

2022



NTNU

# Bærekraftig Gjenvinning av Metaller fra Manganslam via Syreleaching

NTNU – Institutt for  
Materialteknologi

Markus Antonius Elinsønn Pedersen, Ariel Skaug Eini

VEILEDRE: JAFAR SAFARIAN, SHOKOUH HAGHDANI

SFI Metal Production. Adresse: Alfred Getz vei 2, NO-7491 Trondheim

## Forord

Vi er to bachelorstudenter fra NTNU som gjennomfører en bachelorgrad i ingeniørfag materialteknologi ved NTNU. Oppgaven vi har utført var i samarbeid med NTNU og SFI. Formålet med oppgaven var å utvikle valoriseringsprosess for manganslam og å bygge opp grunnleggende kunnskap for bærekraftig utvikling i feltet. En stor del av oppgaven har bestått av praktisk arbeid på laboratoriet på både campus Kalvskinnet og Gløshaugen. Prøven brukt i oppgaven kom fra Eramet. Første del av eksperimentene gikk ut på selve leachingen av prøvene. For dette arbeidet ønsker vi å takke Andrey Kosinskiy og Trine Barstad som hjalp oss med utstyret på labben på Kalvskinnet. De ulike karakteriseringsteknikkene utført på prøvene etter leaching var ICP-MS, XRF, EDS og XRD. Vi ønsker å takke institutt for kjemi ved NTNU for utførelsen av ICP-MS-analysen, Degerfors laboratorium/Björn Bernhardsson for XRF analyse og Andrey Kosinskiy for veiledning i bruk av utstyr til SEM/EDS og XRD. Kalsinering av prøvene ble gjort på Gløshaugen. For hjelp med bruk av kalsineringsovn ønsker vi å takke Arman Hoseinpour Kermani. Vi ønsker også å takke veiledere Jafar Safarian og Shokouh Haghdani for all veiledning vi har mottatt underveis i oppgaven, samt å tildele oss denne spennende oppgaven. Ønsker også å takke Shokouh Haghdani for hjelp med fremstilling av grafer fra XRD-resultater til både plakater og i rapporten.

## Sammendrag

I oppgaven ble effekten av ulike forsøksparametere på metallutbyttet fra leaching av manganslam undersøkt. Det ble gjort ved å syreleache 13 prøver hvor noen av parameterne ble holdt like og noen ble variert. Tre forskjellige syrekonsentrasjoner ble testet på tre forskjellige L/S-forhold, for totalt 9 prøver med disse variablene. 4 prøver ble leachet med ulike reaksjonstider, men med lik konsentrasjon og L/S-forhold for å undersøke effekt av reaksjonstid. Løsningene ble deretter separert fra restmaterialet med vakuumfiltrering med bünchertrakt. Det ureagerte restmaterialet fra de 13 prøvene ble deretter analysert med XRF, XRD og SEM-EDS for å avgjøre fasesammensetning og kjemisk innhold i prøvene. De filtrerte løsningene ble først fortynnet, så analysert med ICP-MS. Det som gjensto av restmateriale fra 4 av prøvene ble kalsinert ved 1050 °C for å undersøke effekt av kalsinering på restmaterialets sammensetning. Senere ble enda en prøve kalsinert, denne gangen ved 500 °C for å undersøke effekt av lavere temperatur. De kalsinerte prøvene ble analysert med SEM-EDS og XRD. Forsøket viste at utbyttet mangan i løsningene generelt øker med økning av alle forsøksparametere i syreleachingen. Av de ulike forsøksparametere hadde økningen av L/S-forhold størst effekt, der prøvene med størst L/S-forhold hadde rundt 60-70% gjenvinning av mangan. I prøvene som ble kalsinert ved 1050 °C ble  $MnSO_4$  og  $MnCO_3$  kalsinert til henholdsvis  $MnS$  og  $MnO$ , der forholdet mellom disse kan brukes til å avgjøre grad av leaching. Blyet i disse prøvene ble fordampet. Sink fordampet antagelig i 3 av de 4 prøvene som ble kalsinert på 1050 °C. I prøven, som ble kalsinert på 500 °C, ble fasene av mangan og sink kalsinert til hetaerolitt ( $ZnMn_2O_4$ ).

## Abstract

The project's main goal was to characterise the effect of varying different leaching parameters on the yield of metals from acid leaching of manganese sludge, mainly manganese. 13 experiments were preformed, where some leaching parameters were varied, and some were kept constant. Three acid concentrations were tested on three pulp densities, for a total of 9 samples with these variables. 4 additional experiments were preformed which varied leaching duration but kept acid concentration and pulp density constant. After the acid leaching had finished, the leaching solutions were separated from the leaching residue by vacuum filtering using a büncher funnel. The leaching residue from all samples were characterised with XRD, XRF, and SEM-EDS, to determine chemical- and phase composition. The filtered leaching solutions were first diluted, and then analysed with ICP-MS. The leaching residues from 4 of the 13 samples were calcined at 1050 °C to determine the effect of high temperature on the residue. An additional sample was later calcined at 500 °C to determine the effect of a lower temperature. The calcined samples were analysed with XRD and SEM-EDS. Analysis showed that increasing any of the leaching parameters generally increased the yield of manganese to the solution. Of the relevant parameters, pulp density had the greatest effect on the yield. Results from ICPMS indicate 60-70% recovery of manganese at the highest pulp density. In the samples that were calcined at 1050 °C,  $MnCO_3$  and  $MnSO_4$  were calcined to  $MnO$  and  $MnS$  respectively. The ratio of the later two compounds in the calcined samples can be used to determine degree of leaching in the leached samples. The lead compounds in these samples appear to have completely evaporated. Compounds of zinc evaporated in 3 of the 4 samples. In the sample that was calcined at 500 °C, the compounds of manganese and zinc were transformed into hetaerolite ( $ZnMn_2O_4$ ).

## Innholdsfortegnelse

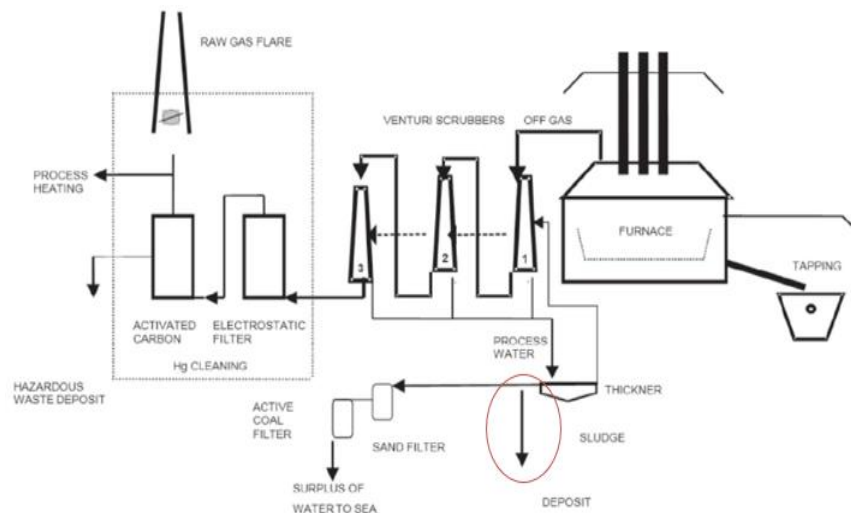
Forord.....	1
Sammendrag .....	2
Abstract .....	2
Innholdsfortegnelse .....	3
1. Introduksjon .....	5
1.1 Manganslam .....	5
1.2 Motivasjon.....	5
1.3 Målsetninger .....	6
2. Teoretisk Bakgrunn.....	7
2.1 Produksjon av ferromangan .....	7
2.2 Manganslam .....	8
2.3 Valorisasjon .....	9
2.3.1 Ferromangan slam valorisasjon.....	9
2.3.2 Hydrometallurgisk prosessering av slam.....	10
2.3.3 Valorisasjon av andre slam.....	11
2.3.3.1 Rødt slam.....	11
2.3.3.2 Stålslam .....	12
2.3.3.3 Keramiske slam.....	13
2.4 Syreleaching av Manganslam .....	13
3. Eksperimentelt .....	15
3.1 Materialer og prøvepreparering .....	15
3.2 Syreleaching .....	15
3.2.1 Parametere i leaching.....	15
3.2.2 Preparering av svovelsyreløsning.....	16
3.2.3 Leachingoppsett .....	16
3.3 Filtrering .....	17
3.4 Prøvepreparering til analyse .....	18
3.4.1 Kjemisk analyse med ICP-MS.....	18
3.4.2 Kjemisk analyse med SEM-EDS og XRF .....	19
3.4.3 Faseanalyse med XRD.....	19
3.4.4 Kalsinering .....	20
4. Resultater .....	21
4.1 Karakterisering .....	21
4.1.1 XRF-analyse av restmaterialet.....	21
4.1.2 SEM-EDS analyse av restmaterialet.....	22

4.1.3	XRD analyse av restmaterialet.....	22
4.1.4	ICP-MS analyse av løsning.....	28
4.2	Analyse av kalsinert restmateriale.....	31
5	Diskusjon.....	35
5.1	Analyse av kjemisk sammensetning med XRF/EDS.....	35
5.2	Faseanalyse med XRD.....	37
5.3	Kjemisk analyse av løsningen ved ICP-MS.....	39
5.4	Effekt av forsøksparametere.....	42
5.4.1	Konsentrasjon.....	42
5.4.2	L/S-forhold.....	45
5.4.3	Reaksjonstid.....	50
5.5	Kalsinering.....	51
5.6	Reaksjonskjemi.....	55
5.7	Oppsummering.....	56
6	Konklusjoner.....	57
	Forslag til videre forskning.....	57
	Referanser.....	58
	Vedlegg.....	60
	Vedlegg 1: Rådata fra XRD.....	61
	Vedlegg 2: Utrekning av fortynning av løsningene for analyse med ICPMS.....	71
	Vedlegg 3: Utrekning av masse i løsningene basert på resultater fra ICPMS:.....	72
	Vedlegg 4: Utrekninger av XRF.....	73
	Vedlegg 5: Utrekninger av EDS.....	74

# 1. Introduksjon

## 1.1 Manganslam

I lys av dagens fokus på bærekraft og miljøforsvarlige løsninger er det ønskelig å minke svinn i produksjon av materialer. En måte å gjøre dette på er å utnytte materialstrømmer som per i dag ikke utnyttes. Dette kan for eksempel være «red mud» fra aluminiumproduksjon, som fortsatt er rikt på aluminium, men blir likefullt deponert. I likhet med «red mud», blir også manganslam deponert selv om det inneholder vesentlige mengder mangan. Dette slammets stammer fra avgasser i produksjonen av ferromangan. Materialstrømmen vises i Figur 1: Skjematisk oppsett av renseprosessen til avgass-slurryen [4]Figur 1



Figur 1: Skjematisk oppsett av renseprosessen til avgass-slurryen [4]

I Norge alene blir mer enn 50 000 tonn av slammets deponert årlig. [2]

Det har blitt utviklet en prosess for å gjenvinne mangan fra manganslammet ved hjelp av syreleaching og elektrolyse. Denne rapporten skal undersøke effekten av å variere forsøksparametere i syreleachingen.

## 1.2 Motivasjon

Industriavfall er biprodukter av produksjonsprosesser som har få eller ingen mulige bruksområder. I Norge har metallproduksjon lenge vært en viktig del av industrien. Mangelen på miljøbeskyttende lover tidlig i det 20 århundre førte til store utslipp fra norsk industri. Etter hvert som norsk befolkning og BNP økte, ble også skalaen på norsk industri større. Når skalaen på industrien økte, ble konsekvensene av høy-utslipp industrien tydeligere. Store utslipp av giftige stoffer som blant annet rant ut i norske fjorder, førte til skader på både miljøet og befolkningens helse. I 1960 ble en rekke miljølover innført for å forhindre slike skadelige utslipp. Norske bedrifter ble da nødt til å kvitte seg med industriavfallet sitt på en mer miljøansvarlig måte. Incentivet skapt av disse lovene førte til at norsk industri reduserte utslippene og investerte i gjenvinning. I dag blir stadig flere biprodukter fra industri ansett som en ressurs fremfor avfall. Avfallet som skapes i industriprosesser er i de fleste tilfeller et unngåelig biprodukt av produksjonen. Gjenvinning av så mye som mulig av avfallet er derfor essensielt for å redusere utslippene og oppnå en sirkulær økonomi. God forskning på mulige gjenvinningsprosesser av industriavfall vil muliggjøre mer miljøvennlige produksjonspraksiser. Disse mulighetene vil bare føre til bedre praksiser hos bedriftene om resultatene fra forskningen blir tatt i bruk. God kommunikasjon mellom forskningsmiljøet og industrien vil derfor være viktig for å oppnå våre klimamål.

### 1.3 Målsetninger

Målet med prosjektet er å:

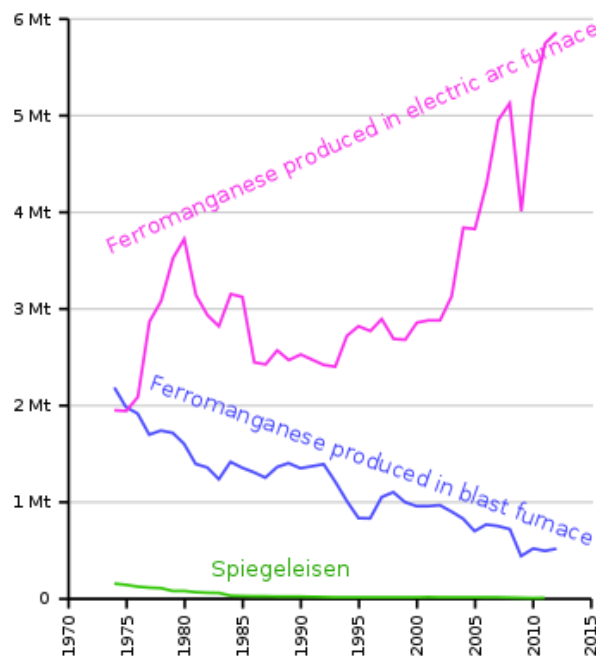
- Karakterisere innvirkning på metallutbyttet fra syreleaching med hovedfokus på mangan, bly og sink ved å variere følgende parametere:
  - Syrekonsentrasjon
  - Forhold mellom syrevolum og masse av slam (L/S-forhold)
  - Reaksjonstid
- Undersøke effekten av å kalsinere den ureagerte restmassen etter syreleaching
- Opparbeide praktiske erfaringer med utføring av et industrirelatert prosjekt.

## 2. Teoretisk Bakgrunn

### 2.1 Produksjon av ferromangan

Ferromangan er en legering som består prinsipielt av mangan og jern, med opptil 7 wt% karbon, avhengig av type legeringen. Ferromangan er en essensiell del i produksjon av stål. Legeringen brukes hovedsakelig som deoksideringsmiddel, men også for å kontrollere svovelinhold. I tillegg er mangan et legeringselement i noen stål produkter.

Produksjon av ferromangan går prinsipielt ut på karbotermisk reduksjon av mangan- og jernmalm. Dette kan utføres i masovn, eller i en «nedsenket lysbueovn» (SAF). Masovner brukes sjeldent til storskala produksjon av ferromangan, hovedsakelig på grunn av vesentlig høyere forbruk av koks. Masovner bruker opptil 5-6 ganger mer koks enn SAF, samt relativt store tap av mangan til avgasser og slag [1]. Figur 2 viser global produksjon av ferromangan med de to forskjellige metodene over tid.



Figur 2: Global produksjon av ferromangan over tid med de to forskjellige metodene [5]

Det er vanlig praksis å blande forskjellige manganmalmer for å oppnå forskjellige jern til mangan forhold. For eksempel 1:7 for høykarbon ferromangan.

Manganmalmen består i all hovedsak av mangan(IV)oksid ( $MnO_2$ ), men også mindre mengder mangankarbonat og mangansulfid. Reduksjon av manganmalm til metallisk mangan skjer i fire steg.

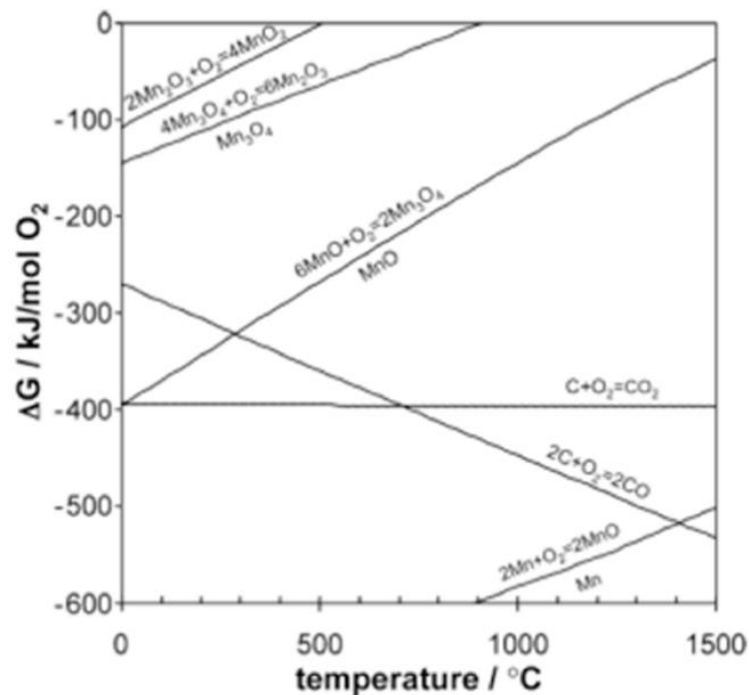


Disse reduksjonene er spontane ved henholdsvis 450-500 °C og 900-950 °C. Videre reduksjon krever karbon som reduksjonsmiddel:





Reaksjonene ovenfor kan visualiseres i Ellingham-diagrammet for mangan i Figur 3



Figur 3: Mangan ellinghamdiagram.

Som vist i diagrammet krever den siste reaksjonen, reduksjon av MnO til metallisk mangan, rundt 1400 °C.

Reduksjonen av jernmalm skjer i tre steg parallelt med reduksjonen av manganoksid i ovnen:



Fluksmaterialer tilsettes for å kontrollere sammensetningen til slagget som dannes i prosessen. Dette er hovedsakelig CaO og MgO. [3], [1]

## 2.2 Manganslam

Avgassene fra prosessen beskrevet i forrige kapittel blir vasket med en vannstråle for å unngå utslipp av potensielt veldig skadelige partikler. Dette danner en slurry som renses med Venturi-filtre for å fjerne materialer som kadmium, arsen og hovedsakelig kvikksølv. Disse materialene behandles separat. Resten av slurryen utgjør slammet som undersøkes i denne rapporten, og er materialstrømmen som er markert med rød ring i Figur 1.

Typisk sammensetning av slammet vises i Tabell 1.

Tabell 1: Slammets kjemiske sammensetning [2]

Grunnstoff	wt%	Grunnstoff	wt%
<i>Mn</i>	27%	<i>Na</i>	0,68%
<i>C</i>	9,6%	<i>S</i>	0,4%
<i>Si</i>	4,5%	<i>Pb</i>	0,35%
<i>K</i>	3,2%	<i>B</i>	0,1%
<i>Zn</i>	2,2%	<i>P</i>	400 ppm
<i>Mg</i>	1,8%	<i>Cd</i>	350 ppm
<i>Ca</i>	1,7%	<i>As</i>	40 ppm
<i>Fe</i>	1,5%	<i>Hg</i>	20 ppm
<i>Al</i>	1,0%		

Verdiene er hentet fra SFI metallproduksjons avfallsrapport. [2]

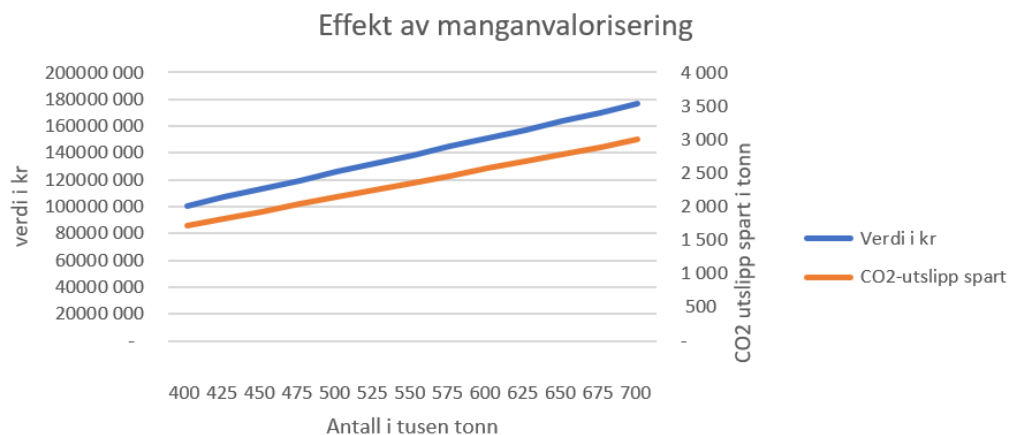
Tabellen beskriver sammensetning til tørt slam. Vått slam består i tillegg av rundt 60% fukt. Den eksakte sammensetning til slamm avhenger av parametere i produksjonen av ferromangan, så tabellen er ikke nødvendigvis representativ for et slam fra et gitt produksjonsanlegg.

Fasesammensetningen har blitt undersøkt av Ravary et al. [4]. Mangan er i all hovedsak bundet opp som mangankarbonat ( $MnCO_3$ ), med diverse manganoksider som sporfaser. I synkende mengder ble  $CaMg(CO_3)_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnCO_3$ ,  $Ca(Mn, Mg, Fe)(CO_3)_2$  også identifisert.

## 2.3 Valorisasjon

### 2.3.1 Ferromangan slam valorisasjon

I Norge blir mangan hovedsakelig produsert av Ferroglobe Mangan Norge AS og Eramet Norway AS. Ferroglobe produserte 5 692 tonn ferromangan og 89 571 tonn silisiummangan i 2019. Eramet Norway AS produserte 530 000 tonn ferromangan/silisiummangan i 2019 [6]. Eramet Norway AS har 3 manganproduserende anlegg i Norge, Eramet Porsgrunn, Eramet Kvinesdal og Eramet Sauda. Totalt blir det produsert omtrent 625 000 tonn mangan i Norge per år. Ferromangan inneholder 80% mangan og silisium mangan inneholder 65% mangan [1]. For hvert tonn med mangan produseres 40 kg mangan slam. Slammets manganinnhold er 27%. Ved å finne en god måte å gjenvinne mangan fra dette slamm kan 14 kg mangan resirkuleres per tonn mangan som produseres. Figur 4 viser potensial for netto verdi og mulig reduksjon i CO<sub>2</sub>-utslipp ved antatt utbytte på 100% gjenvinning av mangan i manganslamm. Dagens produksjon på ca. 600 000 tonn per år har et mangan tap på ca. 8 400 tonn. Verdi av det resirkulerte manganet fra dagens produksjon er litt over 150 millioner kroner per år. CO<sub>2</sub>-utslippet spart er ca. 2 500 tonn med CO<sub>2</sub>.



Figur 4: potensiell verdi og reduksjon av CO<sub>2</sub>-utslipp

### 2.3.2 Hydrometallurgisk prosessering av slam

I et forsøk utført av Sancho et al. ble det forsøkt å gjenvinne metall fra manganslam gjennom hydrometallurgisk prosess. Det ble brukt manganslam med en sammensetning vist i Tabell 2[7].

Tabell 2: manganslam innhold før leaching

	P.C.	Mn	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
%Wt	28-32	20-30	20-25	5-8	3-5	
	MgO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	ZnO	C
%Wt	2-5	2-3	2-3	1-4	0.5-1	5-8

P.C.: loss in calcination

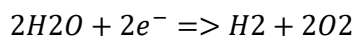
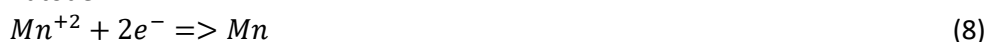
I forsøket ble 1 kg manganslam med 15 wt% mangan brukt. Manganslammet ble leachtet i en reaksjon med 390 g svovelsyre og 390 ml med vann. Løsningen ble helt over i en keramisk plate. Platen ble lagt i en ovn og holdt i en temperatur på 300 °C i 30 minutter. Løsningen fikk en konsentrasjon på 35 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> og sto i en time under sterk røring. Løsningens pH på slutten av denne reaksjonen var 3,7. 70 g kalsium oksid ble lagt til for å øke løsningens pH. Løsningens pH økte fra 3,7 til 6,4 og løsningen ble rørt videre i 30 minutter til. Løsningen ble filtrert fra restmateriale med vakuumfiltrering. Restmaterialet ble deretter skylt med vann og filtrert igjen for å fjerne alt det oppløste manganet. For å fjerne organiske stoffer i løsningen ble den filtrert med karbonfilter. Til slutt ble sink fjernet fra løsningen med å tilsette 11,1 ml sulfid. Det ble utfelt 0,65 g med sinkulfid som ble filtrert ut av løsningen. Den gjenstående løsningen hadde et volum på 1,25 L og innhold som vist i Tabell 3

Tabell 3: Innhold i leachtet løsning

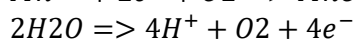
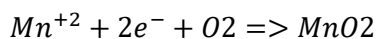
Mn	Zn	Ni	Co	Fe	Mg	Ca	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
(g/l)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(g/l)	(ppm)	(g/l)
30-32	0.2-0.6	0.5-0.8	0.3-0.6	0.2-0.6	2-5	300-800	100-110

Leacheprossessen har separert manganet fra de andre stoffene i slammet. Løsningen inneholder derfor bare små mengder jern, sink og nikkel. Manganet i denne løsningen ble hentet ut med elektrolyse med følgende reaksjon

Katode:



Anode:



Katoden brukt i elektrolysen er laget av rustfritt stål og anoden inneholder 99% bly og 1% sølv.

I denne prosessen ble det produsert elektrolytisk mangan med høy renhet. Sammensetningen av sluttproduktet er vist i Tabell 4

Tabell 4: innhold av mangan produsert i elektrolyse

MnE (kg)	1.216
C (%)	0,015
S (%)	0,050
P (%)	0,002
Ti (%)	0,001
Mg (%)	0,004
Fe (%)	0,006
K (%)	0,004
Si (%)	0,002
Ca (%)	0,003
Zn (%)	0,004
Cu (%)	0,001
Co (%)	0,002
Ni (%)	0,004
Mn (%)	99,9

Etter dette eksperimentet ble en prototype valoriseringsanlegg konstruert på en industriell skala. 1 tonn med mangan ble deretter produsert med lik komposisjon som i Tabell 4.

### 2.3.3 Valorisasjon av andre slam

#### 2.3.3.1 Rødt slam

150 millioner tonn med rødt slam fra aluminiumindustrien produseres per år [8]. Det er billigere å klassifisere dette slammet som avfall og fortsette å grave etter aluminiummineraler enn det er å gjenvinne slammet. Derfor blir store mengder rødt slam kastet hvert år til tross for at det allerede finnes mulige gjenvinningsprosesser. Rødt slam inneholder opptil 50 wt% jernoksider og mer enn 10 wt% andre verdifulle metaller som aluminiumoksider, silisiumoksid og titanoksid.



Figur 5: Rødt slam fra Ajka town i Ungarn [9]

Nesten alt aluminiumoksid som produseres i dag raffineres gjennom Bayer prosessen, som ble oppdaget i 1890. Her i Norge var det en annen prosess som var tatt i bruk for å produsere aluminiumoksid i løpet av 1929-1969. Denne prosessen var kalt Pedersen prosessen og produserte et grått slam isteden. Fargeendringen kommer av at jernet fjernes underveis i prosessen.

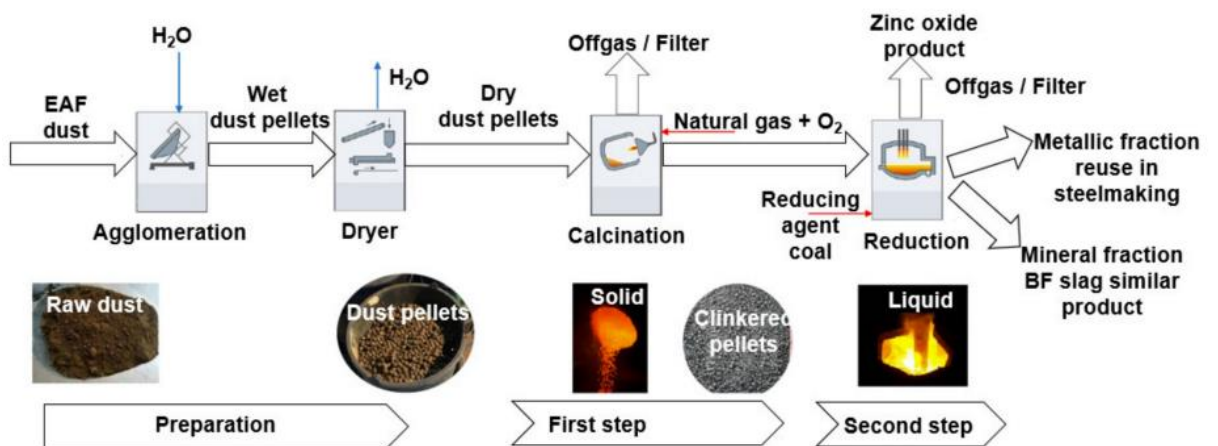


Figur 6: Grått slam produsert i ENSUREAL prosjekt [10].

Det gråe slammet er mer egnet i produksjon av sement og kunstgjødsel. På 1960 tallet ble Pedersen-prosessen utkonkurrert når bayerprosessen viste seg å være mer lønnsom. Pedersen-prosessen kan i dag bli tatt i bruk som et mer miljøvennlig alternativ.

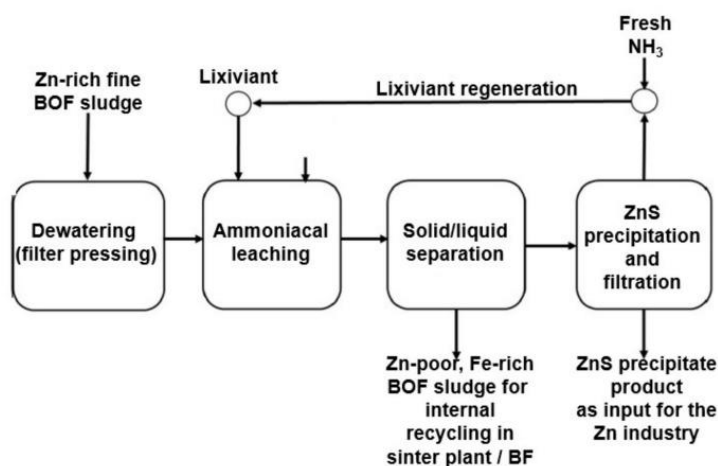
### 2.3.3.2 Stålslam

I 2019 ble det produsert 158,8 millioner tonn med råstål i Europa (EU28). I gjennomsnitt ble 426 kg med biprodukter produsert per tonn med stål. Biproduktene av stålproduksjonen er slam, slag og støvtape. Mengden som produseres varierer med ulike ovner brukt. De ulike typer ovnene brukt er BF (blast furnace)/BOF (basic oxygen furnace) og EAF (electric arc furnace). Slagget brukes i bygningsindustrien og til sement. Metallet i slagget kan også bli hentet ut gjennom våte og tørre granuleringsteknologier. Pyrometallurgiske prosesser brukes på støvtape.



Figur 7: valorisering av stålslam gjennom pyrometallurgisk prosess [11]

Støvet blir først samlet og agglomerert til våte støvpellets. Deretter blir de tørket og kalsinert. Det kalsinerte restmaterialet blir redusert i en EAF med kull som reduksjonselement. Produktet er sinkoksid med høy renhet som kan brukes direkte i industrien. Slammet kan behandles med hydrometallurgisk prosess.



Figur 8: Valorisering av stålslam gjennom hydrometallurgisk prosess fra figur 8 i [11]

Den hydrometallurgiske prosessen for valorisering av stålslam tar i bruk samme prinsipp som i dette prosjektet [11]. Leaching blir brukt til å skille sink fra jern i slammet. I stedet for svovelsyre brukes ammoniakk i leachingen. Sinkutbytte i prosessen var på 76% og jernrike restmaterialet kan brukes direkte i BOF. Prosessen er et miljøvennlig alternativ til de pyrometallurgiske prosessene og er relativt billig. Hydrometallurgisk prosess for valorisering av stål har ikke blitt testet i stor skala og videre arbeid er derfor nødvendig for å ta prosessen i bruk.

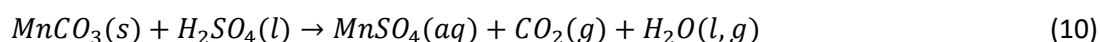
### 2.3.3.3 Keramiske slam

EU har en stor keramikk industri med over 338 000 jobber og en produksjonsverdi på ca. 28 milliarder euro [12]. Industrien har halvert sin energibruk i løpet av de siste 25 årene. Reduksjonen i energibruk kommer for det meste fra bytte av energikilde. Det er fremdeles mye utslipp knyttet til industrien. Utslippene skyldes støv og gassdannelse fra brenn, spraytørking av keramene. Innholdet i utslippene kan komme fra både råmaterialene i keramet og avgasser fra drivstoff brukt som energikilden. Tungmetaller i utslipp kan komme fra stoffer brukt i dekorasjon eller bruk av tungolje. Noe av avfallet blir gjenbrukt i veikonstruksjon resten blir deponert i søppelfyllinger.

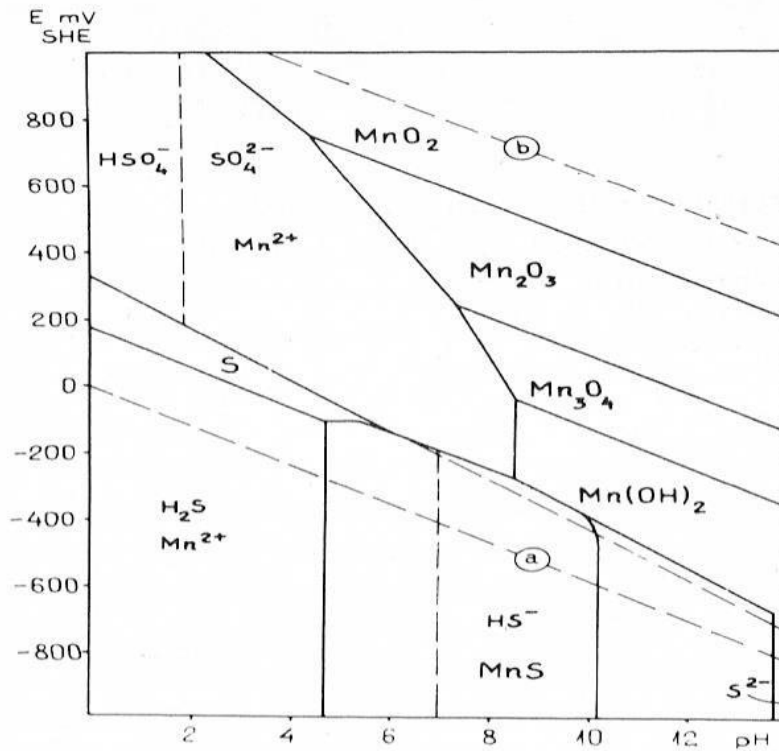
## 2.4 Syreleaching av Manganslam

Syreleaching er en prosess som bruker syrer til å konvertere metallelementer til løsbare salter. Verdifulle metaller blir løst opp av syren mens uløselige restmateriale blir igjen. Syreløsningen blir deretter skyldt ut. Innenfor utvinningsmetallurgi er syreleaching en utbredt teknikk for å utvinne verdifulle metaller fra naturlige mineralforekomster. Fordelen med leaching sammenlignet med andre metallurgiske utvinningsprosesser er at det er enkelt å utføre, mindre energikrevende og produserer ikke forurensende gasser. Ulempen med syreleaching er produksjonen av signifikante mengder avfallsstoff. Avfallet er ofte svært surt og kan være giftig avhengig av malminnhold.

Syreleachingen som diskuteres her er leaching av manganslammet produsert i ferromanganproduksjon. Til leaching av manganslam brukes svovelsyre ( $H_2SO_4$ ). Når syren reagerer med manganslammet løses manganet i syren, som beskrevet i likning (10) [13]

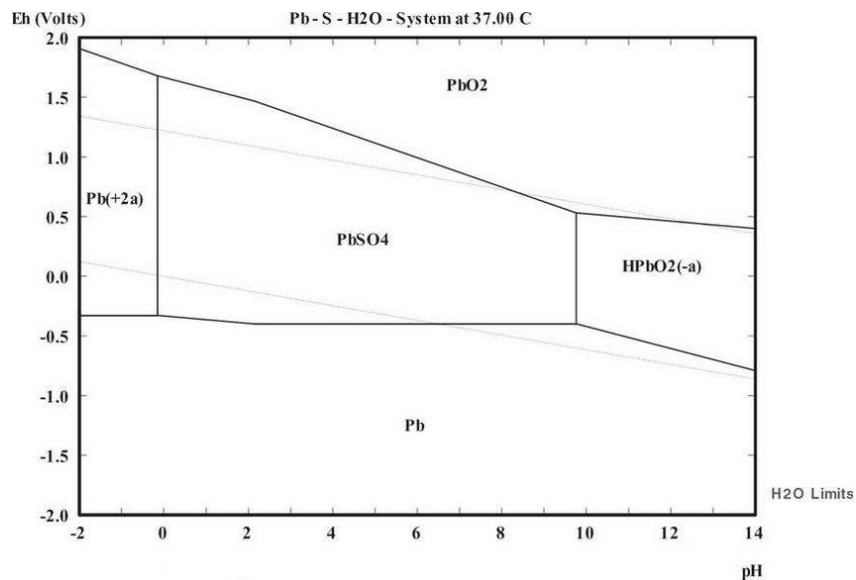


Som vist i Pourbaixdiagrammet i Figur 9 er mangan stabilt som oppløst ion ved lav pH.



Figur 9: Pourbaixdiagram for mangan. [14]

Som vist i Tabell 1 inneholder slammet noe bly, og det er ønskelig at blyet uteblir fra løsningen. Pourbaixdiagrammet for blyulfat vises i Figur 10.



Figur 10: Pourbaixdiagram for blyulfat [15]

Som vist er bly hovedsakelig stabilt som blyulfat ved lav pH, men denne forbindelsen blir ustabil ved negativ pH. Dermed er det et poeng i å forsikre at pH til syreløsningen etter utført leaching ikke er lavere enn rundt 0.

### 3. Eksperimentelt

#### 3.1 Materialer og prøvepreparering

Manganslammet ble levert av Eramet Norway AS. Svovelsyren ble framstilt fra konsentrert svovelsyre, tilgjengelig på generell kjemi laboratoriet på Kalvskinnet campus ved NTNU.

Slammet er i utgangspunktet vått. Slammet ble derfor tørket i ovn på 90 °C i 24 timer. Det tørre slammet ble deretter knust med meisel. 13 prøver på 10 g hver ble så preparert til forsøket med hjelp av en analytisk balansevekt.

#### 3.2 Syreleaching

##### 3.2.1 Parametere i leaching

Syreløsningene ble preparert til følgende parametere.

Tabell 5: Parametere for syreløsningene

Løsning	I	II	III
Konsentrasjon	1,7 M $H_2SO_4$	1,2 M $H_2SO_4$	0,7 M $H_2SO_4$
Målt pH	-0,45	-0,25	0,13
Teoretisk pH	-0,229	-0,079	0,156

Sprikene mellom teoretisk og målt pH i løsning I og II stammer fra at de fleste pH elektroder ikke kan målte negativ pH veldig nøyaktig [16].

Totalt 13 forsøk ble utført, som vist i tabellen under. De var planlagt slik at det var god oversikt over hvordan løsningenes kjemiske sammensetning, L/S forhold og tid påvirker utbyttet av mangan etter leaching.

Tabell 6: Forsøksparametere for prøvene

Forsøk nr.	Syreløsning	L/S-forhold (V/m)	Temp. (°C)	reaksjonstid (min)
1	I	1,25 (12,5 ml/10g)	50	120
2	I	2,5 (25 ml/10g)	50	120
3	I	5 (50 ml/10g)	50	120
4	II	1,25 (12,5 ml/10g)	50	120
5	II	2,5 (25 ml/10g)	50	120
6	II	5 (50 ml/10g)	50	120
7	III	1,25 (12,5 ml/10g)	50	120
8	III	2,5 (25 ml/10g)	50	120
9	III	5 (50 ml/10g)	50	120
10	II	10 (100 ml/10g)	50	10
11	II	10 (100 ml/10g)	50	30
12	II	10 (100 ml/10g)	50	60
13	II	10 (100 ml/10g)	50	90



### 3.2.2 Preparering av svovelsyreløsning

Tre svovelsyreløsninger ble preparert til forsøket. Disse hadde konsentrasjonene vist i Tabell 5. Løsningene ble framstilt fra konsentrert 95 wt% svovelsyre. Under vises utregningen av konsentrasjonen til den konsentrerte svovelsyren:

$$\begin{aligned}\rho_{H_2SO_4} &= 1,83 \frac{g}{cm^3}, M_{m,H_2SO_4} = 98,1 \frac{g}{mol} \\ \text{Regner med 1 kg konsentrert syre} \\ \rightarrow m_{H_2SO_4} &= 950 \text{ g}, m_{H_2O} = 50 \text{ g} \leftrightarrow V_{H_2O} = 50 \text{ mL}, V_{H_2SO_4} = \frac{950 \text{ g}}{1,83 \frac{g}{cm^3}} = 520 \text{ mL} \\ V_{total} &= 570 \text{ mL}, n_{H_2SO_4} = \frac{950 \text{ g}}{98,1 \frac{g}{mol}} = 9,68 \text{ mol} \\ C_{H_2SO_4} &= \frac{9,68 \text{ mol}}{0,57 \text{ L}} = 17 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\end{aligned}$$

For å tillate noe rom for feilmargin ble mer syre enn strengt talt krevdes framstilt. Løsning I og III ble det laget 150 ml av, mens løsning II ble det laget 650 ml av. Utregning av mengde konsentrert syre som krevdes for hver av løsningene vises under:

Løsning I

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \rightarrow V_1 = \frac{C_2 * V_2}{C_1} = \frac{1,7 \text{ M} * 150 \text{ ml}}{17 \text{ M}} = 14,98 \text{ ml} \quad (11)$$

Løsning II

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \rightarrow V_1 = \frac{C_2 * V_2}{C_1} = \frac{1,2 \text{ M} * 650 \text{ ml}}{17 \text{ M}} = 45,83 \text{ ml} \quad (12)$$

Løsning III

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \rightarrow V_1 = \frac{C_2 * V_2}{C_1} = \frac{0,7 \text{ M} * 150 \text{ ml}}{17 \text{ M}} = 6,17 \text{ ml} \quad (13)$$

Når volumet som krevdes var utregnet ble syrefortynningen startet. Fortynningen ble gjort i et avtrekkskap med syreressistente hansker. En mengde konsentrert svovelsyre ble helt over i et begerglass. Noe av dette ble så helt over i en målesylinder for å få det ønskede volumet. En kolbe med det ønskede sluttvolumet ble så halvfylt med destillert vann, og så tilsatt syren. Deretter ble kolben fylt opp med destillert vann helt til volumet ble nådd. Kolben ble så ristet på for å forsikre fullstendig utblanding og ble så satt i et bad med kaldt vann. Dette ble gjort fordi oppløsningen av syren i vannet skapte varme, noe som fikk hele løsningen til å utvide seg. Når løsningen var nedkjølt, ble den etterfylt med destillert vann for å kompensere for det tapte volumet.

### 3.2.3 Leachingoppsett

I prepareringen av syreleachingen ble et ønsket volum av den ønskede syreløsningen helt over i et begerglass. Begerglasset ble så satt i en glasskål fylt med vann; dette for å kunne måle temperaturen til løsningen. Glasskålen ble så satt på magnetmikseren, som ble innstilt på 50 °C. Når løsningen nådde 50 °C, ble 10 g pulver tilsatt. På grunn av kraftig gassdannelse måtte pulver tilsettes i små mengder av gangen. For å hindre at løsningen boblet over begerglasset ble en glasspinne brukt til å ødelegge boblene. Magnetmikseren ble satt på 350 RPM. Etter at alt pulveret ble tilsatt løsningen ble plastfolie plassert over begerglasset og festet med teip. Plastfolien hindret tap av vann til

fordamping. Et hull i folien ble lagt til for å slippe ut gassen produsert av løsningen. Hele apparaturen ble så stående i den spesifiserte tiden.



Figur 11: Leaching oppsettet på laboratoriet

### 3.3 Filtrering

Etter at syreleachingen var ferdig ble løsningen filtrert med Bünchertrakt. For å danne vakuum i Büncherkolben ble en slange festet til kolben og til et rør med rennende vann. Filtrerpapiret ble lagt i trakten og ble fuktet med destillert vann for å forsikre helhetlig kontakt. Det kunne høres på vannstrømningen i røret når filtrerpapiret var helt tett med trakten. Deretter ble innholdet i begrene fra syreleachingen helt oppi trakten. En spatel ble brukt til å skrape ut masse som hadde satt seg fast til sidene i begrene. De filtrerte løsningene ble så helt over i plastflasker, mens den ureagerte restmassen ble lagt i keramiskåler, som videre ble satt til tørk i ovn. Det ble målt både volum og pH av de filtrerte løsningene. Prøve 1-9, unntatt prøve 4, ble målt med pH-striper, mens 10-13 ble målt med pH elektrode. Dette fordi det i de andre tilfellene ikke var nok volum til å neddykke elektroden helt. Prøve 4 hadde heller ikke nok volum til å teste med pH stripe.



Figur 12: Filtrering av syreløsningene med büncher filter, og en filtrert løsning.

### 3.4 Prøvepreparering til analyse

#### 3.4.1 Kjemisk analyse med ICP-MS

Analyse med ICP-MS krever meget fortynnede løsninger. Oppgitte konsentrasjonsgrenser for oppløst mangan var 2 – 1000  $\mu\text{g/L}$ . To serier med fortynninger ble utført; én med antatt 80% oppløsning av mangan (serie 1), og én med 50% (serie 2). Med utstyret som var tilgjengelig på laboratoriet var det minste volumet som kunne utmåles med akseptabel nøyaktighet 1 ml. Av denne grunn måtte fortynningen gjøres minst 2 ganger på alle prøvene, mens noen måtte fortynnes tre ganger. I alle tilfeller ble 1 ml fortynnet til 500 ml, med unntak av de treganger-fortynnede, der det siste steget var 10 ml i stedet for 1ml.

Fortynningen ble regnet ut som vist under:

$$V_1 * C_1 = V_2 * C_2 \rightarrow C_2 = \frac{V_1 * C_1}{V_2} \quad (17)$$

Der  $V_1 = 1 \text{ ml}$ ,  $V_2 = 0,5 \text{ L}$  og  $C_1$  finnes utifra volumet til den filtrerte løsningen samt den antatte mengden oppløst mangan. Utregningen ble så gjentatt helt til konsentrasjonen var innenfor konsentrasjonsgrensene. Utregningen kan finnes i vedlegg 2: «Utregning av fortynning av løsningene for analyse med ICP-MS»

Tabell 7 viser mengde fortynning til hver av prøvene.

Tabell 7: Oversikt over fortynning av løsningene

Løsning (serie 1)	Fortynningsfaktor (serie 1)	Fortynningsfaktor (serie 2)
1	2 000 000	40 000
2	250 000	250 000
3	250 000	250 000
4	-	250 000
5	250 000	250 000
6	250 000	250 000
7	12 500 000	250 000
8	250 000	250 000
9	250 000	250 000
10	250 000	250 000
11	250 000	250 000
12	250 000	250 000
13	250 000	100 000

Merk at prøve 1 og prøve 4 i serie 2 skulle opprinnelig fortynnes tre ganger, men ble bare fortynnet to ganger. Det var ikke nok volum igjen av prøve 4 til å fortynne i begge seriene, og ble dermed bare fortynnet i serie 2.

De fortynnede løsningene ble sendt til institutt for kjemi ved NTNU for ICP-MS analyse. ICP-MS står for «inductively coupled plasma mass spectrometry», og er en av en rekke testmetoder innenfor massespektrometri. Metoden skiller seg fra andre slike metoder ved at analyttene blir ionisert av induksjonsvarmet plasma, vanligvis av argon. Ionene blir ledet inn i et separasjonskammer, der uønskede atomer fra for eksempel løsningsmediumet fjernes. Ionene sendes så gjennom et sterkt magnetfelt, som avbøyer banen til ionene. Grad av avbøying bestemmes av forholdet mellom

atommassen, og ladningen. Ionene treffer så massespektrometeret, som kan avgjøre hva dette forholdet er basert på hvor ionet traff.

ICP-MS har den fordel at den kan brukes på løsninger med meget lave konsentrasjoner av analyttene; vesentlig lavere enn andre metoder. Metoden er også kontinuerlig, i motsetning til for eksempel termisk ionisering-massespektrometri.

En ulempe med metoden, som ellers gjelder for alle massespektrometri metoder, er at flere ioner kan ha samme forhold mellom atommasse og ladning. For eksempel vill et svovelion med én ladning være vanskelig å skille fra et sinkion med to ladninger, siden sink har mer eller mindre dobbelt atommasse i forhold til svovel. Hvor vidt dette blir et problem avhenger av oppløsningen til massespektrometeret.

#### 3.4.2 Kjemisk analyse med SEM-EDS og XRF

Testen ble utført på de ureagerte restmassene. Kun SEM-EDS ble utført på de kalsinerte prøvene. Prøvene ble først knust med meisel til et meget fint pulver. Dette er ikke strengt talt nødvendig for disse karakteriseringsmetodene, men det kreves for XRD testing, som skulle utføres på de samme prøvene.

XRF-analyse ble utført av D-Labs i Sverige. Totalt 12 prøver ble veid ut og sendt. Prøven som ikke ble sendt er prøve 3, som det var for lite igjen av til å både kalsineres og analyseres ved XRF. Det ble bestemt at kalsinering var mest ønskelig.

Til SEM-EDS-analyse ble en rekke prøveholdere av aluminium lagd. En liten mengde pulver ble festet med dobbeltsidig karbonteip til disse, og litt pulver ble festet til karbonteipen. Analysen ble utført i et JOEL-elektronmikroskop, som for øvrig også ble brukt til å avbilde pulveret.

Både XRF og EDS detekterer det samme: karakteristisk røntgenstråling. De er imidlertid forskjellige i hvordan de skaper strålingen. EDS er en installasjon i et elektronmikroskop (SEM). I en SEM vil innkommende primærelektroner slå løs elektroner fra indre elektronskall i atomer. Elektroner i skall lenger ut i atomet vil da falle inn i den ledige posisjonen. Dette innebærer et energifall i elektronet, som blir sluppet ut som en røntgenstråle. Siden «avstanden» mellom energinivåer i forskjellige skall er praktisk talt unike for hvert grunnstoff, kan man identifisere materialet ved å finne energien til den utgående røntgenstrålen. XRF virker i all hovedsak på samme måte, men bruker energetiske røntgenstråler i stedet for elektroner til å slå ut elektroner fra indre skall.

Grunnstoffer med atomnummer mindre enn 20 vil gi unøyaktige resultater med disse testmetodene, ettersom elektronene som eksiteres ofte er valenselektroner, som er involvert i kjemiske forbindelser. Dette påvirker «energiavstanden» og dermed energien på det utstrålte røntgenfotonet. Grunnstoffer med flere skall har flere mulige eksitasjoner, som har hver sine karakteristisk røntgenstråling. I kompliserte prøver kan dette skape problemer, ettersom det kan bli vesentlig overlapp mellom karakteristisk stråling fra forskjellige grunnstoffer. Typisk oppløsning i EDS analyse er på rundt 150 KeV, som betyr at om to forskjellige strålinger er nærmere hverandre i energi enn dette, så vill de ikke kunne skilles fra hverandre i EDS analyse.

#### 3.4.3 Faseanalyse med XRD

Til XRD ble prøvene knust med meisel. Siden det var såpass lite av prøvene igjen i mange tilfeller ble spesielle prøveholdere med glassplater benyttet. Dette gjorde at mye mindre pulver trengtes for å få et pålitelig resultat. En spatel bruktes for å legge litt pulver på glassplaten. Etanol ble så tilsatt, og prøveholderen ble ristet slik at etanolen spredde pulveret over hele overflaten til platen.

Prøveholderne ble så satt inn i diffraktometeret, forsøksparameterne ble satt til 1 vinkelgradendring i minuttet og temperaturen ble satt totalt 120 °C analyseområde. Dette resulterte i rundt 2 timers prøvetid per prøve. Prøvene ble så analysert med databasene EVA og PDXL.

XRD utnytter diffraksjon av røntgenstråler, samt elastisk spredning av røntgenstråler fra atomer. Et diffraktometer utnytter disse to konseptene til å avgjøre avstanden mellom krystallplan i en prøve. Denne avstanden kan relateres direkte til gitterparametere, og siden disse i praksis er unike for hver kjemisk forbindelse kan man bruke data fra et diffraktometer til kvalitativ analyse av fasesammensetning.

Metoden kan bare benyttes på krystallinske materialer, og kan kun brukes til kjemisk analyse dersom det allerede finnes data i en database for materialet man tester. Derfor må man i prinsippet ha en del forkunnskaper om materialet man tester for å få gode resultater med XRD.

#### 3.4.4 Kalsinering

Til kalsinering ble det brukt en «horizontal tube furnace» av typen «Nabertherm - RHTH 120-300». Prøvene ble lagt i skåler av alumina som igjen stod i en «båt» av alumina. Før oppvarming ble atmosfæren inne i ovnen byttet ut med inert argongass. Ovnens varmes opp til 1050 °C og holdes ved denne temperaturen i 2 timer. Selve oppvarmingen og nedkjølingen tok 3,5 timer hver. Etter fullført kalsinering ble prøvene analysert med EDS og XRD.

En femte prøve ble kalsinert senere på lavere temperatur i en muffelovn med avtrekk. Temperaturen her var 500 °C.

## 4. Resultater

Etter leaching ble pH og volum av løsningene målt. Disse kan sees i Tabell 8.

Tabell 8: Målt pH og volum i de filtrerte løsningene

Prøvenr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Volum [ml]	3	14,5	55,5	1	11	34	6	14	48	96,5	86	88	88
pH	≈ 5	≈ 5	≈ 1	-	≈ 5	≈ 5	≈ 5	≈ 5	≈ 5	0.44	0.34	0.16	0,32

I alle prøvene som ble testet med pH striper ble pH avlest til å være rundt 5, med unntak av prøve 3. Prøve 10-13 ble testet med pH elektrode, og har dermed mye mer nøyaktig resultat.

### 4.1 Karakterisering

#### 4.1.1 XRF-analyse av restmaterialet

Tabell 9 viser innhold detektert med XRF analyse. Merk at totalen ikke er 100%, fordi tabellen ikke inkluderer uviktige sporstoffer. Prøve 3 ble ikke sent til analyse, grunnet lite stoffmengde.

Tabell 9: Resultater fra XRF analyse av restmassene

Grunnstoff/ prøve	SO <sub>3</sub> (wt%)	MgO (wt%)	SiO <sub>2</sub> (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	MnO (wt%)	ZnO (wt%)	PbO (wt%)	Na <sub>2</sub> O (wt%)	K <sub>2</sub> O (wt%)
0	0,21	1,03	2,65	1,7	2,4	45,6	23,2	1,57	2,93	6,88
1	11,3	1,24	3,29	2,41	2,11	46,3	23,8	1,6	2,93	3,39
2	21,2	0,93	4,56	3,3	2,57	38,3	21,2	1,93	2,1	3,15
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	8,34	1,2	3,33	2,33	2,06	47,6	24,7	1,56	3,33	3,64
5	9,1	1,08	4,06	2,37	2,59	47,8	24,4	1,97	2,32	2,65
6	16,7	0,86	5,72	4,02	4,15	38,2	20,8	3,14	1,95	2,53
7	5,39	1,35	3,18	1,86	2,12	50,3	26	1,61	2,97	3,55
8	6,62	1,2	3,72	2,24	2,45	49	25,6	1,94	2,71	2,92
9	10,1	0,96	5,01	4,05	3,42	44,8	23,1	2,71	2,18	2,26
10	21,2	0	3,66	2,73	8,76	31,9	17,9	9,33	0	2,52
11	24,8	0	3,34	3,1	9	27,8	16,3	9,44	1,71	2,5
12	0,73	0	3,18	2,99	8,78	27,9	17,8	10,8	0	2,38
13	0,58	0,25	3,8	3,05	11,4	17,7	14,1	13,5	0,9	2,03

Manganmengden i prøvene minker ved økning av alle forsøksparameterene. Manganinnholdet i restmaterialet er høyere enn mengden sink. Prøven med den laveste mangan og sinkmengden oppnådd i forsøket er prøve 13. Prøve 10 hadde også lavere mangan- og sinknivå enn noen av de andre prøvene med lavere syrevolum til tross for at reaksjonstiden i prøve 10 bare var 10 minutter.

For blyinnholdet i prøvene viser XRF at reaksjonstidsforskjellen mellom prøve 10 og 13 skaper en økning i blyinnhold på 4 vektprosent. Liten endring fra prøve 10 til 11, litt større økning fra 11 til 12 og størst endring fra 12 til 13. Syrekonsentrasjon gir lite utsalg på blyinnholdet i prøvene med unntak av prøve 6 og 9 har alle prøvene med like syrevolum og reaksjonstider ca. samme blyinnhold. Økning av blyinnhold som følge av økning i volum kan observeres i forskjell fra 1 til 2, 4 til 6, 7 til 9 samt det store hoppet i mengde bly fra de 9 første prøvene til de 4 siste. Ved hver endring av syrevolum øker

blyinnholdet. Tabell 9 viser også en høyere økning ved doblingen av syrevolum ved høyere volum. Så endringen fra 12,5ml/10g til 25ml/10g gir mindre utslag på blyinnholdet enn samme prosentvis økning av volum ved den høyere volummengden 50ml/10g til 100ml/10g.

XRF resultatene for sink viser motsatt reaksjon på økning av syrevolum som bly. Sinkmengden i restmateriale synker med hver økning av syrevolum med en økende effekt ved økende mengder. Endringen av sinkmengde fra prøve 10 til 11 er en nedgang på litt over 1,5%. Mengden går deretter opp igjen til 17,8 for prøve 12. Sterkere syrekonsentrasjon gir lavere mengde sink i prøvene. Mengdeforskjell er større mellom prøvene som hadde ulike syrekonsentrasjonene ved høyere syrevolum.

#### 4.1.2 SEM-EDS analyse av restmaterialelet

EDS analyse viser mye av det samme som kom frem i XRF-resultatet i tabell 9. Mengden mangan synker med økende syrevolum, konsentrasjon og reaksjonstid. For prøve 3 er manganinnholdet det nest laveste av alle prøvene, bare overgått av prøve 13. Zinkmengde går opp fra 11 til 13, 4 til 5 og har et stort avvik for prøve 8. Blymengden øker med reaksjonstiden. Først en 2,3 wt% økning fra prøve 10 til 11, deretter en mindre økning på 0,8 wt% fra prøve 11 til 12 og til slutt et stort hopp på 12,1 wt% fra prøve 12 til 13. Blymengden øker med økende syrevolum. Dette vises av både overgangene fra tabellverdiene i 1-3,4-6 og 7-9, samt i forskjellen mellom verdiene for prøve 1-9 og prøve 10 til 13. To unntak til denne økningen kan sees i overgangen fra 4 til 5 og 7 til 8. I begge tilfeller minker observert bly mengde. I neste dobling av volum, prøve 6 og 9, går blynivået opp til høyeste nivå for den konsentrasjonen. Syrekonsentrasjon har tydeligst effekt ved høyest volum. Blyinnholdet for prøve 10-13 er høyere enn for alle de andre prøvene.

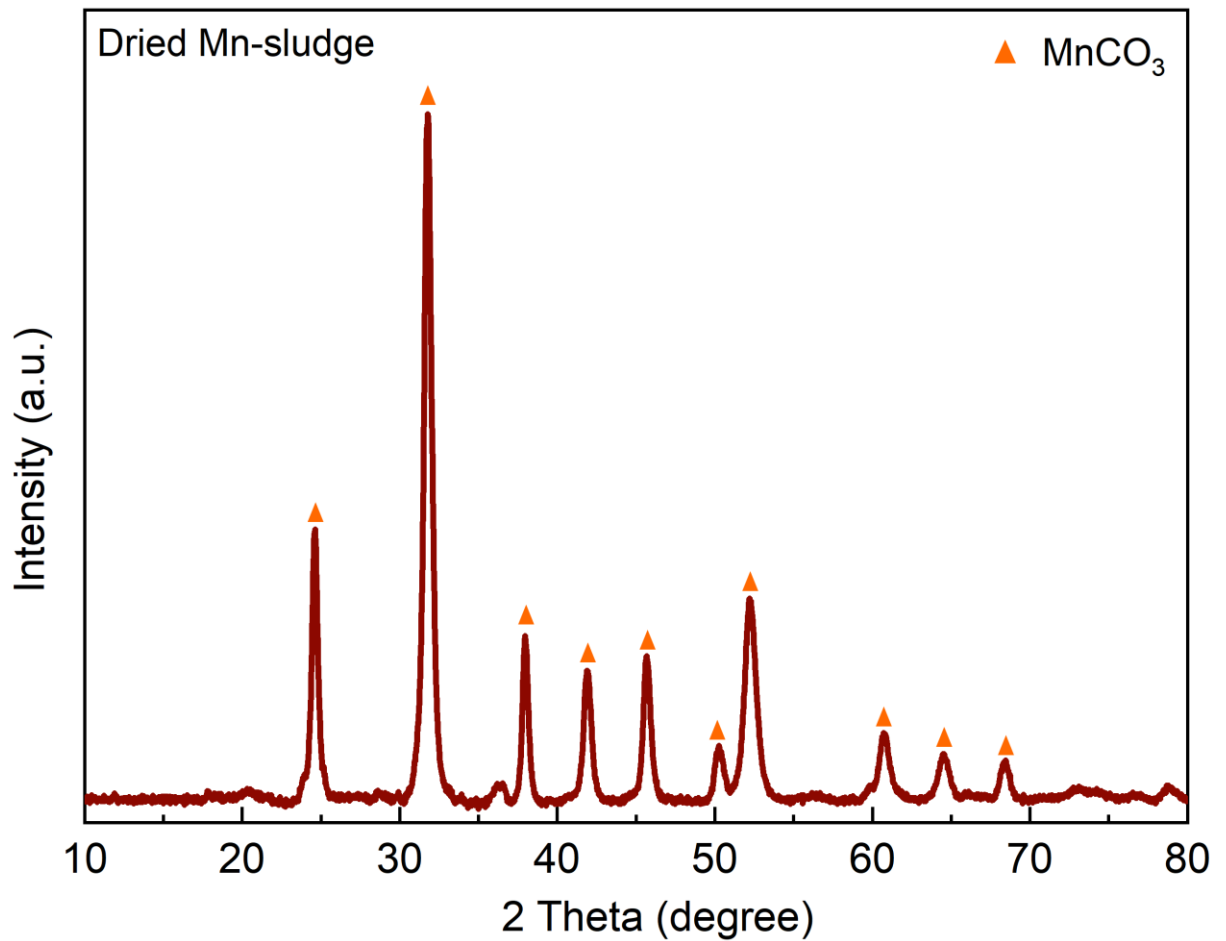
Tabell 10: SEM-EDS-analyse av restmassene

Grunnstoff/ Prøve	Mn (wt%)	Zn (wt%)	S (wt%)	K (wt%)	Ca (wt%)	Si (wt%)	Pb (wt%)	Fe (wt%)
0	44,9	27	0,9	14,8	0,1	1,8	4,3	2,5
1	52,7	28,1	6,2	2,3	1,2	2,5	1	4,1
2	43,6	26,8	10,6	4,2	0,9	4,3	1,9	5,4
3	26	14,4	30,8	3	7,3	4	10,4	
4	55,7	31,1	2,3	1,6	0,8	1,7	1,1	3,3
5	55,6	32,5	7	3,2	1,1	-	0,6	
6	44	29,4	14,1	3	1,6	4,6	3,3	
7	54,9	32,3	2,5	2,9	1	2,1	2,1	
8	55	8,6	3,4	2,8	1,4	3	0,9	
9	50,3	28	6,8	2,3	1,1	3,9	4	
10	34,5	22,4	22,5	4	0,8	3,2	10,6	
11	26,5	19,4	31,5	3,7	0,1	3,8	12,9	
12	30,3	26,4	18,8	3	1	3,2	13,7	
13	15,9	29,8	22,3	1,9	0,5	2,4	25,8	

#### 4.1.3 XRD analyse av restmaterialelet

XRD analyse ble utført på den ureagerte restmassen fra syreleachingen. Prøve 1-9 varierte på syrekonsentrasjon, og forhold mellom syrevolumet og masse til slammet. Til sammenlikning ble XRD

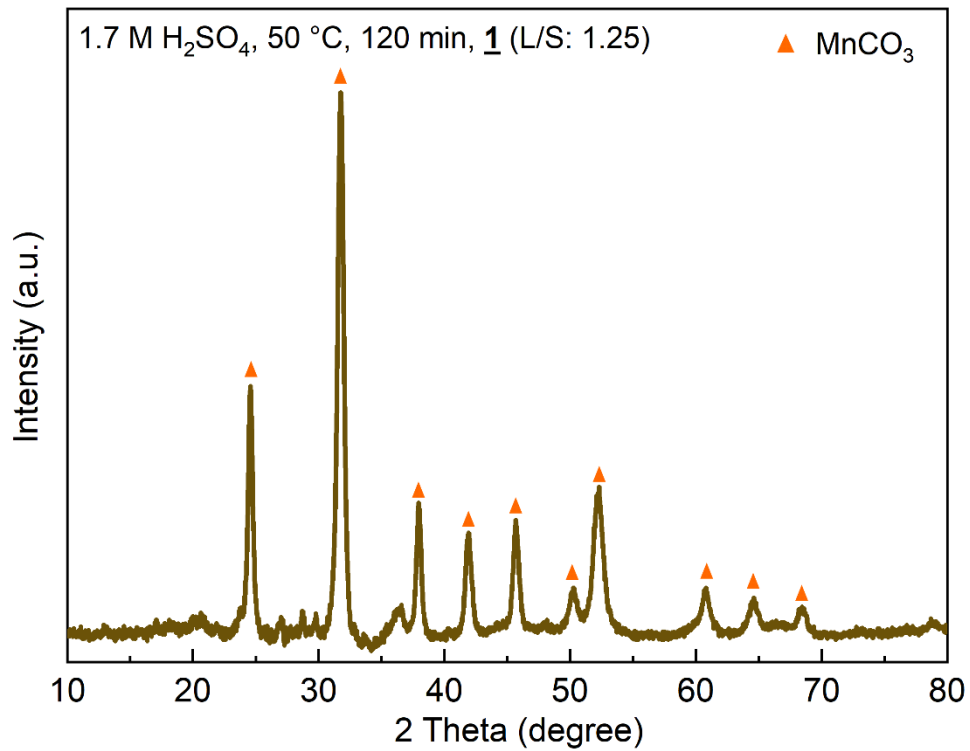
analyse utført på det tørkede slammet i tillegg. Diffraksjonsmønstrene ble analysert med databasene PDXL2 og EVA. XRD resultatene presenteres via diagrammer laget med programmet «Origin», for å gjøre resultatene lettere å tyde. Rådataene kan finnes i vedlegg 1: «Rådata fra XRD»



Figur 13: Diffraksjonsmønster til slammet før leaching (prøve 0)

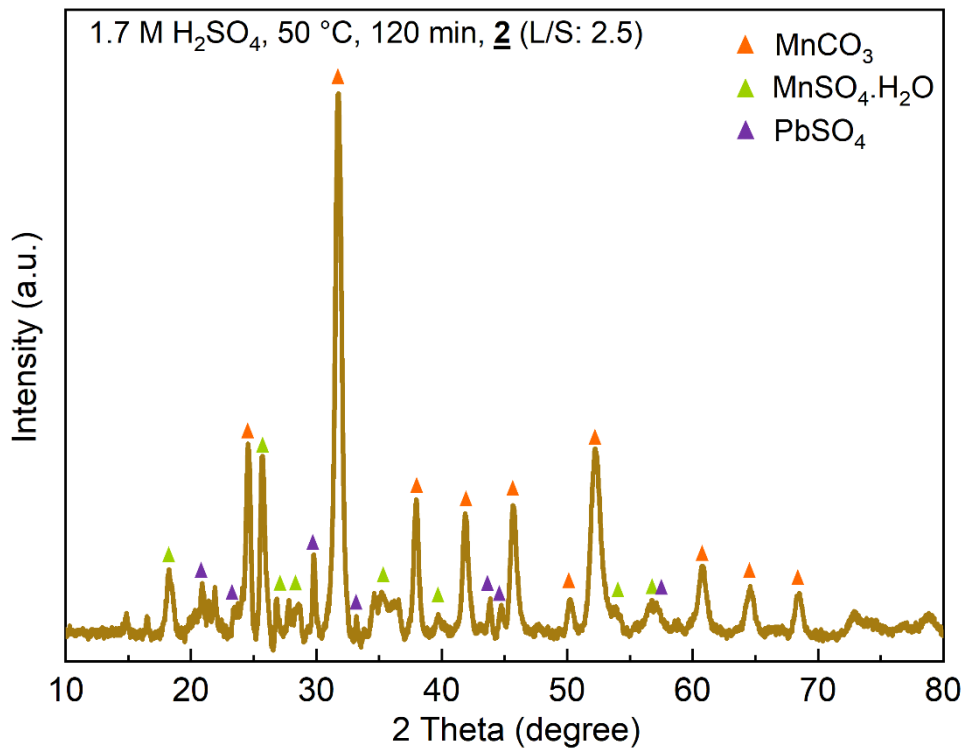
Som vist i Figur 13 ble kun mangankarbonat identifisert i det tørkede slammet før leaching (prøve 0). Det er en vesentlig topp som ikke kunne identifiseres ved  $2\theta = 36$





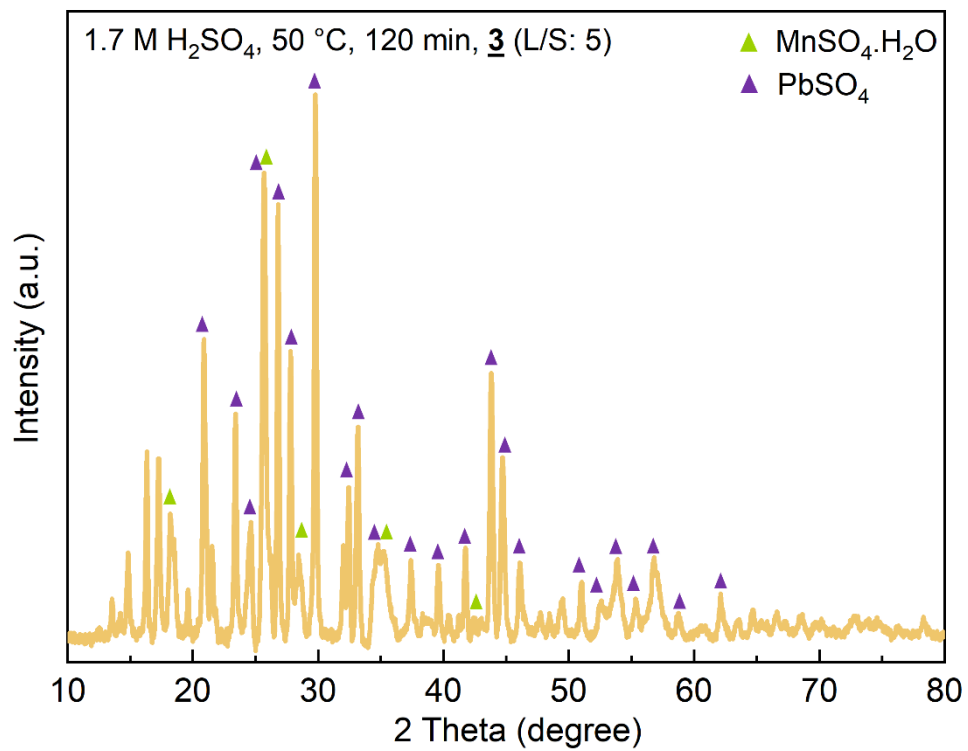
Figur 14: Diffraksjonsmønster, samt identifiserte faser i prøve 1.

Figur 14 Viser diffraksjonsmønsteret til restmassen i forsøk 1. I likhet med prøve 0 ble kun mangankarbonat identifisert, men det er tegn til dannelse av andre faser i prøven; dette kan ses i det «hakkete» mønsteret fra rundt  $2\theta = 25$  til 40.



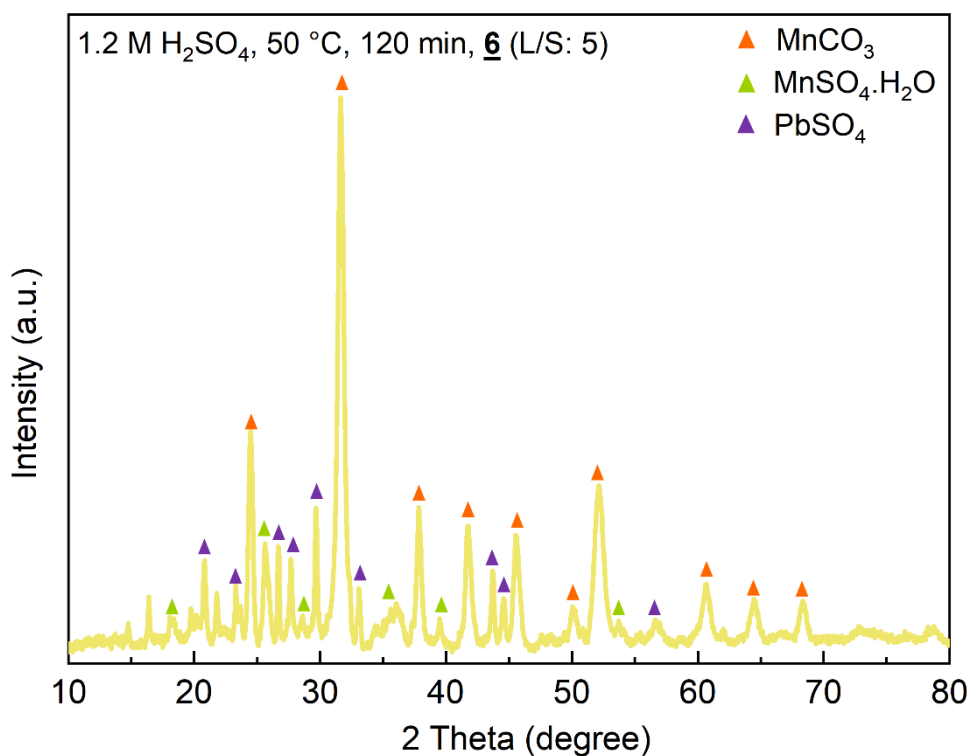
Figur 15: Diffraksjonsmønster, samt identifiserte faser i prøve 2

Figur 15 viser diffraksjonsmønsteret til restmassen til forsøk 2. Her ble litt Mangansulfat og blyulfat identifisert i tillegg.



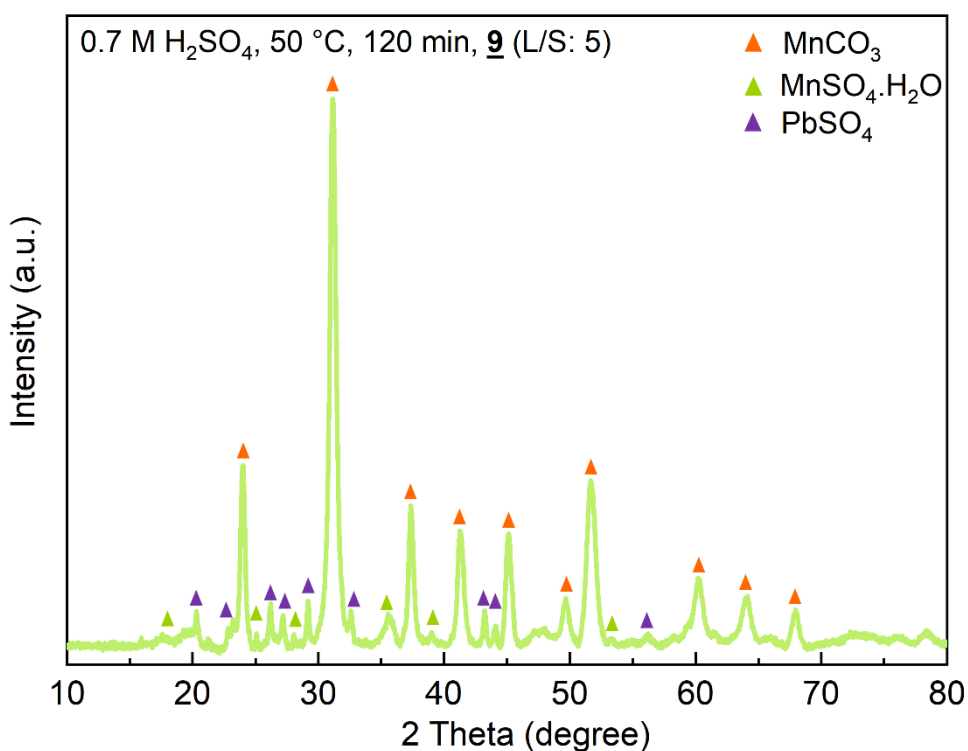
Figur 16: Diffraksjonsmønster, samt identifiserte faser i prøve 3

Figur 16 viser diffraksjonsmønsteret til restmassen fra forsøk 3. Her ble kun blyulfat identifisert, men mangansulfat ble lagt til manuelt etter sammenlikning med mønsteret i prøve 2. Tilsvarende ble gjort for prøve 6, 9 og 10-13.



Figur 17: Diffraksjonsmønster, samt identifiserte faser i prøve 6

Figur 17 viser diffraksjonsmønsteret til prøve 6. I likhet med prøve 3 ble blyulfat identifisert i prøve 6, men i motsetning ble mangankarbonat også oppdaget.



Figur 18: Diffraksjonsmønster, samt identifiserte faser i prøve 9

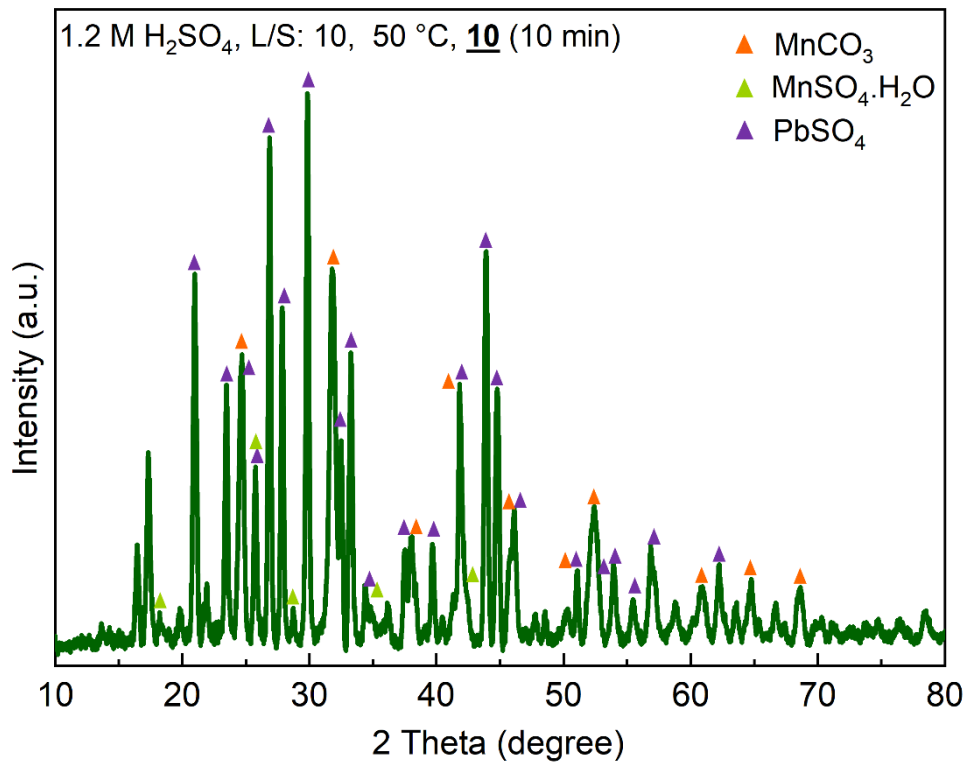
I prøve 9 ble mangankarbonat dominerende fase og mangansulfat og blyulfat identifisert med mindre mengde. Dette sees i Figur 18.

Prøve 4, 5, 7 og 8 hadde ingen vesentlige forskjeller i sine diffraksjonsmønstre i forhold til slammet før leaching. Diffraksjonsmønstrene til disse prøvene kan finnes i vedlegg 1: «Rådata fra XRD»

Prøve 10-13 hadde lik syrekonsentrasjon og L/S-forhold, men varierte reaksjonstid.

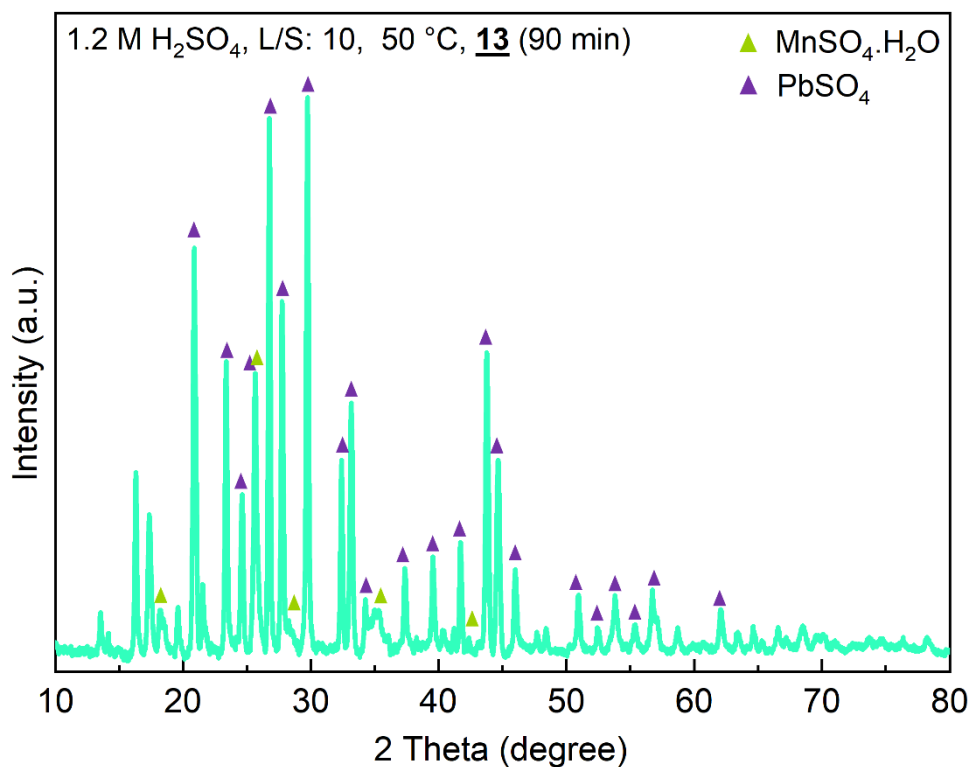
Diffraksjonsmønstrene til prøve 10-12 var i all hovedsak like; derfor vises bare mønsteret til prøve 10.

Resten kan finnes i vedlegg 1: «Rådata fra XRD»



Figur 19: Diffraksjonsmønster, samt identifiserte faser i prøve 10

I Prøve 10, 11 og 12 identifiseres blyulfat, mangankarbonat og mangansulfat.



Figur 20: Diffraksjonsmønster, samt identifiserte faser i prøve 13

I motsetning til prøve 10-12 ble ikke mangankarbonat identifisert i prøve 13.

I alle tilfeller var det ikke mulig å identifisere toppene ved  $2\theta = 16$  og  $18$ . Prøve 3, og prøve 10-13 hadde ellers en rekke mindre topper som heller ikke kunne identifiseres.

#### 4.1.4 ICP-MS analyse av løsning

Resultatet fra ICPMS ble oppgitt som konsentrasjonene til grunnstoffene i de fortynnede løsningene. Utvalgte verdier kan finnes i tabellene under.

Tabell 11: Konsentrasjon av utvalgte analytter i de fortynnede løsningene i serie 1 ( $\mu\text{g/L}$ )

Grunnstoff/ Løsning	Na $\mu\text{g/L}$	Mg $\mu\text{g/L}$	Al $\mu\text{g/L}$	Si $\mu\text{g/L}$	K $\mu\text{g/L}$	Ca $\mu\text{g/L}$	Mn $\mu\text{g/L}$	Zn $\mu\text{g/L}$	Pb $\mu\text{g/L}$
1	619,98	36,72	1,44	78,12	140,98	843,89	7,50	417,11	6,62
2	587,93	37,53	1,49	61,82	101,36	856,05	83,56	449,93	7,16
3	695,89	47,55	3,10	61,76	157,88	1108,72	184,55	613,79	11,01
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	635,47	41,52	1,86	60,59	144,32	956,58	163,61	534,38	9,38
6	622,61	39,71	1,62	57,57	133,65	927,81	226,07	457,59	7,34
7	641,79	38,67	1,59	55,42	99,86	931,24	9,81	374,43	8,31
8	584,97	35,10	1,53	55,53	130,67	812,78	104,88	373,41	7,30
9	559,55	33,82	1,33	54,41	97,41	752,18	68,65	335,02	6,29
10	597,15	35,33	1,73	57,52	101,41	784,50	93,37	366,40	7,34
11	559,39	33,66	2,24	55,90	115,24	729,89	195,63	380,91	6,22
12	601,15	36,24	1,99	53,47	109,93	800,16	157,77	383,27	7,90
13	539,85	30,81	1,70	54,99	85,68	675,22	87,06	312,83	5,56

Tabellen over viser konsentrasjonene av utvalgte analytter fra fortynningsserie 1. Enheten er  $\mu\text{g/L}$ .

Tabell 12: Konsentrasjon av utvalgte analytter i de fortynnede løsningene i serie 1 (µg/L)

Grunnstoff/ Løsning	Na µg/L	Mg µg/L	Al µg/L	Si µg/L	K µg/L	Ca µg/L	Mn µg/L	Zn µg/L	Pb µg/L
1	676,09	48,18	1,58	64,95	261,12	919,73	376,68	602,15	8,21
2	535,16	32,31	1,27	53,00	103,57	681,44	170,25	342,79	6,43
3	545,25	31,35	2,40	53,57	90,82	693,74	109,02	323,29	5,66
4	570,50	31,88	1,52	52,97	102,42	704,95	28,82	293,11	6,09
5	567,86	33,80	1,13	54,92	118,59	718,77	165,02	363,92	6,13
6	585,84	36,58	1,33	59,22	105,12	780,89	164,31	415,62	8,62
7	585,26	33,54	1,21	59,40	904,14	775,58	13,09	330,13	7,66
8	609,56	46,65	1,42	60,56	115,77	813,66	80,16	381,36	7,51
9	608,93	37,75	1,39	61,94	95,10	859,56	80,01	406,80	7,71
10	656,93	41,18	2,41	64,38	108,13	929,18	75,85	485,88	9,41
11	713,22	46,61	2,73	67,09	113,43	1158,61	93,03	595,22	13,59
12	5959,92	41,30	1,91	66,81	179,02	910,94	73,31	444,21	1,44
13	906,60	59,25	10,24	135,75	374,60	1350,04	596,90	788,02	8,88

Disse konsentrasjonene ble så ganget med fortynningsfaktorene, som vises i Tabell 7. Dette ble så ganget med volumet av de filtrerte løsningene, vist i Tabell 13: Utrechnet masse av utvalgte grunnstoffer i hver av de filtrerte løsningene, fra serie 1 (g) som da gir masse av stoffene i løsningene. Dette presenteres i tabellen under, men rådata og utregninger kan sees i vedlegg 3: «Utrekning av masse i løsningene basert på resultater fra ICP-MS»

Tabell 13: Utrechnet masse av utvalgte grunnstoffer i hver av de filtrerte løsningene, fra serie 1 (g)

Grunnstoff/ Løsning	Na (g)	Mg (g)	Al (g)	Si (g)	K (g)	Ca (g)	Mn (g)	Zn (g)	Pb (g)
1	3,720	0,220	0,009	0,469	0,846	5,063	0,045	2,503	0,040
2	2,131	0,136	0,005	0,224	0,367	3,103	0,303	1,631	0,026
3	9,656	0,660	0,043	0,857	2,191	15,383	2,561	8,516	0,153
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	1,748	0,114	0,005	0,167	0,397	2,631	0,450	1,470	0,026
6	5,292	0,338	0,014	0,489	1,136	7,886	1,922	3,889	0,062
7	48,134	2,900	0,119	4,156	7,490	69,843	0,736	28,082	0,624
8	2,047	0,123	0,005	0,194	0,457	2,845	0,367	1,307	0,026
9	6,715	0,406	0,016	0,653	1,169	9,026	0,824	4,020	0,076
10	14,406	0,852	0,042	1,388	2,447	18,926	2,253	8,839	0,177
11	12,027	0,724	0,048	1,202	2,478	15,693	4,206	8,190	0,134
12	13,225	0,797	0,044	1,176	2,418	17,604	3,471	8,432	0,174
13	11,877	0,678	0,037	1,210	1,885	14,855	1,915	6,882	0,122

Tabell 13 viser utregnet masse av analyttene i løsningene basert på data fra serie 1.

Tabell 14: Utrechnet masse av utvalgte grunnstoffer i hver av de filtrerte løsningene, fra serie 2 (g)

Grunnstoff/ Løsning	Na (g)	Mg (g)	Al (g)	Si (g)	K (g)	Ca (g)	Mn (g)	Zn (g)	Pb (g)
1	0,081	0,006	0,000	0,008	0,031	0,110	0,045	0,072	0,001
2	1,940	0,117	0,005	0,192	0,375	2,470	0,617	1,243	0,023
3	7,565	0,435	0,033	0,743	1,260	9,626	1,513	4,486	0,079
4	0,143	0,008	0,000	0,013	0,026	0,176	0,007	0,073	0,002
5	1,562	0,093	0,003	0,151	0,326	1,977	0,454	1,001	0,017
6	4,980	0,311	0,011	0,503	0,893	6,638	1,397	3,533	0,073
7	0,878	0,050	0,002	0,089	1,356	1,163	0,020	0,495	0,011
8	2,133	0,163	0,005	0,212	0,405	2,848	0,281	1,335	0,026
9	7,307	0,453	0,017	0,743	1,141	10,315	0,960	4,882	0,092
10	15,848	0,994	0,058	1,553	2,609	22,417	1,830	11,722	0,227
11	15,334	1,002	0,059	1,443	2,439	24,910	2,000	12,797	0,292
12	131,118	0,909	0,042	1,470	3,938	20,041	1,613	9,773	0,032
13	7,978	0,521	0,090	1,195	3,296	11,880	5,253	6,935	0,078

Tabell 14 viser utregnet masse av analyttene i løsningene, basert på data fra serie 2.

Usikkerheter i målingene til stoffene i tabellene over vises i tabellene under.

Tabell 15: Usikkerheter i konsentrasjonsmålingene til utvalgte grunnstoffer i serie 1 (%)

Grunnstoff/ Løsning	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Mn (%)	Zn (%)	Pb (%)
1	1,3	1,9	3,4	2,3	2,8	2,1	1,1	0,8	2,1
2	1,4	0,3	4,4	2,2	2,4	2,1	0,6	1,1	1,9
3	1,1	0,9	2,5	1,8	0,9	1,3	1,5	1,4	1,7
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	1,4	1,2	4,3	2,7	1,7	0,3	2,5	1,8	0,6
6	1,7	0,5	2,0	0,7	1,6	2,6	0,9	2,3	1,5
7	1,2	0,7	5,9	1,6	0,6	1,7	1,5	1,2	1,5
8	0,5	0,9	5,7	3,3	1,7	2,7	0,8	2,0	2,2
9	0,4	1,5	5,7	1,0	0,5	2,1	1,0	1,5	0,9
10	0,6	0,9	2,0	1,3	1,8	0,4	0,6	0,7	0,3
11	2,7	0,6	7,3	2,4	0,8	1,8	1,1	2,1	1,7
12	2,4	2,0	1,9	2,2	0,3	2,1	1,0	1,5	1,9
13	1,2	0,6	5,1	1,3	1,0	1,5	0,9	1,5	1,7

Tabellen viser relativt standardavvik i konsentrasjonene til grunnstoffene fra serie 1.

Tabell 16: Usikkerheter i konsentrasjonsmålingene til utvalgte grunnstoffer i serie 2 (%)

Grunnstoff/ Løsning	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Mn (%)	Zn (%)	Pb (%)
1	0,2	1,9	1,7	0,4	1,3	1,1	2,1	0,3	1,5
2	0,7	0,6	5,6	1,5	2,0	2,2	1,6	1,8	0,3
3	2,4	1,2	2,1	1,2	1,3	0,7	0,4	0,4	4,4
4	0,8	1,4	2,8	0,4	1,3	3,8	1,1	0,8	1,4
5	1,4	0,3	2,5	2,1	0,3	1,7	0,9	0,8	1,6
6	0,5	1,3	2,2	0,9	0,5	4,2	1,3	2,6	3,0
7	1,1	1,6	3,1	3,4	0,6	0,5	0,7	1,4	2,2
8	1,8	0,8	2,0	2,3	0,7	2,4	1,3	1,5	0,3
9	1,4	0,5	4,5	1,4	1,0	0,7	0,6	1,2	2,3
10	0,1	0,6	3,8	0,5	0,9	1,3	0,8	0,6	2,5
11	0,5	1,4	0,2	0,3	1,3	1,2	0,1	0,8	1,3
12	0,4	1,4	2,4	1,3	1,6	0,1	0,7	1,8	3,2
13	1,5	0,9	4,2	1,5	2,4	2,4	2,7	2,1	1,7

Tabell 16 viser relativt standardavvik i konsentrasjonene til grunnstoffene fra serie 2.

#### 4.2 Analyse av kalsinert restmateriale

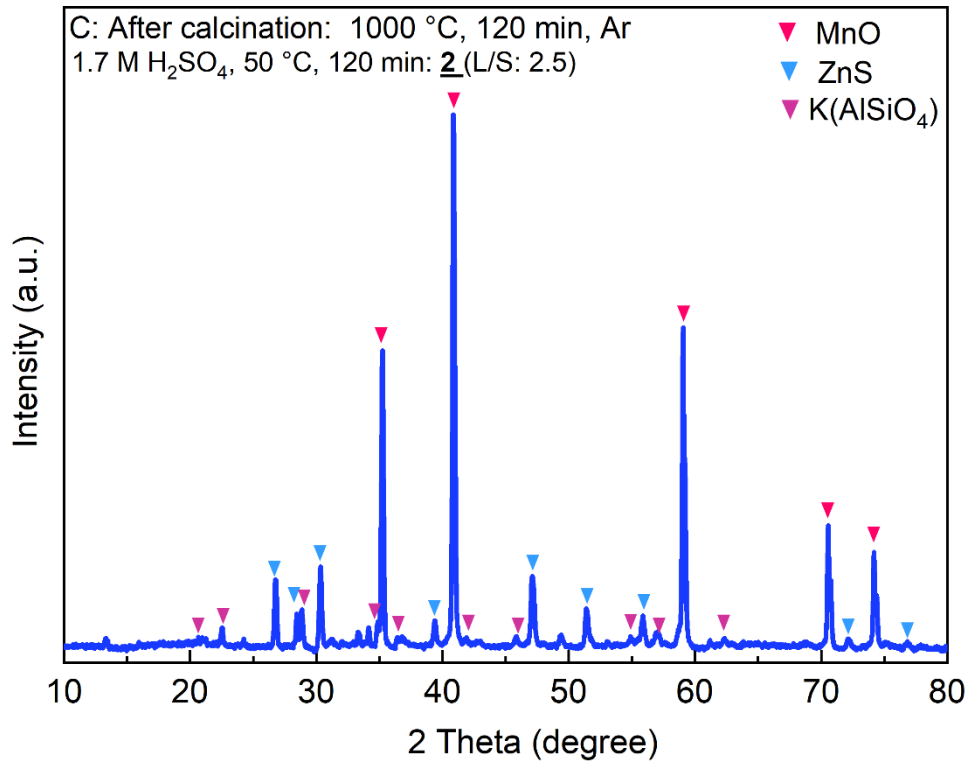
Prøve 2, 3, 6, og 9 ble kalsinert for å undersøke effekten av høy varme på restmassen. Etter utført kalsinering på 1050 °C ble prøvene testet med EDS og XRD. Etter kalsinering refereres disse prøvene til som hhv. 2C, 3C, 6C og 9C.

Tabell 17: Kjemisk sammensetning av de kalsinerte prøvene målt med EDS wt%.

Grunnstoff/ prøve	Mn (wt%)	Zn (wt%)	S (wt%)	K (wt%)	Si (wt%)	Ca (wt%)	Pb (wt%)
2C	67,4	10,6	7,3	6,6	6,4	1,6	0,1
3C	40,3	0,2	29	10	10	10,2	0,1
6C	69,3	1,3	14,1	5	8,6	1,8	0
9C	88,1	0	5,1	2,3	3,6	0,7	0

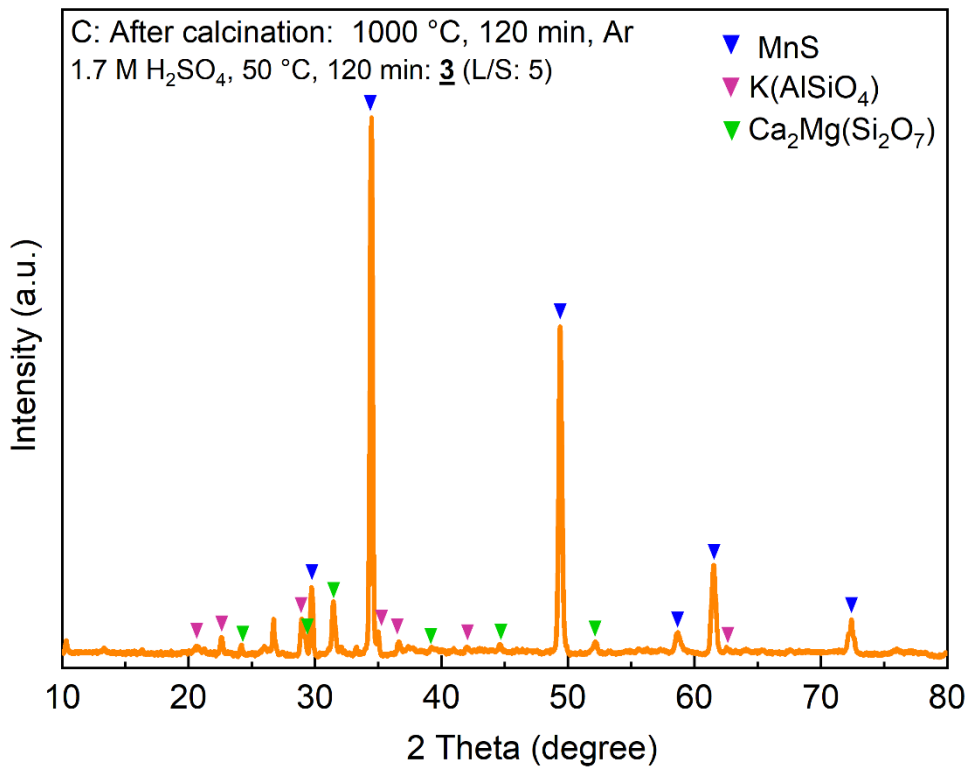
Tabell 17 vises rådata fra EDS analyse av prøvene etter kalsinering. Merk at alle prøvene bortsett fra 2C har lite sink igjen. Resultatene fra XRD-analysen av det kalsinerte prøvene vises under.





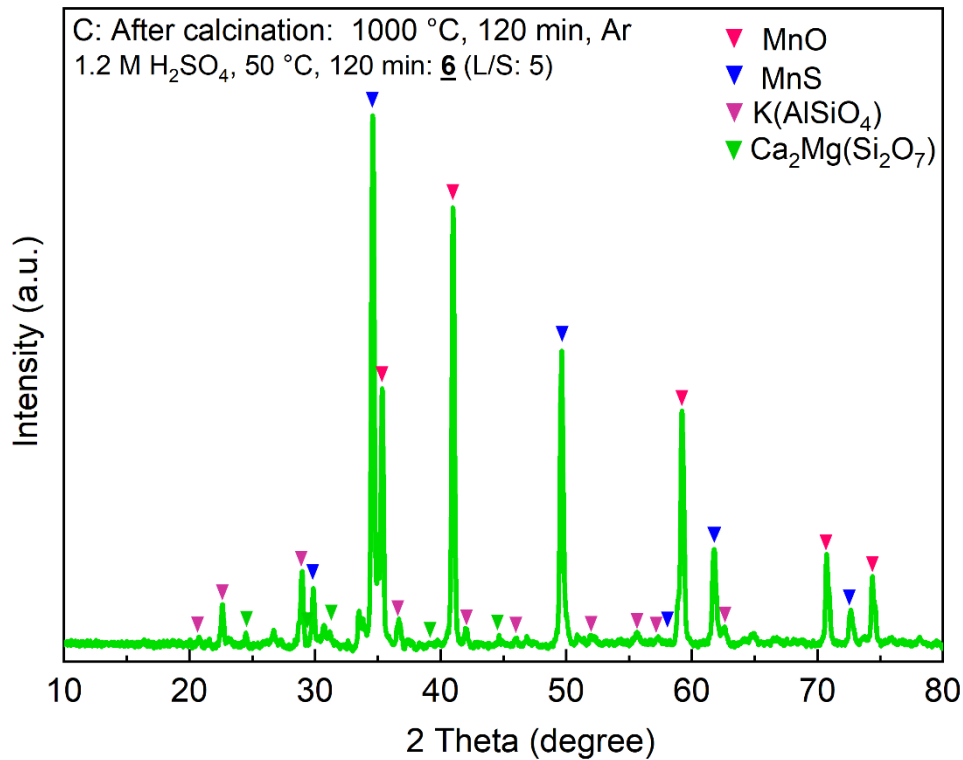
Figur 21: Diffraksjonsmønster for prøve 2C, samt identifiserte faser

I prøve 2C ble hovedsakelig manganoksid og sinkulfid identifisert. Kalsilit ( $K(AlSiO_4)$ ) dukker opp som en sporfase i alle de kalsinerte prøvene.



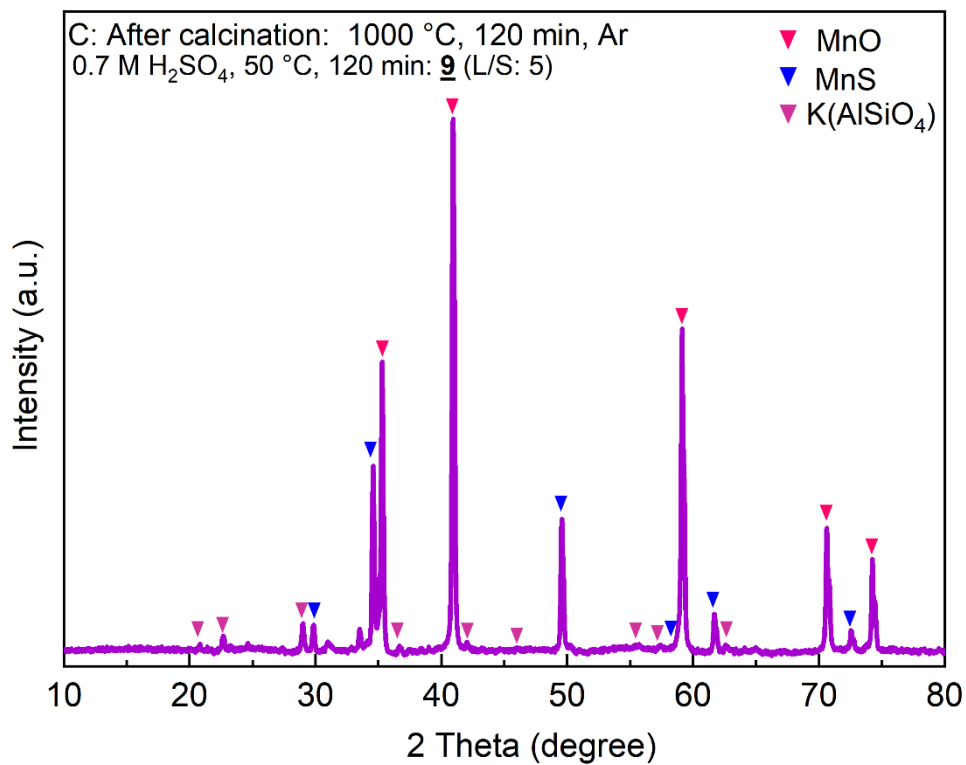
Figur 22: Diffraksjonsmønster, samt identifiserte faser til prøve 3C

I prøve 3C ble mangansulfid identifisert som hovedfase. Prøven hadde også sporfasene kalsilit og åkermanit ( $Ca_2Mg(Si_2O_7)$ ).



Figur 23: Diffraksjonsmønster, samt identifiserte faser i prøve 6C

Prøve 6C inneholder hovedsakelig manganoksid og mangansulfid.



Figur 24: Diffraksjonsmønster, samt identifiserte faser i prøve 9C

I likhet med 6C ble manganoksid og mangansulfid identifisert i prøve 9C, men prøven har mer manganoksid og mindre mangansulfid.

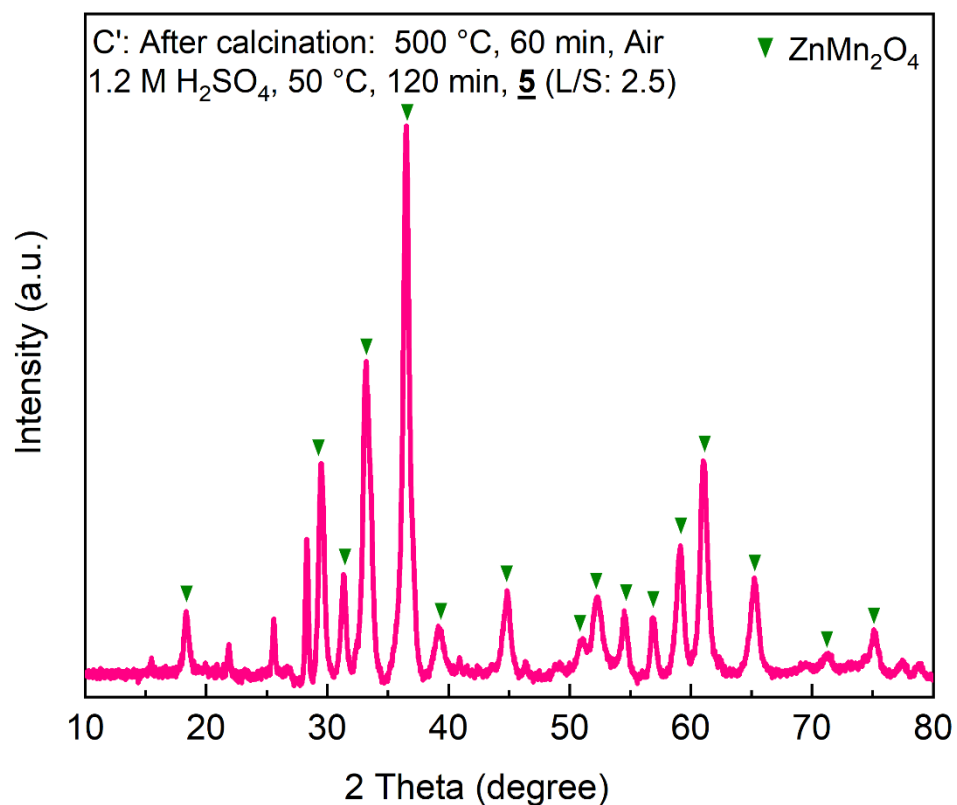
Grunnet resultatene fra første omgang med kalsinering ble prøve 5 også kalsinert på en lavere temperatur, 500 grader °C, for å undersøke hva slags effekt dette ville ha. EDS analyse av prøve 5C kan finnes i Tabell 18.

Tabell 18: Resultater fra SEM-EDS analyse av prøve 5C

Grunnstoff/ Prøve	Mn (wt%)	Zn (wt%)	S (wt%)	Si (wt%)	Mg (wt%)	Fe (wt%)	K (wt%)	Pb (wt%)	Ca (wt%)
5C	51,3	29,8	5,6	4,1	2,6	2,5	2,4	0,9	0,8

Merk at selv om innhold bly ser ut til å ha minket, så har denne verdien en nokså stor usikkerhet: verdien har en standardavvik på 0,4.

Prøve 5C ble også analysert med XRD. Dette vises i Figur 25



Figur 25: Diffraksjonsmønster, samt identifiserte faser i prøve 5C

Her ble kun fasen  $ZnMn_2O_4$  (hetaerolitt) identifisert. Merk at toppene ved 26 og 28 grader ikke kunne identifiseres.

## 5 Diskusjon

### 5.1 Analyse av kjemisk sammensetning med XRF/EDS

XRF analysen oppgir stoffene som hovedsakelig oksider. Dette er en vanlig rapporteringsmåte fra leverandøren. Spesielt for mangan er dette usannsynlig, hovedsakelig fordi MnO er løselig i syren, og at XRD-analysen ga ingen indikasjon på Manganoksid, men identifiserte heller mangankarbonat. SO<sub>3</sub> er også en usannsynlig forbindelse, ettersom stoffet er flytende ved romtemperatur, og ville ha fordampet når prøvene ble tørket. Dette er antagelig heller sulfater; spesielt blyulfat.

Tabell 19: Viktigste justerte verdier fra XRF-analyse

Sammensetning i wt%	MnCO <sub>3</sub>	ZnO	PbSO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	62,55	19,64	1,81	-0,299	5,82	2,03	1,44
1	58,27	18,49	1,69	8,331	2,63	1,64	1,87
2	49,64	16,96	2,10	16,403	2,52	2,06	2,64
3	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00
4	59,51	19,06	1,64	6,003	2,81	1,59	1,80
5	59,76	18,83	2,07	6,476	2,04	2,00	1,83
6	50,01	16,81	3,45	12,583	2,04	3,35	3,25
7	62,11	19,81	1,67	3,667	2,71	1,62	1,42
8	60,94	19,65	2,02	4,547	2,24	1,88	1,72
9	56,80	18,07	2,88	7,142	1,77	2,68	3,17
10	43,28	14,99	10,61	14,948	2,11	7,33	2,29
11	38,51	13,93	10,96	18,305	2,14	7,69	2,65
12	38,66	15,22	12,55	17,040	2,04	7,51	2,56
13	25,93	12,75	16,59	23,472	1,84	10,31	2,76

Tabell 19 viser XRF med justerte verdier. MnO er erstattet med MnCO<sub>3</sub> og PbO ble erstattet med PbSO<sub>4</sub>, fordi at disse fasene ble identifisert med XRD. MnCO<sub>3</sub> ble lagt til ved å legge til massen av tilleggsstoffenes. For blyulfat ble det samme gjort med SO<sub>3</sub>, men i det tilfelle ble også massen SO<sub>3</sub> trukket fra mengden SO<sub>3</sub> målt i XRF. Verdiene i tabellen ble endret ved å legge til tilleggsmassen i en ny totalvekt for stoffene og tilpasse resten av stoffene ut ifra ny totalvekt. Totalen blir derfor lik 100 % i denne tabellen. Tabell 20 viser resultatene fra EDS-analysen endret på samme vis for å gjøre det enklere å sammenligne resultatene fra prøvene.

Tabell 20: Justerte verdier fra SEM/EDS-Analyse

Sample/element [wt%]	MnCO <sub>3</sub>	Zn	PbSO <sub>4</sub>	S	K	Ca	Si	Fe	Total
0	64,0	18,4	4,3	0,2	10,1	0,1	1,2	1,7	100,0
1	66,8	17,0	0,9	9,1	1,4	0,7	1,5	2,5	100,0
2	56,6	16,6	1,7	15,9	2,6	0,6	2,7	3,4	100,0
3	31,9	8,5	8,9	42,3	1,8	4,3	2,3	0,0	100,0
4	72,0	19,2	1,0	3,2	1,0	0,5	1,1	2,0	100,0
5	67,9	19,0	0,5	10,0	1,9	0,6			100,0
6	54,4	17,4	2,9	19,9	1,8	0,9	2,7		100,0
7	71,1	20,0	1,9	3,3	1,8	0,6	1,3		100,0
8	82,0	6,1	0,9	5,8	2,0	1,0	2,1		100,0
9	65,2	17,3	3,6	9,4	1,4	0,7	2,4		100,0
10	42,6	13,2	9,2	30,3	2,4	0,5	1,9		100,0
11	31,9	11,1	10,9	41,8	2,1	0,1	2,2		100,0
12	40,2	16,7	12,7	25,7	1,9	0,6	2,0		100,0
13	22,3	20,0	25,3	29,3	1,3	0,3	1,6		100,0

SEM/EDS- analyse oppgir opprinnelig restmaterialenes innhold i grunnstoffer. Verdiene i Tabell 19 og 20 er derfor ikke like. Mindre stoffer har svakere strålingsenergi som når kortere. Det er derfor mer utfordrende for SEM/EDS og XRF å få nøyaktige verdier på disse stoffene [17] [18]. Svovel magnesium og aluminium er lette nok til at det kan være økt usikkerhet for disse stoffene. Tabellene gir en god

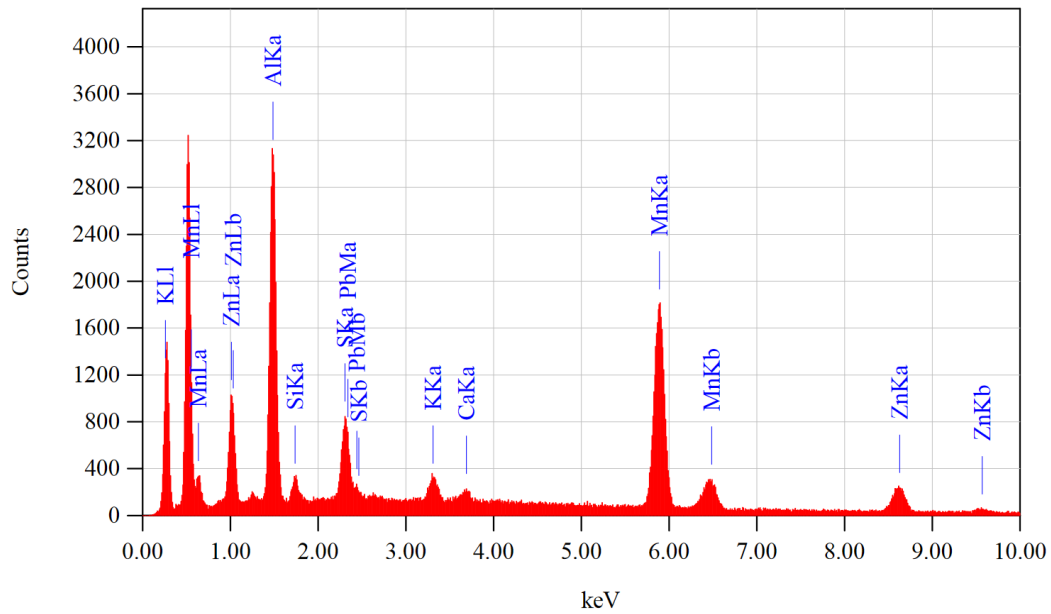
oversikt over innhold i restmaterialet for de 13 prøvene i vektprosent. Flere av prøvene hadde også en mellomfase  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  som kan påvirke verdiene for mangankarbonat i Tabell 19 og 20. Prøvene hvor denne fasen ble observert var 2, 3, 6 og 9. XRF og EDS resultatene viser de samme trendene ved endring av forsøksparameterne. Forsøksparameterne er syrekonsentrasjon, L/S-forhold og reaksjonstid brukt under leaching av hver av prøvene. Trendene vist i begge tabeller er redusert mengde mangan og økt mengde bly i restmateriale for alle tre forsøksparameterne. Resultatet gjelder for de uendrede verdiene i tabell 9 og 10 samt tabellene 19 og 20 hvor verdiene ble justert for stoffene funnet i XRD. At de samme trendene vises på to separate analysemetoder, styrker resultatenes pålitelighet.

Analyseresultatene fra XRF og EDS har allikevel noen avvik, usikkerheter og mulige feilkilder. Det at prøve 3 ikke ble analysert med XRF gjør at resultatet for prøve 3 er litt mer usikkert enn de andre prøvene. XRF ble også utført med varierende mengder pulver. Noen av pulvermengdene var svært små kan ha skapt litt variasjon i resultatet. Til tross for dette ser det ut til at XRF resultatene har færrest avvik. Det tydeligste avviket er prøve 8 i EDS. Manganmengden i prøve 8 er 10 wt% høyere enn for prøve 7. Prøve 8 i Tabell 20 har i tillegg mye lavere sink og blyprosent enn forventet. Verdiene for prøve 8 i XRF er mye nærmere verdiene for prøve 7.

Endringen i mangan og blyinnhold fra prøve 7 til 8 for XRF følger også trendene observert i resten av tabellen. Manganinnholdet for prøve 11 og 12 i analyser ca. likt. I Tabell 20 er manganmengde i prøve 12 høyere enn i prøve 11. Reaksjonstiden for leachingreaksjonen for prøve 11 er halvparten av prøve 12. Alle andre reaksjonsparametere er like for de to prøvene.

Som vist i Tabell 20 hadde slammet før leaching ca. 18 wt% sink. Verdiene i tabellen er basert på vektprosent. Endringer i mengde av stoffer med stor mengde kan derfor påvirke de andre verdiene. Sinkmengden for prøve 12 og 13 i tabell 20 er høyere enn mengden i 10 og 11. Disse verdiene er trolig ikke riktig og stemmer heller ikke med verdiene i Tabell 19. Økningen i mengde sink fra prøve 11 til 12 og 13 er på 6 og 8 wt%. Prøve 0 i Tabell 20 har også endrede verdier for mangan, bly og svovel for å gjøre det enklere å sammenligne innhold med de andre prøvene.

Tabell 19 og 20 viser wt% av elementene og gir derfor et litt ukomplett bilde av mengden mangan oppløst under leachingen. Vekten på restmaterialet ble ikke målt under arbeidet. Akkurat hvor mye av hvert stoff som ble oppløst i de ulike prøvene er derfor vist i disse tabellene. EDS-spektrumet vist i Figur 26: EDS spektrum viser at den karakteristiske røntgenstrålingen til bly og svovel overlapper [17]. De avmålte verdiene av disse stoffene i EDS analysen kan derfor være mer usikker enn resten av verdiene.

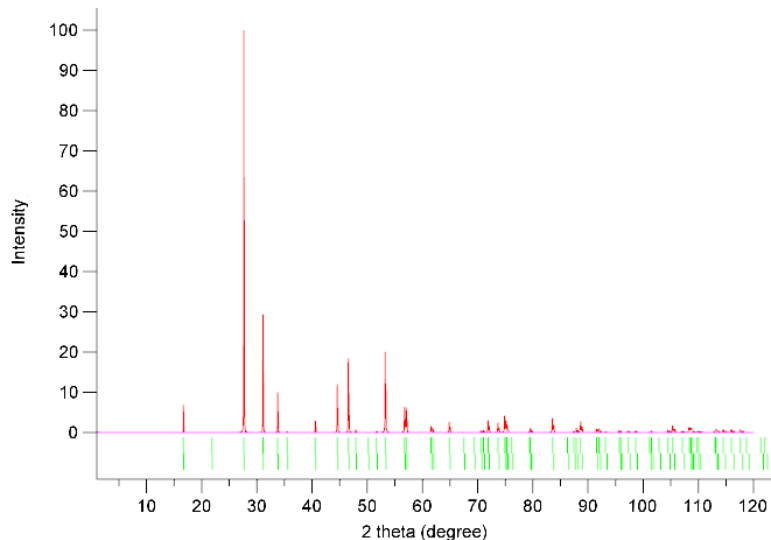


Figur 26: EDS spektrum fra prøve 5C

## 5.2 Faseanalyse med XRD

XRD-resultatene er generelt sett forsvarlige, men testingen var ikke uten problemer. Den største utfordringen var at diffraksjonsmønstre til prøvene ofte var meget komplekse, og det var dermed utfordrende å analysere prøvene. Spesielt prøvene hvor blyulfat ble identifisert som hovedfase var vanskelige å håndtere. Prøvene hvor dette var tilfellet 3, 10, 11, 12 og 13, har alle en mengde uidentifiserte topper, og noen faser måtte legges til manuelt etter sammenlikning med mindre kompliserte prøver. Dette er hovedsakelig mangansulfat for alle de nevnte prøvene, men også mangankarbonat for prøve 10-12.

Som tidligere nevnt hadde prøvene som nevntes over to topper ved rundt 16 og 18 grader som ikke kunne identifiseres. Videre undersøkelse ble utført ved å generere diffraksjonsmønstre til faser som er mulige basert på XRF analysen. Dette ble gjort i programmet VESTA og mulige faser som undersøktes var  $ZnO$ ,  $ZnCO_3$ ,  $PbO$ ,  $Fe_2O_3$  og  $Zn(OH)_2$ . Av disse hadde kun blyoksid en topp som tilsvarer en av toppene som ikke kunne identifiseres. Dette kan ses i Figur 27 under.



Figur 27: Generert diffraksjonsmønster for PbO i VESTA,

Som vist har fasen en topp ved rundt 16 grader. Dette tilsvarer en av toppene som ikke kunne identifiseres i prøvene over.

Blyulfat har en rekke topper mellom 20 og 30 grader, som kan ha overdøvet hovedtoppen til blyoksid, som er ved rundt 27 grader. Dette kan forklare hvorfor fasen ikke ble identifisert. Dette er likefullt noe spekulativt. Det bør derfor kun sees som en mulig forklaring på toppen ved 16 grader. Verdt å nevne er at ingen blyfaser i det hele tatt ble identifisert i pulveret før leaching, men dette kan komme av at blyforbindelser utgjorde en komparativt mye mindre del av pulveret; rundt 1 %. På den andre siden er andelen blyforbindelser opp mot 10-20 % i prøve 3 og 10-13.

Hva fasen ved 18 grader representerer er uvisst. Verdt å merke er at siden forholdet mellom høyden på toppene ved 16 og 18 grader endres i prøve 13 i forhold til de andre prøvene, så tilhører disse mest sannsynlig forskjellige faser.

I prøve 3 ble ikke mangankarbonat identifisert, men det burde nevnes at det er en topp ved rundt 33 grader som ikke ble identifisert i denne prøven, og at denne toppen er hovedtoppen til mangankarbonat i de andre prøvene. Dermed er det antagelig noe mangankarbonat i denne prøven fortsatt. Ut ifra XRD resultater er det vanskelig å si kvantitativt hvor stor andel av manganet er bundet opp som karbonatet kontra sulfatet, men det er antagelig veldig lite karbonat, ettersom kun mangansulfid ble identifisert etter kalsinering.

Mangansulfat ble kun identifisert av databasen i prøve 2. Toppene som tilsvarer mangansulfat i denne prøven var imidlertid klart tydelige i prøve 3, 6, 9 og 10-13, men ble likefullt ikke identifisert av databasen. Derfor ble denne fasen lagt til manuelt. Dette anses som forsvarlig, ettersom mangansulfid ble identifisert i prøve 3C, 6C og 9C etter kalsinering, der denne fasen antas å stamme fra mangansulfat. På den andre siden er mangansulfat meget løselig i vann, og løselighetsgrensen burde ikke ha blitt oversteget i disse forsøkene; og spesielt ikke i disse prøvene som hadde størst volum. Det er dermed uklart hvorfor mangansulfat er til stede i disse prøvene. En mulighet er ufullstendig filtrering; det vil si at det var noe væske igjen i den ureagerte restmassen, og mangansulfat ble utfelt da væsken fordampet under tørking av prøvene.

Alle prøvene hadde mest sannsynlig noe dannelse av blyulfat, ettersom diffraksjonsmønsteret ble meget «hakkete» etter leaching. I justeringene i XRF resultatene er dette antatt. Prøve 6 og 9 hadde nok dannelse til at disse hakkene ble visuelt identifiserbare som topper, men databasen greide

likefullt ikke å identifisere blyulfat. Dermed ble også denne forbindelsen lagt til manuelt i disse prøvene.

Prøve 4, 5, 7 og 8 hadde på sin side ingen vesentlige forskjeller fra pulveret før leaching, annet enn det noe «hakkete» diffraksjonsmønsteret. Disse prøvene inkludert pulveret før leaching. Alle delte én vesentlig uidentifisert topp ved rundt 36 grader. Denne toppen virker allikevel usedvanlig bred i forhold til høyden sin, som kan antyde at toppen egentlig består av 2 eller flere mindre toppe.

### 5.3 Kjemisk analyse av løsningen ved ICP-MS

Resultatene fra ICP-MS var av veldig varierende kvalitet. Som vist i Tabell 13 og Tabell 14 er massen av Na og Ca ofte større enn massen til hele pulverprøven før leaching. Dette er stoffer som ofte kan finnes i noen mengder i springvann, og i mye mindre grad, i destillert vann. På grunn av misforståelser ble ikke en blank prøve sendt til ICP-MS, og dermed kan det ikke fastslås i hvor stor grad bakgrunnskonsentrasjonen har forurenset resultatene. Bakgrunnskonsentrasjonen er ikke fortynnet; det er bare konsentrasjonen av stoffene i det destillerte vannet. Denne er nok veldig lav, men har blitt sterkt forhøyet siden den blir ganget med fortynningsfaktorene, som den egentlig ikke skal. Det anses likefullt som usannsynlig at det destillerte vannet inneholdt noen vesentlig mengde mangan eller sink, og det ville vært direkte bekymringsverdige om det inneholdt noe bly.

Av spesiell interesse i dette prosjektet er som nevnt mangan, sink og bly. Ved å dele den utregnede massen av disse i løsningen på massen av dem i slammet før leaching, funnet ved XRF, kan man snakke om prosent gjenvinning av disse stoffene. Dette vises i Tabell 21 under.

Tabell 21: Prosent gjenvinning av Mn, Zn og Pb, fra manganslam, målt med ICP.

Solution series 1	%Mn recovery	%Zn recovery	%Pb recovery	Solution series 2	%		
1	1,67	173,08	25,28	1	1,67	5,00	0,63
2	11,22	112,79	16,54	2	22,86	85,94	14,84
3	94,84	588,96	97,34	3	56,02	310,21	50,03
4	-	-	-	4	0,27	5,07	0,97
5	16,66	101,63	16,44	5	16,81	69,21	10,73
6	71,17	268,98	39,73	6	51,73	244,31	46,66
7	27,25	1942,06	397,18	7	0,73	34,25	7,32
8	13,60	90,38	16,28	8	10,39	92,31	16,75
9	30,51	278,02	48,10	9	35,56	337,59	58,91
10	83,43	611,30	112,79	10	67,77	810,64	144,67
11	155,78	566,36	85,20	11	74,08	885,01	186,13
12	128,56	583,12	110,75	12	59,73	675,84	20,20
13	70,94	475,96	77,97	13	194,55	479,57	49,76

Disse er fargekodet basert på antatt kvalitet av resultatet.

Som vist i tabellen var gjenvinning av sink oftest på flere hundre prosent; nesten 2000 prosent i et tilfelle. Som forklart i kapittel 3.4.1 blir ioner avbøyd av magnetfeltet basert på forholdet mellom masse og ladning. En vesentlig observasjon er at sink har nesten eksakt dobbel atommasse i forhold til svovel. Dermed, avhengig av oppløsningsevnen til massespektrometeret, kan det bli utfordrende å skille mellom et sinkion med to ladninger fra et svovelion med én ladning. Det er vesentlige mengder svovel i løsningene, siden svovelsyre ble benyttet. Dette kan forklare hvorfor resultatene for sink er såpass gale. Uansett, så varierer massene av sink opp eller ned tilsynelatende helt tilfeldig, og det er ikke mulig å trekke noen vesentlige konklusjoner fra dem.

På grunn av den høye mengden svovel i løsningene måtte operatøren fortynne løsningene ytterligere. Det forventes ikke vesentlig oppløsning av bly, så denne ekstra fortyningen kan ha



endret konsentrasjonen av bly, som antagelig var veldig lav fra før av, til nærme deteksjonsgrensen. Dette kan ha medført økning i usikkerhet i konsentrasjonsavlesningen. På den andre siden er den målte usikkerheten neglisjerbar, og den utregnede massen er nøyaktig innenfor noen få prosent.

Den ekstra fortynningen kan ha skapt problemer i løøsning 1 og 7 fra serie 1 ettersom disse allerede var fortynnet vesentlig mer enn de andre løøsningene. En viktig observasjon er at massen av alle analytter i løøsning 1 fra serie 1 er rundt 50 ganger større enn massene i løøsning 1 fra serie 2, der det ene unntaket er mangan. At usikkerheten i massespektrometeret har selektivt unngått å påvirke kun én analytt virker meget usannsynlig, så det antas at det må være en annen faktor som har påvirket resultatet her. Dette kan skyldes operatørfeil, men siden undertegnede ikke utførte analysen så er det ikke mulig å si.

En annen forklaring på unøyaktigheten til resultatene er fortynningsfeil. Ettersom det fortynnetes to, og iblant tre ganger er dette garantert en faktor. På den andre siden kan ikke forskjellene mellom seriene forklares kun fra fortynningsfeil. Et eksempel på dette er prøve 13; som har vesentlig høyere utregnet masse av mangan i serie 2 enn i serie 1. Om dette skyldes kun fortynningsfeil, altså at løøsningen er mindre fortynnet i serie 2, så burde alle de andre analyttene også øke i forhold til serie 1. Dette er som vist ikke tilfellet: sinkinnholdet forblir det samme, og innholdet av bly, kalsium og natrium går ned. Akkurat denne observasjonen gjelder for de fleste av løøsningene. Et unntak er prøve 3, der mesteparten av analyttene har rundt 60% høyere masse i serie 1 enn i 2.

Som tidligere nevnt er den utregnede massen av Na og Ca ofte mer enn massen av disse i pulver før leaching, og ofte større en massen til hele prøven iblant. Merk at stoffer som Mg, K og Si også oftest har masser som er større enn massen av disse i pulveret før leaching, ut ifra XRF resultatene.

Merk at, som vist i Tabell 8, så var volumet i prøve 3 etter leaching høyere enn før. Dette kommer antagelig fra enten vannet som ble brukt til å fukte filterpapiret, eller vannstrømmen som genererte vakuemet via slangen. Dette burde strengt talt ikke påvirket utregningen av masse av stoffene i løøsningen, men det er verdt å nevne at utbyttet mangan er noe lavere enn forventet i denne prøven, og at dette kan være en faktor.

Noen av resultatene for mangan virker logiske, men bør håndteres med skepsis. Som sagt var det ikke praktisk mulig å veie prøvene etter leaching, siden det var meget stort tap av masse i filtreringsprosessen. Ved å sammenlikne med XRF resultatene kan en regne ut hva restmassene faktisk ville veid. Disse verdiene er ikke absolutte, men kan brukes til å luke ut feil dersom de åpenbart ikke gir mening.

Tabell 22: Mulig masse av restmassene, utregnet fra resultater for ICPMS og XRF (g)

Prøve	Utregnet masse av restmasse
0	10,0
1	12,4
2	11,9
3	-
4	12,19
5	10,15
6	7,49
7	11,49
8	10,65
9	8,45
10	6,15
11	5,75
12	8,75
13	10,20

Disse verdiene ble funnet ved å trekke fra massen av mangan i løsningen fra massen i slammet før leaching, og derfra regne ut massen av restmassen basert på vektprosent mangan, samt utregnet mengde mangan via følgende likning:

$$m_{slamm} * wt\%_{Mn,XRF} = m_{Mn,restmasse} \rightarrow m_{slamm} = \frac{m_{Mn,restmasse}}{wt\%_{Mn,XRF}}$$

Der  $m_{Mn,restmasse}$  er lik masse mangan i slammet før leaching minus massen i løsning utregnet fra ICP-MS.

Kun ICP-MS resultater som regnes som forsvarlige ut ifra Tabell 21 ble brukt til dette; altså prøve 1-12 fra serie 2, og prøve 13 fra serie 1. Massene har antagelig tatt opp vesentlige mengder sulfat fra løsningen, og det er dermed ikke veldig overraskende at noen av massene er høyere enn startmassen. Prøve 1, 4 og 7 hadde i tillegg vesentlig fordampning som antagelig har ført til enda mer massevekst fra utfellinger.

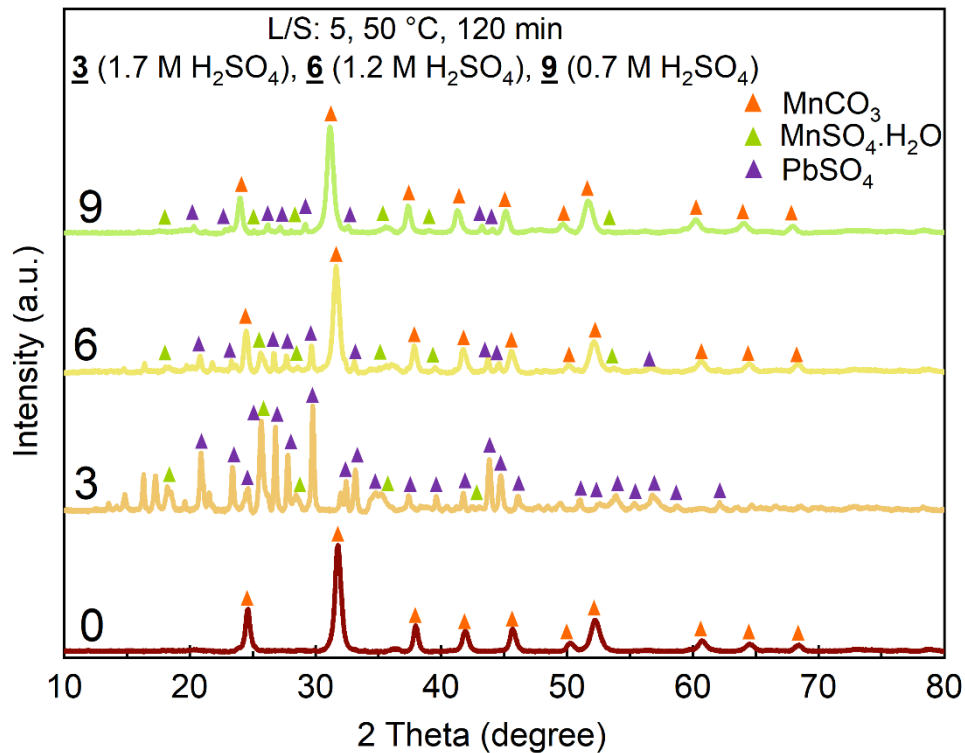
Løsningene med størst volum har som forventet minst grad av utfelling fra løsningen og har dermed mindre restmasser. Unntaket er prøve 12 og 13 som har høyere restmasser enn forventet. På den andre siden er massen av mangan i disse lavere enn forventet i løsningen, ettersom disse har lenger reaksjonstid enn forgjengerne 10 og 11. På grunn av dette anses resultatet fra ICPMS for prøve 12 og 13 som for unøyaktige til å trekke en konklusjon fra.

Det burde nevnes at som vist i Tabell 15 og Tabell 16, så er den målte usikkerheten nærmest neglisjerbar for alle grunnstoffer som ikke var nærme deteksjonsgrensen. Dette står i sterk kontrast mot mengden av åpenbare feil i resultatet. Det er uklart hvorfor dette er tilfellet, men det er mulig at det er en spesifikk egenskap ved disse løsningene som gjør dem utfordrende å analysere med ICP-MS. Dette kan gi grunnlag for nærmere undersøkelse.

## 5.4 Effekt av forsøksparametere

### 5.4.1 Konsentrasjon

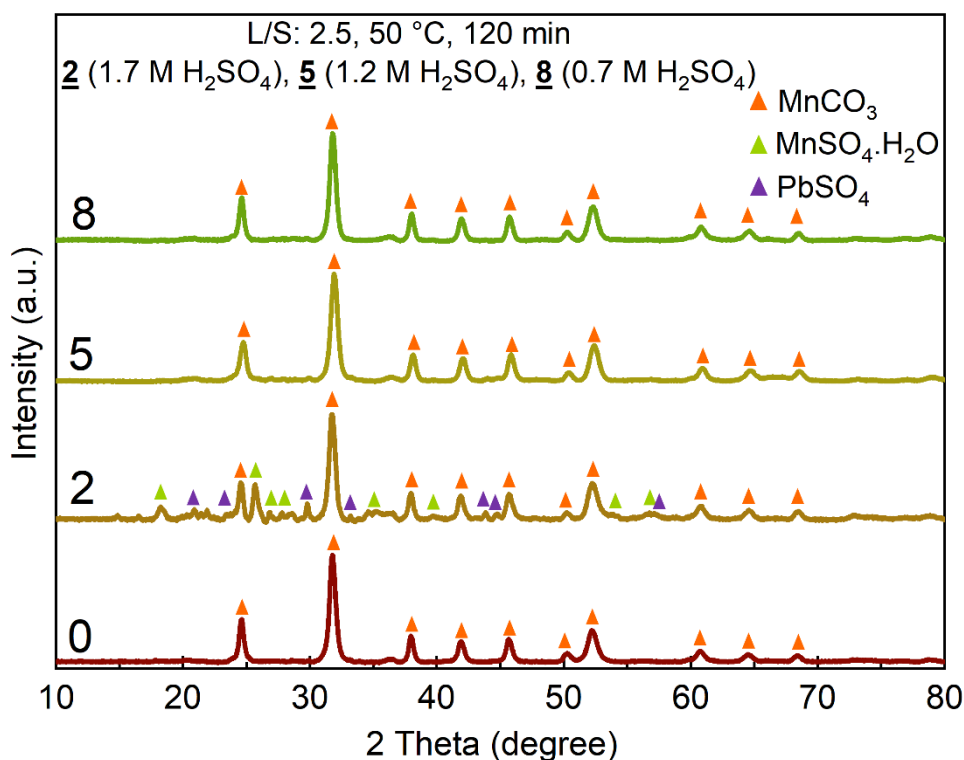
Økt syrekonsentrasjon førte generelt til større endring i prøvene. XRD-resultatene beskriver dette kvalitativt.



Figur 28: Diffraksjonsmønstre for prøve 3, 6 og 9

Prøvene i diagrammet over har likt volum, men øker i konsentrasjon mot prøve 3. Som vist blir blyulfatfasen vesentlig uthevet ved høyere konsentrasjon, og høyest i prøve 3. Dette støttes opp av XRF og EDS resultatene; der prøve 9, 6 og 3 har økende vektprosent blyulfat. Siden det ikke var mulig å veie prøvene etter leaching, er det uklart om massen av blyulfat er større i prøve 3 eller 6. I tilfellet stammer uthevingen av blyulfat mer fra at vektprosent av alle andre stoffer har minket i forhold til bly. Uansett er det vesentlig større grad av leaching i prøve 3, der mangankarbonat ikke engang dukket opp som en identifiserbar fase.

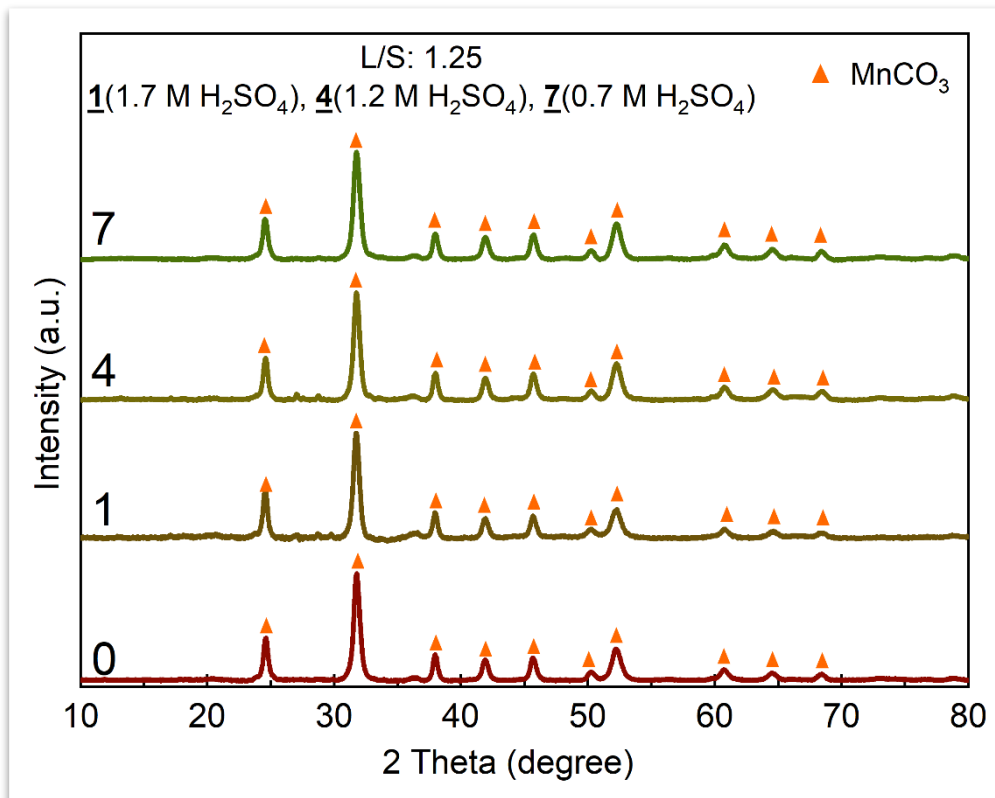
Prøve 3 og 6 hadde vesentlige sprik i sine resultater fra ICP-MS, og det kan dermed ikke sies med sikkerhet i hvor stor grad prøvene har blitt leachtet. Prøve 9 derimot samsvarte godt mellom seriene, og man kan dermed anta rundt 30-35% leaching i denne prøven. Samlet, vurdering XRD resultater i Figur 28, leaching av prøve 3 er mer enn prøve 6, og det mer enn prøve 9.



Figur 29: Diffraksjonsmønstre for prøve 2, 5 og 8.

I prøver 2, 5 og 8 volumet av syre er mindre enn forsøk 3, 6 og 9. Ved dette volumet førte økning av konsentrasjon kun til vesentlig leaching i prøve 2; altså ved den høyeste konsentrasjonen. Som vist fra XRF-resultatene har prøve 5 og 8 leachet til en viss grad, men forskjellen i konsentrasjon virker ikke å ha spilt noen rolle i grad av leaching her; prøve 5 og 8 har nesten lik vektprosent av mangankarbonat. Prøve 2 har mye større grad av leaching, som vist i XRF-resultatene. Det burde merkes at prøve 2 også har tatt opp vesentlig mer svovel fra løsningen som bidrar til at vektprosenten av mangankarbonat går ned.

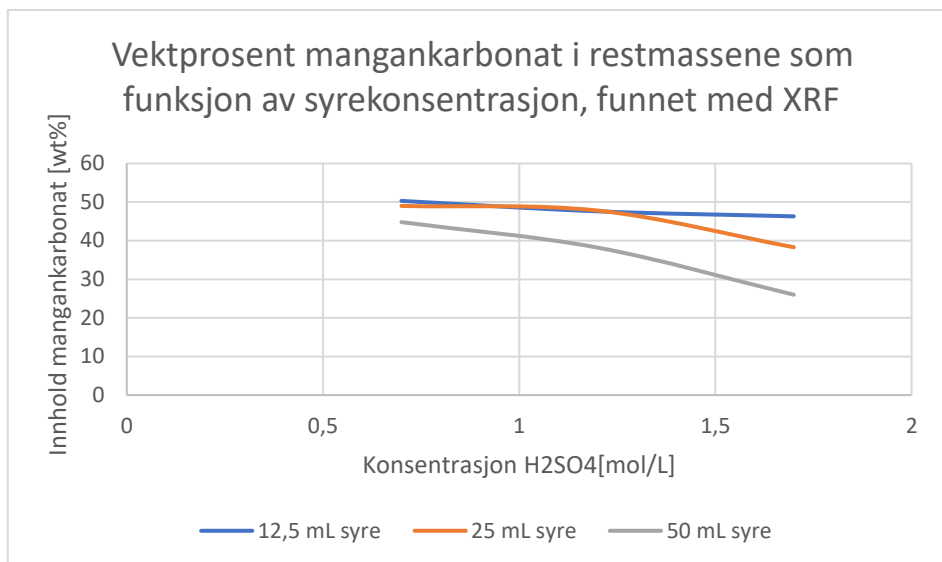
Som vist i Figur 29 var det ingen vesentlig forskjell i diffraksjonsmønsteret i prøve 5 og 8 i forhold til pulveret før leaching. På den andre siden antyder resultater fra ICP-MS rundt 16% oppløsning i prøve 5 og 10% oppløsning i prøve 8. Resultatet fra ICP-MS for prøve 2 samsvarer ikke mellom seriene, men er antagelig nærmere 22% som vist i serie 2. Serie 1 antyder oppløsning på 11%, men siden dette er mindre enn oppløsningen i prøve 8, som har lavere konsentrasjon, anses dette resultatet som sannsynlig.



Figur 30: Diffraksjonsmønstre for prøve 1, 4 og 7.

Som vist i Figur 30: Diffraksjonsmønstre for prøve 1, 4 og 7. over hadde hverken prøve 1, 4 eller 7 noen vesentlige forskjeller i sine diffraksjonsmønstre i forhold til pulveret før leaching. Ut ifra XRF-resultatene ser man at denne serien, i likhet med prøve 5 og 8, likefullt har hatt noen grad av leaching, men ikke nok til å utgjøre en forskjell i diffraksjonsmønsteret. På den andre siden, ut ifra ICP-MS resultatene, så har ikke disse prøvene leached i noen grad. I så fall stammer reduksjonen av vektprosent mangankarbonat fra at prøvene har tatt opp sulfat fra løsningen. Med tanke på at alle disse prøvene hadde vesentlig fordampning under forsøket så er dette rimelig. I dette tilfellet er det dermed forsvarlig å si at prøvene ikke hadde noen vesentlig leaching, men at videre arbeid burde undersøke prøvene med større volum, (samme L/S-forhold) for å hindre fordampning.

Til sammenlikning kan resultatene plottes i diagram. Dette er gjort under i Figur 31:

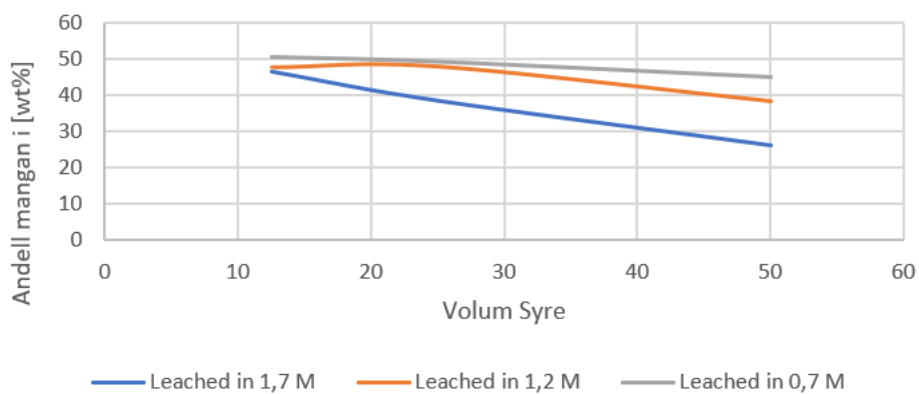


Figur 31: Plott av XRF resultatene. Plottet viser innhold mangankarbonat som funksjon av syrekonsentrasjon ved forskjellige volum

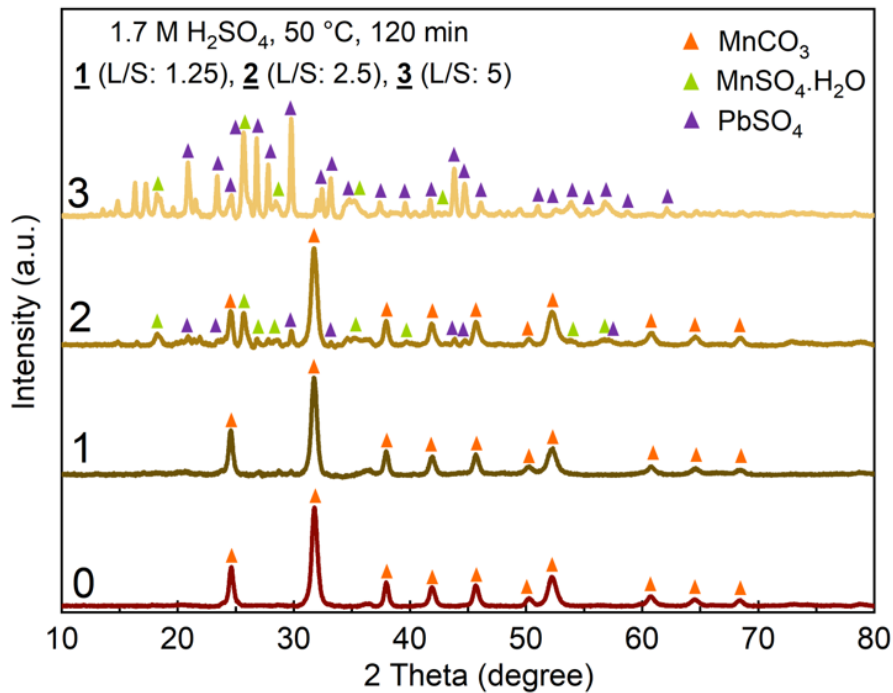
Den blå linjen tilsvarer prøve 7, 4 og 1. Den oransje linjen tilsvarer prøve 8, 5 og 2. Den grå linjen tilsvarer prøve 9, 6 og 3.

#### 5.4.2 L/S-forhold

Figur 32 viser endring i vektprosent mangan i prøven som følge av endring i volum av tilsatt syre under leacheprosessen. Blå linje viser XRF/EDS verdier fra prøve 1,2 og 3. Oransje linje viser verdiene til prøve 4, 5 og 6. Grå linje viser prøve 7, 8 og 9.

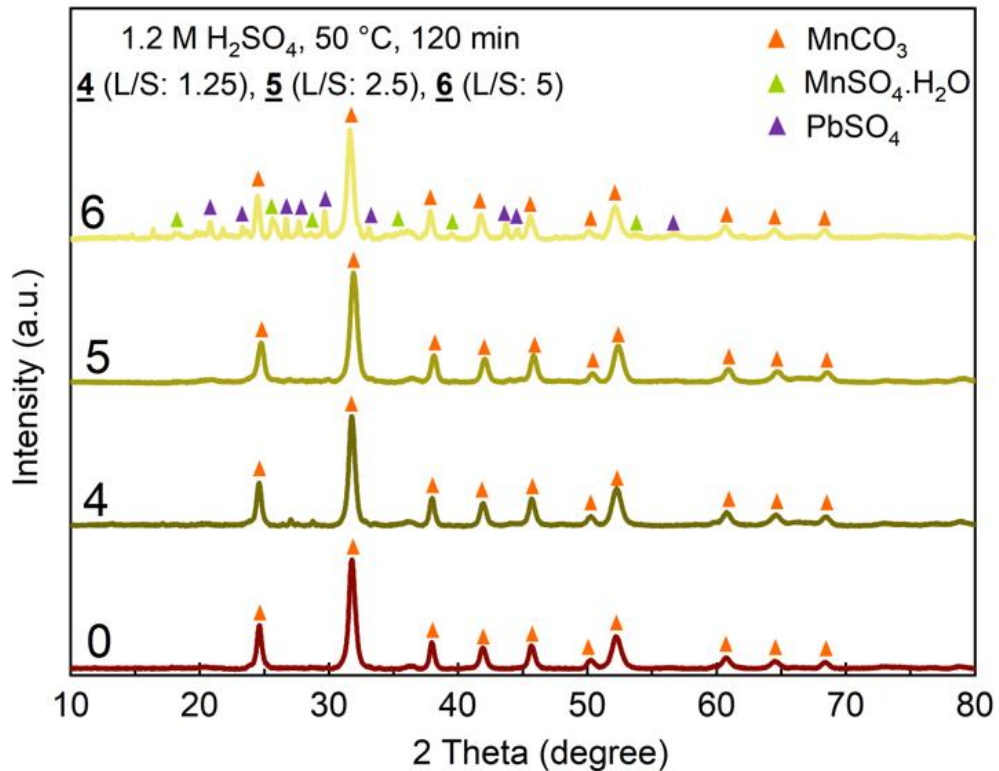


Figur 32: Plott XRF resultater; Innhold mangankarbonat som funksjon av syrevolum brukt under syreleaching



Figur 33 diffraksjonsmønster prøve 0, 1, 2 og 3

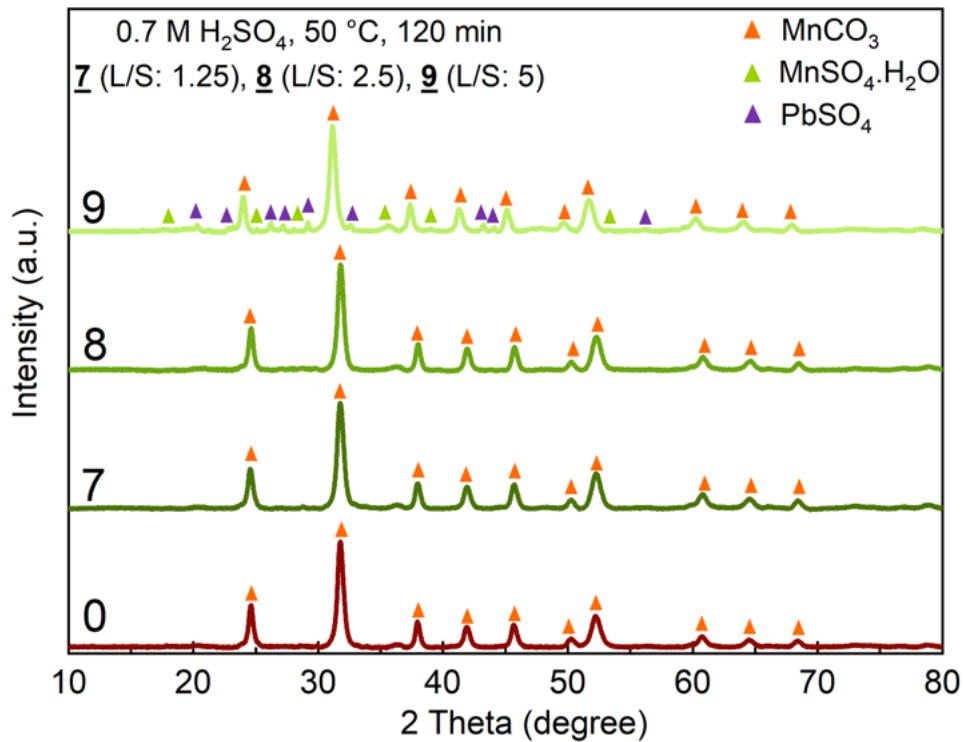
Alle prøvene i Figur 33 har samme syrekonsentrasjon under leaching 1,7M. Som vist i Figur 33 det en tydelig forskjell på fasesammensetningen av prøvene avhengig av volum. Prøve 1 ble leachet med minst syre, 12,5 ml. Ser at diffraksjonsmønsteret for prøve 1 er likt prøve 0. Begge inneholder hovedsakelig Mangankarbonat. Prøve 1 har dermed hatt liten endring fra leaching. Fra prøve 1 til prøve 2 doubles syrevolum. Man kan se ut ifra prøve 2 sitt diffraksjonsmønster i Figur 33 at den har endret sammensetning. Svovelsyren blitt tatt opp av prøven og dannet Mangansulfat. Blyulfat kommer også frem i diffraksjonsmønsteret til prøve 2. Mangankarbonat er allikevel fremdeles den tydeligste fasen i prøve 2. I prøve 3 har leachingreaksjonen økt. Mangankarbonat forsvinner fra diffraksjonsmønsteret mens blyulfat blir tydeligste stoff i mønsteret. Manganet som gjenstår i prøven er i form av mangansulfat.



Figur 34: diffraksjonsmønster prøve 0, 4, 5 og 6

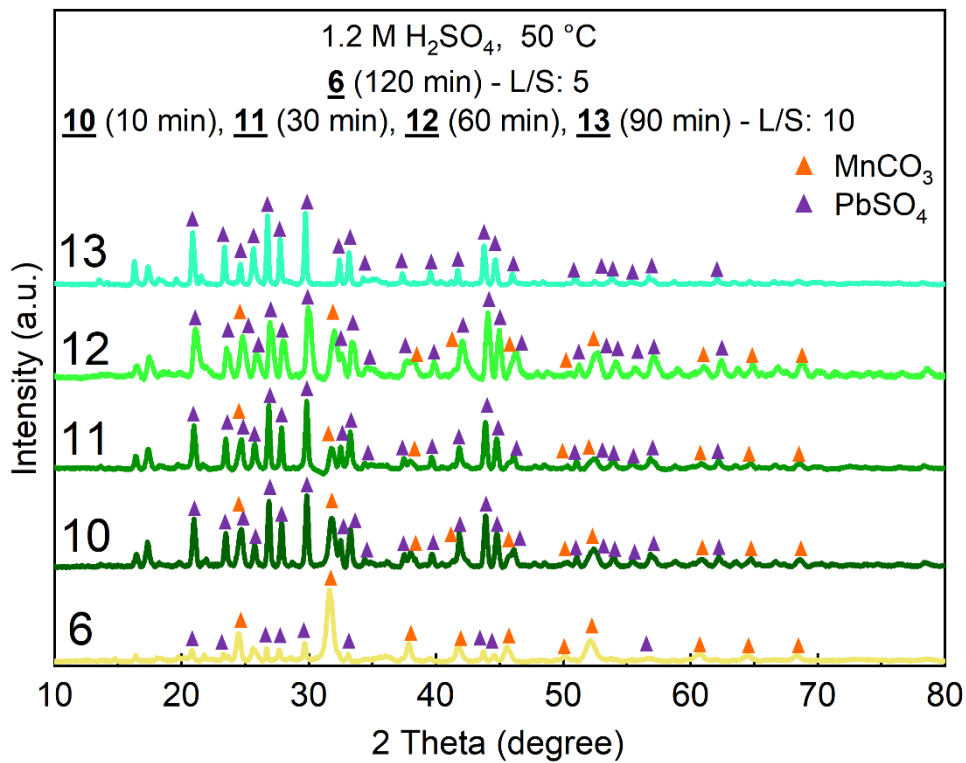
Som vist i Figur 34 er det lite leaching som har oppstått ved de to lavere syrevolumene i prøve 4 og 5. Begge diffraksjonsmønstrene er like for det ikke-leachede pulveret i prøve 0. Vektprosent mangan i prøve 4 og 5 er ca. lik 47 %. For prøvene som hadde en høyere vektprosent mangan enn 45 er mangankarbonat den eneste fasen som kunne identifiseres med XRD. Prøve 6 har vektprosent mangankarbonat på ca. 38%. Diffraksjonsmønsteret til prøve 6 viser derfor tre faser; mangankarbonat, mangansulfat og blyulfat.





Figur 35 diffraksjonsmønster prøve 0,7,8 og 9

I Figur 35 Figur 35 diffraksjonsmønster prøve 0,7,8 og 9 kommer samme resultat frem som i Figur 34. De to laveste syrevolumene har hatt en for liten leachereaksjon til å få identifisert noen andre faser enn mangankarbonat. Prøve 9 som hadde reaksjon med størst syrevolum 50 ml har mangan innhold på 44,5 wt%. Blyulfat og mangansulfat vises i diffraksjonsmønsteret for prøve 9. Prøve 9 er prøven med høyest mengde mangan vist i XRF som også inneholde de to andre fasene. Utslaget på diffraksjonsmønsteret for blyulfat og mangansulfat er også det minste av diffraksjonsmønstrene som hadde disse fasene. Den største økningen i metall utbytte var i overgangen mellom nest størst til størst L/S-forhold. Tyder på at videre økning av L/S-forhold vil gi høyere utbytte.



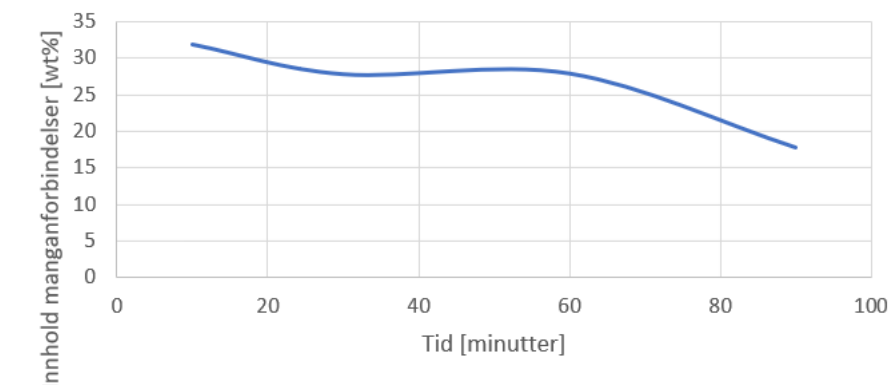
Figur 36: Diffraksjonsmønstre for prøve 6, 10, 11, 12 og 13

Prøvene i Figur 36 har alle lik konsentrasjon, men 10-13 har dobbel L/S-forhold i forhold til prøve 6. Som vist har prøve 10-13 sterkere utslag for blyulfat enn prøve 6, og har ut ifra XRF og ICPMS analysen vesentlig mindre gjenværende mangan. Prøve 6 ble leachet i 2 timer, mens prøve 10 ble leachet i 10 minutter. Dette antyder at økningen i L/S-forhold ikke bare økte metallutbyttet fra leaching, men også at leachingreaksjonen foregikk vesentlig raskere ved forhøyet L/S-forhold.

Det burde nevnes at, som vist i neste avsnitt, så flatet ut reduksjonen av manganinnhold i prøve 10-13, og det største hoppet i manganinnhold i denne serien er fra prøve 6 til prøve 10. Dette antyder at det er et tidlig reaksjonstrinn som er meget rask, og påvirkes sterkt av L/S-forhold, og som er lite avhengig av reaksjonstid. Derfor er det meget mulig at det blir mer utbytte ved lave reaksjonstider, dersom L/S-forhold økes ytterligere.

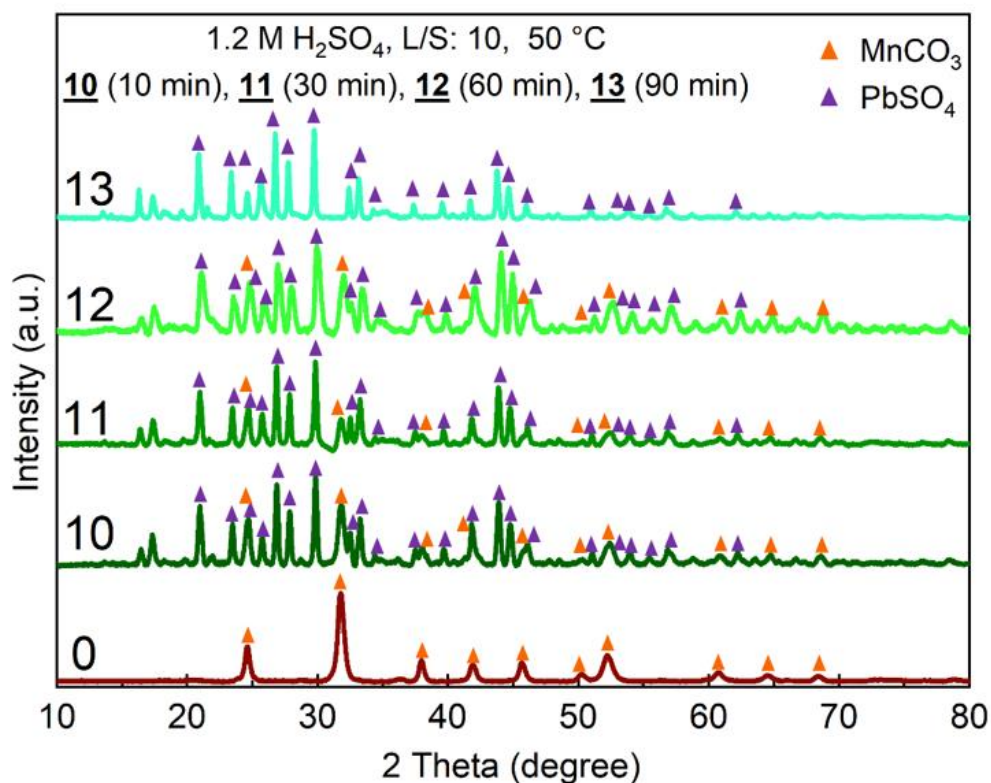
### 5.4.3 Reaksjonstid

Innhold mangankarbonat i prøve 10-13 kan plottes mot tid. Dette gjøres i figur 37 under. Manganinnholdet baseres på resultatet fra XRF.



Figur 37: Plott fra XRF målinger; Viser endring i manganinnhold som følge av reaksjonstid med 100mL 1,2M svovelsyre.

Som vist i Figur 37 synker manganinnhold med ca. 5 wt% fra 10 minutter til 30 minutter med reaksjonstid. Reduksjon i manganinnhold ser ut til å stoppe opp fra 30 minutter til 60 minutter for så å synke kraftig med 10 wt% fra 60 min til 90 minutter. Samme endring vises i diffraksjonsmønstrene i Figur 38 under.



Figur 38: Diffraksjonsmønstre for prøve 0, 10, 11, 12 og 13.

Prøve 10 har to tydelig faser blyulfat og mangankarbonat. Bly er den tydeligste fasen i diffraksjonsmønstret for prøve 10 og mangankarbonat er litt mindre tydelig. Prøve 11 har samme klare blyfase, men toppene til mangankarbonat er tydelig lavere enn for prøve 10. I diffraksjonsmønstret til prøve 12 er det ingen videre reduksjon av mangankarbonattoppene. Størst

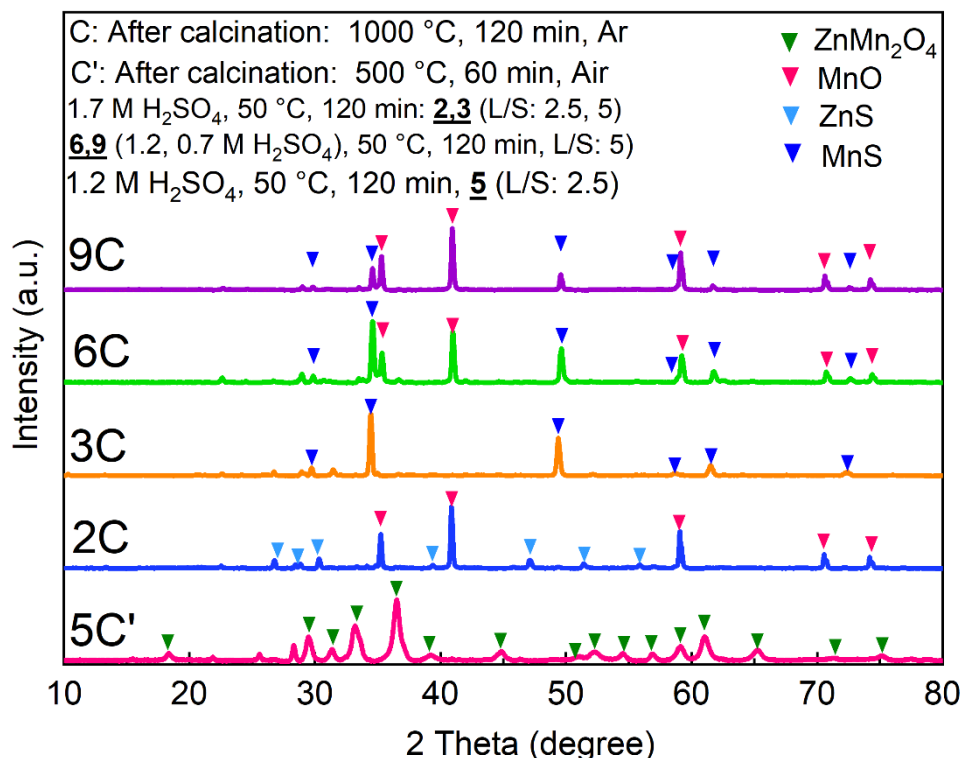
forskjell i Figur 38 oppstår i mønsteret for prøve 13. Der synker mengden mangankarbonat lavt nok til at det ikke lenger kan identifiseres.

At den største endringen oppstår i siste overgang tyder på at reaksjonen ikke er ferdig etter 90 minutter. Om man ønsker å øke utbytte mangan fra leachingen burde derfor reaksjonen stå lenger enn 90 minutter. Videre arbeid som kunne vært gunstig for å avgjøre økonomiske applikasjoner av bærekraftig gjenvinning av metaller fra manganslam via syreleaching i svovelsyre er å utforske hvor lang reaksjonstid som trengs for å ikke lenger få en slik økning i utbytte. Det kan oppnås ved å utføre samme leaching som i dette prosjektet med økt variasjon på reaksjonstid for leachingen.

Som vist fra likning (10) i kapittel 2.4, så blir hele syremolekylet forbrukt i leacheprosessen. Dette betyr at pH til løsningen øker etter hvert som leachingen blir mer fullstendig. Alle prøvene, bortsett fra 3 og 10-13, hadde lik pH på rundt 5. Dette kan bety at det er en kritisk grense ved denne pH-verdien, der leacheprosessen ikke lenger finner sted, eller er såpass treg at det ikke gir noen ytterligere utslag på pH. Dersom dette er tilfellet antyder de målte pH verdiene at leachingen i prøve 3 og 10-13 ikke ble fullstendig ved disse reaksjonstidene siden pH for disse fortsatt er meget lav. Man kan dermed forvente større grad av leaching ved lenger reaksjonstid i disse prøvene. Dette kan bli gjenstand for videre forskning.

## 5.5 Kalsinering

Diffraksjonsmønstrene til kalsinerte prøver 2C, 3C, 6C og 9C kan plottes i samme diagram for enklere sammenlikning i Figur 39. Figur 39: Diffraksjonsmønstrene til prøver 2C, 3C, 6C, 9C



Figur 39: Diffraksjonsmønstrene til prøver 2C, 3C, 6C, 9C og 5C

Resultater fra SEM-EDS for kalsinerte restmaterialet prøver i Tabell 17 justeres i henhold til resultatene fra XRD:

Tabell 23: Resultater fra EDS-analyse av de kalsinerte prøvene, justert for identifiserte faser

Grunnstoff/ prøve	MnO (wt%)	MnS (wt%)	ZnS (wt%)	S (wt%)	K (wt%)	Si (wt%)	Ca (wt%)	Pb (wt%)
2C	72,74	0,00	13,21	1,76	5,52	5,35	1,34	0,08
3C	0,00	63,77	0,00	5,57	10,12	10,12	10,32	0,10
6C	52,18	34,11	0,00	0,00	4,45	7,66	1,60	0,00
9C	83,40	11,23	0,00	0,00	1,87	2,93	0,57	0,00

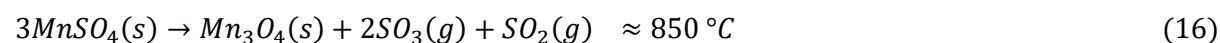
Tabell 23 viser justerte EDS resultater. Verdiene ble funnet ved å først dele på atommassen til de individuelle grunnstoffene, og så gange med molekylmassen til de identifiserte fasene. I tilfeller der sulfider identifiseres ble den ekstra massen til disse trukket fra resultatet til svovel. Verdiene ble så re-normalisert slik at totalen i alle tilfeller er 100%. I prøvene der både mangansulfid og manganoksid ble identifisert, ble det antatt at alt det identifiserte svovelet er bundet opp i mangansulfid-fasen. Dermed er det intet svovel igjen i justeringene til 6C og 9C. Alt mangan som var igjen etter denne justeringen antas å være manganoksid.

Det forventes omdannelse av hovedfasene mangankarbonat, mangansulfat og blyulfat under kalsinering. Dette beskrives videre under.

Mangankarbonat brytes ned til manganoksid og karbondioksid ved rundt 300 °C. [19]



Mangansulfat brytes ned til manganoksider i luftatmosfære over 600 °C [20]. Dette beskrives i likningene under:

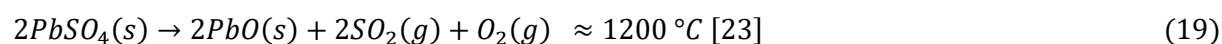


Disse likningene kan åpenbart ikke forklare forekomsten til Mangansulfid i prøvene etter kalsinering.

McWilliams et al., fant at mangansulfat kan brytes ned til mangansulfid i en reduserende atmosfære av karbonmonoksid [21], men det er uvisst om dette er lar seg anvende i dette tilfellet. Det er uansett et merkbart fravær av litteratur som diskuterer termisk nedbryting av mangansulfat i inert atmosfære. Dermed må reaksjonslikningen under, som beskriver antatt reaksjonsforløp i dette tilfellet, anses som noe spekulativt.



I likhet med mangansulfat er det et fravær av litteratur som beskriver termisk nedbryting av blyulfat. Diverse kilder oppgir nedbrytingsreaksjonen som følgende:



Kildene til disse likningene har den svakheten at de ikke oppgir atmosfære. Likning (19) er noe usannsynlig, siden blyulfat smelter ved lavere temperatur enn temperaturen i denne reaksjonen. En annen kilde oppgir samme reaksjon, men med lavere temperatur; rundt 900 grader °C [25]. Dog, selv om dette antas å stemme, så virker blyet i alle prøvene som ble kalsinert på 1050 °C å ha fullstendig fordampet, ut ifra EDS-resultatene. Dette er uventet, ettersom det antatte nedbrytningsproduktet, bly(II)oksid, har smeltepunkt på vesentlig høyere enn kalsineringstemperaturen; rundt 1500 grader.

Alternativt kan blyulfat mulig ha blitt kalsinert til blyulfid i stedet, men denne forbindelsen har også et for høyt smeltepunkt, 1100 °C, til å forklare fordampningen.

En annen mulighet er at blyulfatet i seg selv smeltet. Dette er en mulighet siden forbindelsen har smeltepunkt på bare litt over temperaturen det kalsinertes på; rundt 1087 °C. Siden argon ble kontinuerlig tilført og fjernet fra ovnen har trykket over det smeltede blyulfatet i tilfellet resultert i fullstendig fordampning. På den andre siden kan ikke dette forklare hvorfor bly har fordampet i prøve 2C også, ettersom temperaturen ved denne prøven mulig var lavere enn ved de andre prøvene. Dette punktet forklares nærmere senere i kapitlet. Ut ifra diskusjonen ovenfor anses det som ikke mulig å avgjøre et definitivt reaksjonsforløp for blyulfatet under kalsineringen, ut ifra tilgjengelige data.

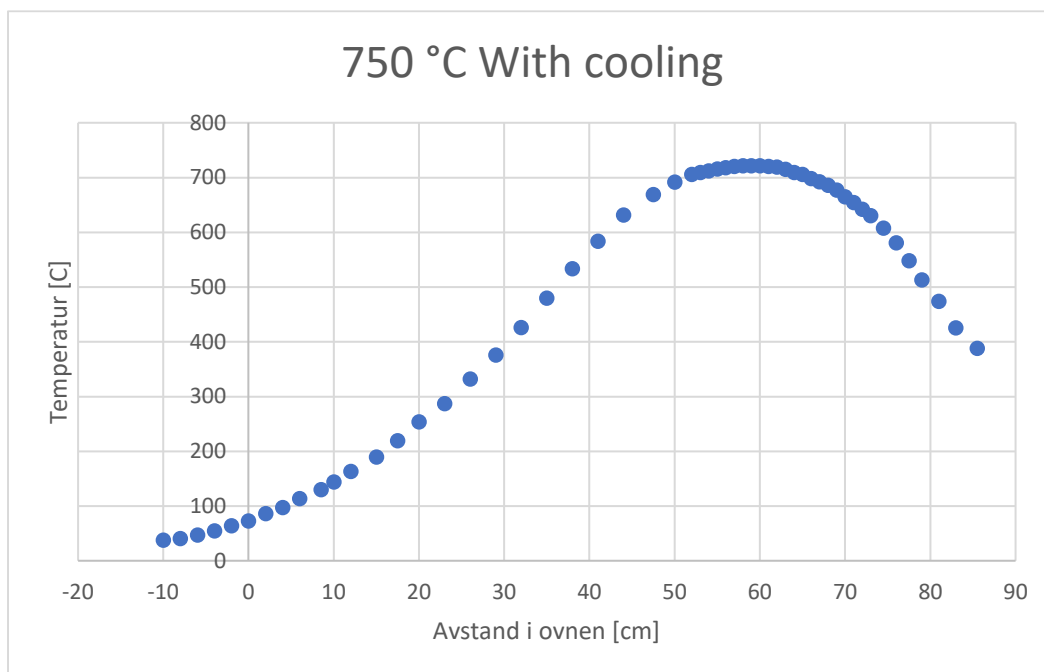
Forholdet mellom manganoksid og mangansulfid er av spesiell interesse, ettersom de indikerer grad av leaching i hver av prøvene. Mangansulfid antas å stamme fra mangansulfat i dette tilfellet. Mangansulfat stammer igjen antagelig fra at løslighetsgrensen ble oversteget under leachingen, som førte til at fasen utfeltes, og ble med i den «ureagerte» restmassen. Prøve 3 hadde størst volum av den sterkeste syren, og det er dermed ikke overraskende at kun mangansulfid ble identifisert i XRD-analysen. Fraværet av manganoksid, som stammer fra mangankarbonat, antyder fullstendig leaching i denne prøven.

Prøve 6C og 9C ble både manganoksid og mangansulfid identifisert. Ut ifra diffraksjonsmønstrene for disse er mengden manganoksid høyere i 9C, mens mangansulfid er høyere i 6C. Dette er logisk, siden prøve 9 hadde en svakere syre enn 6, og vill dermed ha hatt mer gjenværende mangankarbonat i forhold til mangansulfat.

Fraværet av mangansulfid i prøve 2C er overraskende siden mangansulfat ble identifisert i prøven før kalsinering. Likefult, på grunn av XRD-resultatet, så ble det i justeringene gjort i Tabell 17 kun tatt til høyde for ZnS. Dersom man antar at alt manganoksidet stammer fra mangankarbonat, så kan man si at prøve 2 hadde en grad av leaching mellom prøve 6 og prøve 9.

Forekomsten til ZnS i prøve 2C er i seg selv overraskende. Som vist fra XRF resultatene til prøvene etter leaching, men før kalsinering, er innholdet sink noenlunde lik i alle disse prøvene, men etter kalsinering er det kun prøve 2C som inneholder sink. Det er mulig at forholdene i prøve 3, 6 og 9 dannet en fase sink som har fordampet under kalsineringen, mens forholdene i prøve 2 dannet en fase av sink som kalsineres til ZnS.

En annen forklaring er at prøvene ble feilplassert inne i ovnen, som har ført til at prøve 2 ble stående utenfor varmesonen. Temperaturprofilen til ovnen vises i Figur 40.



Figur 40: Temperaturprofil inne i ovnen.

Det var ikke mulig å anskaffe temperaturprofil i ovnen på 1050 °C. Likefullt dersom en antar at aluminabåten er 10 cm lang og ble forskjøvet 5 cm for langt, så kan man forvente en temperaturgradient på rundt 100 °C. Antagelig mer når ovnen er innstilt på 1050 °C. Med tanke på at sinksulfid har et smeltepunkt på rundt 1800 °C så burde dette allikevel ikke ha utgjort en stor forskjell. På den andre siden så har metallisk sink et kokepunkt på rundt 900 °C, som er akkurat over temperaturen ved prøve 2C, dersom man antar at denne ble stående 5 cm for langt ute. Det er dermed mulig at sink ble redusert til sin metalliske form av noe ved disse temperaturene, som førte til total fordampning i prøvene som var inne i varmesonen; altså 3C, 6C, og 9C. ZnS må i tilfellet ha blitt dannet i prøve 2C under nedkjøling.

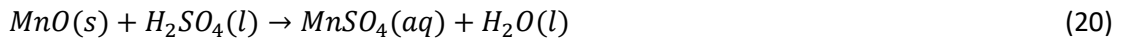
Det er likefullt uklart om dette faktisk skjedde, eller hva det faktiske reaksjonsforløpet er. Dette kan mulig bli gjenstand for videre forskning.

Prøve 5C ble kalsinert på lavere temperatur. Kun hetaerolitt ble identifisert i XRD analysen av denne prøven. I denne forbindelsen har mangan et oksidasjonstall på III, i motsetning til forbindelsene i de andre prøvene. Dette kommer antagelig av at denne kalsineringen ble utført i luft, mens de andre kalsineringene ble utført i en inert atmosfære av argon. Prøve 5 før kalsinering hadde lite svovel, og forskjellen etter kalsinering er omtrent halve. Dette kan være blyulfat som har blitt kalsinert til blyoksid, men dette indikeres ikke i diffraksjonsmønsteret. Verdt å nevne er at ifølge EDS-analysen så er innholdet av mangan og sink nesten helt støkiometrisk riktig i forhold til hetaerolitt-fasen. Hetaerolitt utgjør dermed omtrent 80% av prøven.

Prøven hadde en masse på 1,15 g før kalsinering, og 0,81 g etter. Dette tilsvarer en reduksjon på rundt 30%. I følge XRF resultatene utgjør CO<sub>2</sub> i mangankarbonat rundt 18% av totalvekten, som da blir tapt når mangankarbonat kalsineres til manganoksid. Ettersom at D-labs som utførte XRF-analysen og identifiserte feil fase av svovel i prøve 5, så er det utfordrende å si et eksakt tall, men resten av den tapte massen er antagelig svoveltgasser.

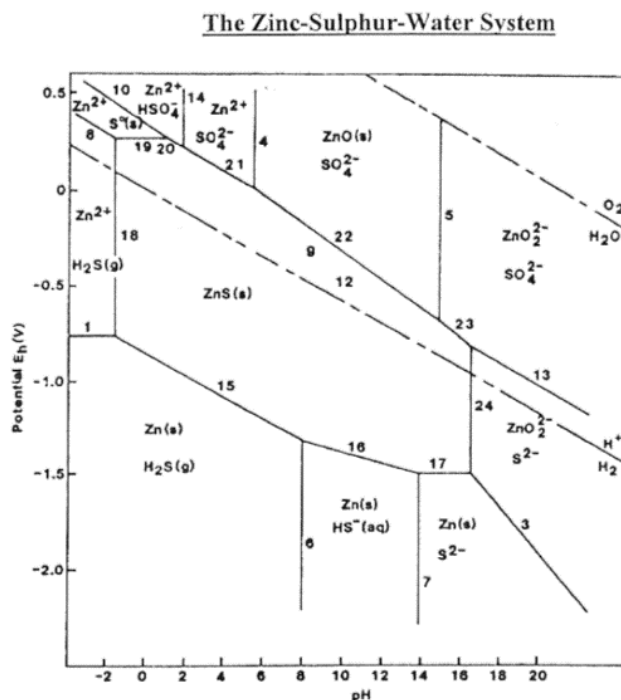
## 5.6 Reaksjonskjemi

Endringen av mangankarbonat til mangansulfat står beskrevet i likning (10), presentert i kapittel 2.4. Siden kun mangankarbonat ble identifisert i XRD analysen er det noe spekulativt hva som kan være reaksjonsmekanismen til andre vesentlige stoffer som bly og sink, siden det strengt talt er ukjent hva slags fase disse befinner seg i i slammet. En mulig reaksjon mellom  $MnO$  og svovelsyre beskrives i likningen under:



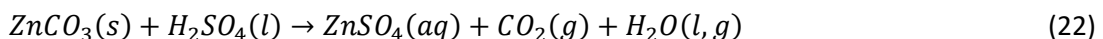
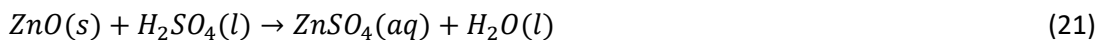
Ut ifra resultatene fra analysen til Ravary et al., antas det at sink er bundet opp som karbonatet og oksidet. Under vises Pourbaix diagrammet for sink-svovel systemet.

The Eh-pH (Pourbaix) diagram for the Zn-S-H<sub>2</sub>O system at 25°C is shown below:



Figur 41: Pourbaix diagram for Zn-S-H<sub>2</sub>O systemet [24]

Dersom sink befinner seg i fasene  $ZnCO_3$  eller  $ZnO$ , så kan en foreslå et reaksjonsforløp, som vist i likningene under:



På den andre siden så viser resultater fra XRF liten endring i sinkinnhold i prøvene før og etter leaching i prøvene som endte opp med pH = 5. Dette kan antyde at sink ble i utgangspunktet omgjort til løselig  $ZnSO_4$ , som ble omdannet til uløselig  $ZnS$  ettersom pH økte. Dette er teoretisk sett mulig ut ifra Pourbaix diagrammet. Det er også verdt å nevne at  $ZnS$  ble identifisert etter kalsinering i prøve 2C. I tilfellet betyr det at det faktisk ikke har skjedd en kalsinering av sinksulfat, men heller at sinksulfid var til stede i prøven før kalsinering. Det er fortsatt uklart hva slags fase sink befant seg i de andre prøvene som ble kalsinert, og det kan være hensiktsmessig å utføre kalsinering på nytt med noe lavere temperatur for å unngå fordampning av sink i prøve 3C, 6C og 9C.



Prøvene som hadde lav pH etter leaching, altså prøve 3 og 10-13, har vesentlig lavere sinkinnhold i restmassen etter leaching enn før, ifølge EDS og XRF analysen. Sink har dermed antagelig i større grad forblitt i  $ZnSO_4$  fasen etter leaching, som er oppløst. Det er uansett fortsatt en vesentlig mengde sink igjen i disse prøvene, som mulig kan være  $ZnS$ . Dannelse av  $ZnS$  kan dermed utgjøre en vesentlig utfordring med å gjenvinne sink fra manganslam med svovelsyre.

Det er uklart hvilken fase bly befinner seg i i slammet før leaching, men dersom en antar bly(II)oksid, kan en mulig reaksjonsmekanisme ut ifra Pourbaux diagrammet til bly i Figur 10 være



Som nevnt i kapittel 2.4 blir blyulfat ustabil ved negativ pH. Syreløsning I og II hadde begge antagelig negativ pH i utgangspunktet, men alle løsningene endte opp med positiv pH. Dette betyr at eventuelt oppløst blyulfat mest sannsynlig har blitt utfelt av løsningen i løpet av leachingen.

## 5.7 Oppsummering

Ut ifra diskusjonen og resultatene er det klart at L/S-forhold og reaksjonstid var de viktigste faktorene. Et eksempel på dette er prøve 10 og prøve 6, der førstnevnte har dobbel L/S-forhold, og leachet mer i 10 minutter enn sistnevnte leachet i to timer. Konsentrasjonen spilte også en rolle, men overgangen fra lav til høy L/S-forhold hadde i alle tilfeller mer effekt enn å øke konsentrasjonen.

Kalsinering av prøver med høy grad av leaching resulterer i dannelse av mangansulfid, mens prøver med lav grad av leaching danner manganoksid, i inert atmosfære.

## 6 Konklusjoner

- Økning av alle forsøksparametere (syrekonsentrasjon, L/S-forhold og reaksjonstid) førte til større utbytte av mangan.
  - Økning av konsentrasjon førte til vesentlig økning av mangan som gikk til løsning ved det største L/S-forholdet; 5. Økning hadde mindre effekt ved L/S-forhold lik 2,5, og ingen effekt ved L/S-forhold på 1,25.
  - Økning av L/S-forholdet førte til større grad av oppløsning ved alle syrekonsentrasjonene. Den ytterlige økningen av L/S-forholdet til 10 ved syrekonsentrasjon lik 1,2 molar hadde vesentlig større effekt enn økning av noen annen singularær forsøksparameter.
  - Økning av reaksjonstid førte til større grad av mangan som gikk til løsning. Hovedparten av oppløsningen skjedde innen 10 minutter.
- Av disse hadde økning av L/S-forhold størst effekt på utbyttet. Prøvene med høyest L/S-forhold har 60-70% gjenvinning av mangan.
- Forbindelser av mangan og til en viss grad sink gikk til løsning.
- Forbindelser av bly og sink forble hovedsakelig i restmassene etter leaching.
- I prøvene som ble kalsinert på 1050 grader °C ble  $MnSO_4$  og  $MnCO_3$  kalsinert til henholdsvis  $MnS$  og  $MnO$ , mens bly fordampet. Sink fordampet i de fleste tilfeller.
- I prøven som ble kalsinert på 500 grader °C ble fasene av mangan og sink omdannet til hetaerolitt.

## Forslag til videre forskning

- Undersøke hvorfor de filtrerte løsningene var såpass utfordrende å analysere med ICP-MS
- Undersøke effekt av lenger reaksjonstid på utbyttet fra leaching, spesielt i de tilfeller der pH endte opp lavere enn 5.
- Undersøke effekt av større L/S-forhold på utbyttet fra leaching.
- Undersøke hva som forårsaket dannelse av sinkulfid i prøve 2C, og hetaerolitt i prøve 5C.

## Referanser

- [1] Olsen, Sverre, et al. *Production of Manganese Ferroalloys*. Tapir, 2007.
- [2] SFI waste report. confidential document.
- [3] Sarna, Satyendra. "Production of Ferro-Manganese." *IspatGuru*, <https://www.ispatguru.com/production-of-ferro-manganese/>.
- [4] B. Ravary, et al. "PROGRESS IN RECYCLING SLUDGE FROM OFF-GAS CLEANING OF MANGANESE ALLOY FURNACES" 13<sup>th</sup> International Ferroalloys Congress, Almaty, June 2013
- [5] "United States Geological Survey." *National Minerals Information Center - Data and Tools | U.S. Geological Survey*, <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/data>.
- [6] Kristiansen, Linn-Maren, and Casper van der Eijk. *Overview of the Norwegian Metallurgical Industry Part 1: Companies and Production*. SFI Metal Production / NTNU, <https://www.ntnu.edu/documents/1263635097/1279861738/Student+report+2020+Part+1+Companies+and+Production+%281%29.pdf/a83d729c-1357-3194-99fa-8dec542effc6?t=1621337160315>.
- [7] J, Sancho, et al. "METHOD OF OBTAINING ELECTROLYTIC MANGANESE FROM FERROALLOY PRODUCTION WASTE" 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy. Madrid, 2009.
- [8] "Let's Talk about Red Mud (Bauxite Residue)." *h2020harare.Eu*, <https://h2020harare.eu/lets-talk-about-red-mud-bauxite-residue>.
- [9] Kátai-Urbán, Lajos. "Sixth Meeting of the Conference of the Parties to the Convention on the Transboundary Effects of Industrial Accidents." [https://unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2010/teia/presentations/5-1Conference UNECE Hungary red mud disaster CD.pdf](https://unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2010/teia/presentations/5-1Conference%20UNECE%20Hungary%20red%20mud%20disaster%20CD.pdf)
- [10] "ENSUREAL Results." *ENSUREAL*, <https://ensureal.com/results/>.
- [11] Rieger J, Colla V, Matino I, Branca TA, Stubbe G, Panizza A, Bronzi C, Falsafi M, Hage J, Wang X, Voraberger B, Fenzl T, Masaguer V, Faraci EL, di Sante L, Cirilli F, Loose F, Thaler C, Soto A, Frittella P, Foglio G, di Cecca C, Tellaroli M, Corbella M, Guzzon M, Malfa E, Morillon A, Algermissen D, Peters K, Snaet D. Residue Valorization in the Iron and Steel Industries: Sustainable Solutions for a Cleaner and More Competitive Future Europe. *Metals*. 2021; 11(8):1202. <https://doi.org/10.3390/met11081202>
- [12] "Ceramics." *Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs*, [https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/related-industries/non-metallic-products-and-industries/ceramics\\_en](https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/related-industries/non-metallic-products-and-industries/ceramics_en).

- [13] Momade, Francis W.Y. “Sulphuric Acid Leaching of the Nsuta Manganese Carbonate Ore.” *Kwame Nkrumah University of Science and Technology*, Elsevier, 1994, p. 5.
- [14] Barnes, Peter. (2014). An Investigation into the Corrosion Fatigue Behaviour of High Strength Carbon Steel Tensile Armour Wires. 10.13140/RG.2.1.1863.0883.
- [15] Zimáková, Jana & Vaculík, Sebastian & Bača, P. & Fryda, Daniel. (2015). The importance of observation of structural changes of lead acid battery active mass in special applications in the mining industry. *Acta Montanistica Slovaca*. 20. 165-171. 10.3390/ams20030165.
- [16] “Can a Ph Probe Detect Negative Ph?” *Atlas Scientific*, 24 Mar. 2022, <https://atlas-scientific.com/blog/can-ph-probe-detect-negative-ph/#:~:text=A%20negative%20pH%20occurs%20when,pH%20%3D%20-log%5BH%2B%5D>.
- [17] Ul-Hamid, Anwar. *Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, SPRINGER, 2019, pp. 15, 16, 272.
- [18] “Handheld XRF Analysis | Light Element Analysis in Alloys | Challenges and Innovations.” *Bruker Alloy Tester*, <https://alloytester.com/xrf-analysis-light-elements-alloys>.
- [19] Wang, Ting-jian, et al. “Tuning of Synthesis Conditions by Thermal Decomposition towards Gadolinium-Doped Manganese Carbonate Nanoparticles with Uniform Size and High Relaxivity.” *New Journal of Chemistry*, vol. 41, no. 1, 2017. <https://doi.org/10.1039/c6nj02739c>.
- [20] Warner, T.E., et al. “On the Thermal Stability of Manganese(II) Sulfate and Its Reaction with Zeolite A to Form the Sodalite  $\text{Na}_6\text{Mn}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_2$ .” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 277, 2019, pp. 434–440., <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.038>.
- [21] McWilliams, John P., and A. Norman Hixson. “Thermal Decomposition of Manganese Sulfate.” *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 15, no. 3, 1976, <https://doi.org/10.1021/i260059a002>.
- [22] “Lead(II) Sulfate.” *Wikipedia*, Wikimedia Foundation, 18 Mar. 2022, [https://en.wikipedia.org/wiki/Lead\(II\)\\_sulfate](https://en.wikipedia.org/wiki/Lead(II)_sulfate).
- [23] “The Thermal Decomposition of Lead(II) Sulfate.” *Chemiday*, 4 July 2015, <https://chemiday.com/en/reaction/3-1-0-9813>.
- [24] “Chegg Study Questions and Answers .” *Chegg*, <https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/zns-dissolved-form-zn2-h2s-zn2-s0-zn2-so42--write-half-equations-reactions-ii-dissolution--q39796698>.
- [25] Mostowitsh, W. (1916). “The Decomposition and Reduction of Lead Sulphate at Elevated Temperatures”. <https://tinyurl.com/bddjb66c>

## Vedlegg

Vedlegg 1: Rådata fra XRD

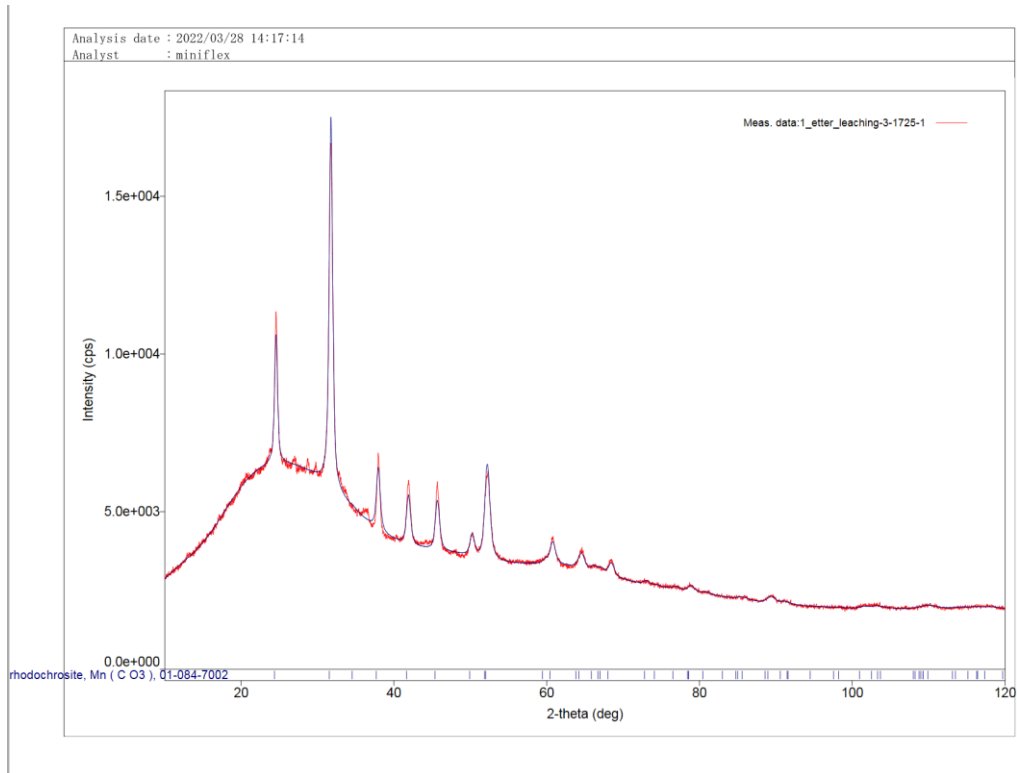
Vedlegg 2: Utrekning av fortynning av løsning til ICP-MS

Vedlegg 3: Utrekning av masse i løsningene basert på resultater fra ICPMS

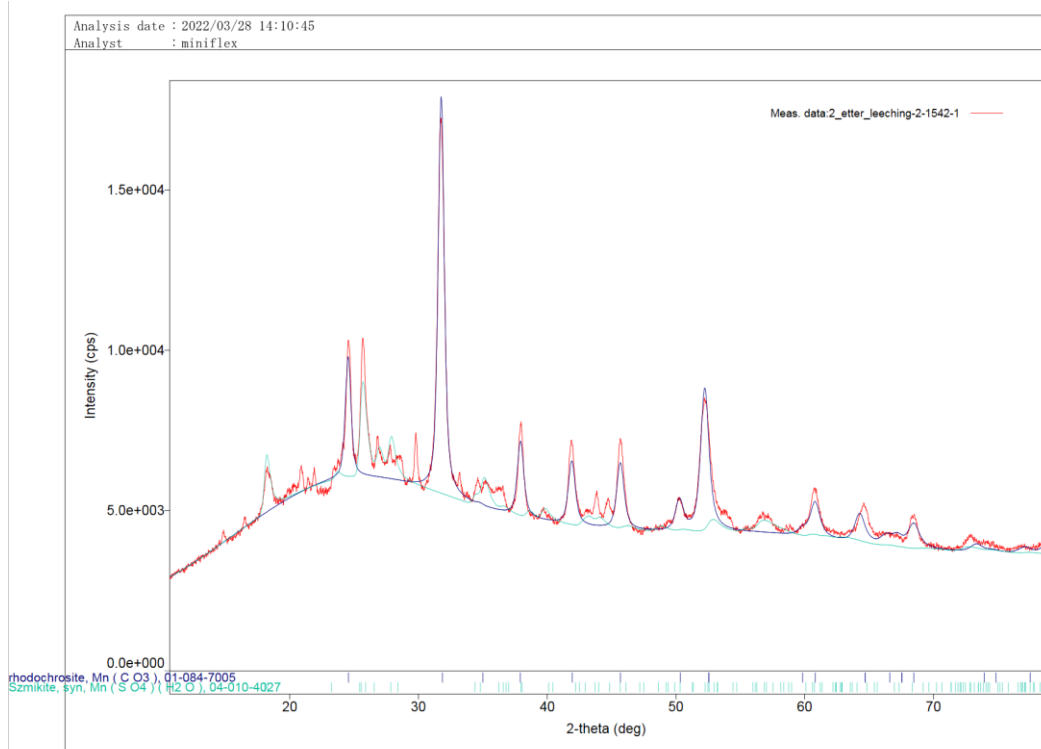
Vedlegg 4: Utrekninger av justerte XRF resultater

Vedlegg 5: Utrekninger av justerte EDS resultater

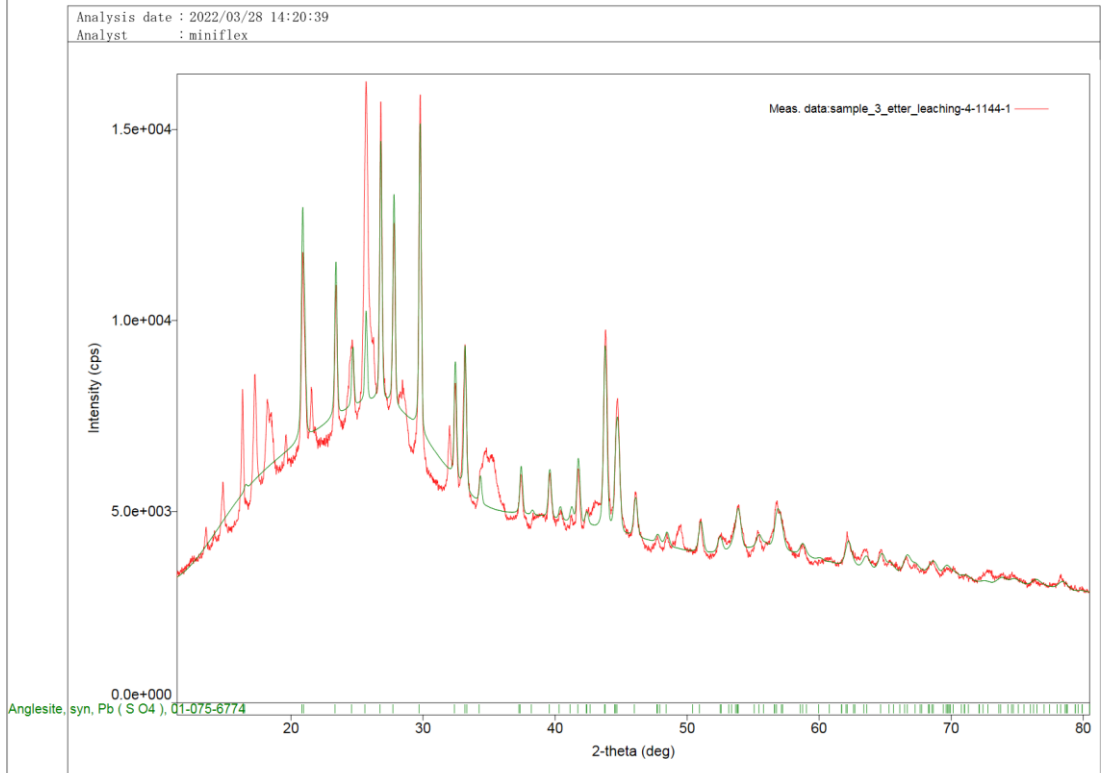
## Vedlegg 1: Rådata fra XRD.



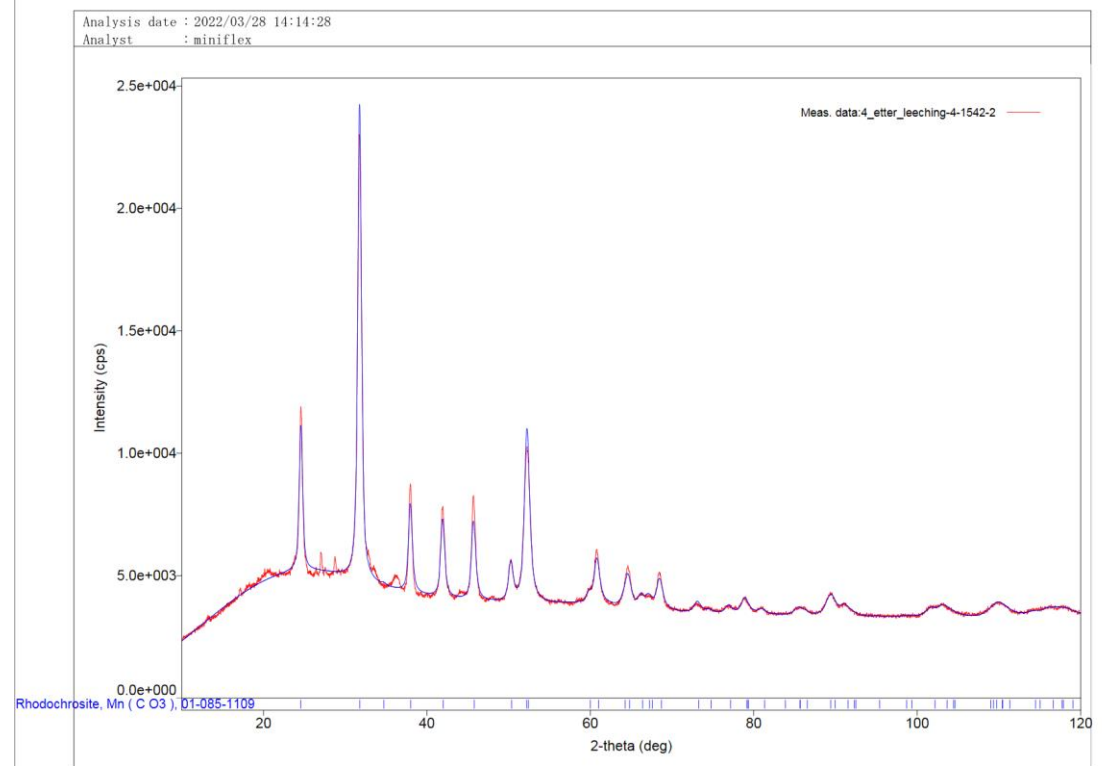
Figur 42: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 1



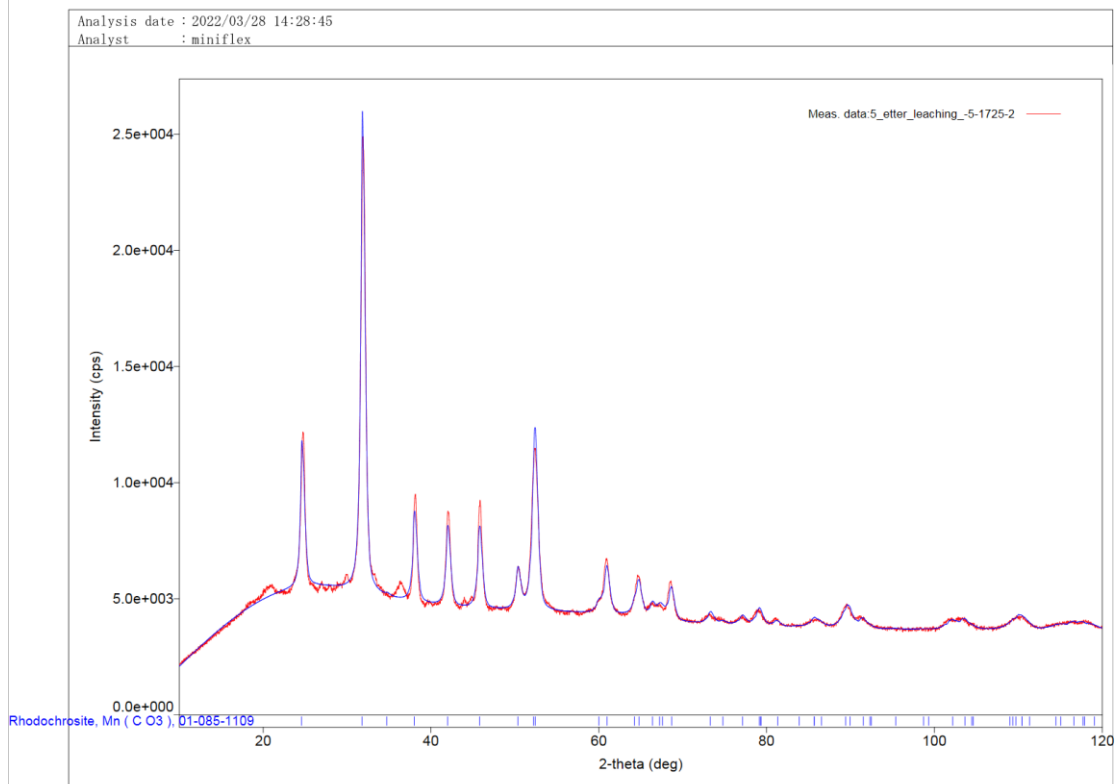
Figur 43: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 2



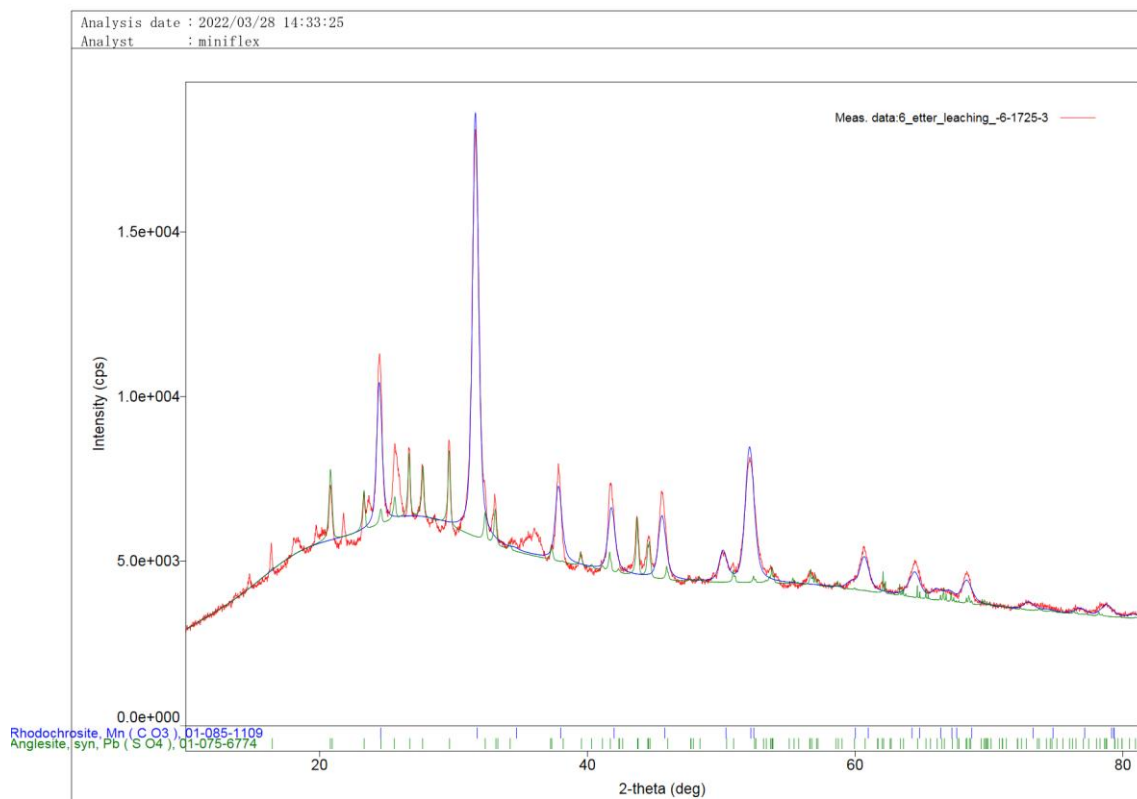
Figur 44: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 3



Figur 45: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 4

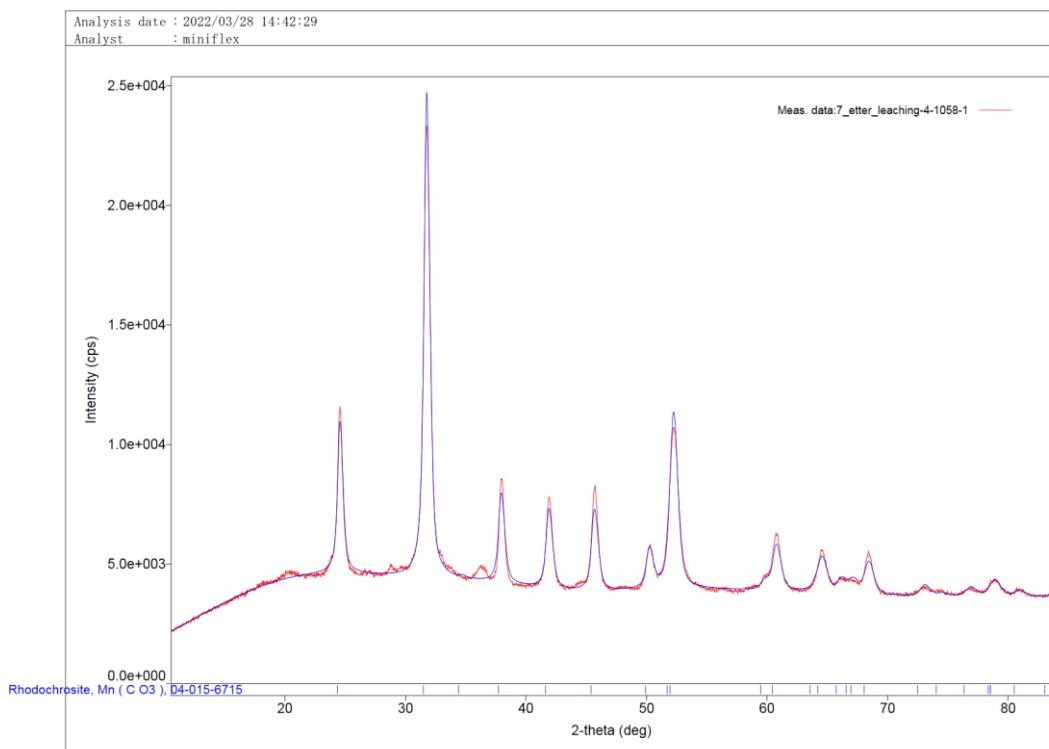


Figur 46: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 5

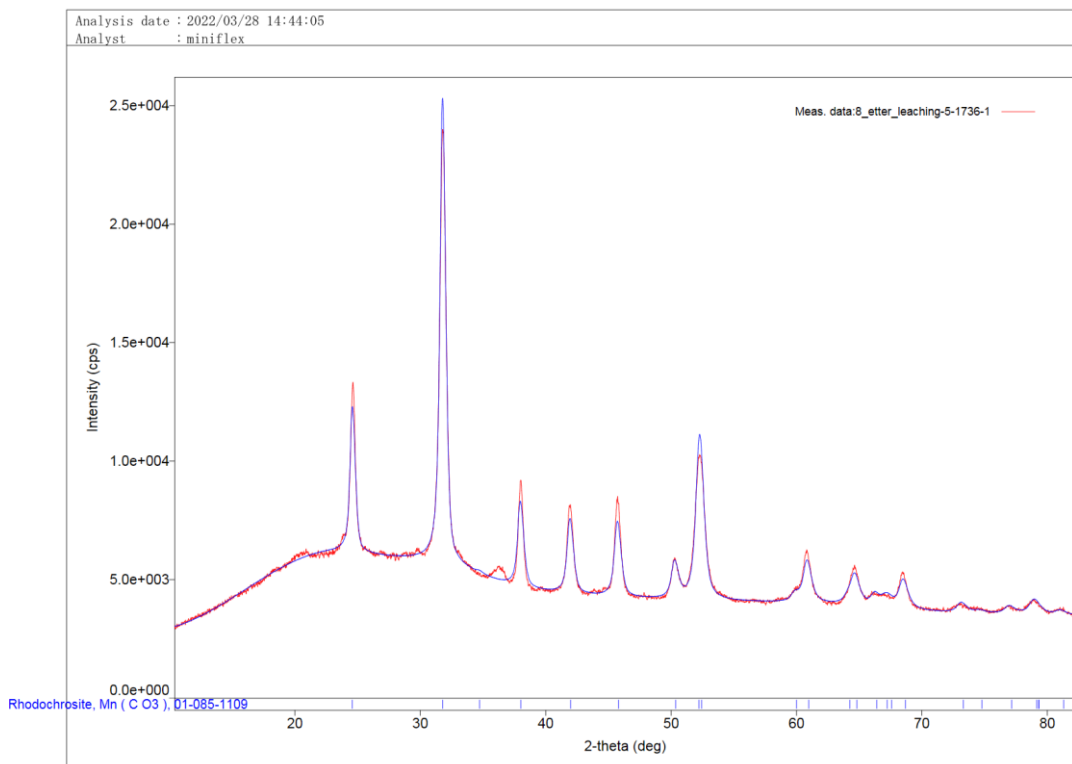


Figur 47: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 6

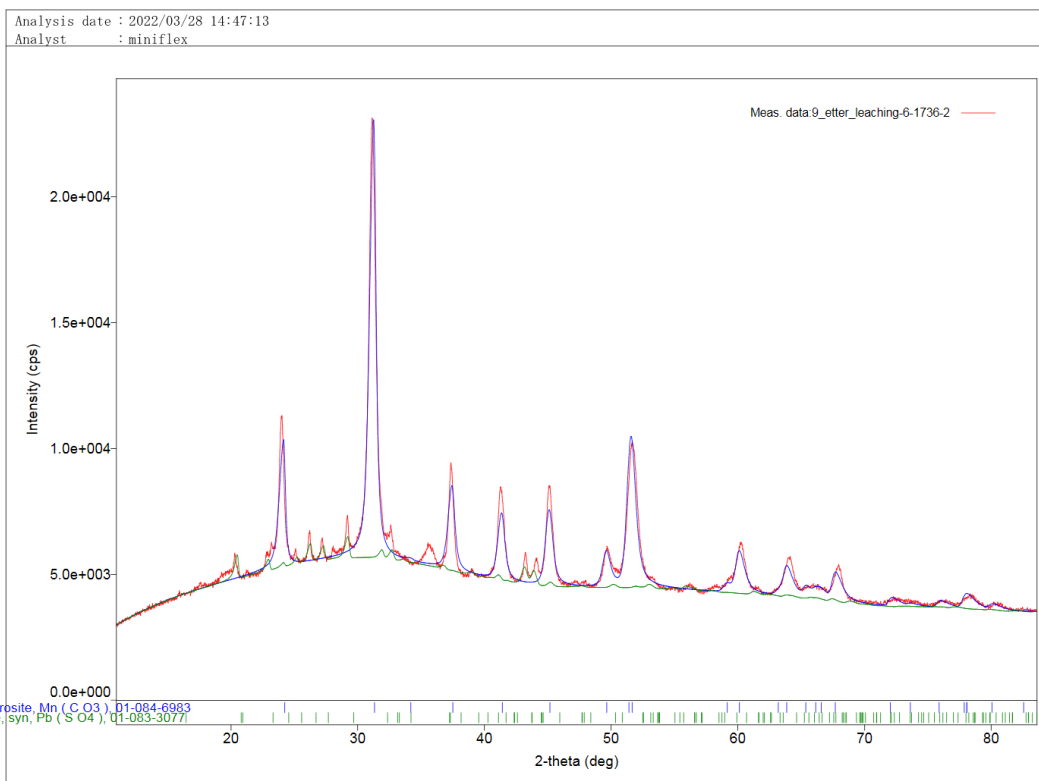




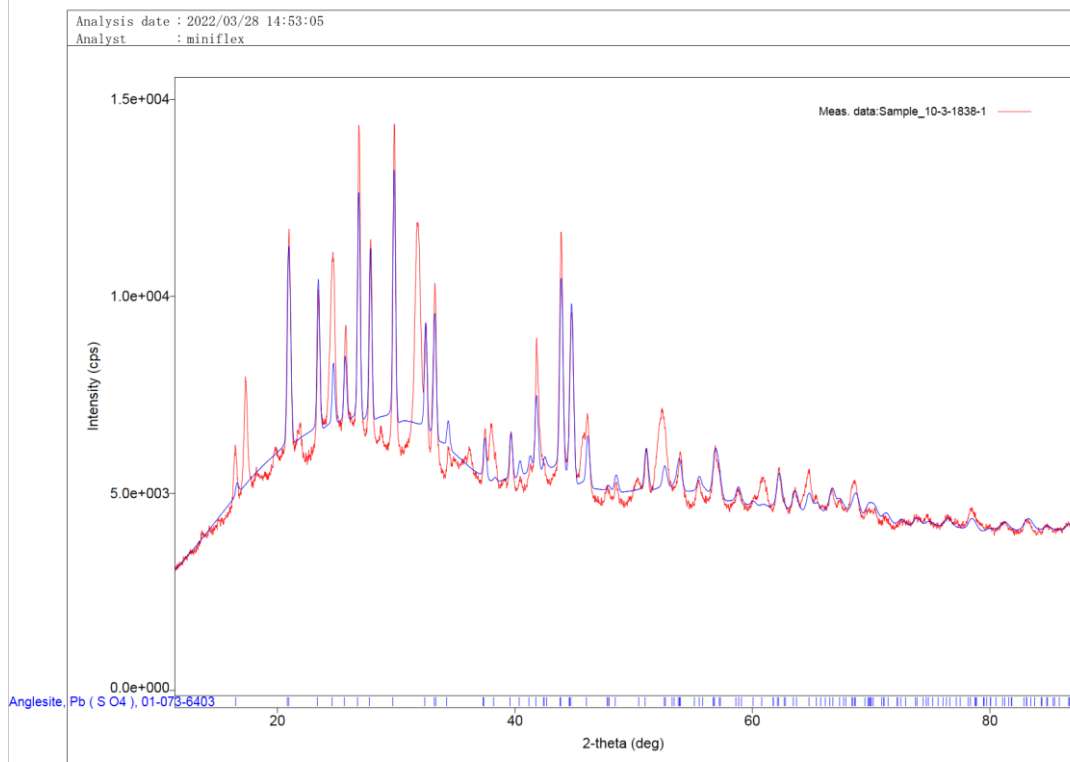
Figur 48: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 7



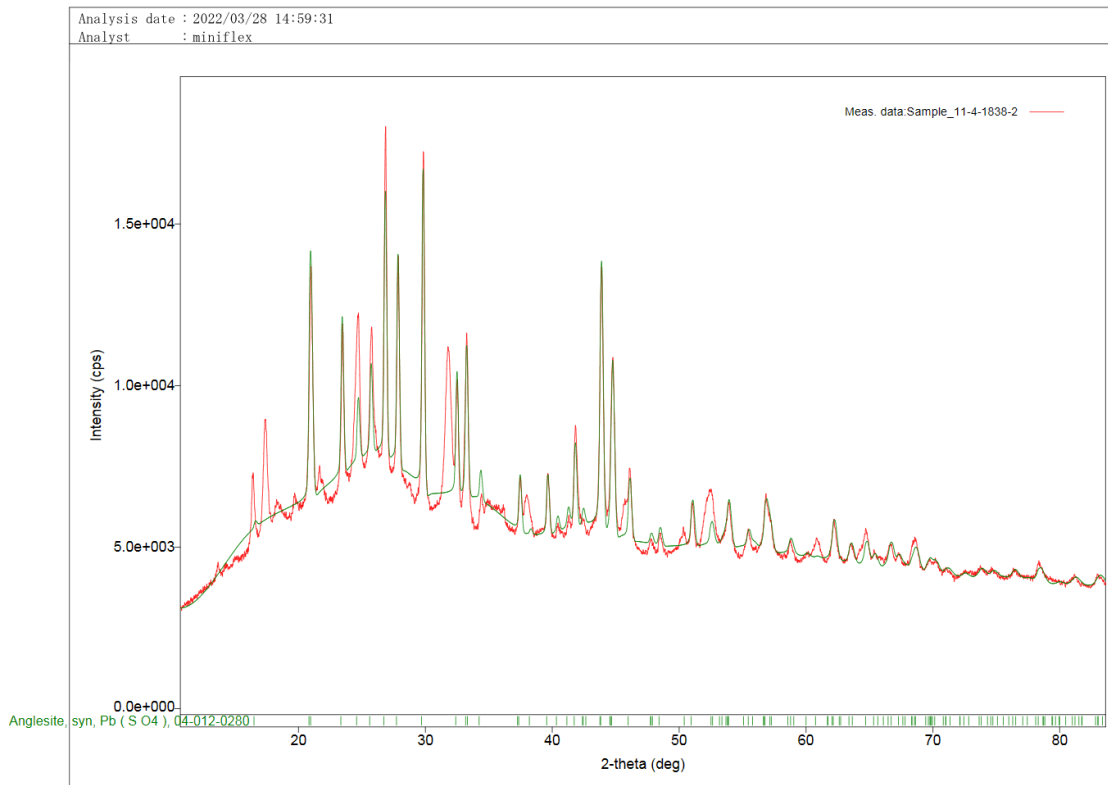
Figur 49: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 8



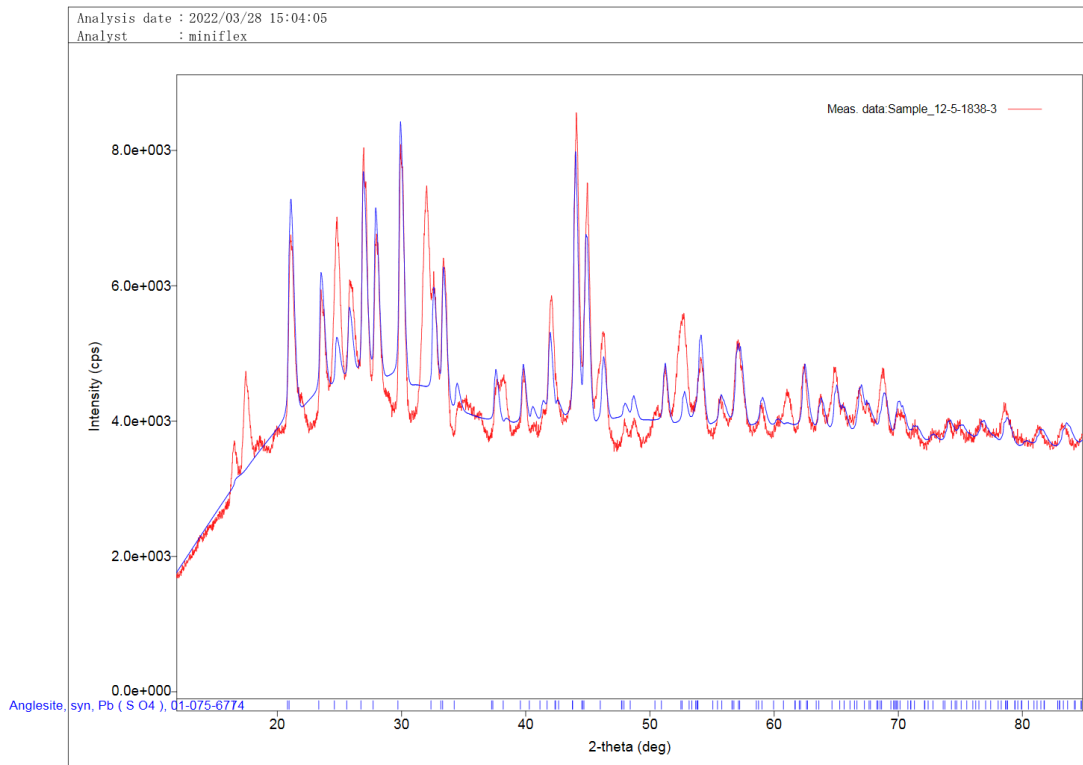
Figur 50: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 9



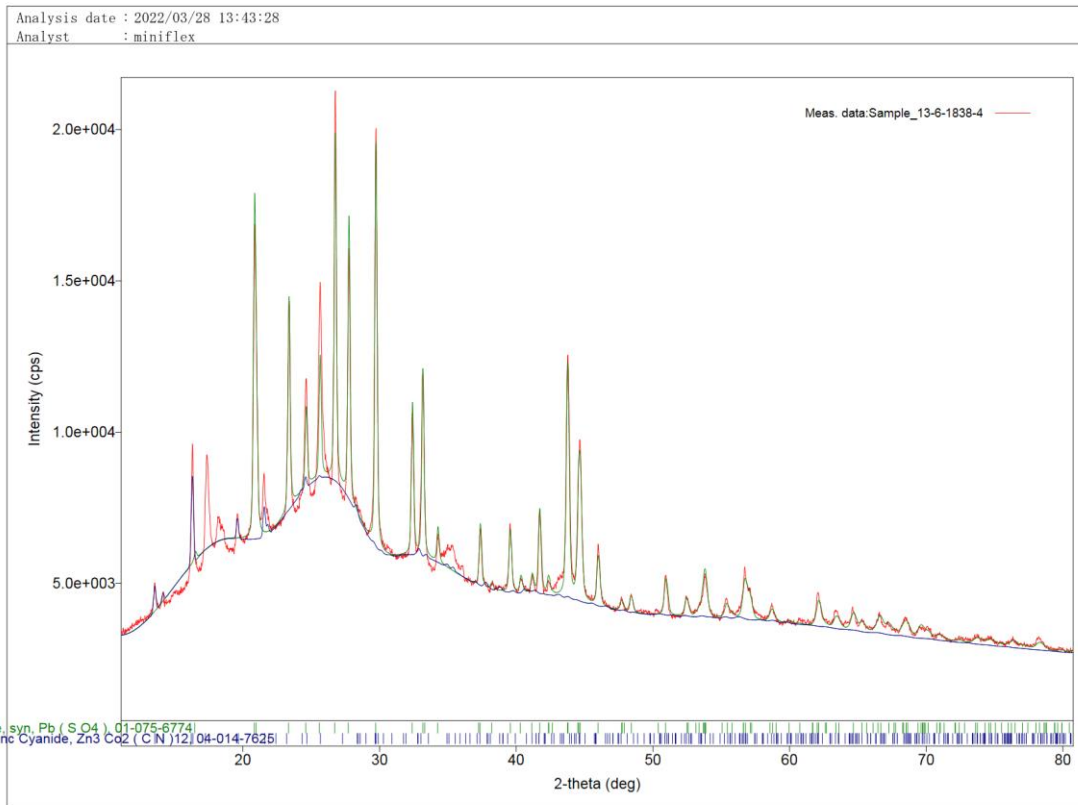
Figur 51: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 10



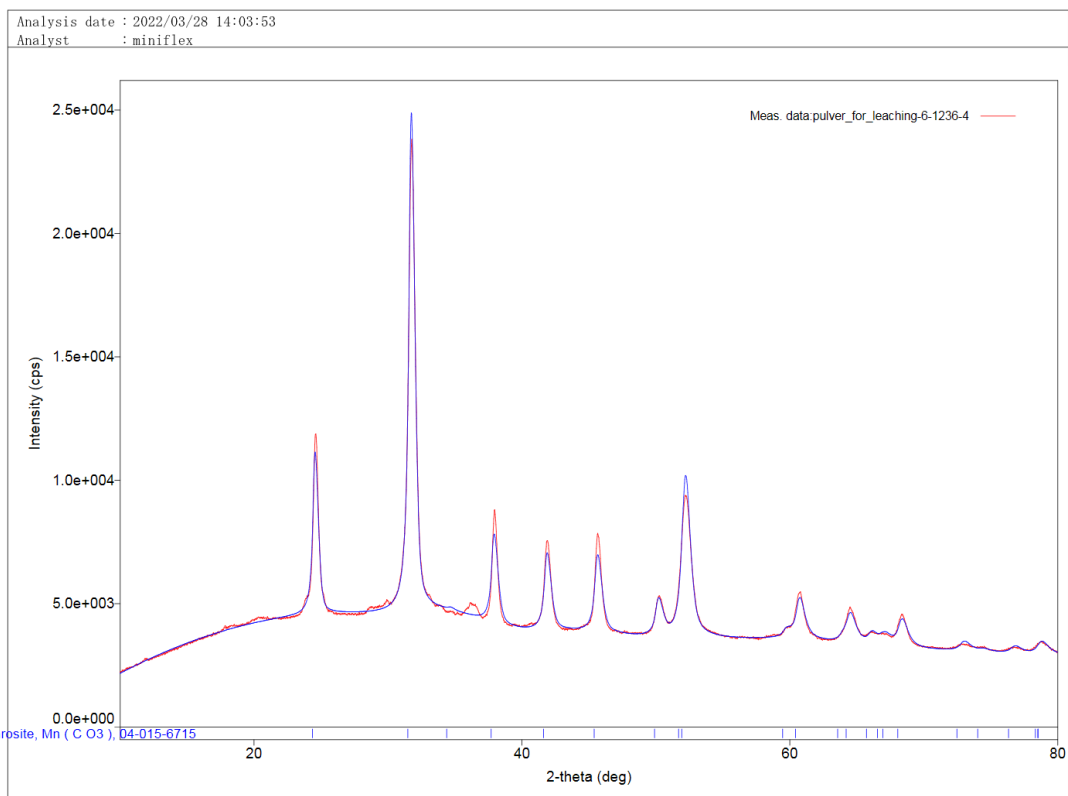
Figur 52: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 11



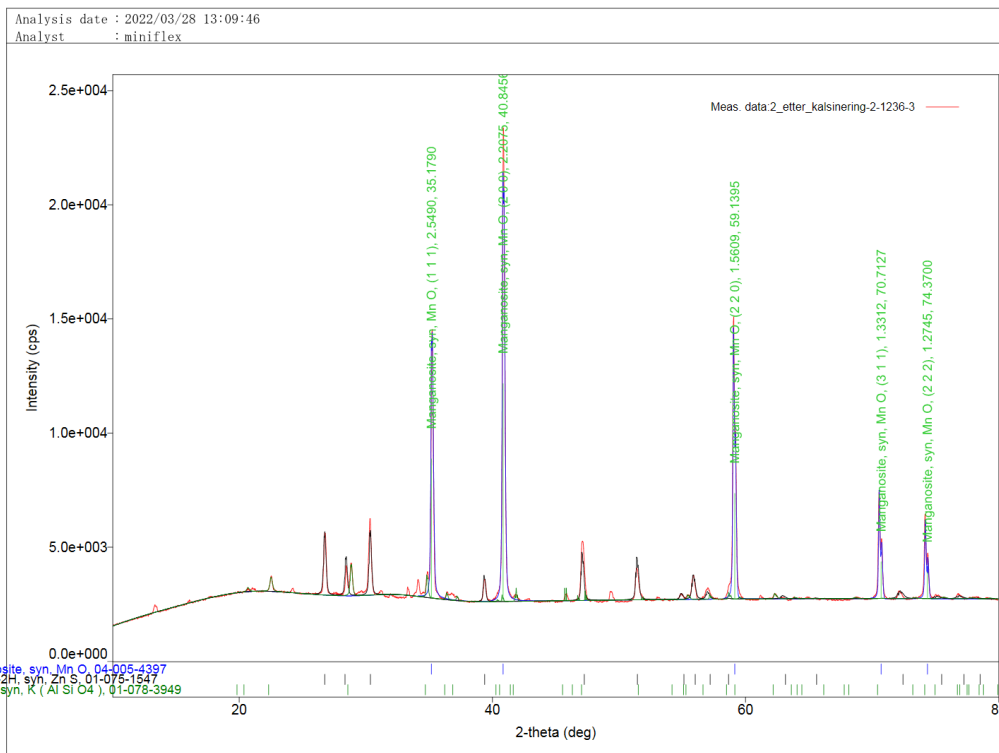
Figur 53: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 12



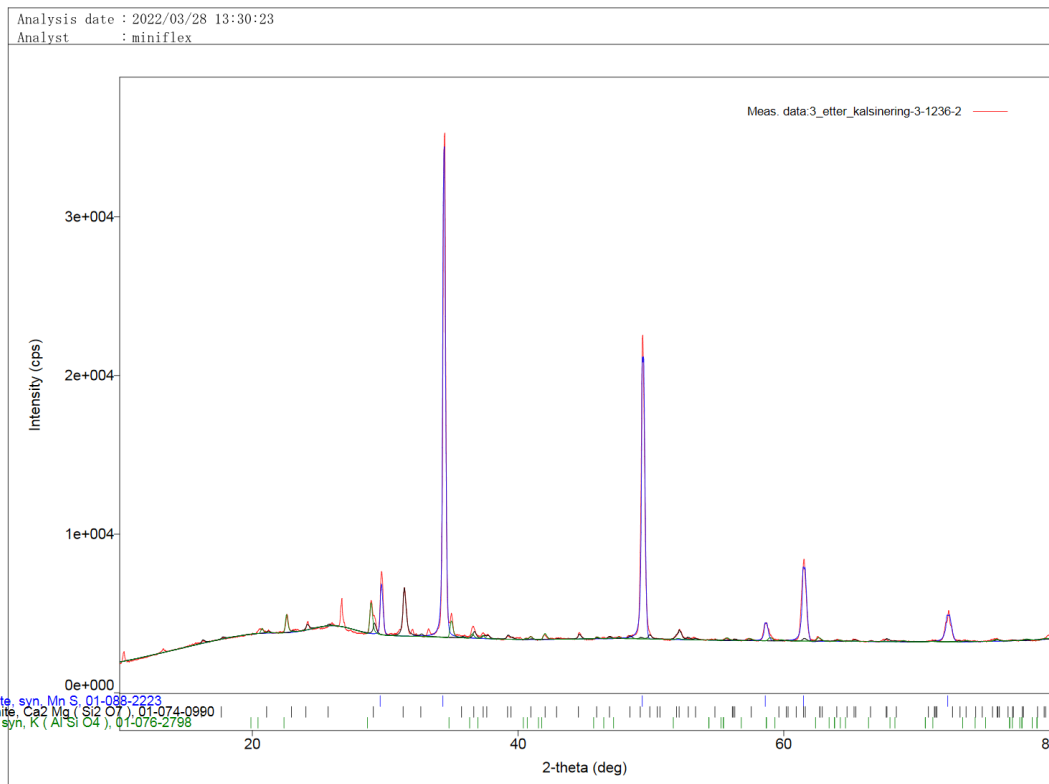
Figur 54: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 13. Merk at kobolt-fasen er feilidentifisert.



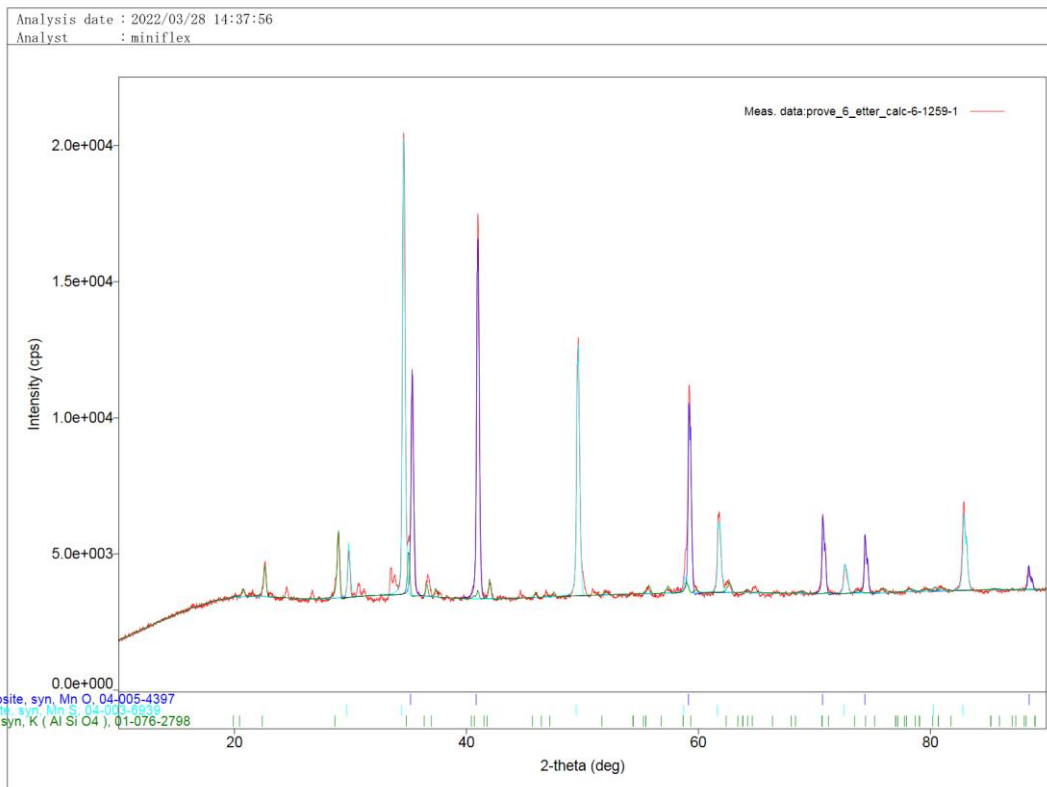
Figur 55: Diffraksjonsmønster fra analyse av slammet før leaching (prøve 0)



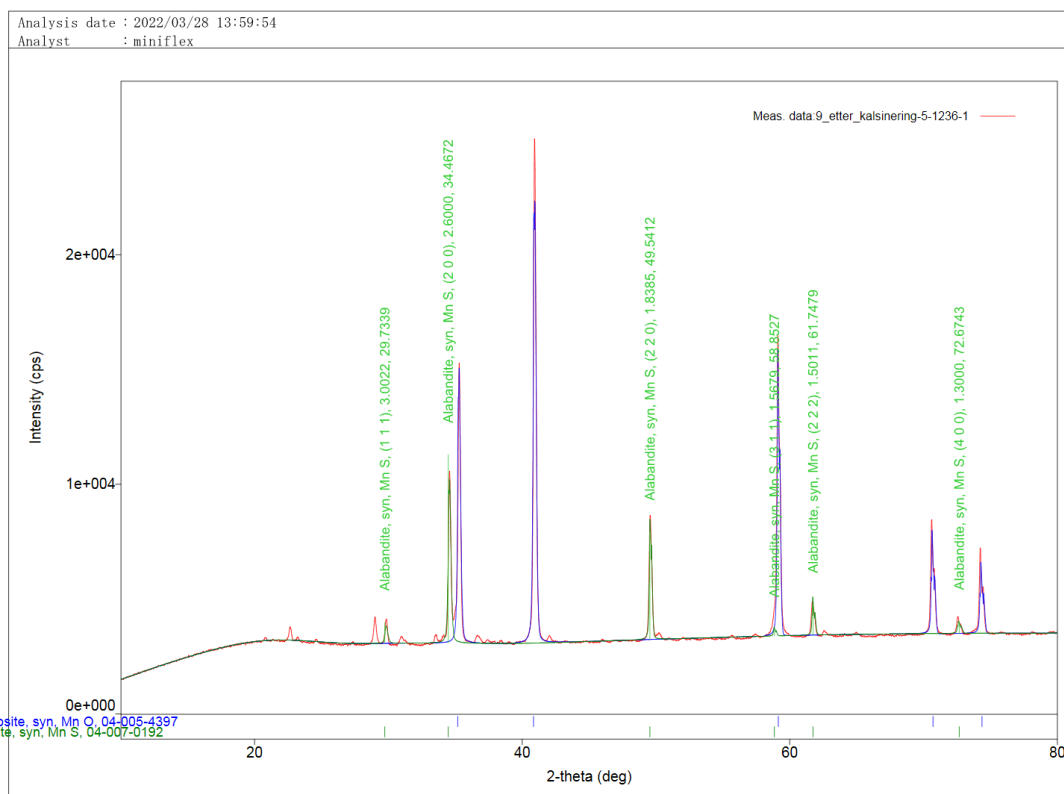
Figur 56: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 2C



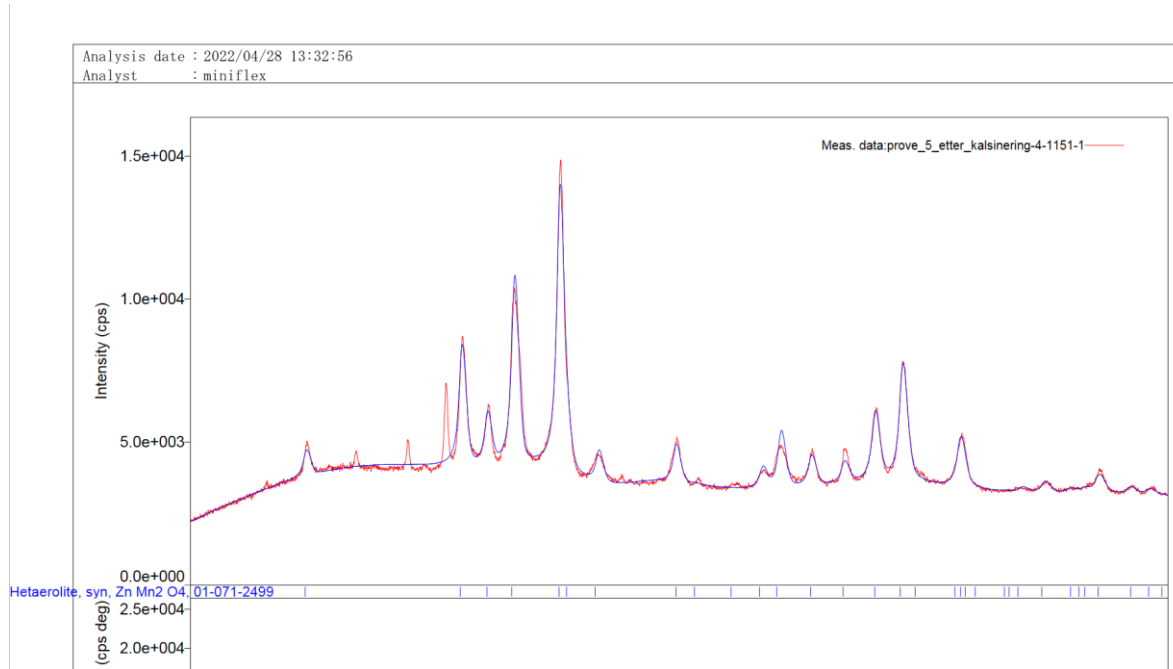
Figur 57: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 3C



Figur 58: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 6C



Figur 59: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 9C



Figur 60: Diffraksjonsmønster fra analyse av prøve 5C

## Vedlegg 2: Utregning av fortytning av løsningsene for analyse med ICPMS.

Tabell 24: Utregning av fortytning av løsningsene for analyse med ICPMS

<b>Assuming 80% dissolution</b>					
Dissolved manganese (%/100)	0,8	Target concentration (lower limit) (g/L)	0,000002	Extracted volume with pipette (only solutions that are not within parameters)(L)	
Mass (g)	10	<b>Target concentration (lower limit) (mol/L)</b>	<b>3,64299E-08</b>	0,01	
wt% Mn (%/100)	0,27	Target concentration (upper limit) (g/L)	0,001		
Mn in solution (g)	2,16	<b>Target concentration (upper limit) (mol/L)</b>	<b>1,82149E-05</b>		
Molar mass (Mn) (g/mol)	54,9	Extracted volume with pipette (L)	0,001		
Moles	0,039344262	Target volume (L) (same for all dilutions)	0,5		
<b>Dilutions</b>					
Sample	<b>Concentrations: (mol/L)</b>	Dilution 1 (concentration after dilution) (mol/L)	Dilution 2 (concentration after dilution) (mol/L)	Dilution 3 (concentration after dilution) (mol/L)	
1	13,1147541	0,026229508	5,2459E-05		<b>1,04918E-06</b>
2	2,7133974	0,005426795	<b>1,08536E-05</b>		
3	0,708905627	0,001417811	<b>2,83562E-06</b>		
4	39,3442623	0,078688525	0,000157377		<b>3,14754E-06</b>
5	3,576751118	0,007153502	<b>1,4307E-05</b>		
6	1,157184185	0,002314368	<b>4,62874E-06</b>		
7	6,557377049	0,013114754	2,62295E-05		<b>5,2459E-07</b>
8	2,81030445	0,005620609	<b>1,12412E-05</b>		
9	0,819672131	0,001639344	<b>3,27869E-06</b>		
10	0,407712563	0,000815425	<b>1,63085E-06</b>		
11	0,457491422	0,000914983	<b>1,82997E-06</b>		
12	0,44709389	0,000894188	<b>1,78838E-06</b>		
13	0,44709389	0,000894188	<b>1,78838E-06</b>		
(Highlighted concentrations are within parameters)					
<b>Assuming 50% dissolution</b>					
Dissolved manganese	0,5	Target concentration (lower limit) (g/L)	0,000002	Extracted volume with pipette (solutions that are not within parameters)(L)	
Mass (g)	10	<b>Target concentration (lower limit) (mol/L)</b>	<b>3,64299E-08</b>	0,01	
wt% Mn	0,27	Target concentration (upper limit) (g/L)	0,001		
Mn in solution (g)	1,35	<b>Target concentration (upper limit) (mol/L)</b>	<b>1,82149E-05</b>		
Molar mass (Mn) (g/mol)	54,9	Extracted volume with pipette (L)	0,001		
Moles	0,024590164	Target volume (L) (same for all dilutions)	0,5		
<b>Dilutions</b>					
Sample	<b>Concentrations: (mol/L)</b>	Dilution 1 (concentration after dilution) (mol/L)	Dilution 2 (concentration after dilution) (mol/L)	Dilution 3 (concentration after dilution) (mol/L)	
1	8,196721311	0,016393443	3,27869E-05		<b>6,55738E-07</b>
2	1,695873375	0,003391747	<b>6,78349E-06</b>		
3	0,443066017	0,000886132	<b>1,77226E-06</b>		
4	24,59016393	0,049180328	9,83607E-05		<b>1,96721E-06</b>
5	2,235469449	0,004470939	<b>8,94188E-06</b>		
6	0,732401116	0,00144648	<b>2,89296E-06</b>		
7	4,088360656	0,008196721	<b>1,63934E-05</b>		
8	1,756440281	0,003512881	<b>7,02576E-06</b>		
9	0,512295082	0,00102459	<b>2,04918E-06</b>		
10	0,254820352	0,000509641	<b>1,01928E-06</b>		
11	0,285932139	0,000571864	<b>1,14373E-06</b>		
12	0,279433681	0,000558867	<b>1,11773E-06</b>		
13	0,279433681	0,000558867	<b>1,11773E-06</b>		
(Highlighted concentrations are within parameters)					



# Vedlegg 3: Utregning av masse i løøsningene basert på resultater fra ICPMS:

Tabell 25: Konsentrasjon av analyttene i de fortynnede løøsningene

FROM ICP MS		CONCENTRATION IN THE DILUTED SOLUTIONS 80% (ug/L) (Series 1)																												
		Li	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	As	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Ba	Hg	Pb					
1	<0.003	619.98	36.72	1.44	78.12	1.17	140.98	843.89	<0.002	7.50	<0.01	417.11	0.17	1.93	<0.00016	0.020	0.030	0.06	<0.00014	0.060	0.024	0.26	<0.015	6.32	<0.015	7.16				
2	<0.003	587.99	37.53	1.49	81.82	0.56	101.36	856.05	<0.002	8.56	<0.01	449.93	0.13	1.92	<0.00016	0.029	<0.00081	0.19	<0.00014	0.048	0.022	0.35	<0.015	6.31	<0.015	7.16				
3	<0.003	605.80	47.55	1.20	81.76	0.95	157.88	1108.72	<0.002	184.55	0.39	633.79	0.17	2.51	<0.00016	0.030	<0.00081	0.24	<0.00014	0.040	0.027	0.24	<0.015	6.31	<0.015	7.16				
4	<0.003	635.47	41.52	1.86	60.59	0.67	144.32	956.58	<0.002	163.61	<0.01	534.38	0.16	2.16	<0.00016	0.049	<0.00081	0.39	<0.00014	0.062	0.021	0.31	<0.015	6.31	<0.015	7.16				
5	<0.003	624.61	39.71	1.62	57.57	1.20	133.05	977.81	<0.002	226.07	0.51	457.59	0.16	2.01	<0.00016	0.139	<0.00081	0.46	<0.00014	0.048	0.022	0.42	<0.015	6.31	<0.015	7.16				
6	<0.003	641.70	38.17	1.59	55.42	1.10	99.86	931.24	<0.002	9.02	<0.01	474.43	0.12	1.99	<0.00016	0.077	<0.00081	0.06	<0.00014	0.048	0.016	0.35	<0.015	6.31	<0.015	7.16				
7	<0.003	584.97	35.10	1.53	55.53	<0.007	130.67	812.78	<0.002	104.88	<0.01	373.41	0.11	1.83	<0.00016	0.068	<0.00081	0.21	<0.00014	0.034	0.030	0.30	<0.015	6.31	<0.015	7.30				
8	<0.003	559.55	33.82	1.33	54.41	<0.007	97.41	752.18	<0.002	68.65	<0.01	335.02	0.14	1.71	<0.00016	0.047	<0.00081	0.16	<0.00014	0.026	0.027	0.19	<0.015	6.29	<0.015	6.29				
9	<0.003	597.16	36.33	1.73	57.52	1.22	101.41	784.56	<0.002	95.37	<0.01	386.49	0.13	1.76	<0.00016	0.056	<0.00081	0.23	<0.00014	0.017	0.029	0.28	<0.015	7.34	<0.015	7.34				
10	<0.003	559.39	33.66	2.24	55.90	1.25	115.24	729.89	<0.002	155.63	1.03	380.91	0.13	1.99	<0.00016	0.240	<0.00081	0.30	<0.00014	0.032	0.012	0.23	<0.015	6.22	<0.015	6.22				
11	<0.003	601.15	36.24	1.99	53.47	1.27	109.93	890.16	<0.002	157.77	0.50	489.85	0.18	1.77	<0.00016	0.055	<0.00081	0.37	<0.00014	0.018	<0.00062	0.24	<0.015	7.90	<0.015	7.90				
12	<0.003	539.85	30.81	1.70	54.99	0.03	85.68	675.22	<0.002	87.06	0.01	312.83	0.13	1.52	<0.00016	0.043	<0.00081	0.21	<0.00014	0.034	0.016	0.18	<0.015	5.56	<0.015	5.56				
CONCENTRATION IN THE DILUTED SOLUTIONS 50 % (ug/L) (Series 2)		Li	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	As	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Ba	Hg	Pb					
1	<0.003	576.00	36.18	1.58	64.95	0.85	106.12	919.73	<0.000	170.25	0.88	602.15	0.15	1.93	<0.00016	0.018	<0.00081	0.66	<0.00014	0.052	0.022	0.18	<0.015	6.21	<0.015	6.21				
2	<0.003	535.16	32.31	1.27	53.00	<0.007	103.57	681.44	<0.000	170.25	<0.010	342.79	0.10	1.53	<0.00016	0.034	<0.00081	0.39	<0.00014	0.11	0.017	0.18	<0.015	6.43	<0.015	6.43				
3	<0.003	545.25	31.35	2.40	53.57	1.83	90.82	693.74	<0.000	109.02	0.25	323.29	0.13	1.57	<0.00016	<0.00067	<0.00081	0.31	<0.00014	0.018	0.024	0.15	<0.015	5.66	<0.015	5.66				
4	<0.003	570.50	31.88	1.52	52.97	0.62	102.70	704.95	<0.000	26.82	<0.010	293.11	0.13	1.54	<0.00016	<0.00067	0.033	0.06	<0.00014	0.015	0.020	0.41	<0.015	6.09	<0.015	6.09				
5	<0.003	557.86	33.80	1.13	54.92	0.76	118.58	718.77	<0.000	162.02	<0.010	393.99	0.12	1.63	<0.00016	<0.00067	<0.00081	0.18	<0.00014	0.026	0.021	0.17	<0.015	6.13	<0.015	6.13				
6	<0.003	585.84	36.58	1.33	55.22	0.58	105.12	780.89	<0.000	164.31	<0.010	415.62	0.15	1.74	<0.00016	0.020	<0.00081	0.44	0.091	0.026	0.015	0.21	<0.015	6.62	<0.015	6.62				
7	<0.003	585.26	33.54	1.21	59.40	<0.007	90.14	775.58	<0.000	13.09	<0.010	330.13	0.14	1.78	<0.00016	0.021	<0.00081	0.038	0.044	0.029	0.015	0.16	<0.015	8.26	<0.015	8.26				
8	<0.003	609.56	46.65	1.42	60.56	<0.007	115.77	833.05	<0.000	80.16	<0.010	381.36	0.14	1.87	<0.00016	0.055	<0.00081	0.18	<0.00014	0.061	0.016	0.18	<0.015	7.51	<0.015	7.51				
9	<0.003	609.59	46.65	1.42	60.56	<0.007	115.77	833.05	<0.000	80.16	<0.010	381.36	0.14	1.87	<0.00016	0.055	<0.00081	0.18	<0.00014	0.061	0.016	0.18	<0.015	7.51	<0.015	7.51				
10	<0.003	656.93	41.18	2.41	64.38	0.95	108.13	829.18	<0.000	75.85	0.22	488.88	0.17	2.12	<0.00016	<0.00067	<0.00081	0.20	<0.00014	0.046	0.016	0.16	<0.015	9.41	<0.015	9.41				
11	<0.003	713.22	46.61	2.73	67.09	1.29	113.43	1158.61	<0.000	93.03	0.29	595.22	0.17	2.60	<0.00016	0.018	<0.00081	0.29	0.030	0.14	0.034	0.25	<0.015	13.59	<0.015	13.59				
12	<0.003	595.92	41.30	1.51	66.81	0.81	179.02	919.58	<0.000	73.31	<0.010	442.21	0.08	1.9	<0.00016	0.029	<0.00081	0.21	<0.00014	<0.00067	0.036	0.17	<0.015	1.44	<0.015	1.44				
13	<0.003	596.69	39.25	1.024	135.75	2.40	374.60	1350.04	0.062	596.20	5.71	788.02	0.53	2.76	0.070	0.12	0.079	1.72	0.084	0.047	0.039	0.77	<0.015	8.88	<0.015	8.88				

Tabellen over viser konsentrasjonen av analyttene i de fortynnede løøsningene.

Tabell 26: Konsentrasjon av analyttene i de opprinnelige filtrerte løøsningene

CONCENTRATION IN THE FILTERED SOLUTIONS (ug/L)		CONCENTRATION IN THE DILUTED SOLUTIONS 80% (ug/L) (Series 1)																												Total times dilution:	
		Li	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	As	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Ba	Hg	Pb						
1 (80%)	VERDI	1229.959	73.439	2.875	156.236	2.331	281.964	1687.777	VERDI	15.009	VERDI	834.229	0.348	3.860	VERDI	0.041	0.060	0.110	VERDI	0.130	0.047	0.530	VERDI	13.231	VERDI	VERDI	2000.000	2000.000			
2 (80%)	VERDI	146.262	9.261	0.372	15.455	0.236	25.361	224.614	VERDI	20.097	VERDI	112.481	0.033	0.445	VERDI	0.014	0.024	0.044	VERDI	0.047	0.016	0.054	VERDI	1.756	VERDI	VERDI	2500.000	2500.000			
3 (80%)	VERDI	173.974	11.887	0.775	15.489	0.237	39.471	277.340	VERDI	46.138	0.082	155.448	0.093	0.638	VERDI	0.038	0.061	0.127	VERDI	0.053	0.007	0.064	VERDI	2.956	VERDI	VERDI	2500.000	2500.000			
5 (80%)	VERDI	158.987	10.361	0.465	15.147	0.167	36.079	239.948	VERDI	40.907	VERDI	133.394	0.039	0.541	VERDI	0.013	0.023	0.046	VERDI	0.038	0.009	0.046	VERDI	2.364	VERDI	VERDI	2500.000	2500.000			
6 (80%)	VERDI	165.653	9.938	0.404	14.983	0.302	33.412	231.952	VERDI	55.517	0.127	114.397	0.040	0.585	VERDI	0.047	0.084	0.104	VERDI	0.011	0.008	0.061	VERDI	1.834	VERDI	VERDI	2500.000	2500.000			
7 (80%)	VERDI	802.412	483.388	19.849	692.700	13.790	1248.250	11640.484	VERDI	122.638	VERDI	4680.360	1.496	26.092	VERDI	0.963	VERDI	0.718	VERDI	0.594	0.020	0.438	VERDI	103.929	VERDI	VERDI	12500.000	12500.000			
8 (80%)	VERDI	162.242	8.775	0.333	14.624	0.146	28.819	224.614	VERDI	20.097	VERDI	112.481	0.033	0.445	VERDI	0.014	0.024	0.044	VERDI	0.047	0.016	0.054	VERDI	1.756	VERDI	VERDI	2500.000	2500.000			
9 (80%)	VERDI	189.888	8.454	0.332	13.602	VERDI	24.353	188.043	VERDI	17.163	VERDI	83.754	0.034	0.427	VERDI	0.013	0.023	0.046	VERDI	0.006	0.007	0.064	VERDI	1.973	VERDI	VERDI	2500.000	2500.000			
10 (80%)	VERDI	149.288	8.812	0.432	14.380	0.304	25.352	196.124	VERDI	23.343	VERDI	91.600	0.034	0.440	VERDI	0.024	0.044	0.057	VERDI	0.004	0.006	0.064	VERDI	1.835	VERDI	VERDI	2500.000	2500.000			
11 (80%)	VERDI	129.847	8.415	0.560	13.976	0.318	28.819	182.417	VERDI	19.507	0.036	92.327	0.033	0.386	VERDI	0.005	0.009	0.017	VERDI	0.008	0.009	0.077	VERDI	1.555	VERDI	VERDI	2500.000	25			

## Vedlegg 4: Utregninger av XRF

### Opprinnelige verdier

Tabell 28: Opprinnelig verdier fra XRF-analyse

Samples/compound [wt%]	CaO	MgO	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	Cr2O3	TiO2	Na2O	K2O	P2O5	SO3	ZnO	PbO	BaO	Cl	TOTAL
0	1,18	1,03	2,65	1,7	2,4	45,6	0	0,14	2,93	6,88	0	0,21	23,2	1,57	0	0,34	89,83
1	1,17	1,24	3,29	2,41	2,11	46,3	0,02	0,04	2,93	3,39	0,14	11,3	23,8	1,6	0,11	0,17	100,02
2	1,48	0,93	4,56	3,3	2,57	38,3	0,02	0,05	2,1	3,15	0,23	21,2	21,2	1,93	0,1	0,14	101,26
3																	0
4	1,515	1,2	3,33	2,33	2,06	47,6	0,02	0,04	3,33	3,64	0,09	8,34	24,7	1,56	0,1	0,22	100,075
5	1,19	1,08	4,06	2,37	2,59	47,8	0,03	0,04	2,32	2,65	0,16	9,1	24,4	1,97	0,11	0,09	99,96
6	1,37	0,86	5,72	4,02	4,15	38,2	0,03	0,08	1,95	2,53	0,25	16,7	20,8	3,14	0,21	0,06	100,07
7	1,17	1,35	3,18	1,86	2,12	50,3	0,03	0,05	2,97	3,55	0,22	5,39	26	1,61	0,07	0,15	100,02
8	1,06	1,2	3,72	2,24	2,45	49	0,01	0,04	2,71	2,92	0,16	6,62	25,6	1,94	0,07	0,16	99,9
9	0,92	0,96	5,01	4,05	3,42	44,8	0,02	0,06	2,18	2,26	0,26	10,1	23,1	2,71	0,1	0,07	100,02
10	0,7	0	3,66	2,73	8,76	31,9	0,08	0,14	0	2,52	0,07	21,2	17,9	9,33	0,41	0,25	99,65
11	0,65	0	3,34	3,1	9	27,8	0,11	0,18	1,71	2,5	0,09	24,8	16,3	9,44	0,41	0,31	99,74
12	0,73	0	3,18	2,99	8,78	27,9	0,06	0,12	0	2,38	0,1	23,8	17,8	10,8	0,64	0,35	99,63
13	0,58	0,25	3,8	3,05	11,4	17,7	0,11	0,17	0,9	2,03	0,11	30,8	14,1	13,5	0,68	0,43	99,61

Dividerer verdiene MnO med molar masse MnO og multipliserer molar masse MnCO3. Dividerer verdiene for PbO med molar masse PbO og multipliserer de med molar masse PbSO4. Subtraherer differansen i vekt mellom PbO og PbSO4 fra SO3 verdiene

Tabell 29: Molar masse

molar masse MnCO3	114,95
molar masse MnO	70,94
molar masse PbO	223,2
molar masse PbSO4	303,26

Tabell 30: XRF-verdier med justert masse for mangan, bly og svovel

justering av Mn, Pb og S	CaO	MgO	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnCO3	Cr2O3	TiO2	Na2O	K2O	P2O5	SO3	ZnO	PbSO4	BaO	Cl	TOTAL
0	1,18	1,03	2,65	1,70	2,40	73,89	0,00	0,14	2,93	6,88	0,00	-0,35	23,20	2,13	0,00	0,34	118,12
1	1,17	1,24	3,29	2,41	2,11	75,02	0,02	0,04	2,93	3,39	0,14	10,73	23,80	2,17	0,11	0,17	128,74
2	1,48	0,93	4,56	3,30	2,57	62,06	0,02	0,05	2,10	3,15	0,23	20,51	21,20	2,62	0,10	0,14	125,02
3						0,00							0,00				0,00
4	1,52	1,20	3,33	2,33	2,06	77,13	0,02	0,04	3,33	3,64	0,09	7,78	24,70	2,12	0,10	0,22	129,61
5	1,19	1,08	4,06	2,37	2,59	77,45	0,03	0,04	2,32	2,65	0,16	8,39	24,40	2,68	0,11	0,09	129,61
6	1,37	0,86	5,72	4,02	4,15	61,90	0,03	0,08	1,95	2,53	0,25	15,57	20,80	4,27	0,21	0,06	123,77
7	1,17	1,35	3,18	1,86	2,12	81,51	0,03	0,05	2,97	3,55	0,22	4,81	26,00	2,19	0,07	0,15	131,23
8	1,06	1,20	3,72	2,24	2,45	79,40	0,01	0,04	2,71	2,92	0,16	5,92	25,60	2,64	0,07	0,16	130,30
9	0,92	0,96	5,01	4,05	3,42	72,59	0,02	0,06	2,18	2,26	0,26	9,13	23,10	3,68	0,10	0,07	127,81
10	0,70	0,00	3,66	2,73	8,76	51,69	0,08	0,14	0,00	2,52	0,07	17,85	17,90	12,68	0,41	0,25	119,44
11	0,65	0,00	3,34	3,10	9,00	45,05	0,11	0,18	1,71	2,50	0,09	21,41	16,30	12,83	0,41	0,31	116,99
12	0,73	0,00	3,18	2,99	8,78	45,21	0,06	0,12	0,00	2,38	0,10	19,93	17,80	14,67	0,64	0,35	116,94
13	0,58	0,25	3,80	3,05	11,40	28,68	0,11	0,17	0,90	2,03	0,11	25,96	14,10	18,34	0,68	0,43	110,59

Dividerer alle verdier med totalvekten for deres kolonne og multipliserer med 100

Tabell 31: XRF-verdier med justerte verdier for alle stoffer

justerer resten slik at totalen blir lik 100	CaO	MgO	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnCO3	Cr2O3	TiO2	Na2O	K2O	P2O5	SO3	ZnO	PbSO4	BaO	Cl	TOTAL
0	1,00	0,87	2,24	1,44	2,03	62,55	0,00	0,12	2,48	5,82	0,00	-0,30	19,64	1,81	0,00	0,29	100
1	0,91	0,96	2,56	1,87	1,64	58,27	0,02	0,03	2,28	2,63	0,11	8,33	18,49	1,69	0,09	0,13	100
2	1,18	0,74	3,65	2,64	2,06	49,64	0,02	0,04	1,68	2,52	0,18	16,40	16,96	2,10	0,08	0,11	100
3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
4	1,17	0,93	2,57	1,80	1,59	59,51	0,02	0,03	2,57	2,81	0,07	6,00	19,06	1,64	0,08	0,17	100
5	0,92	0,83	3,13	1,83	2,00	59,76	0,02	0,03	1,79	2,04	0,12	6,48	18,83	2,07	0,08	0,07	100
6	1,11	0,69	4,62	3,25	3,35	50,01	0,02	0,06	1,58	2,04	0,20	12,58	16,81	3,45	0,17	0,05	100
7	0,89	1,03	2,42	1,42	1,62	62,11	0,02	0,04	2,26	2,71	0,17	3,67	19,81	1,67	0,05	0,11	100
8	0,81	0,92	2,85	1,72	1,88	60,94	0,01	0,03	2,08	2,24	0,12	4,55	19,65	2,02	0,05	0,12	100
9	0,72	0,75	3,92	3,17	2,68	56,80	0,02	0,05	1,71	1,77	0,20	7,14	18,07	2,88	0,08	0,05	100
10	0,59	0,00	3,06	2,29	7,33	43,28	0,07	0,12	0,00	2,11	0,06	14,95	14,99	10,61	0,34	0,21	100
11	0,56	0,00	2,86	2,65	7,69	38,51	0,09	0,15	1,46	2,14	0,08	18,30	13,93	10,96	0,35	0,26	100
12	0,62	0,00	2,72	2,56	7,51	38,66	0,05	0,10	0,00	2,04	0,09	17,04	15,22	12,55	0,55	0,30	100
13	0,52	0,23	3,44	2,76	10,31	25,93	0,10	0,15	0,81	1,84	0,10	23,47	12,75	16,59	0,61	0,39	100

Verdiene fra de viktigste elementene i denne tabellen ble hentet ut til diskusjonen.

## Vedlegg 5: Utregninger av EDS

### Opprinnelige resultater fra EDS

Tabell 32: Opprinnelige verdier fra EDS-analyse

EDS Results									
Sample/element [wt%]	Mn	Zn	Fe	S	K	Ca	Si	Pb	
0	44,9	27	2,5	0,9	14,8	0,1	1,8	4,3	
1	52,7	28,1	4,1	6,2	2,3		1,2	2,5	
2	43,6	26,8	5,4	10,6	4,2	0,9	4,3	1,9	
3	26	14,4	-	30,8	3	7,3	4	10,4	
4	55,7	31,1	3,3	2,3	1,6	0,8	1,7	1,1	
5	55,6	32,5	-	7	3,2	1,1	-	0,6	
6	44	29,4	-	14,1	3	1,6	4,6	3,3	
7	54,9	32,3	-	2,5	2,9	1	2,1	2,1	
8	55	8,6	-	3,4	2,8	1,4	3	0,9	
9	50,3	28	-	6,8	2,3	1,1	3,9	4	
10	34,5	22,4	-	22,5	4	0,8	3,2	10,6	
11	26,5	19,4	-	31,5	3,7	0,1	3,8	12,9	
12	30,3	26,4	-	18,8	3	1	3,2	13,7	
13	15,9	29,8	-	22,3	1,9	0,5	2,4	25,8	

### Molar masse MnCO<sub>3</sub>, Mn, Pb, PbSO<sub>4</sub>, S, SO<sub>3</sub>

Tabell 33 molar masse stoffer i EDS

molar masse MnCO <sub>3</sub>	114,95
molar masse Mn	54,938044
svovel molar masse	32,065
SO <sub>3</sub> Mm	80,06
molar masse Pb	207,2
molar masse PbSO <sub>4</sub>	303,26

Verdier Mn ble dividert på molar masse Mn og multiplisert med masse MnCO<sub>3</sub>. Verdier Pb ble delt på molar masse Pb og multiplisert med molar masse PbSO<sub>4</sub>. verdiene for S ble delt på molar masse S og multiplisert med molar masse SO<sub>3</sub>. verdier massedifferansen mellom Pb og PbSO<sub>4</sub> ble deretter trukket ifra verdiene for SO<sub>3</sub>

Tabell 34: Justerte EDS-verdier for økning av masse av mangan, bly og svovel

EDS Results										
Sample/element [wt%]	MnCO3	Zn	Fe	SO3	K	Ca	Si	PbSO4	Total	
0	93,9	27,0	2,5	0,3	14,8	0,1	1,8	6,3	146,7	
1	110,3	28,1	4,1	15,0	2,3	1,2	2,5	1,5	164,9	
2	91,2	26,8	5,4	25,6	4,2	0,9	4,3	2,8	161,2	
3	54,4	14,4	-	72,1	3,0	7,3	4,0	15,2	170,4	
4	116,5	31,1	3,3	5,2	1,6	0,8	1,7	1,6	161,9	
5	116,3	32,5	-	17,2	3,2	1,1	-	0,9	171,2	
6	92,1	29,4	-	33,7	3,0	1,6	4,6	4,8	169,2	
7	114,9	32,3	-	5,3	2,9	1,0	2,1	3,1	161,5	
8	115,1	8,6	-	8,1	2,8	1,4	3,0	1,3	140,3	
9	105,2	28,0	-	15,1	2,3	1,1	3,9	5,9	161,5	
10	72,2	22,4	-	51,3	4,0	0,8	3,2	15,5	169,4	
11	55,4	19,4	-	72,7	3,7	0,1	3,8	18,9	174,0	
12	63,4	26,4	-	40,6	3,0	1,0	3,2	20,1	157,6	
13	33,3	29,8	-	43,7	1,9	0,5	2,4	37,8	149,3	

Til slutt ble alle verdiene dividert på totalen i sin kolonne og multiplisert med 100

Tabell 35: justerte verdier EDS for alle stoffer

Sample/element [wt%]	MnCO3	Zn	Fe	SO3	K	Ca	Si	PbSO4	Total	
0	64,0	18,4	1,7	0,2	10,1	0,1	1,2	4,3	100,0	
1	66,8	17,0	2,5	9,1	1,4	0,7	1,5	0,9	100,0	
2	56,6	16,6	3,4	15,9	2,6	0,6	2,7	1,7	100,0	
3	31,9	8,5	0,0	42,3	1,8	4,3	2,3	8,9	100,0	
4	72,0	19,2	2,0	3,2	1,0	0,5	1,1	1,0	100,0	
5	67,9	19,0	0,0	10,0	1,9	0,6	0,0	0,5	100,0	
6	54,4	17,4	0,0	19,9	1,8	0,9	2,7	2,9	100,0	
7	71,1	20,0	0,0	3,3	1,8	0,6	1,3	1,9	100,0	
8	82,0	6,1	0,0	5,8	2,0	1,0	2,1	0,9	100,0	
9	65,2	17,3	0,0	9,4	1,4	0,7	2,4	3,6	100,0	
10	42,6	13,2	0,0	30,3	2,4	0,5	1,9	9,2	100,0	
11	31,9	11,1	0,0	41,8	2,1	0,1	2,2	10,9	100,0	
12	40,2	16,7	0,0	25,7	1,9	0,6	2,0	12,7	100,0	
13	22,3	20,0	0,0	29,3	1,3	0,3	1,6	25,3	100,0	