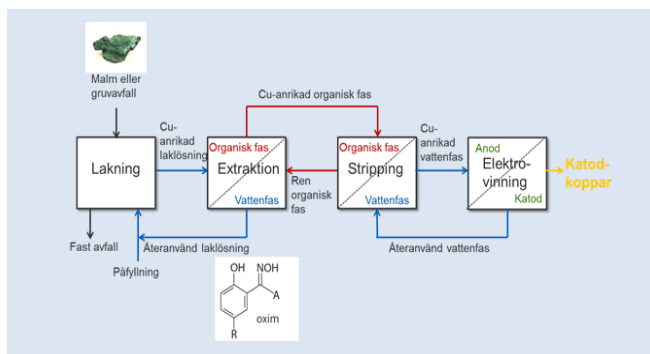


Kunskapsläge och förutsättningar för återvinning av metaller i förorenade massor

Dan Berggren Kleja och Yvonne Ohlsson



Publikation 4

Hänvisa till detta dokument på följande sätt:

Berggren Kleja, D & Ohlsson, Y (2013). Kunskapsläge och förutsättningar för återvinning av metaller i förorenade massor. Statens geotekniska institut, SGI. Publikation 4, Linköping.

Diarienummer: 2-0703-0188

Uppdragsnummer: 14613 och 14717

Beställning:

Statens geotekniska institut
Informationstjänsten
581 93 Linköping
Tel: 013-20 18 04
E-post: info@swedgeo.se

Ladda ner publikationen som PDF
www.swedgeo.se



Statens geotekniska institut

Kunskapsläge och förutsättningar för återvinning av metaller i förorenade massor

Dan Berggren Kleja

Yvonne Ohlsson

SGI Publikation 4

Linköping 2013

Förord

Föroreningar kan medföra risker för människors hälsa och vår miljö. I Sverige har vi miljökvalitetsmål som anger inriktningen för miljöarbetet och fokuserar på att minska dessa risker. Det finns ett stort antal förorenade områden i landet. Utredningar av vilka risker ett förorenat område kan innebära för människors hälsa eller miljön och hur man vid behov kan minska riskerna genom efterbehandling, är en viktig del av miljömålsarbetet. Statens geotekniska institut (SGI) har det nationella ansvaret för forskning, teknikutveckling och kunskapsuppbyggnad inom förorenade områden. Syftet är att SGI ska medverka till att höja kunskapsnivån samt öka saneringstakten så att miljökvalitetsmålen nås.

Som ett led i detta ingår att förmedla kunskap om det arbete som utförs vid SGI till olika intressenter, såsom tillsynsmyndigheter, konsulter, analyslaboratorier, problemägare och entreprenörer m.fl.

Föreliggande publikation är i stort resultatet av ett uppdrag från Länsstyrelsen i Uppsala län, med anledning av länsstyrelsens tillsynsansvar för det förorenade området vid Österbyverkens industriområde, Östhammars kommun. På området finns stora mängder av potentiellt värdefulla metaller. Länsstyrelsen har därför, som ett möjligt åtgärdsalternativ, övervägt möjligheten att återvinna dessa metaller. Länsstyrelsen fann dock att kunskapsunderlaget var för dåligt för att kunna värdera rimligheten i ett sådant krav. SGI fick därför en förfrågan om att göra en generell sammanställning över kunskapsläge och förutsättningar för att återvinna metaller i förorenade jordar i Sverige. Detta arbete finansierades av Naturvårdsverket och kontaktperson på Länsstyrelsen i Uppsala län var Henning Persson. De kompletteringar som gjorts i denna publikation har finansierats av SGI.

Denna SGI Publikation är i stora delar identisk med den slutrapport som skickades in till Länsstyrelsen i Uppsala län 2012-02-27. De avvikelser som förekommer är resultatet av ytterligare litteraturstudier, samt en informell remissrunda där länsstyrelserapporten skickades ut till några utvalda personer inom branschen. Utredningen och omarbetningen till publikation har utförts av Dan Berggren Kleja och Yvonne Ohlsson vid SGI. Synpunkter på publikationen har inhämtats genom en förenklad remissrunda till Sophie Carler (Jernkontoret), Michael Borell (Boliden AB), Karin Karlfeldt Fedje (Chalmers/Renova), Anders Kihl (Ragn-Sells AB), Agneta Milton (Svevia), Mark Elert (Kemakta Konsult AB) och Håkan Edlund (Mittuniversitetet). Värdefulla synpunkter har lämnats av granskarna.

Avdelningschef för markmiljöavdelningen har beslutat att ge ut publikationen.

Linköping i juni 2013

Mikael Stark

Innehållsförteckning

Förord	5
Sammanfattning	8
1 Bakgrund	9
2 Informationsunderlag	9
3 Metallpriser och förutsättningar	10
4 Metallurgiska processer	11
4.1 Grundläggande begrepp	11
4.2 Den pyrometallurgiska processen	11
4.3 Den hydrometallurgiska processen	12
5 Erfarenheter av metallåtervinning från fältförsök	13
6 Möjligheter och hinder att återvinna metaller	16
6.1 Principiellt angreppssätt	16
6.2 Tekniker att rena jord och anrika metaller	16
7 Några branschsvår om metallåtervinning	20
8 Pågående forskning i Sverige	21
9 Slutsatser	21
Referenslista	23

Sammanfattning

För områden som är förorenade med höga metallkoncentrationer kan återvinning av metallerna potentiellt vara ett mer miljömässigt hållbart alternativ än att flytta de förorenade massorna till en deponi. Idén att återvinna metaller från förorenade områden anses god och har stor acceptans i ett internationellt perspektiv. I riktlinjer som utgivits av amerikanska Environmental Protection Agency, EPA, anges återvinning av metaller exempelvis som ett förstahandsval i fall då det är möjligt. Samtidigt finns det en rad hinder av såväl ekonomisk som teknisk natur.

Vårt syfte med denna kunskapssammanställning är att:

- 1) översiktligt inventera genomförda projekt nationellt och internationellt,
- 2) sammanställa och utvärdera befintliga tekniker när det gäller återvinning av metaller från förorenad mark, samt att
- 3) inventera möjligheter och hinder att i framtiden återvinna metaller från förorenade jord i större omfattning.

I arbetet med rapporten har vi bland annat sökt information i den omfattande vetenskapliga databasen "Web of Science" och på EPA:s, amerikanska naturvårdsverkets hemsida "Superfund Sites". Vi har också gjort förfrågningar hos länsstyrelserna, intervjuat forskare och hört oss för hos representanter för tunga svenska industrieföretag som Boliden, Höganäs Sweden AB, Ovako Smedjebacken, Sandvik Materials Technology.

Det finns idag inga erfarenheter i Sverige av att återvinna metaller från förorenad jord. Internationellt är erfarenheten också mycket begränsad. Det finns exempelvis fall där bly har återvunnits från skjutbanejord med en kombination av jordtvättssteg och anrikningssteg (elektrolys), "on-site". Anrikat bly utarbetades sedan i smältverk.

Utmaningen i att återvinna metaller är att metallhalterna, även i starkt förorenade jordar, är för låga för att direkt kunna hanteras i en metallurgisk process. Det är knappt ens tekniskt möjligt och skulle dessutom skapa stora avfallsproblem i form av slagg. Problemet med låga metallhalter lyfts fram i de svar som inkom från representanter för de svenska metallindustrierna. Ett annat problem som lyfts fram är risken att kontaminera tillverkade metallprodukter genom att ta in jordar med komplexa föroreningsblandningar i den metallurgiska processen.

Ett framtida forsknings- och utvecklingsarbete bör inriktas på att ta fram tekniker som simultant renar jord och anrikar önskvärda metaller. Att rena och anrika med en fysikalisk separationsprocess är inte tillräckligt, annat än i undantagsfall. Fokus bör utifrån slutsatserna i denna rapport ligga på att utveckla extraktionstekniker med en reningseffektivitet på minst 80 %, i kombination med energi- och resurssnåla anrikningssteg. Kombinationen syralakning och anrikning med elektrolys, kan vara en sådan teknik. Forskning kring starkare och mer selektiva komplexbildare är ett annat intressant framtida forskningsområde. Forsknings- och utvecklingsarbete inom området bör ske i nära samarbete mellan efterbehandlingsbranschen och metallindustrierna.

1. Bakgrund

Intresset för att återvinna metaller har tilltagit på senare år. Det har bland annat att göra med skenande råvarupriser, begränsade råvarutillgångar och en ökad miljömedvetenhet. För områden som är starkt förorenade av olika metaller skulle återvinning kunna utgöra ett mer miljömässigt hållbart alternativ i förhållande till att flytta de förorenade massorna till en deponi. Alternativet ger också sekundära positiva effekter på miljön eftersom metaller som redan utvunnits återigen kan användas.

Schakt och deponi är sedan lång tid tillbaka det överlägset vanligaste saneringsalternativet vid efterbehandling av förorenade områden i Sverige. Ibland är metoden den enda möjliga. Men många gånger har andra lösningar aldrig beaktats eller utretts i tillräcklig omfattning för att de ska kunna utgöra realistiska alternativ (Ohlsson et al., 2011).

Det ekonomiska perspektivet är viktigt att beakta vid en sanering och därmed blir deponipriser och metallpriser viktiga faktorer om man ska överväga återvinning som en metod. Genom att metallerna har ett värde kan detta delfinansiera en dyrare behandlingsåtgärd som är miljömässigt bättre. Dessutom finns det en politisk vilja att minska deponeringen till förmån för mer hållbara lösningar. Exempelvis kan en framtida deponiskatt, subventioner av alternativa lösningar, goodwill m.m. leda till en viss acceptans, eller krav på acceptans, för högre kostnad om en mer hållbar lösning kan hittas.

Idén att återvinna metaller från förorenade områden anses god och har hög prioritet även i ett internationellt perspektiv. I de riktlinjer som utgivits av amerikanska EPA ”Presumptive Remedy for Metal-in-Soil Sites” (U.S. EPA, 1999) anges exempelvis återvinning av metaller som ett förstahandsval i fall då det är möjligt. Återvinningsalternativet lyfts även fram av Dermont et al. (2008a) i en stor genomgång av saneringsprojekt i USA och Europa som det ideala alternativet. Å andra sidan, konstaterar samma författare att metoden att återvinna metaller är förknippad med tekniska problem.

Målet med vår kunskapssammanställning är att:

- 1) översiktligt inventera genomförda projekt nationellt och internationellt,
- 2) sammanställa och utvärdera befintliga tekniker när det gäller återvinning av metaller från förorenad mark, samt att
- 3) inventera möjligheter och hinder att i framtiden återvinna metaller från förorenade jord i större omfattning.

2. Informationsunderlag

I arbetet med denna rapport har vi:

- Sökt efter rapporter och vetenskapliga artiklar på Internet med sökmotorn ”Google”, där exempelvis ”recovery of metals from contaminated soil” gav 338 000 träffar. Översiktlig granskning av de 100 högst rankade träffarna.
- Sökt på US EPA:s webbplats ”Superfund Sites” (<http://www.epa.gov/superfund/>).
- Genomfört litteratursökning i den vetenskapliga databasen ”Web of Science”.

- Intervjuat forskare, konsulter och entreprenörer inom området.
- Gjort utskick till länsstyrelsernas handläggare (via ebh-listan).
- Tagit kontakt med representanter för Boliden, Höganäs Sweden AB, Ovako Smedjebacken, Sandvik Materials Technology.

3. Metallpriser och förutsättningar

Då kostnaden för återvinning sannolikt kommer att bli högre än för konventionell sanering med schakt och deponi, blir intäkter från de återvunna metallerna en viktig aspekt. För att få en grov uppfattning om vilka ekonomiska värden som kan finnas på ett metallförorenat område har vi uppskattat det potentiella värdet av metallerna på Österbyverkens industriområde (oktober 2011).

Vid Österby bruk, som ligger i Östhammars kommun, har järnhantering pågått sedan 1400-talet. Under 1800-talet ökade verksamheten i omfattning och industriell verksamhet i form av stålverk, specialstålframställning och gjuteri etablerades.

Av de undersökningar som finns tillgängliga framgår att det finns stora mängder legeringsmetaller på området, framför allt då av molybden (Mo), krom (Cr), kobolt (Co) och vanadin (V) (Tabell 3-1). Det är mängden av Co och Mo som är av störst ekonomiskt värde. Detta uppgår för varje metall för sig till ca 10 miljoner kr. Det potentiella värdet av de mer vanliga tungmetallerna koppar (Cu) och zink (Zn) uppgår till mindre än 1 miljon kr per metall. Det beror dels på att dessa finns i mindre mängder men också på att priserna för dessa metaller är betydligt lägre. Dessa siffror kan jämföras med kostnaden för schaktsanering, transport och deponi av hela området som beräknas till cirka 160-195 miljoner kronor (HIFAB AB Envipro, 2010). Jämförelsen indikerar att det potentiella råvaruvärdet som finns på ett förorenat område i många fall sannolikt kommer att vara relativt litet jämfört med den totala saneringskostnaden. Kan, å andra sidan, en metallåtervinning kombineras med en teknik som renar huvuddelen av jorden *on-site*, kan en metallåtervinning bidra till sänka den totala saneringskostnaden.

Tabell 3-1 Ungefärliga internationella råvarupriser i oktober 2011, samt uppskattade mängder metaller på de olika delområdena i Österbyverken (Elert et al., 2004). Den totala mängden jord uppgår till ca 52 000 m³.

Metall	Pris (kr/kg)	Mängd metall (ton)	Hypotetiskt värde av metall (Mkr)
bly	13	13	0,17
kobolt	240	42	10
krom	18	42	0,76
koppar	50	9	0,45
molybden	210	56	12
nickel	123	37	4,6
vanadin	160	33	5,3
zink	13	20	0,26

4. Metallurgiska processer

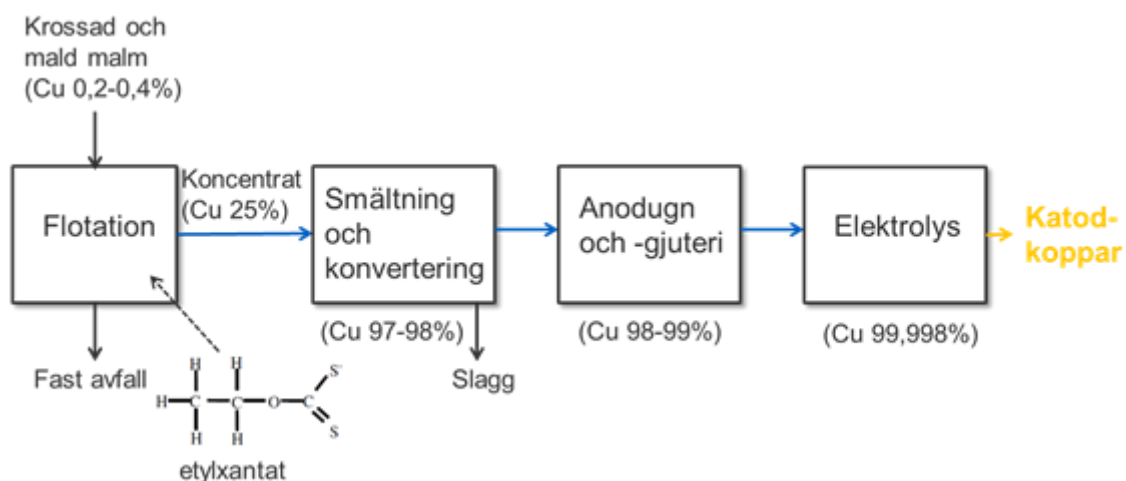
4.1 Grundläggande begrepp

Pyrometallurgi är den gren av metallurgin som omfattar framställning och raffinering av metaller under upphettning (Nationalencyklopedin). Metaller kan också utvinnas ur malmer i *en hydrometallurgisk process* där metallerna utvinns ur malmen genom lakning och sedan anrikas och renas genom vätskeextraktion. Hydrometallurgiska metoder kan i vissa fall användas som komplement till pyrometallurgiska metoder.

I ett globalt perspektiv är den pyrometallurgiska processen betydligt vanligare än den hydrometallurgiska. I Sverige är i princip hela metallindustrin baserad på den pyrometallurgiska processen, vilket är en realitet som den svenska efterbehandlingsbranschen måste förhålla sig till. Det ställer t.ex. vissa specifika krav på det råmaterial som skall levereras till smältverken vad gäller halter, förekomstform, renhet och förekomst av interfererande ämnen.

4.2 Den pyrometallurgiska processen

Principen för den pyrometallurgiska processen baseras på att metallerna fördelar sig mellan en rökgas/stofffraktion, en slaggfas och en metallsmälta. I det ideala fallet kan man optimera processen så att den önskvärda metallen i huvudsak hamnar i smältan, medan övriga ämnen hamnar i de andra fraktionerna. Smältan kan sedan renas vidare i exempelvis en elektrolytisk process. Figur 4-1 visar schematiskt hela kedjan hur koppar framställs vid exempelvis Bolidens anläggningar i Aitik och Rönnskärsverken. I Aitikgruvan bryts malmen i stora dagbrott. Där krossas och mals också malmen till ett pulver ur vilket den kopparhaltiga sulfidmalmen anrikas i ett flotationssteg. I flotationssteget tillsätts lipofila, selektiva komplexbildare, t ex etylxantat, som binder in till kopparatomerna på mineralytorna. Luft bubblas genom blandningen och malmpartiklarna klibbar fast på bubblorna och stiger upp till ytan. På så sätt bildas ett kopparkoncentrat på toppen och anrikningssanden sedimenterar. Kopparkoncentratet, eller sligen, innehåller ungefär 25 % koppar, med järn och sulfidsvavel som andra huvudkomponenter. I Rönnskärsverken anrikas och renas kopparen ytterligare i en pyrometallurgisk process. I processen blandas sligen först med kvartssand som slaggbildare. Kvarsten



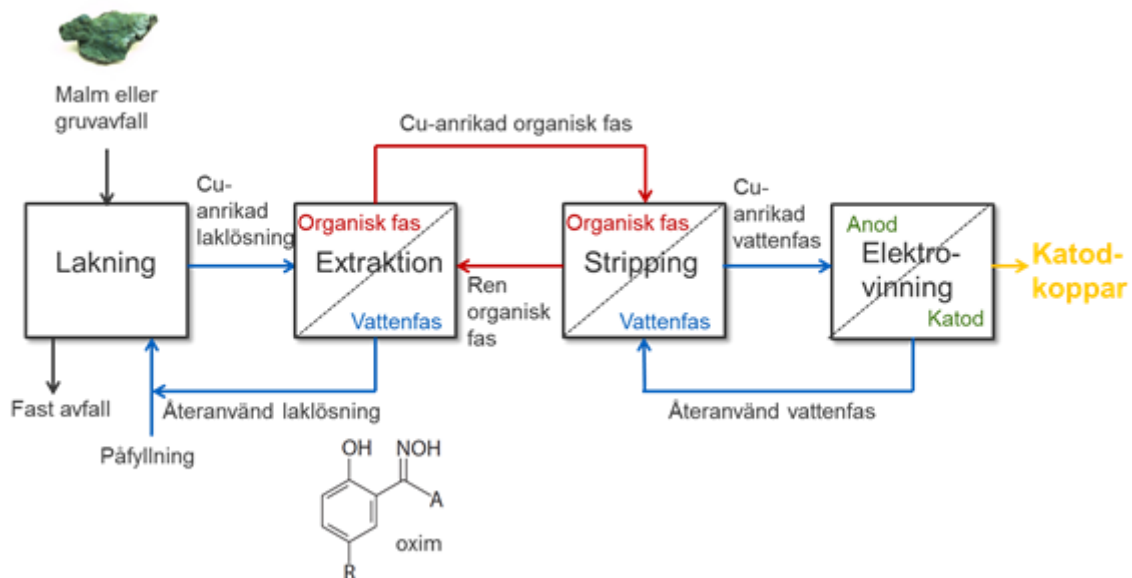
Figur 4-1 Schematisk beskrivning av de olika stegen i en kopparframställningen med den pyrometallurgiska metoden (från Boliden Årsredovisning 2011).

förenar sig med järnet och bildar slagg, så kallad järnsand, vilken sedan avskiljs från den kopparanrikade smältan. Efter ytterligare anrikningssteg tillverkas stora kopparplåtar av smältan i anodgjuteriet. Kopparplåtarna blir anoder i en elektrolytisk process. Vid elektrolysen löses kopparplåtarna upp (kopparmetallen oxideras) och kopparjonerna vandrar över till en (negativt laddad) katodplåt där de faller ut som ren kopparmetall (99,998 %). År 2011 producerade Boliden 336 000 ton koppar vid sina smältverk (Bolidens årsredovisning 2011).

Järnsanden som bildas som restprodukt i processen har använts som tjälisolerande och dränerande material vid väg och husbyggnad, men också som blästersand inom industrin. Årligen produceras ca 250 000 ton järnsand vid Rönnskärsverken. Järnsanden innehåller 0,3-0,5 % Cu och 1 % Zn (Boliden, 2008). Att komma ner lägre i metallhalter uppges av Boliden att vara både tekniskt svårt och ekonomiskt mycket kostsamt. Halterna i järnsanden ger också en indikation på en undre gräns för vilket det är möjligt att återvinna metaller i denna process. Försök har gjorts på Rönnskärsverken att återvinna koppar från järnsand som använts som blästersand, men kopparhalterna i den använda sanden låg endast något över den oanvända, varför denna hantering inte var ekonomiskt eller miljömässigt försvarbar (Michael Borell, muntlig kommunikation).

4.3 Den hydrometallurgiska processen

I den hydrometallurgiska processen används ingen upphettning utan metallerna lakas ut från malmen med olika laktlösningar, exempelvis utspädd svavelsyra. Därefter anrikas och renas metallerna genom vätskeextraktion, följt av en elektrolytisk process. Den hydrometallurgiska metoden används i stor omfattning ibland annat Chile, där kopparmalmen är oxidiska, d v s utgörs av olika typer av kopparoxider, -hydroxider och karbonater (t ex azurit och malakit), ur vilka det är lätt att laka ut kopparjonerna under sura förhållanden. I Sverige används den hydrometallurgiska processen endast vid guldframställning och då med cyanid i laktlösningen. Figur 4-2 beskriver schematiskt den hydrometallurgiska processen.



Figur 4-2 Schematisk beskrivning av de olika stegen i en kopparframställning med den hydrometallurgiska metoden.

I vätskeextraktionssteget används starka, selektiva komplexbildare, t.ex. oximer som bildar neutrala komplex med exempelvis koppar. De neutrala, hydrofoba komplexen extraheras sedan över i en organisk fas. I det efterföljande, så kallat strippingsteget, sönderdelas koppar-oximkomplexet genom att pH-värdet sänks och kopparjonerna hamnar då återigen i en vattenfas. Vattenfasen har nu en mycket hög kopparkoncentration, typiskt ca 40 g/l (MCT Redbook, 2007). Ur denna lösning utvinns slutligen ren kopparmetall i en elektrolytisk process (elektrovinning).

5. Erfarenheter av metallåtervinning från fältförsök

Det finns i dagsläget inte något fall i Sverige där metaller från förorenade jordar har återvunnits i metallform, enligt uppgifter från länsstyrelserna och industrirepresentanterna. Vi har inte heller hittat något svenskt fall i de litteratursökningar som gjorts. Det närmaste man kan komma vad gäller svenska erfarenheter av metallåtervinning från jordmaterial är återvinning av bly från blyförorenad sand som bildades i samband med släckningsarbetet av en brand i batterilagret hos Boliden Bergsöe AB, Landskrona år 2001. Totalt bildades 6000 ton blyförorenad sand vilken behandlades pyrometallurgiskt på Rönnskärsverken. Blyhalten i sanden var mycket hög, ca 40-50 % och bestod sannolikt till största delen av metalliskt bly (Boliden AB, ansökan till Länsstyrelsen i Västerbotten, 2002-07-04).

Internationellt finns det dock viss erfarenhet av metallåtervinning från förorenad jord. I rapporten "Presumptive Remedy for Metal-in-Soil Sites" från U.S. EPA (1999) uppges att metaller har återvunnits från förorenade områden i nio fall. I rapporten slås fast att metoden är väl lämpad för situationer med höga metallhalter av värdefulla metaller och/eller om man har lättflyktiga metaller som kvicksilver (Hg). För Zn, Pb, Cd, Ni och Cr kan det, principiellt, vara lönsamt att återvinna metaller från stora jordvolymmer om metallhalten är hög (5-20 %). Beprövad teknik finns, särskilt för Pb. Vid återvinning i smältverk anges följande faktorer inverka negativt på processen (U.S. EPA, 1995):

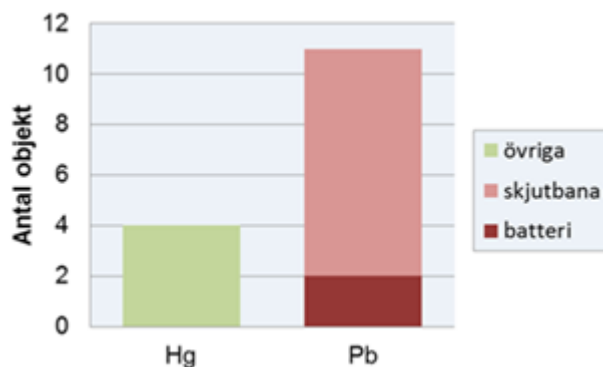
- stora klumpar vilka ger låg värmeöverföring,
- fina partiklar som skapar damm,
- hög fukthalt som kräver energi, samt
- högt innehåll av nitrat, svavel, fosfor och halider som kan bilda korrosiva gaser.

Som framgår av Tabell 5-1, varierar kravet för den erforderliga minimihalten mellan olika metaller; från 1,3 % för Ni till 55 % för Pb (U.S. EPA, 1994). Uppgifterna gällde för situationen i USA i början på 1990-talet, och byggde på vad som var önskvärt ur ett ekonomiskt perspektiv. På Boliden AB är man ovilliga att uppges konkreta haltnivåer där metallåtervinning är lönsam, utan svarar att varje material är unikt och ska balanseras i råvarumixen mot andra råmaterial (e-postkorrespondens, Michael Borell). När det gäller Cu och Zn beror halterna väldigt mycket på vilka "gråbergsämnen" som materialet innehåller t.ex. K, Mg, Al, Ca och Si (slaggbildande ämnen). Av de slaggbildande ämnena är det bara Si som man egentligen vill ha, eftersom de andra förbrukar större mängder energi. Till de för processen mer skadliga ämnena räknas bl.a. Hg, Cd, Sb, Bi, F och Cl, där Hg kan vara problematiskt redan vid halter på 10 ppm. Såväl de äldre haltkriterierna från U.S. EPA som uppgifterna från Boliden AB indikerar att en uppkoncentrering av metallerna är nödvändig i de allra flesta fall innan en metallåtervinning är möjlig.

Tabell 5-1 Önskvärda typiska metallkoncentrationer vid återvinning i smältverk. Uppgifterna kommer från Handbook, Recycling and Reuse of Material Found on Superfund Sites, U.S. EPA, 1994

Metall	Ungefärlig minimum-koncentration
Cd	2 %
Cr	5 %
Cu	30 %
Pb	55 %
Ni	1,3 %
Zn	8 %

Dermont et al. (2008a) har sammanställt vilka åtgärdsmetoder som har använts vid samtliga större marksaneringsprojekt i USA där metallföroreningar stått i fokus. Där framgår till exempel att solidifiering och stabilisering (S/S) av förorenade massor, följt av deponering, har varit den överlägset vanligaste tekniken när det gällde att sanera metallförorenade lokaler. Den har använts på hela 80 % av de Superfund-lokaler som sanerades under perioden 1982-2006 och där metaller var styrande för saneringen (totalt 115 projekt). Av denna studie framgår dock inte i hur många fall metallåtervinning förekommit. Metallåtervinningsprojekten sorterades in under tekniken ”soil washing” (dvs. jordtvätt), eftersom någon form av fysisk separation alltid föregick metallåtervinningen. I en parallell studie av Dermont et al. (2008b) specifikt inriktad på jordtvättstekniken särskiljs metallåtervinningsprojekten. Av 37 större jordtvättprojekt återvanns metallerna i 15 fall (Figur 5-1). Projektens storlek varierade från några enstaka ton till 56 000 ton. Genomgången visar att erfarenheter kring återvinningen av metaller är begränsad till Pb och Hg, där Pb-återvinning var klart vanligast. I samtliga fall föregicks metallåtervinningen av ett fysikaliskt separationssteg (storlek, densitet, flotation, magnet) eller i några enstaka fall av en kombination av fysikaliska och kemiska behandlingssteg, d.v.s. det var i samtliga fall fråga om metallutvinning ur ett koncentrat av metallen ifråga. I skjutbaneprojekten förelåg i de flesta fall en stor del av blyet i metallisk form redan i marken i form av blyammunition, vilket underlättade återvinningen. Rent generellt så är informationen kring enskilda projekt knapphändig. Det gäller också i ett flertal fall i det källmaterial som studien hänvisar till.



Figur 5-1 Vid 15 av 37 större jordtvättprojekt i USA och Canada genomförda under 1990-2007 förekom någon form av metallåtervinning (Dermont et al., 2008b). Återvinningen begränsades till metallerna Pb och Hg.

6. Möjligheter och hinder att återvinna metaller

6.1 Principiellt angreppssätt

Det finns flera hinder att övervinna innan en återvinning av metaller från förorenade jordar är möjlig i Sverige. Då syftar vi inte på metallskrot i jord, utan på jordar där metallerna föreligger i oxiderad form (t.ex. Cu^{2+}), vilket är normalfallet i en metallförorenad jord.

Ett första steg är att personer med FoU-ansvar inom efterbehandlingsbranschen och metallindustrierna börjar samarbeta kring ämnet. Med tanke på att metallindustrierna producerar väsentligt större metallmängder än vad som kan bli aktuella att utvinna från förorenad mark, kan en utgångspunkt vara att saneringsmetoder måste anpassas efter metallindustriernas krav på råvarukvalitet. Som perspektiv kan nämnas att enbart Boliden år 2010 omsatte 36,7 miljarder kr och producerade bl.a. 303 200 ton Cu och 456 000 ton Zn (Boliden 2011, koncernpresentation). En alternativ strategi, att efterbehandlingsbranschen skapar en egen återvinningskedja, parallellt med metallindustriernas verksamhet, är också möjlig, men verkar mindre realistisk.

Ett logiskt samarbete mellan metallindustrierna och efterbehandlingsbranschen skulle kunna innebära att efterbehandlingsbranschen tar hand om jordtvättssteget, inklusive ett steg där metallerna separeras ifrån tvättlösningen och sedan anrikas. Såväl jordtvätt som anrikning bör ske "on-site" för att minimera miljöpåverkan och transportkostnaderna. Denna princip används i den nämnda COGNIS/BESCORP-tekniken. (Figur 5-2).

En annan faktor att ta hänsyn till är att råvaran till smältverken måste ha en sammansättning som gör att den lätt kan tas in i processen utan att skapa problem för processen eller produktkvaliteten (färdig metallprodukt eller kommersiell restprodukt). Därför bör man inrikta sig på att ta fram metoder som selektivt anrikar de önskvärda metallerna, alternativt anrikar dem i en form som liknar den råvara som smältverken själva använder, t.ex. måttligt rena metalliska koncentrat eller utfällda metallsulfider.

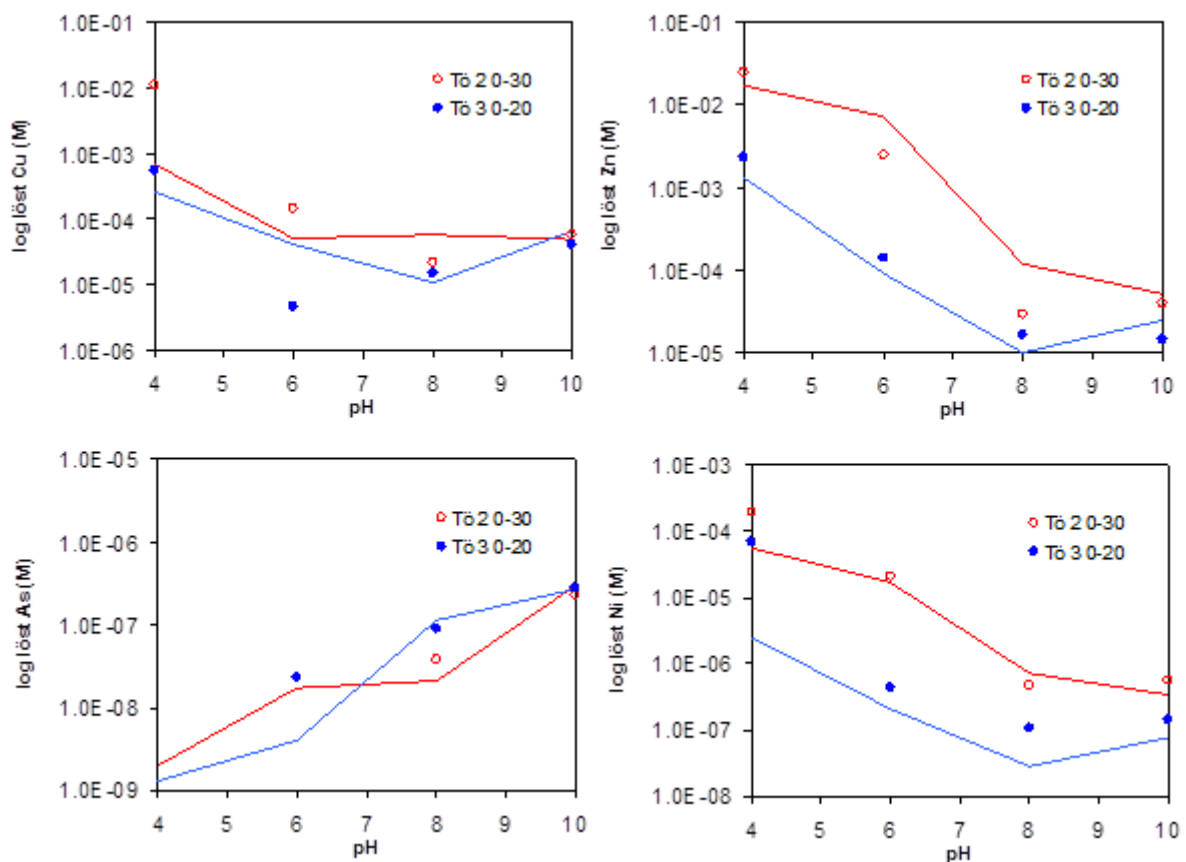
6.2 Tekniker att rena jord och anrika metaller

Det är i regel tillräckligt att använda olika fysikaliska separationssteg - baserade på storlek, densitet, eller magnetiska egenskaper - för att separera och anrika metallskrot, blykuler etc. ifrån en jordmatrix (U.S. EPA, 1995). I jordar där metallerna i huvudsak föreligger i oxiderad form, krävs vanligtvis också någon extraktionsmetod (U.S. EPA 1998).

6.2.1 Jordtvätt baserad på fysikalisk separation och pyrometallurgi

Jordtvätt baserad på fysikalisk separation, exempelvis våtsiktning, är en vanlig jordtvättssmetod. Metoden bygger på hypotesen att föroreningar främst binder till finare partiklar (< 0,1 mm) p.g.a. deras större och mer reaktiva yta (se, t.ex. Williford och Bricka, 2000). Metoden kan kombineras med en skrubbeffekt där partiklarna ges höga hastigheter och "gnuggas" mot varandra så att aggregat och ytskikt ("coatings") slår sönder. Genom att separera finfraktionen ifrån den övriga jorden kan man i det ideala fallet erhålla en finfraktion med hög metallhalt, samt en ren, grövre fraktion vilken kan återanvändas. Vid en hög anrikningsgrad skulle det rent hypotetiskt vara möjligt att skicka finfraktionen till ett smältverk för metallåtervinning. Om vi bortser ifrån uppenbara praktiska begränsningar, som att behandla lerjordar eller jordar med hög halt organiskt material, så är ett problem att erhålla tillräckligt hög anrikningsgrad. Ljung et al. (2006) visade exempelvis att < 50 µm-fraktionen endast hade ungefär 1,5 gånger högre tungmetallhalt än hela < 4 mm-fraktion,

vid en undersökning av sanden på 25 lekplatser i Uppsala kommun. Det finns även fall rapporterade där föroreningarna är tämligen jämt fördelade över de olika kornstorleksklasserna, även i starkt förorenade jordar (Williford och Bricka, 2000). En rad försök har också gjorts där flotations-tekniken använts för rena jord och sediment från metaller (Vanthuynne et al., 2003). Rent generellt är flotationsprocessen betydligt mindre selektiv då den används på jord och sediment än den är vid tillämpningar inom mineralindustrin. Typiska uppkoncentreringsfaktorer ligger på 2-10. Även om det går att hitta fall där en fysikalisk separationsteknik resulterat i en hög anrikningsgrad i finfraktionen är tekniken dock begränsad till den faktiska metallkoncentrationen i denna. Ett annat problem med tekniken är att finfraktionen också blir anrikad på lermineral vilka innehåller höga halter av slaggbildande, energikrävande ämnen (K, Mg, Al, Ca och Si). Från Bolidens sida framhåller man att även produkt med metallhalt på 3-5 % av t.ex. Cu, Pb eller Zn skulle vara av mindre ekonomiskt intresse (Michael Borell, muntlig kommunikation).

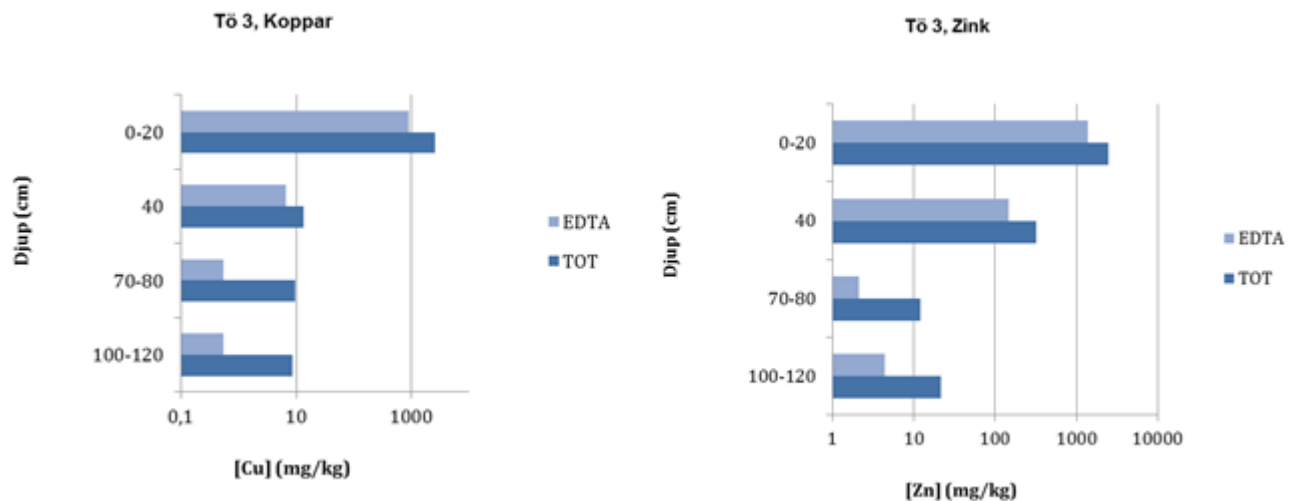


Figur 6-1 Lösligheten av Cu, Cd, As och Ni i jord från gammal gjuteritomt i Gnosjö (Töllstorp). Data från Elert et al. (2008). Linjerna är modellanpassning med den geokemiska modellen Visual MINTEQ (<http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/download.html>).

6.2.2 Jordtvätt baserad på kemisk extraktion kombinerad med pyro- eller hydrometallurgi

En jordtvätt baserad på extraktion med syra, bas eller komplexbildare erhåller en helt annan möjlighet både när det gäller anrikning och upparbetning av metaller. Som framgår av Figur 6-1 så ökar lösligheten av katjoniska metaller med minskande pH, medan det motsatta gäller för anjoner som arsenat. Katjoniska metaller lakar man således med syra. Jorden i exemplet är från en gammal gjuteritomt i Gnosjö (Töllstorp), vilken var starkt förorenad med främst Cu och Zn (Elert et al., 2008). Det finns ett fåtal pilotskalförsök där man har testat jordtvätt med olika syror. I ett ameri-

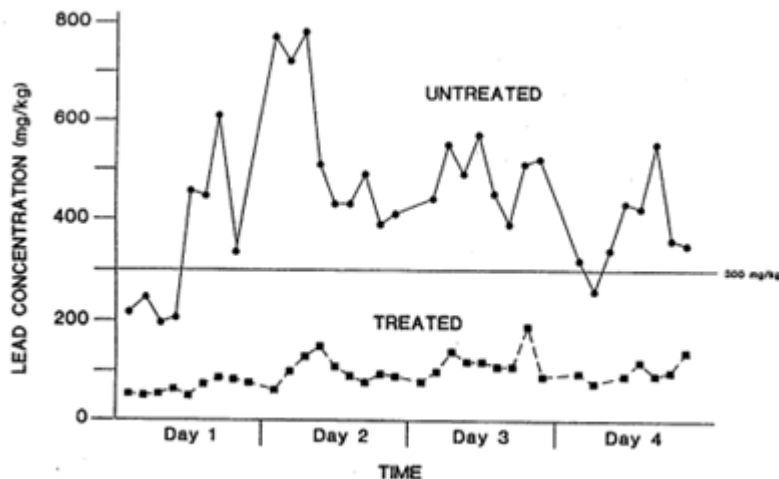
kanskt försök i Fort Polk, Louisiana, testades ättiksyra och saltsyra som laktlösningar för att rena blykontaminerad skjutbanesand (BDM, 1997). Den obehandlade jorden hade en blyhalt på ca 3500 mg/kg. Saltsyra visade sig vara den effektivaste tvättlösningen och minskade totalhalten till ca 200 mg/kg. Behandlingskapaciteten var 6 ton per timme. I pilotskaleförsöket på Twin Cites Army Ammunition Plant, som nämndes ovan, lakades både sand- (0,1-6,4 mm) och fin- (< 0,1 mm) fraktionerna med stark syra (pH ca 2). Som framgår av Figur 6-2, minskade Pb-koncentrationen i finfraktionen med ca 80 %. I denna metodik anrikades blyet i laktlösningen som metalliskt Pb i en elektrolytisk process. Rent principiellt kan man också anrika metaller genom att höja pH drastiskt (10-11) och därmed fälla ut dem som metallhydroxider. Vissa metaller bildar svårslösliga sulfidmineral (Cu, Pb, Zn, Cd, Hg) och kan därmed fällas genom sulfid tillsats. Det finns också studier gjorda med flygaska där metaller lakats med starka syror (se översikt i Karlfeldt Fedje, 2010). I vissa fall har laksteget kompletterats med ett anrikningssteg byggt på vätskeextraktionsteknik tagen från den hydrometallurgiska processen för metallutvinning ur malmer (Figur 4-2).



Figur 6-2 Koncentrationen Cu och Zn extraherbar med 0,02 M EDTA i jord från gjuteri i Gnosjö (Töllstorp). Som jämförelse visas också totalkoncentrationen bestämd genom uppslutning med $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Elert et al., 2008).

Som alternativ till syralakning kan olika typer av komplexbildare användas. Principen bygger på att den eller de joner som är önskvärda att utvinna bildar vattenlösliga komplex med komplexbildaren. Den absolut mest studerade komplexbildaren är EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) (Lestan et al., 2008). EDTA är en generell, stark komplexbildare, d.v.s. bildar starka komplex med ett flertal metaller, vilket kan vara både en fördel och en nackdel. En fördel om man vill rena en blandförorenad jord, men en nackdel om man vill ha en ren produkt. Eftersom Fe och Al bildar starka EDTA-komplex, och naturligt förekommer i relativt höga koncentrationer, kan utbytet påverkas negativt av dessa joner. I fallet med jorden från Töllstorp extraherade en lösning av 0,02 M EDTA ungefär hälften av totalmängden Cu och Zn (Figur 6-2). Det finns en uppsjö av laboratoriestudier med EDTA och utbytet varierar starkt mellan olika jordar och föroreningstyper. Lim et al. (2005) extraherade > 90 % av mängden Pb och Cd i en starkt förorenad jord från västra Singapore, trots att jorden var relativt finkornig (33 % < 75 μm). I en studie av Zeng et al. (2005), var utbytet för Cu, Pb och Cd betydligt lägre, runt 25-60 %. På senare tid har EDDS (ethylenediaminedisuccinic acid) förts fram som ett alternativ till EDTA då denna förening bryts ner lättare än EDTA av mikroorganismer, vilket minimerar eventuella negativa effekter av rester av komplexbildare i den renade jorden. Som komplexbildare är EDDS likvärdig med EDTA (Hauser et al., 2005).

För att jordtvätt med komplexbildare skall vara ett ekonomiskt och ekologiskt hållbart alternativt, bör komplexbildaren kunna återvinnas och användas i ett flertal tvättcykler med bibehållen effektivitet. Det finns ett flertal laboratoriestudier som visar att detta är möjligt. Detta kan dessutom ske samtidigt som de önskvärda metallerna ifråga uppkoncentreras. Lim et al. (2005) testade ett schema för extraktion av Pb, Zn och Ni med EDTA, där metallerna först dekomplexerades från EDTA genom $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -tillsats, för att sedan fällas ut som fosfatsalter genom Na_2HPO_4 -tillsats. För att rena EDTA från Fe, höjdes pH till ca 12 så att järnet föll ut som $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Renad EDTA behöll > 90 % av sin extraktionseffektivitet efter varje extraktionscykel. Ett enklare schema presenterades av Zeng et al. (2005), där Pb, Cu och Cd extraherades med EDTA. I reningssteget tillsattes 3 mM Na_2S , vilken effektivt fällde ut Cu och Pb som sulfidmineral. För att fälla ut Zn, vilken bildar lösligare sulfidmineral, krävdes också en tillsats av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ för att fälla ut Zn som $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (pH 11,5). Koncentrationerna av Cu, Pb och Zn i utfällningarna ($\text{Na}_2\text{S}/\text{Ca}(\text{OH})_2$) var 1,2 %, 2,3 %, respektive 1,1 %, vilket motsvarade uppkoncentreringsfaktorer på 54, 46 respektive 30 gånger. Återanvänd EDTA förlorade endast 20 % av sin extraktionseffektivitet på 7 extraktionscykler. På grund av sin enkelhet är metoden principiellt intressant. Dessutom erhålls en produkt som liknar råvaran för smältverken.



Figur 6-3 Koncentrationen av Pb i syralakad (pH ca 2) och obehandlad finfraktion (< 0,1 mm) från en skjutbanejord. Resultat från en pilotskalanläggning baserad på fysikaliska och kemiska separationssteg (U.S. EPA, 1998).

Försök har även gjorts med elektrolys för att separera EDTA och metaller i jordextrakt. Allen och Chen (1993) visade att > 95 % av såväl extraherat Pb som komplexbildare (EDTA) kunde återvinnas genom elektrolys. Blyet anrikades på en kopparelektrod som en blandning av salt och hydrolyserprodukter, vilka kunde lösas upp med syra och, i princip, återvinnas.

En nackdel med EDTA, liksom andra konventionella komplexbildare, är att de i många fall inte är tillräckligt effektiva. En extraktionsmetod som kan rena en jord från 1000 mg Cu/kg till 500 mg Cu/kg har sannolikt ingen framtid, även om man kan återvinna Cu i processen. Ett rimligt krav på en återvinningsmetod är att den rena jorden skall kunna återföras lokalt. Mer arbete att hitta effektivare komplexbildare är således nödvändigt, för att tekniken skall bli riktigt intressant.

7. Några branschsvår om metallåtervinning

Michael Borell, miljöchef Rönnskärverken, Boliden

Vid Rönnskärverken i Skellefteå smälts och raffinerar koppar- och blykoncentrat från Bolidens egna och externa gruvor. Smältverket är en integrerad metallurgisk anläggning som utvinnet metaller av hög renhet i en rad komplexa processer. Huvudprodukterna utgörs av koppar, zinkklinker, bly- och ädelmetaller med bland annat svavelsyra som en biprodukt. Rönnskärverkens kaldo- och fumingverk gör det också möjligt att komplettera kopparproduktionen med återvinning av metaller ur elektroniskrot och andra sekundära material. Under 2010 producerade man ca 190 000 ton kopparmetall vid Rönnskärverken (Boliden 2011 – Koncernpresentation). Flera problem lyfts fram med att ta in förorenad jord i processen, förutom låga metallhalter:

- Jordars normalt sett höga innehåll av aluminium (ca 5 %) är ett problem i den pyrometallurgiska processen. Dels kräver aluminium ett extra tillskott av energi i processen, dels stör aluminium processerna i fumingverket.
- En avvikande sammansättning av metaller jämfört med normala råvaror, vilket kan leda antingen till att den önskvärda produkten blir förorenad eller att restprodukten, t.ex. järnsanden, blir det.

Här nedan listas några kommentarer från andra metallproducenter som inkommit skriftligt via vår förfrågan till Jernkontoret:

Boel Schylander, Ovako

För oss som tillverkat stål med skrot som råvara är det absolut inte möjligt att ta emot förorenad jord och försöka utvinna för oss oönskade metaller ur denna. Man måste beakta att processen inte bara är energikrävande, utan också att metallprodukten som framställs skall vara användbar. Vi tillsätter t.ex. ferromolybden som legering, men vi vill inte ha andra metaller som koppar eller kvicksilver i slutprodukten.

Höganäs Sweden AB

Vi har svårt att se att en liten anläggning som t.ex. Halmstadverken skulle kunna ta emot massor motsvarande de från Österbyverken (Tabell 3-1). Det borde bli ganska stora mängder massor då totala tonnaget av metaller är ganska stort. Därutöver så kan innehållet av Pb vara problematiskt p.g.a. smältpunkt m.m., och den torde hamna i antingen rökgasstoffet eller i slaggen. Hamnar det i stoffet så är det kanske möjligt att det inte utgör några problem för t.ex. Rönnskär som hanterar rökgasstoffet. Vi använder inte heller Co. En del av de andra metallerna används i viss utsträckning men de tillsätts aldrig i ljusbågsugnen utan i skänkgugnen (se faktaruta, nedan).

Lotta Lind, Sandvik Materials Technology

Vi har ingen möjlighet att ta emot metallförorenad jord, varken ekonomiskt eller tekniskt. Förorenad jord med < 0,5 % av respektive metall (Tabell 3-1) och resten jord blir mycket dyrt att smälta. Dessutom bildas en massa slagg och inget metallutbyte som ger någon vinst. Stora driftproblem skulle tillkomma med så finkornigt material i ugnen.

Faktaruta

En **ljusbågsugn** är en typ av elektrisk ugn som används för att smälta metall (i smältverk). Den verksamma mekanismen är en ljusbåge, det vill säga en stark elektrisk ström som går genom luften. Ljusbågsugnar används framför allt för att smälta skrot för ståltillverkning.

Skänkugnar används för skänkmetallurgisk behandling av det smälta stålet som kommer från ljusbågsugnen. Med begreppet skänkmetallurgi menas att i ett separat behandlingssteg i specialutrustad skänk eller skänkugn slutframställa stålet. Det kan ske t.ex. genom svavelrening, desoxidation (ta bort syre), legering och temperaturinställning.

Källa: Jernkontorets energihandbok (<http://energihandbok.se/>)

8. Pågående forskning i Sverige

Det finns idag bara ett pågående projekt med inriktning på att utveckla metoder att återvinna metaller från förorenad mark. Projektet ”Jordtvätt och återvinning av koppar och krom från kraftigt förorenad mark” finansieras av Formas Miljöteknik och Renova AB och kommer att pågå 2011-2013. Den totala budgeten är på ca 3 miljoner SEK och projektledare är Dr. Karin Karlfeldt Fedje på Institutionen för Bygg- och Miljöteknik, Chalmers tekniska högskola. Projektet börjar med försök i laboratorieskala, men syftet är att erhållna kunskaper och erfarenheter skall ligga till grund för uppskalning i pilot- och fullskaleanläggningar. Resultat visar att det är möjligt att laka ut 80-90 % av Cu från starkt förorenade jordar med surt processvatten (pH 0) från en rökgasreningsprocess. Ur ett resursperspektiv är metodiken intressant då ett avfall (processvatten) används i jordtvättssteget. Även försök med så kallad bioelektriska system pågår för att minska energiåtgången i elektrolysteget.

9. Slutsatser

Det finns idag inga erfarenheter i Sverige av att återvinna metaller från förorenad jord. Internationellt är erfarenheten också mycket begränsad. Det finns fall i bland annat USA där Pb har återvunnits från skjutbanejord med en kombination av jordtvättssteg och anrikningssteg (elektrolys), ”on-site”. Anrikat Pb upparbetades sedan i smältverk. Metoden är kommersialiserad och går under namnet COGNIS TERRAMET.

Största problemet med att återvinna metaller är att metallhalterna, även i starkt förorenade jordar, är för låga för att direkt kunna hanteras i en metallurgisk process. Det är knappt ens tekniskt möjligt och skulle skapa stora avfallsproblem i form av slagg. Problemet med låga metallhalter lyfts fram i de svar som inkom från representanter för de svenska metallindustrierna. Ett annat problem som lyfts fram är risken att kontaminera metallprodukterna genom att ta in jordar med komplexa föroreningsblandningar i den metallurgiska processen.

Ett framtida forsknings- och utvecklingsarbete bör inriktas på att ta fram tekniker som simultant renar jord och anrikar önskvärda metaller, i princip enligt COGNIS TERRAMET-tekniken. Att rena och anrika med en fysikalisk separationsprocess är inte tillräckligt, annat än i undantagsfall.

Fokus bör istället ligga på att utveckla extraktionstekniker med en reningseffektivitet på minst 80 %, i kombination med energi- och resurssnåla anrikningssteg. Kombinationen syralakning och anrikning med elektrolys, är en sådan teknik. Forskning kring starkare och mer selektiva komplexbildare är ett annat intressant framtida forskningsområde. Forsknings- och utvecklingsarbete inom området bör ske i nära samarbete mellan efterbehandlingsbranschen, inklusive entreprenörerna, och metallindustrierna.

Referenslista

- Allen, H, Chen, PH. 1993. Remediation of metal contaminated soil by EDTA incorporating electrochemical recovery of metal and EDTA. *Environmental Progress*, 12, 284-293.
- BDM, 1997. Demonstration of Physical Separation/Leaching Methods for the Remediation of Heavy Metals-Contaminated Soils at Small-Arms Range Final Report. Prepared for U.S. Army Environmental Center (USAEC) and Naval Facilities Engineering Service Center under contract with USAEC, Aberdeen Proving Ground, MD.
- Boliden, 2008. Boliden, Järnsand – en kunskapssammanställning. Rapport RMS 9011, Boliden Mineral AB.
- Boliden, 2011, Koncernpresentation
(http://investors.boliden.com/sites/default/files/event/koncernpresentation_2011.pdf)
- Dermont, G, Bergeron, M, Mercier, G, Richer-Lafléche M. 2008a. Metal-contaminated soils: Remediation practices and treatment technologies. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 12, 188-209.
- Dermont, G, Bergeron, M, Mercier, G, Richer-Lafléche M. 2008b. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials* 152, 1–31
- Elert, M, Pettersson, M, Fanger G, Jonsson, K. 2004. Fördjupade undersökningar och utredningar Österbyverken. Slutrapport. Kemakta konsult AB. Kemakta AR 2003-21.
- Elert, M, Eliaeson K, Strandberg, J, Nilsson, S, Wadstein, E, Enell, A, Berggren Kleja, D, Gustafsson JP. 2008. Föroreningsspridning – tillämpning och utvärdering av metoder. Rapport 5834, Naturvårdsverket.
- Fristad, WE. 1995. Case study: using soil washing/leaching for the removal of heavy metal at the Twin Cities Army Ammunition Plant. I: *Remediation*, 1995, s. 61-72. John S. Wiley & Son.
- Hauser, L, Tandy, S, Schulin, R, Nowack, B. 2005. Column Extraction of Heavy Metals from Soils Using the Biodegradable Chelating Agent EDDS. *Environmental Science and Technology*, 39, 6819-6824.
- HIFAB AB Envipro. 2010. Kompletterande utredningar Österbyverken. 2010-09-16.
- Karlfeldt Fedje, K. 2010. Metals in MSWI fly ash – problems or opportunities? PhD thesis. Chalmers University of Technology.
- Lestan, D, Luo, C, Li, X. 2008. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. *Environmental Pollution*, 153, 3-13.
- Lim, TT, Peng-Cheong, C, Kok-Hui, G. 2005. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. *Chemosphere*, 58, 1031-1040.
- Ljung, K, Selinus, O, Berglund, M, Otabbong, E. 2006. Metal distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children., *Applied Geochemistry*, 21, 1613-1624.

MCT Redbook (English Version). 2007. The Chemistry of Metals Recovery Using LIX® Reagents Cognis Group. (http://www.performancechemicals.basf.com/ev-wcms-in/internetPreview/en_GB/portal/print/content/EV/EV5/mining/download_literature)

Ohlsson, Y, Berggren Kleja, D, Stark, M, Haglund, K. 2011. Förorenade områden - Inventering av effektivitetshinder och kunskapsbehov, 2010. Statens geotekniska institut, Varia 620.

U.S. EPA, 1994. Handbook. Recycling and Reuse of Material Found on Superfund Sites. EPA/625/R-94/004.

U.S. EPA, 1995. Contaminants and Remedial Options at Selected Metal-Contaminated Sites. EPA/540/R-95/512.

U.S. EPA, 1998. COGNIS TERRAMET Lead Extraction Process. Innovative Technology Evaluation Report. EPA/540/R-96/535.

U.S. EPA 1999. Presumptive Remedy for Metals-in-Soil Sites. EPA 540-F-98-054. Office of Solid Waste and Emergency Response.

Vanthuyne, M, Maes, A, Cauwenberg, P. 2003. The use of flotation techniques in the re-mediation of heavy metal contaminated sediments and soils: an overview of controlling factors. Minerals Engineering, 16, 1131-1141.

Zeng, QR, Sauv , SS, Allen, WH, Hendershot, WH. 2005. Reducing EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils. Environmental Pollution, 133, 225-231.

Williford, CW, Bricka, RM. 2000. "Physical separation of metal contaminated soils." Chapter 7, Environmental restoration of metals contaminated soils, 1st Ed., I. K. Iskandar, ed., CRC Press LLC, Boca Raton, Fla. 121–165.



Statens geotekniska institut

Postadress: 581 93 Linköping

Tel: 013-20 18 00

E-post: sgi@swedgeo.se

www.swedgeo.se
