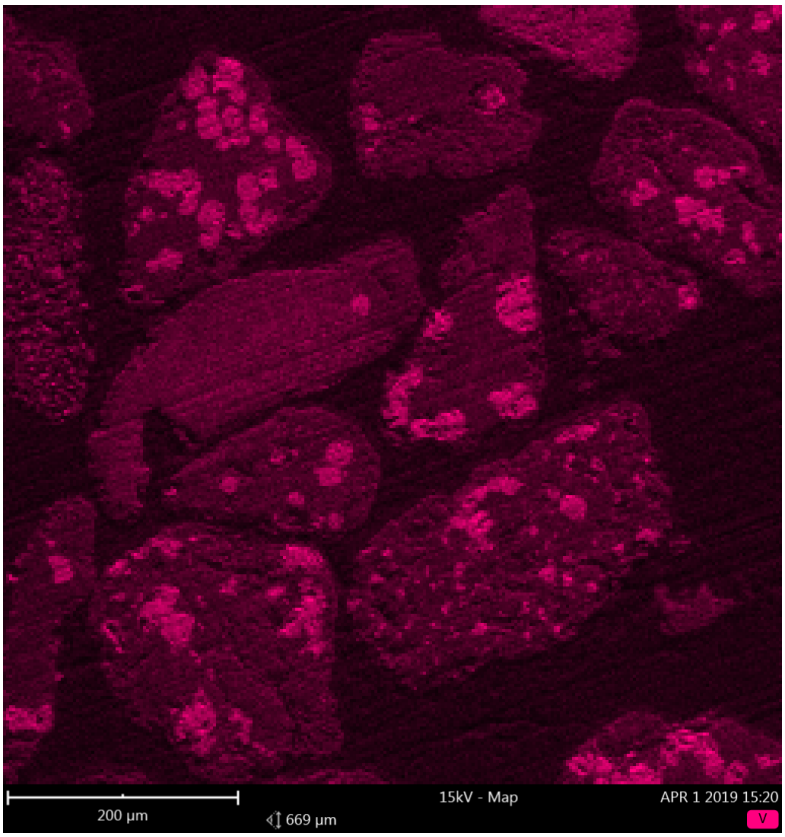
CHALMERS



Vanadinutvinning från LD-slagg vilket använts som syrebärare i förbränningsprocesser

Lakning av Vanadin för att sluta materiella kretslopp

Kandidatarbete inom Energi och Material

TIMMIE DZAFO PAULSSON
STEFAN EWALDSSON
VICTOR HERNVALL
MARCUS MELLQVIST
MARCUS THIM
FRIDA TROPP

Institutionen för Kemi och Kemiteknik
Chalmers Tekniska Högskola
Göteborg, Sverige 2019

Stort tack till Fredrik Hildor, Henrik Leion och Duygu Yilmaz.

Sammanfattning

I nuläget producerar den svenska stålindustrin en stor mängd slagg, en restprodukt som i nuläget främst läggs på deponi. 2015 producerade Sverige runt 310 000 ton LD-slagg, en slagg som skapas när råjärn konverteras till stål. Svensk järnmalm är rikt på vanadin, vilket resulterar i att även den svenska LD-slaggen är det. Vanadin är en viktig komponent vid tillverkning av starkt, högkvalitativt stål.

Forskning från Chalmers av Rydén m.fl (2018) har visat att LD-slagg kan användas som syrebärare i fluidiserade bäddpannor med *Oxygen Carrier Aided Combustion*, OCAC-förbränning. Förbränningen leder till att vanadinet vandrar mot partiklarnas gränsskikt. Ytterligare en effekt av förbränningen är att den initialt låga mängden fosfor ökar, då fosforn från biomassan ansamlas på partiklarnas yta.

Projektets syfte är att undersöka om vanadinets vandring mot gränsskiktet samt ansamlingen av fosfor underlättar extrahering, via lakning av LD-slagg med H_2SO_4. Detta genom att variera parametrar som lakningstid, temperatur, förhållandet mellan flytande och fast fas samt koncentration av H_2SO_4.

Det visade sig att det är möjligt att laka vanadin ur LD-slagg som har använts med OCAC-förbränning, däremot kan ingen slutsats dras gällande i vilken omfattning detta sker. På grund av LD-slaggens komplexitet, är det svårt att avgöra i vilka komplex vanadinet befinner sig. Däremot kan vanadinet identifieras i närområden med syre, magnesium, och mangan. För att kunna dra slutsatser gällande huruvida användningen som syrebärare underlättar extraheringen av vanadin hade fler försök behövts genomföras.

Det visar sig att lakning av behandlad LD-slagg, i kontrast mot obehandlad LD-slagg, resulterar i större mängder utvunnen fosfor. Sammantaget hade fler analyser vid fler mätpunkter krävts för att kunna påvisa trender samt dra tydliga slutsatser.

Abstract

As of today, the Swedish steel industry creates a great amount of slag, a residue which is mainly disposed on landfills. In 2015 alone, Sweden produced around 310 000 tonnes of LD-slag. Swedish iron ore is rich in vanadium, resulting in a vanadium rich LD-slag. Vanadinum improves the durability and strength of steel if used as an alloy.

Research at Chalmers by Rydén et. al (2018) has shown that LD-slag can be utilised as an oxygen carrier in circulating fluidised bed boilers with *Oxygen Carrier Aided Combustion*, OCAC combustion with biomass as a combustion material. It has been shown that the combustion causes a migration of vanadium to the boundary layer of the LD-slag particle. Another effect of the biomass combustion is an increase of the initially low amount of phosphorous in the LD-slag. The increase is due to accumulation of the phosphorous from the biomass onto the surface of the LD-slag particle.

Initially the LD-slag consists of a small amount of phosphorous. However, during the combustion, some of the phosphorous from the biomass accumulates on the LD-slag particles.

The aim of this project is to investigate if the migration of vanadium to the boundary layer, as well as the accumulation of phosphorous from the combustion of biomass, helps with the extraction of vanadium and phosphorous by means of leaching with H_2SO_4. The different investigated parameters were if the leaching time, temperature, the solid to liquid ratio, and concentration of the H_2SO_4 made a significant impact on the amount of vanadium and phosphorous leached from the LD-slag particles.

It has been shown that it is possible to leach vanadium from LD-slag which has been utilised with OCAC combustion. Conclusions regarding crystalline phases of vanadium has been difficult to determine due to the complexity of the LD-slag. However, vanadium can be identified in close proximity to oxygen, magnesium, and manganese. Further research is required to be able to conclude whether the extraction of vanadium benefits from the utilisation of OCAC combustion.

It has been shown that leaching of the OCAC utilised LD-slag extracts a greater amount of phosphorous, than the untreated LD-slag. Further research is required to be able to aquire conclusive data.

Innehåll

1 Bakgrund **1**
- 1.1 Svensk LD-slagg och Vanadin . . . 2
- 1.2 Förbränningstekniker och syrebärare . . . 3
- 1.3 Fosfor . . . 5
- 1.4 Lakning av LD-slagg . . . 5
- 1.5 Samhälleliga och etiska aspekter . . . 7

2 Problem och syfte **7**

3 Teori **8**
- 3.1 Färgade metallkomplex . . . 8
- 3.2 Atomabsorptionsspektroskopi . . . 8
- 3.3 Röntgendiffraktionspektroskopi . . . 9
- 3.4 Svepelektronmikroskopi och energidispersiv spektroskopi . . . 9
- 3.5 Induktivt kopplad plasmaspektroskopi . . . 9

4 Metod **10**
- 4.1 Lakning . . . 10
- 4.2 Analys . . . 11
  - 4.2.1 Atomabsorptionsspektroskopi . . . 11
  - 4.2.2 Röntgendiffraktionspektroskopi . . . 11
  - 4.2.3 Svepelektronmikroskopi . . . 12
  - 4.2.4 Induktivt kopplad plasmaspektroskopi . . . 12

5 Resultat **13**
- 5.1 Färger på filtrat . . . 13
- 5.2 Atomabsorptionsspektroskopi . . . 14
- 5.3 Röntgendiffraktionsspektroskopi . . . 14
- 5.4 Svepelektronmikroskopi och energidispersiv spektroskopi . . . 15
  - 5.4.1 Analys av partiklarna efter 120 minuters lakning . . . 17
  - 5.4.2 Analys av partiklarna efter 30 minuters lakning . . . 19
  - 5.4.3 Fällningarna från filtrat . . . 20
- 5.5 Induktivt kopplad plasma - optisk emissionsspektroskopi . . . 20
  - 5.5.1 Vanadin . . . 21
  - 5.5.2 Fosfor . . . 22

6 Diskussion **23**
- 6.1 Lakning . . . 23
  - 6.1.1 Färgskiftningar . . . 23
- 6.2 Atomabsorptionsspektroskopi . . . 24

6.3 Röntgendiffraktionspektroskopi 24
6.4 Svepelektronmikroskopi och energidispersiv spektroskopi 25
6.5 Induktivt kopplad plasma - optisk emissionsspektroskopi 25

7 Slutsats **26**

Referenser **27**

A Appendix Röntgendiffraktionsspektroskopi **I**
A.1 Olakad färsk LD-slagg I
A.2 Olakad OCAC 46h II
A.3 Lakad OCAC 120 minuter 70 °C 3M H_2SO_4 och 25 ml III

B Appendix Svepelektronmikroskopi **IV**
B.1 Färsk LD-slagg IV
B.2 OCAC olakad V
B.3 OCAC 120 minuter, 70 °C, 3 M H_2SO_4 och 25 ml VI
B.4 OCAC 120 minuter, 70 °C, 4 M H_2SO_4 och 25 ml VII
B.5 OCAC 120 minuter, 70 °C, 5 M H_2SO_4 och 25 ml VIII
B.6 OCAC 30 minuter, 70 °C, 3 M H_2SO_4 och 25 ml IX
B.7 Färsk 30 minuter, 70 °C, 3 M H_2SO_4 och 25 ml X
B.8 Fällning från lakvätskan XI

Nomenklatur

Förkortning	**Utskrivning**
AAS	Atomabsorptionsspektroskopi
BECCS	Bio-Energy Carbon Capture Storage
CCS	Carbon Capture Storage
CFB	Cirkulerande Fluidiserande Bädd
CLC	Chemical-Looping Combustion
CLR	Chemical-Looping Reformation
ICP-OES	Induktivt Kopplad Plasmaspektroskopi med Optisk Elektronspektroskopi
LD	Linz-Donawitz
OCAC	Oxygen Carrier Aided Combustion
SEM	Svepelektronmikroskopi
EDX	Energidispersivspektroskopi
XRD	Röntgendiffraktionspektroskopi

1 Bakgrund

Stålindustrin har ständigt utvecklats sedan de rudimentära masugnarna i sten som under medeltiden användes för att konvertera järnmalm till råjärn. Numera finns ett stort urval av processer som kan tillämpas baserat på vilken typ av malm som används, vilka förutsättningar som finns på plats och vilken slutprodukt som önskas [1].

Ståltillverkningsprocessen inleds med att järnmalm grävs upp ur jordskorpan. Malmen, som till största del består av olika former av järnoxid, anrikas i flera steg. I slutet av denna process erhålls järnmalmpellets med homogen storlek och sammansättning, som sedan kan användas vid tillverkning av råjärn i en masugn. Dessa järnmalmpellets innehåller cirka 65 % järn [2].

Masugnen är det första steget för tillverkningen av färdigt stål. Processen är noggrant styrd och kontrollerad, men är i grunden mycket lik de system som användes redan på medeltiden. Järnmalmpellets, koks och slaggbildare skiktas lagervis i masugnen som eldas nerifrån med en forcerad luftström, resulterande i en mycket hög förbränningstemperatur. När masugnens olika lager sjunker neråt matas den uppifrån med nytt material. I botten av ugnen samlas det smälta järnet och kan tappas av. Det avtappade järnet kallas råjärn och innehåller höga mängder kol på cirka 4 %. Rent kemiskt reduceras järnmalmen med CO som reduktionsmedel enligt reaktion (1), följd av reaktion (2) [3]. Koldioxiden som bildas i (1) och (2) återreduceras vid transport genom masugnen med hjälp av kolet som finns i masugnen (3).

$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightarrow 3FeO(s) + CO_2(g) \tag{1}$$

$$FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g) \tag{2}$$

$$C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g) \tag{3}$$

Särskilt intressant för denna studie är syrgasprocessen känd som LD-processen, *Linz Donawitz-processen*, som uppfanns i Österrike på tidigt 1950-tal [4]. Processens namn kommer från de två österrikiska städerna som först tillämpade processen kommersiellt. Denna process är ett av reningsstegen efter masugnen för att producera smidbart stål som i slutändan har en kolhalt på 0,04-0,8 % [5]. Råjärnet behöver gå igenom en oxidationsprocess för att oxidera ut det oönskade kolet enligt reaktion (4).

$$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g) \tag{4}$$

I LD-processen blåses syrgas kraftigt ner i järnsmältan och åstadkommer förutom värmetillförsel den önskade oxideringen enligt reaktion (4). En av fördelarna med denna metod är den effektiva omrörningen av smältan och slaggen som finns däri.

Slaggen som nämns ovan är vad man kallar de komponenter som inte kommer ingå i det färdiga stålet och som man önskar avskilja. Under LD-processen spelar dock slaggen en avgörande roll [6]. Slaggen som bildas flyter ovanpå smältans yta där den fyller två viktiga funktioner. Det fungerar som en värmesköld för smältan och är samtidigt en barriär mot

luften som inte ska komma åt och oxidera järnsmältan. Utöver den skyddande rollen kan slagg även binda in olika föroreningar som inte är önskvärda i stålet. För att åstadkomma detta kan olika slaggbildare tillsättas, som är anpassade för att binda in diverse föroreningar beroende på vilka råmaterial som används. Främst används kalksten för detta [2]. Den bildade slaggen kallas LD-slagg.

1.1 Svensk LD-slagg och Vanadin

Restprodukten LD-slagg innehåller stora delar kalcium och järn, men även andra ämnen som fosfor och vanadin. Det som gör den svenska LD-slaggen intressant är att det innehåller generellt högre halter än majoriteten av järnmalmer i världen, en jämförelse kan ses i tabell 1 [7]. Vanadin är en övergångsmetall i det periodiska systemets femte grupp. Vanadin nyttjas främst som ett additiv i ståltillverkning, med syftet att stärka stålet med avseende på både hårdhet och hållfasthet [8]. Bland annat används en stor del av vanadinet som en legering för stål inom olika användningsområden, exempelvis balkar, armeringar och stålrör [9]. Vanligtvis behöver vanadin tillsättas till stålet vid tillverkningen, men de höga mängderna naturligt förekommande vanadin i svensk järnmalm räcker för att producera högkvalitativt stål utan vidare tillsatser [10].

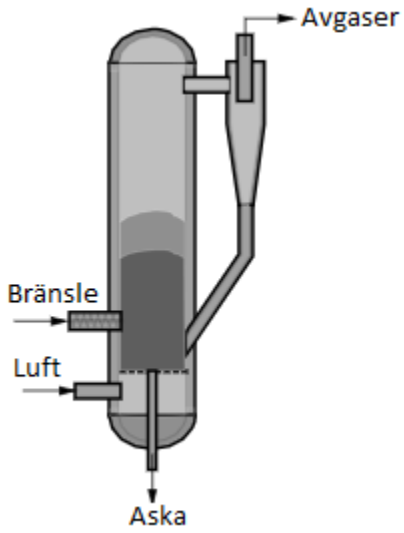
Tabell 1: Exempel på sammansättning i viktprocent, viktat utan syre, av obehandlad LD-slagg i ett prov från ett stålverk i Sverige jämfört med ett genomsnitt av 58 olika stålverk i Nordamerika. Värt att notera att vanadinhalten ligger på 1.51 viktprocent om syret är medräknat på den svenska LD-slaggen.

Provbehandling	Fe	Ca	Mg	Mn	Al	V	K	P	Si	S
Svensk LD-slagg obehandlad	25.7	47.7	8.85	3.9	1.14	2.27	0.07	0.37	8.44	0.15
Nordamerikansk LD-Slagg obehandlad [7]	28.55	43.4	8.57	5.1	3.69	0.15	-	0.49	9.24	0.17

År 2015 medförde stålindustrin att 309 362 ton av LD-slagg bildades, vilket står för 16 % av alla restprodukter från stålindustrin, där delar av LD-slaggen läggs på deponi. Resterande delar mals ner i mindre fraktioner till vad som benämns LD-sten. LD-stenen kan sedan exempelvis brukas som slaggbildare i masugnen, som konstruktionsmaterial till vallbyggnationer eller som slitagelager för vägbyggen [11]. Forskning har visat att LD-slagg även kan nyttjas som syrebärare i förbränningsprocesser [12].

1.2 Förbränningstekniker och syrebärare

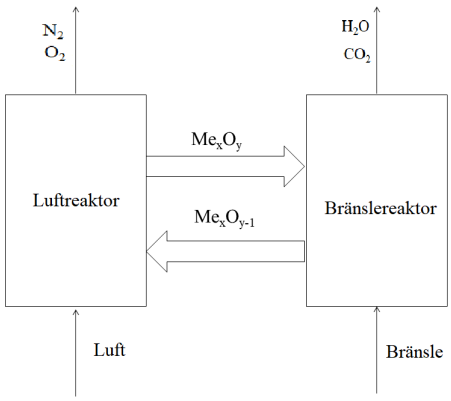
En förbränningsanläggning som visat sig fördelaktig för förbränning av fast material är den fluidiserade bäddpannan. I denna typ av panna används en fluidiserad bädd vars syfte är att fördela värmen jämnt i pannan [13]. Bädden fluidiseras genom lufttillförsel. Fluidiseringen bidrar till god omrörning och små temperaturgradienter i förbränningen vilket leder till ökad effektivitet och lägre utsläpp. I figur 1 ses en skiss på en fluidiserad bäddpanna.
Effektivare förbränningsprocesser är nödvändiga för att hantera de klimatproblem som kan relateras till utsläpp av växthusgaser, men också de ekonomiska aspekter som kan relateras till drift av anläggningar. Detta har öppnat upp för diverse förbränningstekniker där syrebärare, ett bäddmaterial i pannor som kan transportera, absorbera och släppa syre, spelat en central roll i förbättringsarbetet. Metalloxider har visat sig fungera väl som syrebärare då övergångsmetaller har flera tillgängliga oxidationstillstånd [14].



Figur 1: Principiell skiss av en fluidiserad bäddpanna. Omarbetad bild från [15].

I konventionella fluidiserade bäddpannor används sand som bäddmaterial. I *Oxygen Carrier Aided Combustion*, OCAC, byts sanden ut mot ett syrebärande material [16]. Detta gör att bäddmaterialet även fördelar syre jämnt i pannan och inte bara värme. På så vis kan samma förbrännignsgrad som i konventionella pannor åstadkommas med ett mindre luftöverskott, vilket resulterar i mindre NO_X-utsläpp.

Chemical-looping combustion, CLC, på svenska kemcyklisk förbränning, är en teknik vars syfte är att separera CO_2 i en förbränningsprocess [12]. Detta görs genom att använda två fluidiserade bäddreaktorer, en för bränsletillförsel och en annan för lufttillförsel. För att transportera syre från luft- till bränslereaktorn nyttjas en syrebärare. Förloppet illustreras i figur 2 nedan.



Figur 2: Konceptuell skiss över en CLC-process

Syrebäraren reagerar med bränslet i bränslereaktorn, därefter transporteras syrebäraren till luftreaktorn, där den reduceras tillbaka till sitt ursprungliga tillstånd. Oxidationen och reduktionen av syrebäraren kan beskrivas i ett reduktionssteg (5), vilket sker i närvaro av bränsle, följt av ett oxidationssteg (6), vilket sker i en syrerik zon. C_nH_{2m} är ett godtyckligt bränsle och M är den metall som agerar syrebärare [12].

$$C_nH_{2m} + (2n+m)M_xO_y \rightarrow CO_2 + mH_2O + (2n+m)M_xO_{y-1} \tag{5}$$

$$O_2 + 2M_xO_{y-1} \rightarrow 2M_xO_y \tag{6}$$

En process som är mycket lik CLC är *Chemical-looping reformation*, CLR, men dess syfte är att förändra formen på bränslet genom ofullständig förbränning [17]. Oxidations- och reduktionsreaktionerna beskrivs i reaktionerna (7) och (8). Skillnaden mellan processerna är att reaktionerna bildar olika gaser. I CLR bildas det syntesgas och i en CLC bildas det H_2O och CO_2, om bränslereaktorerna arbetar idealt.

$$2C_nH_m + 2nMO \rightarrow 2nCO + mH_2 + 2nM \tag{7}$$

$$O_2 + 2M \rightarrow 2MO \tag{8}$$

Då den fluidiserade bädden används vid termisk omvandling av fast material är den av intresse vid förbränning av biomassa. Vid förbränning uppkommer aska, vilken kan delas in i flygaska och bottenaska. Flygaska består av små partiklar som följer med rökgaserna medan bottenaska samlas som slagg i förbränningsugnens botten [18].

Det som skiljer förbränning av biomassa från fossilt kol är att biomassa har stor variation på sin sammansättning [19]. Biomassa kan innehålla, utöver kol-, väte- och syreföreningar, även relativt höga halter av alkaliska metaller som natrium och kalium, som i en fluidiserad bäddpanna kan reagera med bäddmaterialet [20]. Detta kan resultera i att bäddmaterialet agglomererar och då förhindrar fluidisering, vilket medför att driftstopp för rengöring krävs

[21]. För att förhindra agglomeration och driftstopp sker en stor omsättning av bäddmaterial där färskt material ersätter det förbrukade. Därför är kostnadseffektiva syrebärare av intresse. Den skall inte bara uppvisa hög reaktivitet med avseende på oxidation och reduktion, utan även ha en så låg miljöbelastning som möjligt. Biomassan innehåller vanligtvis fosfor som vid förbränning i fluidiserade bäddpannor till viss del avlagras på bäddmaterialets partiklar.

Biomassaförbränning kombinerad med *Carbon Capture Storage*, CCS, även kallad *Bio-Energy Carbon Capture Storage*, BECCS, förknippas även med negativa nettoutsläpp av CO_2. Efter förbränning i CLC kan separerad CO_2 förvaras för att permanent tas bort ur atmosfärens kolkretslopp, vilket således leder till ett negativt nettoutsläpp av CO_2 [22], [23].

Malmer med höga halter av övergångsmetaller, som antingen mangan eller järn, har visat sig fungera väl som syrebärare. En järnbaserad mineral som i huvudsak består av $FeTiO_3$, ilmenit, har varit av intresse för en omfattande mängd studier, och även andra ämnen innehållande järn och mangan är av intresse [12], [24].

Behovet av billiga syrebärare har lett till att LD-slagg setts som en möjlig kandidat på grund av dess relativt höga järnhalt. Svensk LD-slagg har därför testats i Chalmers 12 MWth cirkulerande fluidiserande bäddpanna som syrebärande bäddmaterial för förbränning av träflis [25].

1.3 Fosfor

Efter att LD-slagget har befunnit sig en tid i en panna där biomaterial förbränns innehåller det en högre halt fosfor än innan förbränning. Fosfor är en icke-metall i periodiska systemets tredje grupp. Den främsta användningen för fosfor är inom jordbruket i form av konstgödsel. Utvinning av fosfor sker främst ur mineraler, då i form av fosfater. Eftersom fosfor är en begränsad resurs finns ett stort värde i att ta hand om alla materialströmmar som kan innehålla användbara kvantiteter av ämnet [26]. LD-slaggen har vid analys uppvisat 0.35 viktprocent fosfor som eventuellt skulle kunna tas till vara på, se tabell 1.

1.4 Lakning av LD-slagg

Efter att LD-slagget har lämnat stålverket och använts som syrebärare i den fluidiserade bäddpannan finns det fortfarande värdefulla ämnen kvar i materialet, som vanadin och fosfor. Dessa ämnen går att extrahera genom lakning.

Lakning bygger på upplösning av en löslig del av ett material för att på så vis skilja denna från dess olösliga del. Det finns två huvudgrupper av lakning där lösningsmedlet antingen rinner igenom lakgodset, det vill säga materialet, eller där lakgodset tillsätts i lösningsmedlet. Lösningsmedlet kommer antingen att lösa ämnena direkt eller reagera med dem så att produkten kan lösas i lösningsmedlet.

Tidigare studier har visat att det är möjligt att laka vanadin ur LD-slagg, både med sura och basiska lösningsmedel [27], [28], [29], [30]. För att underlätta lakningen behöver dock vanadinet konverteras för att hamna i en löslig form. Detta kan göras genom att alkaliskt rosta LD-slagget i en ugn, vilket åstadkommer tidigare nämnda konvertering till löslig form [27].

Yang m.fl. [28] listar tänkbara kemiska reaktioner vid rostningsförloppet. Vanadinet ligger bundet i spinellen FeV_2O_4 som oxideras för att bilda vanadinpentoxid, V_2O_5, enligt reaktion (9).

$$4FeV_2O_4 + 5O_2 \rightleftharpoons 2Fe_2O_3 + 4V_2O_5 \tag{9}$$

som sedan rostas med CaO för att vid 600 °C bilda metavanadat, $(VO_3)_2$ enligt reaktion (10).

$$V_2O_5 + CaO \rightleftharpoons V_2O_5 + CaO \rightleftharpoons Ca(VO_3)_2 \tag{10}$$

Vid lakning i H_2SO_4 tros metavanadat, lösas upp enligt reaktion (11):

$$Ca(VO_3)_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons (VO_2)_2SO_4 + CaSO_4 + 2H_2O \tag{11}$$

och därmed hamna i formen $(VO_2)_2SO_4$.

Baserat på fyra olika studier kan parametrar som laktemperatur, lösningsmedelskoncentration, förhållande mellan flytande och fast fas, partikelstorlek och omrörarvarvtal varieras i olika grad för att optimera lakningen [27], [28], [29], [30]. Det anses nödvändigt att rosta slagget alkaliskt innan lakning för att öka utbytet av vanadin.

Olika studier finner olika optimum. Aarabi-Karasgani m.fl. [27], där man använder H_2SO_4 som lakmedel, använder iranskt LD-slagg från Esfahan Steel Company innehållandes en vanadinhalt på cirka 1,1 viktprocent efter alkalisk rostning. De finner att de optimala parametrarna är en temperatur på 70 °C, en H_2SO_4-koncentration på 3 M, förhållande mellan flytande och fast fas på 1:15 (g/ml), partikelstorlek på 0,850 mm samt omrörning på 600 rpm. Efter 150 minuters lakning drogs slutsatsen att utbytet vanadin uppgick till 95 % vilket motsvarade en halt på 370 mg/l vanadinjoner.

Övriga studier uppvisar också ett maximalt utbyte på mer än 90 %. Gemensamt är att ju finkornigare slaggpartiklarna mals, desto bättre kan de lakas ur. Dessutom är en högre laktemperatur och längre laktid i regel att föredra.

Enligt Mirazimi m.fl. [29] spelar hastigheten på omrörningen inte någon roll. Aarabi-Karasgani m.fl. [27], drar flera olika slutsatser om lakningen med avseende på lösningsmedlet H_2SO_4. De menar att den halt vanadin som extraheras ökar med högre koncentration, men att denna mättas vid en styrka på cirka 3 M. Yan m.fl. [30], som lakar i Na_2CO_3, menar istället att det finns ett optimum avseende baskoncentrationen, detta vid 160 g/l.

Opublicerad forskning av en forskningsgrupp ledd av *Syrebäraregruppen* på Chalmers, har visat att vanadin förflyttar sig mot ytan av LD-slaggpartiklarna då de använts som syrebärare i OCAC. Kontakten med alkali, i form av natrium och kalium, vid höga temperaturer skulle kunna ge liknande effekt som de rostningsreaktioner som nämnts ovan. På så vis skulle vanadin kunna hamna i lakbara faser och därmed gynna extraktionen.

Det har också visat sig att fosfor från biomassan ansamlas på partikelytan, vilket medför att det potentiellt finns möjligheter att ta tillvara på fosfor i samband med vanadinutvinningen.

1.5 Samhälleliga och etiska aspekter

Vanadin lades i januari 2018 till i EU:s lista över kritiska material under direktivet om en cirkulär ekonomi [31]. Som en följd av detta har företag som exempelvis Scandivanadium och EU Energy Corporation via Bergsstaten ansökt om undersökningstillstånd för att utvinna just vanadin ur svenska mineralfyndigheter på Österlen i Skåne, respektive utkanten av Östersund i Jämtland [32]. Dessa beslut möts ofta av kontrovers där missnöje yttras genom protester från bofasta individer i områdena. För att försöka uppnå en cirkulär ekonomi kan det därför finnas ett intresse i att utvinna vanadin på annan väg, nämligen ur deponerad LD-slagg, istället för att bryta ny malm.

Det finns en mycket stor industri som tillämpar LD-processen för att tillverka stål. I Sverige tillverkades år 2017 4,713 miljoner ton stål, dock inte exklusivt via LD-processen [33]. Vid stålproduktion bildas stora mängder LD-slagg som läggs på deponi. En felaktigt hanterad deponi skulle kunna leda till läckage av skadliga ämnen eller fosfor till närliggande vattendrag eller jordmån. Fosfor kan bland annat bidra till övergödning. Det skulle även kunna vara så att deponin läggs på ett ställe där den blir skrymmande eller stör utsikten.

Förutsatt att LD-slagg fungerar som syrebärare i förbränningsprocesser, kan ett system utvecklas som använder avfall och därmed är hållbarare än ett system som använder jungfruliga råvaror. I detta system skulle syrebärarfasen fungera som rostningssteg och följas av ett lakningssteg där vanadin lakas ur den rostade LD-slaggen. Dessa processer utnyttjar restprodukter som är lättillgängliga och finns i stora kvantiteter. Förutom att sluta materialkretslopp med avseende på vanadin skulle även fosfor med fördel kunna lakas ur vid det här stadiet. Det medför även ett minskat behov av att bryta ny malm med avsikt att utvinna vanadin och fosfor.

2 Problem och syfte

Idag finns det ingen ekonomiskt gynnsam metod för att ta tillvara på det vanadin som ligger lagrat i stålslaggsdeponier. För att effektivt kunna laka LD-slaggen på vanadin krävs ett energitillskott från rostningen. Då samma effekt förhoppningsvis uppnås när LD-slaggen

använts som syrebärare i en fluidiserad bäddpanna, är det av intresse att undersöka om detta underlättar lakning av vanadin.

Syftet med arbetet är därför att ta reda på i vilken grad det går att utvinna vanadin ur LD-slagg genom lakning, efter att denna tjänat som syrebärare. Om det visas vara möjligt att laka vanadin ur LD-slagg skulle det kunna vara en möjlighet att öka LD-slaggens användningsområden och minska deponering av värdefulla metaller. Då samma problematik uppstår med avseende på fosfor, anses det även vara av intresse att undersöka huruvida denna komponent kan lakas samtidigt som vanadin.

3 Teori

Ett antal olika analysmetoder användes för att försöka karakterisera resultat från experimenten. Dessa riktar in sig på olika typer av analys, både av lakgodset och lakvätskan, med avsikt av att ge en fullständig bild av effekterna av lakningen. För den kvantitativa analysen användes *Atomabsorptionsspektroskopi*, AAS, samt *induktivt kopplad plasma med optisk emissionsspektroskopi*, ICP-OES. För den kvalititativa analysen användes *röntgendiffraktionsspektroskopi*, XRD, samt *svepelektronmikroskopi*, SEM och *energidispersiv spektroskopi* EDX.

3.1 Färgade metallkomplex

Metaller och de metallkomplex de formar har ofta tydliga färger när de befinner sig i lösning [34]. Metallers olika oxidationstillstånd medför generellt en färgskillnad på lösningar. Detta resulterar i att energinivåerna förändras, vilket innebär att andra våglängder av ljus emitteras. Vanadin är särskilt intressant i detta avseende eftersom det har fyra olika oxidationstillstånd som alla har olika färger. Då koncentrationen av järn dominerar är det dess färger som troligen kommer synas tydligast.

3.2 Atomabsorptionsspektroskopi

Atomabsorptionsspektroskopi, AAS, är en analysmetod som fokuserar på att ta reda på koncentrationen av ett visst ämne i en analyt [35]. Den vätskeformiga analyten förs via en kapillär till en flamma, där lågan skapas med en gasblandning av ett bränsle och en oxidant vid temperaturer mellan 2000 till 3000 K. Där vätskan och analyten förångar och delas upp i joner av den varma flamman. Provet belyses av en hålkatodlampa med rätt våglängd för det sökta ämnet och ljuset som går genom flamman mäts av en monokromator. Därefter analyseras hur mycket av den våglängden som absorberats och jämförs med en tidigare konstruerad kalibrerkurva med kända koncentrationer av det sökta ämnet. Med Lambert-Beers lag kan den uppmätta absorbansen från provet användas för att beräkna dess koncentration.

3.3 Röntgendiffraktionspektroskopi

I *Röntgendiffraktion spektroskopi*, XRD från engelska *X-ray diffraction*, undersöks vilka ämnen som finns i det fasta materialet baserat på dess kristallstrukturer [36]. När en kristall bestrålas från rätt vinkel av elektromagnetisk strålning i röntgenspektrat, uppkommer ett interferensfenomen där våglängden är i samma storleksordning som kristallplanens avstånd från varandra inom kristallen. Detta ger upphov till ett diffraktionsmönster som kan användas för att bestämma vilka kristallstrukturer som finns i det analyserade materialet. Diffraktionsmönstret jämförs med en databas för kända kristallstrukturer. Med denna analysmetod går det inte att läsa av amorfa material då dessa inte har någon kristallstruktur att läsa av.

3.4 Svepelektronmikroskopi och energidispersiv spektroskopi

Svepelektronmikroskopi, SEM, är en typ av elektronmikroskop som används för att skapa bilder av ytan på ett material [37]. En elektronstråle träffar ytan på materialet och interagerar med atomerna som träffas, instrumentet läser sedan av energin på elektronerna som studsar tillbaka. *Energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX kan även användas tillsammans med intrumentet för att mäta den strålning som uppkommer då elektronstrålen slår bort en elektron från ett inre skal och en elektron från ett yttre skal förflyttas in till det inre skalet. Strålningen som uppkommer är av en diskret våglängd som varierar för olika typer av grundämnen då alla atomer har elektroner i olika orbitaler [38].

3.5 Induktivt kopplad plasmaspektroskopi

Induktivt kopplad plasma, ICP, från engelska *Inductively Coupled Plasma*, är en metod som använder en argonplasma för att dela upp analyten i joner [39]. Argonplasman består av positiva argonjoner och elektroner. När analyten går in i plasman delas molekylerna upp i atomer som då också tappar sina elektroner och blir positivt laddade joner. ICP är instrumentet som genomför själva separationen av analyter, men för att detektera vilka analyter det är behöver det kopplas på en detektor. Det finns ett flertal olika detektorer som är kompatibla med ICP, men i denna rapporten behandas endast *optisk elektronspektroskopi*, OES. Detta instrument analyserar emissionsspektrat från de joner som exciterats i plasman genom att fokusera det emitterade ljuset och låta det passera en monokromator eller en polykromator [40]. Med en polykromator kan våglängderna för flera olika analyter analyseras samtidigt istället för en enstaka som vore fallet med en monokromator. Slutligen når ljuset detektorn som är en *solid state charge transfer device*, CTD, som översätter ljuset till elektriska signaler.

4 Metod

Experimentet utgår från att laka obearbetad LD-slagg, som krossats till ett fint pulver med storleken 150 µm till 400 µm, dessa kommer benämnas färsk LD-slagg. LD-slagg som använts 46 timmar i Chalmers 12MWth CFB-panna som syrebärande material vid förbränning av biomassa benämns hädanefter OCAC 46 h. Ursprungligen kommer samtlig slagg från SSAB.

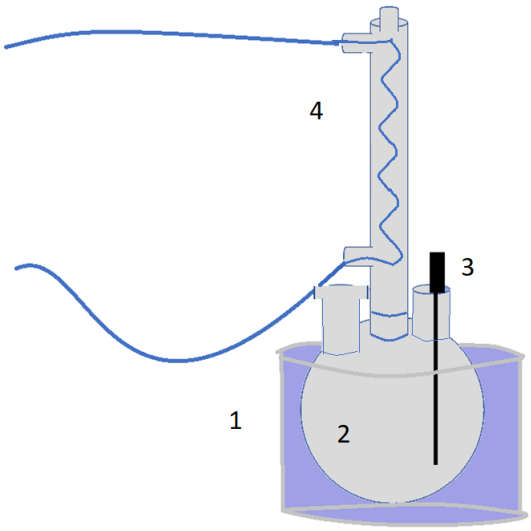
4.1 Lakning

Valet av metod grundade sig i tidigare uppställningar för liknande experiment [27]. Experimentuppställningen bestod av en trehalsad rundkolv som befann sig i ett uppvärmt vattenbad på en värmeplatta med magnetomrörning. Av de tre halsarna var den första försedd med en kork där tillsättningen av provet skedde, den andra med en kondensator och den tredje med en termometer, se figur 3. Temperaturen, förhållande mellan vätska och fast fas, samt koncentration på H_2SO_4 varierades enligt tabell 2.

Tabell 2: Experimentuppställning.

Parametrar	Testvärden
Koncentration H_2SO_4 [M]	3, 4, 5
Förhållande mellan flytande och fast fas [ml/mg]	25:1, 100:1
Laktemperatur [°C]	50, 60, 70

Lakningen påbörjades genom att 1 gram LD-slagg tillsattes till H_2SO_4, som värmdes upp till rätt temperatur för experimentet. Omrörningen bestämdes till 360 rpm. Provet lakades i antingen 30 minuter eller 120 minuter. Provtagningen skedde i intervallerna 10, 20 och 30 minuter respektive 30, 60 och 120 minuter. Vid provtagning stängdes omrörningen av 1 minut innan, detta för att låta partiklarna sedimentera och därmed få ett renare vätskeprov. Provmängden var 5 ml och samtliga prover filtrerades med hjälp av en büchnertratt och filter, där glasfiberfilter med porstorleken 1,6 µm användes. Efter att samtliga prover tagits ut filtrerades kvarvarande lakgods och lösning genom ett glasfilter.



Figur 3: Skiss av experimentuppställningen. 1. Vattenbad som värms upp med en värmeplatta. 2. Trehalsad rundkolv. 3. Termometer som är kopplad till värmeplattan. 4. Kondensor.

4.2 Analys

Analys av proverna efter lakning var uppdelat mellan analys av vätskefasen och av den fasta fasen. Vätskefasen analyserades för bestämning av mängden vanadin och fosfor som fanns i lösning. Vid analys av den fasta fasen undersöktes var eller i vilka komplex vanadin och fosfor befinner sig i de kvarvarande LD-slaggpartiklarna.

4.2.1 Atomabsorptionsspektroskopi

En Atomabsorptionsspektrometer, AAS, av modell *PinAAcle 500* från *PerkinElmer* användes för att analysera hur mycket vanadin och fosfor det fanns i lösningarna från provtagningarna. För kalibreringen av AAS:en användes en standardlösning förberedd av PerkinElmer med 1 g/l Vanadin löst i HNO_3. Bränslet till lågan var en blandning av acetylen och lustgas med flödeshastigheterna 7.3 l/min respektive 7.5 l/min. Detta gav en röd, reducerande låga som var ungefär 70 cm hög. Våglängden för detektion valdes till 318,4 nm. För att undvika att proverna hamnar utanför intervallet 2-200 mg/l,som föreslås i instruktionsmanualen för denna våglägnden [41], späddes proverna med Milli-Q-vatten.

4.2.2 Röntgendiffraktionspektroskopi

Partiklarna som samlades i filterkakan analyserades med hjälp av ett röntgendiffraktionsspektroskop, XRD, av modellen *D8 advance av Bruker axs* för att jämföra deras samman-

sättning före och efter lakning samt jämföra med obehandlad slagg. Proverna förbereddes genom att först torkas i en ugn vid 110 °C och därefter mortlades ungefär 0.3 g av filterkakan till ett fint pulver innan körning. Steglängden valdes till 0,1 och 2θ valdes till ett intervall från 15 till 75.

4.2.3 Svepelektronmikroskopi

För att få ytterligare information om partiklarna före och efter lakning analyserades ett antal prover med svepelektronmikroskop SEM och EDX, av modellen *Phenom ProX Desktop SE av Thermo Fisher Scientific*, se tabell 3. Proverna förbereddes genom att botten av gjutformen fylldes med prov för att sedan gjutas in i epoxy som sedan slipades för att få en fin yta på provet.

Tabell 3: Tabell över de prover som analyseras med SEM.

Typ av slagg	Lakad	Tid (min)	Temperatur (°C)	H_2SO_4 koncenteration (M)	Volym H_2SO_4 (ml)
Färsk	Ej lakad	-	-	-	-
OCAC 46h	Ej lakad	-	-	-	-
OCAC 46h	Lakad	120	70	3	25
OCAC 46h	Lakad	120	70	4	25
OCAC 46h	Lakad	120	70	5	25
Färsk	Lakad	30	70	3	100
OCAC 46h	Lakad	30	70	3	100

I samtliga av de lakade proverna bildades en fällning då proverna svalnade, och för att kunna analysera den filtrerades två av proverna. Fällningarna fästes därefter på varsin stubbe med hjälp av koltejp. De två proverna för vilket detta genomfördes var färsk LD-slagg respektive OCAC 46 h båda lakade i 120 minuter, 70 °C och 25 ml 3 M H_2SO_4. Provet från den färska LD-slaggen torkades även i en ugn vid 130 °C och avsattes på en tredje stubbe.

4.2.4 Induktivt kopplad plasmaspektroskopi

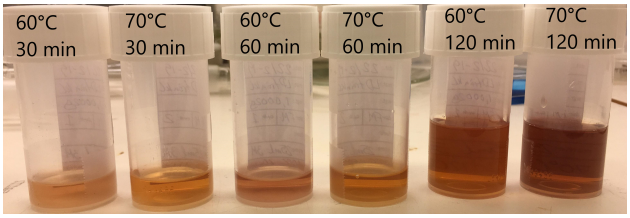
För att få mer kvantitativ information om lösningarna från provtagningarna användes ICP-OES. Två spädningsserier gjordes av varje prov som skulle analyseras. Spädningsfaktorerna som användes var 20 och 50 till en slutvolym på 15 ml. Eftersom analysinstrumentet använder en polykromator kan flera ämnen analyseras samtidigt vilket bidrar till att flera ämnen söktes från de lakade proverna. Ämnena som söktes var fosfor och vanadin. I instrumentet valdes intensiteten på ljuset som polykromatorn ska använda för att analysera provet efter vilka ämnen som kan interferera med analysen. De intensiteter som valdes för att analysera exempelvis vanadin interfererade inte med något ämne som var förväntade i provet.

5 Resultat

Resultaten från samtliga analysmetoder och de iaktaggelser som av intresse för studien finns listade nedan.

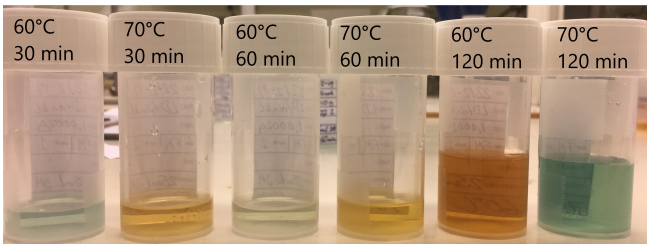
5.1 Färger på filtrat

En observation som gjorts under lakningsförloppet är att filtraten fick en turkos färg av färskt LD-slagg, och en bärnstensbrun till röd färg av OCAC 46 h-slagg. Detta gäller samtliga prover och endast mindre avvikelser i färgton kunde observeras inom grupperna färskt och OCAC 46 h. En ytterligare observation är att dessa färger ändras med tiden. Någon exakt tid på färgomslaget har inte fastställts eftersom detta inte var väntat. Under tiden mellan lakning och observation av färgskifte har proverna stått i provburkar i dragskåp i rumstemperatur. Ett exempel på färgskiftningar visas i figurerna 4 och 5. I figur 4 visas två lakningsserier OCAC 46h-filtrat direkt efter lakning.



Figur 4: Foto av OCAC-filtrat från lakning med 25 ml, 3 M H_2SO_4 och 60 °C respektive 70 °C. Samtliga prover uppvisar mycket lika färger.

Proverna står i tre stycken par. Båda uppsättningarna är filtrat av 3 M, 25 ml, med olikheten att den vänstra är lakad i 60 °C till skillnad från den högra som är lakad i 70 °C. Det vänstra-, mittersta- och högra paren är lakade i 30, 60 respektive 120 minuter. Samma prover efter 35 dagar illustreras i figur 5. Här kan färgomslag från bärnsten till svagt grön, gul eller turkos noteras.



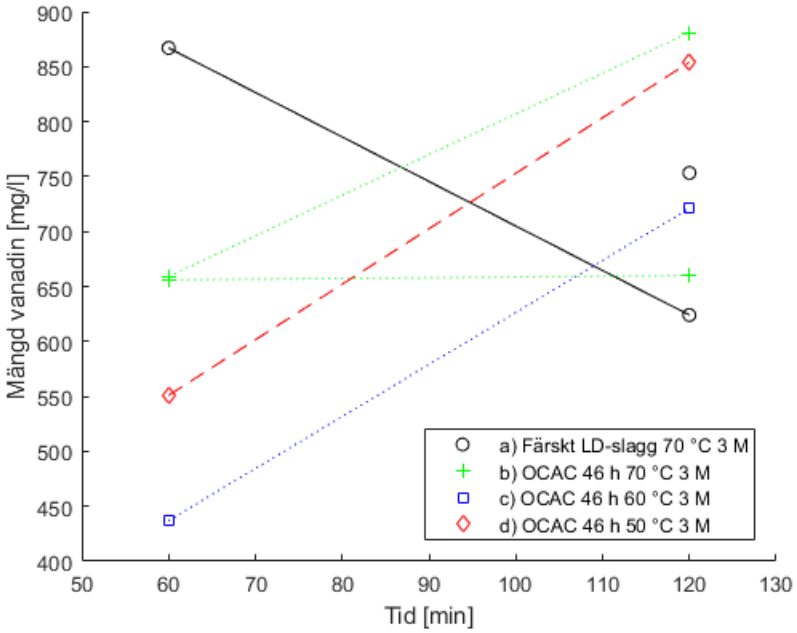
Figur 5: Filtraten ifrån figur 4 den 29 mars, uppställda i samma ordning. Lägg märke till skillnaden på färgerna jämfört med figur 4.

Vad färgomslaget beror på är ej fastställt, men det tyder på att det sker någon typ av reaktion i proverna då de får stå under längre perioder. En möjlighet är att det är järnkomplex som ger den ursprungliga färgen och att omslaget beror på att dessa har reducerats, då Fe^{3+} ger en orange färg medan Fe^{2+} ger en grönare färg.

5.2 Atomabsorptionsspektroskopi

Som analysen kan ses i den färska LD-slaggen som lakats vid vid 70 °C och 3 M H_2SO_4

Enligt analys med AAS:en lakades 867 mg/l vanadin ur den färska LD-slaggen efter 60 minuter. Vid 120 minuter varierade värdena mellan 757 mg/l och 624 mg/l, se figur 6 . Resultatet visar att det har lakats en större mängd vanadin desto längre tid OCAC 46 h-slaggen har haft på sig att laka, se figur 6. Däremot visar OCAC 46 h-slaggen motsatt resultat från den färska LD-slaggen 6.



Figur 6: Graf över resultat från AAS:en där; a) Färskt LD-slagg vid 70 °C och 3 M H_2SO_4 med två olika prover vid 120 min, b) OCAC 46 h vid 70 °C och 3 M H_2SO_4, c) OCAC 46 h vid 60 °C och 3 M H_2SO_4 d) OCAC 46 h vid 70 °C och 3 M H_2SO_4

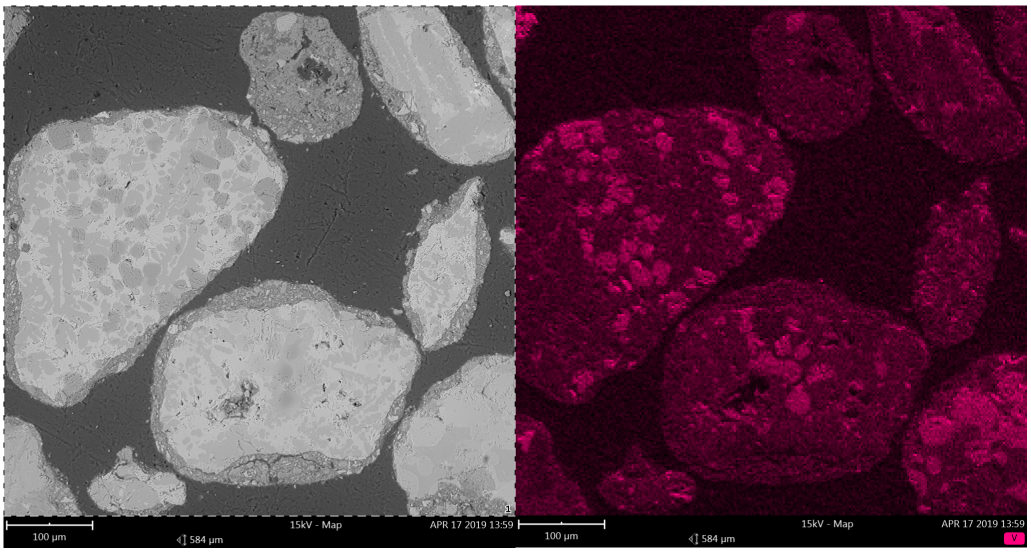
5.3 Röntgendiffraktionsspektroskopi

Det färska LD-slagget uppvisade en topp för $Ca(OH)_2$, vilket visas i diffraktogrammet i appendix A.1. Något vanadinkomplex lyckas ej identifieras. OCAC 46 h-slagget, som in-

te heller uppvisar tänkbara spår av någon vanadinfas, illustreras i appendix A.2. För ett OCAC 46 h-prov, lakat i 70 °C, 3 M, 25 ml, 120 min identifieras $CaSO_4$, samt $CaSO_4 \cdot H_2O$. Diffraktogrammet i appendix A.3 åskådlig gör detta. Någon tydlig vanadinkomplex går ej att urskilja. Denna typ av mönster, med diverse $CaSO_4$ och frånvaro av vanadinkomplex, är återkommande för de lakade prov som analyserades.

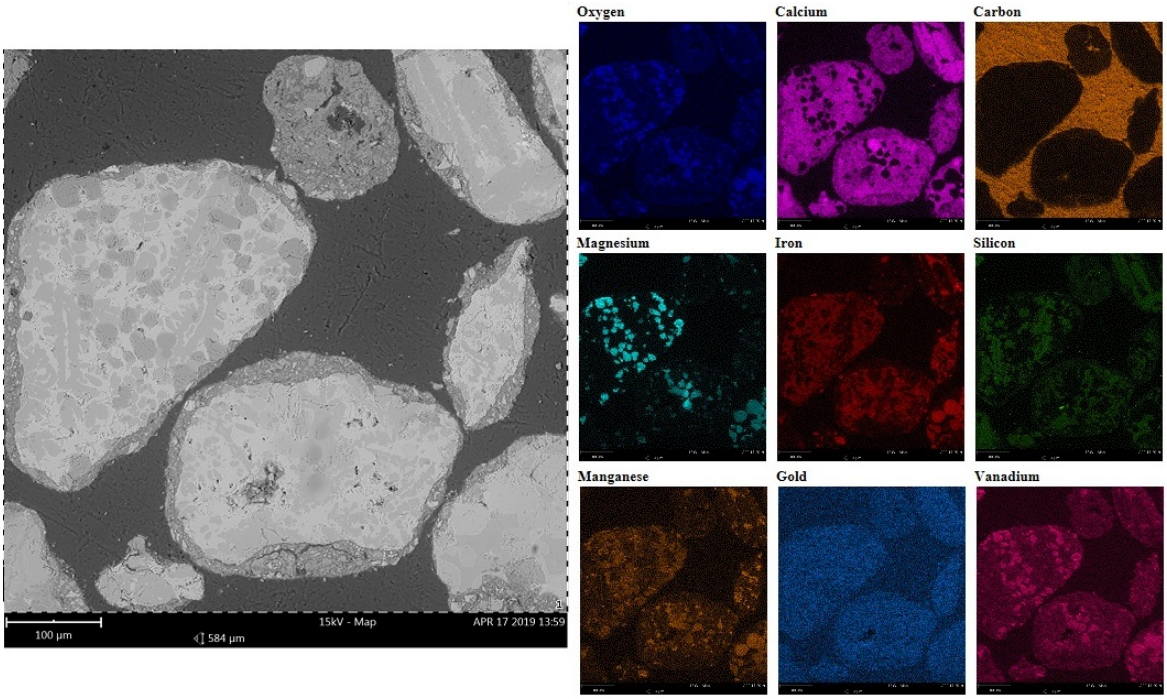
5.4 Svepelektronmikroskopi och energidispersiv spektroskopi

Då SEM- och EDX-resultaten för färsk LD-slagg och OCAC 46 h i Chalmers 12MWth CFB-panna jämförs, se appendix B.1 samt B.2, visar det sig att mängden kol, svavel och kalium har ökat i proverna. Huruvida mängden kol i och runt partiklarna ökar går inte att avgöra med säkerhet eftersom epoxy-ingjutningen till stor del består av kol. Svavel och kalium förekommer främst som ett skal på partiklarna. Figur 7 visar en SEM-bild av färsk LD-slagg och EDX-analysen av vanadin för samma bild.



Figur 7: Till vänster en SEM-bild av färsk LD-slagg och till höger samma bild med vanadin markerat.

Ämnena i partiklarna fördelar sig olika. Vanadin, magnesium, mangan och syre förekommer i samma områden, medan exempelvis kalcium inte korrelerar med dessa, se figur 8. Detta mönster är tydligast för de olakade proverna.



Figur 8: SEM-bild och EDX-kartläggning av hur de olika ämnena fördelar sig i färsk LD-slagg.

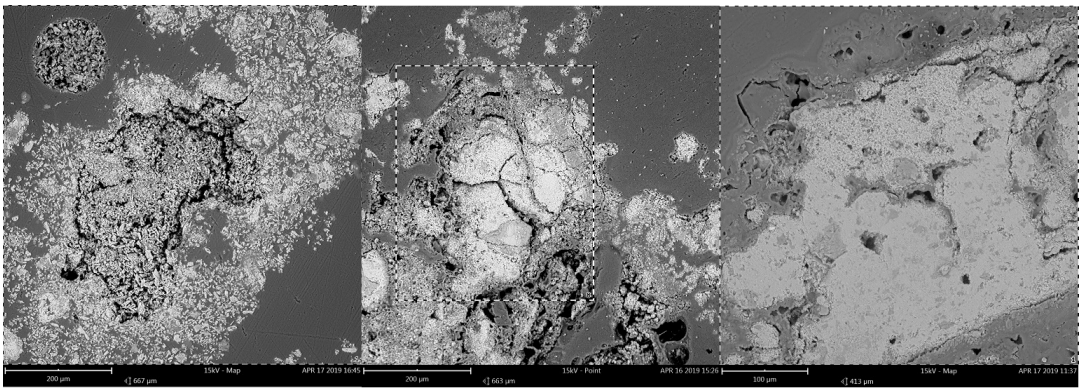
Resultaten från samtliga EDX-kartläggningar sammanställs i tabell 4. Guld och klor redovisas inte i tabellen då guldet kommer från guldpläteringen och kloret från epoxyn och är inte av intresse i analysen. Viktigt är även att en betydande del av kolet beror på epoxyn och det går därmed inte att dra några slutsatser gällande mängden kol i proverna utifrån denna observation.

Tabell 4: Sammanställning av resultaten från samtliga EDX-kartläggningar. Tabellen redovisar inte guldet från guldpläteringen och kloret från epoxyn då dessa inte är av intresse vid analysen.

Prov	O	Ca	Fe	C	Mg	Si	Mn	V	Al	P	S	K
Färsk olakad	38.21	23.7	11.78	6.01	6.4	4.72	1.73	1.17	0.61	0.39	-	-
OCAC 46 h olakad	42.68	21.51	10.89	8.16	6.28	4.82	1.16	0.9	0.84	0.52	-	0.97
OCAC 46 h 120 min 70 °C 3 M 25 ml	46.78	13.94	1.12	13.20	0.25	4.31	0.13	0.12	-	-	13.53	-
OCAC 46 h 120 min 70 °C 4 M 25 ml	45.62	15.03	1.23	7.97	0.37	4.38	0.28	0.10	0.52	0.81	16.37	0.25
OCAC 46 h 120 min 70 °C 5 M 25 ml	49.68	14.85	0.88	5.37	0.3	3.95	0.19	0.10	-	-	18.68	0.1
OCAC 46 h 30 min 70 °C 3 M 25 ml	50.25	14.54	4.33	12.24	1.18	6.51	0.98	0.48	0.12	-	8.81	0.25
OCAC 46 h 30 min 70 °C 3 M 25 ml	51.93	16.74	1.9	10.35	0.45	6.52	0.19	0.29	0.11	0.03	11.47	-

5.4.1 Analys av partiklarna efter 120 minuters lakning

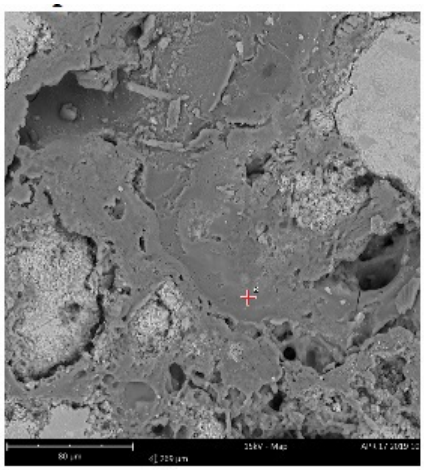
Det syns en tydlig skillnad mellan LD-slagget som lakats 120 minuter vid 70 °C, i 3, 4 eller 5 M H_2SO_4. På makroskopisk skala är materialet som lakats med starkare H_2SO_4 blekare och finkornigare. Med SEM visas att om 3 M H_2SO_4 använts har små bitar av partikeln lossnat och spridits ut på epoxyn. Med stigande H_2SO_4-koncentration finns mindre av partikeln kvar och istället klumpar filterkakan ihop sig. Epoxyn runt partiklarna blev även mer gropig och det uppkommer hål, vilket medför att vissa ytor blev för ojämna för att kunna analyseras, se figur 9.



Figur 9: SEM-bilder av lakad OCAC 46 h, till vänster 3 M H_2SO_4, i mitten 4 M H_2SO_4 och till höger 5 M H_2SO_4. Samtliga lakade 120 minuter vid 70 °C.

Utifrån EDX-analysen förändras förhållandet mellan kisel, järn och magnesium i de lakade proverna i förhållande till de olakade. EDX-kartläggningarna visade att då de olakade proven har mest magnesium följt av järn och därefter kisel, så kommer de lakade istället att ha mest kisel och minst magnesium. Dessutom skiljer det sig hur mycket aluminium, kalium och fosfor det finns i proverna. Det är dock svårt att se en trend mellan de olika H_2SO_4 koncentrationerna och det skulle kunna bero på att partiklarna inte är homogena utan innehåller olika mycket av dessa ämnen från början eller på osäkerheter i analysen, se appendix B.3, B.4 och B.5.

Ett antal punktanalyser genomfördes för att ytterligare undersöka otydliga områden i SEM-bilderna. Exempelvis visade sig den runda partikeln i det övre vänstra hörnet på bilden för 3 M H_2SO_4 till stor del bestå av kisel, se figur 8. Det visade sig även finnas en hel del spår av ämnena från partiklarna i epoxyn runt partiklarna. Ett tydligt exempel på detta är mellan partiklarna som lakats med 5 M H_2SO_4, där det förekommer mycket svavel, lite kalcium samt spår av kisel, se figur 10.



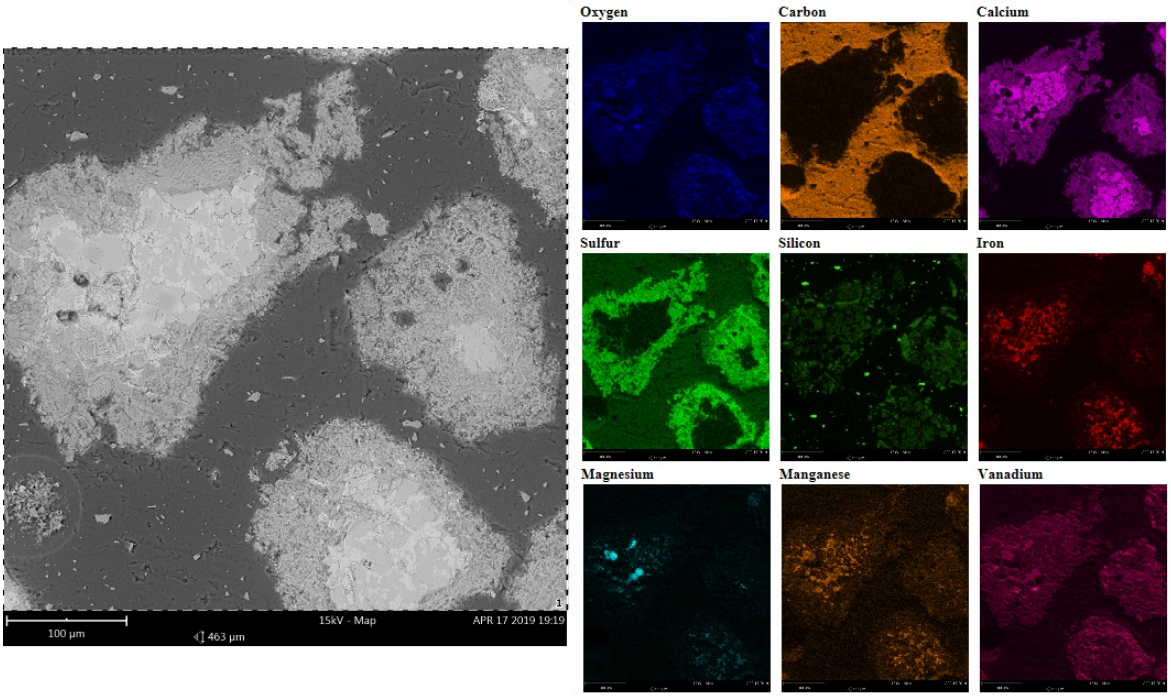
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	55.56	44.97
6	C	Carbon	28.00	17.01
16	S	Sulfur	12.82	20.80
20	Ca K	Calcium	1.50	3.04
79	Au	Gold	1.29	12.89
14	Si	Silicon	0.51	0.72
17	Cl	Chlorine	0.32	0.57

Figur 10: SEM-bild för OCAC 46 h lakat med 5 M H_2SO_4 samt EDX-punktanalys för en punkt mellan partiklar.

EDX-kartläggningarna antydde att andelen vanadin är mindre i de lakade partiklarna i jämförelse med de olakade.

5.4.2 Analys av partiklarna efter 30 minuters lakning

Då partiklarna endast lakades i 30 minuter uppvisade de en stor skillnad mot de som lakats i 120 minuter. Efter 30 minuter gick det tydligt att urskilja på SEM- och EDX-bilderna att partiklarna hade en kärna och ett omgivande skal. Kärnan har liknande sammansättning som de olakade proverna medans skalet uppvisar liknande sammansättning som proverna som lakats i 120 minuter. Figur 11 visar även att H_2SO_4 inte trängt in i kärnan, då det inte förekommer något svavel där, se figur 11.



Figur 11: SEM-bild och EDX-kartläggning av OCAC 46 h lakat 30 minuter vid 70 °C och 3 M H_2SO_4.

Det går inte att detektera någon uppenbar skillnad mellan den färska slaggen och OCAC 46 h. De små koncentrationsskillnaderna kan bero på både mätosäkerhet och att partiklarna inte är homogena, se appendix B.6 och B.7.

5.4.3 Fällningarna från filtrat

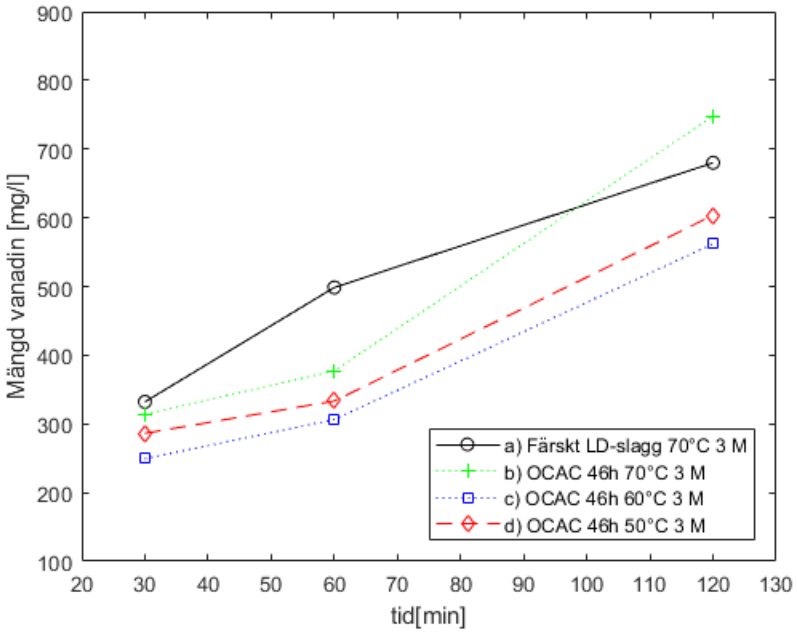
Samtliga prover bildade en vit fällning i lösningen då proven svalnade efter lakning. Fällningarna från filtraten visade sig utifrån EDX-analysen innehålla svavel, kalcium och syre, där bruset för signalen blev större för de två prover som inte torkats jämfört med det torkade provet. Bruset beror därmed troligtvis på att det är vätska kvar i provet. Förhållandet mellan ämnena i de fuktiga kristallerna varierar kraftigt vid punktanalys, men utifrån det torkade provet kan viktprocenten uppskattas till 0.66 % syre, 0.16 % kalcium och 0.16 % svavel. Detta tyder på att fällningen består av $CaSO_4$, se appendix B.8.

5.5 Induktivt kopplad plasma - optisk emissionsspektroskopi

Utöver vanadin analyserades även urlakad mängd fosfor med en *induktivt kopplad plasma med optisk emissionsspektroskopi*, ICP-OES. Analyserna visar att det är möjligt att laka ur både vanadin och fosfor ur LD-slagg.

5.5.1 Vanadin

Vid lakning av OCAC 46 h-slagg i 3 M H_2SO_4 ses att temperaturen 50 °C ger större mängd vanadin än 60 °C. Temperaturen 70 °C ger för denna syrakoncentration störst utbyte, vare sig om det är färskt LD-slagg eller OCAC 46 h-slagg som lakas. För provtiderna 30 och 60 minuter ger det färska LD-slagget ett större utbyte av vanadin vid lakningen. Vid 120 minuter ger däremot OCAC 46 h-slagg en större mängd vanadin. Resultaten illustreras i figur 12.



Figur 12: Graf över resultat från ICP:en där; a) Färskt LD-slagg vid 70 °C och 3 M H_2SO_4, b) OCAC 46 h vid 70 °C och 3 M H_2SO_4, c) OCAC 46 h vid 60 °C och 3 M H_2SO_4 d) OCAC 46 h vid 70 °C och 3 M H_2SO_4

Haltbestämning vid sluttiden 120 minuter för temperaturerna 50 °C samt 70 °C vid koncentrationerna 3 M, 4 M, och 5 M sammanställs i tabell 5. För samtliga koncentrationer syns en tydlig skillnad mellan de två temperaturerna. Däremot uppvisar 4 M och 5 M avsevärt mindre utbyte än 3 M för temperaturen 50 °C. Det visar sig att mest utvunnen mängd erhålles vid temperaturen 70 °, oavsett syrakoncentration, och den största mängden vanadin som lakades var 767 mg/l vid 4 M.

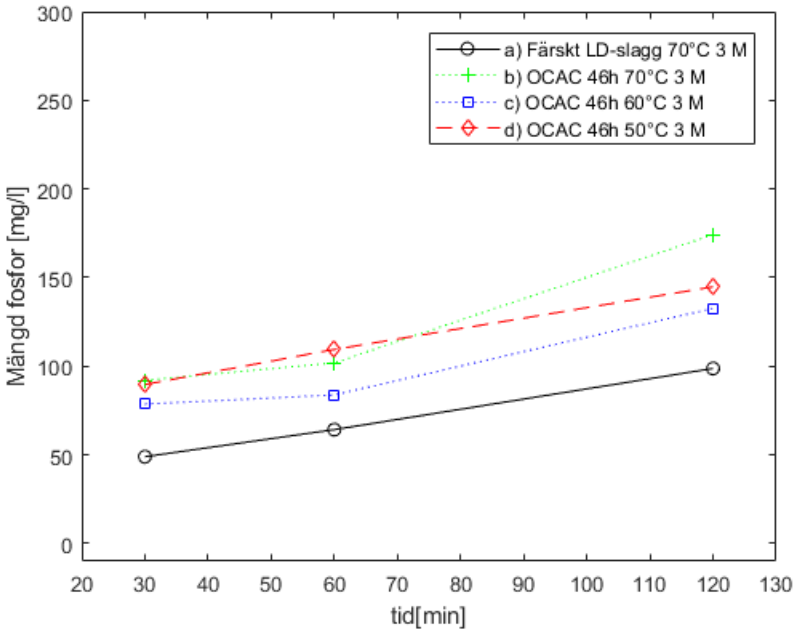
Tabell 5: Utvunnen halt vanadin i mg/l efter 120 minuters lakning i 3 M, 4 M och 5 M H_2SO_4 och temperaturerna 50 °C och 70 °C

	50 °C	70 °C
3 M H_2SO_4	602 mg/l	757 mg/l
4 M H_2SO_4	329 mg/l	767 mg/l
5 M H_2SO_4	285 mg/l	678 mg/l

5.5.2 Fosfor

Samtliga kurvor för utvunnen mängd fosfor uppvisar en stigande trend med tiden, vilket kan ses i figur 13. Vid lakning i 3 M-H_2SO_4 ger färskt LD-slagg, lakat i 70 °C, minst erhållen mängd i jämförelse med OCAC 46 h-slagg vid temperaturerna 50 °C, 60 °C och 70 °C.

För OCAC 46 h-kurvorna är 50 °C och 70 °C jämna för provtiderna 30 och 60 minuter, men för sluttiden 120 minuter visar sig dock 70 °C ge ett större utbyte. För alla provtider uppvisar 50 °C bättre utbyte än 60 °C. Den största mängd fosfor som lakades bestämdes till 174 mg/l, vilket uppmättes för OCAC 46 h, 70 °C, 3 M.



Figur 13: Graf över resultat från ICP:en där; a) Färskt LD-slagg vid 70 °C och 3 M H_2SO_4, b) OCAC 46 h vid 70 °C och 3 M H_2SO_4, c) OCAC 46 h vid 60 °C och 3 M H_2SO_4 d) OCAC 46 h vid 70 °C och 3 M H_2SO_4

6 Diskussion

De resultat som erhållits har skiftat i sin tillförlitlighet. Anledningarna till detta behöver beskrivas för att i framtida forskning underlätta analyser av material med samma komplexitet. Under projektets gång infann sig även insikten att experimentmetoden inte var helt tillfredsställande, vilket ger utrymme för diskussion.

6.1 Lakning

För att optimera utbytet i lakningen är koncentrationen av H_2SO_4 och temperatur två viktiga parametrar. Ur ett energimässigt perspektiv kan temperaturen vara intressant då det kommer krävas mycket energi för att värma så stora mängder som behövs för att lakningen ska vara lönsam. Koncentrationen på H_2SO_4 är också intressant då den kan ha inverkan på hur snabbt och hur mycket som lakas ur partiklarna. Dessutom är det viktigt att ta hänsyn till förhållandet mellan flytande och fast fas eftersom detta påverkar kostnad med avseende på användning av H_2SO_4.

När metoden bedöms kan några saker behöva omvärderas. Vid provtagning under lakningen följde det med fasta partiklar in i vätskeprovet som sedan filtrerades bort från filtratet. De partiklarna kunde lakats vidare, och på så vis eventuellt påverkat senare prov, även om den mängden partiklar är relativt liten. En annan aspekt som kan ha lite större betydelse är att vid varje prov som togs vid tidpunkterna 30 minuter och 60 minuter förändras förhållandet mellan flytande och fast fas. Det kan bidra till att lakningen inte blir lika effektiv och ge ett sämre resultat. Optimalt hade varit att göra separata lakningar för varje tidssteg istället för att plocka ut prover vid bestämda tider. På så vis hade S/L-förhållandet hållits konstant och därmed inte påverkat resultatet. Från OCAC 46 h som körts i Chalmers 12MWth CFB-panna kunde det ibland finnas orenheter i bäddmaterialet i form av icke förbrända kolbitar och sand. Dessa har försökts undvikas när provet vägs upp, men kan bli svårt att undvika de helt.

6.1.1 Färgskiftningar

Färgskiftningarna tyder på att reaktioner fortfarande sker efter filtrering. Då Fe^{3+}-komplex är orangea och Fe^{2+}-komplex är gröna till färgen tyder detta på att vissa prover har reducerats. Dock kan inga konkreta slutsatser dras från denna observation, då färgskiftningarna inte uppvisar några direkta trender med avseende på de parametrar som testats. För framtida studier hade det varit av intresse att noggrannare kartlägga färgskiftningarna samt när de sker.

6.2 Atomabsorptionsspektroskopi

Från tidigare analyser av den färska LD-slaggen från SSAB, ligger vanadinhalten på cirka 1.51 viktprocent. Det medför att om 1 g LD-slagg lakas i 25 ml H_2SO_4 bör det därför max kunna erhållas en koncentration av 600 mg/l vanadin löst i H_2SO_4. Detta ger en grov uppskattning av vilken mängd vanadin som analysmetoden kan detektera.

I de flesta analyser som körts i 120 minuter har värden från 650 till 850 mg/l erhållits, vilket tycks vara mycket högt givet en vanadinhalt på 1.51 viktprocent. Utifrån granskning av instruktionsmanualen uppkom förståelse kring att matriseffekter kan bidra till en ökad signal för vanadin [41]. Bland de ämnen som kan ge upphov till matriseffekter finns järn, aluminium , titan och H_3PO_4. Samtliga av dessa finns i proven, vilket gör det mycket svårt att analysera och erhålla tillförlitliga resultat med AAS-analys.

6.3 Röntgendiffraktionspektroskopi

De diffraktionsmönster som XRD:n uppvisar är svårtolkade. De uppvisar hög bakgrundsintensitet, och på grund av LD-slaggets komplexa sammansättning erhålls många toppar vid liknande 2θ, vilket ger icke baslinjeseparerade toppar som är svårtolkade. Vad gäller de lakade proverna kan bruset som påvisas troligtvis förklaras med det amorfa kolet, som härstammar från biomassan. Dessutom följer i vissa fall spår av glasfilterpappret med då filterkakan avlägsnas.

Även det färska LD-slagget, som varken innehåller amorft kol eller glasfilterpapper, uppvisar ett komplext diffraktionsmönster. Detta beror på att LD-slagget består av ett flertal olika metaller och metalloxider i diverse kombinationer. Då vanadinhalten i LD-slagget är relativt lågt, kan ingen tydlig fas som innehåller vanadin urskiljas, och hamnar därför som tidigare nämnt icke baslinjeseparerat från andra toppar eller under nivån av bakgrundsbruset.

De lakade proverna uppvisade ingen $Ca(OH)_2$ utan dominerades av utslagen givna av $CaSO_4$ och dess hydrater. Detta var väntat, då LD-slagget är rikt på kalcium samtidigt som det lakats med H_2SO_4. På grund av dessa distinkta toppar kunde inget mer identifieras.

Sammanfattningsvis kan sägas att på grund av materialets komplexitet är det svårt att erhålla några tillförlitliga resultat över huvud taget. Inhomogenitet i samband med olika kristallstrukturer försvårar analysen och omöjliggör detaljerade studier [42]. En ytterligare faktor som påverkar negativt är det lakade materialets egenskap att absorbera vattnet i luften. Trots torkning i ugn vid 130 °C blev materialet fuktigt några minuter efter att det togs ut från ugnen.

6.4 Svepelektronmikroskopi och energidispersiv spektroskopi

EDX ger främst kvalitativa resultat och de kvantitativa resultaten bör endast användas som en fingervisning. Att LD-slaggpartiklarna inte är homogena medför även att det är svårt att få ett representativt prov och att kunna jämföra olika prover med varandra. Vid EDX-analysen analyseras endast ett fåtal partiklar vilket medför att resultatet kommer bero på vilka partiklar som valts.

I resultatet konstaterades att mängden kol, svavel och kalium var högre i OCAC 46 h än i den färska LD-slaggen. Huruvida mängden kol ökar går inte att avgöra eftersom epoxyn till stor del består av kol. Svavel och kalium kommer dock med stor sannolikhet från förbränningen av biomassa i pannan.

När partiklarna istället endast lakades i 30 minuter visade det sig att det blev en kärna kvar i partikeln vilket tyder på att H_2SO_4 inte tagit sig ända in i partiklarna på den tiden. Detta medför att det troligtvis är lämpligt att laka partiklarna längre tid men för att optimera krävs mer information om till exempel kostnader och utbyte.

Fällningen som bildades i filtrat visade sig innehålla svavel, syre och kalcium vilket tyder på att fällningen består av $CaSO_4$.

6.5 Induktivt kopplad plasma - optisk emissionsspektroskopi

I tidigare studier har det iaktagits att en förhöjd temperatum ökar vanadinutbytet vid lakning av LD-slagg. Därför var det ej väntat att lakning av OCAC 46 h-slagg i 50 °C skulle ge större vanadinutbyte än lakning i 60 °C, vid en syrakoncentration på 3 M.

Ur ett tidsperspektiv kommer den färska LD-slaggen att ge ett högre utbyte efter 60 minuters lakning, medan OCAC 46 h-slaggen ger ett högre utbyte efter 120 minuters lakning vid 70 °C och 3 M H_2SO_4. Detta skulle kunna bero på att förbränningen påverkar partikeln på ett sätt som försvårar transporten av syran i partikeln, vilket medför att lakningen tar längre tid.

Fosforanalysen visar att utvinning är möjligt och tyder på att det ansamlade fosforskalet från biomassan lakas ur då OCAC 46 h-slagg visar högre utbyten än färsk LD-slagg.

7 Slutsats

Analyserna visar att det är möjligt att laka både vanadin och fosfor ur färsk LD-slagg samt OCAC 46 h-slagg, däremot var det svårt att avgöra hur mycket som kunde utvinnas. LD-slaggens komplexa sammansättning gör det svårt att identifiera olika kristallstrukturer med XRD, men efter lakning ger analysen tydliga utslag för $CaSO_4$. Att det inte går att identifiera några vanadinkomplex beror på att koncentrationen ligger under detektionsgränsen för instrumentet. Utifrån EDX-bilderna dras slutsatsen att vanadin återfinns på samma områden som magnesium, mangan och syre i partikeln. Detta tyder på att vanadin bildar komplex med något eller några av dessa ämnen. EDX-analysen visar även på att mängden vanadin i partiklarna minskar vid lakning.

De matriseffekter som AAS-analysen uppvisar medför att ICP-resultaten anses mer tillförlitliga. ICP-analysen visar på att en stor mängd vanadin går att laka ur materialet. Det visade sig att färsk LD-slagg gav ett större utbyte vid 60 minuter medan OCAC 46 h-slagg lakad under samma förutsättningar gav ett högre utbyte efter 120 minuter.

Sammanfattningsvis finns det många parametrar att ta hänsyn till och fler försök hade behövt genomföras för att optimera lakningen.

Referenser

[1] R. D. Pehlke, "Steel manufacture", *Access Science*, 2014. DOI: 10.1036/1097-8542.653800. URL: https://www.accessscience.com/content/steel-manufacture/653800.

[2] Robert Vikman, *Råvaror - Jernkontoret*. URL: https://www.jernkontoret.se/sv/stalindustrin/tillverkning-anvandning-atervinning/ravaror/.

[3] G. Rayner-Canham och T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 6th. W.H. Freeman och Company, 2014, s. 579.

[4] Jernkontoret, "Järn- och stålframställning, utbildningspaket del 1", *Historia Grundläggande metallurgi*, 2000. URL: http://www.jernkontoret.se/globalassets/publicerat/handbocker/utbildningspaket/jarn-och-stalframstallning_del1.pdf.

[5] ——, "Järn- och stålframställning, utbildningspaket del 2", *Malmbaserad processmetallurgi*, 2000. URL: http://www.jernkontoret.se/globalassets/publicerat/handbocker/utbildningspaket/jarn-och-stalframstallning%20_del2.pdf.

[6] *Slagg - Jernkontoret*, 2018. URL: https://www.jernkontoret.se/sv/stalindustrin/tillverkning-anvandning-atervinning/restprodukter/slagg/.

[7] D. M. Proctor, K. A. Fehling, E. C. Shay, J. L. Wittenborn, J. J. Green, C. Avent, R. D. Bigham, M. Connolly, B. Lee, T. O. Shepker och M. A. Zak, "Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags", *Environmental Science and Technology*, årg. 34, nr 8, s. 1576–1582, 2000, ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es9906002.

[8] E. F. Baroch och Updated by Staff, "Vanadium and Vanadium Alloys", i *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., april 2013, s. 1–18. DOI: 10.1002/0471238961.22011401.a01.pub3. URL: http://doi.wiley.com/10.1002/0471238961.22011401.a01.pub3.

[9] V. L. Pecoraro, "Vanadium", *Access Science*, 2014. DOI: 10.1036/1097-8542.727100. URL: https://www.accessscience.com/content/vanadium/727100.

[10] Pontus Westrin, *Stål- och metallindustriavfall*. URL: https://www.sgu.se/mineralnaring/metall--och-mineralatervinning/stal--och-metallindustriavfall/.

[11] Jernkontoret, *Handbok Restprodukter - Jernkontoret*. Stockholm: Jernkontoret, ISBN: 978-91-982397-1-3. URL: https://www.jernkontoret.se/sv/publicerat/handbocker-och-utbildningskompendier/handbok-restprodukter/.

[12] H. Leion, T. Mattisson och A. Lyngfelt, "Use of Ores and Industrial Products As Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion", *Energy & Fuels*, årg. 23, nr 4, s. 2307–2315, april 2009, ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef8008629. URL: https://doi.org/10.1021/ef8008629.

[13] *Coal utilization*. URL: https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/coal-utilization/110683?fbclid=IwAR1pj-QKrlYD-s5fNZUj8-XtmuWqRsD8P-dXGK90-Pb4HyuI5o-6Y6p12r-r8ycZTg#81725.toc.

[14] *Övergångsmetaller*. URL: https://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/%C3%B6verg%C3%A5ngsmetaller.

[15] Skapad av em anonym användare på wikimedia commons under alias Kopiersperre., *Gasifier types*, 2014. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gasifier_types.svg.

[16] P. Wang, H. Leion och H. Yang, "Oxygen-Carrier-Aided Combustion in a Bench-Scale Fluidized Bed", *Energy & Fuels*, årg. 31, nr 6, s. 6463–6471, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00197. URL: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00197.

[17] M. Rydén, A. Lyngfelt och T. Mattisson, "Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor", *Fuel*, årg. 85, nr 12-13, s. 1631–1641, sept. 2006, ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/J.FUEL.2006.02.004. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236106000585?via%3Dihub.

[18] M. Zevenhoven, P. Yrjas och M. Hupa, "Ash-Forming Matter and Ash-Related Problems", i *Handbook of Combustion*, 2010, kap. 14, s. 493–528. DOI: 10.1002/9783527628148.hoc068.

[19] L. L. Baxter, "Ash deposition during biomass and coal combustion: A mechanistic approach", *Biomass and Bioenergy*, årg. 4, nr 2, s. 85–102, jan. 1993, ISSN: 09619534. DOI: 10.1016/0961-9534(93)90031-X. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/096195349390031X%20http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/096195349390031X.

[20] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen och C. G. Vassileva, "An overview of the chemical composition of biomass", *Fuel*, årg. 89, nr 5, s. 913–933, maj 2010, ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.10.022. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236109004967?fbclid=IwAR1JshBW-tjflg3i7MWply46AX2Ih5l0PssAXygEZS3LcfM0_yg7qkdWI4g.

[21] K. Davidsson, L.-E. Åmand, B.-M. Steenari, A.-L. Elled, D. Eskilsson och B. Leckner, "Countermeasures against alkali-related problems during combustion of biomass in a circulating fluidized bed boiler", *Chemical Engineering Science*, årg. 63, nr 21, s. 5314–5329, nov. 2008, ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/J.CES.2008.07.012. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925090800362X.

[22] M. Bui, M. Fajardy och N. Mac Dowell, "Bio-energy with carbon capture and storage (BECCS): Opportunities for performance improvement", *Fuel*, årg. 213, s. 164–175, febr. 2018, ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/J.FUEL.2017.10.100. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117313583.

[23] J. A. Zijlstra och E. W. Vogel, "Influence of inhibition of the metabolic activation on the mutagenicity of some nitrosamines, triazenes, hydrazines and seniciphylline in Drosophila melanogaster.", *Mutation research*, årg. 202, nr 1, s. 251–67, nov. 1988, ISSN: 0027-5107. DOI: 10.1016/S0009-2509(01)00007-0. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250901000070#BIB3%20http:

//linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250901000070%20http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3141806.

[24] L. Xu, G. L. Schwebel, P. Knutsson, H. Leion, Z. Li och N. Cai, "Performance of Industrial Residues as Low Cost Oxygen Carriers", *Energy Procedia*, årg. 114, s. 361–370, juli 2017, ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/J.EGYPRO.2017.03.1178. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187661021731353X?via%3Dihub.

[25] M. Rydén, M. Hanning, F. Lind, M. Rydén, M. Hanning och F. Lind, "Oxygen Carrier Aided Combustion (OCAC) of Wood Chips in a 12 MWth Circulating Fluidized Bed Boiler Using Steel Converter Slag as Bed Material", *Applied Sciences*, årg. 8, nr 12, s. 2657, dec. 2018, ISSN: 2076-3417. DOI: 10.3390/app8122657. URL: http://www.mdpi.com/2076-3417/8/12/2657.

[26] J. R. Van Wazer, "Phosphorus", *Access Science*, 2018. DOI: 10.1036/1097-8542.508900. URL: https://www.accessscience.com/content/phosphorus/508900.

[27] M. Aarabi-Karasgani, F. Rashchi, N. Mostoufi och E. Vahidi, "Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid", *Hydrometallurgy*, årg. 102, nr 1-4, s. 14–21, april 2010, ISSN: 0304-386X. DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2010.01.006. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X10000204.

[28] Z. Yang, H.-Y. Li, X.-C. Yin, Z.-M. Yan, X.-M. Yan och B. Xie, "Leaching kinetics of calcification roasted vanadium slag with high CaO content by sulfuric acid", *International Journal of Mineral Processing*, årg. 133, s. 105–111, dec. 2014, ISSN: 03017516. DOI: 10.1016/j.minpro.2014.10.011. URL: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751614001628.

[29] S. Mirazimi, F. Rashchi och M. Saba, "A new approach for direct leaching of vanadium from LD converter slag", *Chemical Engineering Research and Design*, årg. 94, s. 131–140, febr. 2015, ISSN: 0263-8762. DOI: 10.1016/J.CHERD.2014.12.010. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876215000027.

[30] X.-M. Yan, B. Xie, L. Jiang, H.-P. Guo och H.-Y. Li, "Leaching of Vanadium from the Roasted Vanadium Slag with High Calcium Content by Direct Roasting and Soda Leaching", i *Rare Metal Technology 2015*, Neelameggham, N. R., Alam, Shafiq, H. Oosterhof, A. Jha, D. Dreisinger och S. Wang, utg., Cham: Springer International Publishing, 2015, kap. Vanadium-M, s. 209–216. DOI: 10.1007/978-3-319-48188-3{_}23. URL: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-48188-3_23.

[31] C. Staff, "Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy", *COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy*, 2018. URL: https://ec.europa.eu/docsroom/documents/27327.

[32] Nohrstedt Linda, *Gruvföretag jagar vanadin till batterier*, 2018. URL: https://www.nyteknik.se/premium/gruvforetag-jagar-vanadin-till-batterier-6941253.

[33] World Steel Association, "Crude steel production 2017", *World Steel Association*, s. 2015, 2015. URL: https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/Statistics-monthly-crude-steel-and-iron-data/steel-archive.html.

[34] A. M. Helmenstine, *Transition Metal Colors in Aqueous Solution*. URL: https://www.thoughtco.com/transition-metal-colors-in-aqueous-solution-608173.

[35] Daniel C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, SEVENTH, Victoria Anderson, Amy Thorne, Cecilia Varas, Donna Ranieri och Mary Louise Byrd, utg. New York: Craig Bleyer, 2007, vol. 1, s. 381, ISBN: 9788578110796. DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004. URL: http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_experimentos/analitica_qualitativa/material%203.pdf.

[36] B. E. Warren och L. F. Dahl, "X-ray diffraction", *Access Science*, 2014. DOI: 10.1036/1097-8542.750600. URL: https://www.accessscience.com/content/x-ray-diffraction/750600.

[37] Reimer L., "Scanning Electron Microscopy", tekn. rapport, 1985, s. 12. URL: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-3-662-13562-4_1.pdf.

[38] A. Nanakoudis, *EDX analysis with a scanning electron microscope (SEM): how does it work?*, 2018. URL: https://blog.phenom-world.com/edx-analysis-scanning-electron-microscope-sem.

[39] J. C. Lindon, G. E. Tranter och D. W. Koppenaal, *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, ISBN: 9780128032244. URL: https://www.sciencedirect.com/referencework/9780128032244/encyclopedia-of-spectroscopy-and-spectrometry.

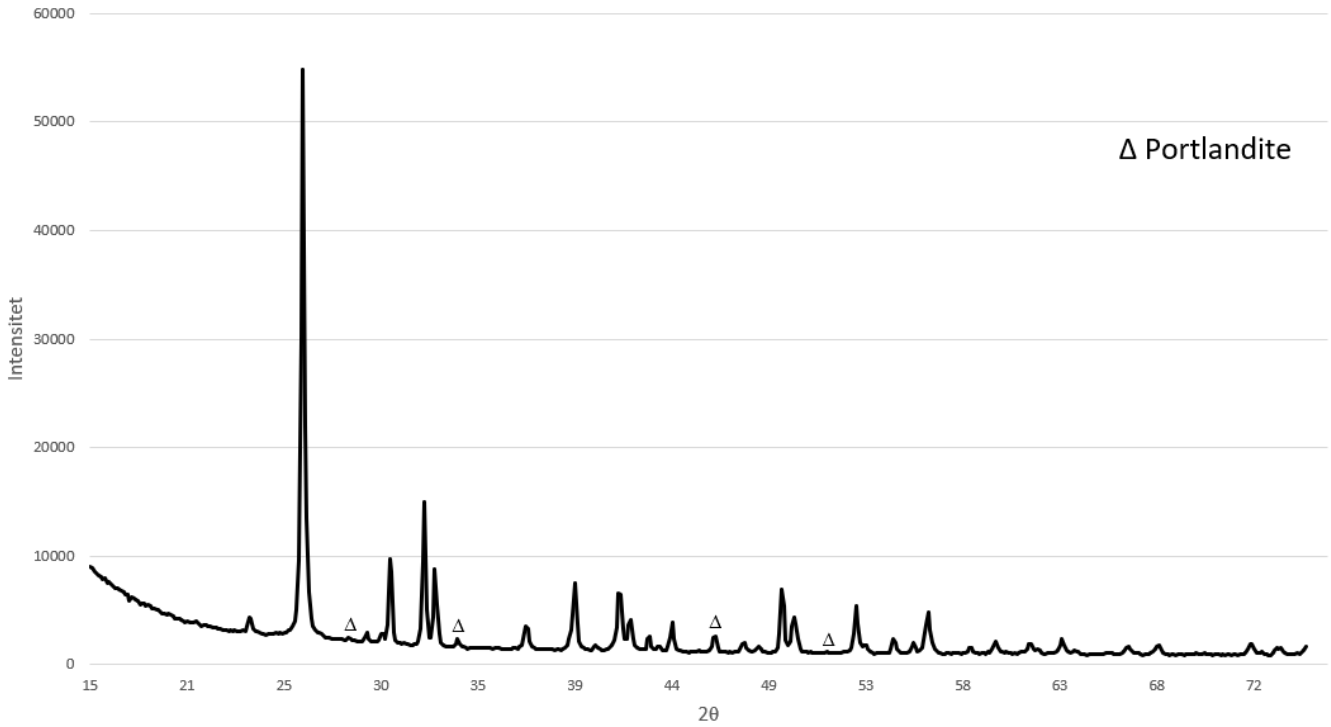
[40] *ICP-OES System and Technologies - SE*. URL: https://www.thermofisher.com/se/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/icp-oes-information/icp-oes-system-technologies.html.

[41] Perkin Elmer, "Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy", 1996.

[42] L. E. Smart och E. A. Moore, *SOLID STATE CHEMISTRY*, third. Taylor & Francis, 2005, s. 210–220, ISBN: 0-7487-7516-1.

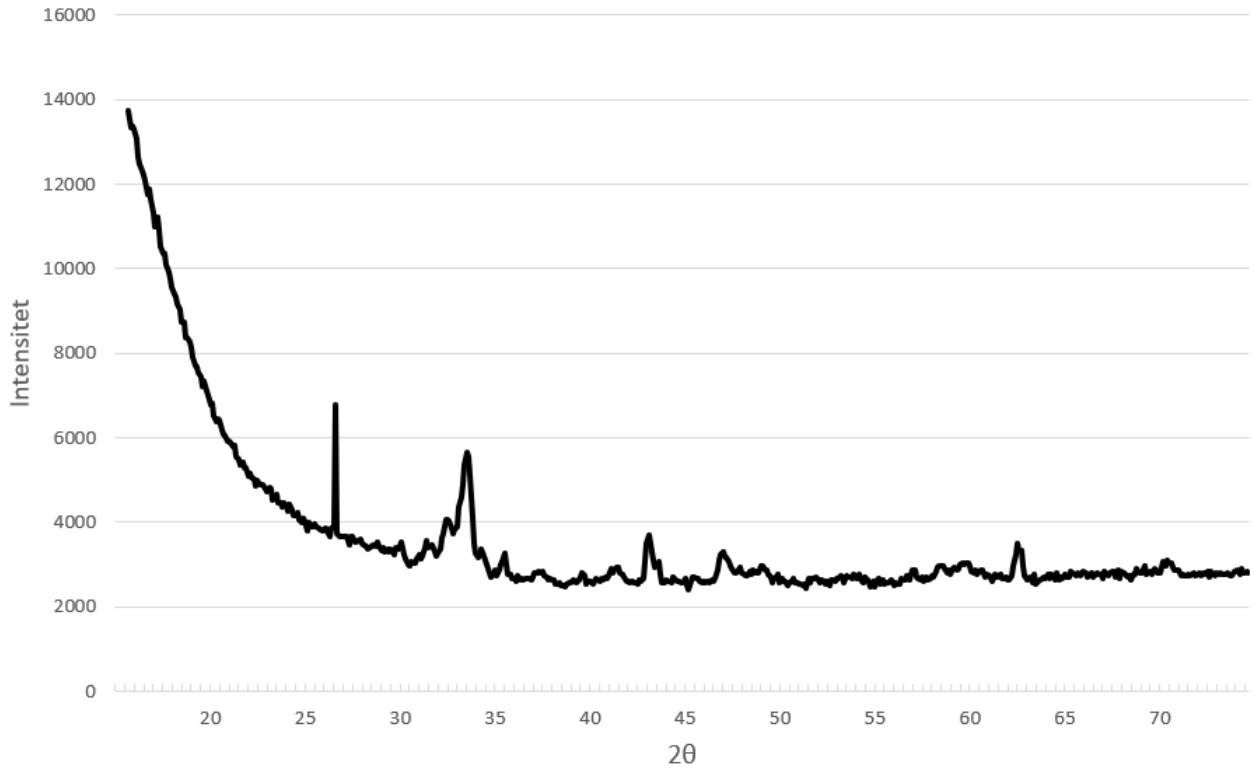
A Appendix Röntgendiffraktionsspektroskopi

A.1 Olakad färsk LD-slagg



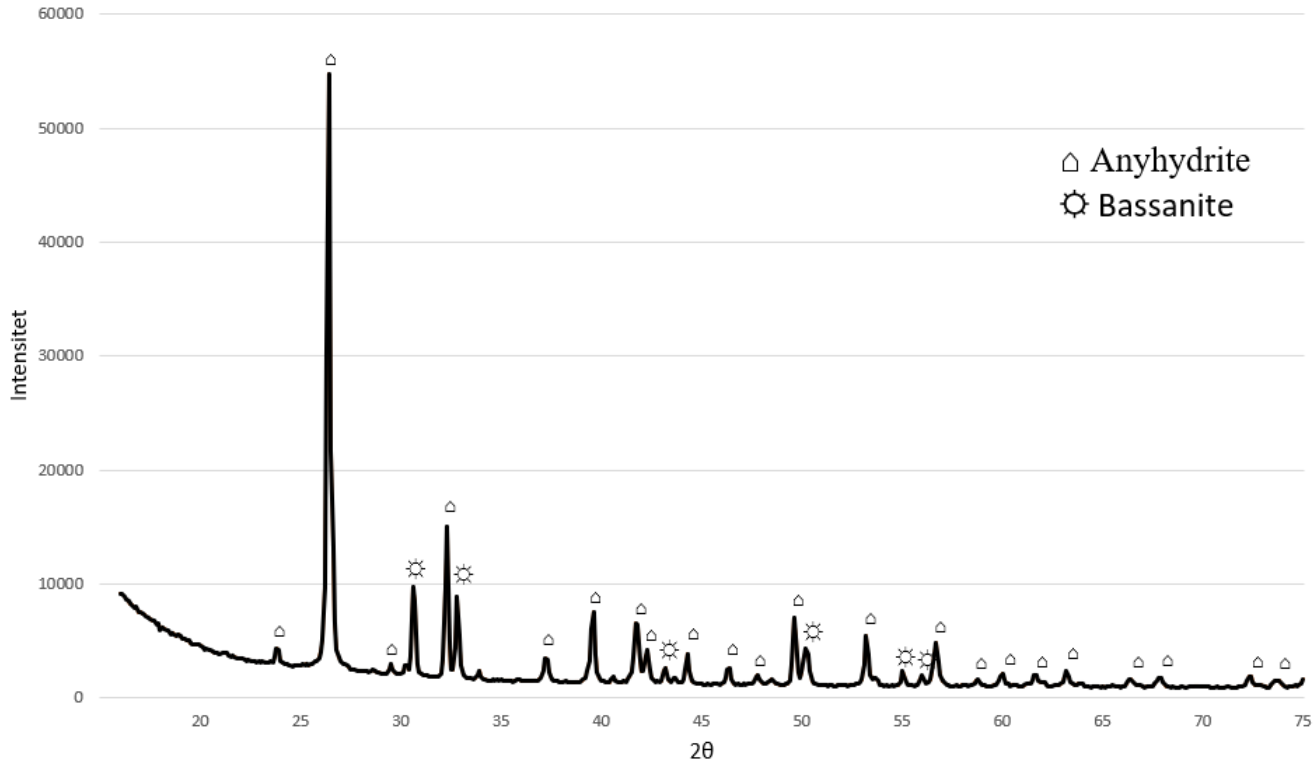
Figur 14: Diffraktionsmönstret för färskt LD-slagg.

A.2 Olakad OCAC 46h



Figur 15: Diffraktionsmönstret för OCAC 46h-slagg.

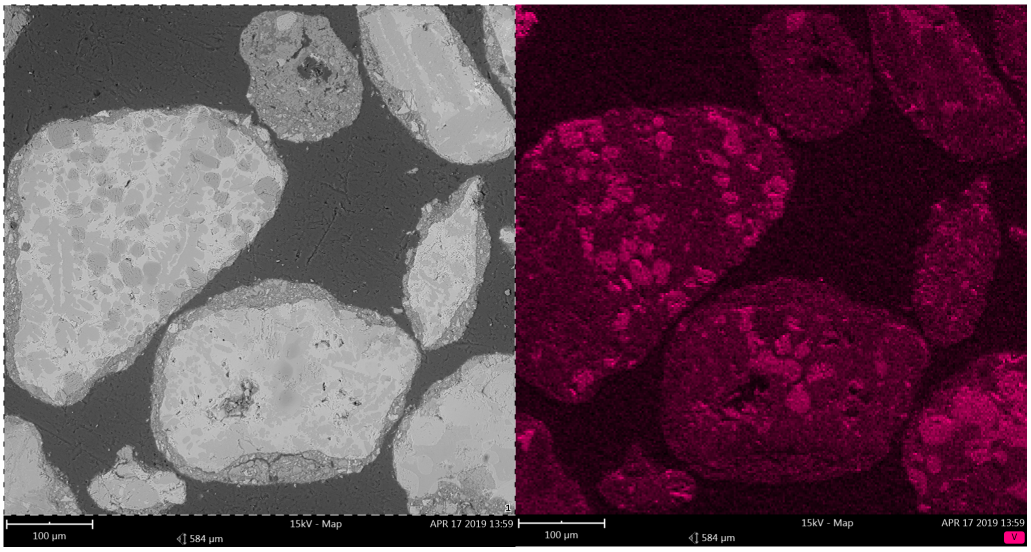
A.3 Lakad OCAC 120 minuter 70 °C 3M H_2SO_4 och 25 ml



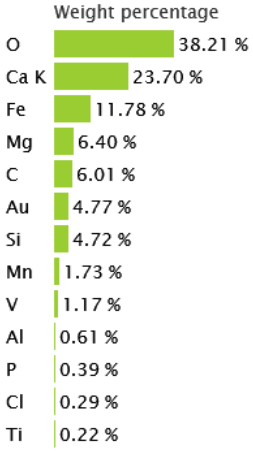
Figur 16: Diffraktionsmönstret för slagg som lakats med 25 ml, 3 M H_2SO_4, 120 min vid 70 °C.

B Appendix Svepelektronmikroskopi

B.1 Färsk LD-slagg

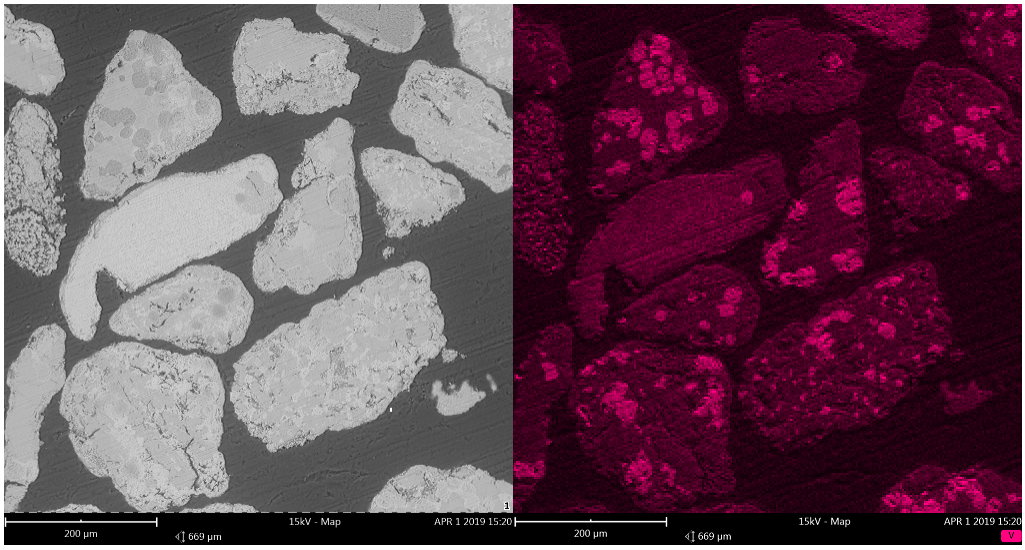


Figur 17: Till vänster en elektronmikroskop-bild av färsk slagg och till höger med vanadin markerat.

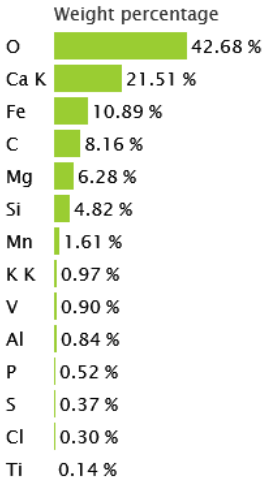


Figur 18: Viktprocent för färsk slagg.

B.2 OCAC olakad

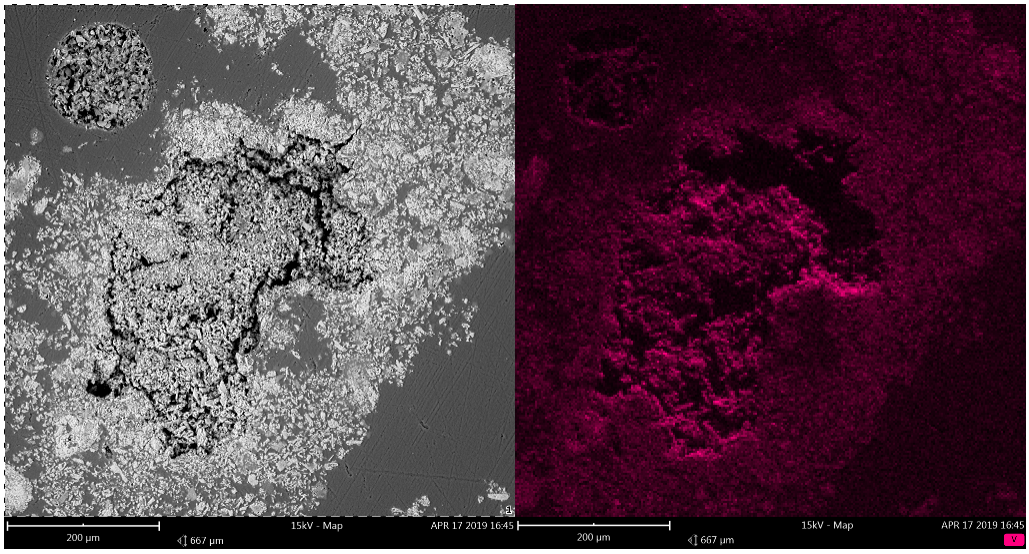


Figur 19: Till vänster en elektronmikroskop-bild av olakad OCAC och till höger med vanadin markerat.

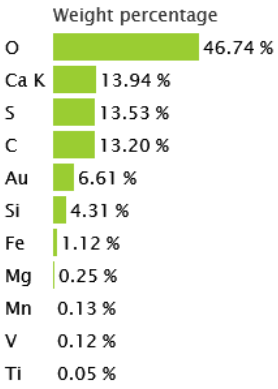


Figur 20: Viktprocent för olakad OCAC.

B.3 OCAC 120 minuter, 70 °C, 3 M H_2SO_4 och 25 ml

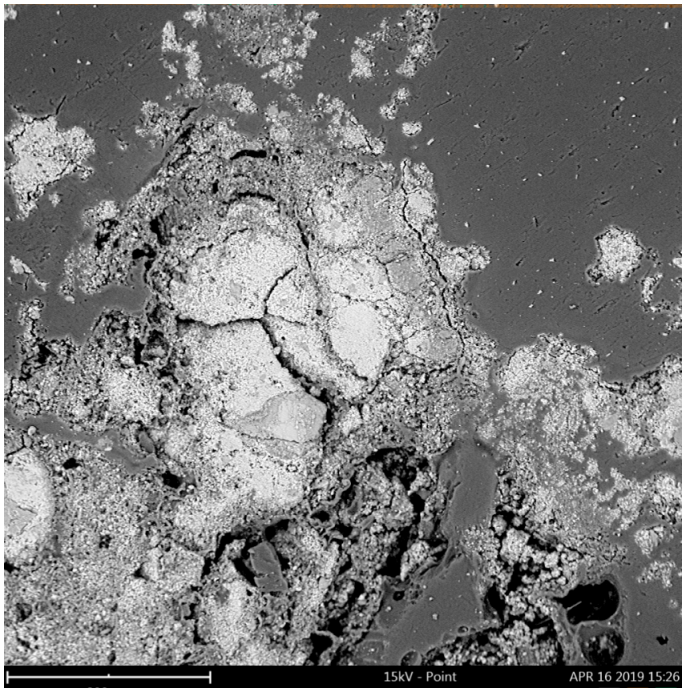


Figur 21: Till vänster en elektronmikroskop-bild av lakad OCAC 120 min, 70 °C, 3 M och 25 ml och till höger med vanadin markerat.

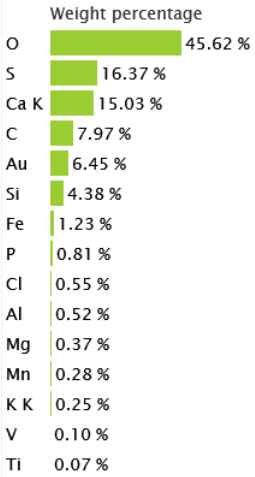


Figur 22: Viktprocent för lakad OCAC 120 min, 70 °C, 3 M och 25 ml.

B.4 OCAC 120 minuter, 70 °C, 4 M H_2SO_4 och 25 ml

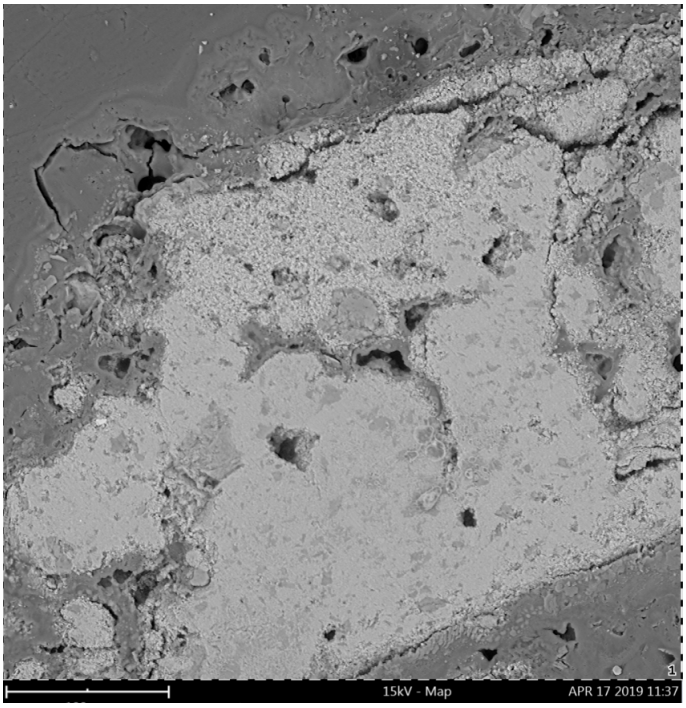


Figur 23: En elektronmikroskop-bild av lakad OCAC 120 min, 70 °C, 4 M och 25 ml. Bild med vanadin markerat saknas på grund av den låga koncentrationen.

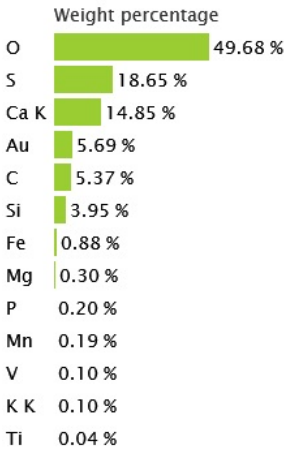


Figur 24: Viktprocent för lakad OCAC 120 min, 70 °C, 4 M och 25 ml.

B.5 OCAC 120 minuter, 70 °C, 5 M H_2SO_4 och 25 ml

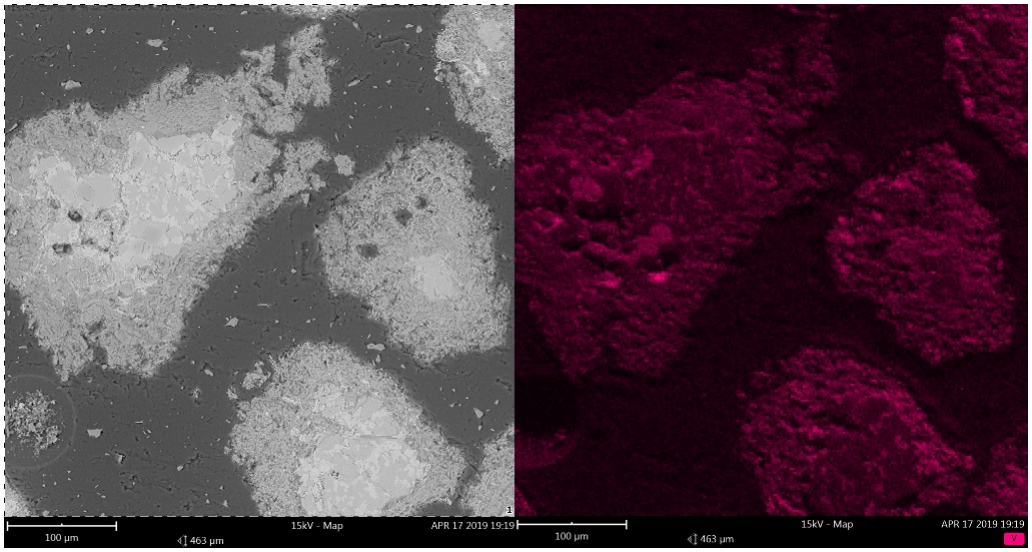


Figur 25: En elektronmikroskop-bild av lakad OCAC (120 min, 70 °C, 5 M och 25 ml). Bild med vanadin markerat saknas på grund av den låga koncentrationen.

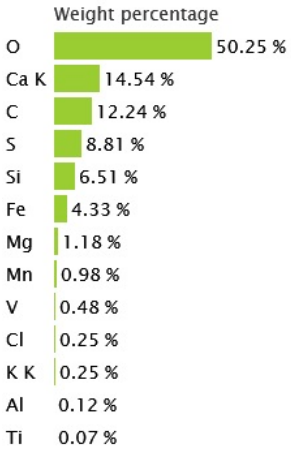


Figur 26: Viktprocent för lakad OCAC 120 min, 70 °C, 5 M och 25 ml.

B.6 OCAC 30 minuter, 70 °C, 3 M H_2SO_4 och 25 ml

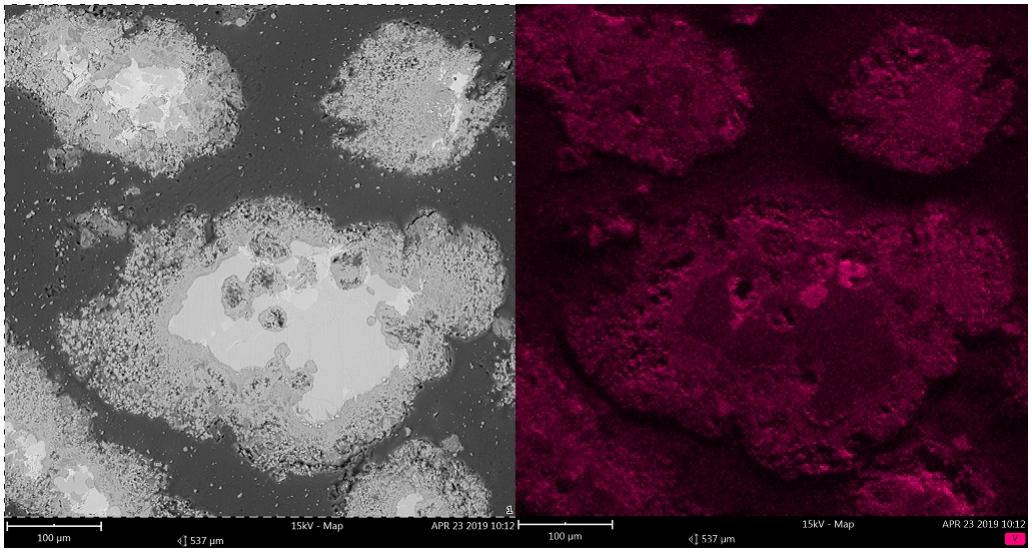


Figur 27: Till vänster en elektronmikroskop-bild av lakad OCAC 30 min, 70 °C, 3 M och 25 ml och till höger med vanadin markerat.

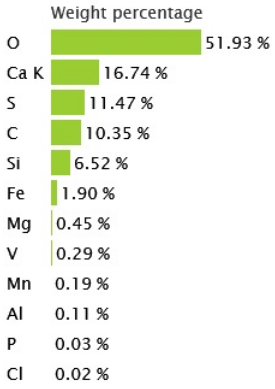


Figur 28: Viktprocent för lakad OCAC 30 min, 70 °C, 3 M och 25 ml.

B.7 Färsk 30 minuter, 70 °C, 3 M H_2SO_4 och 25 ml

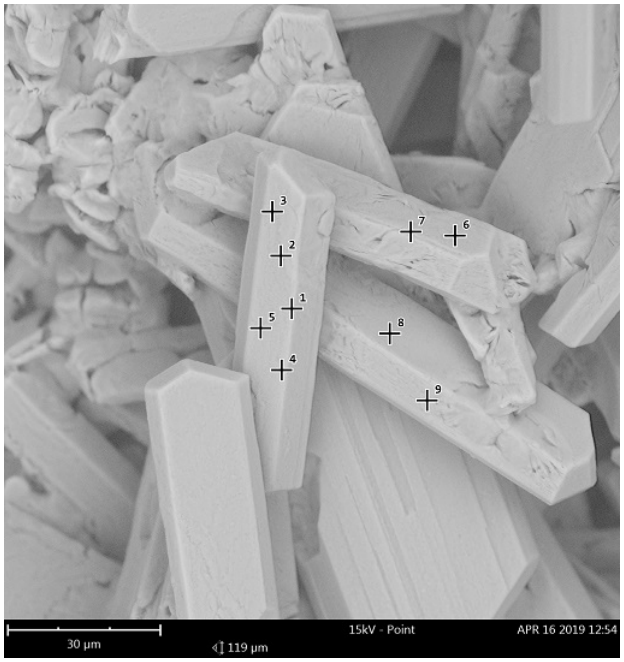


Figur 29: Till vänster en elektronmikroskop-bild av lakad färsk slagg 30 min, 70 °C, 3 M och 25 ml och till höger med vanadin markerat.

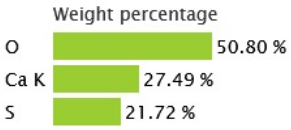


Figur 30: Viktprocent för lakad OCAC 30 min, 70 °C, 3 M H_2SO_4ch 25 ml.

B.8 Fällning från lakvätskan



Figur 31: Elektronmikroskop-bild på fällningen från lakvätskan.



Figur 32: Fällningens sammansättning i viktprocent i punkt ett från Figur 31.