

Metoder för att utvinna metaller ur förorenat muddrat sediment från Oskarshamns hamnbassäng - En litteraturstudie

KAJSA-STINA HALLBERG 2019
MVEK02 EXAMENSARBETE FÖR KANDIDATEXAMEN 15 HP
MILJÖVETENSKAP | LUNDS UNIVERSITET





LUNDS
UNIVERSITET

WWW.CEC.LU.SE
WWW.LU.SE

Lunds universitet

Miljövetenskaplig utbildning
Centrum för miljö- och
klimatforskning
Ekologihuset
223 62 Lund

Metoder för att utvinna metaller ur förorenat muddrat sediment från Oskarshamns hamnbassäng

- En litteraturstudie

Kajsa-Stina Hallberg

2019



LUNDS
UNIVERSITET

Kajsa-Stina Hallberg

MVEK02 Examensarbete för Kandidatexamen 15 hp, Lunds universitet

Intern handledare: Martijn van Praagh, Centrum för miljö- och klimatforskning
(CEC), Lunds universitet

CEC - Centrum för miljö- och klimatforskning
Lunds universitet
Lund 2015

Abstract

This literature study aims at identifying potential methods of extracting heavy metals from dredged sediments stemming from a harbor in Oskarshamn municipality, Sweden. Metals can be detrimental to the environment, as well as to human health, but they can also constitute a valuable commodity. Heavy metal extraction studies exist, however they have not explored the environmental impact on a large scale such as the sediments volume from the harbour in Oskarshamn. This implies an uncertainty in the effectiveness and the feasibility to treat larger volumes. The three main types of extractions methods that this study investigates is washing, electro-chemical treatments and thermal treatments of the sediment. The methods have shown a variety in effectiveness in relation to the characteristics of the sediments, type of metal and concentrations, but also the prevailing conditions during the extraction method. Other differences between the methods include cost, what resources they use such as chemicals, water, electricity, and the quantity of these. The above-mentioned factors have a direct impact on the methods' environmental performance. At the moment there does not appear to be a method that effectively deals with all the metals found in the harbor sediments in Oskarshamn, hence more than one treatment could be necessary. This field is gaining more attention from scientist which in the near future could lead to answers concerning the uncertain factors brought up in this study, as well as recommendation for when and how the methods could be used.

Populärvetenskaplig sammanfattning

Metaller i miljön är både en förlorad resurs och en toxisk sådan, vad kan då göras med metallförorenat sediment?

Miljöfrågor är något som har fått större uppmärksamhet framförallt gällande växthusgaser i atmosfären, men även gällande de enorma mängder plastföroreningar som cirkulera i haven. Denna rapport tar upp en annan typ av förorening i haven, nämligen gamla industriutsläpp (metallutsläpp) i hamnar, som förorenar respektive hamn samt sammankopplade vattenområden. Muddring är ett sätt att försöka rena dessa områden, men frågan kvarstår vad händer med den förorenade massan sen? Vanligen det på deponi, men hårt draget kan det sägas att föroreningen egentligen bara flyttar från en plats till en annan. Denna rapporten tar upp metoder för att utvinna metallerna i sediment och är ett försök till att få ett helhetstänk på miljöarbetet gällande metallförorenat material.

Denna studien visar att det finns metoder som kan utvinna metaller ur förorenat sediment, där Oskarshamn presenteras som ett *case*, för att se vad som kan göras i grova drag för sedimentet i Oskarshamn.

De tre övergripande utvinningsmetoderna är tvättning, elektrokemisk behandling samt termisk behandling. Grundprincipen för tvättning är att en tvättningsvätska tillsätts för att extrahera metallerna ut sedimentet, och sen sköljs tvättningsvätskan med lösta metaller av. Elektrokemisk behandling går ut på att metalljonernas laddning utnyttjas då en ström tillsätts för att skapa ett elektriskt fält, och metallerjoner kan ”vandra” ut ur sedimentet. Termisk behandling verkar genom att det förorenade materialet upphettas så att metallerna förångas och på så vis separeras från ursprungsmaterialet.

Det framgår att de olika metoderna fungerar bättre/ sämre på olika typer av sediment, men också på olika metaller. Utvinningseffektiviteten på metoderna, som är en del ut av frågeställningarna har visats sig variera mellan metoderna men även inom metoderna. Av denna anledning har det varit svårt att dra en exakt slutsats av metodernas effektivitet då det har visats sig bero på en rad olika saker som ännu är helt framforskat. Exempel är typ av metall, förhållande under själva utvinningen med mera.

Denna typ av forskning tror jag kommer bli otroligt viktig i framtiden, både för att kunna återanvända material som en gång använts för att försöka spara på jordens resurser, men även för att minska spridningen av föroreningar i världen. Haven är redan belastade med bland annat plaster, överfiskning och tung sjöfart, tungmetaller är inget som haven behöver tåpas mer med. Ur en hälsosynpunkt är det också viktigt, då vi människor får i oss tungmetaller från maten vi äter, framförallt från fisk. Genom att rena sediment i hamnar, men även sediments som har grävts ut för att fördjupa vissa områden tas ett helhets perspektiv med miljöproblematiken hand om, eftersom sediment inte bara flyttas från en plats till en annan utan även tas om hand om.

Innehållsförteckning

Abstract	5
Populärvetenskaplig sammanfattning	7
Innehållsförteckning	11
Inledning	13
Syfte och frågeställningar	17
Avgränsning	19
Metod	21
Resultat	23
<i>Litteraturstudie</i>	23
<i>Utvinningsmetoder</i>	24
Tvättning (Washing)	25
Elektrokemisk behandling (Electro-chemical treatment)	31
Termisk behandling (Thermal Treatment)	35
Diskussion	37
<i>Litteraturundersökning i databaser</i>	37
<i>Metoderna</i>	37
Översikt	37
Sediment och metoderna	39
Effektiviteten	39
Utrustning och resurser	40
Kostnader	40
Miljöaspekt	41
Rekommendationer	43
Slutsats	45

Tack.....	47
Referenser.....	49

Inledning

Förorenade hamnar är ett problem i dagens samhälle. Både genom att det vattenlevande livet i hamnarna skadas och dör men också genom att större fartyg drar upp gamla rester från havsbottnarna som gör det möjligt för metaller och andra föroreningar att sprida sig till mycket större områden. Förr i tiden låg större industrier vanligen vid hamnar då det förenklade transporten. Genom att dessa industrier hade denna position, möjliggjorde detta läckage i form utav föroreningar till hamnar och hav. Även det faktum att haven historiskt sett har använts som soptippar har säkerligen bidragit till att många hamnar har blivit förorenade. Ett exempel på en äldre industrihamn som fått utstå detta händelseförlopp är Oskarshamns industrihamn. Under 1900-talet kantades hamnen med större industrier så som Saft AB som tillverkade ackumulatorer av både järn/nickel och nickel/kadmium, ett kopparverk som utvunnit ämnen koppar, kobolt och zink, samt en oljedepå. Även det kommunala avloppsvattnet rann ut i hamnen obehandlat fram till 1979, innan det kommunala reningsverket byggdes. I Oskarshamns fall är det rester från dessa industrier som sedan har ackumulerat och ansamlats i hamnsedimentet.

Utgrävning av hamnar för att öka djupet för större fartyg är något som frekvent händer. Förr var det vanligt att den muddrade massan dumpades till havs men med nya regler genom London konventionen undertecknad 1972, är det förbjudet att dumpa av avfall på detta vis (Havs och Vatten myndigheten, 2016). Istället måste alltså materialet tas om hand. Detta görs oftast genom att sedimentmassorna läggs på deponi, som även är fallet med Oskarshamn.

Metaller kan skapa problem i naturen och rent hälsomässigt för oss människor i högre koncentrationer (Naturvårdsverket, 1993, s.16). Framförallt tungmetaller är toxiska, vilket skadar både växter, djur och människor. Eftersom metaller ingår bland grundämnena kan de inte brytas ner utan bara ändra form. Det gör att de finns kvar i naturen efter ett utsläpp och kan ackumuleras i skadliga koncentrationer för både växter, djur och människor. Metaller kan bioackumulera, vilket gör att de ansamlas i levande vävnader och kan skada organ vid högre koncentrationer (Regeringen, 2000 s. 491). Kvicksilver har bland annat beskrivits hemma utvecklingen av nervsystemet och påverka systemet negativt i övrigt (kemikalieinspektionen, 2015). Ämnet har även visats sig påverka reproduktionen och immunsystemet vilket påverkar både människor och djur som kommer i

kontakt med det i högre halter (Kemikalieinspektionen, 2015). I vilken form metallerna befinner sig i spelar roll när det gäller metallernas toxicitet, för vattenlevande organismer har exempelvis jonformen för zink, krom och koppar konstaterats vara giftig eller mycket giftig (Regeringen, 2000 s. 498). Människan får huvudsakligen i sig metaller genom födan så som från fisk och skaldjur (Livsmedelsverket, 2018). Vissa metaller har visat sig vara cancerframkallande samt skadar inre organ så som njurar, lever och hjärnan vid högre koncentrationer (Livsmedelsverket, 2018).

Många metaller har viktiga funktioner i den moderna vardagen och används i många olika produkter och industrier. Exempelvis är koppar den tredje mest använda metallen i världen och används i allt från mobiltelefoner till tåg (SGU, u.å).

Denna studie bygger på att se hur metaller kan utvinnas ur förorenat sediment, Oskarshamn är ett exempel med metallförorenat sediment och verkar i detta arbetet som en fallstudie. Kommunen har under åren 2013-2019 sanerat industrihamnen för att få bort det förorenade sedimentet, vilket har visat sig innehålla bland annat stora mängder tungmetaller som årligen har läckt från hamnbassängen ut i Östersjön. I förundersökningen av hamnsedimentet, återfanns metallerna arsenik, bly, kadmium, koppar, kvicksilver, nickel och zink i sedimentet (Oskarshamns kommun, u.å (2)). Dem totala mängderna av respektive ämne i hamnsedimentet är uppskattade och kan återses i Tabell 1.

Saneringen anses vara klar och det uppmuddrade sedimentet är avvattnat och ligger på deponi. Följningsvis finns stora mängder av metallhaltigt sediment på deponi. Även om deponin är utformad enligt aktuella lagkrav och med erforderliga skyddsåtgärder, finns det ingen garanti för att vidare spridningen av dem här metaller inte kan ske. Genom att titta på lösningar att utvinna metallerna kan det både minska dem risker som en deponi full med metaller kan utgöra för miljön, men även bidra till återvinning. Vid utvinning av metallerna ur sedimentet fortsätter miljöarbete, ett långsiktigare tänk och en helhetssyn på miljöarbete främjas. På detta vis tas föroreningarna hand om och flyttas inte bara från en plats till en annan. Lösningar för att utvinna redan producerade metaller för nytt bruk, bidrar till trycket på jorden resurser minskar, men bidrar även till en renare/mindre förorenad värld då det betyder att förorenade sediment kan renas istället för att omplaceras. Det bidrar även till ett ändrat synsätt då sedimentmassor inte längre måste anses vara avfall att lägga på deponi, utan kan ses som en resurs.

Om och hur metallerna från sedimentet i Oskarshamn skulle kunna utvinnas är problemställningen som tas upp i föreliggande arbete. Då detta är en översiktlig undersökning kan det tänkas att slutsatserna i detta arbete kan användas i fler situationer än enbart för Oskarshamn hamnbassäng.

Tabell 1. De olika metallerna som funnits i sedimentet från Oskarshamns hamnbassäng tillsammans med den totala uppskattade mängden av respektive ämne innan muddring (Oskarshamns kommun, u.å (2)).

Typ av metall:	Total uppskattad mängd:
Arsenik [As]	~ 30 ton
Bly [Pb]	~ 200 ton
Kadmium [Cd]	~ 3 ton
Koppar [Cu]	~ 300 ton
Kvicksilver [Hg]	~ 500 kg
Nickel [Ni]	~ 10 ton
Zink [Zn]	~ 600 ton

Etiska aspekter

Utsläpp från gamla industrier ut i hamnar så som med Oskarshamn påverkar alla som vill vistas i havet eller konsumera föda från det också. I dagsläget är Östersjön väldigt utsatt, där av är det viktigt att försöka minimera föroreningar ut i sjön. Världshaven är även utsatta för föroreningar, en av de största i dagsläget är de enorma mängder plast som finns i dem, men självfallet spelar allt roll. I frågan om metallföroreningar har det konstaterats att de kan skapa skada i naturen, men eftersom det är en så stor råvara i samhället borde det vara av stort intresse att försöka återanvända dessa för att spara på jordens resurser. Det spar även den omgivning som annars hade förstörts i form utav att flora, fauna och ekosystem (Naturskyddsföreningen, 2017). Mineralindustrin har även konstaterats påverka klimat negativt igenom att det bidrar till koldioxidutsläpp både genom transporter samt genom själva brytningen (Naturskyddsföreningen, 2017). Utsläpp av kemikalier är också förknippat med denna typ av industri, samt att lokalbefolkningar runt dessa industriområden kan få problem med damning, buller och likande som påverka hälsan (Naturskyddsföreningen, 2017). Urbefolkningen runt om i världen är också något som flertalet gånger har påverkats av etableringen av gruvor i världen och på så vis varit i konflikt med viktig kulturell mark (Naturskyddsföreningen, 2017), två exempel är en guldgruva i Amazonas (The Guardian, 2018), Brasilien samt renäringsområden i norra Sverige för samer (Naturskyddsföreningen, 2017). Personer som arbetar med brytningen är också något att ta i beaktning, arbetsförhållanden är inte nödvändigtvis samma över hela världen vilket påverkar säkerheten för dessa arbetare.

Syfte och frågeställningar

Tidigare forskning för att utvinna metaller ur sediment finns, både genom specifikt nischade studier samt översiktsartiklar av flertalet metoder. Dock diskuterar inte enbart ex-situ metoder (när sediments har förflyttats), som är fallet med sedimentet i Oskarshamn. Ett gammalt kandidatarbete vid namn *Metoder för åtagande av metaller från muddrat sediment – en litteraturstudie och förslag på kontaminerade sediment i Kalmar län* av Villhelm Bard tar upp ämnet om utvinningsmetoder och knyter det samman med planerade saneringar i Kalmar län där ibland i Oskarshamn, men sätter inte Oskarshamn i centrum. Denna rapport siktar in sig på detta och undersöker flertalet olika studier i avseende på metodernas utförande, resultat och diskussion för att kritisk granska och jämföra de olika metoderna för potentiell användning i Oskarshamn.

Syftet med denna rapport är att studera vad det finns för möjligheter och metoder att utvinna metaller ur avvattnat muddrat sediment och sammanställa dem, samt belysa deras effektivitet i sin metallutvinning. För att få en överblick över hur metoderna ställer sig mot varandra kommer en lätt utvärdering och jämförelse av dem olika tekniker att göras.

Fokus kommer ligga på metallerna arsenik, bly, kadmium, koppar, kvicksilver, nickel och zink. Detta för att se om och i så fall hur Oskarshamns kommun kan använda sina muddermassor från industrihamnen som förnuvarande ligger på deponi, där syftet är att återvinna metallerna från metallutvinningen.

Följande frågor ska sökas svar på genom detta arbete:

- *Vad finns det för metoder att utvinna de åsyftade metaller ur sediment, som går att finna i den vetenskapliga litteraturen?*
- *Hur effektiva är metoderna i sin utvinning?*
- *Vad är de väsentliga för- och nackdelarna med dem olika metoderna?*

Avgränsning

Rapporten omfattar enbart en litteraturstudie. Utöver detta går studien ut på att enbart studera och belysa metoder som utvinnet metallerna ur muddrat sediment till återvinning, inte metoder som motverkar spridning av metallerna från deponin.

Frågeställningen gällande effektiviteten vid utvinningen, syftar enbart till hur effektiva metoderna är i sin utvinning av metaller. Inte hur effektiv utvinning är i relation de insatser som behövs i processen.

Två kategorier av reningsmetoder finns när det gäller att rena marina sediment på metaller, ”in-situ” och ”ex-situ” metoder. In-situ sker när det förorenade sedimentet behandlas på plats (Akcil et al., 2015). Ex-situ metoderna sker när det förorenade sedimentet är upptaget från sin ursprungplats och blir behandlat på en annan (Akcil et al., 2015). Eftersom sedimenten från Oskarshamns hamnbassäng redan är uppmuddrat och ligger på deponi, kommer denna rapport enbart att ta upp metoder som sker ex-situ. Ex-situ i detta fall åsyftar till att sedimentet på deponin kommer att behandlas på extern plats oftast i någon form av anläggning.

Oskarshamns kommun har ett intresse för att se om något kan göras åt metallerna på deponin och möjligtvis återanvända dem, och denna studie utgår från de ämnen som är identifierade i sedimentet från kommunens industrihamn.

Metod

Rapporten bygger på en litteraturstudie där olika metoder för att utvinna metaller ur sediment har studerats. Sökmotorerna LUBsearch och Google Scholar har använts. LUBsearch har huvudsakligen använts p.g.a. sin trovärdighet, då sökmotorn är kopplad till enbart vetenskapliga databaser. Google Scholar fungerade som ett komplement till LUBsearch när vissa kedjefunna artiklar inte kunde finnas i den andra databasen. Informationssökningen bygger på två delar.

Som ett första steg och är benämnt som del ett, gjordes en sökning på Google.com för att få en överblick över om några metoder har utvärderats och/ eller använts i Sverige. Sökorden *”utvinning av metaller ur avvattnat sediment”* användes och ligger grund till en kedjesökning med start i ett gammalt examensarbete. Kedjesökningen bestod av två led. Första urvalet/ledet gjordes utifrån artiklarnas koppling till utvinningsmetoder för metaller ur sediment. Andra urvalet byggdes på information om utvinningsmetoder för metaller ur sediment i ex-situ situation och för återvinning av metallerna.

Del två bestod av sökningar via LUBsearch med nyckelord på engelska då inga relevanta svenska artiklar dök upp. Nyckelorden har även kombinerats med AND och OR samt trunkeringstecknet *, för att vidga sökningen. På majoriteten av sökningarna gjordes en avgränsning med avseende på publikationsår. Anledning är att utvinning av metaller ur muddrat sediment är ett relativt nytt forskningsområde och för att få så relevanta resultat som möjligt, samt en behändig mängd artiklar bestämdes åren till 2000-2019. Gällande sökning #1 i Tabell 2 gjordes ytterligare begränsning av titel, detta då först sökningen gav upphov till flera tusen resultat, vilket hade varit omöjligt att gå igenom. Sökningarna kan ses i Tabell 2.

Flertal sökningar gjordes på LUBsearch och anledningen till detta var att fler olika metoder skulle studeras och att inte tillräcklig information om alla metoderna dök upp i första sökningen. Första urvalsprocessen utgick ifrån informationen i de funna titlarna. Om någon form av information gällande metallutvinning och sediment dök upp gick denna artikel vidare till nästa urvalsprocess. I det andra urvalet studerades artiklarnas abstrakt för att bekräfta att artiklarna handlade om ex-situ metoder för utvinning metaller ur sediment för återanvändning av dem. Artiklarna som kvarstod efter denna sortering, ligger till grund för denna rapport. Dessa artiklar har även givit upphov till en kedjesökning av relevanta artiklar

utifrån vidare kunskap om olika metoder men även fler studier på metodernas utvinningseffektivitet. I detta steg har Google Scholar använts till att finna vissa av de kedjesökta artiklarna.

Urvalsprocessen och begränsningen av rapporten har gjorts längs vägen och studiens struktur har succesivt vuxit fram under processen.

Resultat

Litteraturstudie

Litteraturstudien består av två delar, där första delen av studien innefattas av en sökning på Google.com som gav 2850 resultat. En kedjesökning tog form med start i ett gammalt kandidatarbete som hittade i denna sökning, vilket gav upphov till två led av kedjesökningar och slutligen nio artiklar, som ingår i denna studie. Artiklarna hittades både genom LUBsearch men även Google Scholar.

Tabell 2 utgör den andra delen av litteraturstudien som består av en strukturerad litteratursökning via LUBsearch. Fem sökningar gjordes vilket genererade i totalt 19 artiklar, som i sin tur resulterade i ytterligare 14 stycken kedjesökta artiklar, där alla ligger till grunden för detta arbete.

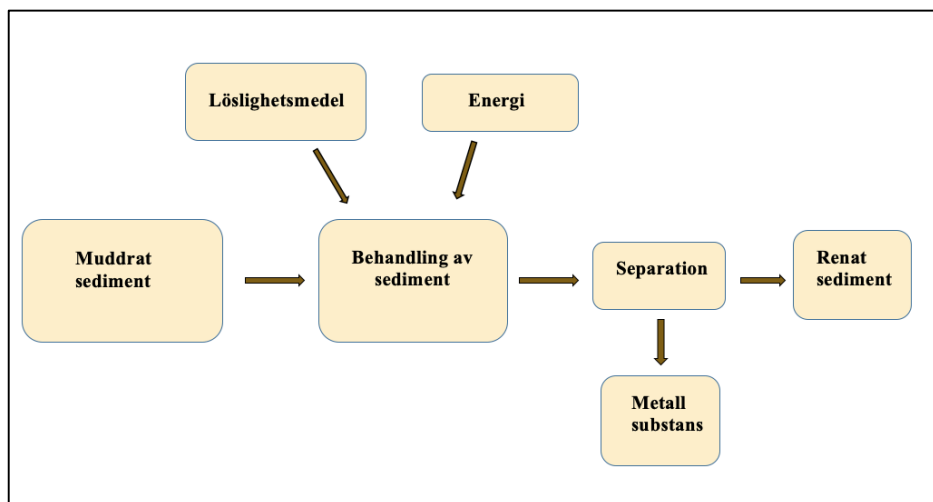
Tabell 2. Sökningsprocessen presenteras samt hur urvalen har gjorts i april och maj 2019.

Databas: LUBsearch + Datum	Sökord	Avgränsningar	Antal träffar	Urval 1: Urval utifrån relevans av titel	Urval 2: Urval utifrån relevans av abstract
#1 2019-04-04	Extraction of metal* OR heavy metal AND marine sediment* OR dredged sediment* AND remediation	<ul style="list-style-type: none">○ Mellan åren 2000 – 2019○ ”Extraction of metal” OR heavy metal* ska finnas i titeln	257	35	10
#2 2019-04-15	Bioleaching AND Heavy	<ul style="list-style-type: none">○ Mellan åren 2000 - 2019			

	metal* AND Dredged sediment*		16	6	5
#3 2019-04-15	Thermal treatment* AND Dredged sediment* AND Heavy metal*	Mellan åren 2000-2019	14	3	2
#4 2019-04-23	Flotation AND Dredged sediment* AND Metal extraction	Mellan åren 2000-2019	4	3	1
#5 2019-05-08	Thermal extraction AND Heavy metal* AND Remediation AND Mercury	–	9	2	1

Utvinningsmetoder

Utifrån litteraturstudien står det klart att det finns flera metoder för utvinning av metaller ur muddrat sediment för återanvändning av de. Majoriteten av metoderna är gjorda som laboratorieförsök, med undantag för studien av Chang och Yen (2006). De tre övergripande metoderna är tvättning/ lakning, elektro-kemisk behandling och termisk behandling (Akcil et al., 2015). De i sin tur kan brytas ner i mer specifika metoder som varierar i utförande. Figur 1 visar en generell schematisk bild på utvinningsprocessen av metaller ur muddrat sediment. Det som skiljer sig mellan de olika metoderna är steget med behandlat sediment, samt vilka metoder som används vid separationen av sediment och metallsubstans.



Figur 1. En generell schematisk bild visas för utvinning av sediment-bundna metaller. Steget med behandlat sediment, samt separations steget kan skilja mellan metoderna.

Tvättning (Washing)

Tvättning/lakning av sediment innefattas av metoderna kemisk extraktion, biologisk lakning och fysiska separationsmetoder (Peng et al., 2009). De fysiska separationsmetoderna är siktning, centrifugering med en hydrocyklon och flotation, och bygger på olika sätt att separera en partiklar/ fast fas från flytande fas (Vanthuyne et al., 2003). På grund av att svårigheten i att hitta relevant information angående teknikerna centrifugering och siktning kommer dessa inte presenteras.

Tvättning är en form av behandling där metallerna ska frigöras från sedimentet, antingen genom att använda en vattenlösning med kemiska separeringsämnen, eller genom att använda kelatbildare eller biologiska medel (Akcil et al., 2015) (Mulligan et al., 2001 (2)). Processen har beskrivits innefatta två steg, första steget är att göra metallerna lösliga och andra steget är att tvätta av metalllösningen (Löser et al., 2007).

Kemisk extraktion

Metod

Tvättning genom kemisk extraktion sker med hjälp av separeringsämnen så som syror, baser, salter, oxiderande eller reducerande ämnen, kelatbildanden medel, ytmedel eller lösningsmedel (Polettini et al., 2009). Exempel på kelatbildande medel är EDTA (etylendiaminetraättiksyra) och NTA (nitrilotriaättiksyra) (Polettini et al., 2007). Andra ämnen som också har använts är NaCl (natriumklorid), natriumcitrat (ett salt), HCl (saltsyra) och HNO₃ (salpetersyra) (Yoo et al., 2013). Separeringsämnenas huvudsakliga uppgift är att skilja metallerna från sedimentpartiklarna och bilda komplex med metallerna så att dess sedan kan skiljas från sedimentmassan (Polettini et al., 2007, 2009).

Som ett första steg torkas ofta sedimentet (Polettini et al., 2007, 2009; Yoo et al., 2013), därefter tillsätts tvättningsvätskan med separeringsämnen och låts verka. Efter kontakperioden är över ska tvättvattnet med dem extraherade metallerna separeras från sedimentet. Detta kan ske på lite olika sätt. Polettini et al. (2007) centrifugerade sedimentmassan, medan Yoo et al. (2013) filtrerade sedimentet genom filterpapper.

Utvinningseffektivitet

Tabell 3 visar effektiviteten i metallutvinning från tre olika studier med kemisk extraktion av muddrat sediment.

Tvättning med EDTA visade sig extrahera i ordningen $Pb \geq Zn \geq Cu > Cd > As > Fe$. Bly, zink och koppar med upp till 100% medan järn upp till 14% kunde extraheras. Tvättning med HCl gav en extraktion i ordningen $Zn \geq Pb \geq Cu$, där ingen metall utvanns under 60% .

Tabell 3. Tre laborationsexperiment med kemisk extraktion som utvinningsmetod visas och innefattar effektiviteten av respektive metall extraktion.

Metod	Förorenad massa	Metaller som extraheras	Tillvägagångssätt	Effektivitet av extraktion	Referens
Kemisk extraktion	Från: Hamn i	Cu, Pb, Zn, Fe	Tvättning med EDTA.	~20-70% Cu, ~60-100% Pb,	Di Palm och

	Tirrenian Sea (Italien). Muddrat sediment.			~45-80% Zn, ~0-14% Fe	Mecozzi, 2007.
Kemisk extraktion	Från: Sydney harbour (Australien). Muddrat sediment.	Zn, Pb, Cu, Cd	Tvättning med HCl.	~80-100% Zn, <90% Pb, ~60-100% Cu, >60% Cd	McCready et al., 2003.
Kemisk extraktion	Från: Hamn (Italien). Muddrat sediment.	Pb, Cu, Zn, Cd, As	Tvättning med EDTA.	~78-86% Pb, 76% Cu, 63% Zn, ~38-44% Cd, ~20% As	Polettini et al., 2006.

Biologisk lakning

Metod

Biologisk lakning och biologiska ytmedel

Utvinning genom s.k. *bioleaching* (biologisk lakning) bygger på mikroorganismer (bakterier) förmåga att skilja metaller från förorenat sediment (Beolchini et al., 2013). Separationen kan ske genom användningen av till exempel järn- och svavel oxiderande bakterier som genom sin metabolism skapar lösliga metalljoner, huvudsakligen järn och svaveljoner (Brierley och Brierley, 2001). Exempel på bakterier är *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* och *Acidiphilium cryptum* (Beolchini et al., 2013).

Biologiska ytmedel (biosurfactants) är en annan del av biologisk lakning (Mulligan et al., 2001 (1)). Biologiska ytmedel är producerade av svampar eller bakterier, mer specifikt surfactin (*Bacillus subtilis* - bakterie), rhamnolipid (*Pseudomonas aeruginosa* - bakterie) och sophorolipid (*Torulopsis bombicola* -

svamp) (Mulligan et al., 2001 (1)). Andra biologiska ytmedel är citronsyra, oxalsyra, glukonsyra och askorbinsyra (Beolchini et al., 2013). Ytmedlet kan tillsättas tvättningsvattnet för att hjälpa till med att lösa upp, sprida och ackumulera metallerna i sedimentet, men kan även användas innan tvättningslösningen tillsätts (Mulligan et al., 2001 (1)).

Fang et al. (2011) och Seidel et al. (2004) skriver båda att den slutgiltiga separationen mellan sediment och metallösning gjordes med en filterpress.

Utvinnings effektivitet

Tabell 4 visar effektiviteten i metallutvinning från tre olika studier med biologisk lakning av muddrat sediment.

Biologisk lakning med sulfid-oxiderande bakterie gav metallextraktionen i storleksordningen Zn > Cu > Cr, där lägst utvinning var 29% och högst 78%. Utvinning med svavelsyra gav ordningen Zn > Mn > Cd > Ni > Co > Cu > Cr > Pb, där lägst utvinning var 1% och högst 81%. Utvinning med rhamnolipid gav ordningen Cu > Zn med 65% utvinning respektive 18%.

Tabell 4. Tre laborationsexperiment med biologisk lakning som utvinningsmetod visas och innefattar effektiviteten av respektive metall extraktion.

Metod	Förorenad massa	Metaller som extraheras	Tillvägagångssätt	Effektivitet av extraktion	Referens
Biologisk lakning	Från: Hai Bo floden (Kina). Muddrat sediment.	Cu, Zn, Cr	Experimentet skedde i en centrifugalhjulreaktor (CIR). Sulfid-oxiderande bakterie <i>At. Thiooxidans</i> (CGMCC 2760).	63% Cu, 78% Zn, 29% Cr	Fang et al., 2011.
Biologisk lakning	Från: Weisse Elster floden (Tyskland). Muddrat sediment.	Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Experimentet skedde i en luftad "solid-bed" reaktor (centrifug), med svavelsyra.	70% Cd, 61% Co, 2% Cr, 21% Cu, 71% Mn, 65% Ni,	Seidel et al., 2004.

				1% Pb, 81% Zn	
Biologisk lakning	Från: Kanalområde. Muddrat sediment.	Cu, Zn	Experimentet skedde i en centrifugeringstub, där sedimentet tvättades med ytmedlet rhamnolipid från <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .	65% Cu, 18% Zn	Mulligan et al., 2001 (1).

Fysiska separationsmetoder - Flotation

Metod

Flotationstekniker används inom gruvindustrin och därigenom kommer idén att använda metoden på muddrat sediment (Cauwenberg et al., 1998 (1)). Flotation är en teknik som ses som relevant för behandling av finkornigt muddrat sediment i anaerobt tillstånd (Cauwenberg et al., 1998 (1)). Ofta används maskinen *Denver (D12 eller D-1)* vid utvinningen av metaller genom flotation (Abd El-Rahman et al., 1999.) (Cauwenberg et al., 1998 (1); Dermot et al., 2010).

Flotation bygger på att bubblor introduceras i en suspension (massa/slurry) (Vanthuyne et al., 2003). Om mineralpartiklarna i suspensionen fäster på bubblorna kan de flyta upp till ytan och kan skummas bort (Abd El-Rahman et al., 1999). Fästningen av bubblor i en suspension sker genom olika vätning (en vätskas förmåga att vara kontaktad till en fast yta, bygger på intermolekylära krafter) hos partiklarna i suspensionen (Matis, 1995, s.50). Är inte den naturliga vätningen tillräckligt för mineralpartiklarna tillsätts reagenter – ”collectors” för att uppnå detta, vilket underlättar sättningen av bubblor (Matis, 1995, s.5). Exempel på collectors är Kex (kalium-etyl-xantat - ett salt), alkyl-xantat (ditiokarbonat - ett salt) och dithiofosfat (ett salt) (Matis, 1995, s.6) och KAX (kalium-amyl-xantat - ett salt) (Veetil et al., 2014.).

Skumning med bubblorna sker genom användandet av skumningsmedel, exempelvis NaHCO_3 (natriumvätekarbonat) och metyl-isobutyl-karbinol (Dermot et al., 2010; Veetil et al., 2014).

En typ av metod för flotation är användningen av flotationsskum (Dermot et al., 2010), vilket bygger på att koncentrera metallerna till en mindre massa jord för att på så vis minska volymen av det förorenade mediet (Dermot et al., 2010). Det är en selektiv process när skummet verkar på materialets yta och separerar metallerna från sedimentet (Dermot et al., 2010). I marint sediment återfinns många övergångsmetaller (koppar, kadmium, zink och bly) som metallsulfider (Cauwenberg et al., 1998 (1)), vilket har visat sig bra för en flotations process (Matis, 1995, s.6).

Utvinnings effektivitet

Tabell 5 visar effektiviteten i metallutvinning från tre studier med flotation av muddrat sedimenten.

Flotation med kerosene gav utvinningsordningen $Cu > Zn > Cr > Mn > Al > Cd > Ca \& Fe > Pb$, med lägst utvinning på 30% och högst 85%. KAX kunde utvinna i ordningen $Cu > Pb > Zn$ med 27% som lägst utvinning och högst 65%. Kalium-etyl-exantat utvann 86% zink.

Tabell 5. Tre laborationsexperiment med flotation som utvinningsmetod visas och innefattar effektiviteten av respektive metall extraktion.

Metod	Förorenad massa	Metaller som extraheras	Tillvägagångssätt	Effektivitet av extraktion	Referens
Flotation	Från: Gent-Terneuzen (Belgien). Muddrat sediment.	Cd, Pb, Zn, Cr, Cu, Fe, Mn, Al, Ca.	<i>Denver D12</i> maskinen användes med skumningsmedel medel metyl-isobutyl-karbinol samt kerosene som collector.	~50% Cd, ~30% Pb, ~80% Zn, ~75% Cr, ~85% Cu, ~45% Fe, ~60% Mn, ~55% Al, ~45% Ca.	Cauwenberg et al., 1998 (2).
Flotation	Från: Sandy Beach (Kanada). Muddrat sediment.	Cu, Pb, Zn	<i>Denver D-1</i> maskin användes med KAX som ”collector” och metyl-isobutyl-	61-65% Cu, 36-40% Pb, 27-33% Zn	Veetil et al., 2014.

			karbinol som skumningsmedel.		
Flotation	Från: Oost baggerdepot i Den Helder (Nederländerna). Muddrat sediment.	Zn	Flotation med <i>Denver D12</i> , med diselbensin och kalium-etyl-xantat som ”collector”. Isobutyl alkohol användes som skumningsmedel.	86% Zn	Abd El- Rahman et al., 1999.

Elektrokemisk behandling (Electro-chemical treatment)

Elektrokemisk behandling av sedimenten för att utvinna metaller kan ske igenom två metoder. Antingen genom Elektrodialytisk extraktion (Electrodialytical remediation) eller genom Elektrokinetisk extraktion (Electrokinetic remediation) (Akcil et al., 2015; De Gioannis et al., 2008). Båda metoderna utnyttjar metallernas laddningar vid utvinningen.

Elektrodialytisk extraktion (EDR)

Metod

Utvinning av metaller genom elektrodialytisk extraktion utvecklades från början till att ta bort metaller från jordmassor, men visade sig sedan fungera på sediment från hamnar med finkornigt material något Ottosen et al. (2007) skriver och refererar till Nystrøms avhandling från 2004.

Sanering/utvinning av metaller genom elektrodialytisk teknik innebär att rörelse av joner i ett elektriskt fält utnyttjas (Ottosen et al., 2007). Separationen av metaller ur sediment sker i en speciellt utformad behållare, som är uppdelade i tre fack. Sedimentet som ska renas läggs i mitten behållaren, där en omrörare finns på plats (Kirkelund et al., 2009). Vanligtvis så tillförs vatten i denna del för att saturera sedimentet (Nystrøm et al., 2006). Omrörning av sediment under utvinningen har

visat sig fördelaktig när det gäller finkornigt sediment (Ottosen et al., 2007; Nystrøm et al., 2005).

Ett jonbrytarmembran gränsar till mittenbehållaren (Kirkelund et al., 2009). När sedimenten är på plats tillsätts strömmen som gör att anjonerna dras till anoden i ena behållare samtidigt som katjonerna vandrar till katoden i den andra (Kirkelund et al., 2009). Vätejoner (H^+) produceras vid anoden och likande sker med hydroxidjonerna (OH^-) vid katoden (Kirkelund et al., 2009). Vid anjonbrytarmembranet görs metallerna lösliga genom försurning (Ottosen et al., 2000; Nystrøm et al., 2005)). Försurningen hjälper till med mobiliseringen och lösligheten av metallerna, sedan kan metallerna separeras från sedimentet genom elektronförflyttning (Nystrøm et al., 2005). Metallösningen ackumuleras sedan i de två elektrolytiska kamrarna (placerad på vars en sida av mitten facket), och kan därifrån utvinnas (Kirkelund et al., 2009).

Utvinnings effektivitet

Tabell 6 visar effektiviteten i metallutvinning från tre studier med elektrodialytisk utvinning av muddrat sedimenten.

Elektrodialytisk extraktion med $NaNO_3$ gav utvinningsordningen $Cd > Zn > Pb > Cu$ i följande tre studier. Lägst utvinning var på 44% och högst 98%.

Tabell 6. Tre laborationsexperiment med elektrodialytisk extraktion som utvinningsmetod visas och innefattar effektiviteten av respektive metall extraktion.

Metod	Sediment	Metaller som extraheras	Tillvägagångssätt	Effektivitet av extraktion	Referens
Elektrodialytisk extraktion	Från: Haakonsvern (Norge) Muddrat sediment.	Cu, Pb, Cd, Zn	Utvinningen sker i en konstruerad elektrodialytisk behållare/ cell. $NaNO_3$ användes som elektrolyt.	44% Cu, 65% Pb, 98% Cd, 78% Zn	Kirkelund et al., 2009.
Elektrodialytisk extraktion	Från: Haakonsvern (Norge). Muddrat sediment.	Cu, Zn, Pb, Cd	Utvinningen sker i en konstruerad elektrodialytisk behållare/ cell.	53% Cu, 76% Zn, 75% Pb 81% Cd	Nystrøm et al., 2005.

			NaNO ₃ användes som elektrolyt.		
Elektrodialytisk extraktion	Från: Kalvehave (Danmark). Muddrat sediment.	Cu, Zn,, Cd	Utvinningen sker i en konstruerad elektrodialytisk behållare/ cell. NaNO ₃ användes som elektrolyt.	73% Cu, 91% Zn 94% Cd	Nystrøm et al., 2005.

Elektrokinetisk extraktion (EK)

Metod

Elektrokinetiska metoden har visat sig applicerbar när det gäller finkorniga sediment med låg permeabilitet (Ammami et al., 2014; Kim et al., 2011). För att metoden ska fungera måste metallerna i det förorenade sedimentet vara rörliga och inte bundet till sedimentet (Song et al., 2016), vilket innefattar det första steget i utvinningsprocessen. Detta har visats fungera med hjälp av antingen kelater (Gidakos och Giannis, 2006; Giannis et al., 2009) eller andra elektrolyter (Rozas och Catellote, 2012). Därefter tillsätts en låg ström eller elektrisk potential på materialet för att extrahera metallerna (Song et al., 2016). Den senare bidrar till att sätta igång olika transport av de förorenade metallerna (Song et al., 2016), och innefattar elektromigration, elektroosmos, elektrofores och diffusion (Reddy et al., 2006). Elektromigrationen avser transport av joner i vätskan/massan sediment och är den huvudsakliga mekanismen som elektriskström rör sig igenom sedimentet (Reddy et al., 2006).

Kelaterna har speciell molekylstruktur som gör att de kan skapa flera bindningar till en metalljon - kelatkomplex (Song et al., 2016) och på så vis göra de lösliga från sedimentet. Exempel på kelater är EDTA, citronsyra, EDDS och NTA (Song et al., 2016).

Laborationsuppställningen består av en sedimentkammare och två elektodkammare, där två grafitelektodplattor placeras i varje kammare (Ammami et al., 2014). Två pumpar används till att fylla dem båda elektodkammrarna med

analytiska och katolytiska vattenlösningar, och två glasflaskor används till att fånga upp metallösningarna (Ammami et al., 2014).

Utvinnings effektivitet

Tabell 7 visar effektiviteten i metallutvinning från tre studier med elektrokinetisk extraktion av sedimenten.

Elektrokinetisk extraktion med vatten och HCl gav metallutvinningen i ordningen Zn > Pb > Cu, Ni, där störst utvinning var 70% och lägst 67%. Utvinning med EDTA gav ordningen Pb > Ni > Cr > Zn > As > Cu > Cd, med lägst respektive högst utvinning på 15% och 60%. Utvinning med EDDS gav ordningen Cu > Ni > Cd, Cr, Zn > As, Pb med 30% som lägst utvinning och 50% som mest.

Tabell 7. Tre laborationsexperiment med elektrokinetisk extraktion som utvinningsmetod visas och innefattar effektiviteten av respektive metall extraktion.

Metod	Sediment	Metaller som extraheras	Tillvägagångssätt	Effektivitet av extraktion	Referens
Elektrokinetisk extraktion	Från: Nam Hang hamn (Korea). Muddrat sediment.	Ni, Cu, Zn, Pb	Utvinningen sker i en konstruerad elektrokinetisk behållare/cell. Anolyte-vatten. Katolyt-HCl.	67% Ni, 67% Cu, 70% Zn, 68% Pb	Kim et al., 2011
Elektrokinetisk extraktion	Från: Tancarville, Haute-Normandie (Frankrike). Muddrat sediment.	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Utvinningen sker i en konstruerad elektrodialytisk behållare/cell. Med kelat EDTA.	~30% As, ~15% Cd, ~45% Cr, ~25% Cu, ~50% Ni, ~60% Pb, ~35% Zn	Song et al., 2016.
Elektrokinetisk extraktion	Från: Tancarville, Haute-	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Utvinningen sker i en konstruerad elektrodialytisk behållare/cell.	~30% As, ~35% Cd, ~35% Cr, ~50% Cu, ~40% Ni,	Song et al., 2016.

	Normandie (Frankrike). Muddrat sediment.		Med kelat EDDS.	~30% Pb, ~35% Zn	
--	---	--	-----------------	---------------------	--

Termisk behandling (Thermal Treatment)

Metod

Termisk behandling för att extrahera metaller ur sediment går ut på att sedimentmassa upphettas och metallerna förångas (Mulligan et al., 2001 (2)). Ångan separeras vilket resulterar i att metallerna är separerade från sedimentet (Mulligan et al., 2001 (2)). Kvicksilver, arsenik och kadmium kan förångas vid 800° C (Mulligan et al., 2001 (2)), men termisk extraktion har huvudsakligen visats sig fungera på kvicksilver (Mulligan et al., 2001 (1)). Metoden omvandlar de partikelbundna kvicksilverföreningarna till flyktigt kvicksilver så att de sedan kan förångas vid upphettning (Chang och Yen, 2006). Termisk desorption används inom termisk behandling av förorenade massor och innefattas av fyra huvudsakliga metoder som bygger på två designutföranden antingen en roterande torktumlare eller en skruvborr (De Percin, 1995). Dessa är; X* TRAX system, ATP (anaerobisk termisk process), LT³ (termisk behandling med låg temperatur) och LITA (termisk behandling med låg temperatur och luftning) (De Percin, 1995).

En maskin som används för termisk behandling är en roterugn (*Rotary Kiln*), där sediment roteras medan det hettas upp (Mulligan et al., 2001 (2)). Denna metod används huvudsakligen på kvicksilver på grund utav ämnets flyktiga egenskaper (Mulligan et al., 2001 (2)). Vid 600-800°C omvandlas fast kvicksilver till gasformig som sedan kan återvinnas (Chang och Yen, 2006).

Utvinnings effektivitet

Tabell 8 visar effektiviteten av metallutvinning från tre studier med termisk extraktion av jord.

Termisk behandling visade sig i tre studier utvinna kvicksilver med en effektivitet på 96% - 100%.

Tabell 8. Tre laborationsexperiment med termisk behandling som utvinningsmetod visas och utvinningseffektiviteten av kvicksilver.

Metod	Förorenad massa	Metaller som extraheras	Tillvägagångssätt	Effektivitet av extraktion	Referens
Termisk behandling (Full skala)	Från: Klorid fabrik i Taipei (Taiwan). Jord.	Hg	750°C i 3h.	>96%Hg	Chang och Yen, 2006.
Termisk behandling	Från: Taiwan. Jord.	Hg	550°C i 1h.	99% Hg	Huang et al., 2011.
Termisk behandling	Från: Taiwan. Jord.	Hg	550°C i 1h.	100% Hg	Huang et al., 2011.

Diskussion

Litteraturundersökning i databaser

Genom litteraturundersökningen, kan det konstateras att innehållet i de funna artiklarna har stor påverkan på relevansen och trovärdigheten för denna studie. Noggrann utvärdering av de använda artiklarna har gjorts med anknytning till förlaget som respektive artikel har publicerats på. Majoritet av alla artiklar har publicerats på antingen Elsevier eller Taylor & Francis, båda vilka jag bedömer har högt anseende och stor trovärdighet, p.g.a. vetenskapen om garanterad "peer review". Resterande använda artiklar har funnits genom kedjesökning ur tidigare artiklar, och då dessa är publicerade på ett trovärdigt förlag med granskning har artiklarna också ansetts som trovärdiga. Ett överslag alla artiklar har gjorts för att dubbel kolla så inga uppenbara indikationer har påvisat något annat än trovärdighet.

Det ska noteras att denna studie har varit under en begränsad tid vilket har gjort att information enbart är tagen från vetenskaplig litteratur och huvudsakligen från LUBsearch tillgångar. Jag inser att detta i sig har begränsat informationen om utvinningsmetoder inom vetenskaplig litteratur men även helt exkluderat information från branschen. För att göra en mer rättfärdig analys av alla metoder som finns skulle mer sökningar behöva göras i andra databaser men framförallt utanför den vetenskapliga litteraturen.













Metoderna

Översikt

Tre huvudmetoder har funnits för att utvinna metaller ur muddrat sediment och dessa är tvättning, elektrokemiska metoder samt termisk behandling. Effektiviteten av metoderna presenterades i resultatet, men det framgår tydligt att effektiviteten skiljer sig åt både inom samt mellan metoderna. Effektivitetsskillnaden har visats sig bero på laborationsförutsättningarna samt typ av förorening och koncentrationen av denna. Tabell 9 sammanfattar

några skillnader mellan metoderna som går samman med frågeställning gällande de väsentliga för- och nackdelarna med de olika metoderna. Typ av sediment och metallförorening som en metod har visat sig bäst på presenteras, samt generellt i vilken utsträckning som metoderna kräver utrustning och resurser. Detta är även något som går samman med metodernas miljöpåverkan, vilket diskuteras senare i detta avsnitt.

Tabell 9. Påvisar en översikt över skillnader mellan metoderna och gäller för typ av sediment, typ av förorening, samt hur resurs och utrustningskrävande respektive metod är.

Metod	Sediment	Typ av förorening	Utrustning och resurser
Kemisk extraktion	Grövre sediment	–	 
Biologisk lakning		–	
Flotation	Finkornigt sediment	Metall sulfider	
Elektrodialytisk extraktion	Låg permeabilitet/	–	  
Elektrokinetisk extraktion	finkornigt sediment	–	  
Termisk behandling	–	Hg	 

 Kräver vatten	 Använder kemikalier
 Kräver el	 Mer avancerad utrustning krävs

Sediment och metoderna

Som presenterats i resultatet finns det en del metoder som håller på att studeras och är under utveckling, dock är det få som är testade i verkligen skala på riktigt marint sediment (Akcil et al., 2015). Många metoder har använts på förorenade jordar, men då marint sediment skiljer sig åt i egenskaper och karaktärer (Di Palma och Mecozzi, 2007; Yoo et al., 2013), kan metoderna inte tas rakt av utan måste anpassas till sedimentets specifika egenskaper. Det är nämligen detta som påverkar metallernas rörlighet i sedimenten poängterar Song et al., 2016 och hänvisar till Mulligan et al., 2001, vilket i sin tur påverkar utvinningsmetoden. Sedimentets unika karaktär och sammansättning är därför av stor vikt att studera innan en metod kan väljas ut för att uppnå störst metallutvinning. Exempelvis så hävdar Dermot et al. (2010) att flotationsteknikerna verkar fungera bättre på sediment med lägre partikelstorlek (20-50 μ m) och refererar till Cauwenberg et al. (1998b) och Vanthuyne och Maes (2007). Grövre material i sediment har beskrivits renas bra av tvättningstekniker (Mulligan et al., 2001 (2)), medan väldigt finkorniga material, samt material med låg permeabilitet behandlas bäst med elektro-kemiska behandlingar (De Gioannis et al., 2008; Reddy et al., 2009), vilket sammanfattas i Tabell 9. Den här typen av information är något som måste utvecklas för att med mer säkerhet kunna rekommendera en viss metod för saneringen av olika sediment.

Effektiviteten

Resultatet indikerar att det finns skillnader i effektivitet mellan metoderna, men även en inre skillnad i dem. Den inre skillnaden kan bero på hur varje experiment är utformat, det vill säga koncentrationer av de använda tvättningsvätskorna, val av tvättningsvätskor, temperatur, kontaktid eller pH värden (Abd El-Rahman; Cauwenberg et al., 1998 (2); Poletini et al., 2009). Detta indikerar också att många metoder ligger på en forskningsnivå där bästa förutsättningar fortfarande undersöks.

Vilka föroreningar som finns i sedimenten är också av stor vikt, samt koncentrationerna av dem som man vill behandla. Termisk rening har egentligen bara gett goda resultat när det gäller utvinning av kvicksilver och inte någon annan metall (Chang och Yen, 2006), och visas i Tabell 9. Denna metod är därför lämpad på material där kvicksilver är det dominerande problemet i högre koncentrationer. Den fullskaliga studien som presenteras i Tabell 8 visar på god utvinning av just det, men poängterar starkt att metoden inte fungerar på andra metaller (Chang och Yen, 2006). Cauwenberg et al. (1998 (1)) konstaterade i sin studie att utvinning

med flotation, gör inte bara en separation på finkorniga sediment, utan även för metallerna kadmium, koppar, bly och zink som finns tillgängliga som sulfidmetaller, vilket kan ses i Tabell 9.

Utrustning och resurser

De olika metoderna beskrivs kräva olika utrustning som kan göra att vissa metoder är mer eller mindre svåra att använda, en sammanfattning visas i Tabell 9. Generellt sätt så beskrivs tvättningstekniker som enkla och lätta att använda (Kim et al., 2011; Poletini et al., 2006). Gällande metoden med flotation, EDR, EK och termisk extraktion behövs det någon form av maskin (tex. *Denver D-12*, *Denver D-1*, elektro-kemiska celler eller roterugn), vilket försvårar processen både genom det faktum att en maskin måste införskaffas men även att någon måste ha kunskap om den.

Det har även visat sig att metoderna kräver olika resurser och i olika mängder. Flotationstekniker och tvättningstekniker har konstaterats behöva stora volymer vatten (Löser et al., 2007; Veetil et al., 2014). Dessa tillsammans med de elektrokemiska metoderna behöver även tillsatts av kemikalier i sina utvinningsprocesser (Cauwenberg et al., 1998 (2); Di Palma och Mecozzi, 2007; Kim et al., 2011; Nyström et al., 2005) och kan visuellt ses i Tabell 9. Termiska metoder samt EK och EDR är beroende av el för att utvinningen ska kunna ske, som tidigare nämnt har kvicksilver påvisats kunna utvinnas vid 500°C och det i sig kräver stora mängder energi. Något som sammanfattas i Tabell 9. Detta är något som måste tas med i beräkningen både gällande metoderna kostnadseffektivitet och deras miljöperspektiv, och frågan blir då vilket är bäst i relation till den mängd metaller som kan utvinnas?

Kostnader

I övrigt så skiljer sig metoderna troligen åt när det gäller kostnaderna för dem. Mulligan et al (2), skriver i sin artikel (2001) att enligt US Army Engineers Detroit District ligger kostnaderna för fysiska separationsmetoder som flotation är en del av, ligger mellan US \$ 30-72/m³ sediment. Övriga tvättningstekniker beskrivs vara mellan US \$ 40-250/t sediment och att de biologiska reningsprocesserna ligger mellan US \$ 15-200/t sediment. För den fullskaliga studien med termisk rening i Taipei landade kostandena för reningen på US \$ 834/ m³ sediment (Chang och Yen, 2006). Utvinning av kvicksilver beskrivs som en kostsam process (Mulligan et al. (2)). Gällande de elektro-kemiska metoderna har inga exakta siffror dykt upp med

avseende på metodens kostnader, dock har det konstaterats att metoden anses vara kostnadseffektiv (Yalcin och Alsawabkeh, 1993). Det ska noteras att priserna är beräknade för åren 1993, 2001 och 2006. Därför kan det tänkas att priserna har stigit betydligt. Det som dock kan tala emot detta är såvida forskningen har lyckats göra metoderna exempelvis mer resurs snåla, som i sin tur kan sänka kostnaderna.

Utifrån detta kan det konstateras att priserna varierar från metod till metod, men även stort inom varje enskild metod p.g.a. det breda spannet i uppskattningen. För kemiska reningsprocesser beskrivs EDTA som en vanlig kemikalie att använda som kelat (Deng et al., 2017), men den beskrivs även som dyr (Deng et al., 2017), vilket kan göra att priset möjligen stiger. Dock finns det studier som tittar på att uppsamla och återanvända EDTA-lösningen (Deng et al., 2017), vilket antagligen hade dragit ner kostnaderna för denna metod. EDTA beskrivs även ha låg selektivitet vilket gör att mer EDTA kan tänkas att behövas (Di palma och Mecozzi, 2007; Yoo et al., 2013) och kostnaderna stiger återigen.

Inom de elektro-kemiska metoderna beskrivs elanvändning som en stor faktor i metodernas budgetar (Song et al., 2016). Däremot visar en studie att användningen av olika kelater för att göra metallerna lösliga spelar roll i elanvändningen, exempelvis så har EDDS visat sig kräva mindre ström än EDTA i utvinningsprocessen (Song et al., 2016). Det ska dock noteras att de olika kelaterna har betydelse för mängden metall extraktion som ska ske, där av blir det en avvägning mellan energianvändningen och utvinnings effektiviteten.

Det har blivit väldigt tydligt genom processens gång med litteraturstudien att alla metoder påverkas av den mängd sediment som ska behandlas, vilket även kan ses i kostnaderna för de olika metoderna. Ett första steg rekommenderas därför vara att avvattna sedimenten så mycket som det bara går. På detta vis minskar mängden som ska behandlas. Inom dem fysiska separationsmetoderna så nämns förbehandlingen som ett steg i processen för att minska massan förorenat sediment (Dermot et al., 2010). Detta är något som jag anser bör studeras mer och som det kan användas innan fler av de andra metoderna för att just få ner massan.

Miljöaspekt

Ur ett miljöperspektiv så skiljer sig de olika metoderna också åt. De biologiska ytmedel och kelater som används är nedbrytbara har låg toxicitet (Mulligan et al., 2001 (1)), vilket är fördelaktigt ur ett miljöperspektiv då det kan vara svårt att få bort all separationsvätska från sedimentet som använts. EDTA däremot, är en syntetisk kelat, inte biologisk nedbrytbar och är persistent i naturen (Deng et al., 2017; Polettini et al., 2006). Eftersom EDTA anses vara en miljöfarlig substans är det viktigt att se till så att inget lämnas kvar i sedimenten då det kan leda till sekundära föroreningar. Ämnets låga selektivitet, bidrar även till att denna risken

ökar då större volym behövs av ämnet. Om EDTA kunde återanvändas som Deng et al. (2007) studerade hade detta relaterat i att metoden står sig bättre ur ett miljöperspektiv.

Många av metoder (EK, EDR och termiska extraktion) kräver större mängder ström, vilket är något som påverkar metodens miljöpåverkan. Självfallet är förnyelseenergi att föredra men mindre förbrukning påverkar inte bara metoden miljöpåverkan utan även kostnaderna. Som tidigare nämnt så visar Song et al. (2016) i sin artikel att val av kelat påverkar mängd ström som används. Något som är intressant att undersöka mer och i relation till utvinningseffektiviteten. Termisk behandling är en metod som kräver mycket energi då metoden går ut på att sedimentet ska upphettas till flera hundra grader. Upphettningen inom metoden har även visat sig förstöra jorden (Haung et al., 2011), vilket gör att metoden har flera negativa fotspår på miljön.

Eftersom tanken med utvinningen av metallerna från Oskarshamns sida, är för att främja ett heltäckande miljöarbete, anser jag att det är viktigt att utvinningsmetoderna strävar efter att ha så liten miljöpåverkan som möjligt. Självfallet står detta i relation till hur mycket metaller som kan utvinnas då detta också utgör en miljöpåverkan. Hade det varit möjligt att göra en livscykelanalys på respektive metod ha det varit av intresse för att kunna jämföra dem.

Ur ett reningsperspektiv som detta nu är, är det också relevant att se så att metoderna kan bära, i alla fall en del av kostnaderna genom att sälja de utvunna metallerna. För att få en uppfattning om lönsamheten av att utvinna metaller ut ett specifikt sediment, kan ett första steg vara att jämföra koncentrationerna i sedimenten med malmkoncentrationer som anses lönsamma att bryta. Detta skulle ge en första uppskattning om sedimentets lönsamhet. Sedan hade det behövts jämföra med en uppfattning om hur mycket metoderna skulle kunna tänkas utvinna med åtanke på sedimentets karaktär, val av metod, samt försökt uppskatta priset på den massan metaller som kan tänkas utvinnas. Eftersom sediment från Oskarshamns hamnbassäng innehåller många olika typer av metaller, kan det tänkas att flera metoder kan behöva användas för att kunna utvinna alla, vilket kan resultera i stora kostnader. Det kan därför vara relevant att kolla på ämnen som har högst koncentrationer, det vill säga är mest ekonomisk lönsamma att utvinna eller rikta in sig på de metaller som har störst miljöpåverkan i naturen.

Rekommendationer

I resultatet står det klart att det förekommer stor osäkerhet i frågan om rekommendation av en viss metod, detta då det förekommer variation mellan metoder (typ av sediment som är bäst lämpat), inom metoderna (gällande kombinationen av föroreningar och val av utförande), men också hur mycket metallerna efter utvinning är värda på världsmarknaden samt hur metoderna ter sig i alla dessa avseenden på stor skala. I denna mening påverkas också priserna av metallernas renhet, vilket inte har framgått för de olika metoderna. För att utvinningen av metaller ska vara rimligt att göra måste noggranna kostnadsberäkningar och en rimlighetsavvägning göras för att säkerställa att kostnader och insatser av energi, kemikalier och anläggningar inte överstiger nyttan med att utvinna metallerna. Det ska också tilläggas att då studierna generellt sätt inte är gjorda på verklig skala och på det sediment från Oskarshamn är det svårt att dra exakta slutsatser om metodernas effektivitet, möjlighet och miljöpåverkan.

Slutsats

Denna rapport har visat att det finns olika metoder, vilka tillsammans kan utvinna metaller som förekommer i sedimentet från förorenade hamnbassänger, så som Oskarshamns hamn.

För- och nackdelar, liksom effektiviteten mätt som andel av metaller som kan utvinnas, samt nödvändiga insatser i form av kemikalier, maskiner och energi, skiljer dock åt mellan de olika metoderna. Eftersom variationen kan både bero på sedimentets, metallernas samt utvinningsprocessens egenskaper, kan ingen metod i dagsläget rekommenderas för sedimentet från Oskarshamn.

Parametrar som måste undersökas och bestämmas för att gå vidare med en rekommendation är följande:

- Metallkoncentrationen i sedimentet
- Aktuella priser för respektive metod
- Vad finns det för förbehandlingsmetoder för att minska sedimentvolymen?
- Livscykelanalys för att lättare jämföra metoderna i miljösynpunkt medan även för att sättas i relation till kostnaderna och utvinningseffektiviteten för respektive metod

Rekommendationer till andra saneringsprojekt likt Oskarshamns, hade lämpligen varit att undersöka skillnaden i grad av förorening, dvs vilka halter förekommer de skaliga ämnena vid. Likväl vilken typ av föroreningen det rör sig om för det omfattade området, tex har det förekommit en viss typ av industri i området som haft utsläpp? På detta vis kan sediment med olika typ av föroreningar separeras. Vilket då möjliggör uppkomsten av en effektiv metod med hög renhet lättare, där metallutvinningen blir produktivare med en minskad resursanvändning av teknik, kemikalier samt utrustning.

Tack

Jag vill rikta ett stort tack till min familj för stöd och motivation igenom detta arbete. Ett tack går även till min handledare Martijn van Praagh som bidragit med vägledning igenom denna process. Tack till Therese Steinholtz som har varit min kontaktperson på Oskarshamns kommun, samt stort tack till Karin Karlfeldt Fedje professor vid Göteborgs Universitet för dina kommentarer och synpunkter.

Referenser

Abd El-Rahman, M.K., Maes, A. och Cauwenberg, P. 1999. *Removal of Heavy Metal Impurities from Dredged River Sediment*. Chem. Eng. Technol. 22(8): pp 707-712.

Akcil, A. Erust, C. Ozdemiroglu, S. Fonti, V och Beolchini, F. 2015. *A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes*. Journal of Cleaner Production. 86: pp 24-36

Ammami, M.T., Benamar, A., Wang, H., Baileul, M., Legras, M., Le Derf, F. och Portet-Koltalo, F. 2014. *Simultaneous electrokinetic removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and metal from a sediment using mixed enhancing agents*. International Journal of Environmental Science and Technology. 11(7): pp 1801-1816.

Beolchini, F., Fonti, V., Rocchetti, L., Saraceni, G., Pietrangeli, B. Och Dell'Anno. 2013. *Chemical and biological strategies for the mobilisation of metals/semi-metals in contaminated dredged sediments: experimental analysis and environmental impact assessment*. Chemistry and Ecology. 29(4): pp 415-426.

Brierley, J.A. och Brierley, C.L. 2001. *Present and future commercial applications of biohydrometallurgy*. Hydrometallurgy. 59(2-3): pp 233-239.

Cauwenberg, P., Verdonckt, F. och Maes, A. 1998 (1). *Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2. Characterisation of floated fractions*. Science of the Total Environment. 209: pp 121-131.

Cauwenberg, P., Verdonckt, F. och Maes, A. 1998 (2). *Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 1. A feasibility study*. The Science of the Total Environment. 209: pp 113-119.

Chang, T.C. och Yen, J.H. 2006. *On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology*. Journal of Hazardous Materials. 128(1-2): pp 208-217.

Deng, T., Zhang, B., Li, F. och Jin, L. 2017. *Sediment washing by EDTA and its reclamation by sodium polyamidoamine-multi dithiocarbamate*. Chemosphere. 168: pp 450-456.

- Dermot, G., Bergeron, M., Richer-Laflèche, M. och Mercier, G. 2010. *Remediation of metal-contaminated urban soil using flotation technique*. Science of The Total Environment. 408(5): pp 1199-1211.
- De Gioannis, G.D., Muntoni, A., Poletini, A. och Pomi, R. 2008. *Enhanced electrokinetic treatment of different marine sediments contaminated by heavy metals*. Journal of Environmental Science and Health Part A. 43(8): pp 852-865.
- De Percin, P.R. 1995. *Application of thermal desorption technologies to hazardous waste sites*. Journal of Hazardous Materials. 40: pp 203-209.
- Di Palm, L. och Mecozzi, R. 2007. *Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents*. Journal of Hazardous Materials. 147(3): pp 768-775.
- Fang, D., Zhang, R., Zhou, L. och Li, J. 2011. *A combination of bioleaching and bioprecipitation for deep removal of contaminating metals from dredged sediment*. Journal of Hazardous Materials. 192(1): pp 226-233.
- Giannis, A., Nikolaou, A., Pentari, D. och Gidarakos, E. 2009. *Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium, lead and copper from contaminated soils*. Environmental pollution. 157(12): pp 3379-3386.
- Gidarakos, E. och Giannis, A. 2006. *Chelate Agents Enhanced Electrokinetic Remediation for Removal Cadmium and Zinc by Conditioning Catholyte*. Water, Air, and Soil. Pollution. 172(1-4): pp 295-312.
- Havs och Vatten myndigheten. 2016. *Londonkonventionen – reglering av dumpning och förbränning till havs*. [<https://www.havochvatten.se/hav/samordning--fakta/internationellt-arbete/konventioner/londonkonventionen---reglering-av-dumpning-och-forbranning-till-havs.html>]. Hämtad juni 11 2019.
- Huang, Y-T., Hseu, Z-Y. Och Hsi, H-C. 2011. *Influences of thermal decontamination on mercury removal, soil properties, and repartitioning of coexisting heavy metals*. Chemosphere. 84(9): pp 1244-1249.
- Kemikalieinspektionen. 2015. *Varför är kvicksilver, cadmium, bly och deras föreningar utfasningsämnen?* [<https://www.kemi.se/prio-start/kriterier/prio-amnens-egenskaper/sarskilt-farliga-metaller#accept>]. Hämtad juni 11 2019.
- Kim, K.J., Kim, D.H., Yoo, J.C. och Baek, K. 2011. *Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment*. Separation and Purification Technology. 79(2): pp 164-169.
- Kirkelund, G.M., Ottosen, L.M. och Villumsen, A. 2009. *Electrodialytic remediation of harbour sediment in suspension – Evaluation of effects induced by*

change in stirring velocity and current density on heavy metal removal and pH. Journal of Hazardous Materials. 169(1-3): pp 685-690.

Livsmedelsverket. 2018. *Tungmetaller.* [<https://kontrollwiki.livsmedelsverket.se/artikel/119/tungmetaller>]. Hämtad maj 21 2019.

Löser, C., Zehnsdorf, A., Hoffmann, P. och Seidel, H. 2007. *Remediation of heavy metal polluted sediment by suspension and solid-bed leaching: Estimate of metal removal efficiency.* Chemosphere. 66(9): pp 1699-1705.

Matis, K.A. 1995. *Flotation science and Engineering.* Marcel Deeker, Inc., New York. 559 pp.

McCready, S., Birch, G.F. och Taylor, S.E. 2003. *Extraction of heavy metals in Sydney Harbour sediments using 1M HCl and 0.05M EDTA and implications from sediment-quality guidelines.* Australian Journal of Earth Science. 50(2): pp 249-255.

Mulligan, C.N., Raymond, Y.N. och Gibbs, B.F. 2001 (1). *Heavy metal removal from sediments by biosurfactants.* Journal of Hazardous Materials. 85(1-2): pp 111-125.

Mulligan, C.N., Yong, R.N. och Gibbs, B.F. 2001 (2). *An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments.* Journal of Hazardous Materials. 85(1-2): pp 145-163.

Naturvårdsverket. 1993. *Metaller och Miljön.* Fälths tryckeri; Värnamo. Rapport nr. 4135. pp 202

Naturskyddsföreningen. 2017. *Gruvindustrins gruvligaste effekter.* [<https://www.naturskyddsforeningen.se/nyheter/gruvindustrins-gruvligaste-effekter>]. Hämtad juni 11 2019.

Nystroem, G.M., Ottosen, L.M. och Villumsen, A. 2005. *Acidification of Harbour Sediment and Removal of Heavy Metals Induced by Water Splitting in Electrodialytic Remediation.* Separation Science and Technology. 40(11): pp 2245-2264.

Nystroem, G.M., Pedersen, A.J och Ottosen, L.M och Villumsen, A. 2006. *The use of desorbing agents in electrodialytic remediation of harbour sediment.* Science of The Total Environment. 357(1-3): pp 25-37.

Nyström, G.M., Ottosen, L.M och Villumsen, A. 2005. *Test of experimental set-ups for electrodialytic removal of Cu, Zn, Pb and Cd from different contaminated harbour sediments.* Engineering Geology. 77(3-4): pp 349-357.

Oskarshamns kommun. u.å (2). *Föroreningar i hamnen*. [<http://www.renhamn.se/om-projektet/paverkan-av-miljoegifter>]. Hämtad april 03 2019.

Oskarshamns kommun. u.å (1). *Miljöhistoria*. [<http://www.renhamn.se/om-projektet/miljoehistoria>]. Hämtad april 03 2019.

Ottosen, L.M., Hansen, H.K. och Hansen, C.B. 2000. *Water splitting at ion-exchange membranes and potential difference in soil during electrodynamic soil remediation*. Journal of Applied Electrochemistry. 30: pp 1199-1207.

Ottosen, L.M., Nyström, G.M., Jensen, P.E. och Villumsen, J.A. 2007. *Electrodialytic extraction of Cd and Cu from sediment from Sisimiut Harbour, Greenland*. Journal of Hazardous Materials. 140(1-2): pp 271-279.

Peng, J-F., Song, Y-H., Yuan, P., Cui, Y-X. och Qiu G.I. 2009. *The remediation of heavy metals contaminated sediment*. Journal of Hazardous Materials. 161(2-3). pp 633-640.

Polettini, A., Pomi, R. och Calcagnoli, G. 2009. *Assisted Washing For Heavy Metal and Metalloid Removal from Contaminated Dredged Materials*. Water, Air, and Soil Pollution. 196(1-4): pp 183-198.

Polettini, A., Pomi, R., Rolle, E., Ceremigna, D., De Propriis, L., Gabellini, M. och Tornato, A. 2006. *A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment*. Journal of Hazardous Materials. 137(3): pp 1458-1465.

Polettini, A. Pomi, R. och Rolle, E. 2007. *The effect of operating variables on chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment*. Chemosphere. 66(5): pp 866-877.

Reddy, K.R., Urbanek, A. och Khodadoust, P. 2006. *Electroosmotic dewatering dredged sediments: Bench-scale investigation*. Journal of Environmental Management. 78(2): pp 200-208.

Reddy, K.R., Maturi, K. Och Cameselle, C. 2009. *Sequential Electrokinetic Remediation of Mixed Contaminants in Low Permeability Soils*. J. Environ. Eng. 135(10): pp 989-998.

Regeringen. 2000. *Metaller och metallföreningar*. Regeringen.SOU 2000:53: pp 485-715.

Rozas, F och Catellote, M. 2012. *Electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with heavy metals with different enhancing electrolytes*. Electrochimica Acta. 86: pp 102-109.

Seidel, H., Löser, C., Zehnsdorf, A., Hoffmann, P. och Schmerold, R. 2004. *Bioremediation Porcess for Sediemnts Contaminated by Heavy Metals: Feasibility Study on a Pilot Scale*. Environ. Sci. Technol. 38: pp 1582-1588.

Song, Y., Ammami, M.T., Benamar, A., Mezazigh, S. Och Wang H. 2016. *Effect of EDTA, EDDS, NTA and citric acid on electrokinetic remediation of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn contaminated dredged marine sediment*. Environmental Science and Pollution Research. 23(11): pp 10577-10586.

Sveriges Geologiska Undersökning (SGU). u.å. *Mineralsnäringens betydelse för samhället*. [<https://www.sgu.se/mineralnaring/mineralnaringens-betydelse-for-samhallet/>]. Hämtad april 03 2019.

The Guardian. 2018. *A gols mine swallowed their village. This Amazon tribe is here to take it back*. [<https://www.theguardian.com/environment/2018/feb/14/a-gold-mine-swallowed-their-village-this-amazon-tribe-is-here-to-take-it-back>]. Hämtad juni 11 2019.

Vanthuyne, M., Maes, A och Cauwenberg, P. 2003. *The use of flotation techniques in the remediation of heavy metal contaminated sediments and soils: an overview of controlling factors*. Mineral Engineering. 16(11): pp 1131-1141.

Veetil, D.P., Mercier, G., Blais, J-F., Chartier, L.H.T. och Taillard, V. 2014. *Remediation of Contaminated Dredged Sediments Using Physical Separation Techniques*. Soil and Sediment Contaminants. 23: pp 932-953.

Yalcin, B.A. och Alshawabkeh, A.N. 1993. *Principles of electrokinetic remediation*. Eniron. Sci. Technol. 27(13): pp 2638-2647.

Yoo, J.C. Lee, C.D. Yang, J.S och Baek, K. 2013. *Extraction characteristics of heavy metals from marine sediments*. Chemical Engineering Journal. 228: pp 688-699.