

## Processoptimering av asktvätt

Désirée Nordmark, Elisabet Lindgren, Maria Vamling, Anders Lagerkvist



# **Processoptimering av asktvätt**

## **Optimization of ash washing process**

Désirée Nordmark, Elisabet Lindgren, Maria Vamling, Anders  
Lagerkvist

Q9-707

VÄRMEFORSK Service AB  
101 53 STOCKHOLM · Tel 08-677 25 80  
Oktober 2011  
ISSN 1653-1248



**Abstract**

Flera möjliga metoder att minska utlakning av riskämnena har identifierats, bland dem finns:

- Ändringar av kontakttid i blandningstank kan ge effektivare uttvättning av molybden.
- Sänkt pH i processen kan ge mindre utlakning av oxyanjoner.
- Tillsats av järn kan minska kromutlakning.
- Behandling med koldioxid ger den största förbättringen av utlakningsegenskaperna.
- Separat deponering av aska och reningsslam kan minska den totala utlakningen.



## Sammanfattning

Asktvätten vid Korstaverket i Sundsvall producerar en tvättad aska som består av en blandning av fallande flygaska och vattenreningsslam. I tvätten avskiljs framför allt lösliga salter och en mobil fraktion av andra ämnen. De senare avskiljs till större delen i den efterföljande vattenreningen vars slam blandas med fallande aska i tvätten. Blandningen klarar krav för deponiklass II med undantag för utlakning av krom och molybden, för vilka dispens har erhållits upp till tre gånger gränsvärdet, som är 10 mg/kg TS.

I här rapporterat projekt har syftet varit att identifiera de faktorer som påverkar främst kroms och molybdens mobilitet i den tvättade askan (dvs flygaska + slam) och hur den kan påverkas praktiskt. Resultaten kan vara av intresse för dem som söker alternativ för askhantering. I Sverige har ingen motsvarande undersökning utförts tidigare.

Molybden och andra grundämnen som bildar oxyanjoner tenderar att bli mer mobila vid högre pH-värden och därför kan tillsatser till asktvätt och reningsprocess som sänker pH mot neutrala värden ge en lägre utlakning. I synnerhet molybden mobiliseras ur reningsslammet vid kontakt med den mera basiska askan, och därför kan en separat deponering av tvättad aska och slam vara ett sätt att minska den totala utlakningen.

För att reducera  $\text{Cr}^{6+}$  till trevärd krom och därmed minska kroms mobilitet, har tillsatser av elementärt och tvåvärt järn används. Tvåvärt järn har även testats i full skala under en kort tid. I lab har både elementärt järn och tvåvärt järn visat sig ge tydligt lägre kromlakning, elementärt järn var effektivast. I full skala användes tvåvärt järn, men resultatet var inte entydigt. Här kan det tänkas att järnskrot från bottenaska skulle kunna användas.

Den effektivaste tillsatsen, som dock bara testats i lab var koldioxid, tillsatsen reducerade både krom- och molybdenutlakningen. Här kan man tänka sig att använda koldioxid från förbränningsanläggningen, eller driva en efterbehandling med deponigas.

Våra resultat visar att det genom olika åtgärder, eller kombinationer av åtgärder, går att producera en tvättad aska som väl uppfyller de krav på utlakning som används för en klass II deponi idag. Därmed är projektets mål uppnådda. För att utforma den praktiskt och ekonomiskt mest optimala lösningen behöver de identifierade alternativen utvärderas.





## Extended English Summary

The first washing process in Sweden for municipal solid waste incineration fly ash is operated by Sundsvall Energi at Korstaverket, near Sundsvall, mid Sweden. The ash washing process generates a mixture of fly ash and sludge from the plants water treatment facility. The wash mobilizes salts and mobile fractions of other substances. The latter is subsequently largely separated in the water cleaning process, from which the sludge is then mixed with falling ash and subjected to washing. The mixture has leaching properties that allows it to be taken to a class II landfill, with the exception of Chromium and Molybdenum, see figure 1, for which a permit to exceed limit values (of 10mg/kg of total solids) with a factor 3 has been granted.

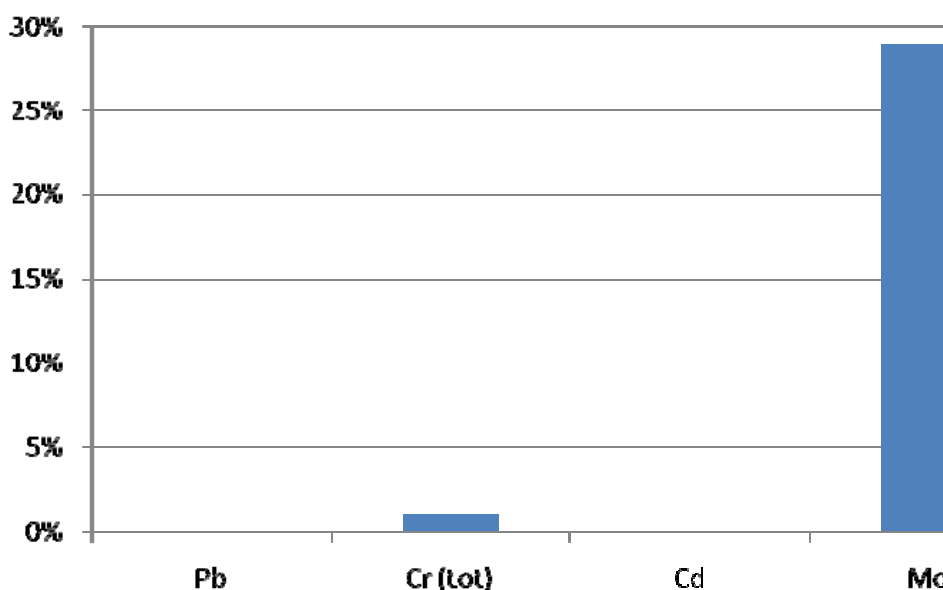


Figure 1. Relation between leachable (at L/S 10) and total amount of lead, chromium, cadmium and molybdenum in treated material.

The over all impact of the washing process on the composition of the washed product is illustrated by a comparison to the fresh fly ash in figure 2. The data shown is an example from a week in December 2009, variations occur due to fuel and process variations. The major changes affected by the washing process is a lowering of the Sodium, Potassium, Chloride and Sulfate concentrations. Among the minor constituents variations are larger, e g the Hg increase, however the total concentrations are still low.

In this study, the aim was to identify factors that influence the leaching of primarily Chromium and Molybdenum from the washed ash (fly ash + sludge) and how that can be influenced in practice. The findings may interest those who seek alternative fly ash management options. Similar investigations have not been undertaken previously in Sweden.

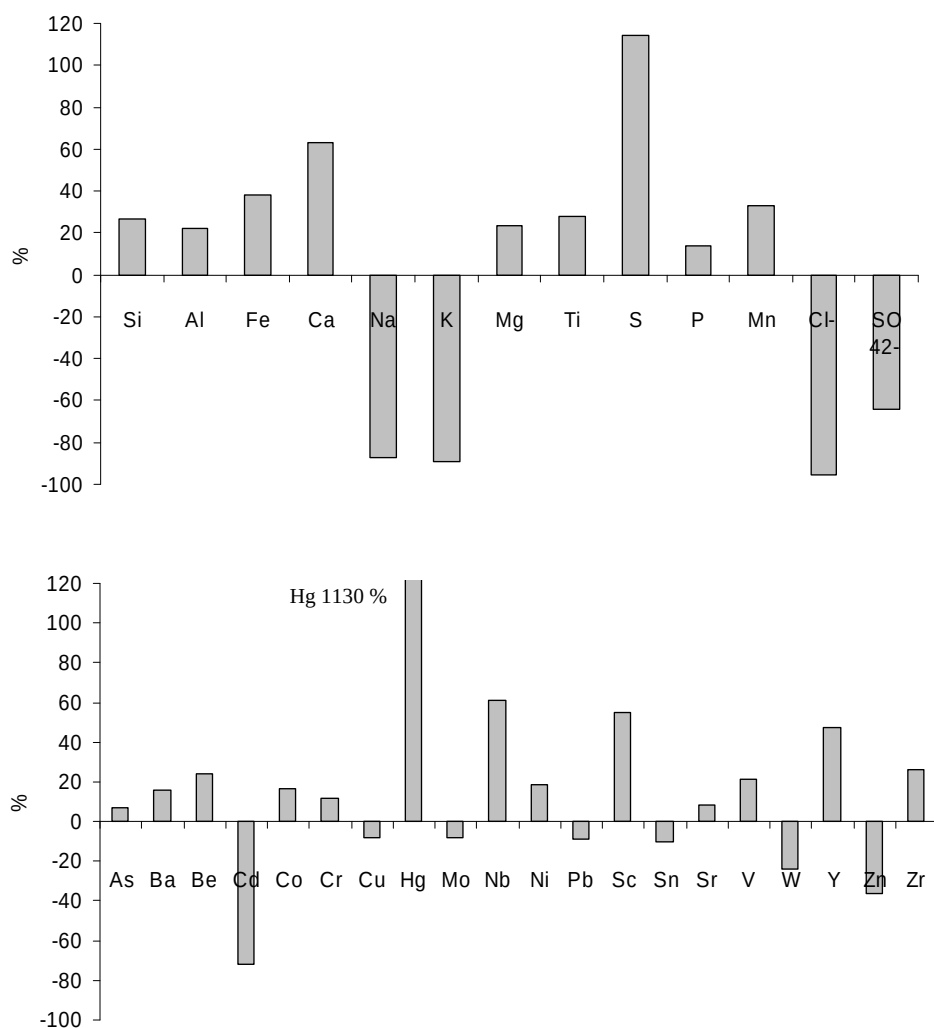


Figure 2. Differences in the total concentrations of ash after washing compared to the fresh ash, week 42, 2009. The change of chloride and sulphate are calculated from the leaching at L / S 10.

### Undertaken investigations

A sequence of investigations has been performed:

- Mapping of process variations
- Literature Survey
- Laboratory and full scale tests
- Chemical and statistical modeling

A summary of the tests performed and their purposes is given in table 1.

Table 1. Performed laboratory and full scale tests

| Test                                                                                                                                                                                                                                              | Purpose                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Extraction tests of fresh and washed ash <ul style="list-style-type: none"> <li>Leaching at static pH</li> <li>Extraction att different pH and redox levels</li> <li>Sequential leaching with stepwise more aggressive leaching media.</li> </ul> | To map the leaching response of the tested materials on pH and redox changes.                                                                                            |
| Ageing/carbonisation of washed ash                                                                                                                                                                                                                | To reduce the leaching of oxyanions by lowering the alkalinity and the pH of the ash and to increase the amount of carbonate precipitates which includes various metals. |
| Sampling and testing of washed ash: <ul style="list-style-type: none"> <li>-before and after cleaning of the filter bed.</li> <li>- from operation with different proportions of solids (thickness of filter cake) and washing media.</li> </ul>  | To map possible process variations.                                                                                                                                      |
| Testing of sludge from the water treatment plant operating at low and high TS content. This causes a variation of the Cr to Fe ratio in the process since ferric iron is added flow proportional, not directly controlled by the ash wash.        | To map the impact of the water treatment on the washing.                                                                                                                 |
| Addition of ferrous and elemental iron to sludge from the sludge thickener. In the full scale test only ferrous iron was used.                                                                                                                    | To reduce $\text{Cr}^{6+}$ to $\text{Cr}^{3+}$ and thereby lowering the mobility of Chromium.                                                                            |

Geochemical calculations and initial batch tests shown in figures 3 and 4 indicated that the leaching of both Chromium and Molybdenum increased with pH and that in particular the Chromium mobility increased with redox potential.

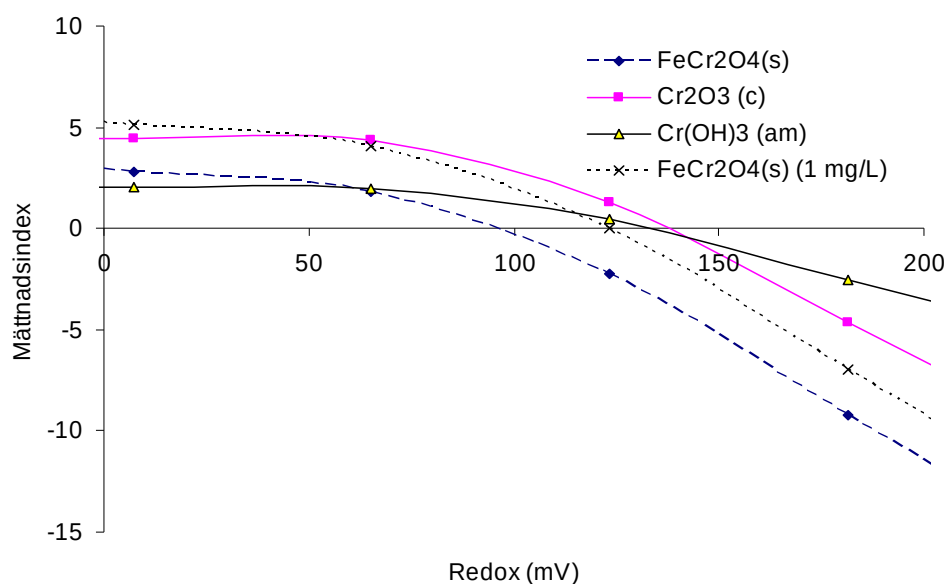


Figure 3. Saturation indices of chromium (III) compounds as a function of redox potential. The modeling is based on leaching data from the washed ash.

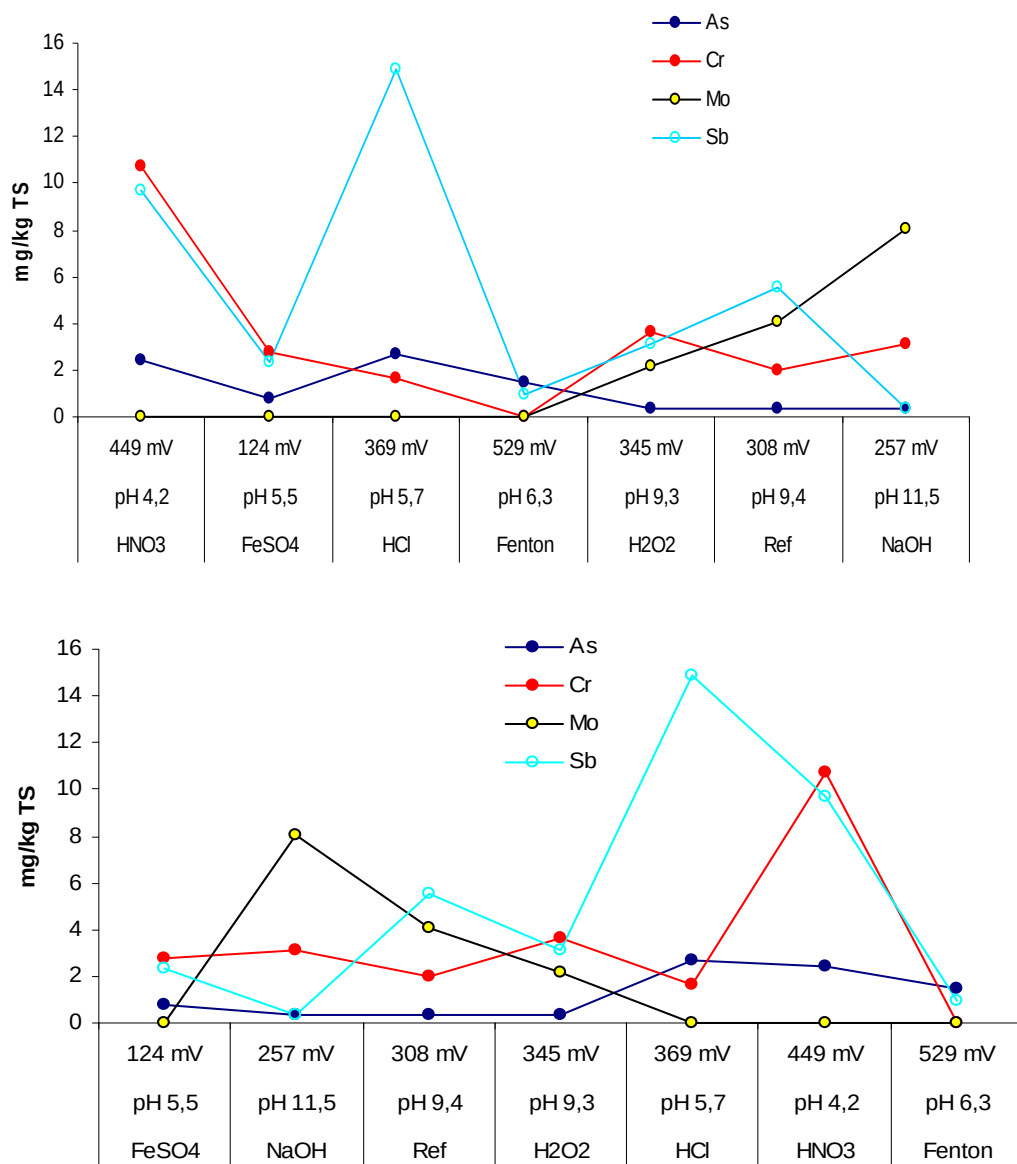


Figure 4. Leaching of Arsenic, Chromium, Molybdenum and Antimony at different pH and redox potential levels. In the upper figure, the data is arranged after rising pH values from left to right and in the lower figure; the data is ordered after the redox potentials observed.

Different measures to modify process redox potential and pH was tested in laboratory and full scale, among them the addition of metallic iron, ferrous sulphate and carbon dioxide.

The most efficient addition, which was only tested at small scale, was the use of carbon dioxide. This proved to reduce the mobility of both Chromium and Molybdenum. Both the carbon dioxide from flue gases produced at the plant and landfill gas at the site of deposition could be sources of carbon dioxide in a full scale treatment.

Also different modes of operation, e g mixing ratios of medium and solid wastes were tested. Since the mixing of water treatment sludge with fresh fly ash resulted in a higher pH of the mixture than previously held in the sludge, the mixing in itself generates a remobilization of Molybdenum, so a separate landfilling of the two waste streams would lead to less mobilization of Molybdenum and other pH-sensitive constituents of the sludge.

In summary our results show that there are a number of measures that, alone or in combination, can generate a washed ash that meets the requirements of a class II landfill today. By this, the project objectives have been achieved. In order to design the optimal full scale solution from a practical and economical perspective, the identified alternatives must be evaluated.

Key words: Fly ash, wash, leaching, Chromium, Molybdenum, Process control.



## Innehållsförteckning

|          |                                                                |           |
|----------|----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INLEDNING .....</b>                                         | <b>1</b>  |
| 1.1      | BAKGRUND .....                                                 | 1         |
| 1.2      | BESKRIVNING AV FORSKNINGSSOMRÅDET .....                        | 1         |
| 1.3      | FORSKNINGSUPPGIFTEN OCH DESS ROLL INOM FORSKNINGSSOMRÅDET..... | 3         |
| 1.4      | MÅL OCH MÅLGRUPP.....                                          | 4         |
| <b>2</b> | <b>KORSTAVERKEN .....</b>                                      | <b>5</b>  |
| 2.1      | FÖRBRÄNNINGSANLÄGGNINGEN.....                                  | 5         |
| 2.2      | ASKTVÄTTEN .....                                               | 5         |
| 2.3      | FALLANDE OCH TVÄTTAD ASKA .....                                | 6         |
| <b>3</b> | <b>GENOMFÖRDA UNDERSÖKNINGAR .....</b>                         | <b>9</b>  |
| 3.1      | GEOKEMISK MODELLERING OCH STATISTISKA METODER.....             | 10        |
| <b>4</b> | <b>RESULTAT OCH DISKUSSION .....</b>                           | <b>12</b> |
| 4.1      | EXTRAKTIONSFÖRSÖK PÅ FALLANDE OCH TVÄTTAD ASKA.....            | 12        |
| 4.1.1    | <i>pHstat lakning.....</i>                                     | 12        |
| 4.1.2    | <i>Inverkan av pH och redoxpotential på utlakning.....</i>     | 15        |
| 4.1.3    | <i>Sekventiell extraktion .....</i>                            | 17        |
| 4.2      | KARBONATISERING AV TVÄTTAD ASKA.....                           | 19        |
| 4.3      | VARIATIONER I EXISTERANDE PROCESS .....                        | 20        |
| 4.3.1    | <i>Tvättad aska före respektive efter rengöring .....</i>      | 20        |
| 4.3.2    | <i>Tvättad aska vid tunn respektive tjock kaka.....</i>        | 22        |
| 4.3.3    | <i>Slamkvalitet vid hög respektive låg slamnivå.....</i>       | 23        |
| 4.4      | REDUKTION AV KROM MED JÄRN .....                               | 24        |
| 4.4.1    | <i>Reduktion av krom med järn – labförsök.....</i>             | 25        |
| 4.4.2    | <i>Reduktion av krom med järn(II) – fullskaleförsök .....</i>  | 26        |
| <b>5</b> | <b>SLUTSATSER .....</b>                                        | <b>36</b> |
| <b>6</b> | <b>REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING .....</b>                   | <b>38</b> |
| <b>7</b> | <b>FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSGÄRBE.....</b>              | <b>39</b> |
| <b>8</b> | <b>LITTERATURREFERENSER .....</b>                              | <b>40</b> |

## Bilagor

|          |                                                               |
|----------|---------------------------------------------------------------|
| <b>A</b> | <b>LEVERANTÖRENS PROCESSBESKRIVNING - SE SEPARAT DOKUMENT</b> |
| <b>B</b> | <b>UNDERSÖKNINGSMETODER</b>                                   |
| <b>C</b> | <b>ANALYSMETODER</b>                                          |
| <b>D</b> | <b>DATA FRÅN DRIFTSKONTROLL</b>                               |
| <b>E</b> | <b>TOTALHALTSANALYSER AV MATERIALSTRÖMMAR</b>                 |
| <b>F</b> | <b>GEOKEMISKA BERÄKNINGAR</b>                                 |



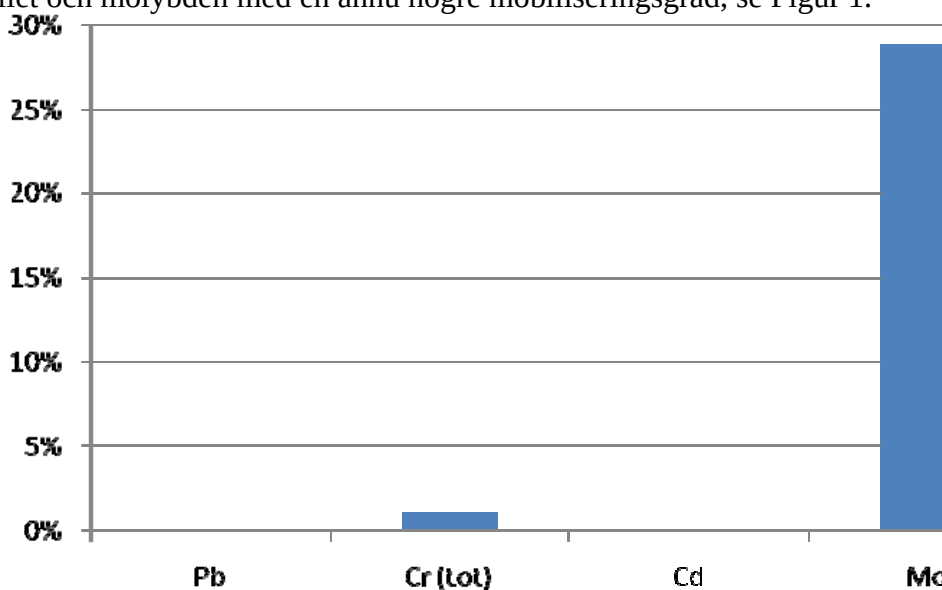


# 1 Inledning

## 1.1 Bakgrund

Sundsvall Energi har som första företag i Sverige investerat i en anläggning för tvätt av flygaska. Vid anläggningen behandlas idag runt 4 kton aska per år. Syftet med behandlingen är att reducera askornas lakbarhet och därmed riskklassning. Samtidigt kombineras slam från anläggningens vattenrening med aska och dessa materialströmmar utgör tillsammans den tvättade askan, dvs det blir endast två materialströmmar ut; tvättad aska och saltrikt vatten. Processen som sådan är intressant även ur perspektivet att aska kan behandlas för andra syften än deponering. I den befintliga behandlingsprocessen blandas torr aska från elfilter och panna med slam och vatten varefter blandningen tvättas och avvattnas på ett vakuumbandfilter. Processen beskrivs närmare av tillverkaren i bilaga A. Genom att variera blandningsförhållandena och mängd av tillsatt medium i tvättsteget kan processen varieras. Andra tillsatser är möjliga.

Behandlingen resulterar i att lättlakade salter tvättas ut och lakbarheten för restmaterialet reduceras till bråkdelar av befintligt material för merparten av miljöstörande ämnen, dock med två notabla undantag, krom som utlakas till ca 2 % av innehållet och molybden med en ännu högre mobiliseringsgrad, se Figur 1.



Figur 1. Relationen mellan lakbar (vid L/S 10) och befintlig mängd bly, krom, kadmium och molybden i behandlat material.

Figure 5. Relation between leachable (at L/S 10) and total amount of lead, chromium, cadmium and molybdenum in treated material.

Gränsvärdena för lakning av krom och molybden för klassningen ofarligt avfall, dvs material som får läggas på en deponi för icke farligt avfall, ligger vid 10 mg/kg TS. Korstaverket har dispens för att överskrida dessa värden med högst en faktor tre.

## 1.2 Beskrivning av forskningsområdet

En stor del av de svenska flygaskorna och/eller rökgasreningsprodukterna från avfallsförbränning klarar inte lakningskriterierna för en klass II deponi och en del inte ens för en deponi för farligt avfall (klass III). De exporteras därför till Norge. Det är framför allt utlakning av klor som ibland inte ens med dispens klarar klass III kriterierna. Utlakning av metaller kan även det vara problematisk, särskilt för avfallsflygaskor till klass II deponier. Kloridlakningens miljöfarlighet må var diskutabel men NVs försök att få ändra EUs deponiföreskrifter angående klorid har ej lyckats. Höga halter av tunga metaller som krom, kadmium, bly och halvmetaller som arsenik kan bevisligen ha giftverkan i de fall de mobiliseras och koncentrationerna är för höga. Flygaskor uppvisar emellertid olika beteenden beroende på varierande bränslen och betingelser under förbränning och efterföljande processer och det finns många vittnesmål i litteraturen om hur varierande utlakningsbeteende som flygaskor kan uppvisa och därmed sammanhängande svårigheter att göra generella bedömningar, t ex utgående från innehåll (se t ex Ibáñez et al. (2000), Lima et al. (2008), Van der Sloot et al. (2001)). L/S-kvoten (liquid/solid) kan hyggligt beskriva lösliga och icke-reaktiva ämnens mobilisering medan de flesta riskämnen mobiliseras genom t ex redoxreaktioner som inte kan observeras med enkla standardlaktest (Guyonnet et al. 2008). Römbke et al. (2009) konstaterar att askornas innehåll saknar korrelation till deras toxicitet. Abanades et al. (2002) konstaterade att jämviktsberäkningar kunde användas för att beräkna specieringen av vissa metaller men inte alla. En portalartikel för den som vill fördjupa sig i askkarakterisering är den av Eighmy et al. (1995).

Framför allt i Europa, Japan och på senare tid i Kina, har askans utlakningspotential blivit föremål för studier och många åtgärder för att minska riskämnens mobilitet har testats. Den dominerande behandlingsstrategin är stabilisering genom termiska tekniker eller tillsatser. Särskilt i Japan har många anläggningar byggts där aska smälts och förglasas, en översikt av dessa metoder ges i Ecke et al. (2000). Stabilisering med olika tillsatser är också vanligt, t ex cement, (Mangialardi et al. 1999, Youcai et al. 2002), lera (Lim et al. 2004), asfalt (Youcai et al. 2002),  $\text{Na}_2\text{S}$ , thiourea (Youcai et al. 2002), järnsulfat (Bhattacharyya et al. 2009, särskilt med sikte på oxyanjoner), fosforsyra (Bournonville et al. 2004) enbart vatten (Todorovic et al. 2003). Van der Sloot et al. (2001) presenterar en översikt av behandlingsmetoder.

Eftersom en funktion hos en asktvätt är fokus för aktuellt projekt är de processer som siktar på att mobilisera riskämnen särskilt intressanta. Många behandlingsprocesser inkluderar tvättning/lakning i någon form, men rena tvättprocesser som studerats i stor skala förekommer sparsamt i vetenskaplig litteratur.

Man kan särskilja två strategier för tvättning, den ena är att mobilisera riskämnen som metaller och halvmetaller. För detta krävs ofta styrning av utlakningsförhållanden mot extrema lägen, t ex högt/lågt pH eller hög/låg redoxpotential, eller komplexbildande tillsatser som EDTA (etylendiamintetraättisyra) och många andra, se t ex Hong et al. (2000a), Hong et al. (2000b), Youcai et al. (2002), Aguiar del Toro et al. (2009), Karlfeldt et al. (2010), Chiang et al. (2008), Chiang, et al. (2009). Syra i kombination med hög temperatur och högt tryck har också använts med framgång (Zhang & Itoh 2006). Bland de mindre ofta studerade processerna finns biolakning, t ex med svampen

*Aspergillus niger* som testats av bl a Wu och Ting (2006). En annan, mindre vanlig, metallavskiljningsmetod är förångning av metallklorider, t ex genom inblandning av kalciumklorid, pelletering och förångning vid 1000°C. Detta har studerats av Nowak et al. (2010).

Den andra varianten är att man försöker ta bort lättlösta ämnen t ex natrium, kalium, klorid och sulfat för att förbättra följande behandlingssteg, t ex elektrolys, smältning eller bioläkning (exempel Jiang et al. (2009), Mangialardi et al. (1999), Wang et al. (2009), och Ferreira, et al. (2008)). Wilewska-Bien et al. (2007) har visat att man kan mobilisera merparten av salterna med en liten vattenförbrukning.

När man väl mobiliserat tungmetallerna behöver processvätskan renas och det sker vanligen genom kemisk fällning eller adsorption, men även elektrolys har testats t ex av Ferreira, et al. (2008) och Yang et al. (1998), Pedersen, A. J. (2002).

Samtidigt har många konstaterat att askans naturliga åldring genom hydratisering och karbonatisering påverkar utlakningen av olika ämnen påtagligt (Ecke et al. (2003), Todorovic & Ecke (2006), Baciocchi et al. (2009), Kim et al. (2005) och det har också konstaterats att flygaskan i sig faktiskt kan påverka mobiliteten av farliga spårämnen i andra material, både för att fastlägga och mobilisera riskämnena, se t ex Moon & Dermatas (2007). Flygaskan har intressanta egenskaper som t ex stor yta, högt innehåll av elementärt kol och högt pH-värde. När askan deponeras tillsammans med annat avfall kommer mobiliseringen av riskämnena att påverkas av den miljö som utvecklas i deponin. Det finns god anledning att tro på en långtgående retention av riskämnena i många deponier, men få långtidsförsök med deponerade askor och askor blandade med andra avfall har genomförts, ett lysande undantag utgör labbet vid Fukuokauniversitetet där flera försök som startats på 1990-talet, se t ex Shimaoka & Hanashima (1996) faktiskt pågår ännu. Även i Taiwan utförs samdeponeringsförsök (Lo & Liao 2007).

Inom askprogrammet har våt rening av askor behandlats i en litteraturstudie av Henrik Bjurström och Britt-Marie Steenari (2003). Den presenterar området översiktligt och exempel på existerande system beskrivs. De konstateras bl a att våt rening har en praktisk potential, men att den måste bedömas utifrån varje falls förutsättningar.

### **1.3 Forskningsuppgiften och dess roll inom forskningsområdet**

Föreslaget projekt syftar till att utvärdera möjligheterna att variera prestanda i asktvätten och därigenom skapa ett underlag för en mer flexibel användning av tekniken. Ett viktigt delmål är att finna en lösning på krom- och molybdenproblemen, vilka har visat sig ha aktualitet även för andra askor och pannsander. Vilka påverkbara faktorer som styr mobiliseringen av dessa ämnen undersöks och tekniker för fastläggning testas. Skulle projektet bli framgångsrikt kan det ge nya möjligheter till disponering eller användning av askor med kostnadsbesparingar och minskad miljöpåverkan som följd. På så sätt ansluter projektet till askprogrammets mål att askor nyttiggörs i ett hållbart samhälle.

#### **1.4 Mål och målgrupp**

Anläggningsägare, myndigheter, konsulter och forskare med intresse av flygaskehantering är de som rapporten i första hand riktar sig till.

## 2 Korstaverket

### 2.1 Förbränningsanläggningen

Den huvudsakliga produktionen av fjärrvärme och el i Sundsvall sker vid Korstaverket som ligger vid Alnösundet, se Figur 2. Från Korstaverket levereras fjärrvärme till cirka 80 000 Sundsvallsbor i bostäder, skolor, sjukhus, affärslokaler och kontor. Korstaverket togs i drift 1978. Varje år produceras här cirka 100 000 MWh el och cirka 700 000 MWh fjärrvärme.



Figur 2. Korstaverket, Sundsvall Energi.

Figure 6. Korstaverket power plant, Sundsvall Energi.

Anläggningen har kompletterats och byggts ut i etapper och består i dag av sex pannor. Ett kraftvärmeverk för avfallsbränslen på 60 megawatt (MW) och en avfallspanna på 20 MW samt spillvärme från Ortvikens pappersbruk utgör basen. De kompletteras under kalla vinterdagar med ett oljeeldat kraftvärmeverk på 170 MW och två oljeeldade reservpannor på vardera 80 MW, samt en elpanna på 55 MW. Genom att optimera driften av de olika pannorna kan produktion av el och fjärrvärme ske på ett miljömässigt och ekonomiskt sätt. Med fjärrvärme är det möjligt att ta vara på energiflöden i samhället som annars går till spillo.

Ungefär 60 procent av produktionen i fjärrvärmenätet sker med avfall som bränsle, 15 procent sker med olja och/eller el. Övriga cirka 25 procent utgörs av spillvärme från

Ortvikens pappersbruk tillsammans med biobränslen, deponigas från Blåbergets avfallsanläggning och rötgas från avloppsreningsverk.

2008 togs en ackumulator i drift i Sundsvalls fjärrvärmenät. Ackumulatoren är placerad i Granloholm och rymmer totalt 18 000 kubikmeter fjärrvärmevatten. Tack vare ackumulatoren kan oljeförbrukningen vid Korstaverket minska ytterligare eftersom varmt vatten kan lagras upp under natten när behovet är mindre hos kunderna. Reservvärmeverk finns i Finsta, Alnö, Nacksta, Bergsåker, Bredsand och Granloholm.

Vid Korstaverket energiåtervinns brännbart hushållsavfall och verksamhetsavfall från större delen av Västernorrlands, Jämtlands och Gävleborgs län, totalt cirka 210 000 ton per år.

## 2.2 Asktvätten

Inom Korstaverket finns en astvätt där fallande flygaska från kraftvärmeverkets avfallspanna tvättas efter att den först blandats med slam från anläggningens vattenrening. I vattenreningen behandlas vatten från avfallspannans rökgasrening och från asktvätten.

Asktvättprocessen beskrivs av leverantören i bilaga A.

## 2.3 Fallande och tvättad aska

I Tabell 1 och Tabell 2 visas några data om fallande och tvättad aska. I rapporten används *tvättad aska* synonymt med tvättad ask-slam-blandning. Resultaten i Tabell 1 baseras på ett samlingsprov uttaget under vecka 42, 2009.

*Tabell 1. Resultat från karaktärisering av fallande och tvättad aska vecka 42, 2009, n=1.*

*Table 2. Results from the characterisation of fresh and washed ash week 42, 2009, n = 1.*

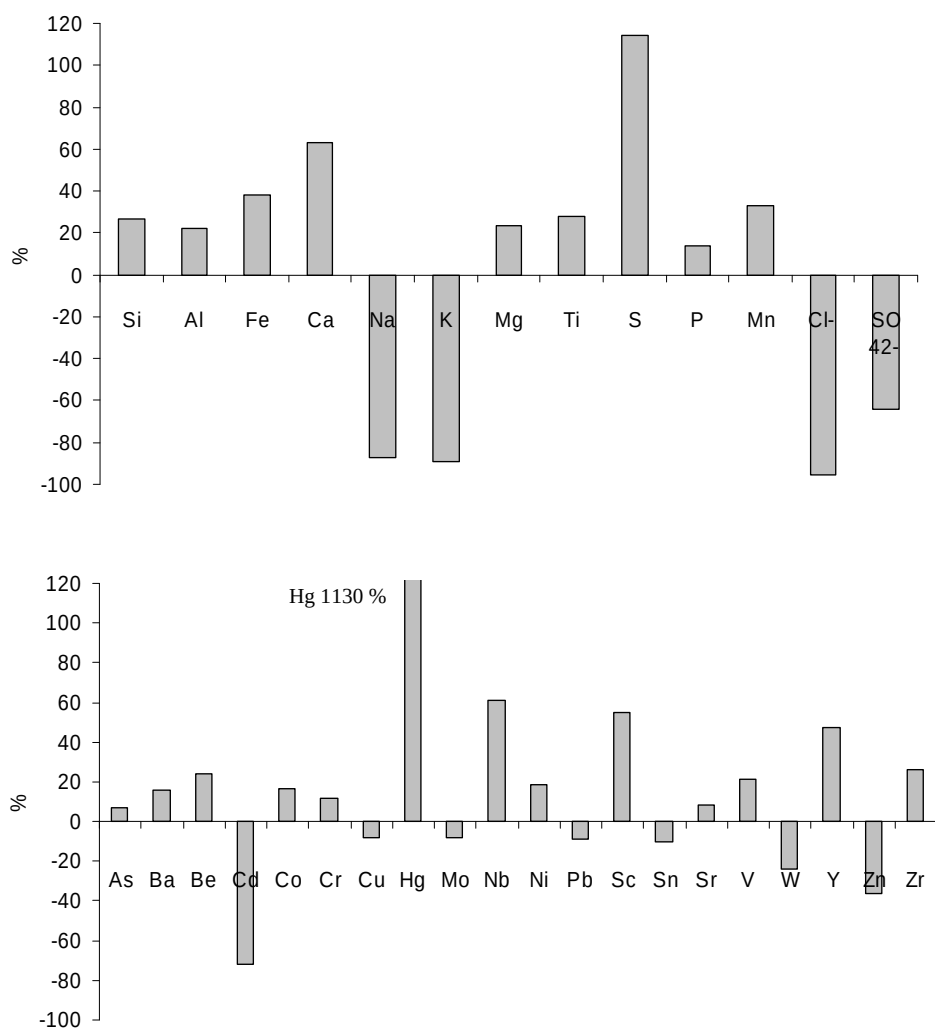
| Variabel                                        | Enhet     | Fallande aska | Tvättad aska |
|-------------------------------------------------|-----------|---------------|--------------|
| Torrsubstans, 105°C (TS)                        | %         | 99,9          | 70,5         |
| Glödgningsförlust, 550°C (GF)                   | % TS      | 1,61          | 4,22         |
| pH, L/S 2, 30 min omblandning                   | -         | 7,3           | 11,6         |
| Konduktivitet, L/S 10                           | mS/cm     | 54,9          | 4,8          |
| Redoxpotential, L/S 10                          | mV        | 416           | 399          |
| Syraneutraliserande kapacitet (ANC) pH 4,5      | mmol/g TS | 2,6           | 4,9          |
| Klorid (Cl <sup>-</sup> ), L/S 10               | g/kg TS   | 191           | 8,5          |
| Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), L/S 10 | g/kg TS   | 28,9          | 10,3         |

Resultaten för fallande aska i Tabell 2 är från ett samlingsprov uttaget under vecka 42, 2009 samt fyra stickprov uttagna 21, 23, 27 februari samt 2 mars 2011. Resultaten för tvättad aska i Tabell 2 baseras på sex samlingsprov från 2009 (driftskontroll), ett samlingsprov uttaget under vecka 42, 2009 samt ett stickprov från den 21 februari 2011. Figur 3 illustrerar skillnader i totalhalter av ämnen mellan fallande och tvättad aska (samlingsprov vecka 42, 2009). Data från totalanalys av grundämnen i endast slam finns i bilaga E.

Tabell 2. Grundämnesanalys av fallande (n = 5) och tvättad aska (n = 8), medelvärde samt lägsta och högsta uppmätta värde.

Table 3. Elemental analysis of fresh (n = 5) and washed ash (n = 8), mean and the minimum and maximum value.

| Totalhalt huvudelement | Enhet    | Fallande aska (n = 5) | Intervall (min-max) | Tvättad aska (n = 8) | Intervall (min-max) |
|------------------------|----------|-----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Si                     | g/kg TS  | 64,5                  | 56,5-81,9           | 80,5                 | 67,5-106            |
| Al                     | g/kg TS  | 33,0                  | 29,1-36,6           | 41,5                 | 32,5-52,2           |
| Fe                     | g/kg TS  | 12,8                  | 10,9-17,4           | 20,2                 | 13,6-43,0           |
| Ca                     | g/kg TS  | 170                   | 13,9-18,9           | 226                  | 206-242             |
| Na                     | g/kg TS  | 57,7                  | 41,4-76,4           | 10,9                 | 9,02-16,1           |
| K                      | g/kg TS  | 51,7                  | 38,8-71,0           | 8,86                 | 7,55-12,0           |
| Mg                     | g/kg TS  | 13,8                  | 12,7-15,4           | 16,5                 | 14,4-20,1           |
| Ti                     | g/kg TS  | 10,6                  | 9,8-11,4            | 13,2                 | 11,0-15,4           |
| S                      | g/kg TS  | 55,4                  | 43,0-64,1           | 72,0                 | 51,8-92,1           |
| P                      | g/kg TS  | 8,44                  | 6,37-9,67           | 8,91                 | 7,24-11,6           |
| Mn                     | g/kg TS  | 1,34                  | 1,58-0,98           | 1,63                 | 1,31-2,31           |
| Totalhalt spårelement  |          |                       |                     |                      |                     |
| As                     | mg/kg TS | 77,7                  | 30,1-218            | 164                  | 51,3-250            |
| Ba                     | mg/kg TS | 1060                  | 899-1160            | 1320                 | 980-1770            |
| Be                     | mg/kg TS | <0,64                 | -                   | 0,875                | 0,646-1,05          |
| Cd                     | mg/kg TS | 206                   | 80,5-499            | 223                  | 128-457             |
| Co                     | mg/kg TS | 104                   | 22,4-165            | 48,7                 | 21,6-154            |
| Cr                     | mg/kg TS | 669                   | 455-938             | 921                  | 577-1150            |
| Cu                     | mg/kg TS | 1070                  | 791-1710            | 1380                 | 909-1720            |
| Hg                     | mg/kg TS | 0,605                 | 0,146-1,24          | 15,4                 | 7,05-23,4           |
| Mo                     | mg/kg TS | 29,9                  | 24,4-40,3           | 29,1                 | 18,4-48,9           |
| Nb                     | mg/kg TS | <6,0                  | -                   | <8,7                 | <6-11,3             |
| Ni                     | mg/kg TS | 135                   | 79,3-306            | 89,0                 | 61,2-126            |
| Pb                     | mg/kg TS | 3730                  | 1910-3180           | 4920                 | 2580-7210           |
| Sc                     | mg/kg TS | <1,2                  | -                   | <2,6                 | <1-3,68             |
| Sn                     | mg/kg TS | 938                   | 581-1590            | 1050                 | 546-1470            |
| Sr                     | mg/kg TS | 377                   | 331-423             | 398                  | 332-518             |
| V                      | mg/kg TS | 31,7                  | 20,7-52,9           | 45,0                 | 31,4-65,9           |
| W                      | mg/kg TS | 182                   | 60,0-565            | <244                 | <60-723             |
| Y                      | mg/kg TS | 9,92                  | 8,08-11,0           | 12,8                 | 10,7-14,2           |
| Zn                     | mg/kg TS | 46300                 | 38400-56300         | 30880                | 13300-55400         |
| Zr                     | mg/kg TS | 133                   | 106-169             | 137                  | 88,6-163            |



*Figur 3. Skillnader i totalhalter i aska efter tvätt i förhållande till fallande aska, vecka 42, 2009. Förändringen av klorid och sulfat är beräknat från utlakningen vid L/S 10.*

*Figure 7. Differences in the total concentrations of ash after washing compared to the fresh ash, week 42, 2009. The change of chloride and sulphate are calculated from the leaching at L / S 10.*

Man kan se att tvätten avlägsnar salter av Na, K, Cl och oxiderade svavelföreningar. De flesta andra ämnen ökar sin relativa andel i den tvättade ask-slam-blandningen eller påverkas i mindre omfattning. Kadmium och zink är undantag i det exempel som visas. Observera att Figur 3 exemplifierar data ur Tabell 2.



### 3 Genomförda undersökningar

Information om anläggningen, processen och dess materialströmmar och en litteraturstudie sammanställdes initialt som underlag till fortsatt arbete. Tillgängliga analysresultat/data från driftskontroll från olika processteg i tvätten från de senaste åren gick igenom och sammanställdes, se bilaga D. Kompletterande analyser av totalhalter av ämnen från utvalda materialströmmar i processen gjordes, se bilaga E.

Utifrån den samlade informationen diskuterades sedan vilka möjligheter som fanns att göra variationer och förändringar i processen som i sin tur kunde påverka den tvättade askans utlakning av miljöstörande ämnen.

Eftersom pH och redoxförhållanden till stor del styr utlakning genomfördes tester där variationer av dessa faktorer genomfördes i ett första experimentellt steg. I nästa steg undersöktes möjligheten att påverka redox och pH, dels genom justeringar i befintlig styrning av tvättprocessen och dels genom tillsatser av redoxpåverkande kemikalier. Även tidsaspektens påverkan på utlakningen från den tvättade askan undersöktes. En sammanställning av de undersökningar som har genomförts i projektet finns i Tabell 3. I bilaga B finns en utförlig beskrivning av genomförda undersökningar och i bilaga C redovisas alla använda analysmetoder.

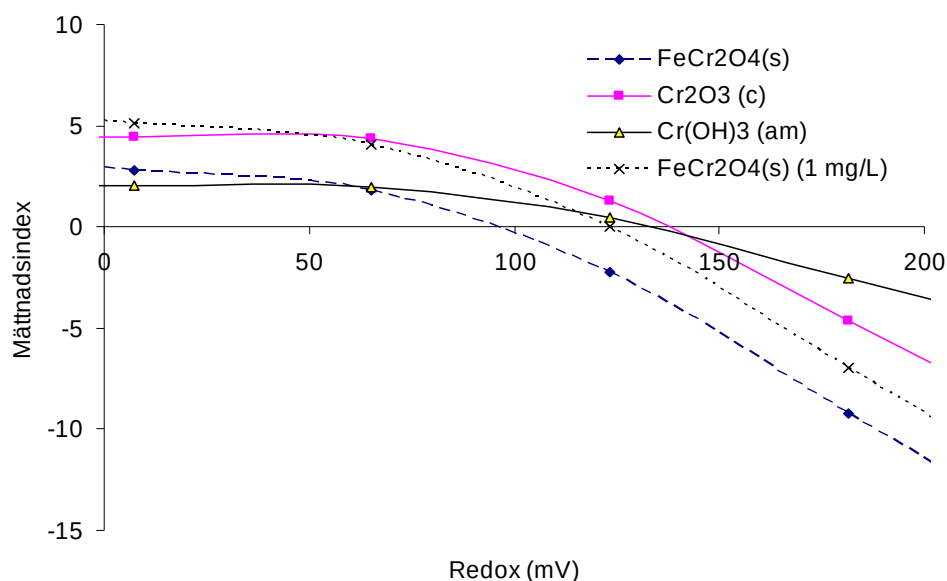
*Tabell 3. Undersökningar med syfte att klargöra utlakningen av miljöstörande ämnen från tvättad aska.*

*Table 4. Surveys in order to describe the leaching of pollutants from the washed ash.*

| Undersökning                                                                                                                                                                                                                         | Syfte                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Extraktionsförsök på fallande och tvättad aska <ul style="list-style-type: none"> <li>pH-stat lakning</li> <li>Extraktion vid variation av pH och redox</li> <li>Sekventiell extraktion med stegvis aggressivare lakmedia</li> </ul> | Undersöka askans pH och redoxberoende utlakning.                                                                                                                              |
| Åldring/karbonatisering av tvättad aska                                                                                                                                                                                              | Minska askans alkalinitet genom sänkning av pH i askans porvatten och reducerad utlakning av oxyanjoner som följd. Bildning av karbonater och fällningar med diverse element. |
| Uttag av tvättad aska före och efter rengöring av bandfiltret med surt vatten                                                                                                                                                        | Observera skillnader i den tvättade askans karaktäristik efter rengöring av bandfiltret med surt vatten                                                                       |
| Förändring av askkakans tjocklek vid tvätt.                                                                                                                                                                                          | Observera skillnader i den tvättade askans karaktäristik vid förändrat förhållande mellan aska och tvättmedium.                                                               |
| Analys av slam från vattenreningens slamförtjockare vid hög respektive låg TS-halt. (förändrat förhållande mellan Cr och Fe i slammet) TS i slammet påverkas av om tvätten varit i drift eller ej under en längre tid.               | Undersöka andelen mobilt krom i slammet med avseende på förändrat förhållande mellan Cr från askan och $\text{FeCl}_3$ som tillsätts i vattenreningen.                        |
| Tillsats av reducerat järn ( $\text{Fe}^0$ och $\text{Fe}^{2+}$ ) till slam från slamförtjockaren.                                                                                                                                   | Reduktion av $\text{Cr}^{6+}$ till $\text{Cr}^{3+}$ och därmed följande minskning av kromets mobilitet.                                                                       |

### 3.1 Geokemisk modellering och statistiska metoder

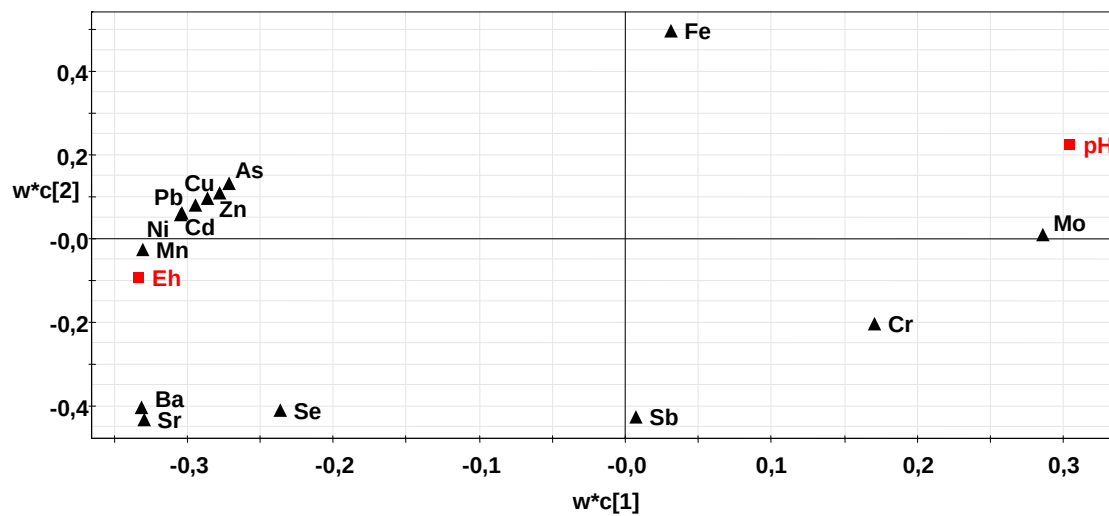
En geokemisk modellering av lakdata (L/S 10) från den tvättade askan (driftskontroll, vecka 3, 2009), gjordes i programmet Visual MINTEQ 3. I Figur 4 finns mättnadsindex för de mineral som styr utlakningen av krom i redoxintervallet 0-200 mV. I ett av fallen (markerat med  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (1 mg/L) i teckenförklaringen) ökades koncentrationen av järn från 0,005 mg/L till 1 mg/L i modellen vilket resulterade i att  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  föll ut vid ett högre redox. Modelleringen visar att lösligheten av krom kan minskas genom att sänka redoxpotentialen eller genom att öka koncentrationen av järn i processen. I bilaga F finns mättnadsindex för alla mineraler som kan fällas ut i lakvattnet från den tvättade askan.



Figur 4. Mättnadsindex för krom(III)-föreningar som funktion av redoxpotentialen. Modelleringen baseras på lakdata från tvättad aska.

Figure 8. Saturation indices of chromium (III) compounds as a function of redox potential. The modeling is based on leaching data from the washed ash.

Ett exempel på analys av samvariationen mellan olika ämnen visas i Figur 5. Exemplet visar data från en pH-stat lakning av tvättad aska. De två första principalkomponenterna i analysen förklarar 90 % av variationen hos data. Den första principalkomponenten förklarar det mesta av variationen (64 %). Om man jämför motsvarande analyser på fallande och tvättad aska är förklaringsgraden högre för den tvättade askan, processen minskar alltså variationerna. Ämnen som i figuren ligger nära varandra beter sig på liknande sätt medan ämnen som ligger på var sin sida om origo har en negativ korrelation. Ju längre från origo, desto tydligare påverkan. Vi kan t ex notera att halterna av molybden och krom samvarierar med pH och vi ser även att lägre redoxpotential (Eh) samvarierar med lägre halter av en svärm av spårämnen.



Figur 5. Loading-plot över första och andra principalkomponenten från en PLS-analys som beskriver relationen mellan observationer från pH-stat lakdata från tvättad aska,  $n = 5$ .

Figure 9. Loading plot of first and second principal component from a PLS-analysis describing the relationship between observations from leaching data from the washed ash (pH-stat leaching),  $n = 5$ .

## 4 Resultat och diskussion

### 4.1 Extraktionsförsök på fallande och tvättad aska

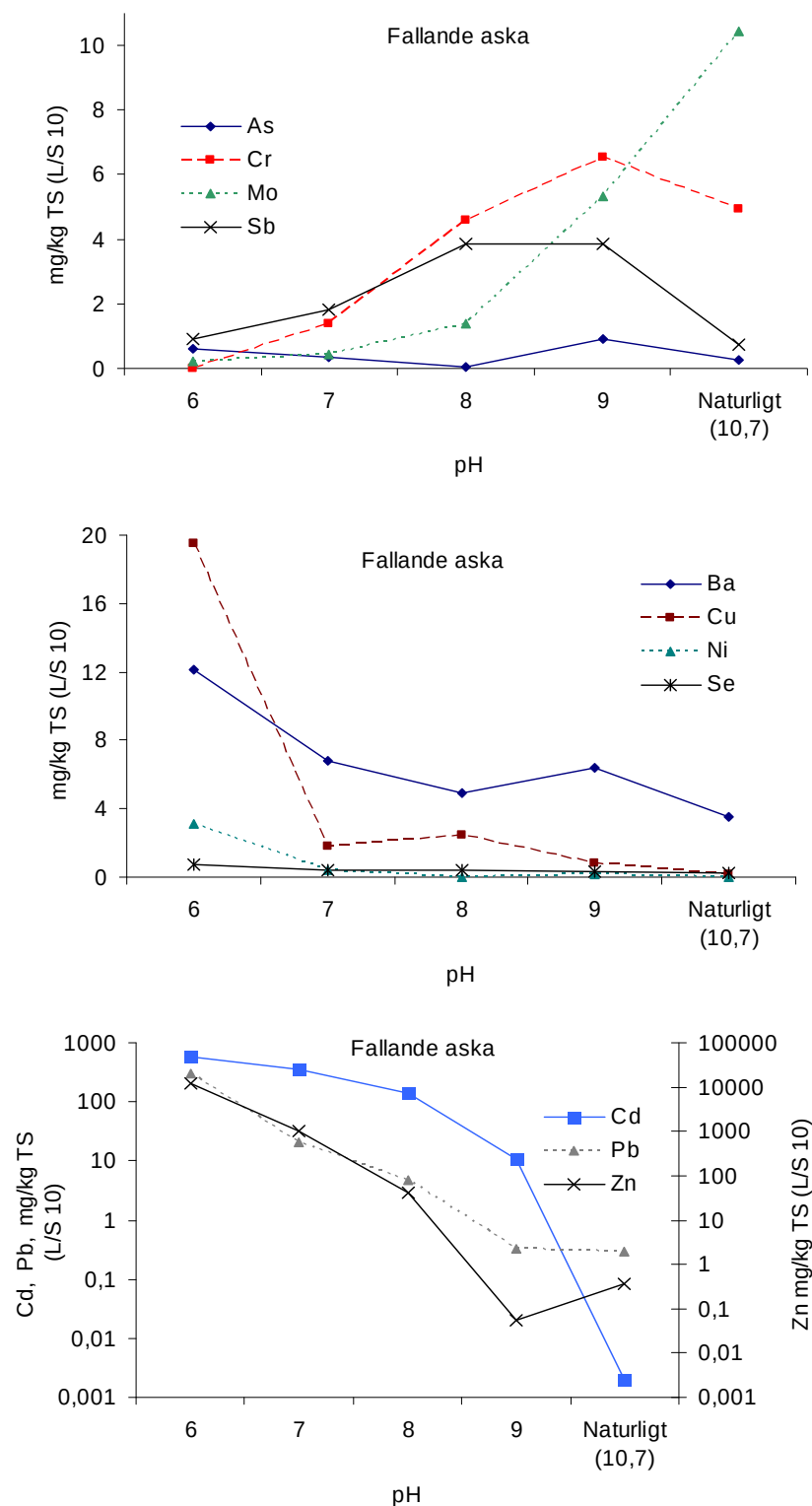
Mobiliteten för ett ämne styrs genom olika sorptions/desorptionsprocesser, utfällnings- och löslighetsreaktioner samt genom komplexbildning. Faktorer som pH, redoxpotential, organiskt material, vattenkvot samt biologisk aktivitet kan påverka dessa processer. Mobiliteten för grundämnen som förekommer i både den fallande och den tvättade askan har därför undersökts i ett antal lak- och extraktionstester där faktorerna pH och redoxpotential har varierats.

#### 4.1.1 pHstat lakning

Den pH-beroende utlakningspotentialen vid L/S 10 undersöktes för både den fallande och tvättade askan inom pH intervallet 6 till 9 enligt SIS-CEN/TS 14997:2007, samt vid askans naturliga pH.

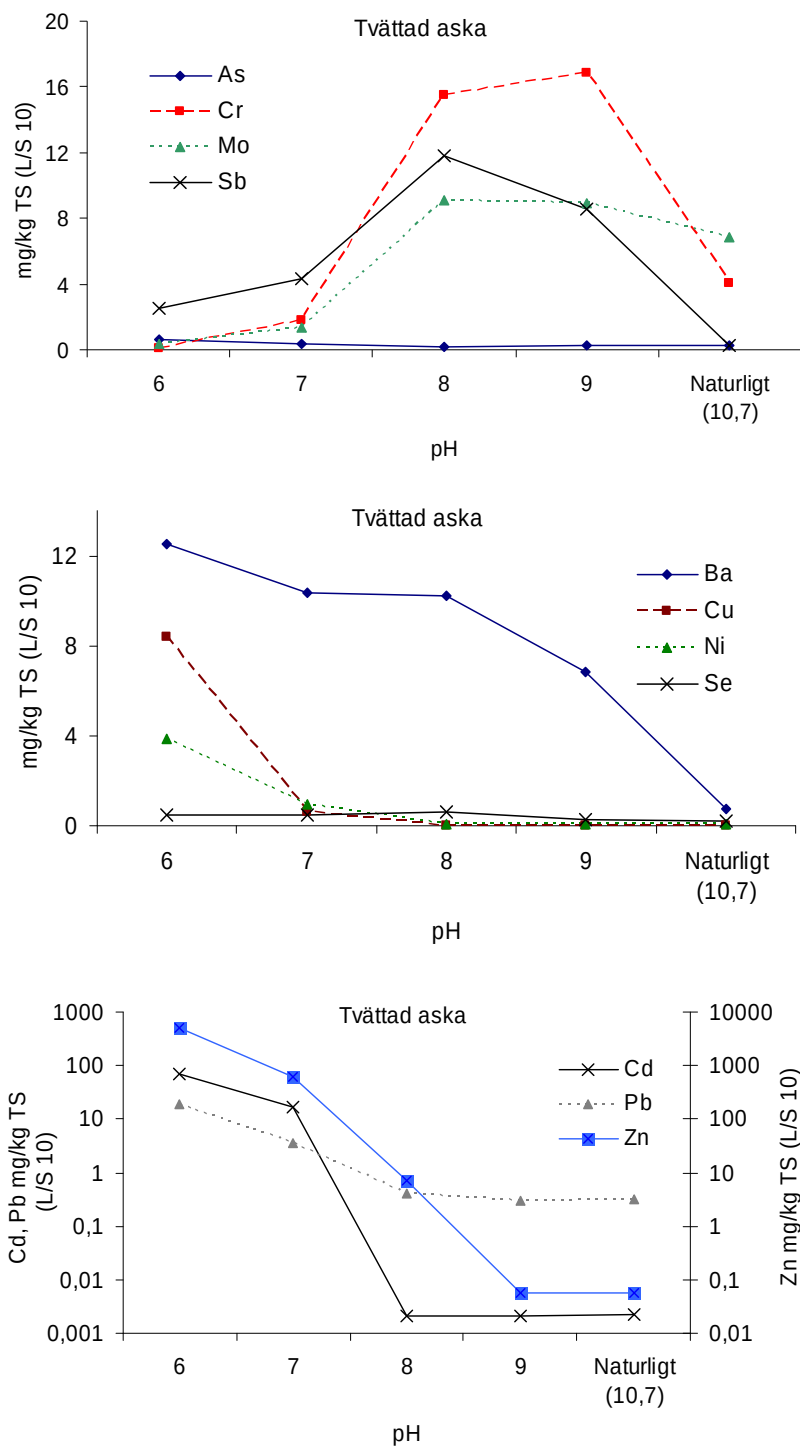
För de flesta analyserade ämnena har pH en betydande inverkan på mobiliteten, se Figur 6 och Figur 7. Lakningsmönstret är som väntat likartat i den fallande och i den tvättade askan. För flertalet spårelement ökar mobiliteten med sjunkande pH. Det gäller bland annat för Cu, Ni, Cd, Pb och Zn. Krom, molybden och antimon som alla förekommer som oxyanjoner vid höga pH har sin högsta mobilitet vid höga pH, men där mobiliteten sjunker med 50 % eller mer om pH faller från 9 till 7 eller under 8,3 där karbonatjonens buffrande förmåga överskrids. Det gäller både för den fallande och för den tvättade askan. pH intervallet där alla ämnens utlakning från den tvättade askan klarar utlakningsgränsvärdena för avfall som kan läggas i deponi för icke farligt avfall är väldigt snävt, om det ens existerar, men bör ligga någonstans mellan pH 7 och 8.

Som framgår av figurerna avviker referensprovet ("Naturligt"), för vissa element något från de trender som syns i de pH-styrda testerna. Anledningen förmodas vara att salpetersyra använts för pH-regleringen (enligt standarden) vilket påverkar redoxpotentialen. I de övre delfiguren av Figur 6 och Figur 7 syns en tydlig påverkan av främst krom och antimon, som lakas mindre vid lägre redoxpotential, medan pH förefaller ha en större inverkan på molybdens lakning. Arsenik påverkas mindre.



Figur 6. pHstat-lakning vid L/S 10 på fallande aska från pH 6 till 9 samt vid askans naturliga pH.

Figure 10. pHstat-leaching at L/S 10 on fresh fly ash in the pH interval 6 to 9 and at the natural pH of the ash.



Figur 7. pHstat-lakning vid L/S 10 på tvättad aska från pH 6 till 9 samt vid askans naturliga pH.

Figure 11. pHstat-leaching at L/S 10 on washed ash in the pH interval 6 to 9 and at the natural pH of the ash.

#### 4.1.2 Inverkan av pH och redoxpotential på utlakning

Extraktionstester på den fallande askan genomfördes vid lågt/högt pH med antingen syra (HCl eller HNO<sub>3</sub>) eller lut (NaOH). För att uppnå oxiderande förhållanden användes dels väteperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) och dels Fentons reagens vilket består av en blandning av väteperoxid och järn(II)sulfat i sur lösning. Som reduktionsmedel användes järn(II)sulfat. Extraktionstesterna utfördes i övrigt enligt standard SS-EN 12457-2 (dvs vid L/S 10). Extraktion av den fallande askan med endast vatten användes som referens. Se vidare Tabell 4.

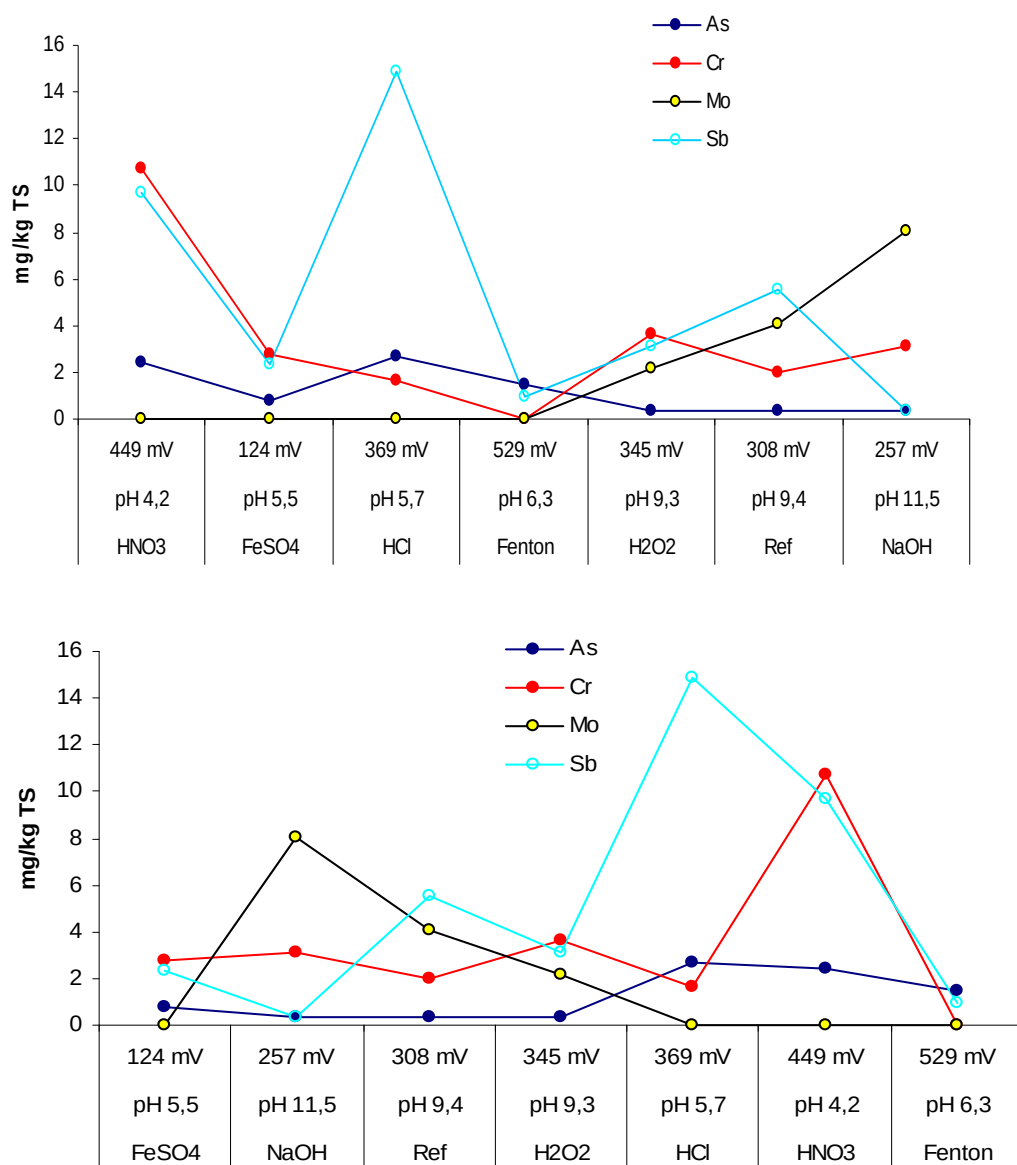
Tabell 4. Reagens för justering av pH och redox vid laktest av fallande aska samt uppmätta värden efter ett dygns lakning.

Table 5. Used reagents and resulting pH and redox values during one day leaching tests on fresh fly ash.

| Kemikalie för justering av pH/redox | pH   | Redox (mV) |
|-------------------------------------|------|------------|
| NaOH                                | 11,5 | 257        |
| HCl                                 | 5,7  | 369        |
| HNO <sub>3</sub>                    | 4,2  | 449        |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>       | 9,3  | 345        |
| Fenton                              | 6,3  | 529        |
| FeSO <sub>4</sub>                   | 5,5  | 124        |
| Referens                            | 9,4  | 308        |

Avsikten med pH-justeringen var att nå pH 12 respektive 2, vilket inte visade sig praktiskt genomförbart. Oxidationsmedlen hade en varierande effekt, väteperoxiden hade sannolikt en minskad effekt beroende på högt pH-värde. Tillsatsen av järn(II)sulfat gav den lägsta redoxpotentialen med 124 mV vilket var ca 150 mV lägre än i lakvätskan från referensprovet. Sammantaget gav resultaten vid handen att materialet buffrar mot både pH och redox-förändringar.

I princip alla grundämnen som analyserats påverkades av förändrade pH och redoxförhållanden. I Figur 8 visas uppmätta halter för krom, molybden, arsenik och antimon, dessa ämnen har alla oxyanjoner. Tillsatserna i sig påverkar koncentrationen av vissa ämnen t.ex. Fe vilket kan förskjuta jämvikter vid lakningen. Molybdens utlakning har en tydlig koppling till pH. Vid pH 6,3 och lägre är Mo väldigt stabilt, medan utlakningen ökar kraftigt med ökande pH från 6,3 till 11,5. Krom har en låg utlakning när Fentons reagens användes som oxidationsmedel men det kan bero på kroms starka association till järn.



Figur 8. Utlakning av arsenik, krom, molybden och antimon vid olika pH och redoxpotential. Samma data i båda figurerna, men i den övre ökar pH från vänster till höger och i den nedre ökar redox från vänster till höger.

Figure 12. Leaching of Arsenic, Chromium, Molybdenum and Antimony at different pH and redox potential levels. In the upper figure, the data is arranged after rising pH values from left to right and in the lower figure; the data is ordered after the redox potentials observed.

Variationen av lösta halter är ungefär en storleksordning för krom, molybden och antimon, medan variationen för arsenik är lägre. Sett till totalhalterna lakades som mest 1,12 % av befintlig arsenik ut, 1,14 % av krom och 27,8 % av molybden. Den lägsta utlakningen fås med Fentons reagens eller med järnsulfat, dessa försök gav lägre utlakning av krom, molybden och antimon än referensprovet. Hög redox och lågt pH-värde tenderar att ge högre utlakning f ö. Järn verkar ha en dämpande effekt på



utlakningen i observerade pH och redox-intervall. Krom utlakas endast i hög koncentration vid det lägsta observerade pH-värdet.

#### **4.1.3 Sekventiell extraktion**

Stegvis extraktion av askan kan ge information om vilka kemiska fraktioner olika grundämnen förekommer i och vad de binder till.

Det finns ett flertal sekventiella extraktionsmetoder framtagna för olika substrat och som är inriktade på specifika grundämneshfraktioner. Den metod som använts i det här fallet är framtagen av Tessier et al. (1979). Metoden består av fem extraktionssteg som är tänkt att motsvara olika kemiska miljöer. De fem stegen delar in materialet i: utbytbar fraktion, syralöslig fraktion, reducerbar fraktion, oxiderbar fraktion samt restfraktion. Den stegvisa extraktionen gjordes på både fallande och tvättad aska.

##### **4.1.3.1 Fallande aska**

I Figur 9 visas hur de ämnen som analyserats i extraten från den fallande askan, fördelas mellan de olika lakstegen. Eftersom totalhalterna varierar mycket, varierar också mätdataets kvalitet mellan elementen.

Det första laksteget tvättas i lösning av magnesiumklorid vid pH 7. De ämnen som mobiliseras (löses ut från det fasta materialet och finns i vätskefasen) kallas utbytbara. Kadmium är det element som sticker ut här, 80 % återfinns i den utbytbara fraktionen (I), se Figur 9. Även en del Zn, Pb, Se och Mo finns i fallande ordning i den utbytbara fraktionen.

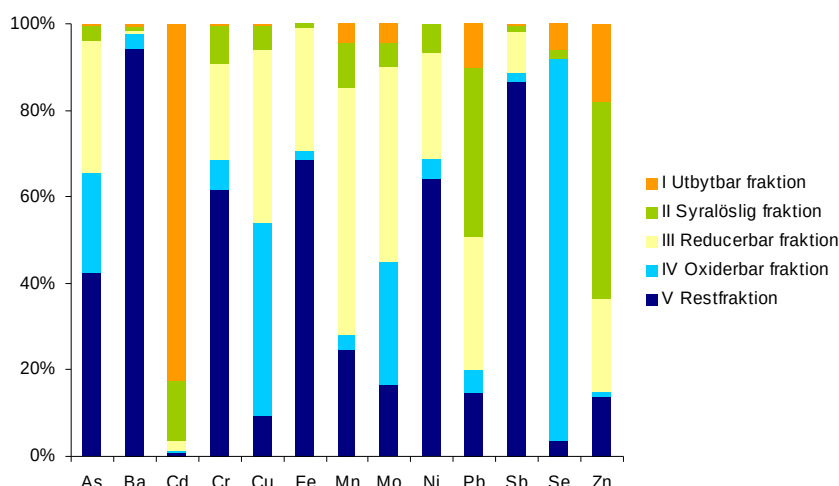
Zn och Pb förekommer sannolikt mest som karbonater i den fallande askan i och med att de extraheras ut med den syralösliga fraktionen (II).

Flera element är associerade till de reducerbara järn- och manganfraktionerna (III). Det är endast Ba, Cd, och Se som inte i någon större utsträckning är associerade till redoxkänsliga föreningar. Den mobiliserbara delen av krom förekommer också till dominerande del i denna fraktion, medan molybden är jämnare fördelad mellan flera fraktioner.

Arsenik, Cu, Mo och Se är starkt associerade till den oxiderbara fraktionen (IV) och bör därför vara relativt orörliga i en deponi.

För de flesta elementen (förutom Cd och Se) är en betydande del bundet i restfraktionen (V) som i praktiken är olöslig i en deponi.

Sammantaget syns det stora skillnader i möjligheten att påverka olika ämnens utlakning. Drygt 60% av befintligt krom är svårslösligt och resten verkar bundet i reducerbara föreningar, t ex med järn. Där är redoxprocesser viktiga. För molybden är det bara en mindre del som är bundet i svårslösliga former, medan merparten är påverkbar av redox- och pH-påverkande processer.



Figur 9. Sekventiell extraktion på fallande aska. Fördelning av element mellan definierade fraktioner.

Figure 13. Sequential extraction of fresh fly ash. Distribution of elements between defined fractions.

#### 4.1.3.2 Tvättad aska

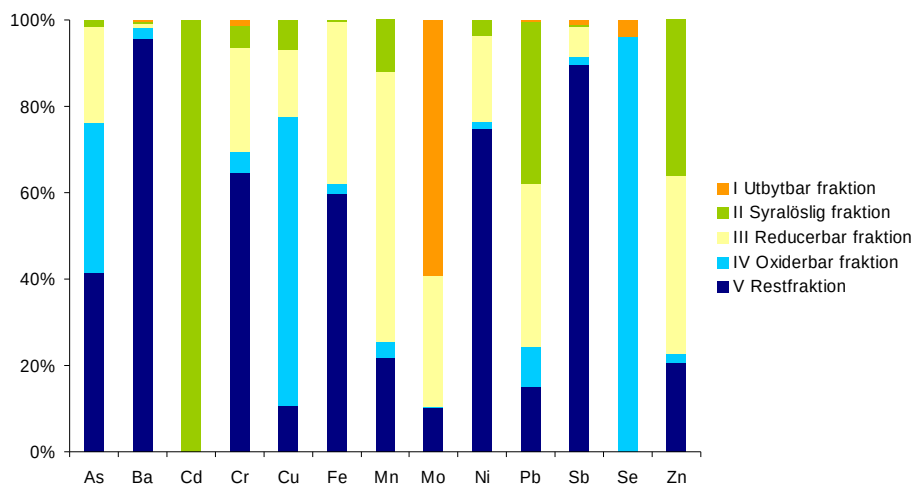
I stort sett kvarstår innehållet av riskämnerna efter tvätten eftersom slammet från vattenreningen blandas med fallande aska. Det som sker är en reduktion av lättlösliga salter och en omfördelning av andra ämnen. Efter tvätt är det Mo, Cr och Sb som blivit mer lättillgängliga genom att den utbytbara andelen av kvarvarande innehåll har ökat. Av analyserade element i den tvättade askan finns 59 % Mo i den utbytbara fraktionen (I), se Figur 10. I den tvättade askan bör lättlösliga ämnen vara borttvättade och att den utbytbara fraktionen ökat för Mo, Cr och Sb kan vara ett resultat av att pH-höjande kemiska reaktioner sker i askans porvatten efter att den tvättats.

I princip allt Cd som finns kvar i askan efter tvätt finns bundet till den syralösliga fraktionen (II) i askan. Även för Pb och Zn har den utbytbara fraktionen tvättats bort och en stor del Pb och Zn är associerade till fraktionen som innehåller karbonater. Mellan 5 och 6 % av Cr och Cu är också bundet till den syralösliga fraktionen.

Flera element däribland As, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb och Zn är associerade till den reducerbara fraktionen (III) som kan mobiliseras vid låga redoxpotentialer..

As, Cu och Se går till stor del i lösning under oxidativa förhållanden (IV), vilket innebär en god stabilitet under deponiförhållanden.

Precis som i den tvättade askan är flera grundämnen till stor del bundna i den resistenta restfraktionen (V). Det är endast Cd och Se som inte finns bundet i mer kemiskt stabila mineraler. Ba och Sb är de element som är mest resistenta mot utlakning och där mindre än 10 % av totalhalten kan gå i lösning. Tvätten medför överlag små förändringar beträffande den resistenta fasen.



Figur 10. Sekventiell extraktion på tvättad aska. Fördelning av element mellan olika definierade fraktioner.

Figure 14. Sequential extraction of washed ash. Distribution of elements between defined fractions.

## 4.2 Karbonatisering av tvättad aska

I oxiderade förhållanden existerar Cr och Mo som oxyanjoner vars mobilitet är lägre vid låga pH än vid höga. En metod att sänka den tvättade askans pH och därmed göra oxianjonerna mindre mobila är att utsätta askan för koldioxid. Koldioxiden löser sig i det vatten som omger askpartiklarna i fuktig miljö. Koldioxiden bildar kolsyra som i sin tur reagerar med lösta katjoner och bildar karbonatjoner ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (Ecke 2001, Ecke et al. 2003, Taylor 1997; Fjällberg et al. 2005). I reaktionen frigörs vätejoner vilket sänker pH i porvattnet.

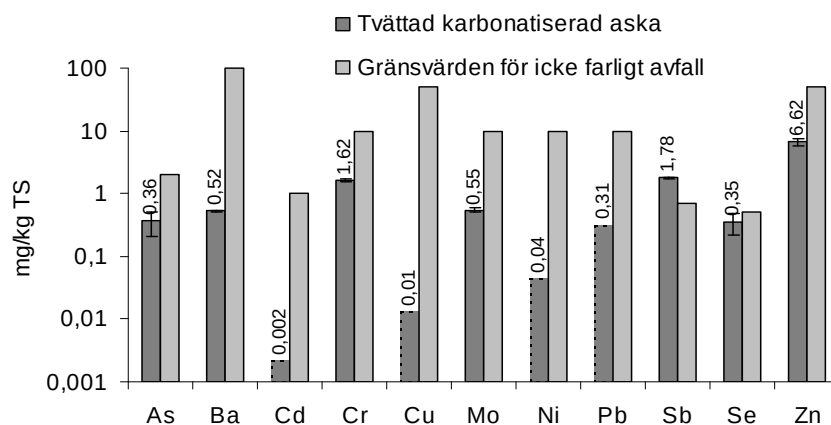
Ett försök med att karbonatisera den tvättade askan gjordes därför. Askan karbonatiserades i 15 veckor vid en temperatur av 30°C; relativ luftfuktighet på 100 % och med fri tillgång till  $\text{CO}_2$ . Efter avslutad karbonatisering gjordes laktester vid L/S 10 på askan enligt SS-EN 12457-2.

pH som uppmättes på lakvattnet efter avslutad lakning var 8,2. Innan karbonatiseringen var askans pH 11,6 (L/S 2). TS på den karbonatiserade askan var 65 % vilket innebär att det under karbonatiseringen funnits porvatten tillgängligt för att karbonatiseringsreaktioner skall ha haft möjlighet att äga rum.

Efter karbonatiseringen klarar askan utlakningskraven för avfall som får läggas i en deponi för icke farligt avfall för alla grundämnen utom Sb, se Figur 11. Enligt pHstatlakningen (Figur 7) har Sb ett utlakningsmaximum vid pH 8.

Om man jämför den procentuella utlakningen från den karbonatiserade askan med nytvättad aska (medel driftsdata från 2009, n=7, Tabell 15, bilaga D) har utlakningen av

Mo sjunkit från 23 % till 2,0 % av totalhalten, vilket motsvarar en sänkning med 91 %. Utlakningen av Cr sjönk med 93 % från 2,2 till 0,15 % av totalhalten.



Figur 11. Utlakning av grundämnen från karbonatiserad tvättad flygaska samt gränsvärden för avfall som får läggas på deponi för icke farligt avfall. Streckade konturer på staplarna representerar detektionsgränsen för instrumentet.

Figure 15. Leaching of elements from carbonated washed fly ash and leaching limit values for waste put in a landfill for non hazardous waste. Dashed contours of the bars represents the detection limit of the instrument.

### 4.3 Variationer i existerande process

Efter genomgång av principen för tvättprocessen och efter karaktärisering av utvalda materialströmmar gjordes en utvärdering av resultaten där kritiska moment i tvättprocessen som kunde tänkas påverka utlakningen av spårelement från askan identifierades. De moment som identifierades var:

- naturliga skillnader i pH i den tvättade askan i samband med automatisk rengöring av bandfiltret
- förhållandet mellan askslurry (fallande aska och slam) och tvättmedium
- relation Fe/Cr i slamförtjockaren

I maj 2010 genomfördes ett fullskaleförsök med processoptimering av de moment i tvättcykeln som identifierats ovan.

#### 4.3.1 Tvättad aska före respektive efter rengöring

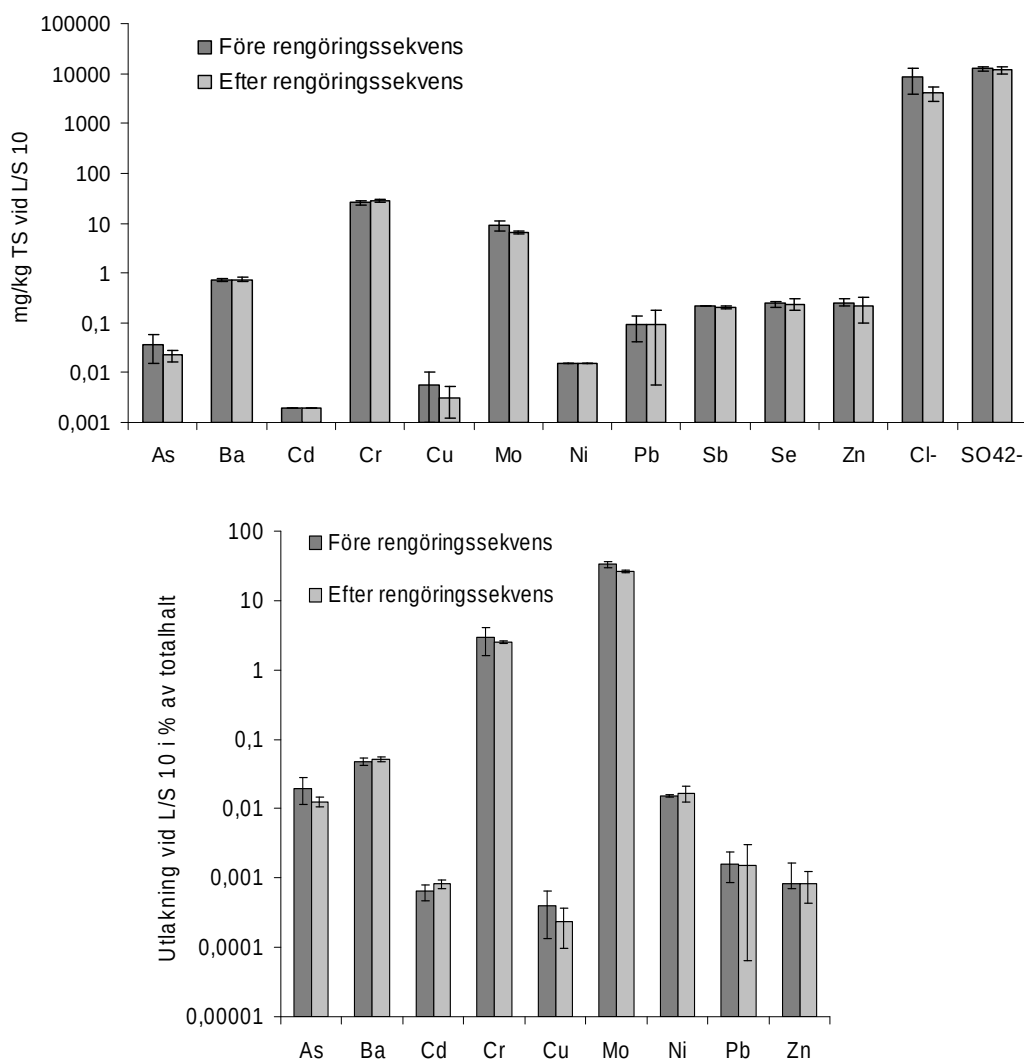
Asktvättens bandfilter rengörs automatiskt var sjätte timme genom tillsats av 10 %-ig HCl till askberedningstanken. Det sura vattnet pumpas sedan runt i systemet på samma sätt som ask-slamblandningen vid tvätt. Hela systemet blir på så sätt surgjort. Eftersom både Cr och Mo utlakning är pH-beroende och där mobiliteten sjunker med sjunkande pH så gjordes försök med att ta ut prov på den tvättade askan direkt efter rengöringssekvensen när delar av asktvätten och bandfiltret förväntades ha ett något

lägre pH jämfört med strax innan en rengöringscykel. Prov på den tvättade askan togs ut strax innan rengöring och direkt efter rengöring vid två tillfällen, totalt fyra prov. pH uppmättes direkt på färska prover.

En liten pH-sänkning kunde noteras i den tvättade askan direkt efter att systemet rengjorts med saltsyra. Före rengörning var pH 11,1 och efter rengörning 10,8 (medel av två prov). Även konduktiviteten sjönk något (från 5,3 till 3,6 mS/cm) vilket innebär att den totala mobiliteten av element minskade efter rengöring av systemet.

Av de analyserade spårelementen är det endast för Zn som totalhalten minskar efter att systemet rengjorts (från  $31,3 \pm 4,4$  g/kg TS till  $25,0 \pm 1,1$  g/kg TS). Men det blir inte någon påvisbar procentuell minskning av utlakningen, se Figur 12.

Både den totala och den procentuella utlakningen av Mo minskar direkt efter att tvätten rengjorts vilket kan bero av det något lägre pH-värdet i askan efter tvätt. Minskningen från  $9,1 \pm 2,2$  till  $6,5 \pm 0,3$  mg/kg TS gör att utsläppskravet 10 mg/kg TS för avfall som får läggas på en deponi för icke farligt avfall uppfylls. För Cr har rengöringssekvensen ingen statistiskt påvisbar effekt.



Figur 12. Totalhalter i tvättad askan före och efter rengöring av tvätten (övre figur). Utlakning av spårämnen från tvättad aska i procent av totalhalten (nedre figur).

Figure 16. Total concentration in washed ash before and after cleaning of the ash washing system (upper figure). Leaching of trace elements from the washed ash as percentage of total content (lower figure).

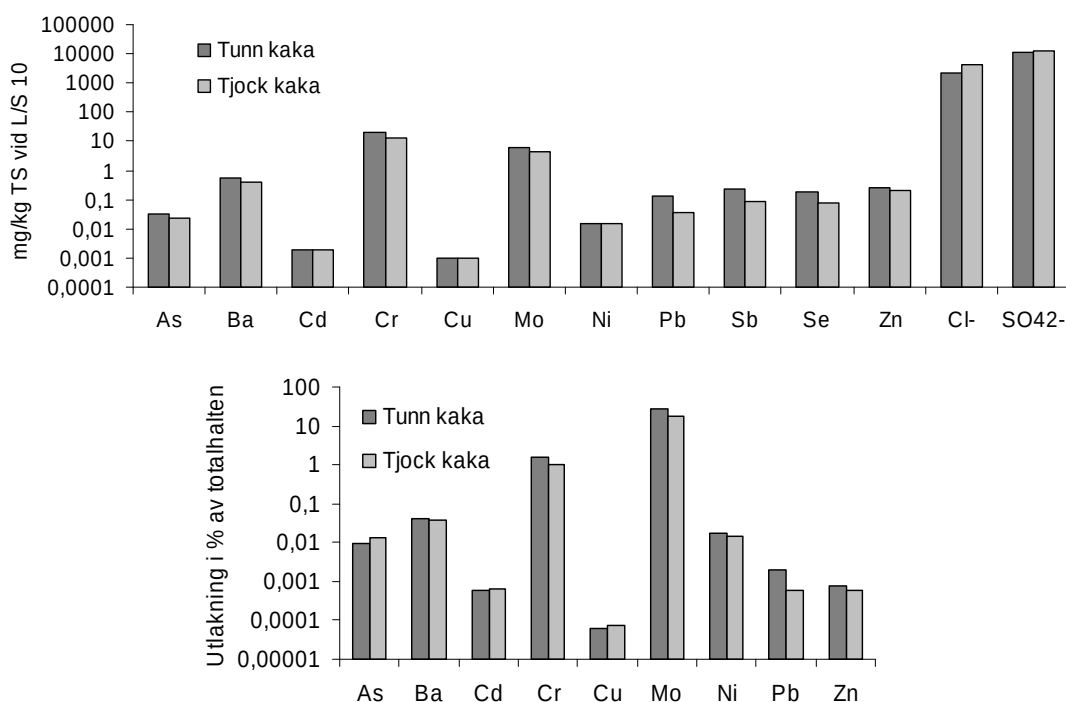
#### 4.3.2 Tvättad aska vid tunn respektive tjock kaka

Doseringen av askslurry till bandfiltret kan ändras så att mer eller mindre askslurry läggs ut samtidigt som förhållandet mellan aska och slam hålls konstant. På så sätt kan askkakans tjocklek förändras.

Prov av den tvättade askan togs ut från tunn askkaka respektive tjock askkaka strax innan en rengöringssekvens och efter det att asktvätten varit i drift några timmar under de nya driftsförhållandena (endast ett prov från respektive driftsförhållande). Detta för att så stabila förhållanden som möjligt skulle uppnås innan provtagning. pH på den tvättade askan kontrollerades direkt på plats.

Den tunna kakan blev ca 5 mm tjock och den tjocka kakan ca 8 mm. pH i lakvatten från både den tunna och den tjocka kakan var 11,0. Konduktiviteten i den tjocka kakan var 4,0 mS/cm och i den tunna kakan 2,9 mS/cm.

Eftersom det endast togs ett prov från varje driftsförhållande är representativiteten svårbedömd. För ett flertal element var utlakningen vid L/S 10 lägre från den tjockare kakan, se Figur 13. Utlakningen av Mo var  $6,1 \pm 1,5$  mg/kg TS från den tunnare kakan och  $4,4 \pm 1,9$  mg/kg TS från den tjockare kakan. Det innebär en procentuell reduktion av utlakningen från 27 % av totalhalten till 17 %. Utlakningen av Cr var  $19,5 \pm 3,3$  mg/kg TS från den tunna kakan och  $12,9 \pm 3,2$  mg/kg TS från den tjocka kakan.



Figur 13. Totalhalter av ämnen i tvättad askan från tunn respektive tjock kaka (övre figur). Utlakning från tvättad aska vid L/S 10 i procent av totalhalten (nedre figur).

Figure 17. Total concentration of elements in washed ash from thin or thick cake (upper figure). Leaching from ash washed at L/S 10 in percentage of total content (the lower figure).

#### 4.3.3 Slamkvalitet vid hög respektive låg slamnivå

Krom är ofta associerat till olika järnföreningar i aska och genom att öka andelen tillgängligt järn för Cr att sorbera till skulle andelen mobilt krom i askan kunna reduceras. Enligt den sekventiella extraktionen som gjorts på askan var ca 69 % av tillgängligt krom i askan associerat till den reducerbara fraktionen som till stor del består av järn- och manganföreningar. I asktvättsprocessen tillsätts järnklorid som flockningsmedel i vattenreningen. Eftersom det slam som bildas vid flockningen går tillbaka till asktvätten var det intressant att se om tillsatsen av järnklorid hade någon effekt på kroms mobilitet i slammet. Ett ställe där effekten kunde studeras var i slammet

från slamförtjockaren. Eftersom asktvätten körs med intermittent drift medan vattenreningen och därmed slambildningen pågår kontinuerligt varierar dels slamnivån i slamförtjockaren och med den TS-halten på slammet och koncentrationen av järn från järnklorid tillsatsen samt mängden Cr som tvättats ut i asktvätten. Det gör att förhållandet mellan järn och krom i slammet varierar. I Tabell 5 finns en sammanställning av driftsförhållanden och uppnådda resultat från försöket.

*Tabell 5. Driftsförhållanden och resultat från slamprov vid hög respektive låg slamnivå i slamförtjockaren.*

*Table 6. Operating conditions and results of sludge samples of high and low sludge level in the sludge thickener.*

| Driftsförhållanden av asktvätten vid provtagning | Slamnivå, avstånd ner till slamyta | TS   | Cr totalhalt | Fe totalhalt | Andel mobilt Cr av totalhalt | pH   | Fe/Cr Uppmätt förhållande indunstat slam |
|--------------------------------------------------|------------------------------------|------|--------------|--------------|------------------------------|------|------------------------------------------|
| Enhet                                            |                                    | %    | mg/kg TS     | g/kg TS      | ppm                          |      |                                          |
| 1. I drift flera dygn i sträck                   | 2 m                                | 36,7 | 57,6         | 13,5         | 4                            | 9,9  | 234                                      |
| 2. Stopp flera dygn i sträck                     | 1,5 m                              | 36,3 | 70,4         | 11,3         | 220                          | 10,0 | 160                                      |
| 3. Stopp flera dygn i sträck                     | 0,4 m                              | 21,1 | 137          | 15,1         | 78                           | 9,8  | 110                                      |
| 4. I drift flera dygn i sträck                   | >1,5 m                             | 33,3 | 80,3         | 12,3         | 110                          | 9,8  | 153                                      |

Järnet som fanns i slammet hade låg löslighet. Koncentrationen av Fe är mindre än 0,02 µg Fe/L i vattenfasen. Även Cr finns i huvudsak i bunden form i slammet. Som mest är 0,022 % av totalhalten krom mobilt. Slammet med lägst TS-halt har den högsta totalkoncentrationen av Fe/kg TS men även koncentrationen av Cr är som högst i det tunna slammet. I den totala slamvolymen (vått slam) är koncentrationen av Fe den lägsta där TS är som lägst medan koncentrationen av Cr fortfarande är den högsta. Förhållandet mellan Fe och Cr är som lägst när tvätten stått still i flera dygn vilket också var det förväntade resultatet. Däremot syns det inte något tydligt samband mellan totalhalten av järn i slammet och andelen krom i slammets vattenfas.

#### 4.4 Reduktion av krom med järn

Under oxiderande förhållanden förekommer Cr i lösning uteslutande med oxidationstalet +6. Genom reduktion av Cr(VI) med reducerat järn som elektrondonator kan Cr fastläggas som svårösliga oxider av Cr(III), varvid mobiliteten för Cr minskar. Det har observerats att elementärt aluminium kan ha denna effekt i fuktad flygaska (Cai et al. 2003, Abbas et al. 2001). En avigsida med metallisk aluminium är att explosiv vätgas bildas samtidigt. Tvåvärt järn bör kunna göra detsamma och utan att vätgas bildas.

Ett lämpligt ställe att tillsätta reducerande järn i processen var i slammet från anläggningens vattenrening eftersom det efter förtjockning förs tillbaka in i



asktvättsprocessen där det sedan blandas med den falland askan i askberedningstanken innan tvätt. Försök med reduktion av Cr(VI) gjordes först i labbskala. Efter utvärdering av labbförsöket gjordes även ett försök i full skala.

#### **4.4.1 Reduktion av krom med järn – labbförsök**

Det slam som användes i labbförsöket var det slam med den lägsta TS-halten (och därmed den högsta andelen klarfas till försöken) som togs ut under försöket beskrivet under kapitel 4.3.3.

De järnprodukter som användes för reduktion av Cr(VI) var nollvärt järn i form av järnfilspån samt tvåvärt järn i form av  $\text{FeSO}_4$ . 1 % järn i förhållande till TS i slammet tillsattes. Efter 24 h analyserades den mobila fraktionen på totalhalter av spårelement. Ett slamprov/avdrag utan tillsats av järn användes som referens.

När reducerande järn tillsattes till slammet från slamförtjockaren minskade den mobila fraktionen av Cr i slammet. Med  $\text{Fe}(0)$  minskade den mobila fraktionen med 92,9 % medan en tillsats av  $\text{Fe}(\text{II})$  minskade mobilt Cr med 54,9 %, se Tabell 6. Även mobilt Mo och Sb minskade i de slamprover där järn satts till. Det är troligt att minskningen av mobilt krom beror av att det skett en reduktion av Cr(VI) till Cr(III).

Några av de analyserade spårelementen får en ökad mobilitet efter järntillsatsen, och där  $\text{FeSO}_4$  ger en mer markant ökning än järnfilspånet. Det gäller till exempel för Cd och Zn. Det kan vara en följd av att pH sjönk något när  $\text{FeSO}_4$  tillsattes. Även mobiliteten för Cr är pH-beroende men tillsatsen av järnfilspån sänkte pH med endast 0,1 enheter så reduktionen på 93 % kan inte enbart förklaras med minskad mobilitet på grund av pH-sänkning.

Tabell 6. Koncentration av ämnen i vattenfasen från slammet från vattenreningen samt förändring av utlakning efter att slammet behandlats med järnfilspån eller järnsulfat jämfört med referensprov, n=3. (-) = minskad utlakning, (+) = ökad utlakning.

Table 7. Mobile fraction of elements in the sludge from water treatment and changes in leaching of the sludge treated with iron grit or iron sulfate compared with the reference sample, n = 3. (-) = reduced leaching, (+) = increased leaching.

| Faktor     | Slam L/S 10 | Fe(II)<br>Förändring | Fe(0)<br>Förändring | Klarfas<br>< 0,45 µm | Fe(0) klarfas<br>Förändring |
|------------|-------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------|
| pH         | 9,7         | 7,4                  | 9,6                 | 8,4                  | 8,5                         |
| Redox (mV) | 320         | 351                  | 308                 | 91,7                 | 79,3                        |
| Enhet      | mg/L        | %                    | %                   | mg/L                 | %                           |
| As         | 0,0024      | 955                  | 183                 | 0,0036               | -26,3                       |
| Ba         | 0,34        | 20,0                 | -4,81               | 0,33                 | -16,3                       |
| Cd         | 0,29        | 14300                | -9,85               | 0,0064               | -97,8                       |
| Cr         | 0,012       | -54,9                | -92,9               | <0,0008              | >-93,0                      |
| Cu         | 0,0097      | 71,5                 | 32,6                | 0,0066               | 0,26                        |
| Fe         | 0,014       | -5,88                | 28,9                | 0,054                | 1480                        |
| Mn         | 0,0030      | -                    | 117                 | 0,15                 | 1900                        |
| Mo         | 0,21        | -77,3                | -13,5               | 0,071                | -69,0                       |
| Ni         | <0,0002     | >9330                | ej mätbart          | <0,005               | >2020                       |
| Pb         | <0,0002     | >3390                | >52                 | <0,0002              | ej mätbart                  |
| Sb         | 0,18        | -78,8                | -11,8               | 0,011                | -95,4                       |
| Se         | 0,0089      | 177                  | 37,8                | 0,013                | -0,197                      |
| Zn         | 0,28        | 28300                | 39,3                | 0,030                | -91,5                       |

#### 4.4.2 Reduktion av krom med järn(II) – fullskaleförsök

Ett fullskaleförsök med tillsats av Fe(II) till slamfasen i vattenreningssteget genomfördes under vecka 8, 2011 med syfte att reducera andelen mobilt krom i den tvättade askan. Som järnkälla användes en surgjord lösning av järn(II)sulfat (Kemira COP). Målet var att tillsätta Fe(II)sulfat så att koncentrationen av tillsatt Fe blev 1 % i förhållande till TS i den utgående slamfasen från slamförtjockaren, vilket var det förhållande som användes i labförsöket beskrivet under kapitel 4.4.1.

Intentionen var att bygga upp koncentrationen av Fe successivt under några dygn för att sedan ligga på en konstant nivå ytterligare några dygn. Doseringen av järnsulfat pågick under sex dygn med start den 21 februari och avslut den 27 februari. Figur 14 visar doseringen av järnsulfat till slamförtjockaren.



Figur 14. Dosering av järn(II)sulfat till slamförtjockaren vid fullskaleförsök.

Figure 18. Dosage of iron(II)sulphate to the settling tank at full scale trials.

Under försökets gång togs prover ut en till två gånger per dygn. Innan försöket startade togs referensprover ut. För att få en uppfattning om vilken fördröjning tillsatsen av Fe(II) hade i systemet togs prover ut tre dygn efter att tillsatsen av järn stoppats. På grund av låg askproduktion stoppades tvätten vid två tillfällen under försökets gång. Doseringen av järnlösning till slammet fortgick dock utan avbrott. Figur 15 visar utläggningen av askslurry på bandfiltret under försöket.



*Figur 15. Utläggning av askslurry på bandfiltret vid fullskaleförsök.*

*Figure 19. Distribution of ash mixture on the band filter at full-scale test.*

#### *4.4.2.1 Fallande och tvättad aska*

Utvalda prover av fallande och tvättad aska analyserades med avseende på totalhalt av grundämnen. Den tvättade askan analyserades även med avseende på lakbarhet av grundämnen genom en-steps skaktest vid L/S 10 enligt SS-EN 12457-2. Proven som valdes ut för analys representerade: referensprov innan uppstart av försöket; sista prov innan driftsstopp av tvätten; sista prov innan försöket avbröts; samt uppföljningsprov tre dygn efter att försöket avslutats.

Totalanalysen på den fallande askan (4 prov) visar på stora variationer i ingående halter av element, se Tabell 7. CV (coefficient of variation, den procentuella

standardavvikelsen) för spårelement varierar mellan 8 och 70 % och är för Cr och Mo 26 respektive 24 %. Halten av Cr är högst den 23 februari med 815 mg/kg, medan halten av Mo är högst den 27 februari då den är 40,3 mg/kg.

Koncentrationen av element i den tvättade askan varierar över tiden på ett snarlikt sätt som i den fallande askan. Även om det aldrig är exakt samma material som provtagits och analyserats så ser det ändå ut som att det finns ett samband. Den fallande askan blandas med slam i askberedningstanken innan den tvättas. I den tvättade askan är Cr-halten högst den 23 februari med 956 mg/kg och Mo är högst den 27 februari med 956 mg/kg vilket sammanfaller med de datum när de högsta halterna av Cr och Mo uppmättes i den fallande askan.

I prov uttagna den 21 februari är koncentrationen av Fe 28 % högre i den fallande askan än i den tvättade askan. Övriga datum är förhållandet det omvända och i prov uttagna den 27 februari strax innan försöket avbröts är järnkoncentrationen 50 % högre i den tvättade askan jämfört med den fallande askan. Den kraftiga ökningen i skillnaden i Fe koncentrationen mellan fallande och tvättad aska bör vara en effekt av järntillsatsen i slamfasen. Under den tid som försöket pågick sjönk pH i den tvättade askan från 11,3 till 10,8 vilket kan vara en följd av tillsatsen av sur järn(II)-lösning.

Tabell 7. Totalhalter i fallande och tvättad aska från försök i full skala med tillsats av järn(II)sulfat för reducering av Cr samt pH och elektrisk konduktivitet i tvättad aska. CV är standardavvikelsen i procent av medelvärde (n=4).

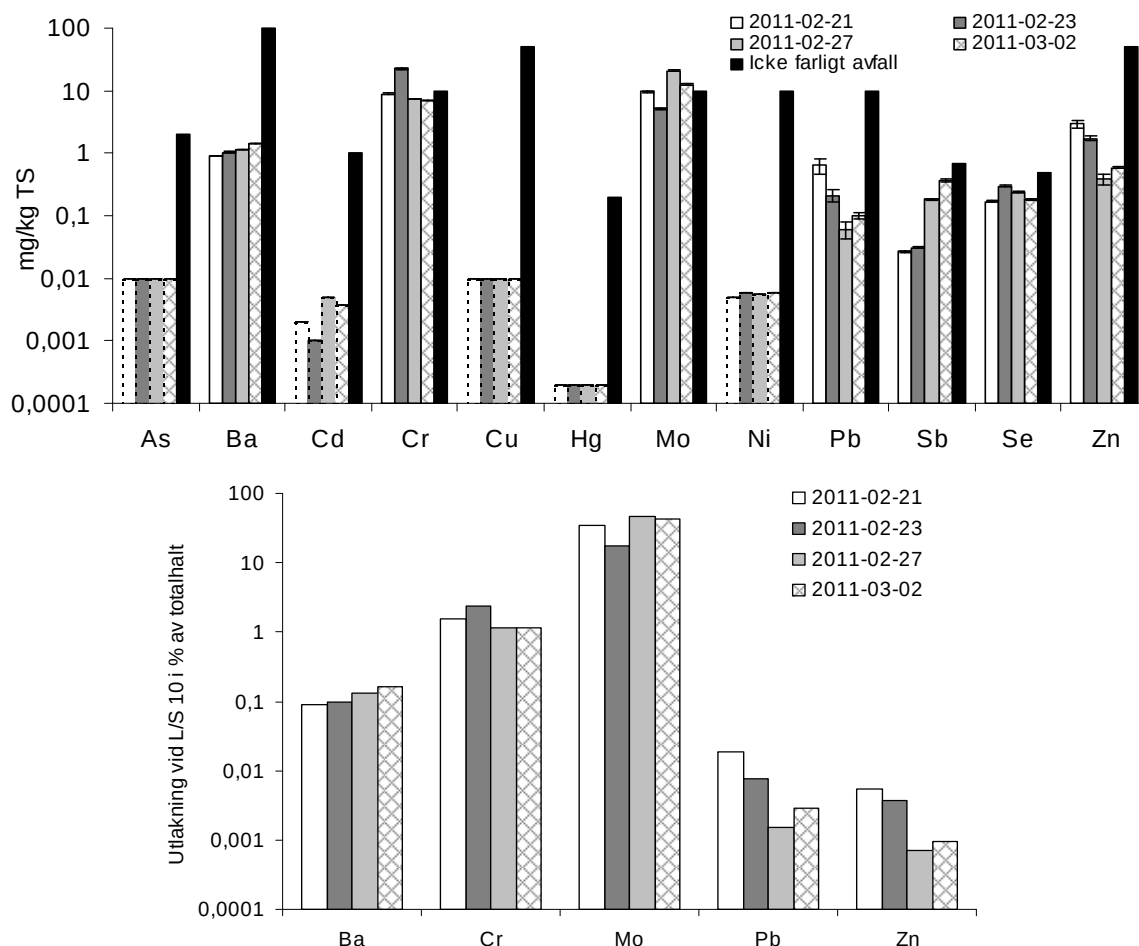
Table 8. Total concentrations in fresh and washed ash from experiments in full scale with the addition of iron(II)sulphate to reduce Cr as well as pH and electrical conductivity in the washed ash. CV is the standard deviation in percentage of mean (n = 4).

| Variabel             | Fallande aska  |                |                |                |    | Tvättad aska   |                |                |                |    |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----|
|                      | 11-02-21<br>fm | 11-02-23<br>fm | 11-02-27<br>em | 11-03-02<br>fm | CV | 11-02-21<br>fm | 11-02-23<br>fm | 11-02-27<br>em | 11-03-02<br>fm | CV |
| pH (L/S 10)          |                |                |                |                |    | 11,3           | 11,1           | 10,8           | 10,8           |    |
| EC (L/S 10)<br>mS/cm |                |                |                |                |    | 4,4            | 4,7            | 4,2            | 4,0            |    |
| Enhet                | g/kg           | g/kg           | g/kg           | g/kg           | %  | g/kg           | g/kg           | g/kg           | g/kg           | %  |
| Si                   | 81,9           | 59,3           | 61,8           | 56,5           | 18 | 67,5           | 67,5           | 59,0           | 58,6           | 8  |
| Al                   | 36,6           | 35,1           | 34,7           | 29,1           | 10 | 32,5           | 38,4           | 32,8           | 31,6           | 9  |
| Fe                   | 17,4           | 11,2           | 11,9           | 109            | 24 | 13,6           | 14,5           | 17,8           | 13,3           | 14 |
| Ca                   | 184            | 189            | 172            | 166            | 6  | 228            | 236            | 223            | 221            | 3  |
| Na                   | 41,4           | 51,7           | 59,4           | 59,5           | 16 | 9,02           | 10,2           | 8,01           | 7,78           | 13 |
| K                    | 38,8           | 47,7           | 45,9           | 552            | 14 | 8,72           | 8,11           | 6,68           | 7,17           | 12 |
| S                    | 59,6           | 54,8           | 55,4           | 64,1           | 7  | 79,2           | 70,6           | 83,6           | 85,4           | 8  |
| Mn                   | 1,44           | 1,58           | 1,36           | 1,31           | 8  | 1,36           | 1,77           | 1,50           | 1,50           | 11 |
| Enhet                | mg/kg          | mg/kg          | mg/kg          | mg/kg          | %  | mg/kg          | mg/kg          | mg/kg          | mg/kg          | %  |
| As                   | 30,1           | 46,9           | 44,8           | 48,6           | 20 | 51,3           | 50,8           | 56,9           | 62,9           | 10 |
| Ba                   | 1160           | 1010           | 1070           | 899            | 11 | 980            | 1050           | 869            | 875            | 9  |
| Cd                   | 80,5           | 113            | 176            | 163            | 33 | 134            | 114            | 198            | 212            | 29 |
| Co                   | 165            | 110            | 97,5           | 125            | 24 | 154            | 101            | 88,1           | 122            | 25 |
| Cr                   | 455            | 815            | 602            | 536            | 26 | 577            | 956            | 649            | 606            | 25 |
| Cu                   | 791            | 910            | 1070           | 893            | 13 | 1090           | 949            | 1300           | 1130           | 13 |
| Hg                   | 0,146          | 0,475          | 0,695          | 0,469          | 51 | 8,91           | 6,74           | 23,7           | 12,2           | 59 |
| Mo                   | 24,4           | 26             | 40,3           | 29,1           | 24 | 28,2           | 29,3           | 44,6           | 29,7           | 24 |
| Ni                   | 107            | 306            | 103            | 81,6           | 70 | 61,2           | 329            | 80,3           | 68,6           | 96 |
| Pb                   | 1910           | 2590           | 3180           | 3080           | 22 | 3390           | 2770           | 3950           | 3530           | 14 |
| Sn                   | 581            | 763            | 875            | 880            | 18 | 1070           | 804            | 1120           | 1150           | 15 |
| Sr                   | 402            | 423            | 376            | 355            | 8  | 384            | 440            | 337            | 355            | 12 |
| Zn                   | 56300          | 38400          | 40600          | 53900          | 19 | 55400          | 46400          | 54800          | 61500          | 11 |

I Figur 16 visas utlakningen av spårämnen från den tvättade askan. Zn och Pb visar en nedåtgående trend med sjunkande utlakning. För Sb och Ba ökar utlakningen i stället. Det är endast Cr och Mo som överskrider gränsvärdet för avfall som får läggas på deponi för icke farligt avfall vid ett tillfälle vardera, dock ej samma dag.

Utlakningen av Cr varierar stort mellan de olika datumen och är som högst den 23 februari med 22,5 mg/kg TS och som lägst den 2 mars med 7,1 mg/kg TS. Den lägsta procentuella utlakningen är den 27 februari med endast 1,1 %, vilket var den sista dagen med tillsats av Fe(II). jämfört med medelutlakningen år 2009 som var  $2,2 \pm 0,8$  % (bilaga A) innebär det en reduktion med 50 %. Samtidigt var molybdens utlakning som lägst den 23 februari.

Totalhalten av Cr är som högst den 23 februari både i den fallande och i den tvättade askan vilket kan förklara den höga utlakningen. Men även när utlakningen sätts i relation till totalhalten är den 0,5 till 2 ggr så hög den 23 februari jämfört med övriga provdatum. Provet togs strax innan tvätten stängdes av och askkakans tjocklek på bandfiltret var tunnare än normalt, men en analys av driftsinformationen från den 23 februari ger inte någon förklaring till de stora variationerna.



Figur 16. Utlakning vid L/S 10 av spårelement från tvättad aska (övre figur) samt utlakning i procent av totalhalten (nedre figur) från fullskaleförsök. Streckade konturer på staplarna representerar detektionsgränsen för analysinstrumentet.

Figure 20. Leaching at L/S 10 of trace elements from ash after washing (upper figure) and leaching in percentage of total concentrations (lower figure) from full-scale test. Dashed contours of the bars represents the detection limit of the analysis instrument.

En geokemisk modellering av dominerande joner i lösning och beräkning av mättnadsindex i lakvattnet gav inte några tydliga skillnader som kunde förklara kroms och molybdens stora variationer i utlakning. Resultat från den geokemiska modelleringen finns i bilaga D.

#### 4.4.2.2 Filtrattank

I filtrattanken samlas det vatten in som avvattnas från bandfiltret. Filtratvattnet kan därför ses som ett första lakvatten från den tvättade askan. Provpunkten lades till tre dagar efter försökets start. Referensprovet är därför taget i efterhand den 15 mars.

Analys av Fe(II) i filtratvattnet direkt efter provtagning indikerar att Fe(II) fortfarande finns närvarande i tvättprocessen när askslurryn avvattnas på bandfiltret. I provet uttaget den 27 februari är koncentrationen 7,8 mg/L. Sedan försöket avbrutits sjunker koncentrationen under detektionsgränsen 0,05 mg/L, se Tabell 8. Koncentrationen av mobilt Cr(VI) ligger under 0,05 mg/L i samtliga analyserade prov.

Tabell 8. Koncentrationer av Fe(II), Cr(VI) och  $Cr_{tot}$  i vatten från filtrattanken vid fullskaleförsök.

Table 9. Concentrations of Fe(II), Cr(VI) and  $Cr_{tot}$  in water from filtration tank at full-scale test.

| Prov          | Fe(II)                              | Cr(VI)             | $Cr_{tot}$         |
|---------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|
|               | Analyserat direkt efter provtagning | Analyserat vid LTU | Analyserat vid LTU |
| Enhet         | mg/L                                | mg/L               | mg/L               |
| 2011-02-25 fm | -                                   | -                  | -                  |
| 2011-02-25 em | -                                   | <0,05              | -                  |
| 2011-02-26 fm | 0,8                                 | -                  | -                  |
| 2011-02-26 em | 0,9                                 | <0,05              | -                  |
| 2011-02-27 fm | 0,6                                 | -                  | -                  |
| 2011-02-27 em | 7,8                                 | <0,05              | 0,06               |
| 2011-03-02 fm | <0,05                               | <0,05              | -                  |
| 2011-03-15 fm | <0,05                               | <0,05              | 0,06               |

#### Sedimenteringstank och slamförtjockare

Totalt Cr(VI) analyserades med kolorimetriskt snabbtest (Spectroquant, MERCK) i avdrag från slammet från slamförtjockaren (alla prov) och sedimenteringstanken.

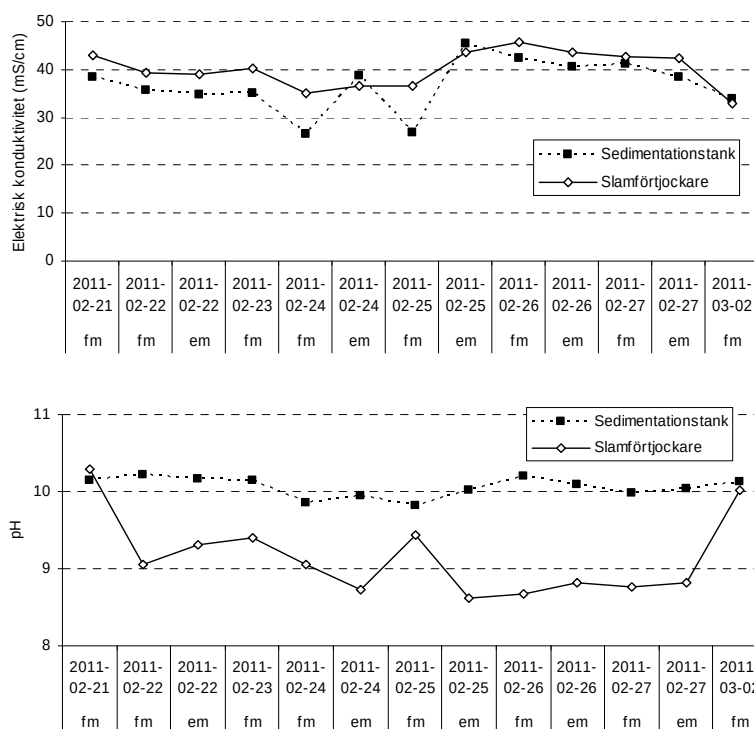
Koncentrationen av Fe(II) i vattenfasen från slammet från slamförtjockaren mättes regelbundet så länge försöket pågick, se Tabell 9. Målet var att tillsätta 1 % Fe(II) i förhållande till TS i slammet. Men även om mobilt Fe(II) i slammet låg långt under 1 % (max 0,025 % av TS) så kan den verkliga tillsatsen av Fe(II) varit högre än så eftersom Fe(II) relativt snabbt oxiderar till Fe(III) och faller ut som oxider. Förslag fanns att dubblera doseringen av järnsulfat de sista två dagarna av försöket men på grund av en kommunikationsmiss genomfördes det inte. Figur 17 visar hur pH och konduktivitet i sedimentationstank och slamförtjockare utvecklats under försöksperioden.



Tabell 9. Resultat från karaktärisering av slam från slamförtjockare och från sedimenteringstank från fullskaleförsök 2011.

Table 10. Results from the characterisation of sludge from the sludge thickener and from the settling tank at full-scale test.

| Prov          | TS              | Fe(II) | Fe(II)  | Cr(VI) | Cr <sub>tot</sub> | Cr(VI)              |
|---------------|-----------------|--------|---------|--------|-------------------|---------------------|
|               | Slamförtjockare |        |         |        |                   | Sedimenterings-tank |
| Enhet         | %               | mg/L   | % av TS | mg/L   | mg/L              | mg/L                |
| 2011-02-21 fm | 46,1            | 0,2    | <0,001  | 0,07   | 0,11              | 0,03                |
| 2011-02-22 em | 34,8            | -      | -       | <0,05  | -                 | -                   |
| 2011-02-22 fm | 34,0            | -      | -       | <0,05  | -                 | -                   |
| 2011-02-23 fm | 24,3            | 16,2   | 0,007   | <0,05  | -                 | 0,04                |
| 2011-02-24 fm | 34,9            | 39,5   | 0,011   | <0,05  | -                 | -                   |
| 2011-02-24 em | -               | -      | -       | <0,05  | -                 | -                   |
| 2011-02-25 fm | 30,7            | 5,3    | 0,002   | <0,05  | -                 | -                   |
| 2011-02-25 em | 26,0            | -      | -       | <0,05  | -                 | -                   |
| 2011-02-26 fm | 26,8            | 68,0   | 0,025   | <0,05  | -                 | -                   |
| 2011-02-26 em | 25,0            | 30,3   | 0,012   | <0,05  | -                 | -                   |
| 2011-02-27 fm | 27,7            | 29,2   | 0,011   | <0,05  | -                 | -                   |
| 2011-02-27 em | 25,3            | 24,4   | 0,010   | <0,05  | 0,06              | 0,03                |
| 2011-03-02 fm | 26,6            | 15,6   | 0,006   | <0,05  | -                 | 0,07                |

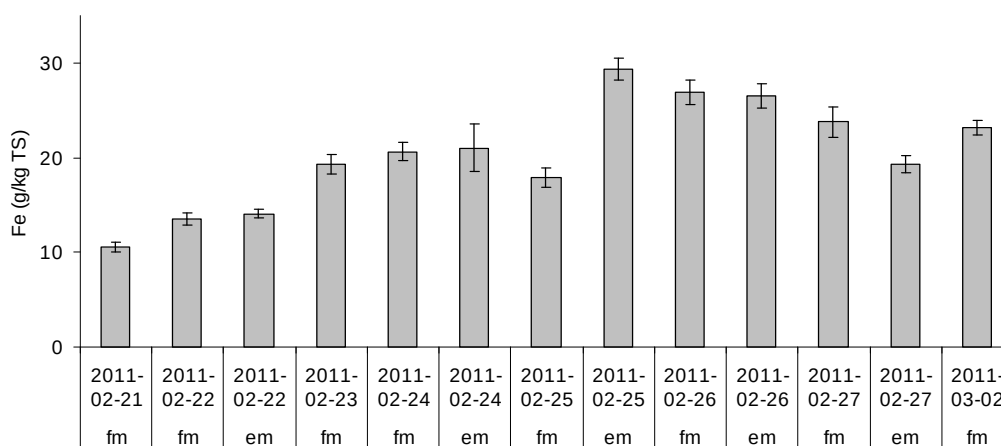


Figur 17. Elektrisk konduktivitet och pH i slam från sedimenteringstank och slamförtjockare.

Figure 21. Electrical conductivity and pH of the sludge from the sedimentation tank and sludge thickener.

Den totala järnkonzentrationen mättes med XRF på indunstat slam och resultaten visar på en klar ökning av järn i slammet allt eftersom försöket pågick, se Figur 18. Tre dagar efter att tillsatsen av järnsulfat avslutats var fortfarande järnkonzentrationen dubbelt så hög som i referensprovet uttaget innan försöket startade. Koncentrationen ökade från 10 g/kg TS till som högst 29 g/kg TS. Skillnaden i järnkonzentration motsvarar en tillsats på 1,9 % Fe i förhållande till TS.

Det är mycket möjligt att tillsatsen av järn (II) haft en större effekt på kroms mobilitet om ett annat doseringsställe valts för inblandningen av järnlösningen. Förlusten av järn kan ha varit ganska stor eftersom vattenfasen från sedimenteringstanken och slamförtjockaren går vidare till utgående vatten. Ett förslag på alternativt doseringsställe är direkt i askberedningstanken.



Figur 18. Koncentration av järn i slam från slamförtjockare.

Figure 22. Concentration of iron in the sludge from the sludge thickener.

#### 4.4.2.3 Utgående vatten

För att se om tillsatsen av järnsulfat inverkar på den utgående vattenkvaliteten analyserades vattnet på några av de spårelement som Sundsvalls Energi har utsläppskrav på. Men det var inte något av de analyserade elementens koncentrationer som överskred de uppsatta riktvärdena. (Tabell 10).

*Tabell 10. Analysresultat från utgående vatten från vattenreningen med utsläppsriktvärden.*

*Table 11. Analysis results from the reject water from the water purification compared to emission guidelines.*

| Variabel       | Enhet | Riktvärde | 21 feb | 23 feb | 27 feb | 2 mars |
|----------------|-------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| pH             | -     | -         | 7,5    | 7,3    | 7,4    | 7,4    |
| EC             | mS/cm | -         | 35,1   | 36,2   | 41,8   | 31,0   |
| E <sub>h</sub> | mV    | -         | 335    | 334    | 335    | 335    |
| As             | µg/L  | 50        | <32    | <32    | <32    | <32    |
| Cd             | µg/L  | 10        | <2,6   | <2,6   | <2,6   | <2,6   |
| Cr             | µg/L  | 50        | <0,5   | <0,5   | <0,5   | <0,5   |
| Cu             | µg/L  | 300       | 74     | 55     | 50     | 42     |
| Fe             | µg/L  | -         | <0,10  | 16     | <0,10  | <0,10  |
| Hg             | µg/L  | 10        | -      | -      | -      | -      |
| Mn             | µg/L  | -         | 29     | 32     | 35     | 50     |
| Mo             | µg/L  | -         | 55     | 14     | 19     | 55     |
| Ni             | µg/L  | 100       | <1,2   | <1,2   | <1,2   | <1,2   |
| Pb             | µg/L  | 50        | <1,7   | <1,7   | <1,7   | <1,7   |
| Sb             | µg/L  |           | <24    | <24    | <24    | <24    |
| Ta             | µg/L  | 50        | -      | -      | -      | -      |
| Zn             | µg/L  | 600       | 16     | 47     | <1,1   | <1,1   |

## 5 Slutsatser

Asktvätten mobiliserar salter och omfördelar en del av andra ännens förekomst i olika faser. Genom en kombination av asktvätt och vattenreningsprocess erhålls en stabiliserad restprodukt för deponering medan salterna leds till recipient. En lokalisering nära saltvattenrecipient är en klar fördel vid användning av asktvätt.

Processen beror av en rad varierande faktorer som; kvaliteten på fallande aska och vattenreningsslam, vilka i sin tur beror på bränsle, driftförhållanden i förbränning och gasrening samt varierande vattenmängd och kvalitet. Alla dessa faktorer kan påverkas i olika omfattning, och vissa bara i liten utsträckning.

Det finns en potential att påverka utlakningen av miljöstörande ämnen från asktvätten genom förändringar i processen, dels genom justeringar i processtyrningen och dels genom tillsatser. Dock överlagras alla åtgärder av variationer i omgivande system, vilket resulterar i en komplex situation. För att säkerställa en optimerad stabilisering av askan krävs en adaptiv styrning med kontinuerlig övervakning av påverkande faktorer, t ex askans sammansättning. Att utveckla en separat efterbehandling av tvättad aska kan vara ett alternativ.

Den sekventiella extraktionen visar att de flesta riskämnena omfördelas mot mer svårslösliga former genom behandlingen. Molybden är ett notabelt undantag. Just förekomsten i den tvättade askan av en hög andel molybden i den utbytbara fraktionen tyder på att det sker en reaktion med slammet från vattenreningen då det blandas med askan, eftersom motsvarande fraktion ej avskiljs i vattenreningen. Förmodligen beror detta på att askan höjer slammets pH-värde. Askans pH i kontakt med vatten är i sin tur föränderligt över tiden, från att initialt ge ett pH nära neutralt (7,3 efter 20 minuter) stiger pH till mellan 10 och 11.

En sänkning av pH kan minska utlakningen av oxyanjoner som krom och molybden men kan i stället öka utlakningen av spårmetaller som uppträder som kationer t ex zink, kadmium och bly, det senare inträffar vid pH värden betydligt under 7. En metod att åstadkomma en sänkning av pH mot neutrala värden kan vara att tillsätta en anpassad mängd surt skrubbevatten i processen. En annan metod att sänka pH kan vara en mellanlagring i kontakt med luft, eftersom den tvättade askan då tar upp koldioxid som bildar karbonater och samtidigt frigör protoner som sänker pH.

En annan faktor som påverkar mobiliteten är redoxpotentialen, för många riskämnen medför en lägre redoxpotential också en lägre mobilitet, t ex genom bildning av sulfidkomplex. En tillsats av reducerande ämnen i processen eller lagring i reducerande miljö kan sänka askans redoxpotential. Metalliskt järn visade sig ha en större effekt på reduktionen av t ex krom än vad järn(II)sulfat hade medan fördelen med järn(II)sulfat är att det är lättare att dosera.

Accelererad åldring av askan med hjälp av koldioxid gav de bästa resultaten vad avser utlakning av miljöstörande ämnen. Karbonatisering sker naturligt vid deponering eller om materialet lagras. Det medför att pH sänks och att karbonater bildas. Flera

riskämnena kan bindas som karbonater och det kan även ske medfällning av andra. Samtidigt erbjuder deponier en reducerande miljö där t ex krom kan reduceras. Man kan därför på goda grunder ifrågasätta praxis att bedöma lakbarhet av olika ämnen genom sk standardlaktest. Den metod som används ger ingen styrning av redoxmiljön mot deponiliknande förhållanden och heller ingen pH-sänkning. Eftersom den tvättade askan ger ett pH kring 11 kommer utlakningen av t ex krom och molybden vara betydligt högre än vid de pH-nivåer som ett deponilakvatten kan förväntas få.

## 6 Rekommendationer och användning

Enligt standardlaktest ger asktvätten en acceptabel stabilisering av riskämnen med undantag för krom- och molybden. Då våra resultat tydligt visar att dessa ämnens utlakning är starkt pH-beroende, vore det rimligare att bedöma materialets lakbarhet med en test som motsvarar den miljö där produkten hamnar, t ex en pH-stat lakning vid pH 7-8. Det skulle då ge en rimligare riskvärdering. Dessutom har utformningen och driften av deponeringen en stor inverkan på mobiliseringen, vilket bör beaktas.

Genom kombination av vattenrening och asktvätt kan alkaliska och sura restprodukter i viss mån balanseras, men blandningen sker omedelbart före tvätt och eftersom t ex askans inverkan på blandningens pH tilltar över tiden skulle upphållstiden behöva dimensioneras för detta. Samtidigt kan askans cementerande förmåga ge upphov till driftproblem. En modifiering av tvättprocessen, som ger ett surare slam kan också bidra till en blandning med en mindre alkalisk reaktion och därav minskande utlakning.

Mycket av det som lakas ut från den tvättade askan har tidigare avskiljts i vattenreningen. Med en separat hantering av slammet från vattenreningen kan den mobiliserande effekten av askans högre pH undvikas.

Det går att påverka den tvättade askans egenskaper genom processvariationer, t ex variation av tjocklek på filterkaka, men egenskaperna kan påverkas mer med tillsatser och därför ligger sannolikt möjligheten för en förbättrad stabilisering i en bättre samverkan mellan vattenrening och asktvätt tillsammans med dosering av reducerande ämnen.

Vid anläggningen avskiljs järnskrot och koldioxidberikad gas. Både metalliskt järn och koldioxid kan användas vid en ytterligare stabilisering av askan och praktiska/ekonomiska möjligheter att nyttja dessa egenproducerade resurser bör utvärderas. Eftersom karbonatiseringen har visat sig ge den bästa stabiliseringen av de metoder som testats borde det prioriteras.

För att begränsa utlakningen av riskämnen från den tvättade askan behöver hela kedjan från inmatning av bränsle till utformning av deponering beaktas. Planeringen och utformningen av deponin är särskilt viktig. Det borde vara möjligt att t ex använda deponigasens koldioxidinnehåll för en påskyndad karbonatisering *in situ*, och samtidigt kan en spin-off i form av deponigas med högre metanhalt erhållas. Även för detta alternativ behövs dimensioneringsdata tas fram och en praktisk/ekonomisk/juridisk värdering göras.

## 7 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Utvecklingsmöjligheterna kring samverkan mellan förbränning och emissionsbehandling är stora. Allt ifrån att styra kvaliteten på utgående restprodukter genom tillsatser till bränslet och kombinationer av gas- och vattenreningsströmmar. För att kunna värdera sådana möjligheter behövs en omfattande kartläggning av alla samverkande systems möjliga variationer och till en början kanske förekommande driftvariationer och hur de påverkar reningssystemen.

De utförda testen i lab och fullskala kan ses som stickprov. Flera möjligheter som förtjänar uppföljning är t ex:

- Effekten av olika typer av reduktionsmedel till olika doseringspunkter i processen.
- Filter med metalliskt järn.
- Variation av uppehållstid i askberedningstanken och med kraftig omrörning för att starta de pH-höjande reaktionerna i askan så att krom och molybden blir lättare att tvätta ut.
- Åldring av den tvättade askan. Koldioxid från förbränningsprocessen bör kunna användas. Ett annat alternativ är behandling i deponicell med gas från upplaget.
- Separat stabilisering av tvättad aska och slam från vattenrening.

Slutligen finns det höga halter zink i den fallande askan, ca 4 % (bilaga E). Det motsvarar t ex 40 % av halten i Zinkgruvan-malmen. Det är möjligt att separera zinken med olika tekniker, låt vara att det är praktiskt och ekonomiskt svår genomförbart.

## 8 Litteraturreferenser

- Abanades, S., Flamant, G., Gagnepain, B., & Gauthier, D. (2002). Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste Management and Research*, 20(1), 55-68.
- Abbas, Z., Steenari, B. -, & Lindqvist, O. (2001). A study of cr(VI) in ashes from fluidized bed combustion of municipal solid waste: Leaching, secondary reactions and the applicability of some speciation methods. *Waste Management*, 21(8), 725-739.
- Aguiar del Toro, M., Calmano, W., & Ecke, H. (2009). Wet extraction of heavy metals and chloride from MSWI and straw combustion fly ashes. *Waste Management*, 29(9), 2494-2499.
- Baciacchi, R., Costa, G., Di Bartolomeo, E., Poletti, A., & Pomi, R. (2009). The effects of accelerated carbonation on CO<sub>2</sub> uptake and metal release from incineration APC residues. *Waste Management*, 29(12), 2994-3003.
- Bhattacharyya, S., Donahoe, R. J., & Patel, D. (2009). Experimental study of chemical treatment of coal fly ash to reduce the mobility of priority trace elements. *Fuel*, 88(7), 1173-1184.
- Bjurström, H. & Steenari, B.-M. (2003) *Våt rening av askor, metodöversikt*, VÄRMEFORSK Service AB, Stockholm ISSN 0282-3772, 58pp.
- Bournonville, B., Nzihou, A., Sharrock, P., & Depelsenaire, G. (2004). Stabilisation of heavy metal containing dusts by reaction with phosphoric acid: Study of the reactivity of fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 116(1-2), 65-74.
- Cai, Z., Chen, D., Lundtorp, K., & Christensen, T. H. (2003). Evidence of al-cr interactions affecting cr-leaching from waste incineration ashes. *Waste Management*, 23(1), 89-95.
- Chiang, K. -, Jih, J. -, & Chien, M. -. (2008). The acid extraction of metals from municipal solid waste incinerator products. *Hydrometallurgy*, 93(1-2), 16-22.
- Chiang, K. -, Tsai, C. -, & Wang, K. -. (2009). Comparison of leaching characteristics of heavy metals in APC residue from an MSW incinerator using various extraction methods. *Waste Management*, 29(1), 277-284.
- Ecke, H. (2001) Carbonation for fixation of metals in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash. Luleå tekniska universitet. 24 s. (Doctoral thesis / Luleå university of technology, 2001:33).
- Ecke, H., Menad, N., & Lagerkvist, A. (2003). Carbonation of municipal solid waste incineration fly ash and the impact on metal mobility. *Journal of Environmental Engineering*, 129(5), 435-440.
- Ecke, H., Sakanakura, H., Matsuto, T., Tanaka, N., & Lagerkvist, A. (2000). State-of-the-art treatment processes for municipal solid waste incineration residues in japan. *Waste Management and Research*, 18(1), 41-51.
- Eighmy, T. T., Eusden Jr., J. D., Krzanowski, J. E., Domingo, D. S., Stampfli, D., Martin, J. R., and Erickson, P. al. (1995). Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash. *Environmental Science and Technology*, 29(3), 629-646.



- Ferreira, C.D., Jensen, P., Ottosen, L., Ribeiro, A. (2008) Preliminary treatment of MSW fly ash as a way of improving electro-dialytic remediation. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 43 (8), pp. 837-843 1
- Fjällberg, L., Lagerblad, B., Mossberg Bustnes, H., Bjurström, H. (2005) *Styrd utlakning ur bioaskor som sprids i skogsmark* Värmeforsk Rapport 940 Stockholm.
- Guyonnet, D., Bodéan, F., Brons-Laot, G., Burnol, A., Chateau, L., Crest, M., Me'hu, J., Moszkowicz, P., and Piantone, P. (2008). Multiple-scale dynamic leaching of a municipal solid waste incineration ash. *Waste Management*, 28(10), 1963-1976.
- Hong, K. -, Tokunaga, S., & Kajiuchi, T. (2000a). Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents. *Journal of Hazardous Materials*, 75(1), 57-73.
- Hong, K. J., Tokunaga, S., Ishigami, Y., & Kajiuchi, T. (2000b). Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ash using saponins. *Chemosphere*, 41(3), 345-352.
- Ibáez, R., Andrés, A., Viguri, J. R., Ortiz, I., & Irabien, J. A. (2000). Characterisation and management of incinerator wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 79(3), 215-227.
- Jiang, Y., Xi, B., Li, X., Zhang, L., & Wei, Z. (2009). Effect of water-extraction on characteristics of melting and solidification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 871-877.
- Karlfeldt Fedje, K., Ekberg, C., Skarnemark, G., & Steenari, B. -. (2010). Removal of hazardous metals from MSW fly ash-an evaluation of ash leaching methods. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 310-317.
- Kim, S.-Y., Tanaka, N., Matsuto, T., Tojo, Y. (2005) Leaching behaviour of elements and evaluation of pre-treatment methods for municipal solid waste incinerator residues in column leaching tests. *Waste Management and Research* vol 22: 220–229.
- Lim, T. T., Tay, J. H., Tan, L. C., Choa, V., & Teh, C. I. (2004). Changes in mobility and speciation of heavy metals in clay-amended incinerator fly ash. *Environmental Geology*, 47(1), 1-10.
- Lima, A. T., Ottosen, L. M., Pedersen, A. J., & Ribeiro, A. B. (2008). Characterization of fly ash from bio and municipal waste. *Biomass and Bioenergy*, 32(3), 277-282.
- Lo, H. -, & Liao, Y. (2007). The metal-leaching and acid-neutralizing capacity of MSW incinerator ash co-disposed with MSW in landfill sites. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 512-519.
- Mangialardi, T., Paolini A.E., Poletti, A., Sirini P. (1999) Optimization of the solidification/stabilization process of MSW fly ash in cementitious matrices. *Journal of Hazardous Materials* B70\_1999.53–70
- Moon, D. H. & Dermatas, D. (2007) Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *Journal of Hazardous Materials* 141 388–394
- Nowak, B., Pessl, A., Aschenbrenner, P., Szentannai, P., Mattenberger, H., Rechberger, H., Hermann, L., and Winter, F. (2010). Heavy metal removal from municipal

- solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 323-331.
- Pedersen, A. J. (2002). Evaluation of assisting agents for electrodialytic removal of cd, pb, zn, cu and cr from MSWI fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1-2), 185-198.
- Römbke, J., Moser, T., & Moser, H. (2009). Ecotoxicological characterisation of 12 incineration ashes using 6 laboratory tests. *Waste Management*, 29(9), 2475-2482.
- Shimaoka, T., & Hanashima, M. (1996). Behavior of stabilized fly ashes in solid waste landfills. *Waste Management*, 16(5-6), 545-554.
- Taylor, HFW. (1997) *Cement Chemistry*, Second edition, Thomas Telford Publishing, London, Storbritannien,.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851.
- Todorovic, J., & Ecke, H. (2006). Demobilisation of critical contaminants in four typical waste-to-energy ashes by carbonation. *Waste Management*, 26(4), 430-441.
- Todorovic, J., Ecke, H., & Lagerkvist, A. (2003). Solidification with water as a treatment method for air pollution control residues. *Waste Management*, 23(7), 621-629.
- Van der Sloot, H. A., Kosson, D. S., & Hjelm, O. (2001). Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration. *Waste Management*, 21(8), 753-765.
- Wang, Q., Yang, J., Wang, Q., & Wu, T. (2009). Effects of water-washing pretreatment on bioleaching of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 812-818.
- Wilewska-Bien, M., Lundberg, M., Steenari, B. -, & Theliander, H. (2007). Treatment process for MSW combustion fly ash laboratory and pilot plant experiments. *Waste Management*, 27(9), 1213-1224.
- Wu, H. -, & Ting, Y. -. (2006). Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash - chemical leaching and fungal bioleaching. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(6), 839-847.
- Yang, G. C. C., & Tsai, C. -. (1998). A study on heavy metal extractability and subsequent recovery by electrolysis for a municipal incinerator fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 58(1-3), 103-120.
- Youcai, Z., Lijie, S., & Guojian, L. (2002). Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1-2), 47-63.
- Zhang, F. & Itoh, H. (2006). Extraction of metals from municipal solid waste incinerator fly ash by hydrothermal process. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 663-670.

## **Bilagor**

- B Undersökningsmetoder**
- C Analysmetoder**
- D Data från driftskontroll**
- E Totalhaltsanalyser av materialströmmar**
- F Geokemiska beräkningar**

## B Undersökningsmetoder

### B.1 Extraktionsförsök på fallande och tvättad aska

Lösligheten för ett ämne styrs genom olika sorptions/desorptionsprocesser, utfällnings- och löslighetsreaktioner samt genom komplexbildning. Faktorer som pH, redoxpotential, organiskt material, vattenkvot samt biologisk aktivitet kan påverka dessa processer. Mobiliteten för grundämnen som förekommer i både den fallande och den tvättade askan har därför undersökts i ett antal lak- och extraktionstester där några av dessa faktorer har varierats. Alla extraktions/lakförsök gjordes i triplikat på aska från vecka 42, 2009.

#### pHstat lakning

Den pH-beroende utlakningspotentialen för grundämnen undersöktes både för den fallande och för den tvättade askan genom pHstat-lakning vid L/S 10 inom pH intervallet 6 till 9 samt vid askans naturliga pH enligt standard SIS-CEN/TS 14997:2007. Vid pH-stat lakning av syraförbrukande material justeras pH kontinuerligt med  $\text{HNO}_3$  allt eftersom provet förbrukar den tillsatta syran så pH ligger så konstant som möjligt under 48 h vid ett i förhand definierat pH-värde.

Till laktestet användes 500 mL E-kolvar i glas vari 15 g aska (torr vikt) skakades med 120-150 mL avjoniserat vatten. Provets pH justerades med  $\text{HNO}_3$  i koncentrationerna 2, 3 och 4 mol/L kontinuerligt under 48 h till ett i förhand bestämt pH värde. När titreringen avslutades efter 48 h hade en L/S-kvot på  $10 \pm 1$  L/kg TS uppnåtts. Redoxpotential, pH och elektrisk konduktivitet uppmättes på suspensionerna innan filtrering  $< 0,45 \mu\text{m}$  och analys av grundämnen med ICP-OES.

#### Inverkan av pH och redoxpotential på utlakningen

Försök med variation av pH och redoxpotential gjordes i ett antal extraktionstester på den fallande askan. Extraktion vid lågt respektive högt pH gjordes med antingen syra ( $\text{HCl}$  eller  $\text{HNO}_3$ ) eller lut ( $\text{NaOH}$ ) som extraktionsmedel. För att uppnå oxiderande förhållanden användes dels väteperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) och dels Fenton reagens vilket består av en blandning av väteperoxid och järn(II)sulfat i sur lösning. Som reduktionsmedel användes järn(II)sulfat. Koncentrationer för alla reagenser finns i Tabell 4. Extraktion av den fallande askan med endast vatten användes som referens. Extraktionstesterna utfördes i övrig vid L/S 10 enligt standard SS-EN 12457-2.

Till testet användes 1-liters polyetylen (PE) flaskor vari 90 g aska (torr vikt) skakades med 900 ml extraktionsmedel i  $24 \pm 1$  h. Till lakningen användes en rotationsutrustning som roterade med 7 rpm. Suspensionen filtrerades genom  $0,45 \mu\text{m}$  membranfilter. Redoxpotential, pH och elektrisk konduktivitet uppmättes på filtraten innan analys av grundämnen med ICP-OES.

Tabell 11. Reagens och koncentrationer för justering av pH och redox vid laktest av fallande aska.

Table 12. Used reagents and concentrations during leaching tests on fresh fly ash.

| Reagens                       | Koncentration i extraktionslösning                                                                              |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NaOH                          | 0,1 mol/L                                                                                                       |
| HCl                           | 1 mol/L                                                                                                         |
| HNO <sub>3</sub>              | 50 mL 20 % -ig HNO <sub>3</sub> till 1 L H <sub>2</sub> O                                                       |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 3 %                                                                                                             |
| Fenton                        | 1 g Fe, 10 mL 30 % -ig H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> och 20 mL 20 % -ig HNO <sub>3</sub> i 1 L H <sub>2</sub> O |
| FeSO <sub>4</sub>             | 0,1 mol/L                                                                                                       |

### Sekventiell extraktion

Stegvis extraktion av askan kan ge information om vilka kemiska fraktioner olika grundämnen förekommer i och vad de binder till. Det finns ett flertal sekventiella extraktionsmetoder framtagna för olika substrat och som är inriktade på specifika grundämneshfraktioner. Den metod som använts i det här fallet är framtagen av Tessier et al. (1979).

Metoden består av fem extraktionssteg som motsvarar olika kemiska fraktioner eller miljöer. Fraktionerna kan delas upp i (I) utbytbar fraktion, (II) karbonatfraktion (syralösligt), (III) Fe- och Mn- fraktion (reducerbart), (IV) organisk fraktion (oxiderbart) samt (V) kvarvarande fraktion (icke-reaktivt). I försöken modifierades metoden genom att byta ut HF (vätefluorid) mot kungsvatten (HNO<sub>3</sub> och HCl i förhållandet 1:3) vid totaluppslutningen i steg (V) vilket då endast ger en partiell uppslutning. Den stegvisa extraktionen gjordes på både fallande och tvättad aska.

Till varje försök användes 1 g material som extraherades med reagenser angivna i Tabell 12. Efter varje avslutat extraktionssteg centrifugerades proverna vid 10 000 rpm i 30 minuter varefter extraktet dekanteras av från det fasta materialet innan nya reagenser tillsattes till det fasta materialet för nästa extraktionssteg. Innan analys av grundämnen med ICP-OES filtrerades extrakten genom 0,45 µm membranfilter.

Tabell 12. Extraktionsssteg, reagenser och kemisk miljö vid stegvis extraktion.

Table 13. Extraction steps, reagents and chemical environment for stepwise extraction.

| Extraktionssteg | Fraktion     | Reagenser                                           | Kemisk miljö            | Kemiska substanser                                          |
|-----------------|--------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------|
| I               | Utbytbar     | 1M MgCl <sub>2</sub><br>pH 7,0                      | Hög jon-koncentration,  | Utbytbara katjoner, K, Na, ...                              |
| II              | Syralöslig   | NaOAc<br>pH 5,0                                     | Sur miljö               | Grundämnen associerade med karbonater                       |
| III             | Reducerbar   | 0,04M NH <sub>2</sub> OH HCl<br>löst i HOAc<br>96°C | Reducerande miljö.      | Grundämnen associerade till järn- och manganoxider          |
| IV              | Oxiderbar    | 30 %-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>pH 2<br>85 C  | Oxiderande miljö        | Grundämnen associerade till organiskt material och sulfider |
| V               | Restfraktion | Uppslutning med kungsvatten                         | Extremt aggressiv miljö | Grundämnen som är bundna i kristallstrukturen i mineraler   |

## B.2 Karbonatisering av tvättad aska

I oxiderade förhållanden existerar Cr och Mo som oxyanjoner vars mobilitet är lägre vid låga pH än vid höga. En metod att sänka den tvättade askans pH och därmed göra oxianjonerna mindre mobila är att utsätta askan för en hög koncentration av koldioxid. Den koldioxid som finns i luften löser sig i det porvatten som omger askpartiklarna i fuktig miljö. Koldioxiden bildar kolsyra som i sin tur reagerar med lösta katjoner och bildar karbonatjoner (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (Taylor 1997; Fjällberg et al. 2005). I reaktionen frigörs vätejoner vilket sänker pH i porvattnet.

Tvättad aska karbonatiserades i 15 veckor vid en temperatur av 30°C; relativ luftfuktighet på 100 % och med fri tillgång till CO<sub>2</sub>. Tre prov á 200 g tvättad aska vägdes in i glasbägare. Bägarna ställdes ner i en 50 L hink som hade ca 3 L vatten i botten. Hinken förslöts med tätslutande lock. Till ett hål i locket anslöts en gaspåse innehållande 100 % CO<sub>2</sub>. Initialt byttes luften i hinken ut mot koldioxid med hjälp av en handpump. Hela försöksupställningen förvarades i ett klimatrum vid 30 C.

Efter avslutad karbonatisering gjordes lakteter på askan vid L/S 10 enligt SS-EN 12457-2. Lakvattnet analyserades sedan med avseende på pH, elektrisk konduktivitet, redoxpotential och grundämnesanalyser.

## B.3 Variationer i existerade process

Efter genomgång av principen för tvättprocessen och efter karaktärisering av fallande och tvättad aska, slam från vattenreningen och processvatten gjordes en utvärdering av resultaten där kritiska moment i tvättprocessen som kunde tänkas påverka utlakningen av spårelement från askan identifierades. De olika försöken finns beskrivna nedan.

### **Tvättad aska före och efter rengöring**

Asktvättens bandfilter rengörs automatiskt var sjätte timme genom tillsats av 10 % -ig HCl till askberedningstanken och som sedan pumpas runt i systemet på samma sätt som ask-slamblandningen vid tvätt. Hela systemet blir på så sätt surgjort. Eftersom både Cr- och Mo-utlakning är pH-beroende och där mobiliteten sjunker med sjunkande pH så gjordes försök med att ta ut prov på den tvättade askan direkt efter rengöringssekvensen när delar av asktvätten och bandfiltret förväntades ha ett något lägre pH jämfört med strax innan en rengöringscykel. Prov på den tvättade askan togs ut strax innan rengöring och direkt efter rengöring vid två tillfällen, totalt fyra prov. pH på den tvättade askan kontrollerades direkt på plats. Askproverna analyserades med avseende på totalhalter efter uppslutning samt laktester enligt SS-EN 12457-2.

### **Tvättad aska vid tunn respektive tjock kaka**

Doseringen av askslurry till bandfilterduken kan ändras så att mer eller mindre askslurry läggs ut samtidigt som förhållandet mellan aska och slam hålls konstant. På så sätt kan askkakans tjocklek förändras.

Prov av den tvättade askan togs ut från tunn askkaka respektive tjock askkaka strax innan en rengöringssekvens och efter det att asktvätten varit i drift några timmar under de nya driftsförhållandena (endast ett prov från respektive driftsförhållande). Detta för att så stabila förhållanden som möjligt skulle uppnås innan provtagning. pH på den tvättade askan kontrollerades direkt på plats. Askproverna analyserades med avseende på totalhalter efter uppslutning samt laktester enligt SS-EN 12457-2

### **Slamkvalitet vid hög respektive låg slamnivå**

Krom är ofta associerat till olika järnföreningar i aska och genom att öka andelen tillgängligt järn för Cr att sorbera till skulle andelen mobilt krom i askan kunna reduceras. Enligt den sekventiella extraktionen som gjorts på askan var ca 69 % av tillgängligt krom i askan associerat till den reducerbara fraktionen som till stor del består av järn- och manganföreningar. I asktvätsprocessen tillsätts järnklorid som flockningsmedel i vattenreningen. Eftersom det slam som bildas vid flockningen går tillbaka till asktvätten var det intressant att se om tillsatsen av järnklorid hade någon effekt på kroms mobilitet i slammet. Ett ställe där effekten kunde studeras var i slammet från slamförtjockaren. Eftersom asktvätten körs med intermittent drift medan vattenreningen och därmed slambildningen pågår kontinuerligt varierar dels slamnivån i slamförtjockaren och med den TS-halten på slammet och koncentrationen av järn från järnkloridtillsatsen samt mängden Cr som tvättats ut i asktvätten. Det gör att förhållandet mellan järn och krom i slammet varierar.

Prov på slammet från slamförtjockaren togs ut vid förväntat hög respektive låg TS-halt. Slamproverna analyserades med avseende på totalhalter på indunstat slam och i avdrag från slam < 0,45µm.

## **B.4 Reduktion av krom med järn**

Under oxiderade förhållanden förekommer Cr i lösning uteslutande med oxidationstalet +6. Genom reduktion av Cr(VI) med reducerat järn som elektrondonator kan Cr fastläggas som svårslösliga oxider av Cr(III), varvid mobiliteten för Cr minskar.

Ett lämpligt ställe att tillsätta reducerande järn i processen var i slammet från anläggningens vattenrening eftersom det efter förtjockning förs tillbaka in i asktvättsprocessen där det sedan blandas med den falland askan i askberedningstanken innan tvätt.

### Labskaleförsök-reduktion av krom med järn

Försök med att tillsätta reducerande järn i olika former till slammet från slamförtjockaren gjordes först i labskala. Det slam som användes var det slam med den lägsta TS-halten (och därmed den hösta andelen klarfas till försöken) som togs ut under försöket beskrivet under B.3.

De järnprodukter som användes för reduktion av Cr(VI) var nollvärt järn i form av järnfilspån samt tvåvärt järn i form av  $\text{FeSO}_4$ , se Tabell 13. 1 % järn i förhållande till TS i slammet tillsattes. Även i filtrat från slammet < 0,45  $\mu\text{m}$  tillsattes järnfilspån i samma förhållande som om slammets TS hade varit närvarande. Proverna (triplikat) fick stå med omblandning i 24 h innan de filtrerades genom 0,45  $\mu\text{m}$  membranfilter. Lakvattnet analyserades sedan på totalhalter av spårelement med ICP-OES. Ett slamprov/avdrag utan tillsats av järn användes som referens.

Tabell 13. Försöksutformning vid försök med reducering av mobilt Cr(VI) i slam med hjälp av reducerande järn.

Table 14. Experimental design to reduce mobile fraction of Cr(VI) in sludge with the aim of reduced iron.

| Prov                     | Reduktionsmedel     | Järnspecie       | Fe-halt (%) |
|--------------------------|---------------------|------------------|-------------|
| Slam                     | $\text{Fe(II)SO}_4$ | $\text{Fe}^{2+}$ | 1 % av TS   |
| Slam                     | Järnfilspån         | $\text{Fe}^0$    | 1 % av TS   |
| Slam <0,45 $\mu\text{m}$ | Järnfilspån         | $\text{Fe}^0$    | 0,27 %      |

### Fullskaleförsök-reduktion av krom med järn(II)

Ett fullskaleförsök med tillsats av Fe(II) till slamfasen i vattenreningssteget genomfördes under vecka 8, 2011 med syfte att reducera andelen mobilt krom i den tvättade askan. Som järnkälla användes en surgjord lösning av järn(II)sulfat med en Fe(II)-halt på ca 7 % (Kemira COP). Målet var att tillsätta Fe(II)sulfat så att koncentrationen av tillsatt Fe blev 1 % i förhållande till TS i den utgående slamfasen från slamförtjockaren, vilket var det förhållande som användes i labförsöket.

Järnlösningen tillsattes i slamförtjockaren med hjälp av en pump med intermittent drift, 5 min/15 min och genom samma tillopp som slamflödet från sedimenteringstanken. Med uppgift om en TS-halt i slammet i sedimenteringstanken på 2-4 % och ett slamflöde på 83 L/min doserades järnlösningen med 10,5 L/h vilket innebar ca 0,7 kg Fe/h. Tanken var att bygga upp koncentrationen av Fe successivt under några dygn för att sedan ligga på en konstant nivå ytterligare några dygn. 1 % Fe i förhållande till TS 4 % i slamförtjockaren motsvarar en koncentration av 400 mg Fe/liter.



Järnkoncentrationen i sedimenteringstanken och slamförtjockaren kontrollerades ca en gång per dygn med hjälp av kolorimetrisk snabbmetod (Spectroquant kyvettmetoder, (MERCK KGaA). Doseringen av järnsulfat pågick under sex dygn med start den 21 februari och avslut den 27 februari.

Under försökets gång togs prover ut en till två gånger per dygn på: slammet från sedimenteringstanken och slamförtjockaren, vatten från filtrattanken, fallande aska, tvättad aska samt utgående vatten enligt schemat i Tabell 14. Innan försöket startade (21 februari) togs referensprover ut från samtliga provpunkter förutom filtrattanken. Provtagning av vattnet från filtrattanken lades till under försökets gång varför ett referensprov innan försökets uppstart saknas. Ett referensprov togs i stället ut två veckor efter att försöket avbrutits (15 mars). För att få en uppfattning om vilken fördröjning tillsatsen av Fe(II) hade i systemet togs prover ut från samtliga provpunkter tre dygn efter att tillsatsen av järn stoppats (2 mars).

På grund av låg askproduktion stoppades tvätten på eftermiddagen den 23 februari för att sedan starta upp igen den 25 februari samt. Tvätten stod också stilla 12 h från kl. 19.00 den 26 februari till kl. 07.00 den 27 februari. Doseringen av järnlösning till slammet fortgick under hela försökets gång utan avbrott.

Tabell 14. Provtagningschema vid fullskaleförsök med tillsats av järn(II)sulfat till slamfasen i asktvättens vattenreningssteg. X = prov. Grå markering är de prov av fallande och tvättad aska som valts ut för analys.

Table 15. Sampling schedule for full-scale experiments with added iron(II)sulphate to the sludge phase in the ash was purification step. X = test sample. Gray marker is the test of fresh and washed ash selected for analysis.

| Datum           | Må            |                           | Ti     |    | On     |                   | To                 |    | Fr                |    | Lö     |                   | Sö                |                             | On     | Ti     |
|-----------------|---------------|---------------------------|--------|----|--------|-------------------|--------------------|----|-------------------|----|--------|-------------------|-------------------|-----------------------------|--------|--------|
|                 | 21-feb        |                           | 22-feb |    | 23-feb |                   | 24-feb             |    | 25-feb            |    | 26-feb |                   | 27-feb            |                             | 02-mar | 15-mar |
|                 | fm            |                           | fm     | em | fm     | em                | fm                 | em | fm                | em | fm     | em                | fm                | em                          | fm     | fm     |
| Komm-entar      | Före uppstart | Start tillsats järn 10:30 |        |    |        | Stopp tvätt 16:30 | Tvätten ej i drift |    | Start tvätt 03:20 |    |        | Stopp tvätt 19:00 | Start tvätt 07:00 | Tillsats järn stoppad 17:30 |        |        |
| Fallande aska   | x             |                           |        | x  | x      |                   |                    |    |                   | x  | x      | x                 | x                 | x                           | x      |        |
| Tvättad aska    | x             |                           | x      | x  | x      |                   |                    |    | x                 | x  | x      | x                 | x                 | x                           | x      |        |
| Sediment. tank  | x             |                           | x      | x  | x      |                   | x                  | x  | x                 | x  | x      | x                 | x                 | x                           | x      |        |
| Slam-förtj.     | x             |                           | x      | x  | x      |                   | x                  | x  | x                 | x  | x      | x                 | x                 | x                           | x      |        |
| Filtrat-tank    |               |                           |        |    |        |                   |                    |    | x                 | x  | x      | x                 | x                 | x                           | x      | x      |
| Utgående vatten | x             |                           | x      | x  | x      |                   | x                  | x  | x                 | x  | x      | x                 | x                 | x                           | x      |        |

Utvalda prover (markerade med grått i Tabell 14) av fallande och tvättad aska analyserades med avseende på totalhalt av grundämnen. Den tvättade askan analyserades även med avseende på lakbarhet av grundämnen genom en-stegs skaktest vid L/S 10 enligt SS-EN 12457-2. Proven som valdes ut representerade: referensprov innan uppstart av försöket; sista prov innan stopp av tvätten; sista prov innan försöket avbröts; samt uppföljningsprov tre dygn efter att försöket avslutats.

I alla slamprov från slamförtjockaren analyserades TS samt totalhalt av grundämnen med XRF. För att se hur tillsatsen av järnsulfat inverkade på den utgående vattenkvaliteten analyserades vattnet (samma datum som fallande aska) på några av de spårelement som Sundsvall Energi har utsläppsriktvärden på. Dessutom mättes pH, elektrisk konduktivitet och redox på alla slam- och vatten prover inklusive lakvattnet från skaktestet på den tvättade askan. Totalt Cr(VI) analyserades med kolorimetriskt snabbtest (Spectroquant, MERCK) i avdrag från slammet från slamförtjockaren (alla prov), i vattnet från filtrattanken och sedimenteringstanken samt i lakvattnet från den tvättade askan (utvalda prov).

### **B.5 Provhantering**

Prover har efter provtagning förvarats i lufttäta förpackningar. Proverna har homogeniserats innan uttag av representativa analysprover.

## C Analysmetoder

### C.1 Torrsubstans och glödningsförlust

Askans torrhalt (TS) och glödningsförlust (GF) uppmättes enligt Svensk standard SS 028113. Torrhalten bestämdes gravimetriskt genom vägning av provet före och efter torkning i 24h vid 105°C. Glödningsförlusten bestämdes som viktförlusten av provet efter att det glödgas vid 550°C i 2h.

### C.2 Syraneutraliserande kapacitet

Askans syraneutraliserande kapacitet (ANC) bestämdes genom titrering av 1 g prov < 0,125 mm, uppslammat i 110 ml avjoniserat vatten, med 0,1 M HCl till pH 8,3 och pH 4,5.

### C.3 pH, redox och elektrisk konduktivitet

Redovisade resultat för pH, elektrisk konduktivitet (EC) och redoxpotential ( $E_h$ ) på aska har dels mätts på uppslammat material i förhållandet material – vatten 1:2 efter 30 minuters omblandning och dels efter avslutade laktest vid L/S 10. Analyser på slam och vatten har gjorts direkt på befintliga prover.

### C.4 Grundämnesanalys på fast material – ICP-teknik

Totalanalys av grundämnen (en analys per prov) bestämdes på uppslutet prov (torkat, malet och siktat till < 0,125 mm) med ICP-teknik (ICP-AES (optisk emissionsspektrometri med induktivt kopplad plasma), ICP-QMS (quadropol masspektrometri med induktivt kopplad plasma), ICP-SFMS (masspektrometri med induktivt kopplad plasma enligt sektortekniken) eller kombinationer av dessa). Analyserna utfördes av ALS Scandinavia AB. För bestämning av As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, S och Zn upplöstes provet i salpetersyra/saltsyra/fluorvätesyra i en sluten teflonbehållare i mikrovågsugn. Övriga ämnen bestämdes efter smältning med litiummetaborat följt av upplösning i utspädd salpetersyra ( $\text{HNO}_3$ ).

### C.5 Grundämnesanalys på fast material – XRF-teknik

Totalanalys av grundämnen med XRF-teknik gjordes på indunstat slam från slamförtjockare. Slammet torkades vid 50°C i tre dygn innan analys. På varje prov gjorde tre mätningar med XRF (röntgenfluorescensspektrofotometri) (NITON XL3t, Thermo Fisher Scientific) varefter medelvärde och standardavvikelse beräknades.

### C.6 Laktest – SS-EN 12457-2

En-steps skaktest enligt SS EN 12457-2, L/S (liquid to solid ratio) 10 L/kg TS användes för att bestämma utlakningen av grundämnen samt klorid ( $\text{Cl}^-$ ) och sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i vatten från askan. Till laktestet användes 1-liters polyetylen (PE) flaskor vari 90 g aska (torr vikt) skakades med 900 ml avjoniserat vatten i  $24 \pm 1$ h. Till lakningen användes en rotationsutrustning som roterade med 7 rpm. Suspensionen av material och vatten filterades genom 0,45  $\mu\text{m}$  membranfilter. Redoxpotential, pH och elektrisk konduktivitet uppmättes på filtraten. Alla laktest gjordes i triplikat.

### **C.7 Grundämnesanalys i vatten och extrakt**

Grundämnesanalyser på vatten och extrakt har gjorts vid dels ALS Scandinavia AB och dels vid LTU.

#### **ALS**

Grundämnesanalyser bestämdes på surgjorda prov (1 ml HNO<sub>3</sub>/100 ml), W undantaget. Se uppslötts med HCl innan analys. Ag konserverades med HCl före analys. Analys av Hg utfördes med AFS (atomfluorescens-spektrometri). Övriga element analyserades med ICP-AES eller ICP-SFMS.

#### **LTU**

Grundämnesanalyser bestämdes på surgjorda prov (2 % konc. HNO<sub>3</sub>) med ICP-OES (induktivt kopplad plasma optisk emissionsspektroskopi).

### **C.8 Klorid och sulfat**

Klorid och sulfat i vattenprover analyserades spektrofotometriskt (QuAAtro, Bran+Luebbe).

### **C.9 Snabbtest av Fe och Cr**

Snabbanalys av Fe(II), Cr<sub>tot</sub> och Cr(VI) på filtrerade prov < 0,45 µm gjordes spektrofotometriskt enligt Spectroquant kyvettmetoder, (MERCK KGaA).

## D Data från driftskontroll

I bilaga D finns en sammanställning av data från den ordinarie driftskontrollen av asktvätten vid Korstaverket, Sundsvall Energi. Analysresultat finns från tvättad aska 2009, filtrattank från 2008 och 2009, slam från slamförtjockare 2007 samt utgående vatten 2009.

### D.1 Tvättad aska 2009

Totalhalter och utlakning från tvättad aska 2009 finns i Tabell 15. Varje prov representerar ett samlingsprov bestående av 12 delprov uttagna under en veckas tid. De ämnen som överskrider utlakningsgränsvärdet (L/S 10) för avfall som får läggas på deponi för icke farlig avfall är Cr och Mo.

*Tabell 15. Driftsdata från 2009 på tvättad aska samt utlakningsgränsvärden (L/S 10) för avfall som får läggas på deponi för icke farligt avfall. Sex veckovisa samlingsprov från veckorna 3, 6, 14, 24, 42 och 51 (n=6, ±SD). Värden som överskrider uppsatta gränsvärden är markerade med grått.*

*Table 16. Data from 2009 on the washed ash and leaching limit values (L / S 10) of waste that may be imposed on landfill for non hazardous waste. Six weekly collection of samples from weeks 3, 6, 14, 24, 42 and 51 (n = 6, ± SD). Value that exceeds established limits are marked with gray.*

| Variabel                                | Enhet    | Tvättad aska totalhalt | Tvättad aska L/S 10 | Gränsvärde L/S 10 | Tvättad aska L/S 10 (%) |
|-----------------------------------------|----------|------------------------|---------------------|-------------------|-------------------------|
| Torrsubstans, 105°C (TS)                | %        | 64,5±3,1               |                     |                   |                         |
| Glödningsförlust, 1000°C (GF)           | % TS     | 8,6±0,9                |                     |                   |                         |
| pH, L/S 10                              | -        |                        | 11,1±0,2            |                   |                         |
| Konduktivitet, L/S 10                   | mS/cm    |                        | 3,88±0,59           |                   |                         |
| Redoxpotential, L/S 10                  | mV       |                        | 178±35              |                   |                         |
| Klorid (Cl <sup>-</sup> )               | mg/kg TS |                        | 8050±3280           | 15000             |                         |
| Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) | mg/kg TS |                        | 16600±2790          | 20000             |                         |
| Flourid (F <sup>-</sup> )               | mg/kg TS |                        | 10,7±7,6            | 150               |                         |
| DOC                                     | mg/kg TS |                        | 17,1±9,1            | 800               |                         |
| Fenolindex                              | mg/kg TS |                        | 0,59±1,18           |                   |                         |
| Huvudelement                            |          |                        | mg/kg TS            |                   |                         |
| Si                                      | g/kg TS  | 82,8±13,0              | 17,0±12,0           |                   | 0,022±0,017             |
| Al                                      | g/kg TS  | 43,8±5,9               | 2,41±3,11           |                   | 0,0062±0,0085           |
| Fe                                      | g/kg TS  | 21,8±10,5              | <0,10               |                   | 0,00051±0,00057         |
| Ca                                      | g/kg TS  | 225±14                 | 7410±214            |                   | 3,3±0,3                 |
| Na                                      | g/kg TS  | 11,5±2,8               | 2660±1150           |                   | 23±6                    |
| K                                       | g/kg TS  | 9,10±1,49              | 2460±1180           |                   | 26±8                    |
| Mg                                      | g/kg TS  | 17,0±2,2               | 2,93±0,79           |                   | 0,018±0,005             |
| Ti                                      | g/kg TS  | 13,6±1,5               | -                   |                   |                         |
| S                                       | g/kg TS  | 67,4±11,6              | 5620±297            |                   | 8,6±1,7                 |
| P                                       | g/kg TS  | 9,19±1,45              | -                   |                   |                         |
| Mn                                      | g/kg TS  | 1,72±0,33              | <0,0053             |                   | <0,00033                |
| Spårelement                             |          |                        |                     |                   |                         |
| As                                      | mg/kg TS | 170±65                 | <0,038              | 2                 | <0,023                  |
| Ba                                      | mg/kg TS | 1370±260               | 1,30±0,60           | 100               | 0,096±0,042             |
| Be                                      | mg/kg TS | 0,927±0,100            | -                   |                   |                         |

| Variabel | Enhet    | Tvättad aska totalhalt | Tvättad aska L/S 10 | Gränsvärde L/S 10 | Tvättad aska L/S 10 (%) |
|----------|----------|------------------------|---------------------|-------------------|-------------------------|
| Cd       | mg/kg TS | 252±151                | <0,0036             | 1                 | <0,0015                 |
| Co       | mg/kg TS | 34,9±24,5              | <0,0006             |                   | <0,0023                 |
| Cr       | mg/kg TS | 957±144                | 20,7±7,6            | 10                | 2,2±0,8                 |
| Cu       | mg/kg TS | 1390±310               | 0,026               | 50                | 0,0020±0,0011           |
| Hg       | mg/kg TS | 16,4±7,3               | <0,0004             | 0,2               | <0,0039                 |
| Mo       | mg/kg TS | 29,5±10,9              | 7,67±6,49           | 10                | 23±11                   |
| Nb       | mg/kg TS | <8,6                   | -                   |                   |                         |
| Ni       | mg/kg TS | 92,8±20,8              | <0,0069             | 10                | <0,0076                 |
| Pb       | mg/kg TS | 4790±1630              | 2,16±3,23           | 10                | 0,044±0,051             |
| Sb       | mg/kg TS | 1510±470               | 0,100±0,103         | 0,7               | 0,0061±0,0057           |
| Sc       | mg/kg TS | 3,30±0,54              | -                   |                   |                         |
| Se       | mg/kg TS | 10,7±2,8               | 0,149±0,076         | 0,5               | 1,4±0,7                 |
| Sn       | mg/kg TS | 989±354                |                     |                   |                         |
| Sr       | mg/kg TS | 407±66                 |                     |                   |                         |
| V        | mg/kg TS | 44,1±11,7              | 0,0353±0,0158       |                   | 0,082±0,037             |
| W        | mg/kg TS | <230                   | -                   |                   |                         |
| Y        | mg/kg TS | 13,2±0,7               | -                   |                   |                         |
| Zn       | mg/kg TS | 27400±11200            | 3,12±2,25           | 50                | 0,015±0,015             |
| Zr       | mg/kg TS | 140±28                 | -                   |                   |                         |

## D.2 Filtrattank

I Tabell 16 finns analysresultat från driftskontroll avseende grundämnesanalys av vatten från filtrattank 2008 och 2009.

Tabell 16. Sammanställning av driftsdata från filtrattank 2008 och 2009.

Table 17. Summary of operating data from filtration tank 2008 and 2009

| Datum    | As    | Cd    | Cr    | Cr(VI) | Cu   | Mo    | Ni    | Pb   | Ta   | Zn   | P <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|----------|-------|-------|-------|--------|------|-------|-------|------|------|------|----------------|-----------------|-------------------------------|
| Enhet    | mg/L  | mg/L  | mg/L  | mg/L   | mg/L | mg/L  | mg/L  | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L           | mg/L            | mg/L                          |
| 08-02-25 |       | 11    |       |        |      |       |       | 5,2  |      | 32   |                | 23000           | 3500                          |
| 08-04-03 | 0,03  | 19    | 0,13  |        | 2,4  |       | 0,028 | 11   | 0,15 | 140  | 1,3            | 19000           | 4700                          |
| 08-05-06 | 0,033 | 43    | 0,061 |        | 4,9  |       | 0,1   | 44   | 0,13 | 600  | 1,1            | 75              | 2700                          |
| 08-05-07 | 0,023 | 69    | 0,038 |        | 5,4  |       | 0,079 | 68   | 0,2  | 860  | 1,4            | 74              | 3700                          |
| 08-05-20 |       | 67    | 0,038 |        |      | 0,016 |       | 52   |      | 1300 |                | 31000           |                               |
| 08-05-28 |       | 59    | 0,097 |        |      | 0,047 |       | 32   |      | 430  |                | 34000           |                               |
| 08-06-17 |       | 60    | 0,042 |        |      |       |       | 55   |      | 1200 |                | 25000           |                               |
| 08-06-24 |       | 71    | 0,031 |        |      |       |       | 27   |      | 980  |                | 23000           |                               |
| 08-07-10 |       | 92    | 0,11  |        |      |       |       | 71   |      | 970  |                | 35000           | 6100                          |
| 08-10-21 |       | 61    |       |        |      |       |       | 36   |      | 1000 |                | 21000           | 4900                          |
| 08-11-04 |       | 68    |       |        |      |       |       | 57   |      | 1400 |                | 16000           | 4400                          |
| 08-11-12 |       | 67    |       |        |      |       |       | 51   |      | 980  |                | 19000           | 4800                          |
| 09-01-16 |       | 0,18  | 0,39  |        |      |       |       | 8,2  |      | 12   | 1,8            | 18000           | 4900                          |
| 09-02-17 |       | 0,55  | 0,3   | 0,098  | 3100 |       |       | 2,1  |      | 11   | 1,9            | 12000           | 3100                          |
| 09-02-26 |       | 0,036 | 0,5   | 0,25   |      |       |       | 2,6  |      | 0,81 | 1,4            | 20000           | 4000                          |
| Medel    | 0,03  | 45,8  | 0,16  | 0,17   | 778  | 0,03  | 0,07  | 34,8 | 0,16 | 661  | 1,5            | 19743           | 4254                          |
| SD       | 0,00  | 30,0  | 0,16  | 0,08   | 1340 | 0,02  | 0,03  | 23,5 | 0,03 | 496  | 0,3            | 9882            | 926                           |

### D.3 Slamförtjockare 2007

I Tabell 17 finns analysresultat från driftskontrollen på slam från slamförtjockaren från 2007.

*Tabell 17. Analys av slam från vattenreningens slamförtjockare 2007, vecka 39, n=1.*

*Table 18. Analysis of sludge from water treatment sludge thickener 2007, week 39, n = 1.*

| Variabel                                | Slam 2007-09-28 |
|-----------------------------------------|-----------------|
| Torrsubstans (TS), 105°C, (%)           | 47,5            |
| Glödningsförlust (GF), 550°C, (% av TS) | 11,1            |
| Huvudelement                            | g/kg TS         |
| Si                                      | 11,1            |
| Al                                      | 3,7             |
| Fe                                      | 11,8            |
| Ca                                      | 222             |
| Na                                      | 7,0             |
| K                                       | 3,0             |
| Mg                                      | 6,2             |
| Ti                                      | 0,53            |
| S                                       | 168             |
| P                                       | 0,37            |
| Mn                                      | 1,61            |
| Spårelement                             | mg/kg TS        |
| As                                      | <20             |
| Ba                                      | 49,3            |
| Be                                      | <0,6            |
| Cd                                      | 2580            |
| Co                                      | 5,53            |
| Cr                                      | 46,3            |
| Cu                                      | 484             |
| Hg                                      | 76,7            |
| Mo                                      | <6              |
| Nb                                      | <6              |
| Ni                                      | 19,6            |
| Pb                                      | 2630            |
| Sb                                      | 243             |
| Sc                                      | <1              |
| Se                                      | 9,85            |
| Sn                                      | 33,7            |
| Sr                                      | 66,8            |
| V                                       | 9,35            |
| W                                       | <60             |
| Y                                       | 7,27            |
| Zn                                      | 68300           |
| Zr                                      | 12,6            |



#### D.4 Utgående vatten 2009

Medelvärde av 18 analyser från 2009 på utgående vatten från vattenreningen efter sandfilter och jonbytare finns i Tabell 18 tillsammans med riktvärden. Riktvärdena gäller ej för enskilda analyser utan endast för medelvärdet av alla analyser under ett år.

*Tabell 18. Driftdata från 2009 på utgående vatten från vattenreningen samt uppsatta riktvärden (n=18, medel  $\pm$  SD).*

*Table 19. Data from 2009 on the outgoing water from the water purification and emission limit values (n = 18, mean  $\pm$  SD)*

| Ämne                          | Enhet | Riktvärde | Koncentration medel, n=18 |
|-------------------------------|-------|-----------|---------------------------|
| As                            | µg/L  | 50        | <13,7                     |
| Pb                            | µg/L  | 50        | <2,1                      |
| Cd                            | µg/L  | 10        | <0,9                      |
| Cu                            | µg/L  | 300       | <6,0                      |
| Cr                            | µg/L  | 50        | <12,4                     |
| Hg                            | µg/L  | 10        | <0,1                      |
| Ni                            | µg/L  | 100       | <10,5                     |
| Ta                            | µg/L  | 50        | <1,6                      |
| Zn                            | µg/L  | 600       | <23,0                     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | mg/L  | -         | 13300±6700                |
| Cl <sup>-</sup>               | mg/L  | -         | 2900±4100                 |

## E Totalhaltsanalyser av materialströmmar

### E.1 Karaktärisering av tvättprocessen/referensprovtagning

Inledningsvis under vecka 42, 2009 togs fasta prover och vattenprover ut för karaktärisering av valda delar av tvättprocessen. Syftet var att samla in ytterligare information om asktvättens funktion samt att erhålla referensmaterial inför fortsatta försök. Resultaten av karaktäriseringen kunde sedan användas för att utvärdera vilka möjligheter som fanns att göra förändringar i processen som i sin tur kunde leda till en förbättrad kvalitet på den tvättade askan.

De prover som togs ut var: fallande aska, tvättad aska (blandning av aska + vattenreningsslam), slam från slamförtjockaren och processvatten, ca 1 kg/liter av varje. Analysmetoder finns beskrivna i bilaga D.

### E.2 Fallande och tvättad aska

Den fallande askan hade ett relativt lågt pH på 7,3 jämfört med den tvättade askans som var 11,6 (aska:vatten 1:2, 30 min omrörning). Försök visade dock att pH steg efter ytterligare omrörning och var efter två dygn 10,7. Den syraneutraliserande kapaciteten var förhållandevis låg i den fallande askan men steg något efter att askan blandats med slam och tvättats. Klorid- och sulfathalterna var höga i den fallande askan men ca 95 respektive 65 % av de lösliga anjonerna tvättas ur i processen. Halterna av klorid och sulfat ligger under de tillåtna gränsvärdena (15 respektive 20 g/kg TS) för avfall som får läggas på deponi för icke farligt avfall. Ökningen av glödningsförlusten i den tvättade askan kan komma från kol som tillsätts i processen. Resultat från karaktäriseringen av den fallande och tvättade askan finns i Tabell 1 och Tabell 2 samt Figur 3.

Tabell 19. Resultat från karaktärisering av fallande och tvättad aska vecka 42, 2009,  $n=1$ .

Table 20. Results from the characterisation of fresh and washed ash week 42, 2009,  $n = 1$ .

| Variabel                                        | Enhet     | Fallande aska | Tvättad aska |
|-------------------------------------------------|-----------|---------------|--------------|
| Torrsubstans, 105°C (TS)                        | %         | 99,9          | 70,5         |
| Glödningsförlust, 550°C (GF)                    | % TS      | 1,61          | 4,22         |
| pH, L/S 2, 30 min omblandning                   | -         | 7,3           | 11,6         |
| Konduktivitet, L/S 10                           | mS/cm     | 54,9          | 4,8          |
| Redoxpotential, L/S 10                          | mV        | 416           | 399          |
| Syraneutraliserande kapacitet (ANC) pH 4,5      | mmol/g TS | 2,6           | 4,9          |
| Klorid (Cl <sup>-</sup> ), L/S 10               | g/kg TS   | 191           | 8,5          |
| Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), L/S 10 | g/kg TS   | 28,9          | 10,3         |

Det dominerade huvudelementet i både den fallande och den tvättade askan är Ca, se Tabell 2. Kalium och Na finns också i relativt höga halter i den fallande askan men förekommer till stor del som lättlösliga salter och koncentrationerna sjunker därför efter tvätt.

Flera spårelement finns också i förhållandevis höga halter i den fallande askan. Av de analyserade elementen är det Zn som dominerar med 42,5 g/kg TS. Även Pb, Cu, Sn och Ba i fallande ordning finns i gram-nivåer i den fallande askan. Efter tvätt är det samma spårelement som dominerar.

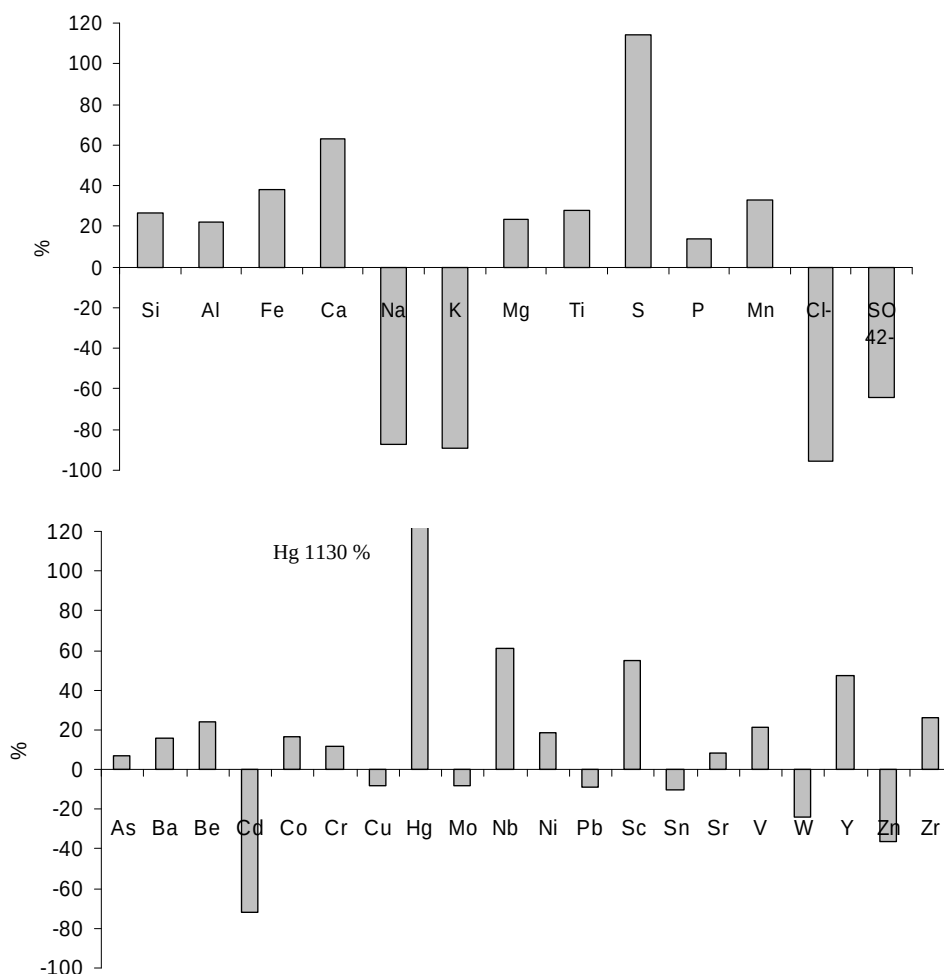
Tabell 20. Grundämnesanalys av fallande och tvättad aska vecka 42, 2009, n=1.

Table 21. Elemental analysis of fresh and washed ash week 42, 2009, n=1.

| Totalhalt huvudelement | Enhet    | Fallande aska | Tvättad aska |
|------------------------|----------|---------------|--------------|
| Si                     | g/kg TS  | 63,1          | 79,9         |
| Al                     | g/kg TS  | 29,6          | 36,3         |
| Fe                     | g/kg TS  | 12,4          | 17,1         |
| Ca                     | g/kg TS  | 139           | 226          |
| Na                     | g/kg TS  | 76,4          | 9,9          |
| K                      | g/kg TS  | 71,0          | 7,5          |
| Mg                     | g/kg TS  | 12,7          | 15,7         |
| Ti                     | g/kg TS  | 9,8           | 12,5         |
| S                      | g/kg TS  | 43            | 92,1         |
| P                      | g/kg TS  | 6,4           | 7,2          |
| Mn                     | g/kg TS  | 0,98          | 1,31         |
| Totalhalt spårelement  |          |               |              |
| As                     | mg/kg TS | 218           | 233          |
| Ba                     | mg/kg TS | 1150          | 1330         |
| Be                     | mg/kg TS | 0,642         | 0,797        |
| Cd                     | mg/kg TS | 499           | 139          |
| Co                     | mg/kg TS | 22,4          | 26,1         |
| Cr                     | mg/kg TS | 938           | 1050         |
| Cu                     | mg/kg TS | 1710          | 1570         |
| Hg                     | mg/kg TS | 1,24          | 15,3         |
| Mo                     | mg/kg TS | 29,7          | 27,3         |
| Nb                     | mg/kg TS | 5,95          | 9,6          |
| Ni                     | mg/kg TS | 79,3          | 94,1         |
| Pb                     | mg/kg TS | 7910          | 7210         |
| Sc                     | mg/kg TS | 1,9           | 2,94         |
| Sn                     | mg/kg TS | 1590          | 1430         |
| Sr                     | mg/kg TS | 331           | 359          |
| V                      | mg/kg TS | 52,9          | 64,1         |
| W                      | mg/kg TS | 565           | 429          |
| Y                      | mg/kg TS | 8,47          | 12,5         |
| Zn                     | mg/kg TS | 42500         | 27000        |
| Zr                     | mg/kg TS | 106           | 134          |

I Figur 3 visas hur totalhalterna förändrats i askan efter att den blandats med slam från vattenreningen och tvättats. Lättlösliga salter av K och Na tvättas ut ur askan under tvättprocessen. Det är också väldigt tydligt att innehållet av Cd, Zn och W minskar i askan efter tvätt. Även Cu, Mo och Pb ser ut att minska. Den tvättade askan tillförs Ca i processen. Andra ämnen som tydligt tillförs den tvättade askan i tvättprocessen och som inte kommer från asksilon är i fallande ordning Hg, S, Nb, Sc och Y. Kvicksilvret är bundet i aktivt kol som tillsätts i processen för avskiljning av dioxiner.

Eftersom framför allt lättlösliga salter tvättas bort i processen och dessutom slam från vattenreningen blandas ihop med den fallande askan ger dessa beräkningar endast en fingervisning om hur askans sammansättning förändras under tvättprocessen. Si och Al förekommer i askor till stor del som aluminosilikater vilka har låg löslighet och kan användas för normalisering av övriga ämnen.



Figur 19. Förändring av totalhalter i aska efter tvätt i förhållande till fallande aska. Förändringen av klorid och sulfat är beräknat från utlakningen vid L/S 10.

Figure 23. Change in total concentrations of ash after washing in relation to the fresh ash. The change of chloride and sulphate are calculated from the leaching at L / S 10.

### E.3 Slamförtjockaren

I slamförtjockaren koncentreras det slam som kommer från vattenreningen. I Tabell 21 och Tabell 22 finns resultat från karaktäriseringen av slammet från slamförtjockaren. Av spårelementen är det Zn och Pb som finns i de högsta koncentrationerna i slammet. En väldigt liten del av dessa ämnen finns i löst form < 0,45 µm utan nästan allt går tillbaka in i asktvätten med slammet. Mo, Cr och Ba i fallande ordning är de spårelement som har de högsta koncentrationerna i vattenfasen i slammet. Dessa lösta ämnen går vidare till jonbytare där de fångas upp.

Tabell 21. Resultat från karaktärisering av slam från slamförtjockaren vecka 42, 2009, n=1.

Table 22. Results from the characterisation of sludge from the sludge thickener week 42, 2009, n=1.

| Variabel                                       | Slam | Slam <0,45 µm |
|------------------------------------------------|------|---------------|
| Torrsubstans (TS), 105°C, (%)                  | 21,5 | -             |
| Glödgningsförlust (GF), 550°C, (% av TS)       | 15,1 | -             |
| pH                                             | -    | 10,3          |
| Konduktivitet, (mS/cm)                         | -    | 43,0          |
| Redoxpotential, (mV)                           | -    | 279           |
| Klorid (Cl <sup>-</sup> ), (g/L)               | -    | 18,4          |
| Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), (g/L) | -    | 0,97          |

Tabell 22. Grundämnesanalys av slam från slamförtjockaren vecka 42, 2009, n=1.

Table 23. Element analysis of sludge from the sludge thickener week 42, 2009, n=1.

| Variabel               | Slam     | Slam <0,45 µm |
|------------------------|----------|---------------|
| Totalhalt huvudelement | g/kg TS  | mg/L          |
| Si                     | 21,7     | 3,76          |
| Al                     | 8,9      | 0,26          |
| Fe                     | 12,2     | <0,004        |
| Ca                     | 252      | 3330          |
| Na                     | 9,7      | 5570          |
| K                      | 5,3      | 2280          |
| Mg                     | 5,8      | 3,56          |
| Ti                     | 1,44     | -             |
| S                      | 168      | 599           |
| P                      | 0,98     | -             |
| Mn                     | 1,43     | 0,0044        |
| Totalhalt spårelement  | mg/kg TS | µg/L          |
| As                     | 33,7     | <4            |
| Ba                     | 167      | 437           |
| Be                     | <0,7     | -             |
| Cd                     | 369      | <0,1          |
| Co                     | 5,88     | <0,05         |
| Cr                     | 126      | 485           |
| Cu                     | 275      | <1            |
| Hg                     | 51       | <0,02         |
| Mo                     | <7       | 595           |
| Nb                     | <7       | -             |
| Ni                     | 21,2     | 1,26          |
| Pb                     | 1090     | 1,25          |
| Sb                     | -        | 175           |
| Sc                     | 1,81     | -             |
| Sn                     | 177      | -             |
| Sr                     | 83,5     | -             |
| V                      | 14,2     | 7,07          |
| W                      | 174      | -             |
| Y                      | 8,69     | -             |
| Zn                     | 11200    | 13,8          |
| Zr                     | 28,7     | -             |

#### E.4 Filtrattank och processvatten

I Tabell 23 finns resultat från karaktäriseringen av vatten från filtrattanken och processvatten.

I filtrattanken samlas det vatten som kommer från bandfiltret och avspeglar alltså vad som tvättats ut från askslurryn/fallande aska + slam. Av huvudelementen är det framför allt lösligt Na och K och i viss mån även Ca som finns i höga halter. Av spårelementen är det Zn som dominerar med en koncentration på 462 mg/L. Men även Pb, Cd och Cu i fallande ordning finns i ppm-nivåer i vattnet från filtrattanken.

Processvattnet som är ett kondensat från AFM-skrubbern används i processen för spädning av HCl, NaOH samt beredning av kalkmjölk. Det används också som spolvatten och som tätvatten i pumptätningar. Vattnet har låga halter av lösta salter. Av huvudelementen är det Na och S (i form av sulfat) som dominerar. Av de analyserade spårelementen är det Zn som finns i den högsta koncentrationen med 4,5 mg/L.

*Tabell 23. Resultat från karaktärisering av filtrattanksvatten och processvatten från vecka 42, 2009, n=1.*

*Table 24. Results from the characterisation of water from the filtration tank and process water from week 42, 2009, n=1.*

| Variabel                                       | Filtrattank | Processvatten |
|------------------------------------------------|-------------|---------------|
| pH                                             | 6,3         | 7,9           |
| Konduktivitet, (mS/cm)                         | 25,6        | 0,7           |
| Redoxpotential, (mV)                           | 496         | 326           |
| Klorid (Cl <sup>-</sup> ), (g/L)               | 9,9         | 0,020         |
| Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), (g/L) | 1,8         | 0,056         |
| Totalhalt huvudelement (mg/L)                  |             |               |
| Si                                             | 30,4        | 1,45          |
| Al                                             | 4,59        | 0,016         |
| Fe                                             | 1,3         | 0,146         |
| Ca                                             | 1550        | 8,05          |
| Na                                             | 3480        | 134           |
| K                                              | 2370        | 8,71          |
| Mg                                             | 21          | 0,459         |
| S                                              | 912         | 25,6          |
| Mn                                             | 4,47        | 0,0148        |
| Totalhalt spårelement (µg/L)                   |             |               |
| As                                             | 74,2        | 9,02          |
| Ba                                             | 464         | 26,4          |
| Cd                                             | 13000       | 72,7          |
| Co                                             | 24,4        | 0,393         |
| Cr                                             | 63,4        | 9,54          |
| Cu                                             | 6990        | 199           |
| Hg                                             | 2,11        | 1,16          |
| Mo                                             | 63,5        | 1,29          |
| Ni                                             | 40,1        | 1,29          |
| Pb                                             | 26400       | 964           |
| Sb                                             | 822         | 171           |
| V                                              | 5,74        | 0,647         |
| Zn                                             | 462000      | 4540          |

## F Geokemiska beräkningar

En geokemisk modellering, av lakdata (L/S 10) från tvättad aska vecka 3, 2009 gjordes i programmet Visual MINTEQ 3.0 (KTH, Institutionen för mark- och vattenteknik). Som indata användes koncentrationer av analyserade ämnen i lakvattnet samt uppmätta pH- och redoxvärden.

I Tabell 24 finns mättnadsindex för mineraler och fasta faser som kan fällas ut i lakvattnet från den tvättade askan. Negativa värden innebär att mineralet är undermättat. Positiva värden innebär att mineralet finns i fast fas i lakvattnet. Mineral markerade med gult är molybdenbärande och mineral markerade med blått är krombärande.

Molybdens utlakning kan styras av mineralet powellite ( $\text{CaMoO}_4$ ) som har ett mättnadsindex nära 0. För krom är det  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  som har det lägsta mättnadsindexet.

Tabell 24. Mättnadsindex för mineraler och fasta faser som kan fällas ut i lakvatten från tvättad aska, driftsdata vecka 3, 2009.

Table 25. Saturation indices of minerals and solid phases which may precipitate in the leachate from the washed ash, week 3, 2009.

| Mineral                                                           | Sat. index |
|-------------------------------------------------------------------|------------|
| $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Soil)                                   | -2,09      |
| $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{s})$                           | -75,204    |
| $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$                                 | -7,398     |
| $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4(\text{s})$                | -21,143    |
| $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$              | -19,446    |
| $\text{AlOHSO}_4(\text{s})$                                       | -14,754    |
| Alunite                                                           | -19,43     |
| Anhydrite                                                         | 0,041      |
| Antlerite                                                         | -8,537     |
| $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$                                 | -48,819    |
| Atacamite                                                         | -3,821     |
| $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$      | -8,624     |
| $\text{BaCrO}_4(\text{s})$                                        | -1,699     |
| $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$              | -1,187     |
| $\text{BaMoO}_4(\text{s})$                                        | -5,436     |
| Barite                                                            | 1,484      |
| $\text{BaSeO}_4(\text{s})$                                        | -5,804     |
| Bianchite                                                         | -11,144    |
| Birnessite                                                        | 21,022     |
| Bixbyite                                                          | 50,872     |
| Boehmite                                                          | -2,416     |
| Brochantite                                                       | -7,328     |
| Brucite                                                           | -0,328     |
| $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ | -4,019     |
| $\text{CaCrO}_4(\text{s})$                                        | -5,015     |
| $\text{CaMoO}_4(\text{s})$                                        | -0,218     |
| $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$              | -6,067     |

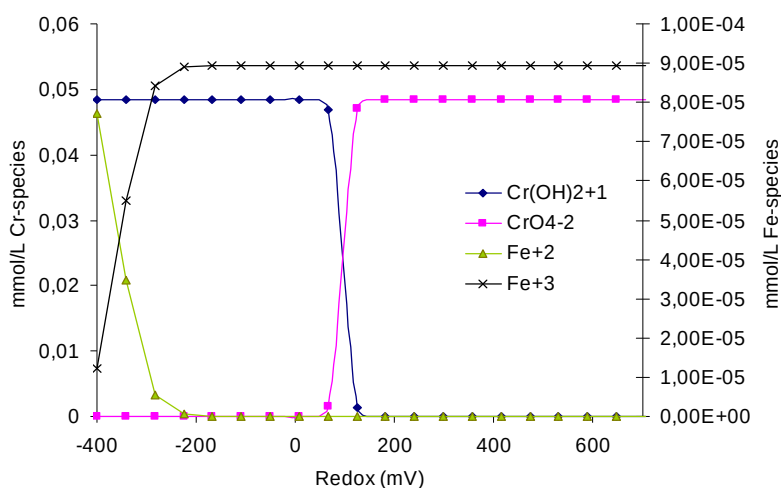


|                     |         |
|---------------------|---------|
| Cd metal (alpha)    | -29,475 |
| Cd metal (gamma)    | -29,58  |
| Cd(OH)2(s)          | -2,035  |
| Cd3(OH)4SO4(s)      | -11,382 |
| Cd3OH2(SO4)2(s)     | -20,029 |
| Cd4(OH)6SO4(s)      | -5,33   |
| CdCl2(s)            | -12,805 |
| CdCl2:1H2O(s)       | -11,737 |
| CdCl2:2.5H2O(s)     | -11,473 |
| CdMoO4(s)           | -2,262  |
| CdOHCl(s)           | -4,388  |
| CdSeO4:2H2O(s)      | -15,521 |
| CdSO4(s)            | -12,589 |
| CdSO4:1H2O(s)       | -10,974 |
| CdSO4:2.67H2O(s)    | -10,786 |
| Chalcanthite        | -13,59  |
| Chalcedony          | -2,272  |
| Chrysotile          | 6,79    |
| Co(OH)3(s)          | 17,715  |
| Cr(OH)3 (am)        | -0,996  |
| Cr(VI)-Ettringite   | -9,792  |
| Cr(VI)-Jarosite     | -12,361 |
| Cr2O3 (c)           | -1,597  |
| CrCl3(s)            | -54,582 |
| Cristobalite        | -2,471  |
| CrO3(s)             | -24,205 |
| Cu(OH)2(s)          | -1,199  |
| Cu3(AsO4)2:2H2O(s)  | -23,67  |
| CuCrO4(s)           | -13,711 |
| CuMoO4(s)           | -6,999  |
| CuOCuSO4(s)         | -18,713 |
| Cupric Ferrite      | 11,453  |
| CuSeO4:5H2O(s)      | -18,573 |
| CuSO4(s)            | -19,406 |
| Diaspore            | -0,667  |
| Epsomite            | -5,223  |
| Ettringite          | 2,736   |
| Fe(OH)2 (am)        | -9,507  |
| Fe(OH)2 (c)         | -8,634  |
| Fe(OH)2.7Cl.3(s)    | 4,155   |
| Fe2(SO4)3(s)        | -60,66  |
| Fe3(OH)8(s)         | -6,145  |
| FeAsO4:2H2O(s)      | -16,649 |
| FeCr2O4(s)          | -5,676  |
| FeMoO4(s)           | -14,047 |
| Ferrihydrite        | 1,41    |
| Ferrihydrite (aged) | 1,92    |
| Gibbsite (C)        | -1,54   |
| Goethite            | 4,238   |
| Goslarite           | -10,853 |

|                                                                        |         |
|------------------------------------------------------------------------|---------|
| Greenalite                                                             | -19,803 |
| Gypsum                                                                 | 0,316   |
| H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (s)                                    | -15,339 |
| Halite                                                                 | -4,692  |
| Halloysite                                                             | -8,852  |
| Hematite                                                               | 10,853  |
| Hercynite                                                              | -6,547  |
| Hg(OH) <sub>2</sub> (s)                                                | -6,325  |
| HgCl <sub>2</sub> (s)                                                  | -13,537 |
| HgSO <sub>4</sub> (s)                                                  | -24,856 |
| H-Jarosite                                                             | -29,541 |
| Imogolite                                                              | -6,432  |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)                      | -18,814 |
| K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (s)                                    | -8,329  |
| K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (s)                                    | -13,131 |
| K <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> (s)                                    | -10,03  |
| K-Alum                                                                 | -27,969 |
| Kaolinite                                                              | -6,612  |
| KCl(s)                                                                 | -4,299  |
| K-Jarosite                                                             | -14,317 |
| Langite                                                                | -9,483  |
| Lepidocrocite                                                          | 3,539   |
| Lime                                                                   | -13,079 |
| Maghemite                                                              | 3,434   |
| Magnesioferrite                                                        | 9,24    |
| Magnetite                                                              | 10,051  |
| Melanothallite                                                         | -23,497 |
| Melanterite                                                            | -17,971 |
| Mg(OH) <sub>2</sub> (active)                                           | -1,681  |
| Mg <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl·4H <sub>2</sub> O(s)              | -4,425  |
| MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s)                                   | -1,936  |
| MgCrO <sub>4</sub> (s)                                                 | -15,933 |
| MgMoO <sub>4</sub> (s)                                                 | -9,399  |
| MgSeO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O(s)                               | -10,95  |
| Mirabilite                                                             | -4,152  |
| Mn <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (s)                    | -17,669 |
| Montroydite                                                            | -6,159  |
| MoO <sub>3</sub> (s)                                                   | -20,361 |
| Morenosite                                                             | -11,577 |
| Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)                     | -25,844 |
| Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (s)                                   | -11,395 |
| Na <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)                     | -20,964 |
| Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (s)                                   | -10,887 |
| Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O(s)                 | -10,592 |
| Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> (s)                                   | -11,548 |
| Na-Jarosite                                                            | -19,853 |
| Ni(OH) <sub>2</sub> (am)                                               | -2,437  |
| Ni(OH) <sub>2</sub> (c)                                                | -0,051  |
| Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O(s) | -25,801 |
| Ni <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> (s)                  | -13,54  |

|                                                          |         |
|----------------------------------------------------------|---------|
| NiMoO <sub>4</sub> (s)                                   | -6,476  |
| NiSeO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O(s)                 | -17,003 |
| Nsutite                                                  | 21,609  |
| Periclase                                                | -4,923  |
| Portlandite                                              | -2,888  |
| Powellite                                                | -0,331  |
| Quartz                                                   | -1,814  |
| Retgersite                                               | -11,704 |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s)                       | -26,937 |
| SbO <sub>2</sub> (s)                                     | -4,978  |
| SeO <sub>3</sub> (s)                                     | -50,744 |
| Sepiolite                                                | 0,481   |
| Sepiolite (A)                                            | -2,198  |
| SiO <sub>2</sub> (am,gel)                                | -3,129  |
| SiO <sub>2</sub> (am,ppt)                                | -3,096  |
| Spinel                                                   | -7,867  |
| Tenorite(am)                                             | -0,434  |
| Tenorite(c)                                              | 0,416   |
| Thenardite                                               | -5,852  |
| Zincite                                                  | 0,093   |
| Zincosite                                                | -17,083 |
| Zn metal                                                 | -42,283 |
| Zn(OH) <sub>2</sub> (am)                                 | -1,139  |
| Zn(OH) <sub>2</sub> (beta)                               | -0,412  |
| Zn(OH) <sub>2</sub> (delta)                              | -0,254  |
| Zn(OH) <sub>2</sub> (epsilon)                            | -0,179  |
| Zn(OH) <sub>2</sub> (gamma)                              | -0,388  |
| Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)    | -8,817  |
| Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl(s)                  | -4,66   |
| Zn <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O(s) | -21,247 |
| Zn <sub>3</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (s)     | -33,908 |
| Zn <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> (s)    | -6,536  |
| Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> (s)    | -5,848  |
| ZnCl <sub>2</sub> (s)                                    | -20,976 |
| ZnMoO <sub>4</sub> (s)                                   | -6,678  |
| ZnSeO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O(s)                 | -16,152 |
| ZnSO <sub>4</sub> ·1H <sub>2</sub> O(s)                  | -12,401 |

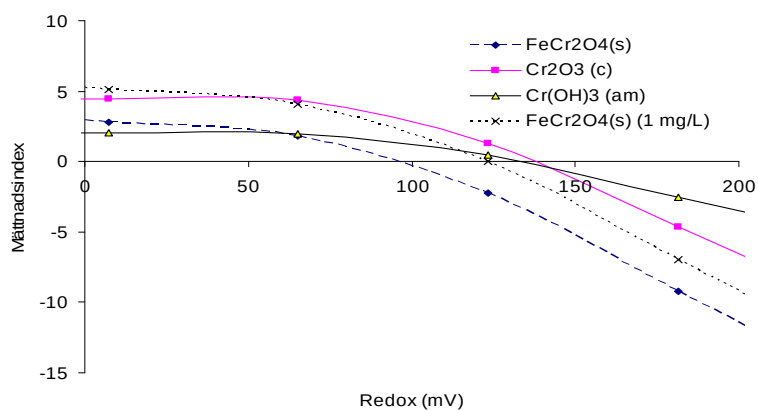
En modellering av fördelningen av järn och kromspecies i förhållande till redox i lakvattnet från driftsdata vecka 3, 2009 finns i Figur 20. Vid redoxpotentialer över 150 mV dominerar Cr(VI) över Cr(III). I det aktuella lakvattnet låg redoxpotentialen på 152 mV.



Figur 20. Fördelningen av järn- och kromspecies i lakvatten från tvättad aska.

Figure 24. Distribution of iron and chromium species in the leachate from washed ash.

Mättnadsindex för de mineral som styr utlakningen av krom i redoxintervallet 0-200 mV finns i Figur 21. Modelleringen är gjord på analyser från driftsdata vecka 3, 2009 i tre av fallen. I ett av fallen (markerat med  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (1 mg/L) i teckenförklaringen) ökades koncentrationen av järn från 0,005 mg/L till 1 mg/L vilket resulterade i att  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  föll ut vid ett högre redox. Modelleringen visar att det genom att sänka redoxpotentialen eller genom att öka koncentrationen av järn i tvättprocessen finns möjligheter att minska lösligheten av krom.



Figur 21. Mättnadsindex för krom(III)-föreningar som funktion av redoxpotentialen. Modelleringen baseras på lakdata från tvättad aska.

Figure 25. Saturation indices of chromium (III) compounds as a function of redox potential. The modeling is based on leaching data from the washed ash.



Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem.

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig Industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED  
STATENS ENERGIMYNDIGHET

VÄRMEFORSK SERVICE AB  
101 53 Stockholm  
Tel 08-677 25 80  
Fax 08-677 25 35  
[www.varmeforsk.se](http://www.varmeforsk.se)

Beställning av trycksaker  
Fax 08-677 25 35