 - Tabell 6.13 finns reningsresultatet från pilotförsöket uttryckt i procent avlägsnad zink jämfört med referensprovet (reningseffekt). De fullständiga analysresultaten finns sammanfattade i bilaga 3.

**Tabell 6.9** Reningsresultat från pilotförsök nummer 1.

Flöde 1,1 m <sup>3</sup> /h	2007-07-13		2007-07-16		2007-07-17
	10.15-15.10	07.30-14.00	14.00-21.00	21.00-06.15	06.15-14.00
Medel pH	10,0	10,3	10,2	10,2	10,0
Medel temp	40,9	29,4	36,6	36,8	41,0
Reningseffekt totalhalt Zn [%]	83,5	83,1	85,4	82	85,5
Reningseffekt löst Zn [%]	>98,8	96,9	98,6	>98,6	>98,5
Suspensionshalt [mg/l]	11,3	18	13	17	12
	2007-07-19		2007-07-20		
	08.20-14.00	14.00-21.00	21.00-06.30	06.30-14.00	
Medel pH	10,0	10,0	10,0	9,9	
Medel temp	32,2	39,4	40,9	40,8	
Reningseffekt totalhalt Zn [%]	83,3	86,7	86,2	89,4	
Reningseffekt löst Zn [%]	99,2	99,2	99,2	98,9	
Suspensionshalt [mg/l]	8,2	3,2	6,4	4,9	

**Tabell 6.10** Reningsresultat från pilotförsök nummer 2.

Flöde 1,3 m <sup>3</sup> /h	2007-08-13		2007-08-14		
	14.00-21.00	21.00-01.23	08.00-15.30	15.30-21.00	21.00-07.40
Medel pH	10,4	10,3	10,7	10,9	10,8
Medel temp	30	32,4	35,5	35	35,5
Reningseffekt totalhalt Zn [%]	66,4	48,8	66,4	48,8	58,6
Reningseffekt löst Zn [%]	>99,1	>99,1	>99,1	-	-
Suspensionshalt [mg/l]	40	77	130	-	-
	2007-08-15				
	08.00-15.50	15.50-21.00	21.00-07.35		
Medel pH	10,9	11,0	10,9		
Medel temp	33,3	29,8	30,4		
Reningseffekt totalhalt Zn [%]	84,0	80,7	54,6		
Reningseffekt löst Zn [%]	>99,0	>99,0	>98,1		
Suspensionshalt [mg/l]	79	85	167		



**Tabell 6.11** Reningsresultat från pilotförsök nummer 3.

<b>Flöde 0,84 m<sup>3</sup>/h</b>	<b>2007-08-16</b>		<b>2007-08-17</b>		
	<b>12.35-15.50</b>	<b>15.50-07.35</b>	<b>07.35-15.35</b>	<b>15.35-21.00</b>	<b>21.00-07.35</b>
Medel pH	11,4	11,4	11,4	Loggning	Loggning
Medel temp	30,3	29,8	29,8	ur funktion	ur funktion
Reningseffekt totalhalt Zn [%]	57,7	69,9	83,9	90,4	86,6
Reningseffekt löst Zn [%]	>99,1	>99,1	>99,3	>99,3	>99,3
Suspensionshalt [mg/l]	154	137	122	72	100
	<b>2007-08-18</b>		<b>2007-08-19</b>		
	<b>09.00-12.45</b>	<b>12.45-06.55</b>	<b>06.55-12.40</b>	<b>12.40-07.35</b>	
Medel pH	11,6	11,6	11,6	11,5	
Medel temp	28,6	27,0	25,3	27,7	
Reningseffekt totalhalt Zn [%]	77,0	84,5	85	81,9	
Reningseffekt löst Zn [%]	>99,2	>99,2	>99,2	>99,2	
Suspensionshalt [mg/l]	94	100	104	110	

**Tabell 6.12** Reningsresultat från pilotförsök nummer 4.

<b>Flöde 3,3 m<sup>3</sup>/h</b>	<b>2007-08-23</b>		
	<b>09.40-12.40</b>	<b>12.40-15.45</b>	<b>15.45-20.40</b>
Medel pH	11,3	11,4	11,3
Medel temp	27,3	29,1	29,1
Reningseffekt totalhalt Zn [%]	48	63,1	6,1
Reningseffekt löst Zn [%]	>99,1	>99,1	>99,1
Suspensionshalt [mg/l]	233	178	392

**Tabell 6.13** Reningsresultat från pilotförsök nummer 5.

<b>Flöde 3,4 m<sup>3</sup>/h</b>	<b>2007-08-24</b>			<b>2007-08-25</b>	
	<b>09.45-12.40</b>	<b>12.40-15.40</b>	<b>15.40-21.00</b>	<b>21.00-07.00</b>	<b>07.00-13.30</b>
Medel pH	10,0	10,0	10,0	10,0	9,9
Medel temp	30,0	31,7	30,9	29,1	31,2
Reningseffekt totalhalt Zn [%]	67,8	71,1	68,5	70,5	67,1
Reningseffekt löst Zn [%]	99,0	>99,0	97,9	97,9	97,9
Suspensionshalt [mg/l]	30	43	9	6	7
	<b>2007-08-25</b>		<b>2007-08-26</b>		
	<b>13.30-21.00</b>	<b>21.00-07.00</b>	<b>07.00-13.30</b>	<b>13.30-21.00</b>	<b>21.00-07.30</b>
Medel pH	9,9	10,0	9,9	10,0	10,0
Medel temp	29,7	25,2	24,9	27,5	25,8
Reningseffekt totalhalt Zn [%]	59,7	61,7	54,4	54,4	46,3
Reningseffekt löst Zn [%]	99	97,9	95,8	96,9	97,9
Suspensionshalt [mg/l]	7	7	7	9	12

Resultaten från pilotförsöken visar att det precis som i laborationsförsöken skett en utfällning/fastläggning/samfällning av metaller. Den lösta koncentrationen av zink har reducerats med mellan 95 - 99 %, vilket är i samma nivå som de tidigare försöken. När det gäller reducering av totala mängden zink är resultaten varierande, med en zinkreducering på mellan 40 - 85 %. Den bästa reningseffekten erhöles vid försök nr 1 och den sämsta vid försök nr 4. Variationen i reningseffekt avspeglar också i vis mån

den variation i suspensionshalt som finns mellan försöken, med högre zinkrening vid lägre suspensionshalter då det troligtvis skett en bättre sedimentation av zinkfällningen.

I försök nummer 5 finns en tydlig skillnad i suspensionshalt mellan de två första provtagningstillfällena och de resterande. Detta beror troligtvis på att den stora sedimenteringsbassängen grävdes ur under förmiddagen den 24/8, vilket orsakade resuspendering av mycket slam som sedan följde med till pilotbassängen.

Den 14/8 fattas resultaten för det lösta innehållet i proven. Detta beror på att dessa prover skickades till Luleå för en noggrannare analys än vad som kunde åstadkommas i Rönnskårs egna laboratorium. Tyvärr uppstod ett missförstånd vid beställningen vilket ledde till att provet syresattes innan det filtrerats, något som förstörde alla framtida möjligheter att analysera lösta halter.

Tabell 6.14 är ett försök att åskådliggöra skillnaderna mellan försöken genom att sammanfatta medelvärden av de viktigaste parametrarna för hela försöksperioden. Vid jämförelse av de försök med likartade pH-värden (nr 1 och 5 samt nr 3 och 4) syns tydligt att högre flöde gav en sämre reningseffekt. Detta resultat var väntat eftersom partiklarna vid ett lägre flöde hinner sedimentera längre ner än partiklarna vid ett högre flöde.

**Tabell 6.14** Sammanfattning av de viktigaste parametrarna uttryckt i medelvärden över hela försökstiden. Reningseffekten avser reduktionen totalhalt Zn i utgående vatten.

Försök nr	pH	Flöde [m <sup>3</sup> /h]	Uppehållstid [h]	Susphalt [mg/l]	Temperatur [°C]	Reningseffekt [%]
1	10,1	1,1	8,2	10	37,6	85,0
2	10,7	1,3	6,9	96	32,7	65,5
3	11,5	0,8	11,3	110	28,4	79,7
4	11,3	3,3	2,7	268	28,5	39,1
5	10,0	3,4	2,6	14	28,6	62,2

Vid jämförelse av försök med likartade flöden (nr 1 och 2 samt nr 4 och 5) verkar reningseffekten minska med högre pH-värden, vilken motsäger de resultat som erhållits vid laborationsförsöken. Detta skulle kunna förklaras av att det vid pilotförsöken krävdes betydligt mer kalk för att nå mål-pH (Tabell 6.15), vilket troligen beror på att den statiska mixer som använts inte givit tillräcklig omblandning för att all släckt kalk skulle kunna reagera. "Överdoseringen" av kalk bör ha lett till en ökning av partikeltätheten i pilotförsöken. Vid låga pH-värden torde denna ökning få positiva effekter på sedimentationen, med mer möjligheter till koagulering av bildade fällningar. Vid högre pH-värden kanske överdoseringen blev så extrem att den istället gav problem med slamflykt, särskilt i kombination med höga flöden, vilket indikerats av de höga suspensionshalter som uppmätts i dessa försök. I Tabell 3.1 nämns också att överdosering av kalk kan ge dålig effluentkvalitet, vilket ytterligare tillstryker denna teori.

Temperaturen har ju som tidigare nämnts en påverkan på sedimentationsförhållandet i vattnet (se stycke 3.3.1). Medeltemperaturen på vattnet har också varierat mellan de olika försöken, som mest uppstod en skillnad på nio grader. Det är dock svårt att från dessa resultat urskilja något direkt samband mellan temperatur och reningseffekt.

**Tabell 6.15** Jämförelse av nödvändig kalkdosering i pilot- respektive laborationsförsök.

pH	Kalkdos pilotförsök [g/m <sup>3</sup> ]	Kalkdos labförsök [g/m <sup>3</sup> ]
10,1	75	20 (pH 10)
10,7	500	90 (pH 11)
11,5	500	400 (pH 11,4)
11,3	600	400 (pH 11,4)
10,0	39	20 (pH 10)

Som framgår av Tabell 6.15 var skillnaden i kalkdosering inte lika stor mellan pH cirka 11 och pH cirka 11,4 som den skillnad som erhöles i laborationsskala. Det är dock möjligt att detta kan förklaras av felaktigheter vid kalkhaltsbestämningen. Troligtvis var det inte korrekt att bara ta ut enstaka stickprov ur kalktanken, eftersom omrörningen i tanken som tidigare nämnts inte varit helt optimal. Det är därför mycket möjligt att de halter som använts vid beräkningen av Tabell 6.15 inte är helt representativa för den medelhalt som varit under hela försöksperioden.

Anläggningen som användes vid dessa försök har varit tämligen enkel, och resultaten som erhöles i försöken kan förmodligen förbättras genom att bland annat skapa bättre omblandningssteg för kalken. Det finns säkerligen också möjligheter att skapa bättre sedimentationsförhållanden, genom att till exempel konstruera en annan baffle som kan frambringa ett mer laminärt flöde än vad som var fallet i dessa försök.

Effekten av väder och vind är svårbedömd. Bassängen har dock varit placerad en aning nedsänkt gentemot omgivningen, vilket bör ha skyddat något när det gäller vindpåverkan.

Sammanfattningsvis har pilotförsöken visat att det är möjligt att använda släckt kalk för utfällning/fastläggning av metaller från granuleringsvattnet och sedan använda en rektangulär sedimentationsbassäng för att separera fällningen från vattenfasen. Reningseffekten blev bäst när pH-värdet var 10 och flödet 1,1 m<sup>3</sup>/h.

## 7 BERÄKNINGAR FÖR EN FULLSKALEFÄLLNINGS-ANLÄGGNING

### 7.1 VOLYM- OCH MASSABERÄKNINGAR

#### 7.1.1 Utjämningsbassäng

Eftersom flödet varierar kraftigt bör en utjämningsbassäng installeras för att dämpa fluktuationerna och därmed förenkla kemikaliedoseringen. För att få en uppskattning om vilken volym som kan vara nödvändig för att åstadkomma detta gjordes en enkel beräkning i Excel.

De flöden som registrerats under perioden mellan den 12 april och den 22 maj 2007 valdes ut som beräkningsunderlag för att representera de flödesvariationer som förekommer. Mätvärdena hade tagits med 10 minuters intervall, varför flödet räknades om från  $\text{m}^3/\text{h}$  till  $\text{m}^3/10$  minut. Därefter medelvärdeskorrigerades värdena och på varandra följande positiva medelvärdeskorrigerade värden summerades. Detta motsvarar en enkel integration för att beräkna arean ovanför medelflödet. Denna area utgör den utjämningsvolym som skulle krävas vid ett konstant uttag av vatten med ett flöde som motsvarar medelflödet.

Resultatet av denna beräkning visade att den maximala utjämningsvolym som krävdes under denna tidsperiod var  $2800 \text{ m}^3$  om vattenuttaget från utjämningsbassängen var lika med medelflödet på  $330 \text{ m}^3/\text{h}$ . Om istället vattenuttaget ökades till  $450 \text{ m}^3/\text{h}$  skulle den maximala utjämningsvolymen minska till  $1700 \text{ m}^3$ . Detta skulle dock ändå innebära att det skulle krävas en utjämningsbassäng i storleksordningen 20 m bred, 28 m lång och 3 m djup.

Det bör tilläggas att flödesmätningen förmodligen inte alltid varit tillförlitlig, då det vid vissa tillfällen funnits mycket sedimenterat material vid utloppet av sedimentationsbassängen som kan ha stört mätningen. Detta gör i sin tur att den ovanstående beräkningen bara kan ses som en grov fingervisning om hur stor utjämningsbassäng som skulle behövas.

#### 7.1.2 Sedimenteringsbassäng - ytbelastning

Följande beräkningar har gjorts utifrån flödet  $1,1 \text{ m}^3/\text{h}$  som gav det bästa resultatet i pilotförsöket.

Bassängens area:  $7,2 \text{ m}^2$

Ytbelastning:  $Q/A = 1,1/7,2 = 0,15 \text{ m}^3/\text{h}$

Om det antas att denna ytbelastning ska användas för att behandla hela flödet på  $340 \text{ m}^3/\text{h}$  (medelvärde 2006) behövs en yta på  $340/0,15 = 2270 \text{ m}^2$ .

#### 7.1.3 Slammängd

Vid Rönnskärsverkens reningsverk renas i snitt  $150 \text{ m}^3$  förorenat vatten/h, vilket leder till en produktion av cirka 2000 - 4000 ton kalkslam (torrvikt) varje år. pH-börvärdet som används i kalkfällningssteget är 11,4. Om det antas att kalkslammet som bildas vid kalkfällning av granuleringsvatten håller en liknande sammansättning som det vid reningsverket skulle det bildas 4500 - 9000 ton slam per år om samma pH-värde

användes för att rena granuleringsvatten med ett medelflöde på 340 m<sup>3</sup>/h. Detta antagande är dock tämligen osäkert, eftersom granuleringsvattnet troligtvis har andra egenskaper än vattnet som passerar genom reningsverket.

Genom att göra en enkel beräkning på mängden tillsatt kalk är det i alla fall möjligt att göra en grov uppskattning av hur mycket slam som bildas av själva kalktillsatsen. I kalkslammet från reningsverket förekommer kalcium till största delen som CaCO<sub>3</sub> och CaSO<sub>4</sub>. Om det antas att allt kalcium bildar CaCO<sub>3</sub> i granuleringsslammet skulle det vid pH 11,4 bildas mellan 1600 - 2200 ton slam per år beroende på om kalkdoseringen från labförsöken (400 g Ca(OH)<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) eller pilotförsöken (550 g Ca(OH)<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) använts. Eftersom CaSO<sub>4</sub> har en större molmassa än CaCO<sub>3</sub> leder detta antagande förmodligen till en underskattning av slammängden, men det skapar i alla fall en bild av att mängden slam kommer att bli ansenlig.

Under 2005 gjordes en förstudie för att undersöka möjligheten att recirkulera (återföra till smältverksprocessen) kalkslammet från Rönnskärsverkens reningsverk. Denna undersökning fann dock att slammet hade för högt fluoridinhåll för att en sådan lösning skulle vara möjlig. Det är inte säkert att ett kalkslam från granuleringsvattnet skulle ha ett lika högt fluoridinhåll, varför det kanske är möjligt att återföra ett sådant slam till någon lämplig processanläggning och därmed inte skapa ett lika stort deponibehov.

Vid fällning med grönlut bildas inte alls lika stora mängder slam som vid kalkfällning. Om det antas att all zink fälls ut som zinksulfid skulle cirka 6 ton zinksulfidslam bildas varje år. Detta slam skulle dessutom förmodligen kunna återföras till processen och därmed inte skapa några deponiproblem.

## 7.2 KOSTNADSBERÄKNINGAR

### 7.2.1 Kemikaliekostnader

Med hjälp av resultatet från laborationsförsöken är det möjligt att göra en grov uppskattning av kostnaden för kalk respektive grönlut. Om släckt kalk ska användas bör det bli billigare att installera en kalksläckare för att släcka osläckt kalk på plats istället för att köpa färdigsläckt kalk, beräkningarna kommer därför att utföras på osläckt kalk. Enligt 2007 års budget uppgår kostnaden för osläckt kalk till 817 kr/ton, medan kostnaden för grönlut är 415 kr/ton. Årskemikaliekostnaden som skulle krävas för att rena granuleringsvatten med ett medelflöde på 340 m<sup>3</sup>/h finns utläsa i Tabell 7.1, beräkningar finns i Bilaga 4. I tabellen motsvarar lägsta dos pH 10 för kalk respektive Zn:S förhållande 1:1 för grönlut, mellandos pH 11 respektive Zn:S förhållande 1:2 och högsta dos motsvarar pH 11,4 respektive Zn:S förhållande 1:4. Reningseffekten på det lösta zinkinnehållet var tillräcklig redan vid den lägsta dosen hos båda fällningskemikalierna.

**Tabell 7.1** Årskemikaliekostnad enligt laboratorieförsök för osläckt kalk och grönlut vid ett medelflöde av 340 m<sup>3</sup> granulerings- vatten/h.

	<b>Lägsta dos</b>	<b>Mellandos</b>	<b>Högsta dos</b>
Osläckt kalk	44 200 kr	198 900 kr	884 200 kr
Grönlut	13 600 kr	27 200 kr	54 400 kr

Som synes blir fällning med grönlut betydligt billigare än med kalk som släckts på plats. Om istället resultaten från pilotförsöket används i beräkningarna blir kostnaden för den osläckta kalken ännu högre (Tabell 7.2).

**Tabell 7.2** Årskemikaliekostnad enligt pilotförsök för osläckt kalk vid ett medelflöde av 340 m<sup>3</sup> granuleringsvatten/h.

	<b>Lägsta dos</b>	<b>Mellandos</b>	<b>Högsta dos</b>
Osläckt kalk	165 800 kr	1 105 300kr	1 215 800 kr

## 8 SLUTSATSER

Hydroxidfällning med släckt kalk ger goda fällningsresultat både i laborations- och pilotskala. Metoden begränsas dock av det faktum att den producerar stora kvantiteter slam som måste omhändertas, om det inte finns möjlighet till recirkulering av slammet. Om sedimentationsbassänger ska användas för att separera fällningen från vattenfasen kommer dessutom ytbehovet för reningsanläggningen troligtvis bli mycket stort.

Sulfidfällning med grönlut ger också tillfredställande fällningresultat i laborationsskala, men partikeltätheten och storleken hos den bildade fällningen blir för liten för att den ska kunna separeras genom sedimentation. Varken tillsatsen av Magnafloc<sup>®</sup> 2025 eller järn(III)sulfat kan anses vara något alternativ för att flocka fällningen och därmed underlätta sedimentationen.

Vid jämförelse av de två fällningsmetoderna måste sulfidfällning med grönlut anses som en mer attraktiv lösning under förutsättning att fällningen kan omhändertas på ett inte alltför komplicerat sätt. Denna metod kräver lägre kemikaliemängd och producerar mindre kvantiteter slam än kalkfällning vilket håller kostnaderna nere samtidigt som den inte skapar någon betydande slamproblematik. Beroende på vilken teknik som används för att separera fällningen från vattenfasen är det kanske också möjligt att återföra slammet till smältverket för återvinning av metaller.

## **9 FÖRSLAG TILL VIDARE UTREDNINGAR FÖR ATT MINSKA METALLUTSLÄPP FRÅN GRANULERINGSVATTEN**

### **9.1 SULFIDFÄLLNING MED GRÖNLUT**

Eftersom det inte krävs särskilt stora mängder grönlut för att fälla ut metallerna i vattnet är detta ett intressant koncept som bör utredas vidare. Den bildade fällningen kan troligtvis återföras till processen vilket också är en klar fördel gentemot kalkfällning vars slam måste deponeras. I denna rapport erhöles dock inget svar på hur de utfällda metallerna ska separeras från vattnet. För att lösa detta finns det minst två vägar som kan undersökas, flockning och filtrering. Flockningskonceptet har delvis undersökts och avfärdats i denna rapport, men med hjälp från återförsäljare av flockningsmedel kan kanske bättre alternativ hittas. Filtrering bör också undersökas, eftersom en sådan lösning inte tillför några ytterligare volymer till slammet.

### **9.2 RECIRKULERING AV GRANULERINGSVATTNET**

För att kunna göra en jämförelse mellan olika strategier för att minska utsläppen av metaller från granuleringsvattnet bör konsekvenserna av recirkulering av detta vatten utredas mer noggrant. Tidigare undersökningar har konstaterat att en installering av värmeväxlare är nödvändig. Det är möjligt att det är också nödvändigt att använda sötvatten istället för havsvatten för att minska korrosionsproblemen. Dessutom kan kanske recirkuleringen orsaka så kraftiga förhöjningar av metall- och svavelhalter i vattnet att järnsanden som produceras inte längre får samma goda egenskaper som tidigare när det gäller bland annat metallutlakning. En lösning på detta skulle kunna vara att ta ut en liten delström av det totala flödet samtidigt som systemet fylls på med nytt (rent) vatten. Denna delström skulle därefter kunna renas i reningsverket om tillräcklig kapacitet finns, annars är det kanske möjligt att bygga en mindre reningsanläggning som utnyttjar någon av de tekniker som tagits upp i denna rapport.

### **9.3 HYDROXIDFÄLLNING MED SLÄCKT KALK**

Som framgick i stycke 6.3 går det med allra största säkerhet förbättra pilotanläggningen för att optimera förutsättningarna för kalkfällning. De viktigaste åtgärderna bör vara att skapa bättre omblandningssteg för kalken och att konstruera en annan baffel vilket torde ge bättre sedimentationsförhållanden. Det är också nödvändigt att skapa bättre omblandning i kalktanken, förslagsvis genom att använda tryckluft.

Det är även intressant att undersöka förutsättningarna för att återföra kalkslammet till någon lämplig process i smältverket. Detta skulle minska behovet för deponi, vilket annars är en av de stora nackdelarna med kalkfällning. Det kan kanske också vara fruktsamt att återcirkulera delar av slammet inom reningsanläggningen för att få bättre flockning och sedimentation (jmf stycke 3.3.1).

För att minska utrymmesbehovet för reningsanläggningen kan det också vara bra att undersöka förutsättningarna för att använda plattsedimentation istället för bassänger vid sedimenteringen.



## 10 REFERENSER

- Berggren Kleja D., Elert M., Gustafsson J. P., Jarvis N., Norrström A-C., (2006), *Metallens mobilitet i mark*, Naturvårdsverket Rapport 5536
- Brook C.S., (1991), *Metal recovery from industrial wastes*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan
- Brown P.A., Gill S.A., Allen S.J., (2000), *Metal removal from wastewater using peat*, Wat. Res. Vol. 34 Nr. 16 s 3907-3916
- Bygdemark M.-Å., (1985), *Minskning av metallutsläpp vid granulering av slaggar från koppar- och blyprocesserna vid Rönnskärsverken*, Examensarbete ISSN 0349-6023 1985:010E Tekniska högskolan i Luleå
- Cooper A., Eng P., (2006), *Common granulation systems in the metals industry*, The Minerals, Metals & Materials Society
- Dijkman H., Boonstra J., Lawrence R., Buisman C.J.N., (2002), *Optimization of metallurgical processes using high rate biotechnology*. Presenterat på TMS årliga möte 2002
- Ekengren Ö., (1986), *Kemisk fällning av metallhaltigt gruvvatten*, IVL – publ. B 825 Stockholm
- Esposito G., Veecken A., Weijma J., Lens P.N.L., (2005), *Use of biogenic sulfide for ZnS precipitation*, Separation and Purification Technology 51 s31-39
- Evans L. J., (1989), *Chemistry of metal retention by soils*, Environmental Science Technology Vol 23 Nr 9
- Fällman A-M., Carling M., (1998), *Miljömässig karakterisering av järnsand*, Statens Geotekniska Institut
- Gray N.F., (1999), *Water Technology*, John Wiley & Sons, New York
- Huisman L.J., Schouten G., Schultz C., (2006), *Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry*, Hydrometallurgy 83 s106-113
- Kemmer F.M., (1988), *The NALCO water handbook*, McGraw-Hill, USA
- Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.-H., Babel S., (2005), *Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals*, Science of the Total Environment 336 s 409-426
- Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.-H., Babel S., (2006), *Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*, Chemical Engineering Journal nr 118 s 83-98

- Langmuir, D., (1997), *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice Hall Inc., Upper Saddle River, NJ, 600s
- Leyva-Ramos R., Rangel-Mendez J.R., Mendoza-Barron J., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R.M., (1997), *Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon*, Water Sci Technol 35(7):205-11
- Leyva-Ramos R., Jacome L.A.B., Barron J.M., Rubio L.F., Coronado R.M.G., (2002), *Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon*, J Hazard Mater B90:27-38
- Monser L., Adhoum N., (2002), *Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium, and cyanide from wastewater*, Sep Purif Technol 26:137-46
- New Boliden, (2005a), *Broschyren Rönnskär 75 år*
- New Boliden, (2005b), *Information om Boliden järnsand*, Kan nås på:  
[http://www.boliden.se/www/BolidenSE.nsf/WebReferensdok/DEEEA2A5DCA297F5C1256E4700334224/\\$file/j%C3%A4rnsand.pdf](http://www.boliden.se/www/BolidenSE.nsf/WebReferensdok/DEEEA2A5DCA297F5C1256E4700334224/$file/j%C3%A4rnsand.pdf) (2007-04-23)
- New Boliden, (2006), *Informationsbladet Fakta om Rönnskär 2006*, Kan nås på:  
[http://www.boliden.se/www/BolidenSE.nsf/dcf92b4a139e3756c1256d9600213f86/538D04F37DBE127DC1256DDC005133C4/\\$file/R%C3%B6nnsk%C3%A4r\\_2006\\_sv.pdf](http://www.boliden.se/www/BolidenSE.nsf/dcf92b4a139e3756c1256d9600213f86/538D04F37DBE127DC1256DDC005133C4/$file/R%C3%B6nnsk%C3%A4r_2006_sv.pdf) (2007-04-20)
- Noyes R., (1994), *Unit operations in environmental engineering*, Noyes Publications, New Jersey
- Shim J.W., Lee S.M., Rhee B.S., Ryu S.K., (1996), *Adsorption of Ni(II), Cu(II), Cr(VI) from multi-component aqueous solution by pitch-based ACF*, The European Carbon Conference "Carbon 1996" New Castle UK
- Svedberg A., (1988), *Rening av gruvvatten från Åkerberg*, Internt undersökningsintyg Boliden Mineral AB
- U.S Army corps of engineers, (2001), *Engineering and design, Precipitation/Coagulation/Flocculation*, Washington, DC 20314-1000
- Van Lier R.J.M., Buisman C.J.N., Piret N.L., *THIOPAQ technology for the mining and metallurgical industries*.
- Watson J.S., (1999), *Separation Methods for Waste and Environmental Applications*, Marcel Dekker, New York
- Woodard & Curran, Inc., (2006), *Industrial Waste Treatment Handbook*, Elsevier Inc.

### **Internetreferenser**

Länstyrelsen Örebro län,  
[http://www.t.lst.se/t/amnen/Miljoskydd/fororenade\\_omraden/miljo\\_halsoeffekter.htm](http://www.t.lst.se/t/amnen/Miljoskydd/fororenade_omraden/miljo_halsoeffekter.htm), 2007-06-04

Wikipedia.org, (2007a), *Adsorption*, <http://sv.wikipedia.org/wiki/Adsorption>, 2007-05-22

Wikipedia.org, (2007b), *Zeolite*, <http://en.wikipedia.org/wiki/Zeolites>, 2007-05-24

### **Muntliga referenser**

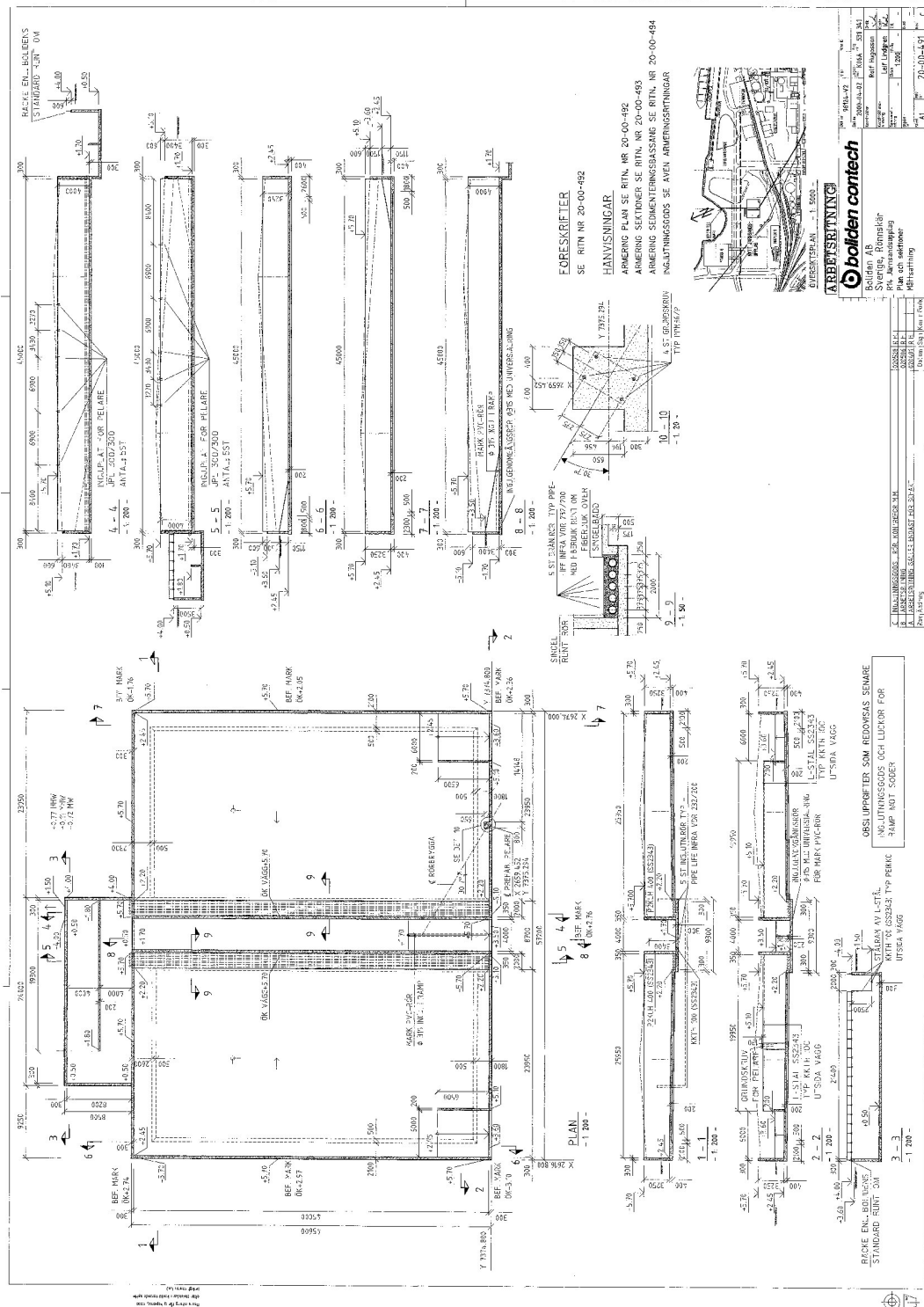
Herbert Roger, (2007), Docent vid institutionen för geovetenskaper, Luft-, vatten och landskapslära vid Uppsala Universitet

Lindvall Henrik, (2007), Utvecklingsingenjör vid avdelningen för processteknik, Boliden, Boliden Mineral AB

Svedberg Anna, (2007), Forskningsingenjör vid avdelningen för processutveckling, Rönnskär, Boliden Mineral AB

# 11 BILAGOR

## Bilaga 1 Ritning över avvattnings- och sedimenteringsbassäng



**ARBETSBLATT**

**boltden cortech**

Boltden AB  
Kortelshögsgården  
DK, Mölndal  
Plan och sektioner  
Höfning

Proj.nr	20-00-481
Rev	
Blad nr	1
Blad totalt	1
Blad namn	
Blad beskrivning	
Blad datum	
Blad status	
Blad typ	

**Bilaga 2. Bilder från pilotförsök**



Statisk mixer. Kalkflödet leds in i röret längst till höger.



Här tas ett delflöde ut. Notera den vita slangen, där tillsätts kalken.



Sedimenteringsbassäng med pH-mätning och vattenprovtagning.



Sedimenteringsbassängen igen. Avvattningsbassäng och efterföljande sedimenteringsbassäng syns i bakgrunden (har vita väggar). Notera avloppsroret som leder vatten från utloppet av stora bassängen till pilotförsöksbassängen.

**Bilaga 3.** Analysresultat från pilotförsök.

	07-07-13		07-07-16			07-07-17	07-07-17		
	Ref, helg	15:10	Refpr, Dygn	14:00	21:00	06:15	Refpr, Dygn	14:00	
Cu	Totalhalt [mg/l]	0,27	0,03	0,09	0,01	0,01	0,09	0,01	
	Löst [mg/l]	0,008	<0,01	0,013	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	
Ni	Totalhalt [mg/l]	0,02	<0,02	0,012	<0,02	<0,02	0,016	<0,02	
	Löst [mg/l]	0,017	<0,02	0,011	<0,02	<0,02	0,013	<0,02	
Zn	Totalhalt [mg/l]	1,58	0,26	0,89	0,15	0,13	0,83	0,12	
	Löst [mg/l]	0,86	<0,01	0,74	0,03	0,01	0,67	<0,01	
Pb	Totalhalt [mg/l]	0,022	<0,03	0,02	<0,03	<0,03	0,011	<0,03	
	Löst [mg/l]	<0,001	<0,03	0,003	<0,03	<0,03	<0,001	<0,03	
As	Totalhalt [mg/l]	0,021	<0,03	0,013	<0,03	<0,03	0,014	<0,03	
	Löst [mg/l]	0,01	<0,03	0,009	<0,03	<0,03	0,008	<0,03	
Cd	Totalhalt [mg/l]	0,0003	<0,005	0,0003	<0,005	<0,005	0,0003	<0,005	
	Löst [mg/l]	0,0002	<0,005	0,0002	<0,005	<0,005	0,0003	<0,005	
	Susphalt [mg/l]	-	11,3	-	18	13	17	-	12

		2007-07-19			2007-07-20	2007-07-20	
		Refpr, Dygn	14:00	21:00	06:30	Refpr, helg	14:00
Cu	Totalhalt [mg/l]	0,28	0,02	0,01	0,01	0,33	0,01
	Löst [mg/l]	0,004	<0,01	<0,01	<0,01	0,004	<0,01
Ni	Totalhalt [mg/l]	0,017	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02
	Löst [mg/l]	0,009	<0,02	<0,02	0,02	0,02	<0,02
Zn	Totalhalt [mg/l]	2,10	0,35	0,28	0,29	1,99	0,21
	Löst [mg/l]	1,18	0,01	0,01	0,01	0,89	0,01
Pb	Totalhalt [mg/l]	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,055	<0,03
	Löst [mg/l]	0,001	<0,03	<0,03	<0,03	0,007	<0,03
As	Totalhalt [mg/l]	0,02	<0,03	<0,03	<0,03	0,023	<0,03
	Löst [mg/l]	0,008	<0,03	<0,03	<0,03	0,01	<0,03
Cd	Totalhalt [mg/l]	0,0003	<0,005	<0,005	<0,005	0,0004	<0,005
	Löst [mg/l]	0,0003	<0,005	<0,005	<0,005	0,0002	<0,005
	Susphalt [mg/l]	-	8,2	3,2	6,4	-	4,9



		07-08-13		07-08-14	07-08-14			07-08-15
		Refpr, Dygn	21:00	07:40	Refpr, Dygn	15:30	21:00	07:40
Cu	Totalhalt [mg/l]	0,05	0,01	0,05	0,09	0,07	0,117	0,102
	Löst [mg/l]	0,02	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	-	-
Ni	Totalhalt [mg/l]	0,04	<0,02	<0,02	0,06	<0,02	0,0203	0,0225
	Löst [mg/l]	0,04	<0,02	<0,02	0,05	<0,02	-	-
Zn	Totalhalt [mg/l]	1,16	0,19	0,35	1,34	0,45	0,686	0,555
	Löst [mg/l]	1,07	<0,01	<0,01	1,11	<0,01	-	-
Pb	Totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,0134	0,00667
	Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	-	-
As	Totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,00871	<0,005
	Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	-	-
Cd	Totalhalt [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,0000824	0,0000635
	Löst [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	-	-
	Susphalt [mg/l]	-	40	77	-	130	-	-

		07-08-15			07-08-16	07-08-16		07-08-17
		Refpr, Dygn	15:50	21:00	07:35	Refpr, Dygn	15:50	07:35
Cu	Totalhalt [mg/l]	0,04	0,02	0,02	0,05	0,05	0,03	0,03
	Löst [mg/l]	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
Ni	Totalhalt [mg/l]	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02
	Löst [mg/l]	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02
Zn	Totalhalt [mg/l]	1,19	0,19	0,23	0,54	1,23	0,52	0,37
	Löst [mg/l]	1,05	<0,01	<0,01	0,02	1,11	<0,01	<0,01
Pb	Totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
As	Totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cd	Totalhalt [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Löst [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Susphalt [mg/l]	-	79	85	167	-	154	137

	07-08-17			07-08-18	07-08-18		07-08-19
	Refpr, Dygn	15:35	21:00	07:35	Refpr, Dygn	12:45	06:55
Cu Totalhalt [mg/l]	0,18	0,04	0,01	0,02	0,06	0,03	0,01
Löst [mg/l]	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ni Totalhalt [mg/l]	0,05	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,02
Löst [mg/l]	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,02
Zn Totalhalt [mg/l]	1,87	0,30	0,18	0,25	1,61	0,37	0,25
Löst [mg/l]	1,34	<0,01	<0,01	<0,01	1,33	<0,01	<0,01
Pb Totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
As Totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cd Totalhalt [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Löst [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Susphalt [mg/l]	-	122	72	100	-	94	100

	2007-08-19		2007-08-20
	Refpr, Dygn	12:40	07:35
Cu Totalhalt [mg/l]	0,07	0,02	0,02
Löst [mg/l]	<0,01	<0,01	<0,01
Ni Totalhalt [mg/l]	0,07	<0,02	<0,02
Löst [mg/l]	0,06	<0,02	<0,02
Zn Totalhalt [mg/l]	1,60	0,24	0,29
Löst [mg/l]	1,29	<0,01	<0,01
Pb Totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03
Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03
As Totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03
Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03
Cd Totalhalt [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005
Löst [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005
Susphalt [mg/l]	-	104	110

	07-08-23				07-08-24			
	Refpr, Dygn	12:40	15:45	20:40	Refpr, Helg	12:40	15:40	21:00
Cu Totalhalt [mg/l]	0,29	0,09	0,05	0,13	0,10	0,07	0,04	0,03
Löst [mg/l]	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ni Totalhalt [mg/l]	0,03	<0,02	<0,02	0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Löst [mg/l]	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Zn Totalhalt [mg/l]	1,79	0,93	0,66	1,68	1,49	0,48	0,43	0,47
Löst [mg/l]	1,11	<0,01	<0,01	<0,01	0,96	0,01	<0,01	0,02
Pb Totalhalt [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,05	<0,03	<0,03	<0,03
Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
As Totalhalt [mg/l]	0,03	<0,03	<0,03	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cd Totalhalt [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Löst [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Susphalt [mg/l]	-	233	178	392	-	30	43	9

	07-08-25				07-08-26			07-08-27
	Refpr, Helg	07:00	13:30	21:00	07:00	13:30	21:00	07:30
Cu Totalhalt [mg/l]	0,10	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,06
Löst [mg/l]	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ni Totalhalt [mg/l]	0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Löst [mg/l]	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Zn Totalhalt [mg/l]	1,49	0,44	0,49	0,60	0,57	0,68	0,68	0,80
Löst [mg/l]	0,96	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,03	0,02
Pb Totalhalt [mg/l]	0,05	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,03
Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
As Totalhalt [mg/l]	<0,03	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,03
Löst [mg/l]	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cd Totalhalt [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Löst [mg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Susphalt [mg/l]	-	6	7	7	7	7	9	12

#### **Bilaga 4. Kostnadsberäkningar.**

Kostnadsberäkningen bygger på resultaten från laborationer och pilotförsök.

När det gäller grönlut blir formeln tämligen rättfram:

$$\text{Dos [l/m}^3\text{]} * 340[\text{m}^3/\text{h}] * 24[\text{h}] * 365[\text{dagar}] / 1000 * \text{kemikaliekostnad}[\text{kr/ton}]$$

När det gäller den släckta kalken måste den erhållna dosen g Ca(OH)<sub>2</sub>/l räknas om till den mängd osläckt kalk som använts. Ca 90% av den osläckta kalken reagerar och bildar släckt kalk, vilket ger



Detta ger förhållandet  $1 \text{ Ca(OH)}_2 = 1,2 \text{ CaO}$

Dosen räknas därför om från Ca(OH)<sub>2</sub> till CaO genom att först dividera halten släckt kalk med dess molmassa, 74,08 g/mol, vilket ger antal mol släckt kalk. Detta multipliceras sedan med 1,2 för att ge den mängd mol CaO som gått åt för att bilda den släckta kalken. Därefter multipliceras detta med molmassan för CaO som är 56,08 g/mol för att få den nödvändiga doseringen av osläckt kalk. Denna dos används sedan för att räkna ut årskostnaden genom att använda formeln.

$$\text{Dos [kg/m}^3\text{]} * 340[\text{m}^3/\text{h}] * 24[\text{h}] * 365[\text{dagar}] / 1000 * \text{kemikaliekostnad}[\text{kr/ton}]$$