

Återvinning av bildäck:
Möjliga separationsprocesser mellan kimrök-
metall och strukturanalyser av kimrök

Examensarbete inom Kemiingenjörsprogrammet

EMMELI GUNNARSSON

Examensarbete inom Kemiingenjörsprogrammet

Återvinning av bildäck: Möjliga separationsprocesser mellan kimrök-metall och strukturanalyser av kimrök

Emmeli Gunnarsson

Institutionen för kemi- och bioteknik

Chalmers Tekniska Högskola

Göteborg Sverige 2012

Förord

Denna rapport redovisar ett examensarbete utfört på Scandinavian Enviro systems via One Concept Engineering under hösten och våren 2011-2012. Arbetet är gjort på kemiingenjörsprogrammet vid Chalmers Tekniska Högskola.

Rapporten omfattar experimentella tester och analyser av kimrök samt undersökning av möjliga separationsprocesser för kol och metall. Den innefattar också beskrivning av och fakta om fyra av kolets olika polymorfer och dess användningsområden.

Jag vill tacka Eleni Ziambaras-Breitholtz som varit min handledare hos One Concept Engineering, Gunnar Eriksson som varit min examinator och handledare på Chalmers samt övriga som bistått med sin kunskap och vilja för att få det här projektet i hamn.

Sammanfattning

Scandinavian Enviro Systems (SES) har tillsammans med One Concept Engineering designat en anläggning för återvinning av däck med hjälp av en unik pyrolysisprocess som tagits fram av Bengt-Sture Ershag. En av slutprodukterna är kimrök, ett sotpigment som bildas vid ofullständig förbränning av organiska material. När processen att bilda kimrök är färdig återstår separationen mellan kimrök och metallbitar.

För optimering av separationen och för att få ut så mycket ren kimrök som möjligt har SES egen separationsprocess och olika andra separationsprocesser undersökts. En av dessa är sönderdelning av kimrök med hjälp av ultraljud. Denna process har undersökts och slutsatsen som dras är att ultraljud inte är en lämplig metod att använda för detta ändamålet.

SES egen separationsprocess har endast teoretiskt undersökts då anläggningen inte hann byggas klart innan arbetets slut. Efter en mängd olika antaganden kunde vissa flöden beräknas med det krävs dock ett antal testkörningar innan det kan bli mer verklighetsbaserade resultat. Istället togs ett testprotokoll fram som är tänkt att användas när separationsutrustningen är på plats för att på ett enkelt sätt testa och optimera körningarna.

Fyra av kolets olika polymorfer har utförligt beskrivits i rapporten för att ge läsaren en bakgrund i kolets natur, olikheter och uppbyggnad.

Kimrök har analyserats med Röntgenfotoelektron-spektroskopi, Ramanspektroskopi och Röntgendiffraktion. Genom dessa analyser har kristallstrukturer, ämnesinnehåll och kimröken olik polytroper tagits fram.

Via dessa analyser kunde mängden föroreningar i kimröken bestämmas och även till viss del utröna var de olika ämnena härstammar från. De olika kristallstruktuerna framtoogs för att eventuellt kunna användas i försök att kemiskt sönderslå föroreningar och ta ut dessa ur kimröken.

Abstract

Scandinavian Enviro Systems (SES) has jointly with One Concept Engineering made a design plant for tire recycling based upon a unique pyrolysis technology invented by Bengt-Sture Ershag. One of the remaining compounds is carbon black, a soot pigment that is formed when partially burning organic matter. When the pyrolysis process is finished the separation between carbon black and scrap metal remains.

The SES separation equipment and other separation methods have been examined to optimize the process, and in the end receive as much product as possible. One of the examined methods was decomposition with ultrasound. After thorough investigations the conclusion was that ultrasound was not a sufficient method in this case.

The SES separation equipment has only been examined theoretically since the equipment was not finished within the time frame of this report. A few flows in the separation could be calculated but not before a wide amount of assumptions were made. Instead of continuing with the calculations a test protocol was created to be used when the equipment is in place.

Four different allotropes of coal have been thoroughly described in the report to give the reader a background of the nature, the differences and the structure of coal.

Carbon black has been analyzed with X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. These analyses have given the substances, the crystal structure and the different polytropes in carbon black.

The amounts of contaminations in the sample were specified and there were also to some point possible to pinpoint them to a source. The different crystal structures were useful knowledge in the future search for different ways to eliminate the contaminations.

Innehåll

Förord.....	i
Sammanfattning.....	ii
1. Inledning.....	4
1.1 Scandinavian Enviro Systems	4
1.2 Syfte.....	5
1.3 Avgränsningar.....	5
1.4 Precisering av frågeställningen.....	5
2. Kol- ett fossilt bränsle.....	6
2.1 Bakgrund	6
2.2 Kristallstrukturen hos kol	6
2.21 Grafit.....	6
2.22 Diamant	7
2.23 Buckminsterfulleren	8
2.24 Grafén.....	10
2.3 Kimrök	11
3. Teori bakom analysmetoderna	12
3.1 Röntgenfotoelektron-spektroskopi (XPS).....	12
3.2 Ramanspektroskopi.....	13
3.3 Röntgendiffraktion	15
3.31 Bakgrund.....	15
3.32 Teori.....	15
3.33 Utförande	17
3.34 Kristallografi.....	19
4. Möjliga processer för separation av kol och stål.....	23
4.1 Finfördelning med hjälp av ultraljud-Litteraturstudie.....	23
4.11 Ultraljud.....	23
4.2 Mekanisk separation	24
5. Metod	25
5.1 Testprotokoll	26
6. Resultat.....	27
6.1 Kimrök	27
6.11 Röntgenfotoelektron-spektroskopi (XPS).....	27

6.12 Ramanspektroskopi	29
6.13 Röntgendiffraktion	31
6.2 Roterande galler	33
7. Diskussion	34
8. Slutsatser	36
Referenser	37

Figurtabell

Figur 1 Grafitstruktur som ligger i skikt och består av sexringar där varje kolatom har tre grannatomer.....	7
Figur 2 Grafit.....	7
Figur 4 Diamantstrukturen är en kubisk tätpackning som består av tre sekvenser med tätpackade plan.....	8
Figur 3 En fasettslipad diamant.....	8
Figur 5 Jämförelse mellan icke- supraledare och supraledare. Icke-supraledare innehåller en resistans på grund av att elektronerna kolliderar med atomerna i ledaren. Detta sker inte i en supraledare där elektronerna uppför sig på ett mer ordnat sätt.....	9
Figur 6 Strukturmodell av en buckyboll som består av tjugo sexhörningar och tolv femhörningar.....	10
Figur 7 Strukturmodell av buckyboll med planskikt.....	10
Figur 9 Ett oändligt skikt av grafen som består utav hexagoner.....	10
Figur 8 Strukturmodell av grafen som består av ett atomlager tjockt skikt av kolatomer ordnade i ett hexagonalt mönster.....	10
Figur 10 XPS experimentutrustning bestående av en röntgenkälla, en detektor och en UHV kammare där provet sätts in. Från röntgenkällan skickas röntgenstrålning över provet och därefter mäter en detektor mängden elektroner som lämnat provet samt elektronernas kinetiska energi.....	13
Figur 11 Raman experimentutrustning består av en laser med bestämd våglängd, en spektrometer, olika filter för strålarna och en provplatta med det tilltänkta provet på.....	15
Figur 12 Illustration av Braggs lag. Villkoret för konstruktiv interferens uppnås då vägskillnaden $2d\sin\theta$ är en heltalig multipel av våglängden λ	16
Figur 13 Exempel på möjliga atomplan i en kubisk kristall där planen representeras av Miller-index (hkl).....	16
Figur 14 Röntgendiffraktionsutrustningen som användes i denna analys.Experimentet utfördes på Chalmers Tekniska Högskola vid oorganisk miljökemi.....	17
Figur 15 Experimentuppställning för röntgendiffraktion. Den består av en röntgenkälla med bestämd våglängd, fokuserande speglar och gitter, en liten mängd kristallint ämne och en detektor.....	18
Figur 16 Hexagonal tätpackning som består av tre sammanfogade skikt med sekvensen ABAB genom hela kristallen.....	19
Figur 17 Hexagonal tätpackning som visar atomernas arrangemang i kristallen.....	19
Figur 18 Jämförelse mellan hcp och ccp.....	20

Figur 19 Illustrationer av ccp (vänster) och diamantgitter (höger). Den centrala skillnaden mellan de två gitterstrukturerna är de fyra atomerna som sitter längs rymddiagonalen i diamant.....	21
Figur 20 Strukturbild av Wurtzite 2H med tre millerplan inritade för att visa hur kristallen är sedd i rummet.....	21
Figur 21 En strukturbild av Wurtziet 6H som visar den hexagonala kristallstrukturen samt staplingssekvensen för de tätpackade lagren (inritat med gör färg).	22
Figur 22 Jämförelse i den upprepande staplingssekvensen mellan olika strukturer.	22
Figur 23 En överblick över Strängnäs reningsverk med en trumsil i inloppet.....	24
Figur 24 XPS-spektrum som visar de olika ämnena som finns i provet. Med bindningsenergi på X-axeln och antal fotoelektroner per energienhet på Y-axeln. Rutan som finns i nedre vänstra hörnet av figuren visar området som beskrivs i Figur 25.	27
Figur 25 XPS-spektrum från Figur 24 vid 0-300 eV. Den beskriver små mängder av syre, zink och svavel som finns i början av analysen.	28
Figur 26 Ramanspektra för kimrök vid bestrålning med Argonlaser 514 nm. Den första toppen runt vågtalet 1350 cm^{-1} påvisar närvaron av amorft kol medan toppen runt 1596 cm^{-1} är karakteristisk för grafit.	29
Figur 27 Ramanspektra för kimrök vid bestrålning med Argonlaser 514 nm. Den första toppen runt vågtalet 1350 cm^{-1} påvisar närvaron av amorft kol medan toppen runt 1596 cm^{-1} är karakteristisk för grafit.	30
Figur 28 Andra ordningens Ramanspektra för Prov 2	30
Figur 29 Röntgendiffraktionsspektra som visar de olika kristallstrukturer som finns i provet.....	32

Bilagor

Bilaga 1 Testprotokoll

Bilaga 2 Separationsutrustning

1. Inledning

1.1 Scandinavian Enviro Systems

Scandinavian Enviro Systems (SES) grundades 2001 av Bengt-Sture Ershag för att bygga en anläggning via ett patent från (Bengt-Sture, 1998)1998 för en pyrolysisprocess. (The company: Scandinavian Enviro Systems, 1999)Denna pyrolysisprocess innebär en förkolning av gummi genom syrefri upphettning. Metoden kallas "Carbonize by Forced Convection", CFC, och är kostnadseffektiv och kräver lite energi. Företagets grundkoncept är att tillverka högkvalitativa produkter från begagnade gummidäck där den viktigaste ingrediensen är kol i form av kimrök. (Bengt-Sture, 2006)2006 godkändes ännu ett patent och då startade processen med att designa en pilotanläggning som togs i bruk 2008. Denna blev en stor succé och därför är en ny stor anläggning på väg att byggas i Åsensbruk. Denna anläggning kommer att kunna ta emot 10 000 ton däck per år, med möjlighet att utöka till 30 000 ton under de kommande tre åren.

Processen som bygger på en pyrolysisprocess har följande steg (se bilaga 2):

- Tillförsel av däck, som skurits upp i 10x10 cm stora bitar, till reaktorn.
- Pyrolysisprocess i en reaktor som först görs syrefri via genomströmning av kvävgas. Däcken hettas upp till en temperatur på 590° C, då pyrolysgasen tas ut i toppen och botten, och de kvarvarande delarna av däcken kyls.
- Gasen transporteras till en kylare där gas och olja separeras. Gasen tvättas sedan via en skrubber för att återanvändas i reaktorn alternativt lagras och användas som bränsle i en annan del av processen. Oljan lagras och säljs sedan vidare.
- Kimrök-metallblandningen som är kvar i reaktorn sugas upp med en vakuumsug och leds in i en separationstank.
- Efter separationsprocessen tas metallskrotet ut ur tanken och ner i en metallpress där den pressas ihop och lagras inför försäljning.
- Kimröken hamnar i en tank för att senare sugas ner i en kross som skall sönderdela den till storleksordningen mikrometer, μm .
- Kimröken pelletteras sedan med en vatten-melass blandning.

SES önskar en bra separation mellan kimrök och metall utan att det blir problem med stopp i flödet på grund av stora kluster av blandningen. De vill även ha ut en så stor mängd kimrök som möjligt.

1.2 Syfte

Scandinavian Enviro Systems har tagit fram en separationsutrustning som skall separera kimrök och metall. Blandningen slungas in i tankens innervägg och sönderdelas till koldam och metallbitar. Kimröken sugas upp och ut via ett rör i taket medan metallen ramlar ner i botten på separationstanken.

Syftet med detta arbete är att analysera kimröken med lämpligt analysverktyg samt att utvärdera möjliga separationsprocesser. Det var även tänkt att skapa ett testprotokoll för att möjliggöra en optimering av separationsutrustningen. Om möjligheten gavs skulle optimeringen utföras inom ramarna av detta examensarbete.

Områden som undersöktes inom separation var främst sönderdelning med ultraljud och mekanisk sönderdelning.

1.3 Avgränsningar

Analyser av kimröken begränsades av den utrustning som fanns tillgänglig. Då den mekaniska separationsutrustningen inte blev klar så gavs aldrig möjligheten att utföra några test.

1.4 Precisering av frågeställningen

Med denna bakgrund identifierades följande frågeställningar.

- Vad skall kimröken analyseras med?
- Vad innehåller kimröken för ämnen?
- Vad för olika sorters kol finns det och vilka av dessa finns i kimröken?
- Vad finns det för tillgänglig utrustning att använda?
- Vad finns det för kostnadsbegränsningar?
- Vad finns det för möjligheter att göra försök med att optimera tillgänglig separationsutrustning?
- Tidsbegränsning med tanke på utrustning som ännu inte är byggd.

2. Kol- ett fossilt bränsle

2.1 Bakgrund

Kol ingår i en grupp som kallas fossila bränslen. (Hägg, 1989) Det är också i allmänt tal något man använder som bränsle i t. ex. kolkraftverk och grillar. Till de fossila bränslena räknas bl.a. olja, kol och naturgas. Dessa bildades för miljoner år sedan av döda växt- och djurdelar som blev liggande på botten av hav och sjöar. Dessa blev täckta av andra avlagringar och efter lång tid, då tryck och temperatur ökade, förvandlades de till sten och energirikt material.

En grov indelning av de olika typer av kolbränslen som finns är brunkol, stenkol och antracit.

- Brunkol är den yngsta medlemmen av kolfamiljen och har ett lägre energivärde än de andra. Brunkol används i huvudsak för energiproduktion och innehåller 65-84 procent kol.
- Stenkol är ett äldre fossilt kol och har ett högre energivärde än brunkol. Stenkol används till både energiproduktion och för tillverkning av koks och ett kolinnehåll på 84-91 procent.
- Antracit är ett mycket hårt fossilt kol som har ett högt energivärde. Antracit anses vara en metamorf bergart eftersom det har utsatts för högt tryck och temperatur. De stora tryck- och temperaturförändringarna innebär att bergartens mineralsammansättning ändrats och genomgått en ⁱmetamorfose. Antracit innehåller mer än 91 procent kol och är den mest miljövänliga kolsorten att använda i kraftindustrin. Smeder använder gärna antracit i ässjan på grund av just dessa egenskaper.

Allt levande innehåller livsviktiga kolföreningar vilket leder till att kol finns överallt i naturen. Det förekommer främst som kalciumkarbonat i jordskorpan, löst kolsyra i hydrosfären och koldioxid i atmosfären.

Som rent material innehåller kol en mängd olika former så kallade allotroper, bl.a. grafit, diamant, Buckminsterfulleren, grafen och amorft kol.

2.2 Kristallstrukturen hos kol

2.2.1 Grafit

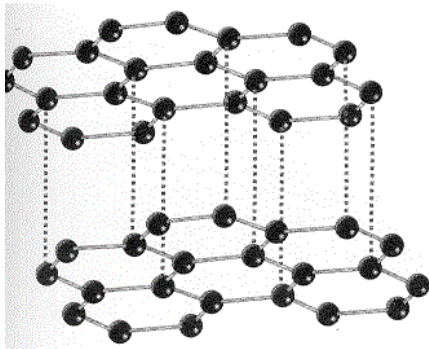
Materialet grafit är mjukt, svart och har en viss metallisk glans som ger insikt om att grafit kan ha metalliska egenskaper. Grafit är stabilt vid normala tryck och temperaturer till skillnad från diamant som är instabilt vid samma förhållanden. Det är endast på grund av den oerhört låga hastigheten för processen diamant till grafit som gör att den inte blir märkbar under normala temperaturer.

Grafit har två olika former, hexagonal och trigonal grafit. Den hexagonala är den vanligaste av dessa och består av plana parallellställda skikt, se figur 1. I dessa skikt är kolatomerna fördelade i sexringar där varje kolatom har tre grannatomer på samma avstånd från sig, 1,42 Å, och binds med kovalent kol-kol bindning. Däremot är avståndet mellan skikten så stora, 3,35 Å, att kovalenta bindningar blir omöjliga. Strukturen får således formen av jättemolekyler bestående av skikt som sammanhålls av svaga van der Waals-krafter. Det kol som finns i grafit består till största delen av amorft kol som betyder oregelbunden eller diffus.

ⁱ Förvandling

På grund av de svaga bindningskrafterna mellan skikten skapas inte en ordnad kristall när grafit bildas. Ju lägre temperatur desto högre grad av oordning blir det vid bildningen. Det är inte bara den inre strukturen som blir oordnad utan även kristallernas orientering gentemot varandra. Kristallerna deformeras lätt på grund av materialets mjukhet. Det är inte förrän materialet hettas upp till ca 2000 °C som grafit bildar kristaller med relativt hög ordning.

Kol är mycket kemiskt motståndskraftig och angrips endast via oxidation vid höga temperaturer eller med starka oxidationsmedel. Reaktionsbenägenheten ökar med ökad fri yta och hög oordning. Amorft kol har hög oordning och stor fri yta vilket leder till en stor adsorptionsförmåga.



Figur 1 Grafitstruktur som ligger i skikt och består av sexringar där varje kolatom har tre grannatomer.



Figur 2 Grafit

2.22 Diamant

Diamant är det hårdaste material som finns i naturen, fast man kan i dag tillverka några få material som är hårdare. (Diamanter: diamantfakta.se, 1999) Ett ämnes hårdhet mäts oftast med mohs hårdhetsskala som går från 1 till 10. Den baseras på tio olika mineraler där talk har 1 och diamant har 10. Definitionen är att material som har högre nummer kan repa alla de som har lägre nummer på hårdhetsskalan. Diamant är, som beskrivits i tidigare stycke, instabilt fast detta inte märks på grund av de tryck och temperaturer som vi har på jordytan. En stor skillnad gentemot andra ädelstenar är att den inte är eldfast och vid ca 700°C börjar den att omvandlas till koldioxid. Detta leder till att diamanter kan försvinna spårlöst efter en brand. Diamant är både elektriskt isolerande och värmeledande. Den har även ett väldigt högt brytningsindex som ger diamanten dess glittrande utseende.

Diamantens struktur är en kubisk tätpackning som består av tre sekvenser med tätpackade plan. Se figur 4. Kristallstrukturen gör att den är sprödare i vissa riktningar och segare i andra.

Det är endast ett fåtal atomer som är små nog att ta sig in i diamantens struktur och dessa föroreningar är det som orsakar färgskiftningar. Kväve, som är den vanligaste, leder till gula, bruna eller rosa nyanser. Bor ger gråblå och väte röda, olivfärgade, blåa och violetta färgskiftningar.

Diamanter bildas på ca 200 kilometers djup under höga tryck och temperaturer. I huvudsak finns det två typer av diamanter som bildas här och det är peridotitiska- och eklogitiska diamanter. De peridotitiska diamanterna bildades för cirka 3.5 miljarder år sedan och de eklogitiska har bildats

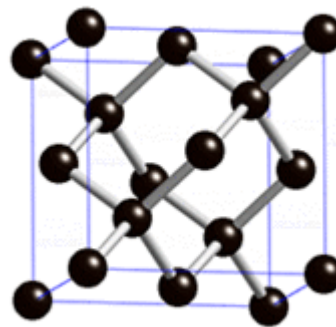
mellan 900 miljoner och 2.9 miljarder år sedan. De peridotitiska diamanterna som bildas snabbast har också flest föroreningar och har därför lite sämre kvalitet än de eklogitiska diamanterna.

Diamanter kan även skapas i form av mikrodiamanter vid meteoritnedslag. Dessa kan användas som indikator på att nedslaget har inträffat.

I februari 1953 uppfanns en metod som gjorde det möjligt att tillverka konstgjorda diamanter. Detta gjordes av svensken Erik Lundblad med medarbetare på ASEA med hjälp av högtrycksmaskiner. Dessa syntetiska diamanter som används främst inom industrin och har en lite gulaktig färg blir oftast inte lika stora som de naturligt bildade. På senare år har det dock framkommit nya metoder som har lett till större och färglösa diamanter som är svåra att skilja på från naturligt förekommande.



Figur 3 En fasettslipad diamant.



Figur 4 Diamantstrukturen är en kubisk tätpackning som består av tre sekvenser med tätpackade plan.

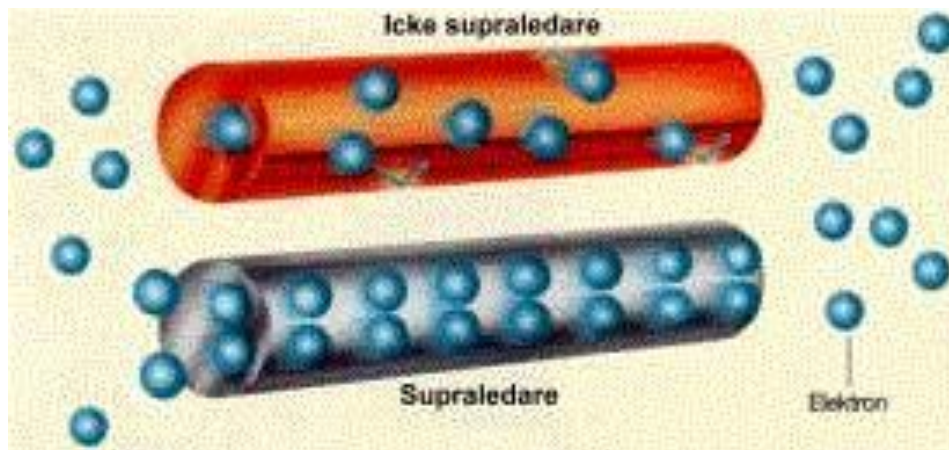
2.23 Buckminsterfulleren

Buckminsterfullerenen (C₆₀), även känd som "buckyball", är en sfärisk molekyl som består av 60 kolatomer. (Bucky: 3rd1000.com) Den upptäcktes 1985 av ett forskarlag i USA och tre av dem fick senare Nobelpriset i kemi (1996) för sina insatser. Buckminsterfullerenen var den första i sitt slag som upptäcktes och den är också den vanligast förekommande i naturen då man kan finna små mängder av den i sot. Dess struktur liknar en fotboll som tillverkats av tjugo sexhörningar och tolv femhörningar. Van der Waalsradien av en C₆₀-molekyl är ca 1 nanometer och diametern mellan två cellkärnor på en molekyl är omkring 0.71 nm. Bindningarna mellan sexhörningarna kan anses vara dubbelbindningar och är kortare än bindningarna mellan en sexhörning och en femhörning. Den genomsnittliga bindningslängden ligger på 1.4 Å

Varje kolatom i strukturerna är bunden med kovalenta bindingar till de tre andra atomerna. Eftersom kolatomen har fyra elektroner i sitt yttersta skal och strävar efter att bli stabil så behövs ytterligare fyra elektroner för att detta skall uppfyllas. När den binder till tre andra kolatomer så blir det bara sju elektroner i det yttre skalet och alla obundna elektroner som finns i systemet kommer att flyta omkring och tillfälligt upprätthålla stabilitet hos atomerna. Detta leder till att Buckminsterfulleren är väldigt bra ledare av elektricitet. Denna egenskap tillsammans med dess storlek gör den väldigt användbar inom nanoteknologin. Exempel på möjliga applikationer för buckyballar är supraledning och lagring av vätegas.

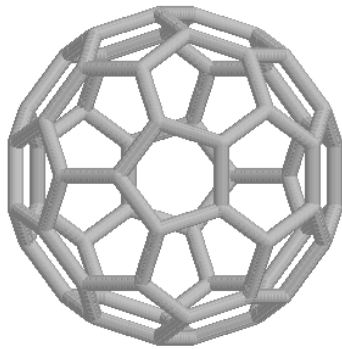
I en vanlig ledare passerar det ström genom exempelvis kopparledningar och då bildas det värme på grund av att elektronerna kolliderar och stöter mot atomerna i ledaren. Ledaren har alltså en resistans.

I en supraledare uppför sig elektronerna på ett helt annorlunda sätt. De atomer som förut hindrade elektronens framfart finns fortfarande kvar, men elektronerna beter sig på ett mer ordnat sätt. Elektronerna kan ta sig fram med hög fart utan att kollidera med ledarens atomer.

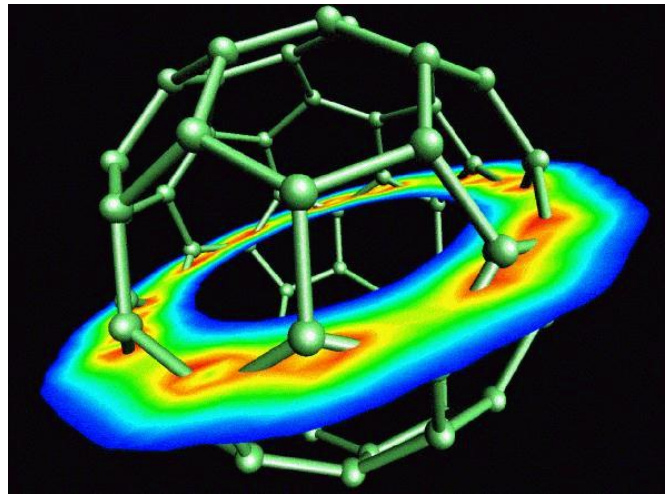


Figur 5 Jämförelse mellan icke- supraledare och supraledare. Icke-supraledare innehåller en resistans på grund av att elektronerna kolliderar med atomerna i ledaren. Detta sker inte i en supraledare där elektronerna uppför sig på ett mer ordnat sätt.

Genom att "dopa" buckyballar, dvs tillförsel av metallatomer som kalium eller cesium i hålrummen inne i kristallen, så ändras de elektriska egenskaperna avsevärt. Om små mängder tillförs blir det en halvledare och med större mängder en supraledare. Detta leder till den bästa organiska supraledaren som man idag känner till. Det visar sig också att en buckyboll kan absorbera stora mängder väteatomer, nästan en väteatom per kolatom, utan att strukturen förändras. Vilket i sin tur leder till att buckybollarna blir ett bättre lagringsmedium för väte än de metallhydrider som används idag. Denna upptäckt öppnar möjligheter till att konstruera nya energisystem.



Figur 6 Strukturmodell av en buckyboll som består av tjugo sexhörningar och tolv femhörningar.

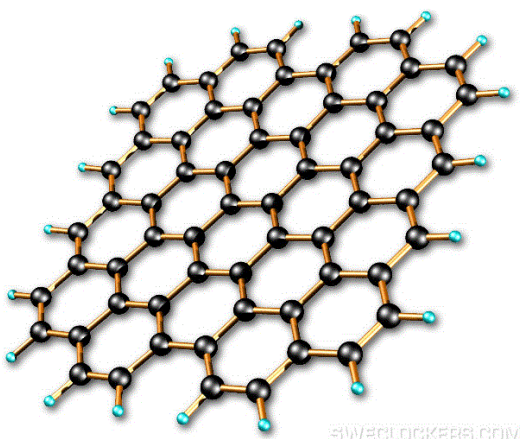


Figur 7 Strukturmodell av buckboll med planskikt.

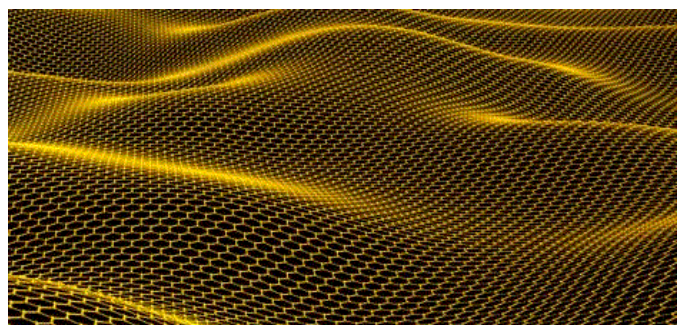
2.24 Grafén

Grafén är en annan allotrop av grundämnet kol som i stort har samma egenskaper och uppbyggnad som grafit. Skillnaden är att grafén är en mycket tunn skiva, endast ett atomlager tjockt. Atomerna är ordnade i ett hexagonalt mönster vilket ger materialet ett antal unika egenskaper utöver de som delas med grafit. 2010-års Nobelpris i fysik tilldelades Andre Geim och Konstantin Novoselov för upptäckten av grafén.

Grafén är 200 gånger starkare än vanligt stål och är böjlig, ogenomskinlig och har en väldigt god elektrisk ledningsförmåga. Varken gas, vätskor eller fasta material kommer igenom det tunna skiktet. En viktig implementering av detta material är som tillsatts i polymerer för att förändra både värmetålighet och styvhet hos material.



Figur 8 Strukturmodell av grafen som består av ett atomlager tjockt skikt av kolatomer ordnade i ett hexagonalt mönster.



Figur 9 Ett oändligt skikt av grafen som består utav hexagoner.

2.3 Kimrök

Vid förbränning av ett kolväte vid minimal syretillförsel bildas sot som mest består av amorft kol som fortfarande till viss del binder väte. (carbon_black: apps.kemi.se) Det är ett svart pulver som består av kolatomer anordnade i plana skikt. Skikten sitter i princip aldrig ihop tredimensionellt som i grafit utan klumpar ihop sig och bildar porösa aggregat med stor skrovlig yta. Elektroner kan enkelt förflytta sig inom materialet och därför leder kimrök elektricitet. Inom industrin går det under namnet kimrök (eng. Carbon black) och används främst vid tillverkning av bildäck och trycksvärta.

En föregångare till kimröken är helt vanlig sot som använts sedan forntiden av människor för att göra grottmålningar. Det framställdes länge genom att helt enkelt ta tillvara på sot från förbränning av olika kolhaltiga bränslen.

Huvuddelen av all kimrök går till gummiindustrin och används som förstärkningsmedel och fyllmedel i framförallt däck. Cirka 35% av ett däck består av kimrök och tillsatsen ger bättre slitstyrka och förbättrad stabilitet mot UV-ljus. I däck används de mindre partikelstorlekarna med stor yta medan i övrig tillverkning, t. ex. mattor eller skosulor, används större partiklar. Kimröksinnehållet är anledningen till att så många gummiprodukter är svarta.

En stor del av den svenska kimröken exporteras och resterande används i plast- och färgindustrin eftersom det inte längre tillverkas några bildäck i Sverige. Användningen av kimrök i plaster gör att det kan tas fram plaster som är UV-stabiliserade, ledande och antistatiska. I all trycksvärta till tidningar och i de flesta svarta färger finns kimrök med som en viktig del.

Det finns ett stort behov av kimrök i dessa industrier och därför förenas nytta med ekonomi när denna process för att återvinna bildäck används.

3. Teori bakom analysmetoderna

3.1 Röntgenfotoelektron-spektroskopi (XPSⁱⁱ)

Heinrich Rudolf Hertz upptäckte 1887 den fotoelektriska effekten som senare förenklades och förklarades av Albert Einstein 1905. (XPS: casaxps.com) 1907 gjorde P.D Innes experiment med bland annat röntgenrör och magnetfält och lyckades att ta fram det första XPS-spektrumet någonsin. Efter detta var det en rad olika vetenskapsmän som försökte att få fram detaljerade spektrum. (scat5_3: chem.gmul.ac.uk) Tyvärr stannade forskningen av på grund av krig och det var inte förrän efter andra världskriget som det åter började gå framåt.

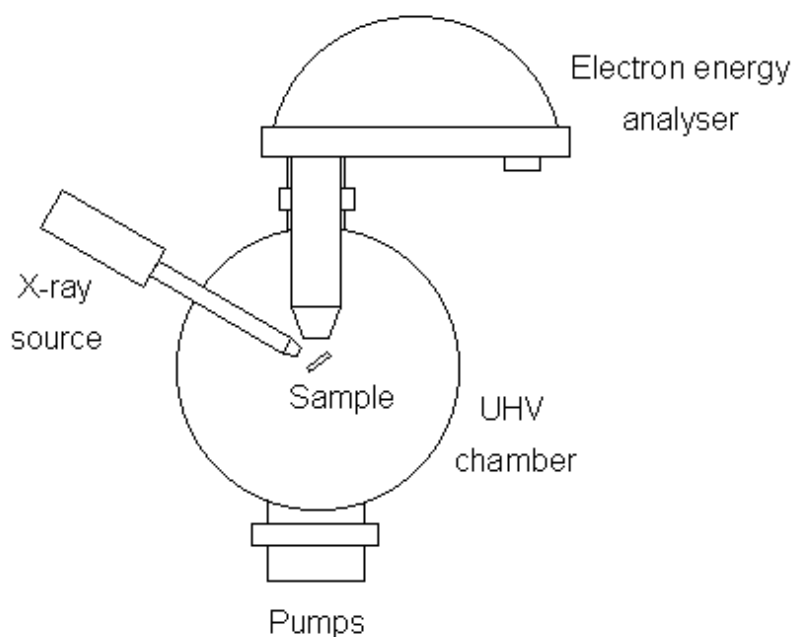
Kai Siegbahn och hans grupp av forskare i Uppsala tog fram många viktiga förbättringar och lyckades också 1954 att få fram det första högenergiupplösta XPS spektrumet från natriumklorid. Några år senare publicerade Siegbahn sin studie om XPS och vikten av denna metods betydelse. Tillsammans med Hewlett-Packard i USA tog Siegbahn fram det första kommersiellt användbara monokromatiska XPS verktyget. 1981 mottog Siegbahn Nobelpriset i fysik för sina framgångar med att utveckla XPS till ett mycket användbart analytiskt verktyg.

Principen bakom XPS är att ett material bestrålas med röntgenstrålning med känd energi ($h\nu$) varvid en elektron absorberar en foton och kan, om fotonens energi är tillräckligt hög, lämna materialet. Därefter detekteras den emitterade elektronen och dess kinetiska energi (E_{kin}) mäts. Genom att känna till röntgenkällans energi samt fotoelektronens kinetiska energi kan bindningsenergi (E_{bind}) för elektronerna i atomen beräknas genom sambandet (Haken & Wolf, 1996)

$$E_{kin} = h\nu - E_{bind}$$

För varje element finns en specifik bindningsenergi som är kopplad till varje kärnas atomorbitaler och det leder till att varje element kommer att ge karakteristiska toppar som är specifika för just det ämnet.

ⁱⁱ Eng. X-ray Photoelectric Spectroscopy



Figur 10 XPS experimentutrustning bestående av en röntgenkälla, en detektor och en UHV kammare där provet sätts in. Från röntgenkällan skickas röntgenstrålning över provet och därefter mäter en detektor mängden elektroner som lämnat provet samt elektronernas kinetiska energi.

3.2 Ramanspektroskopi

Ramanspridning sker när en foton sprids inelastiskt mot en molekyl i gas, vätska eller ett fast ämne, och i processen byter en del av sin energi med molekylen och ändrar sin frekvens. (ramanspektroskopi: forbrf.lth.se)

$$E_1 - E_2 = h(\nu_1 - \nu_2).$$

Det spridda ljuset (E_2) har ett karakteristiskt spektrum för olika molekyler vilket gör det möjligt att analysera föroreningar och ämnesinnehåll i kristallina material. Skillnaden i energi, $\Delta E = E_1 - E_2$ mellan den infallande och den emitterade fotonen motsvarar den energimängd (vibrationsenergi) som molekylen absorberar eller förlorar under processens gång. (Atkins & Paula, 2002) Detta resulterar i att molekylen vibrations tillstånd ändras genom övergången från en bestämd energinivå till en bestämd annan nivå. Inom spektroskopi införs ofta storheten $\tilde{\nu}$ som kallas vågtalet och anges i cm^{-1} . Vågtalet beräknas genom sambandet

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}$$

där λ_1 och λ_2 är våglängden för det infallande respektive emitterade ljuset.

Vid interaktionen mellan fotoner och molekyl kan förändringen av fotonernas energi beskrivas på tre olika sätt: energin kan bli oförändrad ($\nu_1 = \nu_2$), så kallad Rayleigh-spridning, den kan minska till följd av att materialet exciterats ($\nu_1 > \nu_2$), så kallad Stokes-spridning som ger ⁱⁱⁱrödskift, eller den kan öka till följd

ⁱⁱⁱ Rödskift: objektet rör sig ifrån observatören.

av att materia deexciteras ($v_1 < v_2$), så kallad anti-Stokes-spridning som ger^{iv} blåskift. Stokes- och anti-Stokes-spridning anses båda vara Ramanspridning.

Intensitetsskillnaden mellan Stokes-spridningen och anti-Stokes-spridningen är temperaturberoende. Det är större sannolikhet att en molekyl befinner sig i ett energitillstånd över grundtillståndet vid högre temperatur. Detta kan beskrivas genom användandet av statistisk fysik. Då anti-Stokes-spridning endast kan ske från molekyler som befinner sig i det högre tillståndet så ökar sannolikheten för att denna process skall äga rum vid högre temperatur. På motsvarande sätt så ökar sannolikheten att finna en molekyl i grundtillståndet vid lägre temperatur.

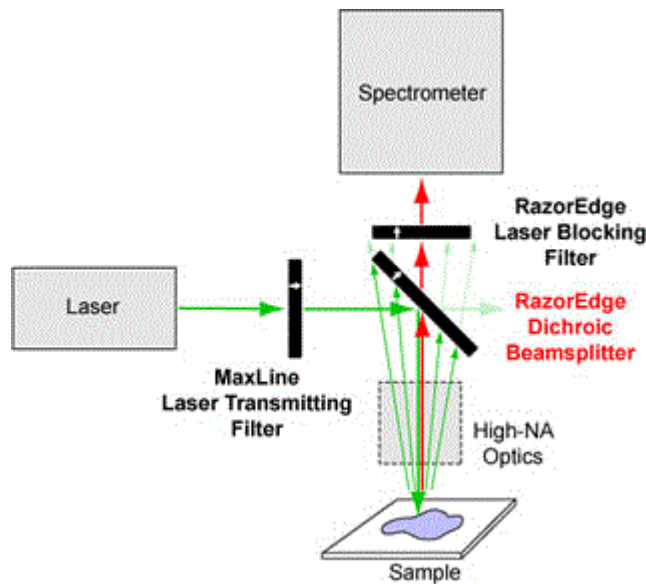
År 1930 fick Chandrasekhara Venkata Raman Nobelpriset i fysik för sitt arbete med att beskriva inelastisk spridning av ljus. Oberoende av varandra bevisade Landsberg och Mendelstam existensen av inelastisk ljusspridning ungefär samtidigt. Raman publicerade sina resultat bara veckor innan sina konkurrenter och av denna anledning var det han som fick både priset och effekten uppkallad efter sig. En annan intressant faktor är att existensen av effekten hade visats teoretiskt av A. Smekal några år innan de experimentella bevisen kom i dagen.

Eftersom ljus kan spridas från en mängd olika typer av excitationer leder det till att Ramanspridning blivit ett mångsidigt spektroskopiskt verktyg. Metoden används inom flera olika fält i både fysik och kemi såväl som inom kriminalteknik och gemmologi.

Ramanspektroskopi har en fördel och en stor nackdel. Fördelen är att man teoretiskt kan mäta alla olika ämnen i ett område på samma gång. Den stora nackdelen är att signalstyrkan är mycket låg, vilket begränsar mätningarna till endast ämnen med hög koncentration. Ramansignalens styrka beror på ett antal parametrar. De två viktigaste är det så kallade Ramantvårsnittet och det infallande ljusets våglängd. Ramantvårsnittet visar sannolikheten för att Ramanspridningen skall ske och den är olika för varje ämne. Våglängden på det infallande ljuset är viktig för den har stor inverkan på Ramansignalens styrka. Ramansignalen är också temperatur- och tryckberoende genom molkoncentrationen, N , via den ideala gaslagen $N = \frac{pV}{RT}$.

Med en Raman LIDAR detektor ser man energiförlusten och därmed kan man identifiera molekylens sammansättning. En typisk användning för detta är densitetsmätning av vattenånga eller kvävgas i atmosfären.

^{iv} Blåskift: objektet rör sig mot observatören.



Figur 11 Raman experimentutrustning består av en laser med bestämd våglängd, en spektrometer, olika filter för strålarna och en provplatta med det tilltänkta provet på.

3.3 Röntgendiffraktion

3.31 Bakgrund

För att ta reda på hur olika material ser ut på atomär nivå så fungerar det inte med vanligt ljus i det synliga området. (Rtg: mmk.su.se) Våglängden för synligt ljus är ca 500 nm vilket betyder att man inte kan se sådant som är mindre än ungefär 500 nm. I slutet av 1800- och i början på 1900-talet gjordes stora framsteg inom fysiken och röntgenstrålningen upptäcktes. (rdiff: material.kemi.uu.se) Skillnaden mellan röntgenstrålning och vanligt synligt ljus är att röntgenstrålning har kortare våglängd, som är i paritet med de kortaste avstånden mellan atomer eller molekyler i fasta ämnen. Det vore därför idealiskt att använda denna strålning i mikroskop för att studera olika ämnen på atomär nivå. Vi kan tyvärr inte konstruera linser för ljus med denna typ av våglängd, $\lambda \approx 1\text{\AA} = 10^{-10}m$. En del av röntgenstrålarna sprids dock åt olika håll och i stället för att försöka fokusera dessa strålarna så gjordes försök med att återskapa de spridda strålarnas utseende. Detta ledde till röntgendiffraktionsmetoden som idag är den viktigaste experimentella metoden för att bestämma kristallina ämnens uppbyggnad. Det fungerar lika bra för enklare strukturer som NaCl till mer komplicerade som proteiner och virus.

3.32 Teori

Röntgendiffraktion uppstår då röntgenstrålning skickas genom ett material och reflekteras av olika atomplan i olika vinklar, som kan detekteras. Reflektionen av röntgenstrålar leder till ett antal reflexer som tillsammans utgör ett interferensmönster (diffraktogram) som är unikt för varje kristallint ämne. Diffraktogramets utseende beror helt av hur atomerna är geometriskt arrangerade i det kristallina ämnet och vilka olika atomslag som finns. Eftersom varje kristallstruktur har ett specifikt diffraktogram kan denna metod användas för att identifiera prov med okänt innehåll.

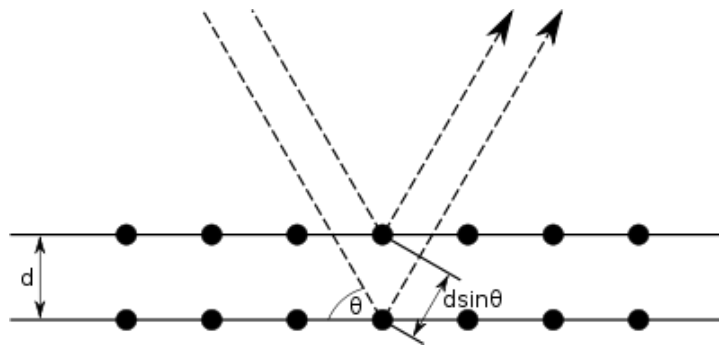
Villkoret för konstruktiv interferens uppnås då vägskillnaden mellan strålarna är en multipel av våglängden λ . Detta villkor ges av Braggs lag (Atkins & Paula, Physical Chemistry, 2002):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda,$$

Där n är ett heltal, θ är vinkeln mellan röntgenstrålarna och atomplanen och

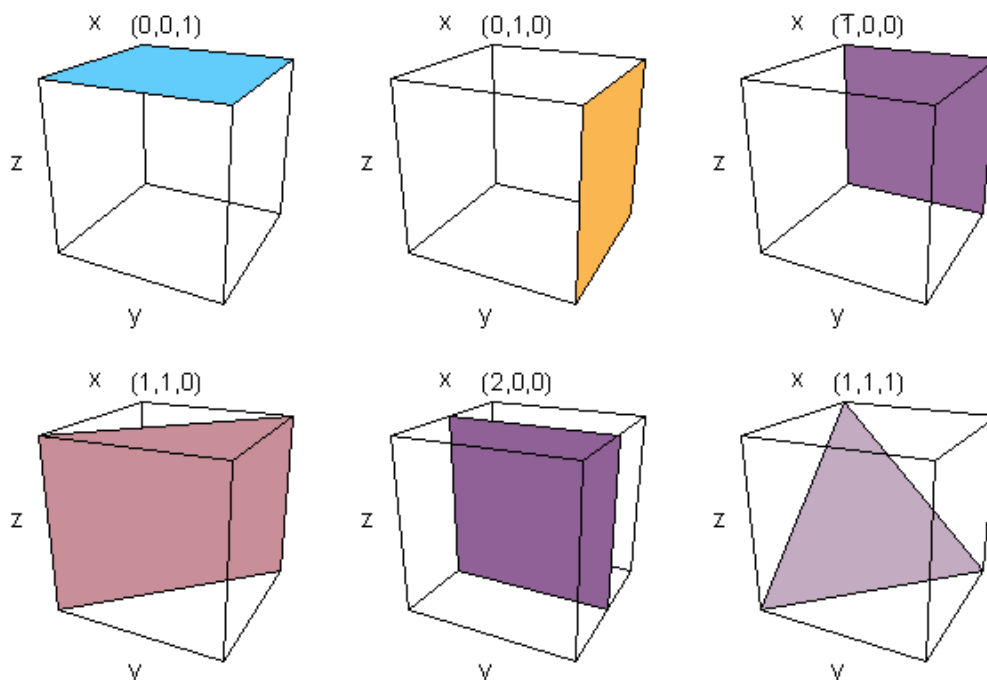
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

är avståndet mellan två (hkl)-plan där a är gitterparametern i kubiska kristaller. De s.k. Miller-indexen h , k , och l används för att beskriva riktningen av atomplanen i kristallina strukturer.



Figur 12 Illustration av Braggs lag. Villkoret för konstruktiv interferens uppnås då vägskillnaden $2d \sin \theta$ är en heltalig multipel av våglängden λ .

Figur 13 visar flera möjliga gitterplan i en kubisk kristall där varje plan beskrivs m.h.a. Miller-index (hkl). I en kubisk kristall är ett plans Miller-index de samma som de för normalvektorn till planet. Detta gäller dock inte för icke-kubiska kristaller.

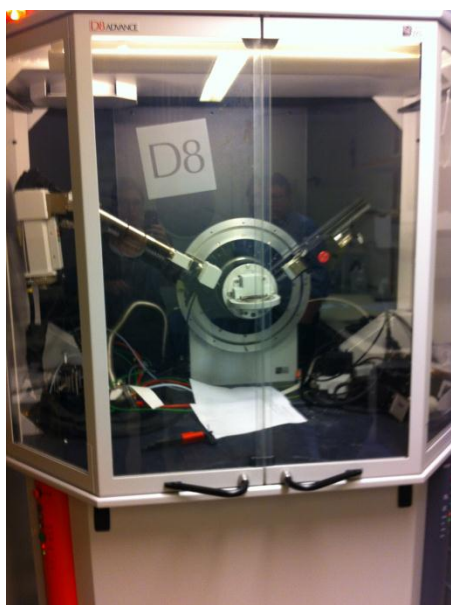


Figur 13 Exempel på möjliga atomplan i en kubisk kristall där planen representeras av Miller-index (hkl).

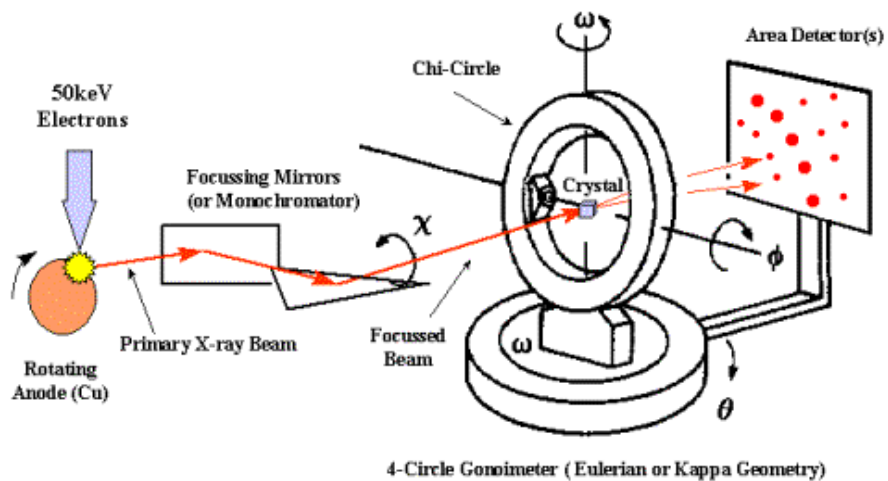
3.33 Utförande

En typisk röntgendiffraktometer består av en röntgenkälla med en bestämd våglängd, en liten mängd av ämnet som skall undersökas och en detektor. (Atkins & Paula, Physical Chemistry, 2002) När röntgenstrålarna faller in vid en viss vinkel mot kristallen kommer det ut ett diffraktionsmönster med en viss intensitet som mäts i detektorn. Detektorn skannar över hela provet och samlar data om intensitet och vinklar från över 1000 reflektioner för att få tillräckligt med information för att bestämma provets innehåll.

Röntgendiffraktion används inte bara för att bestämma okända strukturer utan i större utsträckning för att identifiera okända preparat. Det finns stora databaser som gör det möjligt att jämföra resultatet med kända diffraktionsmönster och på så sätt identifiera de okända ämnena.



Figur 14 Röntgendiffraktionsutrustningen som användes i denna analys. Experimentet utfördes på Chalmers Tekniska Högskola vid oorganisk miljö kemi.



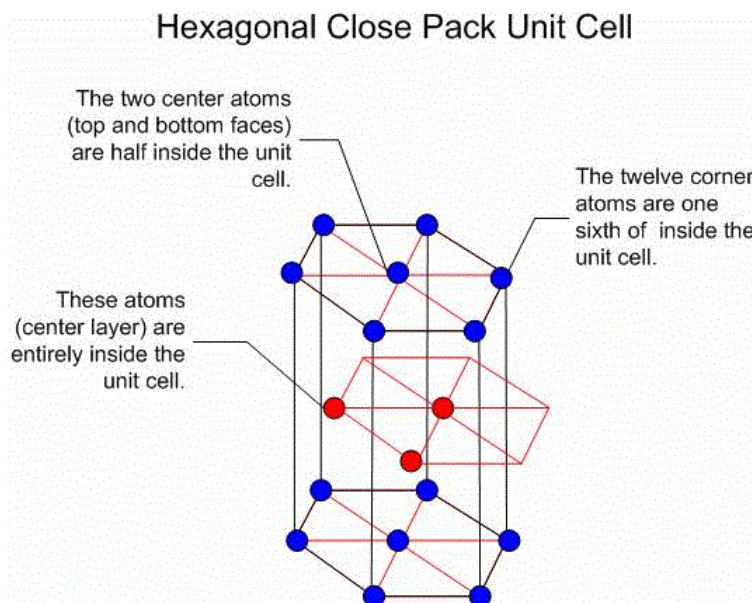
Figur 15 Experimentuppställning för röntgendiffraktion. Den består av en röntgenkälla med bestämd våglängd, fokuserande speglar och gitter, en liten mängd kristallint ämne och en detektor.

3.34 Kristallografi

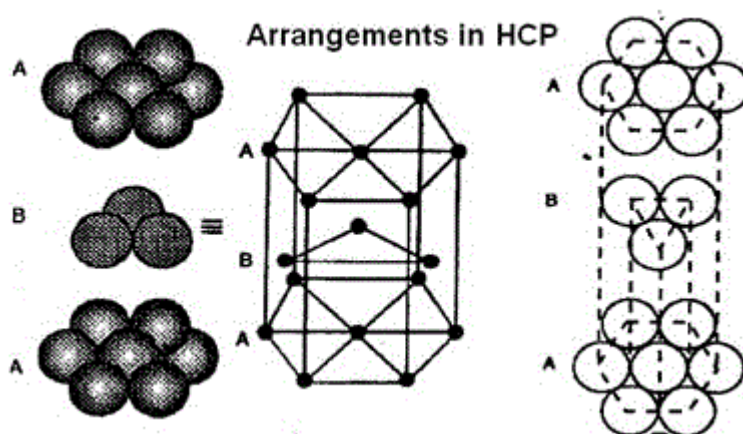
En kristall består av ett stort antal enhetsceller som upprepas periodiskt genom hela kristallen. I enhetscellerna är atomerna systematiskt ordnade för att enhetscellen skall kunna upprepas i alla riktningar utan att dess innehåll förändras.

Hexagonal tätpackning (HCP)

Ett tätpackat plan betyder att varje sfär omges av sex andra. (Atkins & Paula, Physical Chemistry, 2002) Det uppstår också sex så kallade gropar runt varje atom. När nästa plan placeras ovanpå det första kommer dessa sfärer att ligga i tre av de groparna som finns från det första planet. När det tredje planet skall läggas på finns två alternativ. Det ena leder till en sorts hexagonal tätpackning (eng. Hexagonal close packing, hcp) som består av tre skikt som sitter sammanfogade. Det översta



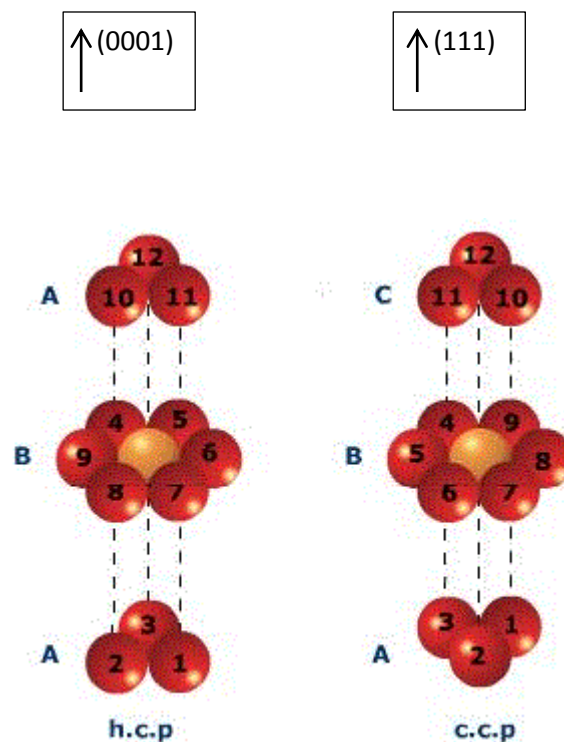
Figur 16 Hexagonal tätpackning som består av tre sammanfogade skikt med sekvensen ABAB genom hela kristallen.



Figur 17 Hexagonal tätpackning som visar atomernas arrangemang i kristallen.

och understa lagret ser likadant ut och mitten lagret har tre sfärer. Man kan då ge de olika planen benämningen A och B vilket leder till att hcp strukturen har sekvensen ABAB genom hela kristallen. Antalet grannar kring varje atom blir 12, varav 6 i planet och 3 från vardera som omsluter planet.

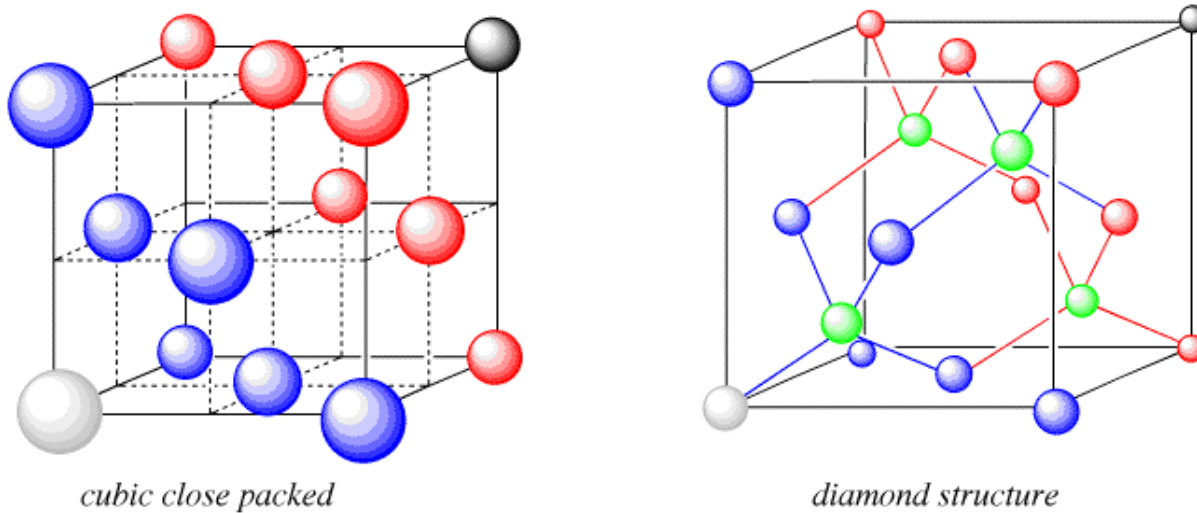
Det andra alternativet leder till en kubisk tätpackning (Eng. Cubic close packing, ccp). Då är det också tre lager som bygger upp kristallen men den har sekvensen ABCABC istället. I det här fallet så finns det ett tätpackat plan med ett plan ovanför som ligger i tre av de sex groparna och ett plan under som ligger i de tre andra groparna. I hexagonala strukturer formas ABAB.sekvensen längs med (0001)-riktningen medan i kubiska kristaller ligger de tätpackade planen, ABCABC, längs med rymddiagonalen i kuben d.v.s. i (111)-riktningen (se figur 18).



Figur 18 Jämförelse mellan hcp och ccp

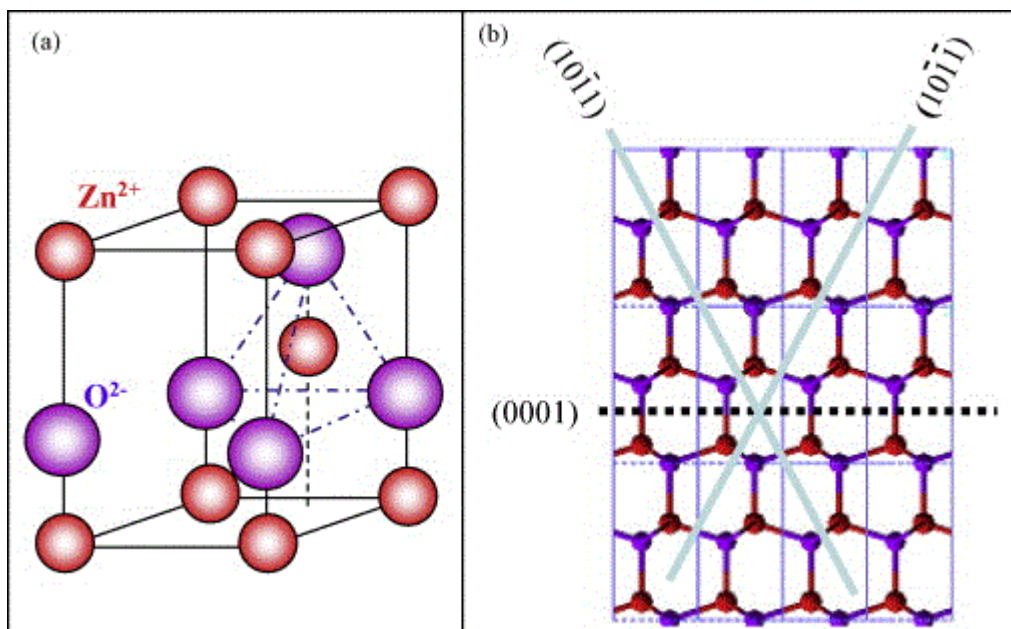
Kubisk tätpackning (CCP)

Figur 19 illustrerar en kubisk tätpackad kristallstruktur, CCP, (vänster) och en diamantstruktur (höger). Båda strukturerna består av ett kubiskt ytcentrerat gitter s.k. (Face Centered Cubic) med endast en atomtyp i cellen. Den centrala skillnaden mellan ett FCC-gitter och ett diamantgitter är de fyra atomerna som sitter längs rymddiagonalen i diamant. Några andra exempel på grundämnen med diamantstruktur är Kisel (Si) och Germanium (Ge). En annan kubisk sort analogt med diamant är sphalerite eller zinkblände där de fyra extraatomerna är av en annan typ än övriga atomer.



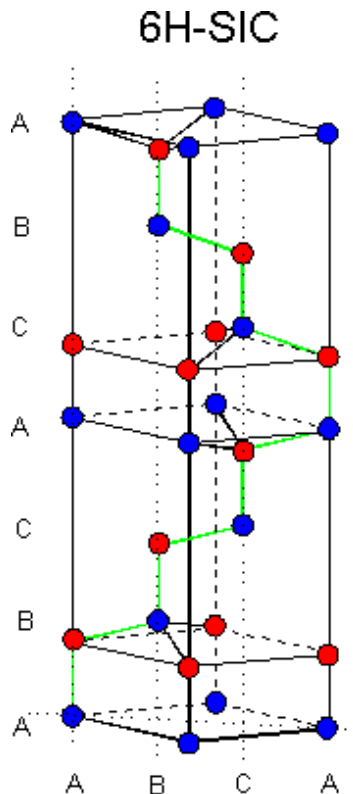
Figur 19 Illustrationer av ccp (vänster) och diamantgitter (höger). Den centrala skillnaden mellan de två gitterstrukturerna är de fyra atomerna som sitter längs rymddiagonalen i diamant.

Wurtzite 2H är ett exempel på en hexagonal kristallstruktur med i detta fall zink och syre som sitter i ett hexagonalt mönster och vars olika plan beskrivs med fyra Miller-index. I den högra delen av figur 20 är tre riktningar utritade. Den fjärde riktningen är ritad rakt ut från pappret, mot betraktaren, genom punkten där de andra riktningarna möts. De tätpackade lagren i Wurtzite 2H följer likt HCP sekvensen ABAB.



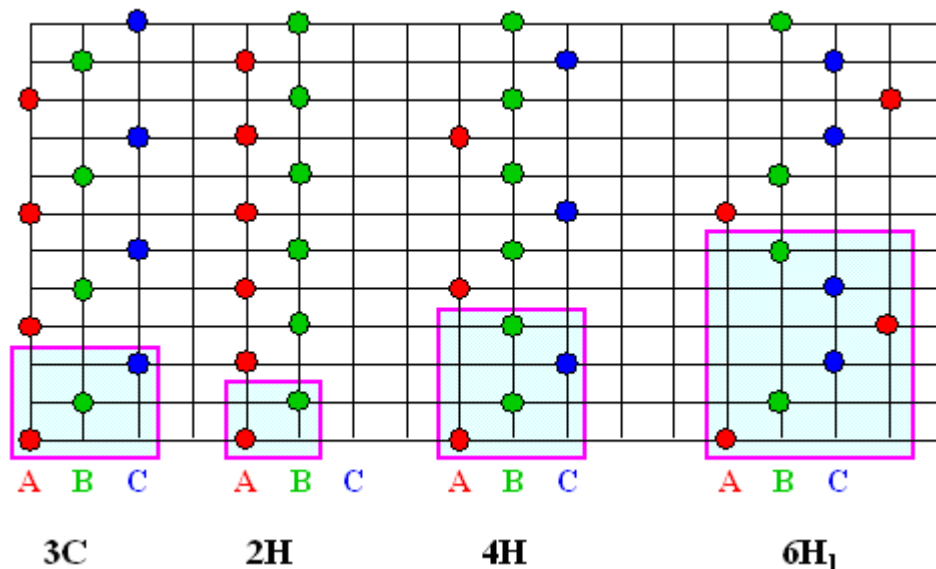
Figur 20 Strukturbild av Wurtzite 2H med tre millerplan inritade för att visa hur kristallen är sedd i rummet.

Wurtzite 6H strukturen har liksom 2H en hexagonal kristallstruktur vars plan beskrivs med fyra Miller-index. Den stora skillnaden mellan 6H och 2H (förutom att kristallgittret för 6H är tre gånger så stort



Figur 21 En strukturbild av Wurtzite 6H som visar den hexagonala kristallstrukturen samt staplingssekvensen för de tätpackade lagren (inritat med färg).

som den för 2H) är staplingssekvensen av atomlagren som bygger upp strukturerna. I 2H upprepas strukturen med två lager efter varandra. I 6H upprepas strukturen med sex olika lager per sekvens. ABCABC. I figur 21 visas Wurtzite 6H och dess sekvensuppbyggnad genom strukturen. Figur 22 visar en jämförelse mellan fyra olika strukturers upprepande sekvenser.



Figur 22 Jämförelse i den upprepande staplingssekvensen mellan olika strukturer.

4. Möjliga processer för separation av kol och stål

4.1 Finfördelning med hjälp av ultraljud-Litteraturstudie

Ljudvågor består av longitudinella vågor och de kan färdas genom alla material och medium. Ljudvågans hastighet begränsas endast av materialets egenskaper och inte av den aktuella ljudfrekvensen. Då vågen färdas genom materialet börjar partiklarna att vibrera och skapar skillnader i tryck och densitet längs med ljudvågans väg. Det hörbara ljudet beskrivs som tonhöjd och mäts i enheten Hertz (Hz), där en Hz motsvarar en svängning per sekund. Få svängningar per sekund ger ett mörkt lågfrekvent basljud och många svängingar ger ett ljusst högfrekvent så kallat diskantljud.

4.11 Ultraljud

Ultraljud är elastiska vågor i gaser, vätskor och fasta ämnen med frekvenser över 20 kHz, vilket är gränsen för mänsklig hörsel. (Chinnakaruppan, Thomas, Palani, & Fote, 2008) En övre gräns för ultraljud ligger runt 10 MHz men det finns applikationer som går så högt upp som 5 GHz.

Ultraljud används idag inom en mängd olika områden främst för detektering av bland annat håligheter eller brister i metaller. Tekniken har i hög grad använts i tillverkningsindustrin och sedan 1940-talet i kvalitetskontroller för att hitta brister i material, främst metaller. Denna teknik utgick främst från att titta på ekon från den propagerande pulsen. Utvecklingen i detta området har gått starkt framåt sedan dess och nu finns det nya metoder och tekniker som används inom bla. medicin, IT och plastindustrin.

Inom medicin används ultraljud för diagnostik. Hellmuth Hertz, som var professor i Lund, utvecklade användningen av ultraljud för diagnostiska syften. Han gjorde studier på hjärtats rörelser med hjälp av pulsekometoden. I Storbritannien och USA skedde dock de första diagnostiska tillämpningarna med hjälp av ultraljud. Ett exempel på diagnostiskt ultraljud inom medicin är ultraljudsundersökningar som görs för gravida kvinnor. Den första ultraljudsundersökningen av en gravid kvinna genomfördes i början av 1960-talet.

Inom industrin är ljudvågor genererade via givare. En ultraljudsgivare är vilken utrustning som helst som kan konvertera elektriska pulser till mekanisk energi. Alltså att producera ljudfrekvenser över hörselgränsen. Det går att mäta flöde, nivåer och att kvalitetstesta material.

Ultraljudsrengöring är ett nytt miljövänligt sätt för rengöring. Det kan användas av både privatpersoner och industrier och det ger mycket goda tvättresultat.

Ultraljudsrengöring bygger på en teknik med en generator som skapar en ultraljudsfrekvens som överförs till en så kallad "svängare" som finns monterad i en vätska. Där skapar den osynliga kavitationsbubblor som är cirka 0,1 millimeter i diameter. Dessa imploderar och det leder till varsamt avlägsnande av smuts från önskade ytor som är nedsänkta i vätskan. Den önskade effekten kan varieras genom exempelvis ändring av vätskans sammansättning eller uppvärmning av densamma.

Som privatperson kan man använda denna teknik för effektiv och snabb rengöring av exempelvis linser, smycken eller glasögon.

Inom industrin används ultraljudsrengöring vid bearbetning av extremt hårda material eller vid rengöring av svårt åtkomliga ytor. Användningsområden finns bland annat inom papperstillverkningsindustrin, metallindustrin och bilindustrin.

Material som kan rengöras på detta sätt är exempelvis stål, aluminium, koppar, mässing, trä, plast, gummi och tyger.

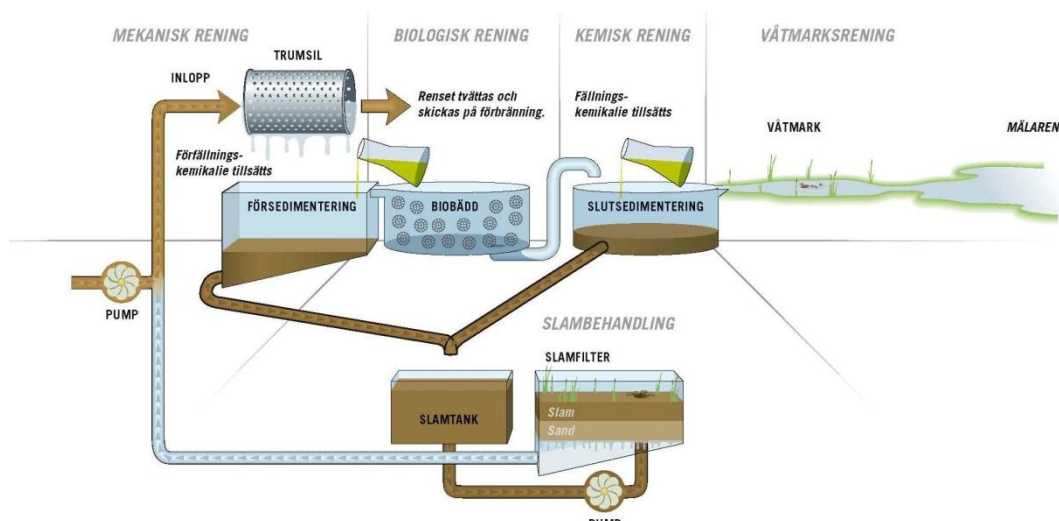
4.2 Mekanisk separation

Genom den SES föreslagna mekanisk separationen (se bilaga 2) sönderslås kimiröken så att den lossnar från metallen och sönderdelas i småbitar. Tanken är att genom en tillräckligt hög hastighet från insugsröret få materialet att först slås sönder i rörsvängarna för att sedan smälla in i kärlväggen. Därefter skall suget genom kärlet föra med sig kimiröken upp men lämna kvar metallen.

Ett sätt att separera gummi och metall är att granulera däcken innan pyrolyprocessen och få bort separationssteget efter. Detta sker ofta i en kvarn som skär sönder däcken i småbitar och delar upp gummi och metall i en cyklon.

Ännu ett sätt att separera är genom att lägga in ett roterande galler i röret från reaktorn och att sätta ditt ännu ett rör som ligger horisontellt ut från gallret. När gallret roterar åker metallen med medan kimiröken blåser igenom gallret och ut till en tank.

Inom vattenreningsindustrin används roterande trummor för att ta bort de stora fasta partiklarna från vattnet. De fungerar på så sätt att en metallplatta som är formad som en trumma eller ett platt galler har perforeringar i lämplig storlek för genomsläpp av vatten. De stora fasta partiklarna stannar kvar och roteras ut i ett annat rör. Det finns även möjlighet att implementera en skruv som pressar ut vatten och krossar det fasta materialet.



Figur 23 En överblick över Strängnäs reningsverk med en trumsil i inloppet.

5. Metod

Genom en grundläggande utredning av tillgänglig utrustning av separationsanläggningen har jag ta fram möjliga tester för att optimera separationsutrustningen. Detta har gjorts genom kontakt med personal på Åsensbruk och SES. Eftersom utrustningen inte blev klar att tas i bruk innan detta arbete var färdigt blev dessa utredningar grunden för ett testprotokoll som skall användas när anläggningen är klar att testköras.

Separation med roterande galler var ett alternativ som ytligt skulle undersökas för att om möjligt användas om SES separationsutrustning inte uppfyllde de förväntade kraven. Detta gjordes genom litteratursökning av vattenreningsutrustning och kontakt med företag som använder denna typen av separationsprocess.

Kimröken har undersökts med olika metoder för att kontrollera kvalitet och innehåll. Valet av metoder har gjorts genom att först bestämma vad jag ville veta och sedan hur jag skulle gå till väga. Genom litteratursökningar och samtal med Chalmers kom jag fram till tre olika metoder som kimröken skulle analyseras med:

- Röntgenfotoelektron-spektroskopi
- Ramanspektroskopi
- Röntgendiffraktion

Röntgenfotoelektron-spektroskopi gjordes för att ta fram vilka olika ämnen som fanns i kimröken. Detta ville jag veta för att jämföra med de ämnen som rimligvis borde finnas och även om det framkom något oväntat ämne.

Ramanspektroskopi gjordes för att ta reda på vilka olika av kols polytoper som fanns i kimröken. Detta ville jag göra för att få veta hur stor del av kimröken som var av oordnad, amorf, typ. För att få en högkvalitativ kimrök önskas kimrök som till största delen består av amorf kol.

Röntgendiffraktion gjordes för att ta reda på vilka olika kristallstrukturer samt vilka olika kemiska sammansättningar som fanns i kimröken. De ämnen som framkommit i röntgenfotoelektron-spektroskopi är föroreningar som inte är önskvärda. Genom att få veta vilka kristallstrukturer som finns i kimröken och vilka ämnen som dessa kristallstrukturer är uppbyggda av kan man hitta möjligheter att bryta eller på något annat sätt binda ihop dessa för att kunna eliminera dem ur kimröken.

5.1 Testprotokoll

För testkörning och optimering av separationsutrustningen i SES anläggning i Åsensbruk har det tagits fram ett testprotokoll. Se bilaga 1.

En körning i reaktorn tar ca 4 timmar vilket leder till att detta bör ske antingen dagen innan eller väldigt tidigt den morgonen som testen skall ske. Beroende på om båda reaktorerna är igång bör beslut tas hurvida testen skall innefatta en hel reaktorkörning eller stegvis. Processen att suga upp en hel batch med kimrök-metallblandning tar ca 1 timme.

Innan utrustningen skall köras med kimrök-metallblandningen måste den testas både tom och med något annat material alternativt endast kol. Detta för att se att utrustningen fungerar som den skall innan man tar in det mer svår separerade materialet. Det bör också göras för att inte låta för mycket produkt gå till spillo under testkörningarna.

En viktig del är att ta fram hur ventilerna skall stå för att få bra flöde för de olika körningarna och att få detta väl dokumenterat för framtida tester på nya anläggningar.

Det måste också vara möjligt att göra visuella bedömningar i både separationstanken, metalluppsamlingstanken och i kimrökstanken.

Vilken sorts flödesmätare och var de skall vara placerade på rören är också en fråga som måste ställas och besvaras. Här finns troligtvis inte utrymmer för att testa flödesmätarna på olika ställen utan det får efter visuell överblick tas ett beslut var det lämpligaste stället är.

För att testköra och optimera separationsutrustningen i anläggningen krävs att viss utrustning är på plats.

- En våg för att väga materialet in i reaktorn, metall skrotet och kimröken. Alternativt går det att använda en nivåmätare till kimröken vid känd tankvolym.
- Flödesmätare vid både in- och utlopp.
- Möjlighet att reglera flödet med hjälp av ventiler
- Möjlighet att fysiskt titta in i reaktorn för att undersöka flödets påverkan på metallen.
- Möjlighet att se in i reaktorn för att jämföra den beräknade träffytan med den befintliga.
- Kärll för att flytta och ta prover på kimröken.
- En sikt för kimröken för att se mängden metall som är kvar. Eventuellt ett lock över sikten för att förhindra att kimröken sprids i rummet.

6. Resultat

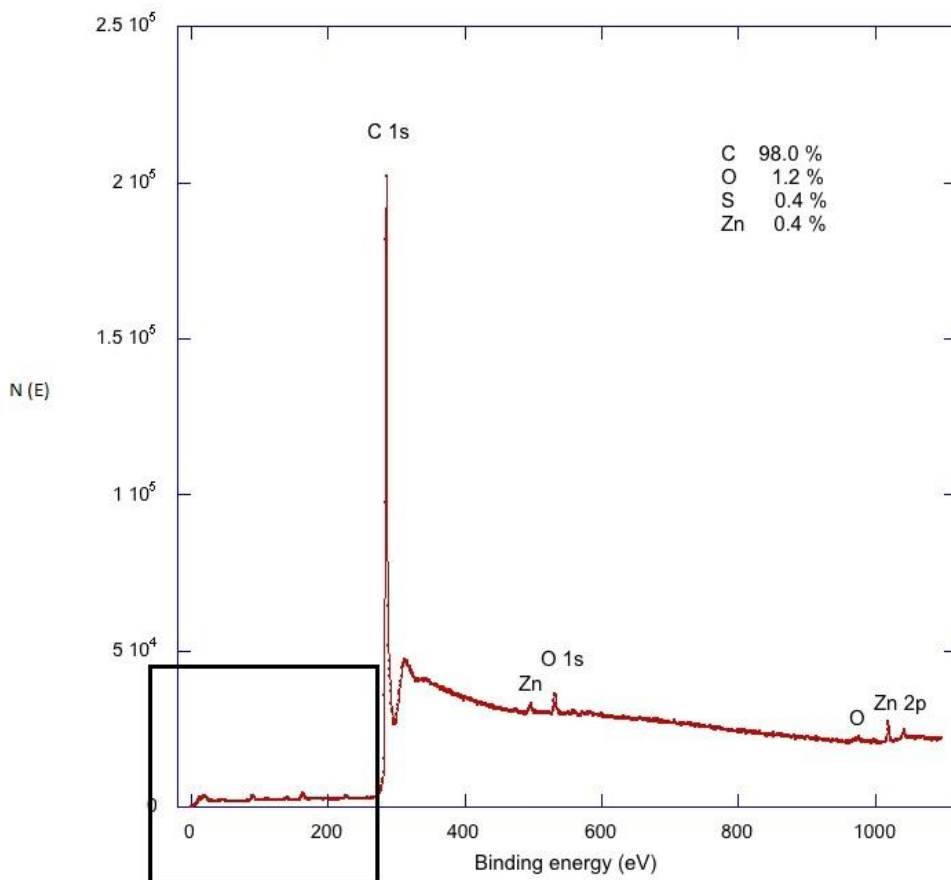
De resultat som redovisas här är främst de analyser som är gjorda på kimröken med tillhörande figurer. Stor vikt har lagts i förklaring av analyserna och de resultat som framkommit.

6.1 Kimrök

6.11 Röntgenfotoelektron spektroskopi (XPS)

Försöket med XPS inleddes med att ett litet prov togs från kimröken och lades i en plastpåse och krossades. Ett tunt lager av kimrök lades sedan på en platta som sattes in i utrustningen.

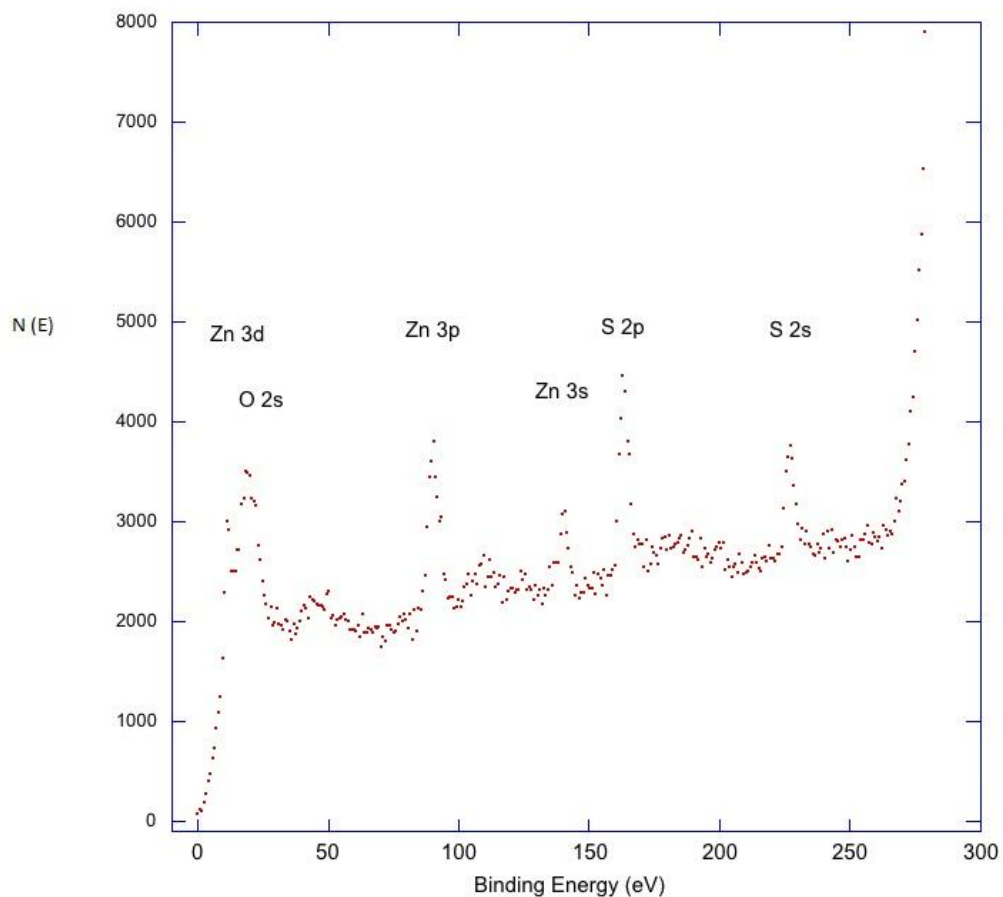
En röntgenkälla bestrålar provet i en viss punkt och ett antal olika mätningar över samma yta görs. Röntgenkällan består av en Al K α med 1486,6 eV. När analysen är färdig beräknas ett medelvärde av de emitterade fotoelektronernas kinetiska energi vilket leder till ett spektrum som visar de olika ämnena som finns i provet. Se figur 24.



Figur 24 XPS-spektrum som visar de olika ämnena som finns i provet. Med bindningsenergi på X-axeln och antal fotoelektroner per energienhet på Y-axeln. Rutan som finns i nedre vänstra hörnet av figuren visar området som beskrivs i Figur 25.

Analysen visar att förutom att provet till stor del består av kol så finns även syre, zink och svavel. Att dessa ämnen finns med är inte förvånande utan tvärtom förväntat då både zinkoxid och svavel tillsätts vid vulkaniseringen av däck. Svavlet för att ge korsbindningar och zinkoxid som katalysator vid processen.

Enheten på Y-axeln i både figur 24 och 25 är $N(E)$ vilket definieras som antalet fotoelektroner per energienhet vid den aktuella bindningsenergin. Figur 25 är en förstoring av den första delen, mellan 0 och 300 eV, av Figur 24.



Figur 25 XPS-spektrum från Figur 24 vid 0-300 eV. Den beskriver små mängder av syre, zink och svavel som finns i början av analysen.

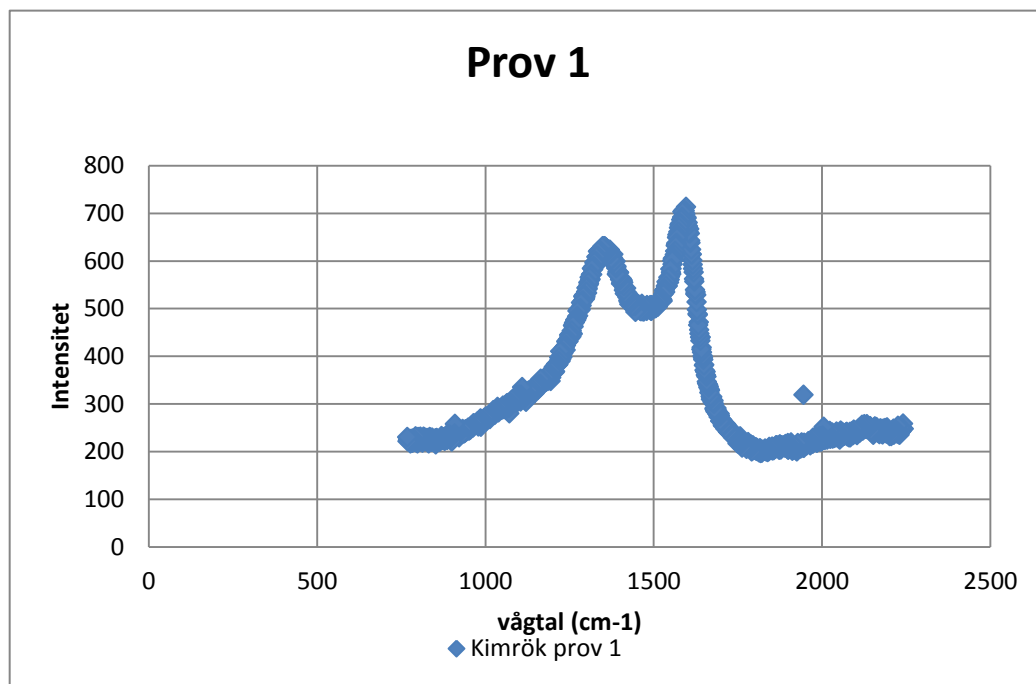
6.12 Ramanspektroskopi

Vid Ramanmätningarna gjordes två mätningar vid samma energiområde men på olika delar av provet. En tredje mätning gjordes på samma del av provet som mätning nummer två men vid ett annat energiområde. Varje mätning genomfördes genom att medelvärda 10 mätningar som var och en uppmättes under 60 sekunder.

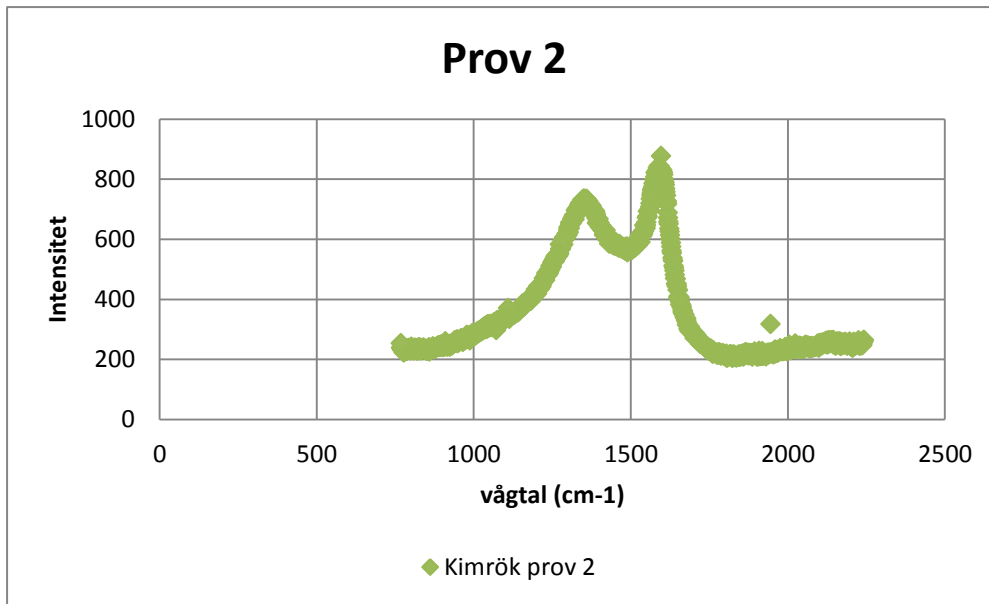
Laserkällan var en Argonjonlaser (514,5 nm) med effekten 5 mW, utrustningen är en Dilor LabRam med ett 50 gångers objektiv och ett spektrometergitter med 1800 linjer per millimeter. Ur mätningarna erhöles värden på vibrationsvågtalet och motsvarande intensitet. Dessa värden plottades med vågtalen längs x-axeln och intensiteten längs y-axeln.

Graferna visar att provet innehåller både amorft- och kristallint kol (grafit) eftersom topparnas läge i cm^{-1} är känt för dessa ämnen. (S & al, 2010) Intensiteten (topparnas höjd) är ett mått på mängden av de detekterade ämnena medan topparnas bredd anger kvaliteten hos kristallen d.v.s. hur välordnad kristallen är. En bred topp vittnar om en oordnad kristallstruktur medan en smalare topp är ett tecken på en mer välordnad kristall.

Figur 26 och 27 visar första ordningens spektra för kimrök där de två figurerna representerar mätningar på två olika delar av provet. I båda fallen visar resultatet två toppar som är belägna runt 1350 cm^{-1} respektive 1596 cm^{-1} . Toppen runt 1350 cm^{-1} presenterar det s.k. D-bandet (Eng. Disorderd carbon) och påvisar närvaron av amorft kol. D-bandet uppkommer vid spridning från kristalldefekter. Den andra toppen på 1596 cm^{-1} är karakteristiskt för grafitlika material och brukar benämnas G-bandet (Eng. Graphite). Vid mätningar på högkvalitativa grafitkristaller är endast G-toppen närvarande i första ordningens spektra.

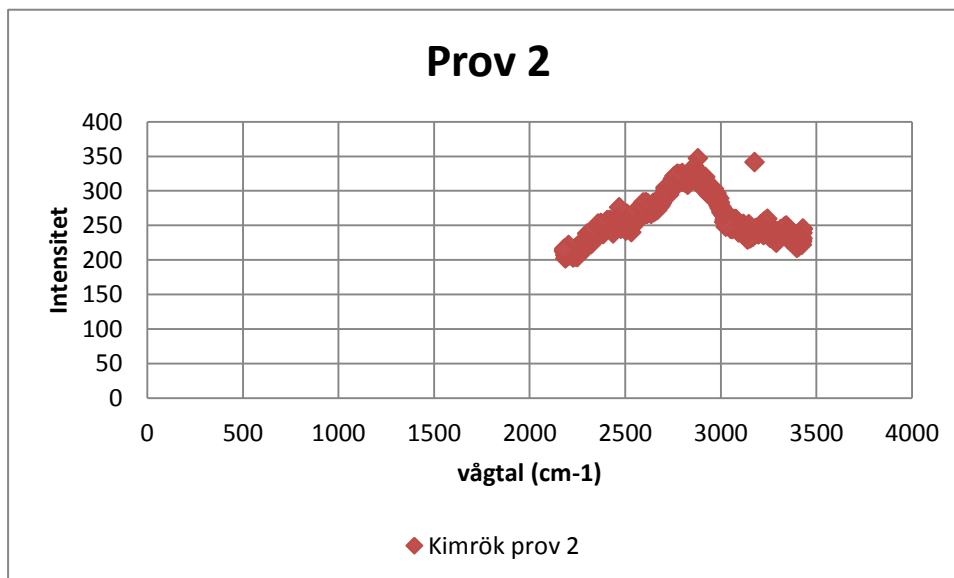


Figur 26 Ramanspektra för kimrök vid bestrålning med Argonlaser 514 nm. Den första toppen runt vågtalet 1350 cm^{-1} påvisar närvaron av amorft kol medan toppen runt 1596 cm^{-1} är karakteristisk för grafit.



Figur 27 Ramanspektra för kimrök vid bestrålning med Argonlaser 514 nm. Den första toppen runt vågtalet 1350 cm⁻¹ påvisar närvaron av amorft kol medan toppen runt 1596 cm⁻¹ är karakteristisk för grafit.

Figur 28 visar andra ordningens spektra för prov 2. Toppen runt 2800 cm⁻¹, som i litteraturen (A & al, 1994) benämns som 2D-bandet, är karakteristisk för grafitlika material och uppkommer då två fotoner (gittervibrationer) exciteras samtidigt.



Figur 28 Andra ordningens Ramanspektra för Prov 2

6.13 Röntgendiffraktion

Vid röntgendiffraktion krossades en provbit och pressades ut på en platta. Utrustningen bestod av en kopparanod med våglängden 1.5406 nm. Körningen gjordes under en period av 30 minuter och plottades samtidigt till spektrumet på nästa sida, figur 29. Det framkom att det fanns fyra olika typer av kristallstrukturer i provet. Det var ett par toppar i spektrumet som överlappade och därför blev det lite svårt att utläsa alla utmärkta färglinjer på ett korrekt sätt. Det gick dock tydligt att indentifiera de fyra kristallstrukturerna som fanns i provet samt de ämnen som kristallerna bestod av:

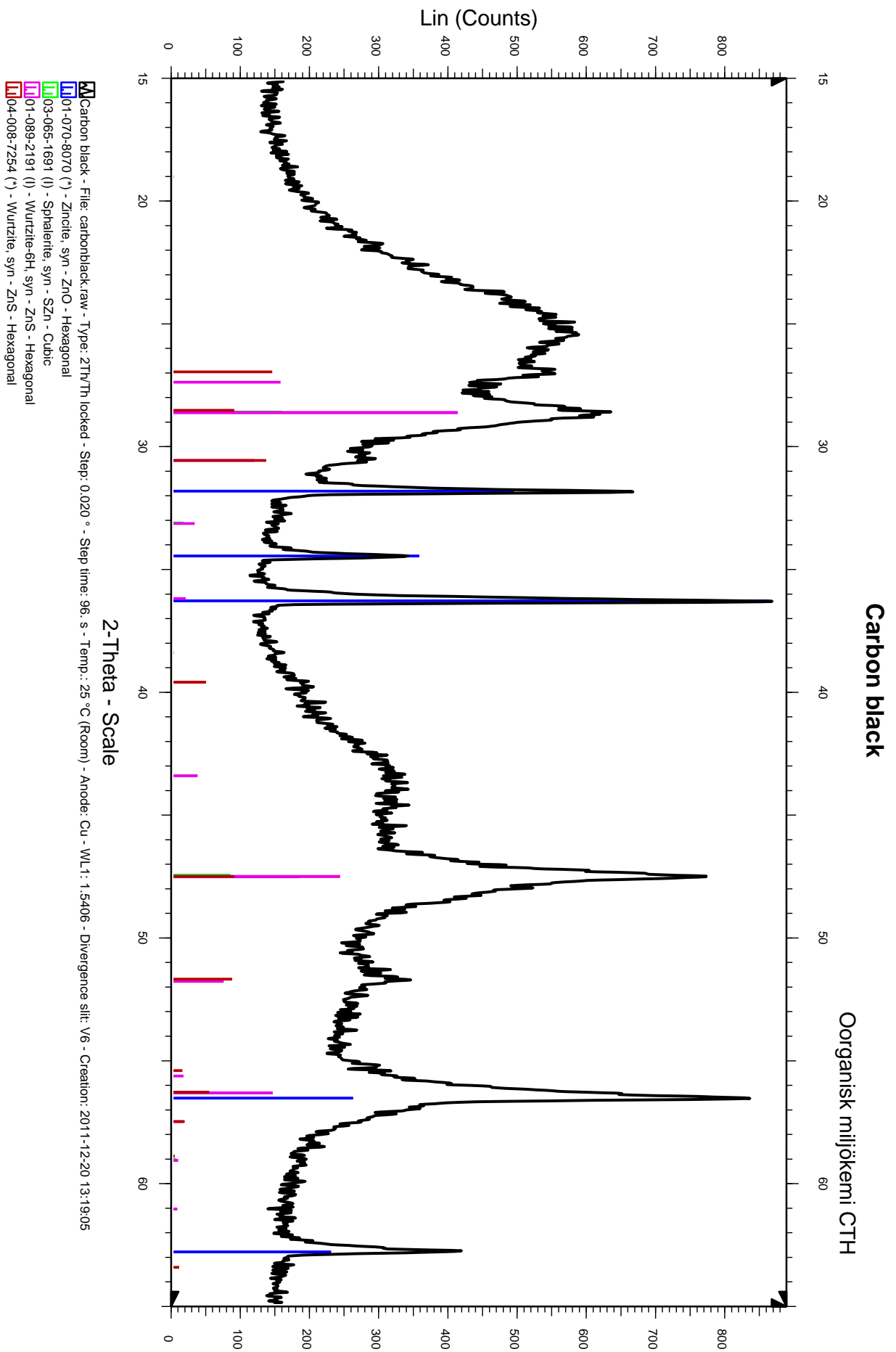
Zinkoxid (ZnO) - hexagonal tätpackning (HCP)

Zinksulfid (ZnS) - kubisk tätpackning (CCP)

Zinksulfid (ZnS) - Wurtzite 2H tätpackad struktur

Zinksulfid (ZnS) - Wurtzite 6H tätpackad struktur

Det visade sig också att det inte fanns några mätbara mängder av kol-kristallstrukturer i provet. All uppmätt mängd kol hamnade under den stora diffusa toppen i början av spektrat som har sin topp runt 25. Röntgendiffraktionsutrustningen klarar inte att mäta kristaller som har mindre storlek än nanometer. Det betydde att allt kol med kristallstruktur var av nanostorlek och kunde därför inte mätas.



Figur 29 Röntgendiffraktionsspektra som visar de olika kristallstrukturer som finns i provet.

6.2 Roterande galler

Efter undersökning och mailkontakter med olika företag har jag fått intressanta uppslag om hur det skulle kunna vara möjligt att optimera sådan utrustning för att separera två fasta material. Dock har ingen kunnat ge ett definitivt besked om exakt hur man skall gå till väga. De resulterande frågorna jag har fått fram är:

- Hålens storlek måste väljas så små att ingen metall följer med men så stora att så mycket kimrök som är möjligt tar sig ut.
- På vilket sätt som metallen skall falla ned och i vad?
- Hur snabbt skall gallret rotera och skall det vara samma hastighet hela tiden?
- Om man skall ha fler roterande galler måste metallen förflyttas vidare till nästa galler och även där måste det finnas ett sug som drar ut kimröken.

7. Diskussion

Tanken med ultraljudsseparation grundade sig i funderingar kring att det gick att försvaga kolets bindningar och därmed bryta dem när man kom upp i rätt frekvens. Efter mycket efterforskning och samtal med många forskare, professorer och ingenjörer på Chalmers samt runt om på olika arbetsplatser har jag inte fått tag i någon information om att detta skulle vara möjligt att utföra. Det är inte heller någon som forskar i exakt detta fenomen utan den mesta forskningen inriktar sig på att utföra ultraljudsundersökningar utan att påverka materialet. T. ex. nivåmätning och vätskeseparation.

De uppgifter som har framkommit har lett till slutsatsen att ultraljud fungerar bäst tillsammans med substanser med hög täthet som kan leda ljudet vidare. En fluid av någon form är det mest lämpliga alternativet.

I fallet med kimrök önskas en mycket torr process då kolet är mycket poröst och lätthäftande. Detta leder till slutsatsen att det för nuvarande inte finns någon utrustning eller fluid som passar för detta ändamålet.

SES egen separationsutrustning blev inte färdig inom tidsramen för examens arbetet. Detta ledde till att inga tester kunde göras på anläggningen och resultatet på det uteblev. I stället gjordes ett testprotokoll som skall kunna användas när utrustningen är på plats och skall samköras in i processen. Dock beror det även på vilken mätutrustning som är tillgänglig och vilken tid som finns till förfogande innan anläggningen skall börja producera kimrök.

Möjligheten att använda sig av däck utan metall med hjälp av en granuleringsmaskin är inte lämpligt i denna process. Problemet med detta är att kostnaden för att få det granulerat alternativt köpa utrustning för att implementera det i processen gör att det inte blir ekonomiskt försvarbart. Vinsten från försäljning av kimrök försvinner till stor del på grund av dessa kostnader. Vilket i sin tur leder till att processen inte längre blir lika attraktiv på marknaden. I nuläget kostar begagnade däck i princip ingenting och gör det till ett idealt råmaterial.

Användningen av ett roterande galler har inte testats i den aktuella processen men så kommer troligtvis att ske om SES separationen inte ger det resultat som önskas. Den utrustning som finns tillgänglig på marknaden nu är främst roterande trummor för avloppsrening. Dessa borde kunna modifieras för att fungera i denna processen. Min egen tanke om det hela är att det troligtvis är ett mycket bra alternativ till separationen. Jag skulle vilja ha två eller fler roterande galler efter varandra i processen. Det skulle ge möjligheter till att samla upp mer kimrök och i förlängningen få mindre kimrök i metallpressen. Det skulle dock krävas omdragning av rör och eventuellt ännu en fläkt eller liknande. Allt detta leder till nya frågor som behöver mer tid att besvaras och det finns det inte utrymme till i detta arbete.

Röntgenelektron spektroskopi gav resultat om de ämnen som fanns i kimröken. Slutsatser som kan dras av detta är att det inte framkom några oväntade ämnen och de ämnen som fanns i kimröken var av rätt storleksordning.

Ramanspektroskopin gav resultat om kvalitén på kimöken. Det framkom att förhållandet mellan amorft och kristallint kol i kimröken var ungefär $2/3$ mot $1/3$. Slutsatsen av detta är att kimröken är av god kvalitet.

Röntgendiffraktionen gav resultat om de kristallstrukturer som fanns i kimröken och vilka ämnen som byggde upp dem. Det visade sig att i princip allt kol var i nanostorlek och att de resterande kristallstrukturerna var uppbyggda av de föroreningar som fanns i kimröken. Fortsatta studier skulle kunna leda till upptäckter om hur eliminering av sådana föroreningar kan göras.

8. Slutsatser

- Sönderdelning med ultraljud var inte en möjlig separationsprocess i detta arbetet.
- SES egen separationsutrustning blev inte klar i tid och det ledde till att inga tester kunde utföras.
- Ett testprotokoll uppfördes och skall användas för att optimera utrustningen vid färdigställandet.
- Granulering av däck är inte en lämplig metod för denna anläggningen på grund av kostnadsbegränsningar.
- Användning av roterande galler är ett bra alternativ förutsatt att det går att modifiera den utrustning som finns att tillgå. Det krävs dock mycket mer information om detta skall bli en möjlig alternativ process.
- Röntgenelektron spektroskopi gav resultat om vilka ämnen som fanns i kimröken. Det visade sig att det inte var några oväntade ämnen i kimröken och de som fanns var i rimliga mängder.
- Ramanspektroskopi gav resultat på mängden amorft kol som fanns i kimröken. Det visade sig att det var ca 2/3 oordnat kol i kimröken och det i sin tur ledde till slutsatsen att kimröken var av god kvalitet.
- Röntgendiffraktionen gav resultat om vilka olika kristallstrukturer som fanns i kimröken. Det visade sig att allt kristalliskt kol var i storleksordningen nanometer vilket inte syns i en röntgendiffraktometer. De ämnen som framkom var de föroreningar som man önskar ta bort.
- Genom kunskap om dessa ämnens uppbyggnad kan det bli möjligt att finna sätt att avlägsna dessa ur kimröken.

Referenser

- Diamanter*: [diamantfakta.se](http://www.diamantfakta.se). (den 01 01 1999). Hämtat från [diamantfakta.se](http://www.diamantfakta.se):
<http://www.diamantfakta.se> den 10 01 2012
- The company*: *Scandinavian Enviro Systems*. (den 01 01 1999). Hämtat från Scandinavian Enviro Systems: <http://www.envirosystems.se> den 01 12 2011
- A, C., & al, e. (1994). Raman Microprobe Studies On Carbon Materials. *Carbon, Vol 32, No 8*, 1523-1532.
- Atkins, & Paula, d. (2002). Physical Chemistry. i Atkins, & d. Paula, *Physical Chemistry* (s. 488). New York: Oxford University Press Ubc.
- Atkins, & Paula, d. (2002). Physical Chemistry. i Atkins, & d. Paula, *Physical Chemistry seventh edition* (ss. 776-777). New York: Oxford University Press.
- Atkins, & Paula, d. (2002). Physical Chemistry. i Atkins, & d. Paula, *Physical Chemistry seventh edition* (ss. 784-786). New York: Oxford University Press.
- Bengt-Sture, E. (1998). *Patentnr 123,456*. Sverige.
- Bengt-Sture, E. (2006). *Patentnr 0602617-3*. Sverige.
- Bucky*: 3rd1000.com. (u.d.). Hämtat från 3rd1000: <http://3rd1000.com> den 10 01 2012
- carbon_black*: apps.kemi.se. (u.d.). Hämtat från apps.kemi.se:
http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/carbon_black.htm den 05 12 2011
- Chinnakaruppan, Thomas, Palani, & Fote. (03 2008). Ultrasonic Machining,. *Ceramic Industry 158*, 14-16.
- Hägg. (1989). Allmän och oorganisk kemi. i Hägg, *Allmän och oorganisk kemi* (ss. 555-567). Uppsala: Almqvist & Wiksell.
- Haken, & Wolf. (1996). The physics of atoms and quanta. i Haken, & Wolf, *The physics of atoms and quanta* (s. 320). Berlin: Springer Verlag.
- ramanspektroskopi*: forbrf.lth.se. (u.d.). Hämtat från forbrf.lth.se:
http://www.forbrf.lth.se/forskning/diagnostiska_metoder/ramarspektroskopi/ den 19 12 2011
- rdiff*: material.kemi.uu.se. (u.d.). Hämtat från material.kemi.uu.se:
<http://www.material.kemi.uu.se/Kurser/Oorg8K1/main/Laborationer/rdiff.htm> den 02 01 2012
- Rtg*: mmk.su.se. (u.d.). Hämtat från mmk.su.se:
http://mmk.su.se/~lerik/oorganisk_kemi_i_naturen/Rtg.pdf den 02 01 2012
- S, P.-V., & al, e. (2010). Ramans spectroscopy for the analysis of coal: a review. *wileyonlinelibrary.com DOI 10.1002/jrs.2636*, 123-129.

scat5_3: [chem.qmul.ac.uk](http://www.chem.qmul.ac.uk). (u.d.). Hämtat från [chem.qmul.ac.uk](http://www.chem.qmul.ac.uk):
http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_3.htm den 21 12 2011

Shriver, & Atkins. (2001). Inorganic Chemistry. i Shriver, & Atkins, *Inorganic Chemistry third edition* (s. 40 box 2.1). New York: Oxford University Press.

XPS: [casaxps.com](http://www.casaxps.com). (u.d.). Hämtat från [casaxps.com](http://www.casaxps.com):
http://www.casaxps.com/help_manual/XPSInformation/IntroductiontoXPS.htm den 21 12 2011

•

Figurreferenser

- Figur 1 http://www.casamontessori.se/hem/personal/no/kol_2.htm (2012-01-10)
Figur 2 <http://www.grafit.at/english/eigenschaften/eigenschaften.html> (2012-01-10)
Figur 3 <http://roligkunskap.wordpress.com/> (2012-01-10)
Figur 4 <http://de.wikipedia.org/wiki/Diamantstruktur> (2012-01-10)
Figur 5 http://www.e.kth.se/~e98_bbe/kth/supraledare/supraledare.html#8 (2012-01-18)
Figur 6 <http://www.3rd1000.com/bucky/bucky.htm> (2012-01-10)
Figur 7 <http://www.3rd1000.com/bucky/bucky.htm> (2012-01-10)
Figur 8 <http://www.sweclockers.com/nyhet/10746-grafen-kan-massproduceras> (2012-01-10)
Figur 9 <http://www.alltomvetenskap.se/index.aspx?article=4835> (2012-01-10)
Figur 10 http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_3.htm (2011-12-21)
Figur 11 <http://www.semrock.com/high-performance-raman-spectroscopy.aspx> (2012-01-10)
Figur 12 <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/74/BraggPlaneDiffraction.svg/>
(2012-01-28)
Figur 13 <http://britneyspears.ac/physics/crystals/images/miller.gif> (2012-01-28)
Figur 14 Egen bild
Figur 15 http://pruffle.mit.edu/atomiccontrol/education/xray/xray_diff.php (2012-01-11)
Figur 16 <http://www.chemprofessor.com/solids.htm> (2012-01-11)
Figur 17 <http://www.goiit.com/promotion/microsite/sanjay-sharma/solid-state-2/experts.htm>
(2012-01-11)
Figur 18 <http://image.tutorvista.com/content/solid-state/co-ordination-number.jpeg> (2012-01-12)
Figur 19 <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem2/C2/1.html> (2012-01-20)
Figur 20 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X09000229> (2012-01-20)
Figur 21 <http://fb6www.upb.de/ag/ag-greulich/sic-basic.html> (2012-01-20)
Figur 22 http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/kap_a/backbone/ra_1_1.html
(2012-01-20)
Figur 23 <http://www.sevab.com/Privat/Vatten/Avlopp/> (2012-02-06)
Figur 30 http://media.billigadäck.net/2011/06/billiga_däck.gif (2012-01-30)
Figur 31 http://www.ehow.com/facts_7369470_properties-structures-graphite-diamonds.html
(2012-02-07) Framsida blyertspennor
Figur 32 <http://www.cosmosmagazine.com/node/3466/full> (2012-02-07) Framsida diamant
Figur 33 http://www.metafysica.nl/turing/preparation_3dim_3.html (2012-02-07) Framsida sphalerite
Figur 34 <http://rcinternational.in/our-products/> (2012-02-08) Powerpoint bild

Bilagor

Bilaga 1 Testprotokoll

Test 1	Datum	Reaktornummer	Mätverktyg	Flödes hastighet/ tid Inlopp	Flödes hastighet/tid Utlopp	Vinkel på ventil
Flödestest utan material						
Test 2	Datum	Reaktornummer	Mätverktyg	Flödes hastighet/ tid Inlopp	Flödes hastighet/tid Utlopp	Vinkel på ventil
Flödestest med alternativt material						
Test 3	Datum	Reaktornummer	Vikt in	Vikt ut, kol	Vikt ut, metall	
Vägning av material in och ut ur reaktor.						
Test 4	Datum	Reaktornummer	Mätverktyg	Flödes hastighet/ tid Inlopp	Flödes hastighet/tid Utlopp	
Mätning av flödes hastighet i inlopp.						
Test 5	Datum	Reaktornummer	Mätverktyg	Flödes hastighet/ tid Inlopp	Flödes hastighet/tid Utlopp	
Mätning av flödes hastighet i utlopp.						
Test 6	Datum	Reaktornummer	Mätverktyg	Flödes hastighet/ tid Inlopp	Flödes hastighet/tid Utlopp	Vinkel på ventil
Reglering av flödes hastighet med ventil.						

Test 7	Datum	Reaktornummer	Flödeshastighet /tid Inlopp	Flödeshastighet/ tid Utlopp	Metallensläge	Vinkel på ventil
Vid vilka hastigheter följer metallen med upp, stannar i luften, ramlar ner.						
Test 8	Datum	Reaktornummer	Mängd prov			
Tag prov på kimrök från test 6.						
Test 9	Datum	Reaktornummer	Mängd prov	Vikt kimrök i sikten	Vikt metall i sikten	Körning
Kontroll av kimrök i sikt						

This document is our property and shall not without our permission be altered, copied, used for manufacturing or communicated to any other person or company.

Denna handling är vår egendom och får ej utan vårt medgivande ändras, kopieras, användas för tillverkning eller delges annan person eller firma.

