

Våt rening av askor, metodöversikt

Henrik Bjurström och Britt-Marie Steenari

Våt rening av askor, metodöversikt

Wet treatment of ashes, a survey of methods

Henrik Bjurström
ÅF-Energi & Miljö AB

Britt-Marie Steenari
Chalmers Tekniska Högskola

Q4-129
Upparbetning av aska genom våta metoder, förstudie

VÄRMEFORSK Service AB
101 53 STOCKHOLM · Tel 08-677 25 80
Oktober 2003
ISSN 0282-3772

Abstract

Behandling av askor genom extraktion med en vätska, vatten eller en vattenlösning, är ett enkelt sätt att rena den från miljöstörande ämnen. I föreliggande rapport lämnas en översikt över de metoder som utvecklats fram till en tillämpning i anläggningar eller har förutsättningar att bli verklighet inom en snar framtid. Såväl enkla tvättar som lakning (extraktion) med mer aggressiva vätskor och återvinning av material beskrivs.

Sammanfattning

Aska innehåller miljöstörande ämnen såsom lösliga salter, alkali som ger högt pH, metaller, tungmetaller och organiska föreningar. Vid användning av aska ställs det krav på att askan är stabil, d v s att den inte påverkar den närmaste omgivningen och miljön i negativ riktning. Det som menas med stabil är att vatten som kommer i kontakt med askan inte skall ta upp miljöstörande ämnen såsom tungmetaller annat än i mycket begränsad omfattning. Tungmetallers närvaro i askan innebär inte alltid att dessa lakas ut av vattnet till omgivningen, eftersom de kan vara stabilt bundna i askan, men de innebär alltid ett osäkerhetsmoment. Det är troligt att någon form av rening av flygaskan från avfallsförbränning måste göras även om den skall deponeras.

Tvätt eller upplösning med ett lösningsmedel som vatten eller en syra är ett jämförelsevis enkelt sätt att minska risken för förorening av omgivningen genom att rena askan från lakbara ämnen. Det är i andra sammanhang välbeprövade och robusta tekniker som kan anpassas till de förutsättningar som ges av askans sammansättning och egenskaper. I denna rapport presenteras en översikt över metoder.

Våta behandlingar kan ses som en separations- och koncentrationsprocess: dels avlägsnas miljöstörande ämnen från askan, dels koncentreras de i en rest med en mindre volym. De utgör en perfekt förbehandling, för olika former av stabilisering, däribland termisk behandling som förglasning eller sintring, eller för användning t ex i vägbyggen eftersom den undanröjer hindren för detta, nämligen de lösliga salterna.

I denna rapport presenteras en systematik för en våt behandling i reningssyfte och en översikt över metoder av intresse i industriella sammanhang. Ett antal olika våta behandlingsprocesser är i drift utomlands, framför allt för flygaska och rökgasreningsrester från avfallsförbränningsanläggningar. Det pågår flera aktiviteter varav en del inte kommit till tillämpning ännu.

Det förefaller idag inte vara aktuellt att behandla bioaska som skall återföras till skogsmark den våta vägen. Det finns idag ingen beprövad teknik att behålla kalium i askan eller föra det tillbaka till askan. Elektrodialys kan kanske vara en sådan teknik, men den befinner sig på forskningsstadiet.

Utvinning av metaller eller andra begärliga komponenter ur aska förefaller i dag inte vara självständigt ekonomiskt motiverbar.

Det sammantagna intrycket är att våt rening är en genomförbar väg att behandla askor, men att dess förutsättningar för de askor som uppstår i de svenska anläggningarna behöver studeras för varje fall.

Summary

Ash contains elements and compounds that are questionable from an environmental point of view, such as very soluble salts, alkali yielding a high pH-value, metals, heavy metals and organic compounds. When ash is to be used, one requires that it is stable, i.e. that it does not influence the immediate surroundings and the environment in a negative way. Stability means that water that comes into contact with ash shall not pick up environmentally disruptive compounds to any significant extent. The presence of heavy metals in the ash does not always lead to their being leached to the surroundings, but it does always imply an uncertainty. It is probable that fly ash from incineration of municipal solid waste has to be treated in some way before it is landfilled.

Washing the ash or dissolving it partially with a solvent such as water or an acid is a relatively simple method to reduce the risk for contamination of the environment by removing soluble compounds from the ash. Such methods consist of techniques that in other applications are proven and robust, and that may be adapted to the present conditions: the composition and the properties of the ash. In this report, a survey of methods is presented.

Wet treatments may be apprehended as a combined separation and concentration process: on the one hand environmentally disruptive compounds are removed from ash, on the other hand these are concentrated in a remainder with a smaller volume. These methods are a perfect pretreatment for various stabilization methods, also thermal treatments such as vitrifying or sintering, or for utilization of the ashes e.g. in public works as they remove the obstacles to a good performance, namely the soluble salts.

In this report are presented a systematic description of wet treatments aiming at purification and a survey of methods of industrial interest. A certain number of wet treatment methods are in operation outside Sweden, principally for fly ash from municipal solid waste incinerators. Several activities presently under way have not yet resulted in a full-scale plant.

At present, it does not seem interesting to treat bioashes that are to be spread on forest soils using a wet method. Today, there is not any proven method to keep potassium in the ash or to return it to the ash. Electrodialysis could be such a technique, but at present it is still in the research stage.

Extraction of metals or other components from ash does not seem to be economically profitable on its own merits today.

The overall impression is that wet methods are a feasible way to treat ashes, but that they need to be studied in each case for the fly ashes or air pollution control residues that are produced in Swedish plants.

Innehållsförteckning

1	BAKGRUND	1
2	UPPDRAGET	2
3	ASKOR	3
3.1	OLIKA TYPER AV ASKOR	3
3.2	ASKMÄNGDER FRÅN AVFALLSFÖRBRÄNNINGEN I SVERIGE	5
3.3	BIOBRÄNSLEASKOR I SVERIGE	7
4	KEMISKA FÖRUTSÄTTNINGAR FÖR VÅT RENING	8
4.1	ASKORS EGENSKAPER	8
4.2	ANALYSER AV ASKA FRÅN AVFALLSFÖRBRÄNNINGEN	12
4.3	ANALYSER AV ASKA FRÅN BIOBRÄNSLEN OCH SLAM	15
4.4	ORGANISKT MATERIAL OCH OFÖRBRÄNT	17
5	SYSTEMATIK FÖR DELPROCESSERNA I DEN VÅTA RENINGEN	19
5.1	ALLMÄNNA SYNPUNKTER	19
5.2	EXTRAKTION UR ASKAN	22
5.3	BEHANDLINGEN AV DEN FASTA ÅTERSTODEN	27
5.4	BEHANDLINGEN AV LAKVÄTSKAN	28
5.5	RESTERNA FRÅN BEHANDLINGEN AV LAKVÄTSKAN	30
6	DETALJSTUDIER AV NÅGRA METODER	31
6.1	TVÄTT OCH NEUTRALISERING	31
6.2	ALKALISKA TVÄTTAR ELLER ALKALISK EXTRAKTION	33
6.3	SURA TVÄTTAR ELLER SUR EXTRAKTION	36
6.4	UTVINNING AV KOMPONENTER I ASKAN	38
6.5	ELEKTRODIALYS	43
6.6	METODER FÖR VILKA INFORMATIONEN ÄR OFULLSTÄNDIG	45
7	DISKUSSION	46
8	SAMMANFATTNING OCH SLUTSATSER	50
9	REFERENSER	51

Bilagor

- A ANALYSER AV ASKA**
- B ALKALISK TVÄTT INFÖR INGJUTNING I CEMENT**
- C ALKALISK TVÄTT INFÖR CEMENTTILLVERKNING**
- D ALKALISK TVÄTT OCH STABILISERING MED JÄRNSULFAT**
- E ALKALISK TVÄTT FÖLJD AV STABILISERING MED KOLDIOXID**
- F ALKALISK TVÄTT OCH SEPARATION AV BLY**
- G ALKALISK TVÄTT FÖLJD AV SUR TVÄTT**
- H SUR TVÄTT MED DEPONERING AV FASTA ÅTERSTODEN**
- I SUR TVÄTT, FASTA ÅTERSTODEN BLANDAS MED SLAGGEN**
- J SUR TVÄTT FÖLJD AV TERMISK STABILISERING (3R)**
- K SUR TVÄTT FÖLJD AV EN UPPARBETNING AV TUNGMETALLERNA**
- L RENING FRÅN DIOXINER**
- M UTVINNING AV FOSFOR UR SLAMASKA**
- N UTVINNING AV KALIUM UR ASKA**

1 Bakgrund

Aska innehåller miljöstörande ämnen såsom lösliga salter, alkali som ger högt pH, metaller, tungmetaller och organiska föreningar. Vid användning av aska ställs det krav på att askan är stabil, d v s att den inte påverkar den närmaste omgivningen och miljön i negativ riktning. Det som menas med stabil är att vatten som kommer i kontakt med askan inte skall ta upp miljöstörande ämnen såsom tungmetaller annat än i mycket begränsad omfattning. Tungmetallers närvaro i askan innebär inte alltid att dessa lakas ut av vattnet till omgivningen, eftersom de kan vara stabilt bundna i askan, men de innebär alltid ett osäkerhetsmoment. Koncentrationen av tungmetaller och/eller deras tillgänglighet/lakbarhet kan användas som kriterium för den art av omhändertagande eller slutförvar som askan kräver (deponiklass 1, 2 eller 3).

Det finns två vägar för att minska denna utlakning eller risk för utlakning i syfte att få fram produkter som lättare kan omhändertas eller nyttiggöras. Den ena är att stabilisera komponenterna i askan genom att:

- o använda kemiska tillsatser som binder miljöstörande ämnen, t ex som fosfater eller sulfider
- o gjuta in askan i cement eller bitumen
- o förglasa eller sintra ihop askan

Den andra metoden är att avlägsna de störande komponenterna i askan innan denna omhändertas eller nyttiggörs. De två huvudsyftena för denna rening av askan är att minska den volym material som deponeras, deponimassan, och att avskilja tungmetaller inför återvinning eller kontrollerad deponering.

All behandling av aska, stabilisering eller separation, för med sig kostnader som det ibland kan vara svårt att motivera. Då aska stabiliserats har den drivande kraften tidigare varit nödvändigheten att minska askans påverkan på miljön. Nu har dock ambitionen höjts från ett omhändertagande under ansvarsfulla former till ett nyttiggörande av aska och andra restprodukter vilket ändrar förutsättningarna för frågan om stabilisering och separation av oönskade komponenter från askan.

Målet för Värmeforsks delprogram ”Miljöriktig användning av askor” är bl a framläggning av kriterier för användning av aska i olika sammanhang. Bland dessa kommer det med all säkerhet att finnas kvantitativa krav på egenskaper, t ex på lakbarhet eller på mekanisk hållfasthet. Det är inte omöjligt att det även kan ställas krav på den kemiska sammansättningen och långtidsegenskaper. Krav kan ställas på att aska som använts som material i t ex vägbyggen skall återvinnas när vägarna eller materialen tjänat ut. Om man förutsätter att endast utspädning är moraliskt tveksamt, och heller inte alltid är möjlig, är det bland metoderna för att erhålla en stabil aska bara separation som kan påverka sammansättningen i tillräcklig omfattning. Dessutom har separationsprocesser ofta en viss stabiliserande effekt.

2 Uppdraget

Uppdraget som redovisas genom föreliggande rapport är en förstudie över våt rening av askor och rökgasreningsrester. Med våt rening avses metoder där askan utsätts för en vätska och en del av komponenterna (helst de oönskade) avskiljs eller separeras, d v s förs över från den fasta askmatrisen till ett lösningsmedel.

De utgående materialen från den våta separationen är inte endast den renade fasta matrisen utan även en lösning som innehåller de oönskade ämnena. Hur attraktiv en reningsprocess är beror också på hur denna behandlingsrest kan upparbetas, för deponering, för nyttigörande eller för utvinning av lösta komponenter.

Prestanda hos en kemisk process, vilket en separation är, beror på råvaran som i detta fall är en aska. Denna studie fokuseras i första hand på askor från avfallsförbränningen, från kretsloppbränslen (t ex slam) och på blandbränslen. Utredningen tar även hänsyn till askor från rena biobränslen och eventuellt till kolaskor, i den mån det anses vara befogat.

Målet för uppdraget är en sammanställning av förekommande eller föreslagna separationsmetoder där aska behandlas med ett lösningsmedel, i första hand vatten. Ett delmål är en översikt över processer som är kommersiellt tillgängliga eller kan tänkas bli det inom några år. Sammanställningen skall vara ett underlag för en teknisk och ekonomisk bedömning av möjligheter, en identifiering av problem samt rekommendationer om tänkbara åtgärder, t ex fortsatta utvecklingsinsatser inom området.

I uppdraget ingår inte någon bedömning av behovet av att rena olika typer askor eller vilka kriterier som ställs på den renade askan.

I en parallell utredning, vilken också utförs inom Värmeforsks askprogram (Q4-128), studeras termiska metoder för att åstadkomma motsvarande separation [1]. I termiska metoder utnyttjas skillnader i förångningstemperatur för att åstadkomma separationen.

Uppdraget har samfinansierats av Värmeforsks delprogram ”Miljöriktig användning av askor” och Ångpanneföreningens Forskningsstiftelse (ÅFORSK) Det har genomförts som ett samarbete mellan Chalmers Tekniska Högskola, Inst. för Oorganisk Miljökemi och ÅF-Energikonsult, numera ÅF-Energi & Miljö.

Referensgruppen för uppdraget har bestått av Anna Hindersson, Vattenfall Utveckling och Lars-Erik Hägerstedt, Fortum Teknik och Miljö.

3 Askor

3.1 Olika typer av askor

Aska är den fasta, huvudsakligen oorganiska delen av bränslet som återstår efter förbränningen i en anläggning. Bland resterna efter förbränningen ingår även de tillsatser som använts för att rena rökgaserna från t ex svavel, saltsyra m m och förbrukats. I strikt mening är inte rökgasreningsrester askor, men i en rökgasreningsrest kan det finnas aska. I denna rapport följs språkbruket som kallar alla fasta rester för aska, d v s såväl den egentliga askan som rökgasreningsrester. Där det är motiverat kommer det att preciseras om det är egentliga rökgasreningsrester som avhandlas.

Askor och rökgasreningsrester är inhomogena material, med en sammansättning och egenskaper som beror på:

- o bränslets sammansättning
- o de eventuella reningskemikalier som används
- o förbränningsanläggningens uppbyggnad, inklusive dess rökgasreningsprocess, och driftförhållanden
- o var i anläggningen askan tas ut och hur den hanteras därefter.

Faktaruta: är flygaska en aska eller en rökgasreningsrest?

Svaret på denna fråga är ”både och”: när rökgaser renas från stoft erhålls flygaska. Vilket av de två orden som används beror på omständigheterna. För biobränslen består rökgasreningen oftast av partikelavskiljning och NO_x-reducering. Resten från denna rening är i strikt mening aska. Vid förbränningen av avfall tillsätts kemikalier som t ex kalk för att rena rökgaserna från svaveloxid och saltsyra. Flygaskan och de förbrukade fasta kemikalierna avskiljs ofta i samma utrustning. Det är inte ovanligt att denna blandning kallas för flygaska trots att resterna från reningen av sura gaser kan dominera.

Kännetecken för den svenska energimarknaden är det stora antalet olika bränslen som används, med en ur internationellt perspektiv stor andel fasta biobränslen. Vid sidan om de fossila bränslen (d v s kol, brunkol och skiffer) finns bland biobränslen:

- o trädbränslen, som inte har omvandlats kemiskt eller biologiskt, i vilka ingår såväl de med ett skogligt ursprung (stamved, GROT, m m) som biprodukter från den träbearbetande industrin (bark, spån, kaprester, m m)
- o energigrödor som rörflen eller energiskogar (främst Salix)
- o rester från jordbruk som halm m m
- o torv¹
- o återvunna bränslen såsom rivningsvirke, vissa biprodukter från industrin
- o rötslam m m

¹ Torv anses ibland vara ett fossilt bränsle, ibland ett biobränsle. I Torvutredningen anses det inte vara ett fossilt bränsle [2].

Utsorterat avfall är en jämförelsevis ny bränslekategori som tillkommit efter att förbudet att deponera organiskt material trätt i kraft. Hushållsavfall betraktas, bl a i skattesammanhang, som ett biobränsle, men det är tveksamt om alla avfallsfraktioner, t ex fluff², är biobränslen.

Från flytande bränslen bildas endast en liten mängd aska³, huvudsakligen sot och rester av de katalysatormaterial som bränslet varit i kontakt med under tillverkningen. Den bildade askan kan dock innehålla höga halter av vissa metaller som kan vara intressanta att återvinna. Ett exempel är vanadin och nickel i aska från eldningsolja.

I analysen av askhanteringen i Sverige skall alltså hänsyn tas till ett stort antal olika bränslen som dessutom blandas ganska mycket [3]. Det är dock möjligt att sammanföra de olika asktyperna till grupper med liknande egenskaper.

Generellt kan de askbildande ämnena i ett bränsle delas upp i grupper med liknande kemisk karaktär. Den första gruppen innehåller de mineral och andra ”färdiga” kemiska föreningar som följer med bränslet in i pannan. Den andra gruppen består av de metalljoner och andra molekyelfragment som sitter i den organiska (biologiska) strukturen i bränslet. Den tredje gruppen består av de joner som finns lösta i den vätska som finns i bränslepartiklarnas porer samt i cellvätskan i de biologiska materialen.

Under förbränningen sker ett stort antal omvandlingar och kemiska reaktioner som omsätter både den organiska och den oorganiska delen av bränslet samt ger upphov till den slutliga askan.

Oavsett förbränningsanläggningens uppbyggnad finns två huvudkategorier av askor. *Bottenaska* (vilken normalt benämns som slagg vid förbränning av avfall i en rostpanna) är den aska som kvarstår i pannan efter förbränningen. I en fluidbäddpanna benämns den oftast bäddsand eller bäddaska, men även pannsand. *Flygaska* är det material som separeras genom partikelavskiljare i rökgaskanalen. Den består av fast material som följt med rökgaserna ut ur eldstaden men också av ämnen som kondenserat under rökgasreningen. Även bland flygaskor finns olika typer med varierande egenskaper beroende på den avskiljningsteknik som används, t ex cyklon, elektrofilter, textilt spärfilter eller våt skrubber.

För att neutralisera de sura gaserna i rökgaserna brukar man spruta in fasta kemikalier som kalciumhydroxid (släckt kalk) eller natriumvätekarbonat. För att reducera halten kvicksilver kan aktivt kol tillsättas. Oftast är det rationellt att avskilja kemikalierna som reagerat, *rökgasreningsresterna*, tillsammans med den egentliga flygaskan.

Ett alternativ till denna torra rökgasrening är att tvätta rökgaserna och absorbera sura gaser (svaveloxid, saltsyra m fl) i en vattenlösning. I så fall avskiljs stoftet i ett tidigare steg, men en del återfinns i vattnet och i slammet från reningen av detta vatten.

² Fluff är den lätta fraktionen som erhålls vid fragmenteringen av bilar (den s k Automotive Shredder Residue, ASR), huvudsakligen plastmaterial från inredningen, kablar mm.

³ ... och i fallet tung eldningsolja, rester från svavelreningen.

Vissa miljörelevanta egenskaper är karakteristiska för flygaskor. Generellt har flygaska från förbränning av avfall och vissa typer av biobränslen hög alkalinitet, förhöjda halter klor och lättlösliga salter, samt förhöjda halter av tungmetaller. Detta gör denna typ av flygaska speciellt intressant för behandling. Även för bottenaskor kan det finnas intresse att avskilja farliga komponenter.

Forskning och utveckling pågår över hela världen för att minska andelen miljöfarliga ämnen i aska. Detta arbete är främst inriktat mot flygaska från förbränning av avfall, bland- och biobränslen för att möjliggöra en användning. Enligt EU-rådets direktiv 91/678/EEG klassas flygaska från hushållsavfallsförbränning som farligt avfall, vilket enligt direktiv 1999/31 medför att avfallet måste deponeras på upplag som skall möta de strängaste kraven. Upplaget skulle möjligen inte behöva uppfylla lika höga tekniska krav om en behandling av flygaskan skulle leda till att den klassas som icke-farligt avfall. Behandling av flygaskan skulle även kunna ge ett potentiellt mer inert material som har större potential att nyttiggöras som t ex konstruktionsmaterial.

Även om behandling av flygaska inte leder till lägre deponeringskrav kommer eventuellt askbehandling ändå att tillämpas i framtiden [4]. Enligt Miljöbalken krävs att verksamhetsutövaren tillämpar bästa möjliga teknik, vilket betyder att behandling av flygaska kan komma att krävas om det anses att en viss metod gagnar miljön. Dessutom finns i Miljöbalken en princip om att förorenaren betalar, vilket sätter press på verksamhetsutövaren.

3.2 Askmängder från avfallsförbränningen i Sverige

Behandling av aska är aktuellt främst för aska från avfallsförbränning eftersom den innehåller större mängder hälso- och miljöpåverkande komponenter än vad de flesta biobränsleaskorna gör, se avnitt 4 "Kemiska förutsättningar för våt rening". Vid förbränning av hushållsavfall i en rostpanna bildas cirka 20 viktprocent bottenaska/slagg och 3-5 viktprocent flygaska, inklusive rökgasreningsrest, av den tillförda mängden avfall [5].

Resterna från förbränning av avfall skiljer sig dock markant mellan olika anläggningar beroende på förbränningsteknik (rost- eller fluidbäddpanna) och rökgasreningsteknik [6]. Rökgasreningen för många förbränningsanläggningar består av flera delsteg, bland annat ett elektrofilter och/eller ett spärrfilter där en torr flygaska skiljs av samt ett vått reningssteg (t ex rökgaskondensering) där återstoden bildar ett slam. Ofta sprutas kalk in i rökgaskanalen för att binda sura gaser som saltsyra och svaveldioxid samt aktivt kol för att binda t ex kvicksilver eller organiska ämnen som dioxiner. Vanligen avskiljs dessa tillsatser tillsammans med den mineraliska resten av bränslet. Flygaskan och slammet från rökgasreningen benämns ofta tillsammans som rökgasreningsrester⁴ (RGR).

År 2001 förbrändes totalt cirka 2 459 000 ton avfall i Sveriges 25 avfallsförbränningsanläggningar [6], varav 1 504 000 miljoner ton hushållsavfall och 955 000 ton

⁴ En tidigare benämning för RGR, rökgasreningsrest, var RGP, rökgasreningsprodukt.

industriavfall. År 1999 motsvarade den uppkomna mängden RGR (flygaskor och slam från rökgaskondensering) och bottenaska i Sverige i genomsnitt 3,9 procent respektive 19,2 procent av mängden förbränt avfall. Om samma andelar antas för år 2001 blir den totala mängden RGR omkring 96 000 ton och den totala mängden bottenaska omkring 472 000 ton.

De största avfallsförbränningsanläggningarna i Sverige ligger i Stockholm, Göteborg, Linköping, Uppsala, Malmö och Umeå. I Tabell 1 visas en sammanställning över de tillförda avfallsmängderna (hushållsavfall och industriavfall) samt den producerade mängden flygaska och rökgasreningsslam för dessa sex avfallsförbränningsanläggningar. Mängden aska som uppkommer i svenska anläggningar bör ställas i relation till den kapacitet som är lämplig för olika behandlingsprocesser.

Askor från avfallsförbränning håller i vissa fall mycket höga halter av tungmetaller vilket givetvis är gynnsamt om man syftar till att utvinna några av dessa metaller, men detta ställer stora krav på reningen av avloppen från en våtkemisk behandlingsprocess. Det samma gäller givetvis den renade askprodukten där det ställs stora krav på avskiljningsgraden för att den renade askprodukten skall kunna användas utanför en deponis område.

Tabell 1. Tillförda avfallsmängder och motsvarande mängder RGR och rökgasreningsslam för de sex största avfallsförbränningsanläggningarna i Sverige 2001.

Table 1. Supplied amount of solid waste for incineration and APC (air pollution control) residues produced at the six largest waste incineration plants in Sweden 2001.

Anläggningar	Totalt tillfört avfall (ton)	Producerad mängd flygaska+slam (ton)	Mängd flygaska+slam (ton/h) vid 7 800 drifttimmar
Stockholm, Högdalenverket [7]	449 162	19 812	2,5
Göteborg, Renova [8]	352 052	14 996	1,9
Linköping, Gärsdalenverket [9]	225 560	5 329	0,7
Uppsala [10]	221 948	5 304	0,7
Malmö avfallsvärmeverk [11]	205 373	6 591	0,8
Umeå, Dåva kraftvärmeverk [12]	118 564	3 846	0,5
Summa:	1 572 659	55 878	7,1

3.3 Biobränsleaskor i Sverige

Även om rening av askor eller separation av miljöstörande ämnen främst är aktuellt för askor från förbränning av avfall kan även askor från andra bränslen komma ifråga. Då aska från trädbränslen skall spridas i skogsmark, t ex i kompensations syfte, gäller gränsvärden för bl a tungmetaller [13]. Vissa sådana askor kan innehålla något förhöjda halter av en eller flera tungmetaller vilket gör dem olämpliga för användning eller återföring.

Exempel på biobränslen som ger askor med höga halter av vissa tungmetaller är Salix och återvunna bränslen såsom returträflis. Salix innehåller höga halter kadmium medan man för returträflis främst har uppmärksammat höga halter zink och bly. Exempel på anläggningar som eldar returträflis och Salix är Händelö P11 i Norrköping (returträflis) och Ena Kraft i Enköping (Salix).

I en studie som omfattade ett urval av Svenska Fjärrvärmeföreningens medlemsföretag inventerades bioaskor och blandaskor [3]. Mängden askor som härrör helt eller delvis från biobränslen var ca 200 000 ton i urvalet, varav 56 000 ton var ”rena” bioaskor som kunde återföras och ca 11 000 ton befanns i en gråzon. Det innebär att ca 130 000 ton bioaskor i utredningen skulle ha varit i behov av någon slags rening om de skulle ha varit aktuella att sprida i skogsmark. I andra sammanhang är det inte säkert att de behöver renas om deras halter av tungmetaller är acceptabla för detta ändamål. Det är svårt att bedöma hur stora mängder av denna typ av bioaskor som skulle kunna vara aktuella för rening i Sverige. Den mängd aska som faller vid en anläggning överskrider sällan 10 000 ton per år och är ofta mindre än 1000 ton.

4 Kemiska förutsättningar för våt rening

Rening av aska förutsätter att de föreningar eller ämnen som skall avskiljas från askan har egenskaper som avviker från askmatrisens, vilken antas vara mer eller mindre inert. I en process för våt rening, d v s blandning av askan med ett lösningsmedel (i första hand vatten) följd av en avskiljning av en fast återstod från en vätska som innehåller de oönskade ämnena, utnyttjas den större lösligheten hos dessa ämnen och deras föreningar jämfört med den lägre lösligheten hos matrisens övriga komponenter.

Denna våta rening behöver oftast förberedas genom någon typ av mekanisk bearbetning av askan. Detta kan vara siktning, magnetseparering av metallfragment, malning etc...

Reningen med en vätska utförs sedan vid rumstemperatur och atmosfärstryck eller vid något förhöjda temperatur och tryck. I undantagsfall bildas nya föreningar. Några kemiska reaktioner som omsätter stora energimängder kan inte förväntas.

Löslighet, liksom flyktighet i diskussionen av termiska reningsprocesser [1], är ett relativt begrepp. Det är här frågan om att jämviktskoncentrationen för en eller flera av de lösliga formerna av ett visst ämne är tillräckligt högt för att ämnet skall gå över i vätskefasen med en hastighet som tillåter att reningen utförs i en rimligt kompakt anläggning under en rimlig tidsperiod och i tillräckligt stor omfattning. Det är möjligt att styra jämviktsläget i ett extraktionssteg med temperaturen och genom att se till att vätskan innehåller lämpliga komponenter.

4.1 Askors egenskaper

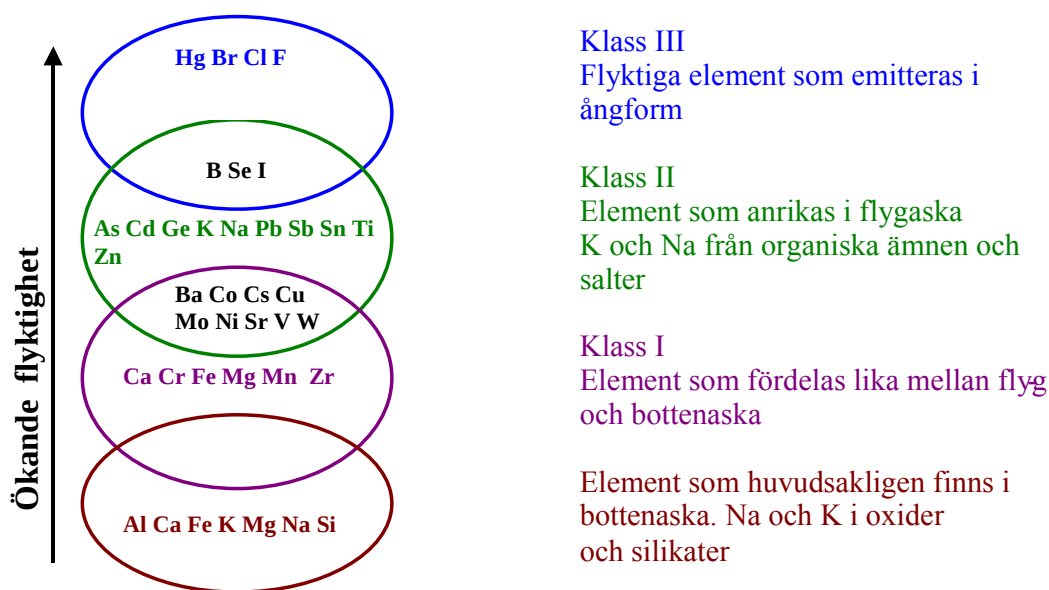
De egenskaper som är viktiga från askhanterings och reningens synpunkt är

- o elementarsammansättning
- o partikelstorleksfördelning
- o lakbarhet för miljömässigt viktiga komponenter
- o fördelningen i de olika fraktionerna av de ämnen som skall överföras till vätskan
- o neutraliseringsförmåga
- o packningsbarhet och härdningsförmåga

De olika askflödena har, oberoende av bränslet, vissa generella egenskaper. Bottenaska består av grova partiklar, rester av mineral som ingår i bränslet, sand, stenar och agglomerat av sand och aska. Tyngre metallfragment och andra oorganiska komponenter i bränslet hamnar också i bottenaskan. En cyklonaska är mera finkornig med jämnstora partiklar. Askan som samlas upp i filtret är mycket finkornig och innehåller partiklar i storleksordningen någon mikrometer och mindre.

Även elementarsammansättningen varierar mellan de bildade askfraktionerna. I bottenaskan ansamlas de minst flyktiga komponenterna och i filteraskan de mest flyktiga. Cyklonaskan innehåller komponenter av båda sorter.

Det har visats i många undersökningar som berört förbränning av kol och biobränslen att salter och tungmetaller anrikas i finfraktionen, d v s i flygaskan [14], [15]. Metallföreningarnas tendens att anrikas i flygaskan beror inte bara på fysikaliska fenomen som kondensation/kristallisering på den stora yta som de små partiklarna erbjuder, utan också på de kemiska processerna under förbränningen. En hög klorhalt i bränslet samt en hög vattenhalt i rökgasen gynnar förgasning av metaller som klorider och hydroxyklorider [16].



Figur 1. De olika grupperna av grundämnen med hänsyn till flyktighet och tendens att anrikas i olika askströmmar

Figure 1. The different groups of elements with regard to volatility and distribution in different ash streams.

Om förbränningstemperaturen är så hög att bränsleaskan sintrar eller smälter kommer alla askfraktioner att innehålla partiklar som består av stelnad smälta. Oftast är basen i smältan silikater av olika typer och metaller blir bundna i det bildade silikatglaset, och därmed svåra att laka ut.

Förbränning i rosterpanna ger stor mängd bottenaska (oavsett bränsle) medan man från en fluidiserad bäddpanna får en större mängd aska i cyklonen och en liten mängd från filtret. Andelen bottenaska som tas ut från en fluidbädd är relativt liten, ca 25 % av hela askflödet. Normalt är temperaturen högre i en rosterpanna än i en fluidbädd och därför är det vanligare att bottenaska från roster innehåller stelnad asksmälta.

Bottenaska innehåller huvudsakligen kisel, syre, järn, aluminium, kalcium, natrium, kalium och kol. Vanligast är att dessa element är bundna som silikater och oxider. Halterna av miljöstörande metaller är relativt låga och metallerna är begränsat lakbara. Partiklar som insamlas i rökaskanalen innehåller högre halter av metaller och förutom att metallerna är bundna till silikater och oxider förekommer även karbonater, sulfater och klorider d v s mera lösliga föreningar. Om kalk tillsätts i rökaskanalen för att fånga sura gaser som saltsyra och svaveloxider kommer filteraskan att innehålla kalciumklorid och kalciumsulfat, vilket innebär en stor andel lösligt material. I den lösliga delen ingår även salter av metaller som bly, kadmium, koppar m fl [17], [18], [19].

Särskilt intressant ur miljösynpunkt är processen genom vilken olika metaller löses ut från askan. Den är sammansatt av flera delprocesser där lösligheten för den aktuella kemiska föreningen är en viktig faktor. Lösligheten för de metallföreningar som finns i askan beror ofta av pH, temperatur, tillgång till bl a komplexbildare samt av oxidationstillståndet i lakvattnet (tillgång till luft) och styr till stor del hur snabbt metallerna kan lösas ut ur askpartiklarna [20]. Askpartikelns porositet och specifika yta är en annan viktig faktor eftersom detta avgör hur stor yta som kan nås av vattnet och hur snabbt joner kan diffundera ut ur porerna till den omgivande lösningen. Detta innebär också att alla processer som innebär att en större yta nås av vätskan gynnar lakningen/extraktionen. Det kan handla om omrörning, förflyttning av askhögar, packning och täckning av asklager etc....

Lakningen från ett askupplag är en långsam process⁵, medan lakningen som utförs i reningssyfte bör vara snabb. Laktester som utförs för att studera den ena eller den andra processen kommer att skiljas och resultaten är inte nödvändigtvis överförbara. Standardtester har utarbetats med avsikt att simulera hur metaller frisläpps från askan då den lagts i en deponi. Det finns standardtester som används för att bedöma ett materials potential att vara hälso- och miljöfarlig.

Halten vattenlösligt material i askor varierar mycket. För att göra ett försök till generalisering kan man säga att askor som har en hög halt klorider också har en hög andel vattenlösligt. Sådana askor är flygaskor från avfallsförbränningen, halm, och vissa andra biomassor. Flygaskor från träbaserade bränslen innehåller visserligen inte mycket klorider men ofta kalcium i hög halt. Detta ger även en askmatris (mineralogisk huvudsammansättning) som är relativt lättlöslig i vatten. Om man, å andra sidan, har en askmatris som mest består av silikater, och kanske till och med sintrade och förglasade silikatpartiklar, är det inte troligt att den vattenlösliga delen är stor. Dock kan det vara så att metallsalter sitter adsorberade på partikelytorna och dessa salter kan vara vattenlösliga.

I hanteringen av aska vid en förbränningsanläggning och vid en anläggning för rening av aska måste hänsyn tas till att askan genomgår vissa omvandlingsprocesser när den utsätts för luftens innehåll av fukt och koldioxid. Åldringsreaktionerna innebär att både askmatrisen, d v s huvudkomponenterna, och många av metallföreningarna övergår i

⁵ Avgången av miljöstörande föreningar från ett askupplag kan vara stor därför att dessa finns i eller på finpartiklarna som sköljs bort av vattnet (eller blåses bort av vinden).

nästan alltid mindre lösliga former. Vissa av processerna innebär också att askans partikelstorlek ökar, såsom agglomerering eller självhärdning.

Ett exempel på en sådan åldringsreaktion, som också innebär en agglomerering av materialet, är omvandlingen av kalciumoxid eller bränt kalk, CaO , till kalciumhydroxid eller släckt kalk, Ca(OH)_2 , och vidare till kalciumkarbonat eller kalk CaCO_3 . Kalciumoxid är en vanlig komponent i de flesta askfraktioner och speciellt i flygaskor. När flygaskan fuktas för att inte damma kommer kalciumoxiden att reagera snabbt med vattnet och bilda hydroxid. Om askan sedan lagras i kontakt med fuktig luft kommer en karbonatisering att ske. Ur askhanterings synpunkt är detta en gynnsam reaktion, eftersom karbonatet är avsevärt mindre lösligt än oxiden och hydroxiden. Dessutom binds ofta andra metaller, såsom kadmium, in i det nybildade karbonatet. Det förtjänar dock att nämnas att kalciumkarbonatets löslighet är mycket pH-beroende och ökar snabbt med sjunkande pH. Detta innebär att karbonatiseringen inte ger en definitiv inkapsling av metaller utan bara en temporär [21], [22], [23].

Även andra svårösliga föreningar, till exempel blysvlfat, kan bildas från joner som löst sig i det vatten som blandades i askan.

Reaktioner som liknar härdningsreaktionerna för cement [24] kan ske då aska lagras i fuktig form. De föreningar som är aktiva i denna process är silikater och aluminater som på grund av att de till viss del blivit smälta eller okristallina under förbränningen kan reagera med vatten och kalciumhydroxid (de har blivit vad man kallar pozzolana material). Resultatet blir att materialet härdar till en fast massa med god motståndskraft. De kemiska reaktioner som ingår i denna härdning ger upphov till cementliknande fasta faser som består i huvudsak av olika kalciumsilikathydrat.

Reaktioner av samma typ som åldringsreaktionerna kan utnyttjas för att göra en aska mera stabil mot utlakning av lösliga komponenter. Man kan dra nytta av askans egen tendens att härdna och agglomerera eller man kan tillsätta cement eller andra material som solidifierar och stabiliserar askan. Man utnyttjar dels fysikaliska processer som att partikelstorleken ökar och porositeten minskar, dels kemiska som att askans komponenter övergår i mindre lösliga former.

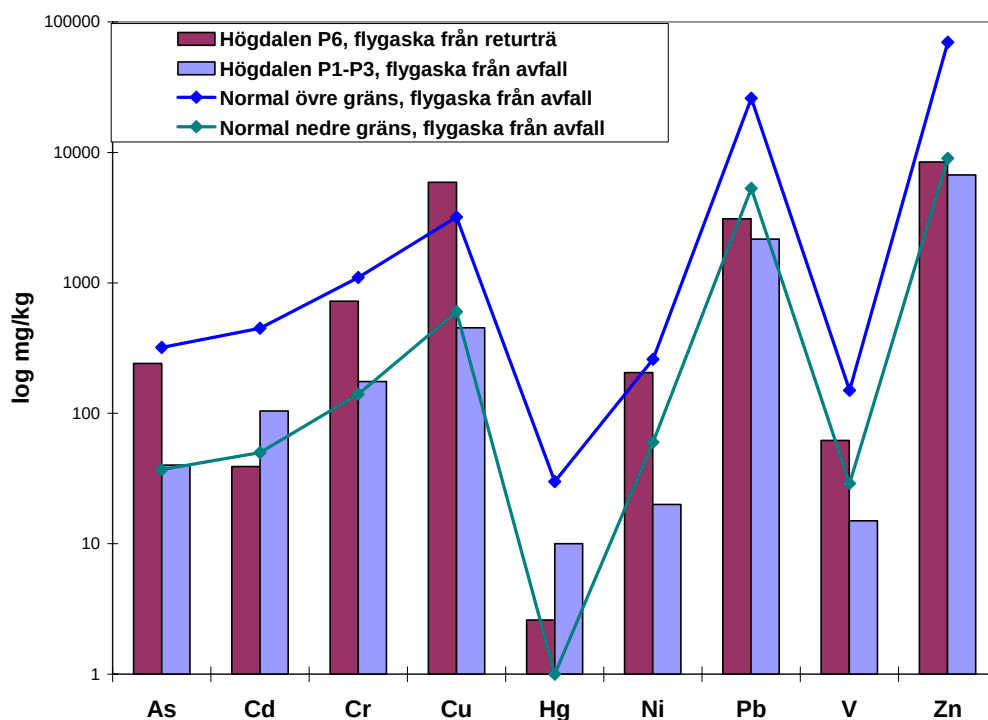
I alla metoder som ingår i gruppen stabiliseringsmetoder kommer de miljöstörande metallerna att bindas fastare i askmatrisen men inte att avlägsnas.

4.2 Analyser av aska från avfallsförbränningen

4.2.1 Flygaska, rökgasreningsrester och rökgasreningsslam

Sammansättningen av aska från olika förbränningsanläggningar skiljer sig kraftigt åt beroende på vilket bränsle som eldats, typen av panna och vilken rökgasreningsteknik som använts. I Tabell 2 i bilaga A redovisas det normala intervallet för innehåll av olika ämnen i flygaska och rökgasreningsslam från hushållsavfallsförbränning enligt uppgifter i internationell litteratur [25]. I tabellen jämförs även de normala tungmetallhalterna med analyser från två svenska avfallsförbränningsanläggningar med rostpannor (Högdalen och Uppsala) samt en returträeldad fluidbäddpanna (Högdalen). I Högdalenverket får man ut torr RGR från slangfilter [26] medan man i Uppsalas anläggning har ett vått reningssteg som ger ett slam, vilket blandas med flygaskan [27]. De två anläggningarna beskrivs närmare i bilaga A.

I Figur 2 illustreras det normala intervallet för flygaskor från avfallsförbränning i internationell litteratur jämfört med Högdalens flygaska från P1-P3 (avfallsförbränning) och P6 (returträförbränning) (observera att skalan är logaritmisk).



Figur 2. Normalt internationellt intervall för flygaska från avfallsförbränning enligt [25] (mellan linjerna) samt analyser för flygaska från Högdalen (P1-P3 och P6) [28].

Figure 2. Normal international interval for flyash from waste incineration according to [25] (between the lines) and analysis of flyash from Högdalen (P1-P3 and P6) [28].

Innehållet av tungmetaller i askan från Högdalens pannor för avfallsförbränning ligger generellt lägre än det normala intervallet för flygaskor eller RGR. Undantaget är halterna av kadmium, krom och kvicksilver som hamnar inom de normala värdena.

Även Högdalens aska från returträförbränningen innehåller för de flesta tungmetallerna halter som är inom det normala internationella intervallet för avfallsförbränningsaska. Värdet för koppar ligger emellertid något över detta intervall medan värdena för kadmium, zink och bly ligger något under.

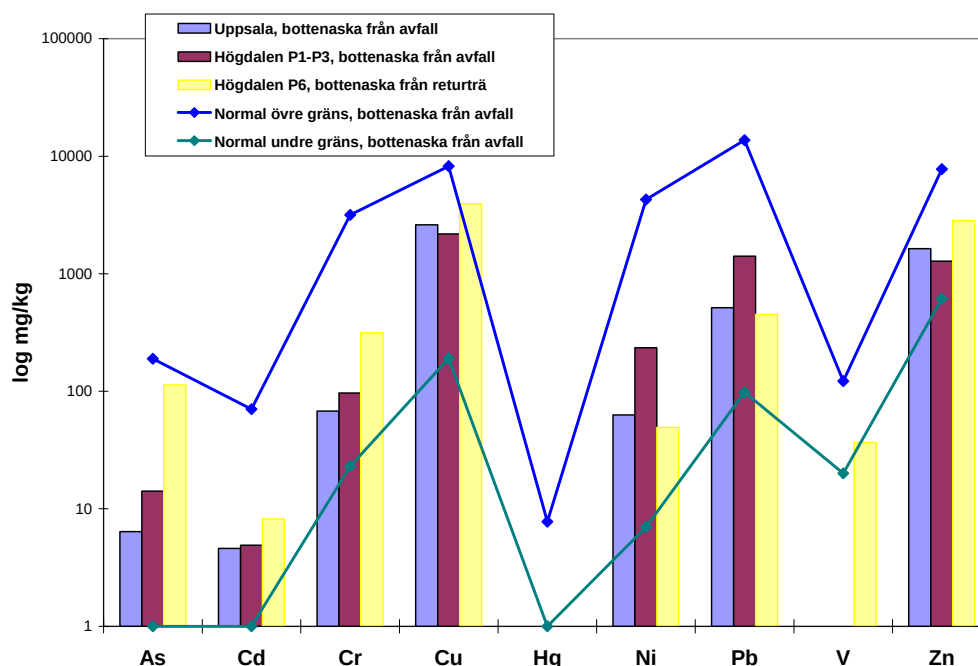
En jämförelse mellan P1-P3 (avfallsförbränning) och P6 (returträförbränning) i Högdalen visar att innehållet av tungmetaller i askan från P6 generellt är något högre än från P1-P3. Halten koppar och nickel är mer än 10 gånger högre medan halten arsenik, krom och vanadin är mellan 4 och 6 gånger högre. För zink och bly är halterna omkring 20-30 procent högre i flygaskan från P6. Undantaget är halterna av kadmium och kvicksilver som är 2,5 respektive 3,3 gånger lägre i flygaskan från P6 [28]. Den variation som dessa askanalyser återspeglar är en effekt av både olikheter i bränslets sammansättning och de olika pannornas utformning. Det bör här även noteras att förbränningen av returträ i fluidbäddpannan ger en mycket mindre askmängd jämfört med rostpannorna för förbränning av avfall.

4.2.2 Bottenaska

I Tabell 3 i bilaga A redovisas det normala intervallet för innehåll av olika ämnen i bottenaska från avfallsförbränning enligt internationella uppgifter i litteraturen [25]. I tabellen jämförs även de normala tungmetallhalterna med halterna i bottenaska från de avfallseldade rostpannorna i Högdalen och Uppsala samt den returträeldade FB-pannan i Högdalen. Denna jämförelse illustreras även i Figur 3 (observera att skalan är logaritmisk).

Eftersom bottenaska från avfallsförbränning kan ha mycket varierande sammansättning är det normala intervallet för innehållet i bottenaskor brett. Analyserna från de två svenska avfallsförbränningsanläggningarna visar att innehållet av tungmetaller ligger inom den normala internationella ramen. Även tungmetallinnehållet i bottenaskan från den returträeldade anläggningen hamnar inom detta intervall.

En jämförelse mellan P1-P3 (avfallsförbränning, rostpannor) och P6 (returträförbränning, FB-panna) i Högdalen visar att innehållet av tungmetaller i bottenaska från P6, precis som för flygaska, generellt är något högre än från P1-P3. Undantaget är halterna av nickel och bly som är något lägre i bottenaskan från P6 [28].



Figur 3. Normalt internationellt intervall för bottenaska från avfallsförbränning enligt [25] (mellan linjerna) och analyser för bottenaska från Högdalen (P1-P3 och P6) [28] och Uppsala[27] i logaritmisk skala.

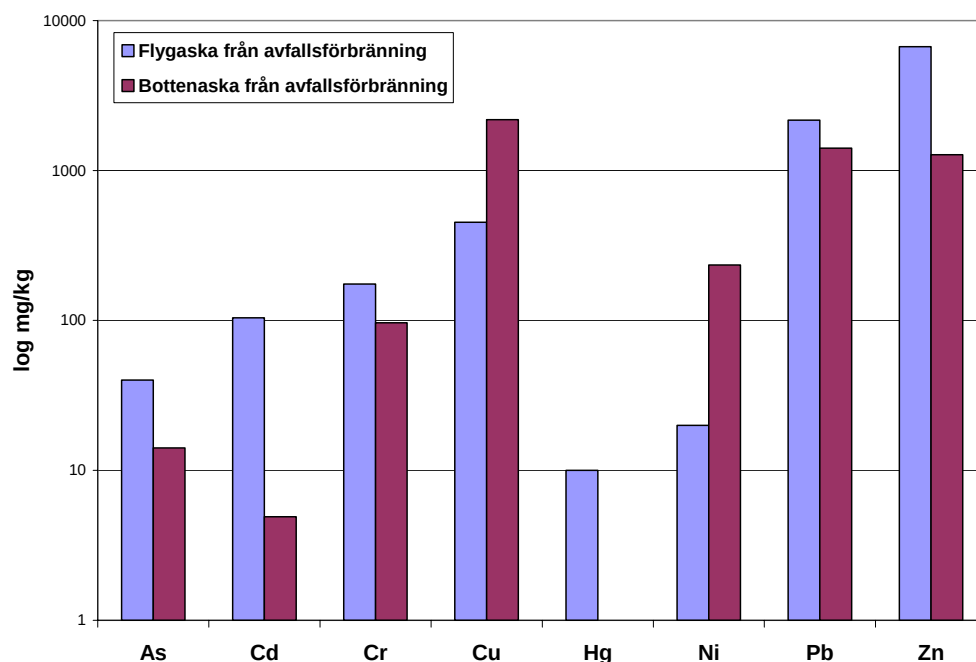
Figure 3. Normal international interval for bottom ash from waste incineration according to [25] (between the lines) and analysis of flyash from Högdalen (P1-P3 and P6) [28] and Uppsala[27] in a logarithmic scale..

4.2.3 Jämförelse mellan RGR och bottenaska

Figur 4 visar skillnader i innehåll av tungmetaller mellan bottenaska och flygaska från förbränning av hushållsavfall i rostpannor (P1-P3, Högdalen) (observera att skalan är logaritmisk). Tungmetallerna arsenik, kadmium, krom, kvicksilver, bly och zink återfinns i större halter i RGR jämfört med bottenaskan. Bottenaskan har dock större innehåll av metaller som inte är lika lättflyktiga: koppar och nickel. Eftersom flygaska har högre halter av ett flertal tungmetaller är det som tidigare nämnts denna typ av aska som främst är aktuell för behandling.

Förutom ovan nämnda metaller, som är de som vanligen diskuteras som miljöstörande, finns det flera andra som kan komma att bli aktuella att avlägsna från aska, såsom silver vilken har visats förekomma i slam från reningen av avloppsvattnet och tallium som diskuteras när det gäller avfallsförbränning.

Bland tungmetallerna är det bly, zink och koppar som finns i högsta koncentration. Om man bortser från deras benägenhet att lakas ut från askan är dessa mest intressant att avlägsna på ett kvantitativt sätt. Att avlägsna krom, nickel, kadmium m fl är svårare på grund av de lägre halterna, men kanske behöver det inte göras lika kvantitativt.



Figur 4. Jämförelse mellan innehållet av tungmetaller i bottenaska och flygaska från förbränning av hushållsavfall i rostpannor (P1-P3, Högdalen) i logaritmisk skala.

Figure 4. Comparison between the content of heavy metals in bottom ash and that in flyash from incineration of municipal solid waste in grate boilers (P1-P3, Högdalen) in a logarithmic scale.

4.3 Analyser av aska från biobränslen och slam

Den internationella erfarenheten av bioaskor är inte lika stor som den för avfallsaskor. En del information har summerats i bl a rapporterna från Ramprogram Askåterföring vilken återges i Tabell 4 i Bilaga A. Även för askor från trädbränslen och andra biobränslen varierar halterna av bl a spårämnen kraftigt.

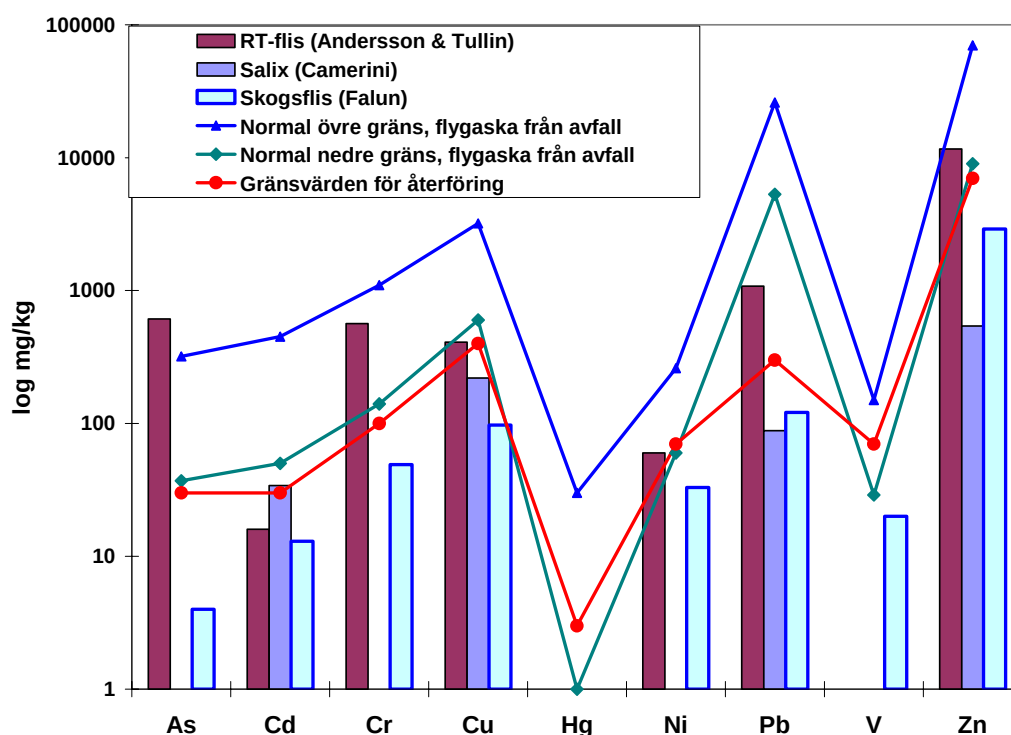
För rena trädbränsleaskor som är aktuella för spridning till skogsmark finns gränsvärden för tungmetaller. Om halten tungmetaller i askorna överskrider dessa gränsvärden kan det finnas ett behov av rening. Erfarenheten är att rena trädbränslen som inte påverkats av samhället inte ger upphov till askor med höga halter av tungmetaller, varför något reningsbehov inte torde finnas.

Däremot har trä som påverkats av teknosfären, t ex rivningsvirke, fått sådana halter av tungmetaller att vissa halter kraftigt överskrider Skogsstyrelsens gränsvärden [13]. Vidare är dessa halter ibland i nivå med de för avfallsaskor, se Figur 5, varför rening kan komma att behövas även om de bara skall deponeras. Det är allmänt känt att kadmiumhalten för Salixaskor från energiskogsodling är hög och det därför finns ett behov av rening om askan skall spridas till mark.

Normalt är rökgasreningen inte lika omfattande för biobränslen som för avfall, t ex behövs i allmänhet inte någon avsvavling av rökgaserna. Undantaget är torv där en avsvavling krävs.

Små partiklar och sot binder mest tungmetaller, varför askornas halt av lättflyktiga metaller som kvicksilver och kadmium beror på stoftavskiljningen. Askan från små biopannor med dålig avskiljning av små partiklar har en låg halt av tungmetaller. Beträffande större pannor beror flygaskans innehåll av beror på om sista stoftfiltret är ett elfilter (vanligast) eller ett textilt spärrfilter. Halten av tungmetaller kommer att vara större i spärrfiltrets aska (men emissionerna lägre).

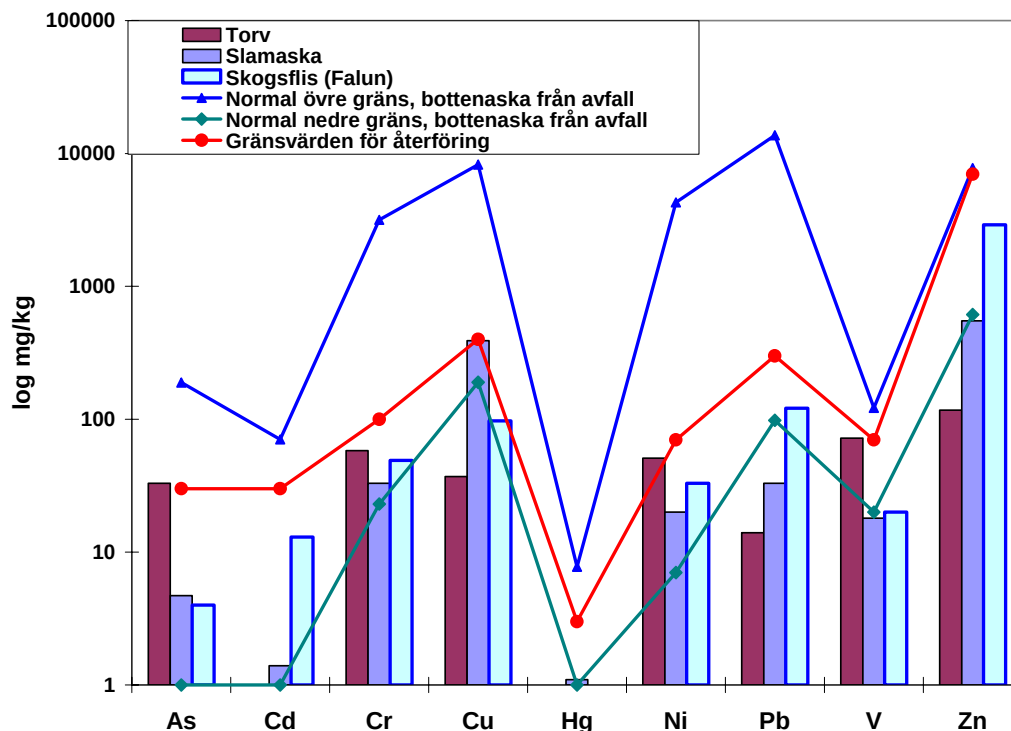
I Figur 5 illustreras tungmetallinnehållet i en aska från förbränningen av returträflis [29], i en flygaska från 100 % Salix [30] samt i en "ren" biobränsleaska (Falu Energi, härdad aska [30]). I diagrammet har även gränsvärden i Skogsstyrelsens rekommendationer angetts [13].



Figur 5. Koncentrationen av tungmetaller i några bioaskor: aska från returträflis [29], aska från Salix [30] och härdad träaska från Falun [31].

Figure 5. Concentration of heavy metals in a few bio-ashes: ash from wood waste [29], ash from Salix [30] and cured wood ash from Falun [31].

I Figur 6 visas halterna av tungmetaller i torvaska [3] och slamaska som ett medelvärde för analysvärden för alla proven i Erikssons undersökning [32]. Med undantag för koppar är samtliga halter lägre än Skogsstyrelsens gränsvärden för askåterföring. I slamsammanhang värderas halterna dock på basis av näringsvärdet i form av fosfor vilket ger en mycket högre koncentrationsnivå för tungmetallerna.



Figur 6. Koncentrationen av tungmetaller i torvaska [3], slamaska [32] och en härdad ren trädränsleaska från Falun [30].

Figure 6. The concentration of heavy metals in peat ash [3], sludge ash [32] and a cured clean wood ash from Falun [30].

4.4 Organiskt material och oförbränt

I all aska finns oförbränt material, d v s organiskt material som inte förbränts eller bara delvis förbränts. Av intresse ur miljösynpunkt är bl a dioxiner och polyaromatiska kolväten.

I princip är askor från fluidbäddpannor väl utbrända med en låg halt av miljöstörande organiska föreningar. Askor från rostpannor är mindre väl utbrända med en troligen högre halt av organiska föreningar.

I Renhållningsverksföreningens undersökning [6] redovisas dioxinhalter i rökgasreningsrester från avfallsförbränningen som ligger mellan 0,1 och 13,0 ng/g

I-TEQ eller $\mu\text{g/kg}$ I-TEQ⁶. Dioxinhalten i bottenaska är betydligt lägre, ofta under 0,04 ng/g. Halterna polyaromatiska kolväten är mindre väl kända, men torde vara upp till en faktor 1000 större.

⁶ I-TEQ står för International Toxic EQuivalent, vilket återspeglar faktum att dioxiner är en grupp av ämnen.

5 Systematik för delprocesserna i den våta reningen

5.1 Allmänna synpunkter

En våt behandling av aska består normalt av flera moment:

- o Askan som skall renas förbehandlas varvid man skiljer av fraktioner som har annorlunda fysikaliska egenskaper än huvudparten av askan. Det kan handla om torr eller våt⁷ siktning, flotation eller magnetseparation. Dessutom kan askan behöva krossas eller malas.
- o Askan blandas med vätskan och ges tillräckligt lång tid i kontakt med den för att reningens syfte skall uppfyllas. Det är den centrala operationen i den våta reningen.
- o Suspensionen separeras i en fast återstod och en vätska genom t ex filtrering, sedimentering eller centrifugering.
- o Den fasta återstoden efterbehandlas på något sätt t ex genom sintring, agglomerering, torkning, karbonatisering etc
- o Den förbrukade vätskan som innehåller upplösta salter och extraherade metallerna behandlas genom t ex fällning, jonbyte, elektrolys, indunstning etc.

Detta innebär oftast en följd av operationer som genomförs i processutrustning som är tämligen standard i vattenrening och i den kemiska industrin eller i mineralindustrin. Separationen av ett material i flera ämnen är den klassiska våtkemins och mineralogins domän. Det är konceptuellt fullt möjligt att driva separationen av den blandning som askan är till rena ämnen via successiva uppslutningar, selektiva fällningar, elektrolytisk utfällning eller någon annan metod ganska långt, men den viktiga frågan är om det är rimligt att göra det. Frågan måste studeras ur såväl ett ekonomiskt som ett miljömässigt perspektiv.

I en jämförelse med den termiska reningen av aska [1] kan sägas att denna är en utpräglad "one-pot" process där alla operationer genomförs i ett steg och i en reaktor⁸. En våt process genom vilken aska renas kan inte genomföras i ett steg, utan behandlingen måste bestå av flera operationer. Det kan innebära flera utrustningar än vad som skulle behövas vid en termisk rening, i princip en för varje operation. Det går dock att rationalisera operationerna och använda t ex en enda reaktor för att både slamma upp askan och filtrera av lakvätskan vid upprepade behandlingar av askan.

Våt rening förekommer på ett ganska stort antal anläggningar, se avsnitt 6 och bilagorna till rapporten. Våt rening praktiseras redan i stor omfattning även om det inte heter så : när askor tas ut ur pannor genom ett vattenbad (våt utmatning) sker en viss upplösning av de mest lösliga salterna som därmed avlägsnas från askan.

⁷ Observera att våt siktning liksom flotation innebär en kontakt med vatten. De mest lättösliga salterna kommer att tvättas bort i viss utsträckning.

⁸ I diskussioner av termiska förfaranden brukar man inte redovisa behovet av upparbetning av tungmetallfraktionen som drivits av, ej heller behovet av utrustning för detta.

Faktaruta: tvätta, skölja, spola, extrahera, laka

Alla dessa verb används flitigt för att beskriva behandlingar av askor med vatten, möjligen med undantag för att skölja och att spola. Vad var och en av dessa verb betyder är att en vätska kommer i kontakt med askan och något händer med lösliga komponenter och finfraktioner.

Ibland används olika ord för ett och samma förfarande eller samma ord för olika förfaranden då behandlingen av aska beskrivs. Dessvärre varierar språkbruket mellan de tekniska facken (geologi, kemi, bergsmän, etc) vilket ställer till ytterligare förvirring. För att råda bot på denna har man infört egna definitioner som inte nödvändigtvis till alla delar stämmer överens med de i Nationalencyklopedin eller andra uppslagsverk.

Det tekniska ordet är *extraktion*, en metod att separera eller lösa ut bestämda beståndsdelar ur en blandning av ämnen genom att utnyttja den större lösligheten hos en eller flera av komponenterna i ett tillsatt extraktionsmedel (lösningsmedel). Blandningen kan vara fast, vätske/fastfasextraktion, eller flytande, vätske/vätskeextraktion.

Ordet *lakning* är förbehållet extraktion från en fast blandning. I mineralindustrin inkränks ofta begreppet lakning ytterligare till en extraktion där vätskan sipprar (perkolerar) igenom en bädd av det fasta materialet. I kemitekniska sammanhang kan lakning utföras såväl genom perkolering som genom uppslamning i en volym lösning.

Verben *tvätta*, *skölja* och *spola* är inte lika tekniska och därmed inte lika precisa. Med *tvättning* läggs betoningen på reningen av föremålen med hjälp av en vätska till vilken kemikalier kan ha tillsatts. Med *sköljning* eller *spolning* läggs betoningen på en vattenström som avlägsnar kvarvarande lösta ämnen eller löst sittande partiklar.

Vilket ord skall då användas för ”våt rening” av aska: tvätt, sköljning, spolning, lakning, extraktion? Fokuseras uppmärksamheten på att behandlingen renar askan från obehagliga beståndsdelar genom att avlägsna dem är tvätt det ord som föredras av olika tekniska författare och processernas upphovsmän. Tvätt väcker en positiv genklang hos läsaren.

Både lakning och extraktion är tekniska ord som är akademiskt sett mer gångbara. Lakning förekommer emellertid i miljösammanhang där ordet syftar på utlösningen av obehagliga eller skadliga ämnen då vatten kommer i kontakt med det fasta materialet, oftast genom att strömma genom materialet, och en påverkan på den omgivande miljön. I det sammanhanget har ordet lakning en negativ biton som motverkar behandlingens reningssyfte.

I denna rapport används därför orden tvätt eller extraktion parallellt för samma förfarande. Ordet lakning är väl inarbetat i medvetandet, tekniskt sett korrekt i en beskrivning av en våt rening av aska. Dock kan det leda till associationer dels med perkolering (vilket lakning inte nödvändigtvis innebär), dels miljöpåverkan, varför ordet undviks så långt det går.

De våta reningsmetoderna kan delas in i ett antal olika grupper baserat på vilken typ av lakningsvätska man använder:

- o Tvätt med vatten är den enklaste metoden. Den kan, som även de andra tvättprocesserna, kombineras med en fysikalisk bearbetning av slurryn av aska i vatten. I en neutral vattenlösning kommer i första hand salter, såsom natrium- och kaliumklorider samt vissa sulfater, att lösas ut. I vattenfasen kommer pH att bestämmas av askans sammansättning, vilket vanligtvis ger ett basiskt pH i tvättvattnet.
- o I processer där man vill avlägsna komponenter som inte är lösliga i en neutral vattenfas använder man en lösning med lämpligt pH. Genom justering av lösningens pH kan utlakningen styras till de komponenter man önskar extrahera.
- o Om man vill komma åt föreningar som är svårlösliga kan man behöva använda koncentrerade syror. I sådana processer kommer huvuddelen av askans matris att helt eller delvis lösas upp och de önskade metallerna kan lättare lakas bort.
- o I vissa processer använder man sig av starkt alkalisk lakvätska, trots att askor ofta redan är starkt alkaliska. Vid ett högt pH påverkas askmatrisen kemiskt och omvandlas till andra föreningar som är användbara i vissa applikationer.
- o Även om inte organiska lakvätskor i sig är så vanliga, används många olika organiska föreningar som tillsatser i tvättvätskor med uppgiften att komplexbinda vissa metaller. Därigenom kan dessa metaller både lösas ut i större mängd från askan och bindas i en speciell vätskefas.

Andra parametrar som kan påverka effektiviteten hos den valda utlakningsmetoden är mängdförhållandet mellan vätska och aska, temperaturen, blandningseffektiviteten, partikelstorleken och porositeten hos askan. Dessutom spelar askans huvudkomponenter (askmatrisens sammansättning) en viktig roll.

Målet för de undersökningar som utförs i Värmeforsks regi, och därmed även för delprogrammet ”Miljöriktig användning av askor”, är att de resultat som kommer fram skall kunna omsättas i praktiken inom tre till fem år. Det är med nödvändighet som denna studie koncentreras till processer som utvecklats för att extrahera komponenter ur aska, i syfte att rena askan eller i syfte att utvinna en nytthet. Ett av målen för uppdraget är att beskriva processerna så att läsaren kan bedöma deras tillämplighet för ett aktuellt fall.

Att endast sammanställa sådana metoder riskerar emellertid att ge upphov till en samling av lösa recept som inte ger någon inblick i de möjligheter som trots allt finns. Därför görs ett försök till systematik i detta avsnitt med exempel från studier i laboratorieskala⁹. Dessa resultat utgör inte några färdiga processer, men dels kan de

⁹ Litteratursammanställningen i de följande avsnitten gör inget anspråk på att vara fullständig eller återspegla vetenskaplig prioritet: litteraturhänvisningarna är exempel på de studier som utförts.

utgöra en nästa generation, dels ger resultaten en uppfattning om möjligheter och begränsningar.

5.2 Extraktion ur askan

5.2.1 Extraktion med vatten – neutral extraktion

Det är naturligtvis önskvärt att extraktionsmedlet som används i en reningsprocess är så billigt och oskadligt som möjligt. Det innebär att vatten är den vanligaste lakvätskan. Dessutom är vatten från atmosfärisk nederbörd eller från grundvattnet det medel som kommer att laka askan i en deponi. Vad är mer naturligt än att gå händelserna i förväg och från början se till att denna lakning sker under kontrollerade former som en extraktion tills konsekvenserna blivit acceptabla? Det finns standardmetoder för undersökningarna med hjälp av lakteter..

Av naturliga skäl har flygaska från sopförbränning varit föremål för omfattande forsknings- och utvecklingsarbete inom området stabilisering och behandling. En relativt stor andel av flygaskan eller rökgasreningsresten är vanligtvis löslig i vatten och vissa behandlingmetoder startar med ett steg där askans lösliga delar extraheras med vatten. Ett exempel är en metod som föreslagits av Nzihou och Sharrock [33]. Processen innehåller en tvätt av alkaliklorider från askan med hjälp av vatten. I vattenfasen löses också vissa tungmetallsalter vilka sedan med en tillsats av fosfatjoner fällt ut som inneslutning i kalciumfosfat. Den tvättade askan kalcineras (värmebehandlas) vid moderat temperatur och detta leder till att bildning av mineralet hydroxylapatit (kalciumfosfat). Detta är känt för att binda in tungmetaller och hindra att de lakas ut eller förgasas om askan behandlas termiskt. Processen ger en vattenlösning av alkalialter samt en fast återstod av icke löslig aska plus kalciumfosfat – apatit. Denna fasta återstod kan deponeras.

Ett annat exempel är en process som består av en vattentvätt för att avlägsna klorider och andra lättlösliga salter kombinerat med sintring vid 600 - 900°C av den återstående askan [34]. Jämfört med en sintring av obehandlad aska minskar förångningen av tungmetaller under sintringen. Vid kontakten med vatten bildas kalciuminnehållande aluminiumsilikater vilka binder tungmetaller under sintringen. Frånvaron av klorider minskar de svåra materialproblemen.

I ett pågående projekt studeras tvätt av askor från avfallsförbränningen med vatten av institutionerna för Oorganisk miljö kemi samt Skogsindustriell kemiteknik vid Chalmers Tekniska Högskola i samarbete med Kvaerner Pulp AB. Arbetet har i ett första steg koncentrerats till behandling av flygaska som avskiljts i cyklonen vid en fluidiserad bäddpanna. Denna aska innehåller inte några stora mängder tungmetaller, men den innehåller ibland något för höga halter lösligt material för att kunna deponeras på ett enkelt och inte alltför kostsamt sätt. Baserat på laboratorieförsök [35] bedöms det som rimligt att en enkel tvättprocess skulle kunna ge en aska som kan deponeras som stabilt material. Processen kommer att testas i en pilotanläggning vid en befintlig panna.

Det är vanligt att askor, speciellt flygaskor och rester från torr rökgasrening, innehåller kalciumhydroxid och kalciumkarbonat. Båda löser sig delvis i vatten och ger vattenfasen ett basiskt pH. Snart har en lösning som är basisk och då har man kanske inte de kemiska förutsättningar som man hade tänkt sig.

Oförbränt i form av kokspartiklar och organiska föreningar är generellt inte lösliga i vattenbaserade lösningsmedel men kan, på grund av sin låga densitet, skiljas av från den tyngre, mineralbaserade askan i en flotationsprocess. I vissa processer kan organiska föreningar inklusive dioxiner och furaner, avskiljas från askan med hjälp av superkritisk koldioxid kombinerat med bindning till organiska ligander.

5.2.2 Extraktion med syra – sur tvätt

Om huvudsyftet med askbehandlingen är att avlägsna så stor andel som möjligt av tungmetallinnehållet i askan eller att extrahera vissa specifika metaller måste man använda mera aggressiva extraktionsmedel än vatten. En väg att gå är att tillsätta syra till tvättvattnet för att åstadkomma ett pH där metallföreningarna löser sig eller att använda en koncentrerad syra som extraktionsmedel. Syran angriper delar av askans matris vilket ökar den tillgängliga ytan, och i viss utsträckning frigörs inneslutningar. Om man har en aska med hög halt kalciumoxid kan man behöva en viss mängd syra bara till att neutralisera denna.

Det som är viktigt att ta hänsyn till när en syratvätt anpassas till flygaskan eller rökgasreningsresten från avfallsförbränning är följande:

- o Eftersom askan innehåller korrosiva ämnen och är relativt hård måste lämpliga konstruktionsmaterialen väljas för utrustningen.
- o Man måste kunna hindra att askan absorberar fuktighet och agglomererar på olämpliga ställen i processen innan den slammas upp i extraktionsvätskan.
- o Man måste, genom en tillräckligt intensiv omrörning, förhindra att askan sedimenterar i extraktionstanken (reaktorn) med igensättningar som följd.
- o Man måste räkna med att vissa askor kan i kontakt med syran utveckla gaser som vätgas eller svavelväte, varför god ventilation bör ordnas samt gaserna analyseras (inklusive en larmfunktion).

I litteraturen finner man förslag på extraktionsmetoder baserade på en rad olika syror. Vanligast är dock saltsyra (HCl), svavelsyra (H₂SO₄), salpetersyra (HNO₃) samt organiska syror.

Extraktion med saltsyra av zink och bly ur flygaska från avfallsförbränning har studerats i laboratorieförsök [36]. Det gick att optimera metoden så att allt zink och bly kunde återvinnas. Svavelsyra däremot extraherade selektivt zink, medan bly stannade kvar i den fasta fasen. Detta beror på utfällning av blyulfat, som har mycket låg löslighet. Extraktion av bly och koppar med olika typer av sura lakvätskor ur liknande flygaska följt av återvinning i en elektrolytisk cell har också studerats [37].

Många hydrometallurgiska processer är baserade på svavelsyra som lösningsmedel. Ett exempel är en metod för utlakning av metaller från sopförbränningsaska vid ett pH-

värde på 0,5 med elektrolytisk regenerering av lösningsmedlet. Mer än 80 % av kopparinnehållet i askan kan extraheras. Metoden är inte helt färdigutvecklad då man fortfarande får förluster av extraktionsmedlet [38]. Liknande metoder har använts för att utvinna nickel och vanadin ur aska från eldningsolja, se Avsnitt 6.4.1. Ofta görs upplösningen med svavelsyra, ibland med extra oxidativ miljö det vill säga under syrgastryck [39]. Ett mera ovanligt exempel på extraktionsmetod med svavelsyra beskrivs av några ryska forskare i en artikel om svavelsyraextraktion av sällsynta jordartsmetaller och radioaktiva metaller ur kolaska [40]. Man lyckades extrahera 80-90 % av metallerna cerium och uran.

Sur tvätt ingår i ett antal metoder som har utvecklats till kommersiellt stadium eller nära detta, se Avsnitt 6. I flera processer utnyttjas det sura vattnet från rökgasskrubbern för tvätt av flygaska från avfallsförbränning [41]. Vattnet innehåller såväl saltsyra som svavelsyra. Tvätten avlägsnar alkalimetallklorider och de mest lösliga tungmetallerna medan askans kalcium fälls som gips av vattnets sulfatjoner. Den fasta resten deponeras, eventuellt efter behandling, och filtratet går till en enhet där metallerna fälls som hydroxider eller med annat fällningsmedel. I en process som utvecklades i slutet av 1970-talet (den s k 3R-processen) stabiliserades återstoden med bindemedel och återfördes till eldstaden för att värmebehandlas och därmed ytterligare stabiliseras, se Bilaga J. Det som kan noteras i detta sammanhang är att skrubbevattnet innehåller det kvicksilver som inte fångas i flygaskor, varför vattnet även tillför miljöstörande ämnen till askan. Det kan därför finnas anledning att avlägsna kvicksilvret ur skrubbevattnet med hjälp av jonbytare eller på annat sätt innan vätskan blandas med aska.

Ett annat förslag är att använda sura betbad som innehåller saltsyra för lakningen av den basiska askan [42]. Syror kan även erhållas från andra källor.

En sur lakvätska kan även åstadkommas av vissa bakterietyper, t ex svaveloxiderande bakterier (*Thiobacillus*-stammar). Detta kan användas för att laka ut metaller ur aska och ett antal metoder har tagits fram i laboratorieförsök [43], [44], [45]. Den process som beskrivs av Mercier och medarbetare består av flera steg. Efter en inledande tvätt av askan med en alkalisk vattenfas för att avlägsna bly, surgörs askslurryn till pH 4 med svavelsyra. Därefter tillsätts bakteriekulturen och järnklorid. Efter ett antal tvättar och vätskeavskiljningar görs en tillsats av kalciumfosfat och pH höjs innan den slutliga filtreringen görs.

Systemet med en bakteriekultur, ett näringsmedium, aska och produkter från bakteriernas metabolism är komplicerat och känsligt. Askan dämpar bakterietillväxten genom att askans alkaliska komponenter får pH att öka och detta hindrar tillväxten. Dessutom adsorberas bakterier på askpartiklarna i stället för på näringsmediet med samma effekt. Processen kan också kompliceras av att bakterierna producerar biopolymerer och denna produktion stimuleras av askans närvaro [45]. En tillsats av avloppsslam har visats ge bättre resultat. De nivåer på metallutlakning som man har lyckats uppnå är 80 – 90 % av kadmium, 35 – 70 % av bly, 70 – 80 % av zink, 25 – 80 % av koppar samt ca 30 % av järn och nickel.

Biohydrometallurgi röner stort intresse för utvinningen av metaller ur malmer, bl a sulfidmalmer. I asksammanhang verkar dock metoden inte ha utvecklats vidare till kommersiell skala. Mercier uppger att lakning med syror var mer effektiv då valet av processväg skulle göras [46].

5.2.3 Extraktion genom bildning av metallkomplex

Det finns ett stort antal föreningar som bildar lösliga komplex med metalljoner. Viktiga, och mycket vanliga, komplexbildare är kloridjon och etylendiamintetraättiksyra (EDTA). Den senare används bl a för avhårdning av hårt vatten, då den binder kalcium- och magnesiumjoner. I aska finns ofta kloridjoner i betydande mängder, främst i aska från biobränslen och hushållsavfall. Dessa kloridjoner kommer att bilda lösta komplex med andra metaller i den vattenlösning som tillförs vid våt rening. Detta har som följd att den kemiska jämvikten förskjuts så att mera av tungmetallerna kan lösas ut än vad lösligheten för de ursprungliga tungmetallföreningarna indikerar. Många av de komplexbildande föreningarna har en egen jämvikt med vattenfasen och denna jämvikt är ofta pH-känslig. Detta kan vara ett problem om man vill utveckla en teknisk process baserad på användning av en speciell förening eftersom askan lätt kan störa pH-balansen i lösningen med sina komponenter. Olika askor kommer också att ha olika inverkan på pH, vilket gör att processen måste övervakas noga.

Vissa organiska syror fungerar både som syra, d v s åstadkommer ett lågt pH i lösningen, och som komplexbindare. Som exempel kan nämnas EDTA [36]. EDTA har visat sig vara ett effektivt medel som extraherar både zink och bly ur aska. Även andra organiska komplexbildare har testats men resultaten var inte tillräckligt bra för att motivera vidare utveckling av metoden. De extraktionsmedel som studerades var de vanliga syrorna (saltsyra, salpetersyra och svavelsyra) men även svagare syra som ättiksyra samt lösningar av ättiksyrans natriumsalt vid olika pH-värden (8,15 eller 3) i koncentrationen 0.1 N. Av dessa var lösningen vid pH=3 den mest effektiva. Utbytet av koppar och bly blev över 90 %. Att ättiksyrans natriumsalt i sur lösning gav bäst resultat berodde troligen på att man fick både inverkan av själva syran och av att anjonen av ättiksyra fungerar som en komplexbildare. Analys av metalljonlösningar med cyklisk voltametri visades f ö vara en användbar metod för att undersöka vilka metaller som är lämpliga att återvinna elektrolytiskt.

Det har i vissa fall visat sig gynnsamt att börja med ett tvättsteg med bara vatten där kalciumoxiden löses ut tillsammans med klorider och alkali, för att därefter använda en lakvätska med någon typ av komplexbildare. På så sätt undviker man att en stor mängd av komplexbildaren binds av kalciumjonerna. Detta har gjorts bl a av Delft University of Technology, Particle Technology Group, vid tvättning av kolaska. Syftet med processen är att minska mängden lakbara tungmetaller så att askan kan användas i konstruktionsmaterial [47], [48]. I vattentvätten avlägsnas kalciumoxiden samt 30 % av molybden, 20 – 40 % av selen och 40 - 50 % av sulfatet. En efterföljande extraktion med lösningar av citrat, oxalat, EDTA respektive karbonat ökar utlakningen av dessa komponenter till 60 - 90 % och dessutom avlägsnas 15 till 20 % av krom, vanadin och antimon. Uppgifter om andra tungmetaller saknas.

Förutom dessa vanliga komplexbildare finns det en rad föreningar som är baserade på organiska joner. Det är i princip möjligt att designa en speciell komplexbildare, eller ligand som de också kallas, för att binda en speciell metall. Den jon som ska binda till metalljonen ska ha ett lämpligt antal ställen i sin struktur där bindning till metalljonen kan ske. Det bildade komplexet brukar kallas kelat. Eftersom variationsmöjligheterna i designen av kelatbildare är mycket stora har det också skrivits mycket om laboratieförsök med olika molekytyper. EDTA, som nämndes ovan, har använts i ett flertal studier och angetts vara effektivt för extraktion av zink och bly [36], [49]. Exempel på andra komplexbildare som har testats är: L-asparaginic-N,N-diacetic acid (ASDA) [36], di-etylen-triamin-pentaättiksyra (DTPA) [36], [49], nitrilotriättiksyra (NTA) [49], etylen-diamin-disuccinat[50]. Det är dock svårt att få en klar bild av hur effektiva dessa komplexbildare verkligen är eftersom de resultat som beskrivs varierar mellan 50 och 100 % utlakning. Oftast har man riktat in sig på att extrahera metallerna koppar, zink och bly.

Komplexbildare kan användas inte bara för att lösa ut metaller ur askan, utan även för att överföra dem till en annan fas vid upparbetningen eller omhändertagandet av lakväsken, se Avsnitt 5.4.

Ammoniak är en komplexbildare som förmår extrahera koppar selektivt. Inga förslag har kunnat hittas i litteraturen om aska. För hydroxidslam förefaller det vara så att utbytet av koppar från en ammoniakextraktion inte är tillfredsställande, trots metodens selektivitet [51]. Förklaringen är nog att ammoniak komplexbinder även kalcium, som brukar finnas i rikligare mängd än koppar.

5.2.4 Extraktion med basisk lösning

I vissa tillämpningar kan det vara lämpligt att välja en extraktionsmetod där en alkalisk vätska används. Som nämndes tidigare är många grundämnen amfotära, d v s de har både syra- och basegenskaper samt bildar oxoanjoner i det alkaliska området och katjoner i det sura området. Om lösligheten för en sådan oxoanjonform är större än för motsvarande elements katjonform kan det vara gynnsamt att utnyttja det. Exempel på element med förhöjd löslighet i alkaliskt pH är aluminium och kisel, men även metaller som krom och arsenik kan bli lösliga på liknande sätt.

Att silikater och aluminosilikater angrips och omvandlas i basisk miljö har utnyttjats i processer där kolaska används som råmaterial. Detta är inte direkt tillämpligt för svenska förhållanden men kan ändå förtjäna att nämnas. Det finns ett antal processer (och patentskrifter) där kisel och aluminium i kolaska omvandlas till s k zeoliter eller till zeolitliknande föreningar genom behandling med starka baser, oftast vid förhöjda temperaturer. Dessa kan sedan användas för att ta upp metalljoner från förorenad jord eller tungmetallhaltiga vatten. Metalljonerna binds till zeolitstrukturen och kan därmed isoleras från den förorenade miljön [52], [53].

5.2.5 Extraktion med superkritisk vätska

Vid tillräckligt högt tryck och temperatur övergår vätskor och gaser till ett superkritiskt tillstånd som kan betecknas som både gas och vätska samtidigt. Molekylerna är rörliga nästan som i en gas, d v s diffunderar snabbt. Samtidigt är förmågan att lösa ämnen god, som i en vätska. Detta kan utnyttjas i extraktionsprocesser till exempel när man vill extrahera toxiska organiska föroreningar ur miljöprover (aska, jord, sediment etc.) för att kunna analysera och kvantifiera dessa. Superkritisk koldioxid har visat sig vara särskilt lämplig för detta.

Extraktionsprocessen förklaras på följande sätt [54], [55], [56]:

- o Metallsalter löses i porvätskan i den porösa askpartikeln vid pH ca 3.
- o Metallerna binds till fasgränsytan mellan vattenfas och organiskt lösningsmedel.

Extraktionens effektivitet har visats öka med ökande tryck. Lösningssmedlet, som har hög diffusivitet och låg viskositet, måste kombineras med komplexbildare som passar för den metall man vill extrahera. Att använda koldioxid (CO₂) som lösningsmedel ger fördelen att man kan regenerera den mycket lätt och man slipper miljöstörande lösningsmedelsrester. För att tungmetaller ska kunna extraheras med CO₂ måste de föreligga i form av neutrala komplex. Därför använder man organiska ligander för att göra lämpliga metallkomplex. En komplexbildare som nämns i flera publikationer är opolär organofosforsyra med produktnamnet Cyanex302.

Förutom gruppen i Delft (Laboratory for Process Equipment, Delft University of Technology) finns det grupper i Japan [57] och i Taiwan [58] som arbetar med återvinning av metaller med hjälp av extraktion med superkritisk koldioxid och organiska komplexbildare. Effektiviteten som rapporterats är inte särskilt hög: 10 – 52 % extraktion för zink, bly, koppar, antimon, nickel och kadmium [58] men metodiken är under utveckling.

5.3 Behandlingen av den fasta återstoden

Efter behandling av askan med lakvätskan separeras den fasta återstoden från lakvätskan genom filtrering eller sedimentering. Egenskaperna hos den fasta återstoden måste naturligtvis kontrolleras och justeras så att de överensstämmer med de mål som satts upp för reningsprocessen. Det är i första hand den kemiska stabiliteten, d v s stabiliteten mot ytterligare utlakning av toxiska komponenter, som är viktig. Dessutom kan man behöva undersöka materialets fysikaliska egenskaper, såsom partikelstorlek, porositet, packningsegenskaper och bindande egenskaper. Därefter kan man avgöra om det finns någon realistisk användning för detta material eller om det behandlas ytterligare för att få önskade egenskaper.

Restmaterial som inte har önskade egenskaper kan vidarebehandlas genom t ex:

- o karbonatisering, vilket innebär att oxider och hydroxider i kontakt med vatten och koldioxid (luftens koldioxid, eller från någon annan källa, t ex rökgaser) omvandlas till karbonater [59]

- o fosfatstabilisering, vilket ger en matris av apatittyp då kalcium i askan bildar kalciumfosfat med den tillförda fosforsyran
- o sintring, vilken leder till kornförstorelse men även till en destruktion av organiska ämnen som dioxiner m m vid den höga temperaturen
- o förglasning (om den kemiska sammansättningen är lämplig eller görs lämplig med tillsatser)
- o stabilisering med ett bindemedel som cement, alternativt ingjutning i cement

Restmaterial som är tillräckligt stabila mot lakning av tungmetaller och som inte längre innehåller alkalialter kan, om deras egenskaper i övrigt är tillfredsställande, användas på olika sätt, t ex:

- o som ballast i betong
- o som utfyllnadsmaterial vid vägbyggnad för att spara naturgrus
- o som täckmaterial på avfallsdeponier

5.4 Behandlingen av lakvätskan

Samtidigt som de oönskade egenskaperna hos en aska ändras innebär en våt rening av aska att de oönskade ämnena överförs från den fasta, inerta matrisen till den extraherande vätskan. I allmänhet innehåller lakvätskan eller extraktet såväl miljöstörande ämnen, tungmetallsalterna, som ur miljösynpunkt beskedligare salter, t ex kalciumklorid eller natriumklorid. Från att ha varit ett askproblem har tungmetallerna blivit ett avloppsproblem. Problemet är inte tekniskt enklare men reningen har inneburit en koncentration som ger mindre mängder ämnen som skall tas om hand.

Behandlingen av metallhaltiga avloppsvatten är standardteknik i många industrier, framför allt ytbehandlingsindustrin, med målet att avskilja metallerna från vätskan som återförs till processen eller släpps ut. Ett syfte är att minska miljöbelastningen men ett annat och minst lika viktigt är att återvinna metallerna. Det finns ett stort antal översikter över behandling av industriella avlopp till vilka läsaren hänvisas, t ex [60]. För ytbehandlingsfrågor kan t ex amerikanska EPA:s skrift [61] eller en dansk studie [62] erbjuda en översiktlig teknikbeskrivning.

Enklast är det att fälla tungmetallerna för att avlägsna dem ur lösningen. Detta kräver en tillsats av kemikalier, för att skapa de tungmetallföreningar som kan falla ut, men ofta även för att underlätta hanteringen av fällningen (t ex koaguleringsmedel eller flockningsmedel). Lösningen kan behöva efterbehandlas eller renas ytterligare för att avlägsna rester så att man kommer ner under gränsvärden. Normalt används inte metoden selektivt utan alla metaller fälls i ett eller två steg.

Tungmetaller kan fällas [63]:

- o som hydroxider genom en pH-justering, vilket är ett mycket vanligt förfarande. Slam av metallhydroxider är kända för att vara voluminösa och svåravskiljda samt ofta kräva en efterbehandling
- o som karbonater, vilka är lättare att kristallisera och avskilja än hydroxider, men med mer varierande löslighet (t ex är nickelkarbonatet jämförelsevis lösligt)
- o som sulfider, vilka är mycket svårlösliga och därmed ger såväl avskiljning som rening av vattnet i en operation. Det innebär toxiska tillsatser och eventuellt flockningsmedel för en tillfredsställande avskiljning
- o med organiska sulfider, t ex TMT-15, som är mer lätthanterliga än oorganiska sulfider men betydligt dyrare
- o tillsammans med järnhydroxider, genom en tillsats av ett järn(III)-salt eller ett järn(II)-salt som sedan oxideras (alternativt genom upplösningen av en järnelektrod), vilket ger lätthanterade men något voluminösa slam och god rening
- o med komplexbindande polyelektrolyter, vilket ger låga resthalter i vätskan, men svårhanterade slam som egentligen bäst inaskas
- o som karbamater eller annat organiskt salt, metoder som kommit på senare tid och kan göras selektiva.

Utvinningen av metaller ur lösningen görs genom elektrolys: metalljonerna reduceras till metaller på en elektrod. Metoden kan användas selektivt vilket dock kräver noggrann styrning av operationen. Ett annat sätt är att förbehandla vätskan så att endast en metall kan utvinnas ur den aktuella lösningen. Elektrolys ger dock relativt höga resthalter i lösningen och är känslig för komplexbildande ämnen.

Adsorption på en fast sorbent eller vätskeextraktion kan vara metoder att ur en utspädd lakvätska åstadkomma en koncentrerad lösning som kan behandlas mer effektivt, t ex genom elektrolys:

- o Adsorptionen på en jonbytare erbjuder en möjlighet att rena lakvätskan till låga halter av de aktuella metallerna. Adsorption är knappast intressant som ensam metod att omhänderta tungmetaller då dessa inte är stabilt bundna och metallkoncentrationen i de förbrukade sorbenterna är tämligen låg. Ett undantag kan vara om sorbenten, t ex ett biologiskt material som torv, sedan kan förbrännas i en specialiserad anläggning. Det finns även metoder där komplexbildare placeras på en fast bäarfas, t ex kiselgel eller aluminiumoxid[64]. Metalljonerna binds fast på bäraren och avskiljs ur lösningen. Det finns inga uppgifter om möjligheterna att regenerera adsorbenten och utvinna metallerna. I gynnsamma fall kan adsorptionen i jonbytare vara selektiv, t ex för kvicksilver. En nackdel är behovet av regenereringskemikalier för jonbytare och den växelvisa driften.
- o I vätskeextraktionen förs tungmetallen från vattenfasen över i en organisk fas med hjälp av organiska komplexbindare. I en efterföljande utrustning strippas den organiska vätskan (tungmetallerna drivs tillbaka till en vattenlösning) med en annan vattenström fast vid högre koncentrationer. Sådana processer togs fram inom den nukleära tekniken men används även

inom hydrometallurgin, t ex för att rena fosforsyra eller för att utvinna en metall som vanadin. Nackdelen är att dessa organiska kemikalier är dyra och inte helt harmlösa samt måste väljas för specifika fall. Ett ekonomiskt problem är förlusten av komplexbildare och organisk vätska, t ex genom vattenflöden eller genom nedbrytning.

Membrantekniker kan erbjuda möjligheter att genomföra separationen eller koncentrationen med en betydligt mindre användning av kemikalier. I Mulders översikt beskrivs ett stort antal processer med olika drivkrafter för separationen [65]. Ultrafiltrering torde inte vara relevant då den används mest för att separera oljor från vatten. Nanofiltrering kan erbjuda en viss selektivitet bland katjoner medan omvänd osmos inte gör det. Fördelarna med membraner i vätskeextraktionen, se t ex Bilaga K, är den mindre överföringen av den organiska fasen till vattenfaserna.

5.5 Resterna från behandlingen av lakvätskan

Vid behandlingen av lakvätskan separeras en tungmetallfraktion från en restvätska som kan avledas till avlopp eller återförs till processen. Analogt den fasta återstoden från lakningen kan tungmetallfraktionen behöva bearbetas vidare inför en återvinning eller en deponering.

Det koncentrerade metallhaltiga slammet bör på sikt kunna bli betraktat som en råvara för metallurgisk industri, men frågan är hur länge det dröjer innan detta blir ekonomiskt gynnsamt. I slutet av 1970-talet drev Naturvårdsverket på utvecklingen av hydroxidslam, men satsningen har inte utmynnat i en allmän verksamhet. Där ekonomin är gynnsam kan återvinning förekomma. Duverneuil m fl konstaterar att många verksamheter startats men inte fortsatt: de fluktuerande och ofta låga metallpriserna är ett hinder och utvinning för metallens skull är inte tillräckligt ekonomiskt försvarbart. Hydroxidslam sägs vara svårhanterbara och svårbearbetade [63].

På samma sätt som den fasta återstoden behandlas kan tungmetallfraktionen behöva stabiliseras, t ex genom termisk behandling av de utfällda hydroxiderna.

I princip innehåller den renade lakvätskan endast alkalisalter som kalciumklorid eller natriumklorid. Om målet är att undvika alla slags vätskeutsläpp kan man indunsta detta vatten och utvinna salterna. Enligt uppgift görs detta på kommersiell basis i Tyskland för kalciumklorid eller natriumklorid [66]. I ett par av de metoder som beskrivs i bilagorna har denna möjlighet tagits till vara.

6 Detaljstudier av några metoder

Syftet med detta avsnitt är en översikt över några metoder att behandla aska i syfte att få fram produkter som lättare kan nyttiggöras eller omhändertas. Metoderna består av en kombination av operationer såsom extraktion (lakning), separation, upparbetning av den fasta återstoden o s v som ger upphov till produkter med egenskaper som skall motsvara de mål som behandlingen har. Det kan vara en stabilisering på enklast möjliga sätt, en mer ingående behandling för att tillfredsställa vissa krav eller en utvinning av någon komponent. Prestanda hos metoden beror på hur denna är sammansatt och på delstegens prestanda.

De processer eller metoder som beskrivs här är sådana som är i drift, eller som kan komma att förverkligas i industriell skala i den nära framtiden samt sådana som (troligen) inte är aktuella men har en principiell betydelse i en diskussion av våt rening av askor.

För fullständighetens skull hade det hade varit önskvärt att beskriva alla metoder på samma detaljeringsnivå. Det är emellertid inte rimligt, då vissa situationer inte är relevanta för svenska förhållanden, och inte heller möjligt då det inte alltid finns lika mycket information att tillgå. För att inte tynga detta avsnitt har den detaljerade framställningen av flera metoder lagts i bilagor, analogt den parallella rapporten om termiska reningsmetoder [1]. Beskrivningarna av metoderna nedan är därför kortfattade.

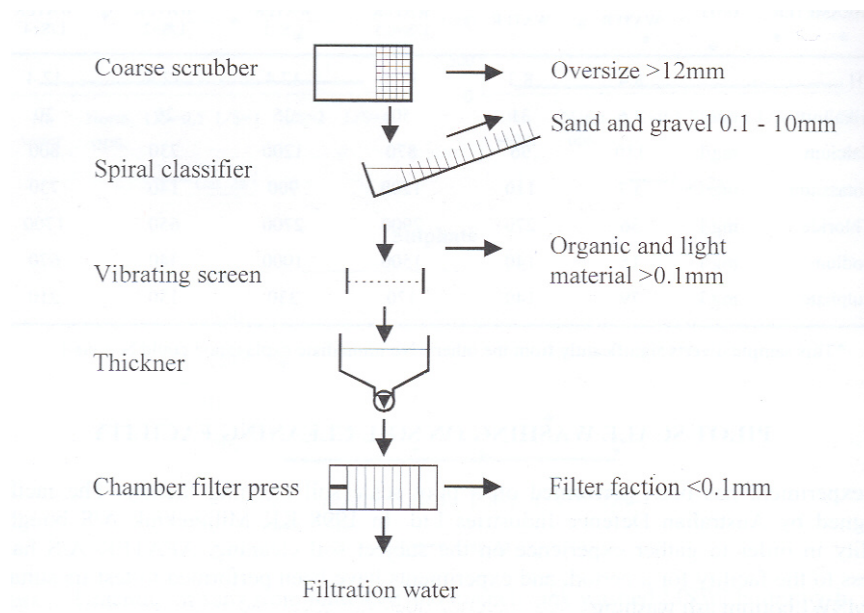
6.1 Tvätt och neutralisering

Ett huvudsakligt mål med behandlingen är att avlägsna vattenlösliga salter och andra ämnen från askan. En omedelbar åtgärd är att tvätta askan under kontrollerade former. För det behövs bara vatten. Askor är ofta basiska och en lika omedelbar åtgärd är att neutralisera dem med någon syra. Om en sur restprodukt kan användas för att stabilisera askan vinner man på två punkter. Inköp av alkali, t ex släckt kalk, för behandlingen av denna sura restprodukt kan ersättas helt eller delvis med askan. Inköp av en syra för att behandla askan kan också undvikas helt eller delvis.

I Danmark ställs krav på lakegenskaperna då bottenaskor skall användas i geotekniska konstruktioner. Det är inte alltid som slaggrusen från avfallsförbränningen uppfyller dessa krav. Ett naturligt sätt att förbättra egenskaperna är att tvätta askan med vatten så att värdena kommer ner i en acceptabel nivå enligt de bestämmelser som gällde i slutet av 1990-talet. AFATEK har gjort försök dels i ett vattenbad vid en anläggning, dels i en pilotskaleanläggning [67]. Erfarenheten är blandad:

- o Tvättning i ett steg, d v s i en rostpannas vattenbad, är inte tillräcklig för att få ner lakvattnets halter av klorid och av natrium, men gränsvärdet nås för sulfat
- o Tvättning i flera steg av bottenaska som åldrats, i en utrustning för tvättning av förorenade jordmassor, gav ett slaggrus (0,1 – 10 mm) med väsentligt reducerade lakvärden som var tillfyllest för natrium och klorid, men inte för sulfat. Åldringen innebär omvandlingar som leder till en allmän stabilisering, men även till att vissa ämnen blir mer tillgängliga.

- o I den senare behandlingen siktades provet i flera fraktioner. Man fann att vissa ämnen, såsom kalcium, klorid, sulfat och tungmetaller som bly, kadmium och zink anrikades i finfraktionen (mindre än 0,1 mm), vilket också var den viktigaste orsaken till att lakvärden för sulfat från slaggruset reducerats.



Figur 7. Principskiss över den kombinerade tvättningen och siktningen av bottenaska från avfallsförbränning [67].

Figure 7. Schematic drawing of the combined washing and sieving operation on bottom ash from municipal solid waste incineration [67].

Inom C-RES¹⁰ centrets ram har man vidareutvecklat förfarandet. Genom att tillsätta natriumvätekarbonat (NaHCO_3) eller koldioxid till tvättvattnet har man kunnat göra sulfaterna mer rörliga under tvätten, vilket innebär en minskad utlakning från den fasta återstoden efter behandling. Slutsatsen som dras är att enbart tvätten inte räcker för att ge bottenaskan den önskade stabiliteten utan det krävs en kombination av åtgärder: tvätt, mobilisering av sulfaterna och åldring av askan. Möjligen behövs även avskiljningen av finfraktionen som representerar ca 30 % av askan [68].

De rester som uppstår i en förbränningsanläggning har ofta sura eller basiska egenskaper. Innan de kan nyttiggöras eller deponeras måste pH-värden justeras. Det naturliga är att utnyttja andra rester för att neutralisera båda samtidigt:

- o I en biobränsleeldad anläggning norr om Stockholm blandas rökgaskondensatet med flygaskan från cyklon och förs vidare som släckningsvatten till vattenbadet

¹⁰ C-RES, Center for Restprodukter, är ett samarbete mellan industrier och avfallsförbränningsanläggningar i Danmark om ett fyraårigt utvecklingsprogram om avfallsfrågor, däribland askfrågor.

för bottenaskan [69]. Vattnet efter vattenbadet är något basiskt och tillräckligt rent för att med en enkel avskiljning släppas till avlopp.

- o I Danmark studerade man möjligheterna att neutralisera surt skrubbevatten från anläggningar (12 st i Danmark) med rester från torr rökgasrening (9 st) eller från våt-torr rening (9 st) i den s k Symbiose-metoden. Behovet av släckt kalk för neutralisering av skrubbevattnet var ca 4 000 t/a medan övriga rökgasreningsrester motsvarar ett överskott av släckt kalk på ca 3 600 t/a [66].

I den svenska biobränsleeldade anläggningen uppstår endast en fast rest som innehåller de tungmetaller m m som fanns i rökgaskondensatet. Resten deponeras. Den danska processen är storskalig.

6.2 Alkaliska tvättar eller alkalisk extraktion

Vissa rökgasreningsrester kan ha en ganska stor syraneutraliseringskapacitet, t ex på grund av överskottskalk. Att laka dem direkt med syra innebär en betydande syraförbrukning. I vissa anläggningar finns dessutom inte någon ”fri” syra att tillgå, då rökgasreningen enbart består av cyklon, elfilter och textilt spärrfilter.

I sådana fall är det en fördel om man kan utnyttja det höga pH-värdet som askan ger till tvättvattnet för att lösa upp metalljoner, t ex bly som blyhydroxid. På så sätt avlägsnas en löslig del av tungmetallerna.

De processer som kom fram under informationssökningen är följande:

- o alkalisk tvätt inför ingjutning i cement, Bilaga B
- o alkalisk tvätt och fasta återstoden blir cement, Bilaga C
- o alkalisk tvätt och stabilisering med järnsulfat, Bilaga D
- o alkalisk tvätt och stabilisering med koldioxid, Bilaga E
- o alkalisk tvätt och upparbetning av ett blykoncentrat, Bilaga F
- o alkaliska tvättar följda av sura tvättar, Bilaga G

Huvudmålet är att kunna deponera flygaskan eller rökgasreningsresten från avfallsförbränningen under säkra förhållanden på en deponi för farligt avfall, eller ännu bättre, huvuddelen på en deponi för inert avfall och en liten rest från behandlingen kanske som farligt avfall.

Att solidifiera rökgasreningsresten med cement är en metod att gjuta in miljöstörande ämnen i en skyddande matris. Förutsättningen för att produkten skall uppfylla kraven i vissa länder, t ex Schweiz, är att de mest lösliga salterna avlägsnats. Detta är ett standardförfarande, se Bilaga B: askan tvättas med en liten volym vatten (eftersom askan är alkalisk blir detta en alkalisk tvätt), vattnet efterbehandlas för att justera pH och fälla de tungmetaller som följt med och fällningen gjuts in i cement tillsammans med den tvättade askan [41]. Fördelen med en sådan behandling är att anjonen i tungmetallsalterna byts ut: lösligheten minskas och därmed utlakningen från den solidifierade askan. En annan fördel är att mängden aska att deponera reduceras.

Det finns en variant av denna metod, se Bilaga B. Hydroxidfällningen från efterbehandlingen av tvättvattnet kan blandas med obehandlad flygaska och tvättas en gång till [41]. Lakegenskaperna för den solidifierade fasta återstoden är dock något sämre.

En vidareutveckling är att använda den tvättade flygaskan (eller rökgasreningsresten) från avfallsförbränningen som råvara vid cementtillverkningen, se Bilaga C. På så sätt nyttiggörs askan i stället för att deponeras. Taiheiyo Cement blandar in ca 3 % tvättad flygaska i vissa cementkvaliteter. Då filtratet efterbehandlas utnyttjar man en restprodukt, koldioxiden från cementugnen, för att neutralisera det starkt alkaliska vattnet. Tungmetaller fälls som hydroxider eller karbonater och avskiljs. Innan vattnet recirkuleras eller släpps ut renas det ytterligare från kvicksilver med en selektiv jonbytare.

Att gjuta in aska från avfallsförbränningen i cement är endast ett sätt att stabilisera den med hjälp av en tillsats. Det finns andra kemiska tillsatser som kan användas för att stabilisera aska, t ex fosforsyra för att skapa svårslösliga föreningar som fosfater.

Rökgasreningsrester och flygaska från avfallsförbränningen i Danmark får inte deponeras inom landet utan skickas till saltgruvor i Tyskland eller till Norge (Langøya). För att undvika detta och i första hand kunna deponera inom landet utvecklas f n tre metoder att tvätta askan och stabilisera den fasta återstoden:

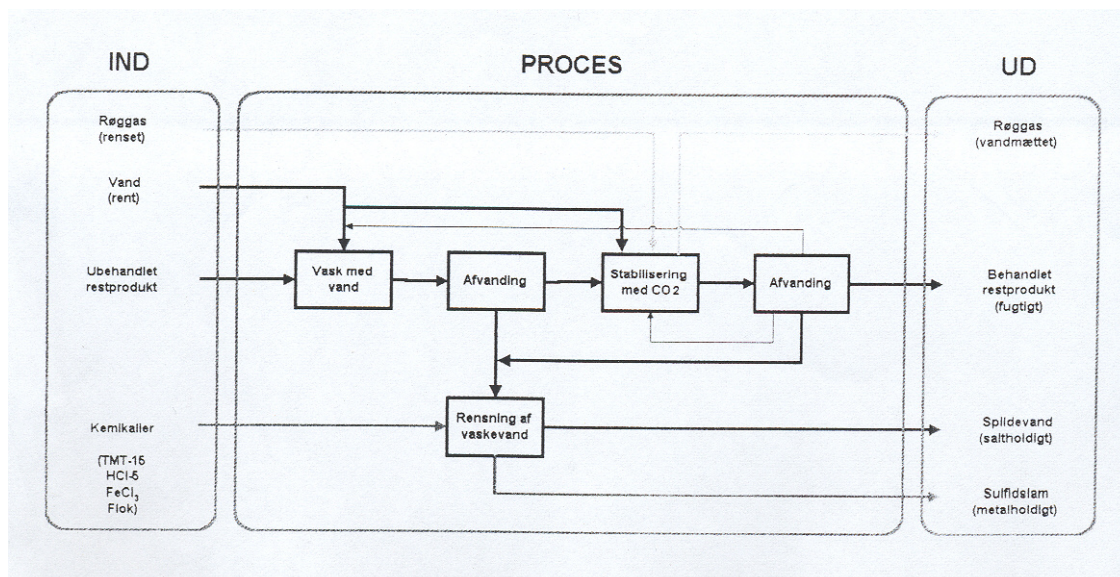
- o tvätt med en järn(II)sulfatlösning (Babcock-Wilcox Vølund), den s k Ferrox-processen, se Bilaga D
- o tvätt följt av stabilisering av den fasta återstoden med koldioxid; tungmetallerna fälls ut med sulfider (Dansk Restprodukthåndtering, DRH)
- o tvätt följt av stabilisering av den fasta återstoden med koldioxid; tungmetallerna fälls ut med TMT-15 (DHI-Institut for Vand og Miljø), den s k VKI-metoden¹¹, se Bilaga E

Samtliga metoder har provats i full skala de senaste åren och projekten förväntas kunna avslutas i februari 2003 [73]. För Ferrox-processen och för VKI-processen finns tillräckligt mycket underlag för en närmare beskrivning i bilagor, medan det inte har kommit fram tillräckligt mycket information för att göra en lika detaljerad framställning för DRH:s process. Ett av målen för det danska programmet i C-RES:s regi är att dimensionera anläggningar för de två första metoderna för 2 500 t/a flygaska och rökgasreningsrester.

Så vitt kunnat uppfattas är VKI-processen och DRH:s process i grunden rätt lika. I båda fallen tvättas aska med vatten och den fasta återstoden stabiliseras med en tillförsel av koldioxid så att denna bildar karbonater [73]. Eventuellt kan fosforsyra tillföras i VKI-metoden för att bilda en svårlakbar matris. De tungmetaller som gått i lösning fälls med organiska sulfider, TMT-15, i VKI:s fall och med oorganiska sulfidjoner i DRH:s fall. Det finns vissa skillnader i hur tvättsteget utförs. I VKI-processen tvättas askan tre

¹¹ DHI-Institut for Vand og Miljø är en sammanslagning av DHI, Dansk Hydrologisk Institut och VKI, Vandkvalitetsinstitut.

gångar, först i ett laksteg och sedan i två egentliga tvättsteg. Processvattnet förs i motström, vilket ger en väl uttvättad fast återstod. I DRH:s process förefaller askan tvättas endast en gång.



Figur 8. En skiss över behandlingen av rökgasreningsrester från avfallsförbränning enligt DRH-företaget [74].

Figure 8. A sketch of the treatment of MSWI air pollution control residues studied by DRH[74].

Ferrox-processen består av en tvätt av askan följt av en efterbehandling av tvättvattnet och den fasta återstoden *in situ* innan de separeras [75], [76]. Vid tvätten under syrefria förhållanden går de mest lösliga salterna i lösning, natrium, kalium och klorid liksom en del av tungmetallerna. I nästa steg tillförs ett oxiderande medium, t ex luft varvid järn(II) i lösning oxideras och faller ut som järn(III)hydroxid (analogt behandlingen av järnhaltigt dricksvatten) på ytan av kornen i den fasta återstoden. Tungmetallerna fälls samtidigt. För att förbättra stabiliteten hos produkten, d v s binda fast tungmetaller hårdare i en järnoxidmatris, kan produkten värmebehandlas [77].

Målet för behandlingen är att lakegenskaperna för den fasta återstoden skall uppfylla kraven på låg lakbarhet. Någon upparbetning av den fasta produkten är inte tänkt.

Man kan dock utnyttja det faktum att det är mest bly som kommer att lösas upp vid höga pH och fälla den selektivt, som i APEX-metoden [78], se Bilaga F. Den alkaliska tvättlösningen neutraliseras stegvis och vid ett pH-värde mellan 10 och 11 faller bly ut som blyoxiklorid. Fällningen håller en hög halt bly och kan nyttiggöras som råvara för blyåtervinning. APEX avser även att utvinna kalciumklorid ur tvättvattnet. Biprodukten i detta fall är en blandning av natrium- och kaliumklorid.

Om man driver reningen längre kan man som Alex Cendre, ett dotterbolag till SITA, tvätta i flera omgångar, dels alkaliska steg, dels sura steg, se Bilaga G. Processen drivs så långt att de önskade lakegenskaperna hos den fasta återstoden erhålls [79]. De alkaliska lakvätskorna neutraliseras med de sura lakvätskorna. Tungmetallerna fälls ut och behandlas för sig (återvinning, eftersom det mest är zink, eller deponering). Metodens upphovsmän har studerat den sura mikrobiologiska lakningen av aska men kommit fram till att lakning med syra var mer effektiv [46].

Det kan också noteras att vanligen avser man att spilla lakvattnet som renats från tungmetaller till avlopp. I såväl VKI-processen som i APEX-processen har man dock tänkt på en möjlig utvinning av salter från detta vatten: kalciumklorid och en blandning av natriumklorid och kaliumklorid. Flyvberg och Hjelmär nämner att återvinning av salter från använt skrubbevatten sker redan i dag i Tyskland [66].

De enklaste alkaliska tvättprocesserna (inför ingjutningen i cement och inför användningen som råvara i cementtillverkningen) är i kommersiell drift. De tre danska metoderna har prövats i full skala under de senaste åren och torde bli föremål för en användning i drift i en nära framtid.

APEX-processen har prövats i pilotskala vid avfallsförbränningsanläggningar och borde bli kommersiell i en nära framtid [80]. Alex Cendre-processen är i drift sedan 2001 vid en anläggning i Kanada och kommer att installeras vid flera [81].

6.3 Sura tvättar eller sur extraktion

Om målet formuleras som att så mycket som möjligt av lösligt material som salter och en stor andel av tungmetallerna skall avlägsnas måste man använda mer aggressiva lakvätskor, t ex syror.

En annan anledning att tillgripa syralakning är att man har tillgång till relativt stora mängder syra som ändå måste neutraliseras. Man kan välja att extrahera askan direkt med syran, eller göra det stegvis som Alex Cendre, se Bilaga G.

Det som skiljer åt processerna som har kommit fram under informationssökningen är i huvudsak hur resterna efter extraktionssteget arbetas upp:

- o sur tvätt med deponering av den fasta återstoden för sig själv, Bilaga H
- o sur tvätt och fasta återstoden blandas med slaggen för att deponeras, Bilaga I
- o sur tvätt och fasta återstoden stabiliseras termiskt (3R), Bilaga J
- o sur tvätt med en upparbetning av de utlakade tungmetallerna, Bilaga K
- o rening från dioxiner, Bilaga L

Den aska som behandlas är flygaskan eller rökgasreningsresten från avfallsförbränning. Gemensamt för dessa metoder är att man utnyttjar det sura vattnet från en skrubber där rökgaser tvättats som lakvätska för askan. Därigenom uppnås även en god kemikalieekonomi:

- o Mindre mängder syra behöver köpas utifrån för behandlingen av flygaskan

- o Det sura skrubbevattnet måste ändå neutraliseras och genom att använda den alkaliska flygaskan kan behovet av köpt kalk minskas
- o För att reningen av rökgaserna skall fungera måste skrubbevattnet vara alkalisk.

Vanligen är förutsättningen för denna kombinerade behandling att såväl basisk aska som surt vatten uppkommer vid samma anläggning. I Danska Symbiose-metoden som delvis beskrivits ovan är det tänkt att rester från olika anläggningar skall behandlas med varandra i en gemensam anläggning [66]. Det kräver transporter, vilka inte behöver vara alltför betungande i Danmark.

I de två första metoderna anses att syratvatten är en tillräcklig stabilisering av flygaska från avfallsförbränningen och den fasta återstoden kan deponeras [41]. I den första metoden, Bilaga H, anrikas kvicksilvret i skrubbevattnet på den fasta återstoden varför denna måste deponeras för sig. För att kunna deponera den fasta återstoden tillsammans med bottenaskan avlägsnas först kvicksilvret från skrubbevattnet i metoden i Bilaga I.

Den s k 3R-processen [82], Bilaga J, är en av de första som prövades på flygaska från avfallsförbränningen. Efter den sura lakningen blandas den fasta återstoden med slammet som innehåller tungmetallerna efter reningen av filtratet och med bindemedel innan den värmebehandlas och tas ut igen ur pannan tillsammans med bottenaskan. En av målsättningarna är att förstöra dioxiner och andra organiska rester. En annan är att säkerställa att askmatrisen sintrar och stabiliseras mot utlakning. Processen skall ha tillämpats i en schweizisk avfallsförbränningsanläggning, men obekräftade uppgifter gör gällande att man inte klarade kraven på lakegenskaper. I BUWAL:s studie från 1996 fanns den inte med i förteckningen [41].

Dessa tre processer har som enda målsättning ett omhändertagande av askans olika delar. Om man höjer ambitionsnivån för behandlingen kan man söka extrahera ämnen ur askan: Techform erbjöd först en stabilisering av askan motsvarande Bilaga B, den s k IVR-metoden [83], och har sedan utvecklat olika metoder att koncentrera tungmetallerna så att de kan utvinnas ur lösningen på ett effektivt sätt, se Bilaga K. För att zink eller bly skall kunna utvinnas ur en lösning med tillräckligt stort utbyte måste koncentrationen höjas utöver den som erhålls vid lakningen. Ett sätt är att fälla tungmetallerna som hydroxider och sedan uppsluta slammet i en mindre mängd lösning. Det som provades i nästa utvecklingssteg var att använda jonbytare för att åstadkomma denna koncentration. Nu erbjuder man vätske-vätskeextraktion genom membraner (s k solvent extraction) som mellansteg mellan avskiljningen av ett filtrat och elektrolysen.

Enligt uppgifter har Dansk Restprodukthåndtering studerat en kombination av tvättar och sura extraktionssteg följda av selektiva fällningar av tungmetallerna [66]. Dessa ger möjligheten att utvinna metallerna, framföra allt som zinksulfat och blyulfat. Storskaliga försök skall ha gjorts redan 1996 men inget är känt om resultatet.

Sur extraktion i kombination med en samtidig destruktion av dioxiner, Chiyoda Engineerings process i Bilaga L, är en något ovanlig metod i detta sammanhang. Normalt är dioxiner inte vattenlösliga utan fettlösliga och stannar på askan under

behandlingen. I denna metod utnyttjas kopparjonernas katalysverkan på dioxiner för att sönderdela dem [70]. Den aggressiva miljön, sur miljö, löser upp matrisen på vilken dioxiner adsorberats och åstadkommer en god kontakt mellan oxiderande ämnen i lösning och de fasta ytorna. Halterna kan tas ner till ca 0,5 ng-TEQ/g från betydligt högre värden. Som bieffekt erhålls även en god upplösning av tungmetallerna vilka kan avskiljas senare. Chiyoda Engineering har dock inte studerat närmare återvinningen av tungmetaller eller salter.

6.4 Utvinning av komponenter i askan

De processer eller behandlingsmetoder som behandlats i föregående avsnitt har som syfte att avlägsna så mycket miljöstörande ämnen att den fasta återstoden uppfyller vissa krav, framför allt på lakegenskaperna. Allt behöver inte avlägsnas, utan mycket kan lämnas om det inte lakas lätt ut.

Vid utvinningen av komponenter ur askan är målet att extraktionen skall vara så kvantitativ som möjligt, d v s helst 100 %. Det innebär ofta en förbehandling för att frigöra inneslutningar i matrisen genom t ex malning av askan som inte brukar vara aktuell i stabiliseringssammanhang. Om det är ämnen i matrisen som skall utvinnas krävs en behandling av matrisen som gör dessa ämnen mer tillgängliga för utlakning.

Några metoder finns i praktisk drift i full skala. Några processer har undersökts i laboratorieskala eller i pilot-plant skala. Målet, kvantitativ utvinning, är högt satt i förhållande till askornas förutsättningar varför det finns gott om förslag och laboratoriestudier men få praktiska drifterfarenheter. Två av dem beskrivs i bilagor:

- o utvinningen av fosfor ur slamaska, Bilaga M
- o utvinningen av kalium ur vedaska, Bilaga N

Några andra processer beskrivs i text nedan. Det kan röra sig om processer som det inte finns så mycket information om, men det är också processer som studerats för askor som inte är aktuella för svenska förhållanden.

6.4.1 Utvinning av vanadin från oljeaska

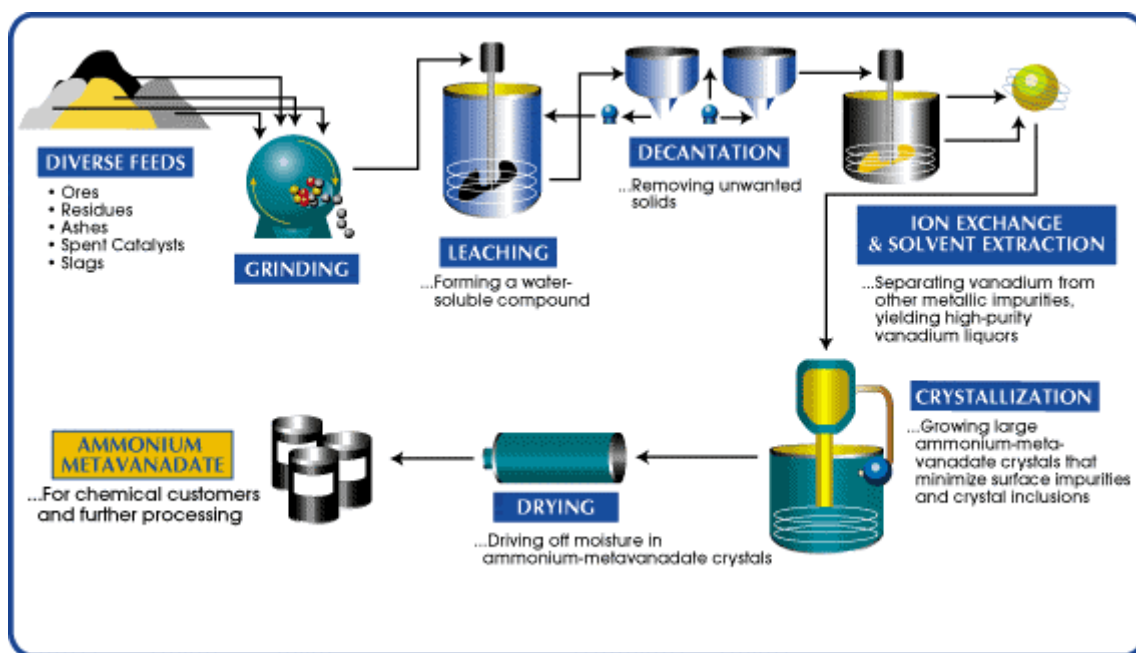
De fyra stora råvarorna för vanadin är stålslagger, malm, askor från oljeeldning och förbrukade katalysatorer [85]. I världen förbrukas ca 33 000 ton per år, varav ca 10 % härrör från oljeaskor. Den venezolanska producenten av Orimulsion tar tillbaka askorna som i Europa behandlas i ett företag¹² samägt med en vanadinproducent i syfte att extrahera vanadin och nickel. Den huvudsakliga produktionsprocessen är en hydrometallurgisk process, i vilken lakning ingår som ett steg. Produktionsprocessen kan illustreras med Figur 9.

¹² Orbit Metallurgical samägs av Bitúmenes Orinoco (Bitor) och Strategic Minerals Corp.

Det första steget är att mala råvaran (askan¹³) för att lakvätskan i nästa steg (lakningen) skall ha god åtkomst åt det fasta materialet. Efter lakningen avskiljs en fast återstod och laktlösningen upparbetas genom jonbyte eller vätskeextraktion för att separera vanadin från övriga metaller. Vanadin fälls sedan med ammoniumsulfat till ammoniummetavanadat som avskiljs. Vill man ha oxiden rostas vanadatet i stället för att torkas, varvid ammoniak avgår som gas.

Det finns olika metoder att laka vanadin från askan [88]. En metod, som inte alltid ger högt utbyte, är att tillföra alkali som natriumkarbonat (soda) och erhålla vid hög pH oxyanjonen vanadat som natriumvanadat i lösningen. En annan metod är att laka vid låg pH med en blandning av svavelsyra och natriumsulfat och lösa ut natriumvanadat. Utbytet är högre men flera oönskade metaller löses ut samtidigt, vilket ger upphov till ett separationsbehov.

För tjärar och coke från förbränningen av olja eller bitumen ger oförbränt problem: dels är vanadin reducerat till ett olösligt tillstånd, dels hindrar kolet upplösningen. Man kan därför antingen slutförbränna askan innan den lakas, eller förbränna den fasta återstoden för att extrahera ännu mera vanadin [86]. I den svenska SOTEX-metoden används vätskeextraktion för att extrahera vanadin ur laktlösningen snarare än jonbyte [86].



Figur 9. Principskiss för produktionen av vanadin från de olika råvarorna. Källa: Strategic Minerals Corp [86].

Figure 9. A sketch of the production process for vanadium from the different raw materials. Source: Strategic Minerals Corp [86].

¹³ Askan granuleras hos askproducenten (kraftproducenten) inför transporten till återvinningen.

Skall en vanadinproducent välja råvara så tar han helst förbrukade katalysatorer och stålslagger då driftskostnaden är lägst. Oljeaskor kommer på tredje plats före malm [85].

6.4.2 Utvinning av fosfor ur slamaska

Utvinningen av fosfor ur slamaska har blivit aktuell i samband med diskussionen om återvinning av fosfor i kommunalt avloppsslam och spridning som gödsel på åkermark.

Den metod som är mest känd i Sverige är det danska företaget BioCon [89], se Bilaga M. Efter att ha malts i en kvarn extraheras askan med svavelsyra. Filtratet innehåller såväl fosfor som tungmetaller och salter som separeras med hjälp av jonbyte. Ett delflöde innehåller järnsulfat, ett annat kaliumvätesulfat, ett tredje fosforsyra och ett fjärde tungmetallerna. BioCons process skulle ha installerats i Falun men har inte byggts i full skala på grund av företaget bytt ägare [89].

Andra metoder har beskrivits i litteraturen [89]. Efter en superkritisk våtoxideration av slam återvinns fosfor med syror eller baser ur lösningen som innehåller askan. Den basiska tekniken ger aluminater och fosfater. Alternativt kan jonbytarlinjen byggas på lite olika sätt, vilka ger andra uppsättningar av produkter.

Det har ännu inte etablerats någon metod för utvinningen av fosfor ur slam eller ur slamaska. En utveckling kan dock förutses, bl a på grund av miljömyndigheternas intresse. En viktig fråga i detta sammanhang är om utvinningsprocessen kan utnyttjas för att samtidigt utvinna även andra mineraliska näringsämnen, t ex kalium vilket man formulerat önskemål om [90]. Totala mängden fosfor i slammet från svenska reningsverken uppskattas till ca 6 000 t/a. Ur officiell statistik kan mängderna fosforsyra och fosfater i omlopp i Sverige uppskattas till mellan 100 000 och 200 000 t/a.

6.4.3 Utvinning av kalium ur vedaska

Utvinningen av pottaska är en traditionell verksamhet som konkurrerats ut av brytningen av kaliummineral från saltfyndigheter. I traditionell mening är pottaska en blandning av kaliumsalter som består huvudsakligen av kaliumkarbonat och till en mindre del av kaliumsulfat. I dag används ordet av konstgödselindustrin för salterna kaliumklorid och kaliumsulfat.

Tillverkningen av pottaska, eller pottaskebränningen, beskrivs i detalj i Bilaga N. De huvudsakliga stegen i processen är [91]:

- o Ved bränns till aska.
- o Askan lakas med vatten.
- o Laklösningen indunstas och ett kaliumsalt (en blandning av kaliumklorid och kaliumsulfat) kristalliseras.
- o Kaliumsaltet kalcineras varvid den fuktiga kaliumkloriden sönderfaller till en kaliumoxiklorid och vidare till kaliumoxid medan saltsyra avgår som gas.

- o Under nedkylningen och lagringen hydratiseras åter kaliumoxiden till hydroxid och karbonatiseras då den tar upp koldioxid från luften.

Produktionen av kaliumsalter kan optimeras. Utbytet kan t ex höjas om askan befuktas och karbonatiseras innan den lakas: omlagringar i askan ökar utlakningen av kaliumsalter [22]. Analys av moderna prov av pottaska framställd på traditionellt sätt ur ren ved [91] ger låga halter av tungmetaller, men dessa halter är ändå för höga i förhållande till kraven i konstgödselindustrin [92]. Kaliumsaltet borde kunna upparbetas och renas, men inga sådana studier har kommit till vår kännedom.

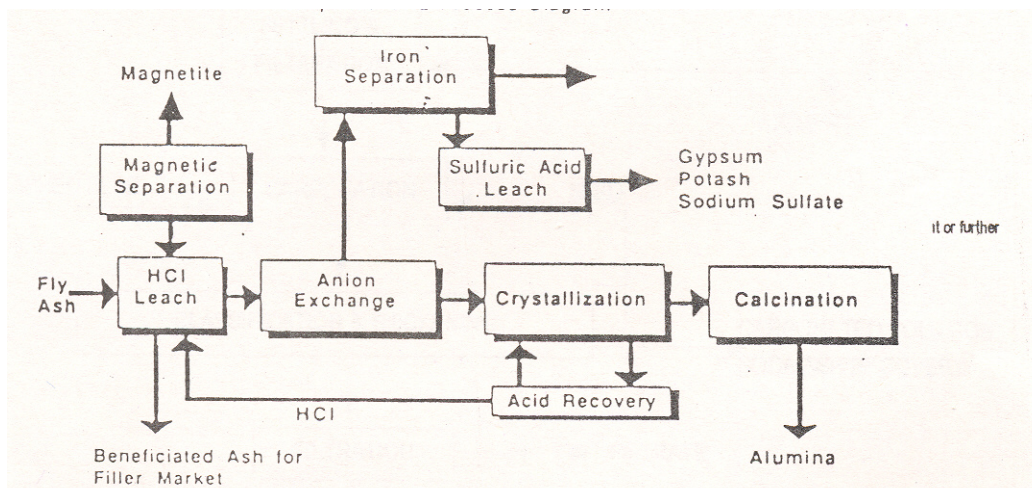
Huvuddelen av kaliumsalterna och ca 90 % av kaliumkloriden, används i konstgödselindustrin. Världsproduktionen 1999 uppskattades till ca 40 miljoner t/a och i Sverige omsätts åtminstone 200 000 t/a. En anläggning som bränner biomassa och producerar 10 000 t/a aska kan kanske få fram ca 500 t/a kaliumsalter vilket är en liten post i sammanhanget.

6.4.4 Utvinning av aluminium ur kolaska

I slutet av 1970-talet finansierade Electric Power Research Institute (EPRI) studier av olika metoder att utvinna metaller ur flygaskan från förbränningen av kol. De metaller som var av största intresse var aluminium och järn. Resultaten föreligger som en EPRI-rapport [93] men i denna studie har vi haft tillgång endast till sekundära informationskällor.

I två av de studerade processerna lakas en siktad kolflygaska med syra: DAL, Direct Acid Leaching, och PDAL, Pressure Digestion Acid Leaching. I DAL behandlas askan med syra, saltsyra eller svavelsyra beroende på tillgänglighet, vid något förhöjd temperatur, varvid metaller och aluminium från askmatriken går i lösning. Lakvätskan behandlas sedan med anjonbytare där metallerna tas upp och aluminium går igenom processen. I nästa steg fälls aluminium som aluminiumoxid med en tillsats av kalk, vilket lämnar kalciumklorid i lösning [93]. Utbytet är ca 45 % för aluminium, ca 75 % för järn, 64 % för mangan och ca 30 % för titan.

Beskrivningen av DAL i TIFAC:s översikt skiljer sig något: askan lakas vid ca 100°C med saltsyra (HCl) i ca 2 timmar varvid spår av krom, kobolt och mangan går i lösning, men framför allt järn och aluminium, se Figur 10 [95]. Laklösningen behandlas sedan med jonbytare (anjon): den utgående lösningen innehåller aluminiumklorid. Denna renas och fälls under tillförsel av saltsyra i gasfas. I en delström från jonbytessteget erhålls järnklorid som fälls ut. Den förbrukade lösningen behandlas med koncentrerad svavelsyra (98 %) varvid kalcium fälls ut som gips och den koncentrerade saltsyralösningen återförs till processen. Denna beskrivning motsvarar ett patent som söktes några år efter EPRI-studien [96].



Figur 10. Principiellt flödesschema för Direct Acid Leaching processen för att utvinna aluminium och järn ur kolflygaska [95].

Figure 10. Schematic flowsheet for the production of aluminium and iron from coal fly ash using the Direct Acid Leaching process [95].

Övriga processer i EPRI:s studie och senare metoder har tagits fram i syfte att öka utbytet av aluminium från askan. Gemensamt för dessa processer är att salt eller oxider tillförs för att vid hög temperatur omvandla aluminosilikatmatrisen till en form som lakas lättare:

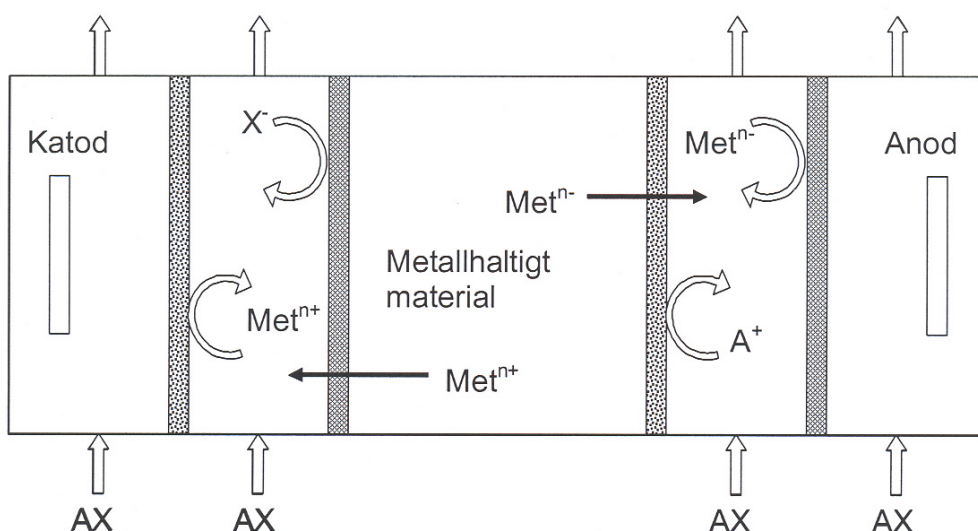
- o I lime-soda sinterprocessen sintras askan tillsammans med kalksten och natriumkarbonat så att kalcium- eller natriumaluminat bildas. Produkten lakas sedan med en natriumkarbonatlösning.
- o I salt-soda sinterprocessen sintras askan tillsammans med natriumklorid och natriumkarbonat [97]. Produkten lakas sedan med utspädd salpetersyra (HNO_3) eller svavelsyra (H_2SO_4).
- o I Calsinterprocessen sintras askan tillsammans med gips (CaSO_4) och kalksten (CaCO_3) [98]. Produkten lakas med svavelsyra.
- o I lime sinterprocessen sintras askan tillsammans med kalksten och krossas innan den lakas med en natriumkarbonatlösning. Utbytet är ca 50 % men kan förbättras med en tillsats av kol och svavel inför sintringen [99].

Det finns även fler förslag till processer för utvinning av metaller ur kolaska, se t ex Clarkes översikt [100], och det finns intresse för detta även i dag: t ex har EPRI föreslagit en uppdatering av studien i programmet för 2003. Utbytet säga vara större om aluminium extraheras från fluidbäddaskor eller från förgasarslagg snarare än från flygaska från en pulverbrännare [101], [102]. Askan från trycksatta fluidbäddar är mindre lämplig [103]. Ingen process har dock byggts i industriell skala [104]. Produktionen av ca 160 000 t/a aluminium ur en miljon t/a flygaska sägs ha varit ekonomiskt intressant [93]. Flera översikter konstaterar att aluminium framställd ur flygaska är dyrare än aluminium som framställs ur bauxit och att de ekonomiska fördelarna med flygaska inte är tillräckligt stora för att motivera ett byte av råvara från bauxit till aska [102].

6.5 Elektrodialys

Danmark är ett av de länder i Europa som använder mycket biobränsle i sin energiproduktion varför man har lagt mycket arbete på att utreda hur man kan hantera askan på ett ekonomiskt och miljömässigt riktigt sätt. Spridning av halmaska på åkermark och träaska på skogsmark som mineralgödningsmedel finns bland de metoder som föreslås. För denna spridning finns emellertid gränsvärden för tungmetaller och kadmium är den metall som är mest bekymmersam.

Elektrodialys är en metod att rena förorenade jordar som utvecklats av Danmarks Tekniska Universitet (DTU), Geologi og Geoteknik, och som används med framgång. Metoden bygger på att metalljonerna går i lösning och vandrar i ett elektriskt fält till elektroderna, se principskissen i Figur 11. Under 1998 har DTU i samarbete med dk-Teknik studerat möjligheterna att rena halmaska eller träaska från kadmium [105].



Figur 11. Principskiss för rening av aska med kadmium genom elektrodialys (elektrokinetisk rensning) [105].

Figure 11. Schematic drawing of the principle for removing cadmium using electrodialysis [105].

Askan, uppslammad i en vattenfas, placeras i behållaren i mitten. I elektrodskammarna används vattenbaserade saltlösningar som elektrolyter. Elektrolyt och askslurry skiljs åt med jonselektiva membraner av anjon- respektive katjontyp. När strömmen är sluten kommer de positivt laddade jonerna att vandra mot katoden och samlas i dess elektrolytkammare, medan de negativt laddade jonerna vandrar mot anoden och samlas i motsvarande elektrolytkammare. Resultatet är koncentrerade lösningar ur vilka metallerna kan omhändertas genom elektrolys, fällning eller annat sätt.

Orienterande försök utfördes på DTU med askor från två energiproducenter. Den ena askan var en halmaska, medan den andra var en aska från förbränning av träflis. Den största skillnaden mellan dessa två askor var att halmaskan innehöll mycket klorider (31 % klorid) medan träaskan endast innehöll ytterst lite klorid (0,45 %). Detta innebär att halmaskan till stor del består av lösliga salter. Analyser visade också att kadmiumföreningarna i denna aska till stor del var vattenlösliga medan de var hårdare bundna i träaskan. I försöken visades att kadmium och bly kunde rensas ut från bägge askorna med denna metod.

Om halmaskan blandades endast med vatten reducerades kadmiuminnehållet till en tredjedel av det ursprungliga under en behandlingstid på 24 dagar. Blyinnehållet minskade med 40 % under samma tid. Saltinnehållet är så stort att en stor del av askan löses upp under processen. Mängden fast restmaterial som återstår blir därmed mindre, men man får ytterligare en viktig vattenfas att hantera. Med ett lämpligt val av elektrolyt kan man dock utnyttja denna vattenfas.

Kadmium vandrade i det elektriska fältet i första hand i form av kloridkomplex: CdCl_4^{2-} , vilket innebär att kadmium ansamlas vid anoden. En liten del kadmium vandrade som positiva Cd^{2+} -joner mot katoden, där det fastnade i jonbytarmembranet. Bly migrerar övervägande mot anoden i form av kloridkomplex PbCl_4^{2-} . Det är intressant att notera att kalium, som är en viktig faktor i den renade askans värde som mineralnäingsmedel, inte vandrade åt samma håll som kadmium, utan mot katoden. I dessa försök använde man en nitratlösning som elektrolyt och fick då en ansamling av kalium- och nitratjoner vid katoden medan tungmetalljonerna och kloridjonerna samlades vid anoden. Lösningen vid katoden kan utnyttjas vid gödningstillverkning.

Träflisaskan var inte lika enkel att behandla då den innehöll mycket kalciumhydroxid och det höga pH-värdet detta orsakade gjorde att tungmetallerna blev bundna till hydroxidfasen. Efter 73 dagar konstaterades ingen ansamling av kadmium, bly eller nickel i elektrolytskammarna. Man konstaterade att flisaska kan behöva förbehandlas med syra eller att man kunde prova att lösa ut tungmetallerna med komplexbildare för att öka utbytet.

Eftersom metoden endast testats i pilotskala var det inte möjligt att bedöma kostnaderna i en fullskaleanläggning. Att bara skala upp processen från pilotskala till full skala och använda samma uppskalning för kostnaderna indikerar att metoden är orimligt dyr, men detta är inte rättvisande. Man konstaterade att metoden behöver vidareutvecklas om den skall bli generellt användbar, speciellt när det gäller träaskor. Det behövs också

undersökningar av den bildade fasta restproduktens stabilitet mot lakning. Det förefaller som om metoden inte har vidareutvecklats efter dessa inledande studier.

6.6 Metoder för vilka informationen är ofullständig

Följande metoder att utvinna komponenter ur aska är relevanta för denna studie, men informationen är för knapphändig för att kunna beskriva i detalj eller bedöma metoden.

6.6.1 KBF Pollution Managements

Företaget KBF Pollution Management, Inc. i Paterson, NJ, har utvecklat flera processer för återvinning av komponenter ur framför allt flytande avfall [106]. Bland dem finns metoden Selective Separation Technology (SST), som är en metod att fälla ut metaller ur metallhaltiga vätskeströmmar med karbamater. Metoden kan enligt uppgift göras selektiv för olika metaller. Enligt patentskrifterna upphettas slammet sedan med natriumtetraboratpentahydrat och natriumkarbonat, varvid metaller i metallisk form erhålls.

På sin Internet-site beskriver man även prestanda för en behandling av aska från avfallsförbränning [106]. Det förefaller mest vara aluminium och järn som återvinns. Det har inte gått att få några precisioner, varför det är osäkert om företaget använder sig av en våt metod eller separerar ej förbrända metaller på magnetisk väg.

Affärsidén för KBF Technologies är att mot avgift ombesörja deponeringen eller omhändertagandet av förbrukade processvätskor och som sidoinkomst sälja av metaller som utvunnits ur dessa avfall.

6.6.2 RECUPYL processen

RECUPYL som har sitt kontor, pilotanläggning och laboratorium i Domène i närheten av Grenoble, Frankrike, utvecklar processer för behandling av olika typer av avfall. Företaget bildades 1993 som ett avknopningsföretag från Institut Polytechnique de Grenoble (INPG). Avsikten var att vidareutveckla och kommersialisera de forskningsresultat som tagits fram av INPG när det gällde återvinning av använda batterier [107], [108]. Företaget har 10 patent inom området avfallsbehandling.

RECUPYL metoden för återvinning av metaller ur askor baseras på ett första steg där metaller och salter löses ut ur askmatrisen med hydrometallurgiska processer samt ett vitrifikationssteg där den fasta återstoden sintras till stabila partiklar med låg lakbarhet. Man anpassar sin process efter det material man ska behandla, vilket gör att olika upplösningsförfaranden kan blir aktuella vid olika anläggningar. Både sur och basisk upplösning används. Den metallinnehållande effluenten renas och koncentreras i sin tur och därefter reduceras metallerna ut till sin metalliska form på lämpligt sätt. Troligen använder man elektrokemiska metoder för detta men det framgick inte tydligt av den information vi fick. Sintringsprocessen anpassas också efter det avfall man hanterar, men man strävar efter att hålla låg sintringstemperatur för att undvika luftföroreningar.

7 Diskussion

Ordet aska har använts i denna rapport för olika typer av rester från förbränning: bottenaska (slaggrus då bränslet var avfall) från rostpannor, bäddsand från fluidbäddpannor, flygaska från cyklon, elfilter eller slangfilter, rökgasreningsrester. Alla dessa askor har olika egenskaper och olika förutsättningar. Det kan därför finnas flera syften med en rening eller stabilisering av en aska. Ett är att avlägsna en tillräcklig mängd av askans lösliga och miljöstörande komponenter för att askan ska kunna deponeras på ett ekonomiskt gynnsamt sätt. Ett annat syfte kan vara att avlägsna, i princip, alla störande ämnen så att askresten kan användas i konstruktionsmaterial. För dessa två syften sätts målet av de gränsvärden för totalhalter och utlakning av miljöstörande ämnen som myndigheterna satt upp. Ett tredje syfte kan vara att utvinna vissa begärliga komponenter ur askan som råvaror.

Ett mål för denna utredning var att göra en bedömning av om våra reningsmetoder är realistiska förfaranden om man vill fylla något av dessa syften. I varje applikation uppstår frågor om utbyte, d v s hur stor andel som kan avlägsnas, och frågor om kostnader, nödvändiga insatser och komplexitet för processen. Det har inledningsvis påpekats att det inte är tillfredsställande att endast belysa reningsprocessen. Diskussionen måste omfatta även produkternas öde. Reningen bör ge upphov till produktströmmar som är lättare att omhänderta än ursprungsmaterialet och den bör inte ge upphov till produktvolymmer som är större än utgångsmaterialets volym.

Central i alla våra reningsmetoder är extraktions- eller lakningsprocessen, d v s en process där en del av det fasta materialet löses ut i en vätska. Kemin som är inblandad är i huvudsak klassisk våtkemi och det är konceptuellt möjligt att separera alla grundämnen. Att gå så långt är dock inte ekonomiskt eller miljömässigt realistiskt. I praktiken måste processen stanna vid en selektiv utlösning av någon eller några komponenter med ett utbyte som ofta väsentligt underskrider 100 %.

Om det problem som ska lösas handlar om att minimera utlakningen av miljöstörande ämnen från en aska är våt rening bara en bland flera möjliga åtgärder som syftar till att stabilisera askan mot okontrollerad lakning. Det är också möjligt att stabilisera askan genom att gjuta in den i cement, tillföra kemikalier som minskar lösligheten hos tungmetaller (t ex genom att binda dem som fosfater eller sulfider) eller att förglasa den. Eftersom aska är ett heterogent material kan det dock vara enklare, eller kanske nödvändigt, att tillfredsställa kraven genom att extrahera det som är mest lösligt och behandla denna mindre volym på lämpligt sätt i stället för att behandla hela volymen. Målsättningen är att denna extraktion ska leda till att huvuddelen, askresten, kan deponeras under enklare former eller kanske till och med nyttiggöras. Det är också möjligt att kombinera våt rening och annan stabilisering. I vissa fall är detta gynnsamt eftersom den våta reningen avlägsnar komponenter som kan orsaka problem i stabiliseringsprocessen. Vilka metoder som är att föredra är en fråga om möjligheten att uppfylla kraven och sedan om ekonomi. Det finns inget krav att man ska avlägsna de miljöstörande ämnena utan man kan lika gärna skapa förutsättningar för att de inte lakas ut.

Om uppgiften består i att möta krav på vissa totalhalter av miljöstörande ämnen finns egentligen bara ett alternativ: att avlägsna dem, antingen genom en extraktion eller genom en termisk separation [1].

Om det är frågan om att avlägsna det mesta som är lösligt, och då i första hand klorider och sulfater räcker det att tvätta med vatten. Produkterna är en mer inert fast återstod, som kan deponeras under enklare former¹⁴ eller till exempel användas som råvara till en cementugn (Taiheiyo Cement) och lakvattnet som måste renas från lösta tungmetaller innan det går till avlopp. Resten från denna vattenrening är ett metallhaltigt slam som måste omhändertas särskilt. Bioaskor har lägre halter av miljöstörande tungmetaller än askor från fossila bränslen och sopförbränningsaska. Dock kan det vara så att halten av enstaka tungmetaller, t ex kadmium, är för hög för att askan ska kunna återföras till skogs- eller jordbruksmark. En vattentvätt kan användas för att laka bort tungmetallen i fråga. Ett problem är att en sådan tvätt även kommer att lösa ut en del av de näringsämnena, framförallt kalium, som man önskar ha kvar i askan inför återföringen. Detta kräver att någon metod utvecklas där man kan föra tillbaka kalium till den tvättade askan¹⁵. Den elektrokinetiska reningsmetoden (DTU) kan eventuellt utvecklas åt det hållet, men den är inte färdig i dag. Skall träaska användas i vägar eller i cement räcker det dock med en vattentvätt för att avlägsna det mest lösliga materialet.

Om halten av tungmetaller skall sänkas till en lägre nivå bör mer aggressiva lakvätskor än vatten användas. I första hand är olika syror lämpliga, men även lösningar med komplexbildare. Huvuddelen av de processer i industriell skala som beskrivits i denna rapport och laboratoriestudierna som refererats är syratvättar. Kännetecknen är följande:

- o En jämförelsevis stor andel tungmetaller kan avlägsnas, men extraktionen är inte fullständig och det är inte alla metaller som kan lösas ut. Koppar är t ex en metall som tenderar att vara kvar i den fasta återstoden. Bly och zink extraheras i större utsträckning, liksom kadmium.
- o De tungmetaller som extraherats återvinns sedan ur lösningen som t ex en fällning av hydroxider och ger en fast rest som måste omhändertas (jämför ovan)
- o Den fasta återstoden kan behöva stabiliseras eftersom syran har en tendens att luckra upp askmatrisen.

All lakning med kemikalier (syror, baser, komplexbildare) innebär kostnader om inte en rest på annat håll i anläggningen kan användas. I flera av de processer som är i drift utnyttjas det sura vattnet från en rökgasskrubber. I en sådan skrubber absorberas sura rökgaskomponenter, saltsyra eller svaveloxider, i vatten. Den dubbla nyttan är då att dels neutraliseras detta vatten delvis av den basiska askan vilket minskar kostnaderna för inköp av kalk, dels minskas behovet av syra som köps in utifrån. Denna kemikalieekonomi kan inte alltid erhållas: t ex vid vissa fluidbäddpannor där rökgasreningen är en torr rening som inte ger upphov till surt vatten. Vid sådana

¹⁴ Oftast räcker inte denna behandling, utan ytterligare åtgärder måste vidtas för att stabilisera den fasta återstoden, som t ex karbonatisering eller bindning med någon kemikalie.

¹⁵ Det kan innebära en fördel: kalium kan då föras tillbaka till askan i en sådan form att den inte omedelbart löses ut när produkten läggs ut i skogsmark.

anläggningar kan man dock, om det finns rökgaskondensering, minska kalkinsprutningen så att kondensatet blir surt och sedan använda detta för asktvätt.

En tvätt med syra ger inte nödvändigtvis upphov till en produkt som tillfredsställer kraven på låg lakbarhet. I de stora schweiziska FoU-program som genomförts har man valt att forska på termiska reningsmetoder i stället för på de våtkemiska därför att endast de termiska metoderna bedömdes klara de schweiziska gränsvärdena [109]. Termiska metoder har avhandlats i ett parallellt uppdrag [1]. Man kan konstatera att dessa är dyra, komplexa och energikrävande. Det är svårt att få dem att fungera som man vill och flera försök har gjorts i full skala men skrinlagts då problemen varit för svåra. I det perspektivet kan sägas, till lakningens eller de våta metodernas fördel, att utrustningen är mycket enklare, att svåröverkomliga problem inte uppstår i driften och att kostnaderna är betydligt lägre. Efter lakningen eller tvätten krävs en efterföljande upparbetning av produktströmmarna som medför högre kostnader och en större komplexitet än för enbart tvätten, men det rör sig om välkänd och etablerad teknik.

God kemikalieekonomi kan också erhållas genom en tvättning eller extraktion i flera steg, där man först utnyttjar askans dominerande egenskaper innan en mer aggressiv behandling sätts in, som t ex behandlingen med alkalisk tvättar följda av sura tvättar. Det innebär dock en ordentlig processplanering med mer omfattande förstudier och en större känslighet för variationer.

Vid sidan om den fasta återstoden efter behandlingen av askan finns en annan fast rest, hydroxidslammet, om tungmetallerna i laklösningen fällts som hydroxider. Hydroxidslam är relativt besvärliga att bearbeta. Slammet består av flera metaller vilka behöver separeras, vilket är komplicerat. I några anläggningar arbetas detta slam upp och avyttras. Möjligheterna att sälja metaller eller metallslam beror mycket på vilka renhetskrav som ställs av avnämaren. Antagligen skulle det vara mest gynnsamt med en eller ett par centrala anläggningar där sådan upparbetning görs (typ SAKAB).

Om man går ett steg vidare är det utvinning av någon begärlig komponent ur askan som kan vara målet för reningen. Bortsett från utvinningen av vanadin ur oljeaska har inte någon sådan industriell process som är i drift påträffats under denna utredning. Såväl KBF Pollution Management som Recupyl gör anspråk på att utvinna metaller ur askor. Exemplet som KBF visar på sin Internetsite [106] är utvinning av järn och aluminium, vilka dock är metaller med hög koncentration i askan men med lågt ekonomiskt värde.

För kolaskor har man diskuterat utvinning av aluminium i den s k Direct Acid Leaching processen som utvecklats av EPRI (Electric Power Research Institute). Genom lakning och fraktionerad kristallisation kan aluminium utvinnas. Kostnaderna är dock större än i den vanliga, alkaliska Bayer-processen och troligen mindre intressant idag. Rapporter gör dock anspråk på att lönsamhet kunde nås med ett flöde av kolaska på ca en miljon ton per år, vilket är en betydligt större skala än den i vilken askor produceras i Sverige. Översiktslitteraturen beskriver även andra processer där man värmebehandlar askan med flussmedel, t ex natriumkarbonat, för att öka utbytet ur askan.

Det är inte alltid säkert att man kan utvinna en produkt som är gångbar på marknaden. En japansk grupp har studerat utvinningen av fosfor ur aska, men processen ger upphov till aluminiumfosfat som inte är eftertraktad [110]. Samma problematik finns även för den traditionella pottaskan: kaliumklorid har en dominerande avsättning, men det finns fler användningsområden för kaliumkarbonat. Problemet är här att det utlakade saltet är en blandning av kaliumklorid och kaliumsulfat, eller av kaliumkarbonat och kaliumsulfat efter glödning och karbonatisering. Även om bränslet som gav upphov till askan är rent trä är innehållet av tungmetaller en faktor fem till tio för högt för att kunna accepteras av konstgödselindustrin. Därför måste saltet renas från föroreningar som kalcium och tungmetaller innan man kan gå vidare i dagens förädlingskedja.

Att utvinna en produkt genom lakning är alltså inte alltid ekonomiskt intressant, utan särskilda omständigheter måste finnas. Även om man kan upparbeta produkten, som i några fall, är det klokt att utgå från att denna för närvarande måste stabiliseras och deponeras.

Ett argument som ofta anförs som nackdel för våta metoder, i en jämförelse med termiska metoder vid hög temperatur, är att dioxiner eller andra organiska föroreningar inte förstörs. Det går dock att göra det med en process vid rimliga temperaturer, se Chiyodas Dio-Stopper® i Bilaga L. I de pilotskaleförsök som utförts kom man ner till ca 0,5 ng-TEQ/g, vilket dock är i överkant av de värden som nämns för svenska askor från avfallsförbränning [6].

8 Sammanfattning och slutsatser

Det är troligt att någon form av rening av askor från avfallsförbränning kommer att behöva göras även om de skall deponeras. Tvätt eller selektiv upplösning med ett lösningsmedel som vatten eller en syra är ett jämförelsevis enkelt sätt att genomföra detta. Det är i andra sammanhang välbeprövade och robusta tekniker som kan anpassas till de förutsättningar som ges av askans sammansättning och egenskaper.

Våta behandlingsmetoder kan ses som en separations- och koncentrationsprocess: dels avlägsnas miljöstörande ämnen från askan, dels koncentreras de i en rest med en mindre volym. Detta kräver upparbetning av tvätt- eller lakvätskan. Våt rening kan genomföras i ett eller flera steg och därigenom kan effektiviteten anpassas till de krav som ställs på den fasta behandlade återstoden. Våt behandling är en perfekt förbehandling för olika former av stabilisering, däribland termisk behandling som förglasning eller sintring, eftersom den undanröjer hindren för detta, nämligen de löslösta salterna.

En god effektivitet kan uppnås genom att utnyttja sura restprodukter vid våt rökgasrening, vilket också kan ge en god kemikalieekonomi. Våt rökgasrening eller rökgaskondensering finns inte vid alla svenska anläggningar. Torr rening är standard t ex efter fluidbäddpannor med avfall som bränsle. Möjligen kan värmeutvinning i form av en rökgaskondensering eller en våt rening vara påkallat av strängare utsläppskrav.

Ett antal olika våta behandlingsprocesser är i drift utomlands, framför allt för flygaskan eller rökgasreningsrester från avfallsförbränningsanläggningar. För närvarande pågår flera aktiviteter varav en del inte kommit till tillämpning ännu. Det är mycket möjligt att det i framtiden kommer att arbetats fram mer anpassade metodiker som till rimlig kostnad uppfyller de krav som ställs på processen och på dess produkter.

Det förefaller i dag inte vara aktuellt att behandla bioaska som skall återföras till skogsmark den våta vägen. Det finns idag ingen beprövad teknik att behålla kalium i askan eller föra det tillbaka till askan. Elektrodialys kan kanske vara en sådan teknik, men den befinner sig på forskningsstadiet.

Utvinning av metaller eller andra begärliga komponenter ur aska är ännu inte självständigt ekonomiskt motiverbar.

Det sammantagna intrycket är att våt rening är en genomförbar väg att behandla askor, men att dess förutsättningar för de rester som uppstår i de svenska rökgasreningsanläggningarna måste studeras för varje fall.

9 Referenser

- [1] Wikman K, Berg M, Bjurström H och Nordin A; "Termisk rening av askor", Värmeforsk, Stockholm 2003, rapport Q4-128
- [2] SOU 2002:100; "Torv i ett uthålligt energisystem", slutbetänkande av Torvutredningen, Stockholm november 2002
- [3] Bjurström H, Ilskog E och Berg M; "Askor från biobaserade bränslen i fjärrvärme- och skogsindustri sektorn – askmängder och askkvalitet", Energimyndigheten, Eskilstuna 2003, rapport nr ER 10:2003
- [4] Naturvårdsverket; "Ett ekologiskt hållbart omhändertagande av avfall", redovisning för ett regeringsuppdrag, Naturvårdsverket, Stockholm februari 2002, rapport 5177
- [5] Renhållningsverksföreningen; "Svensk avfallshantering 2002", RVF, Malmö augusti 2002
- [6] Ahlgren N och Marklund S; "Förbränning av avfall – en kunskapssammanställning om dioxiner", Renhållningsverksföreningen, Malmö oktober 2001, rapport RVF 01:13
- [7] Birka Energi AB; "Miljörapport för Högdalenverket 2001"
- [8] Renova AB; "Miljörapport 2001"
- [9] Tekniska Verken i Linköping AB; "Miljörapport Gärstadsverket 2001"
- [10] Vattenfall Värme i Uppsala; "Miljörapport 2001"
- [11] SYSAV AB; "Miljörapport för Malmö avfallsvärmeverk 2001"
- [12] Umeå Energi AB; "Miljörapport för Dåva kraftvärmeverk 2001"
- [13] Skogsstyrelsen; "Rekommendationer vid uttag av skogsbränsle och kompensationsgödsling", Skogsstyrelsen, Jönköping april 2001, meddelande 2-2001
- [14] Haynes B S, Neville M, Richard J Q och Sarofim A F; "Factors governing the surface enrichment of fly ash in volatile trace species", J. Colloid Interface Sci. vol. 87(1982), sid. 267-278
- [15] Maartmann S och Lundqvist J; "Fördelning av spårämnen mellan olika askfraktioner från förbränning av trädbränslen", Energimyndigheten, Eskilstuna mars 1998, rapport ER 8:1998
- [16] Verhulst D, Buekens A, Spencer P J och Eriksson G; "Thermodynamic behaviour of metal chlorides and sulphates under the conditions of incineration furnaces", Environ. Sci. Technol. Vol. 30(1996), sid. 2501-2506
- [17] Wiles C C; "Municipal solid waste combustion ash: State-of -the-knowledge", Journal of Hazardous Materials vol. 47 (1996) sid. 325-344
- [18] Kirby C S och Rimstidt J D; "Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash", Environ. Sci. Technol. Vol. 27(1993), sid. 652-660
- [19] Nakamura K, Kinoshita S och Takatsuki H; "The origin and behaviour of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator", Waste Management, vol 16(1996), nr 5/6, sid. 509-517

-
- [20] Querol X, Umana J C, Ayora C, Lopez-Soler A och Plana, F; "Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed systems", Fuel vol. 80 (2001), nr 6, sid. 801-813
- [21] Steenari B-M; "Chemical properties of FBC ashes", Chalmers Tekniska Högskola, doktorsavhandling, Göteborg april 1998,
- [22] Steenari B-M och Lindquist O ; "Kemisk stabilitet hos restprodukter från förbränning av biobränsle", NUTEK, Stockholm juli 1997, rapport R1997 :74
- [23] Ecke H ; "Karbonatstabilisering av flygaska från avfallsförbränning", Renhållningsverksföreningen, Malmö februari 2002, rapport RVF 02 :05
- [24] Taylor H F W; "Cement Chemistry", Tomas Telford, London 1997, 2. upplagan
- [25] Chandler A J, Eighmy T T, Hartlén J, Hjelm O, Kosson D S, Sawell S E, van der Sloot H A och Vehlow J; "Municipal Solid Waste Incinerator Residues", Elsevier , Amsterdam 1997
- [26] Dalgren L, Fortum Värme; muntlig uppgift, 2002
- [27] Uppsala Energi AB; "Miljörapport 2000"
- [28] Knutsson A; "Kartläggning av sammansättning av slagg och RGP från fastbränsleeldade pannor vid Högdalenverket", Birka Service, intern PM, 2002
- [29] Andersson C och Tullin C; "Förbränning av returflis – kvalitetssäkring och drifterfarenheter", Värmeforsk, Stockholm augusti 1999, rapport nr 668
- [30] Camerini M C; "Quantification and speciation of cadmium in fly ash", Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg 2001, licentiatavhandling
- [31] Bjurström H; "Jämförelse mellan olika metoder att behandla bioaska som skall återföras", Värmeforsk, Stockholm maj 1999, rapport nr 669
- [32] Eriksson J; "Halter av 61 spårelement i avloppsslam, stallgödsel, handelsgödsel, nederbörd samt i jord och gröda", Naturvårdsverket, Stockholm juni 2001, rapport nr 5148
- [33] Nzihou A och Sharrock P; "Calcium phosphate stabilisation of fly ash with chloride extraction", Waste Management vol. 22 (2002), sid. 235-239
- [34] Wang K S, Chiang K Y, Lin K L och Sun C L; "Effects of water extraction process on heavy metal behaviour in municipal solid waste incinerator fly ash", Hydrometallurgy vol. 62 (2001), nr 2, sid. 73-81
- [35] Abbas Z; "Leaching behaviour of MSW combustion ashes and modeling of solid-liquid interface", Doktorsavhandling, Chalmers Tekniska Högskola, Inst. för oorganisk kemi, Göteborg 2002
- [36] Guo X, Nagib S och Inoue K; "Extraction behaviors of lead and zinc from secondary fly ash generated in municipal incinerator plants with some lixivants", Proc. TMS Annual Meeting, "EPD Congress 2002 and Fundamentals of Advanced Materials for Energy Conversion", Seattle WA februari 2002, Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale PA 2002, sid. 279-287
- [37] Yang G C C och Tsai C-M; "A study on heavy metal extractability and subsequent recovery by electrolysis for a municipal incinerator fly ash", J. Hazardous Materials vol. 58 (1998), sid. 103-120

-
- [38] Arevalo E F, Stichnothe H, Thoming J och Calmano W; "Evaluation of a leaching process coupled with regeneration/recycling of the extractant for treatment of heavy metal contaminated solids", *Environmental Technology* vol. 23 (2002), sid. 571-581
- [39] Amer A M; "Processing of boiler ash for extraction of vanadium and nickel", *Waste Management* vol. 22 (2002), sid. 515-520
- [40] Borbat V F, Mikailov Y L, Avedeyeva L N och Nechayeva O A; "Sulfuric acid extraction of rare-earth metals from the ash of Ekibastuz coals", *Izv. VUZ, Khimiya i khimičeskaia Tekhnologiya* vol. 45 (2002), nr 2, sid. 39-41
- [41] Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft; "Die Rückstände der Verbrennung – Flugasche und Filterkuchen", Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern september 1998, Umwelt-Materialen Nr. 100
- [42] Thorsell L och Lindahl A; "Förfarande avseende tillvaratagande av metaller från en blandning av aska och syra", *Svenskt Patent* 511 042, juli 1999
- [43] Mercier G, Chartier M, Couillard D och Blais J-F; "Decontamination of fly ash and used lime from municipal waste incinerator using *Thiobacillus Ferroxidans*", *Environmental Management* vol. 24 (1999), sid. 517-528
- [44] Ting Y P, Wong S Y, Senior E och Wu H Y; "Metal leaching of fly ash from incineration wastes by *Thiobacillus Ferroxidans*", *Process Metallurgy*, vol. 11B (2001), sid. 49-58
- [45] Seidel A, Zimmels Y och Armon R; "Mechanisms of bioleaching of coal fly ash by *Thiobacillus Ferroxidans*", *Chem. Eng. J.* vol. 83 (2001), nr 2, sid. 123-130
- [46] Mercier G, Inst. Nat. de Recherche Sci. sur l'Eau, Université de Québec; telefonsamtal, januari 2003
- [47] Nugteren H, Janssen-Jurkovic M och Scarlett B; "Removal of heavy metals from fly ash and the impact of its quality", *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* Vol. 77 (2002) nr 3, sid. 383-395
- [48] Nugteren H, Janssen-Jurkovic M och Scarlett B; "Improvement of environmental quality of coal fly ash by applying forced leaching", *Fuel*, vol. 80 (2001), nr 6, sid. 873-877
- [49] Hong K J, Tokunaga S och Kajiuchi T ; "Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents", *J. Hazardous Materials* vol. 75 (2000), nr 1, sid. 57-73
- [50] Vandevivere P, Hammes F, Verstraete W, Feijel T och Schowanek D; "Metal decontamination of soil, sediment and sewage sludge by means of transition chelant [S, S]-EDDS", *J. Environmental Engineering*, September 2001, sid. 802-811
- [51] Park B; "Metals recycling from waste sludges by ammoniacal leaching followed by solvent extraction", Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Research, abstract för EPA kontrakt nr 68D01033, www.epa.gov
- [52] CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia, Porto Alegre, RS, enligt information på Internet-siten www.flyash.org

-
- [53] Singh D N och Kolay P K; "Simulation of ash-water interaction and its influence on ash characteristics", *Progr. Energy Combustion Sci.* vol. 28 (2000), sid. 267-299
- [54] Kersch C, van Roosmalen M J E, Woerle G F och Witkamp G J; "Extraction of heavy metals from fly ash and sand with ligands and supercritical carbon dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 39 (2000), sid. 4670-4672
- [55] Kersch C, van der Kraan M, Woerlee G F och Witkamp G J; "Municipal waste incinerator fly ash: supercritical fluid extraction of metals", *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* Vol. 77 (2002), nr 3, sid. 256-259
- [56] Witkamp G J, Kersch C and Woerlee G F; "Ligand assisted extraction of metals from fly ash with supercritical CO₂", 23rd Am. Chem. Soc. National Meeting, Orlando FL, april 2002, paper IEC-217
- [57] Seki T, Goto M, Abd El-Fatah S, Kodama A, Hirose T och Kawajiri S; "Supercritical CO₂ extraction of heavy metals from fly ash using complex formation with chelating agent", *Koatsuryoku no Kagaku to Gijutsu* (2001), 11 special issue, 107
- [58] Chiang K Y, Huang L M, Lee Y S och Wang KS; "Recovery of heavy metals in electrostatic precipitator ash by carbon dioxide as a pre-extraction agent", *Separation Sci. Technol.* vol. 36 (2001), nr 10, sid. 2327-2339
- [59] Ecke H; "Carbonation for fixation of metals in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash", *Doktorsavhandling*, Luleå Tekniska Universitet, Avd. För Samhällsbyggnad, Luleå 2002, avhandling 2001:33
- [60] Long R B; "Separation processes in waste minimization", Marcel Dekker, New York, NY, 1995
- [61] Environmental Protection Agency; "Approaching Zero Discharge in Surface Finishing – Capsule Report", Environmental Protection Agency, National Risk Management Res. Lab., Cincinnati OH November 2000, rapport EPA 625/R-99/008
- [62] Dahl F och Løkkegaard K; "Central oparbejdning af galvanisk affald", Miljøstyrelsen, København 2003, Miljøprojekt nr 559, www.mst.dk
- [63] Duverneuil P, Fenouillet B och Chaffot C; "Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents", Lavoisier TEC-DOC, Paris oktober 1997
- [64] Shiraishi Y, Nishimura G, Hirai T och Komazawa I; "Separation of transition metals using inorganic adsorbents modified with chelating ligands", *Ind. Eng. Chem. Res.* vol 41 (2002), sid 5065-5070
- [65] Mulder M; "Basic principles of membrane technology", 2. upplagan, Kluwer Academic Publ., Dordrecht 1996
- [66] Flyvberg J och Hjelmar O; "Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding 3 – Udredning af mulighederne for oparbejdning, genanvendelse og deponering", Miljøstyrelsen, København 1997, rapport nr 92
- [67] Boddum J K och Skaarup J; "Pilot and full scale washing of incinerator bottom ash", *Proc. Int. Symp. "Sustainable Construction: Use of Incinerator Ash"*, 2000, Thomas Telford, London 2000, sid. 111-123

-
- [68] Hjelmar O, Brun A, Skårup J, Boddum J K, Sander B, Crillesen K, Knudsen K, Ahlgren J och Nielsen J V; "Treatment of MSW incinerator bottom ash to improve its environmental properties prior to utilization", bidrag till konferensen "Beneficial use of recycled materials in transportation applications", Washington DC 2001, material på www.rmrc.unh.edu siten, november 2002
- [69] Hägerstedt L-E, Fortum Teknik och Miljö AB; muntlig uppgift, februari 2003
- [70] Inoue A, Taiheiyo Cement; korrespondens, 2001
- [71] Taiheiyo Cement Corp.; Internet-siten www.taiheiyo-cement.co.jp, oktober 2001
- [72] Videncenter for affald; Internet-siten www.affaldsinfo.dk, februari 2003
- [73] Center for Restprodukter, C-RES; Internet site, www.c-res.dk, februari 2003
- [74] Petersen F; "Danmark planerar storskalig behandling av aska", RVF-Nytt nr 5/2000
- [75] Christensen T H; "Method and plant for the treatment and stabilization of materials containing environmentally noxious constituents", US Patent 6 309 338, oktober 2001
- [76] Lundtorp K; "The Ferrox-process in an industrial scale – developing a stabilisation process for air pollution control residues from municipal solid waste incineration", Doktorsavhandling, Danmarks Tekniske Universitet, Kongens Lyngby augusti 2001, tillgänglig på www.er.dtu.dk
- [77] Sørensen M A; "Iron oxides as a stabilizing agent for heavy metals – in the context of treating residues from waste incineration", Doktorsavhandling, Danmarks Tekniske Universitet, Kongens Lyngby maj 2001, tillgänglig från www.er.dtu.dk
- [78] Sawell S E och Hetherington S A; "Treatment of fly ash/APC residues including lead salt recovery", US Patent 6 319 482, November 2001
- [79] Mercier G, Chartier M, Roberge G och Sauvageau C; "Method for removing metals from air pollution control residues", US Patent 6 500 395, December 2002
- [80] Sawell S, APEX Residue Recovery; brevväxling, februari 2003
- [81] Painchaud R, Alex Cendre Inc; brevväxling, januari 2003
- [82] Vehlow J, Braun H, Horch K, Merz A, Schneider J, Stieglitz L och Vogg H; "Semi-technical demonstration of the 3R process", Waste Management and Research, vol. 8(1990), sid. 461-472
- [83] Kullberg S och Hartlén J; "Stabilisering/solidifiering och vitrifiering/förglasning av avfall – en internationell överblick", REFORSK, Malmö januari 1993, rapport nr 80
- [84] Iwasaki M, Kanai R, Kawamura K, Sugiyama H, Togari O, Asaoka S, Uchida M och Takeda D; "Wet type method of rendering dioxins innocuous", US Patent 6 323 385, November 2001
- [85] Bunting R M; "Vanadium: excess supply, overabundant capacity", föredrag vid 17th Int. Ferro-Alloys Conf., November 2001, tillgänglig på Internet-siten www.stratcor.com
- [86] Strategic Minerals Corp.; Internet-site www.stratcor.com, februari 2003

-
- [87] Reinhardt N, Kuylensstierna U V och Alfredsson B A; "Method of recovering metals out of soot originating from the combustion of oil", US Patent 4 100 251, juli 1978
- [88] Gupta C K och Krishnamurthy N; "Extractive metallurgy of vanadium", Elsevier Science, Amsterdam 1992
- [89] Balmér P, Book K, Hultman B, Jönsson H, Kärrman E, Levlin E, Palm O, Schönning C, Seger A, Stark K, Söderberg H, Tideström H och Åberg H; "System för återanvändning av fosfor ur avlopp", Naturvårdsverket, Stockholm oktober 2002, rapport nr 5221
- [90] Naturvårdsverket; "Aktionsplan för återföring av fosfor ur avlopp", Naturvårdsverket, Stockholm november 2002, rapport 5214
- [91] Strotz H och Hagggarsson J-E; "Pottasketillverkningen i Sverige under historisk tid", Sveriges Lantbruksuniversitet, Inst. för skoglig vegetationsekologi, Umeå 1994, examensarbete nr 6
- [92] Bjurström H; "Utvinning av salt ur aska från träbaserade energibränslen", rapport 01-71 till Ångpanneföreningens Forskningsstiftelse, oktober 2002
- [93] Canon R M, Gilliam T S och Watson J S; "Evaluating potential processes for recovery of metals from coal ash", Electric Power Research Institute, Palo Alto CA 1981, rapport EPRI-CS 1992, refererad av Ayres m fl [94]
- [94] Ayres R U, Holmberg J och Andersson B; "Materials and the global environment: Waste mining in the 21st century", Materials Research Society Bulletin, juni 2001, sid. 477-480
- [95] TIFAC; "Techno-market survey – High value added products and applications of fly ash", Technology Information, Forecasting and Assessment Council, New Delhi slutet av 1990-talet, rapport TIFAC/TMS:101
- [96] Ashworth R A, Rodriguez L A, Padilla A A, Spake N B, Berry W W och Rae A; "Method for the recovery of minerals and production of by-products from coal ash", US Patent 4 652 433, mars 1987
- [97] McDowell W J och Seeley F G; "Salt-soda sinter process for recovering aluminium from fly ash", US Patent 4 254 088, mars 1981
- [98] McDowell W J och Seeley F G; "Recovery of aluminium and other metal values from fly ash", US Patent 4 252 777, februari 1981
- [99] Murtha M J; "Process for the recovery of alumina from fly ash", US Patent 4 397 822, augusti 1983
- [100] Clarke L B; "Applications for coal-use residues", IEA Coal Research, London November 1992, rapport IEACR/50
- [101] Smith I E; "Management of AFBC residues", IEA Coal Research, London februari 1990, rapport IEACR/21
- [102] Clarke L B; "Management of by-products from IGCC power generation", IEA Coal Research, London maj 1991, rapport IEACR/38
- [103] Nilsson C och Clarke L B; "PFBC residues – characteristics, disposal and utilisation", IEA Coal Research, London augusti 1994, rapport IEACR/73

-
- [104] Sloss L A; "Trends in the use of coal ash", IEA Coal Research, London oktober 1999, rapport CCC/22
- [105] Nielsen P S, Houmøller S och Hansen H; "Elektrokinetisk rensning af aske – fase 1", dk-Teknik, Søborg december 1999, rapport till Energistyrelsen, ISBN 87-7782-076-2
- [106] KBF Pollution Management Inc; Internet site www.kbf-pmi.com, december 2002
- [107] Tedjar F; muntlig information, februari 2003
- [108] Recupyl SA; Internet-site www.recupyl.fr
- [109] Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (SNF), Schwerpunktprogramme Umwelt; Internet-site www.sppe.ch, december 2002, siten kann också nås från SNF:s site, www.snf.ch
- [110] Takahashi M, Kato S, Shima H, Sarai E, Ichioka T, Hayakawa S och Miyajiri H; "Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge", Chemosphere vol. 44 (2001), sid 23-29
- [111] Nilsson C och Steenari B-M; "Karaktärisering och behandling av träaska", NUTEK, Stockholm mars 1996, rapport R 1996:15
- [112] Eriksson J; "Halter av 61 spårelement i avloppsslam, stallgödsel, handelsgödsel, nederbörd samt i jord och gröda", Naturvårdsverket, Stockholm juni 2001, rapport 5148
- [113] Moberg P-O, Nelson B och Sjöberg A; "Användning av restprodukter från förbränning av biobränsle", Statens Energiverk, Stockholm 1984, rapport FBA-84/3
- [114] Techfina SA; Internet-site www.techfina.ch, mars 2003
- [115] Babcock & Wilcox, Vølund AS; Internet-site www.volund.dk, februari 2003
- [116] Hjelmar O, Birch H och Hansen J B; "Treatment of PAC residues from MSW incinerators", Proc. Int. Symp. "Sustainable Construction: Use of Incinerator Ash", 2000, Thomas Telford, London 2000, sid. 185-194
- [117] Hoerler S, Techform AG; telefonsamtal, januari 2003
- [118] Vogg H; "Process for purifying flue gas", US Patent 4 617 180, oktober 1986
- [119] Vogg H, Braun H och Jindra G; "Process for purifying flue gas", US Patent 4 620 492, oktober 1986
- [120] Braun H och Vogg H; "Flue gas purification process", US Patent 4 873 065, oktober 1989
- [121] Qwitter H och Suter H; "Babcock Rückstandsbehandlungstechniken einschl. Ergebnisse des 3R Verfahrens der KVA Buchs", föredrag vid VDI-Bildungswerk Seminar 43-60-03, Reststoffentsorgung unterschiedlicher Rauchgasreinigungssysteme, Düsseldorf 1993, refererad på Forschungszentrum Karlsruhe Internet-site, 2000
- [122] Nishijima H, Chiyoda Corp.; fax, februari 2003
- [123] Chiyoda Corp.; Internet-site www.chiyoda.co.jp, januari 2003
- [124] Frey R; "Process for the disposal of flue gas residues", US Patent 5 367 116, november 1994

- [125] Frey R; "Process for the treatment of flue particulates", US Patent 5 512 257, april 1996
- [126] Bateman E; "Wood ashes and production of potash", Chem. Met. Eng. Vol. 21 (1919) nr 12, sid. 615-619
- [127] Bradley H; "Potash from wood and plant ashes", Met. Chem. Eng. Vol. 13 (1915) nr 14, sid. 841-846

Referenser som tappats bort

- [128] Kida A, Noma Y och Imada T; "Chemical speciation and leaching properties of elements in municipal incinerator ashes", Waste Management, vol. 16 (1996), nr 5/6, sid 527-536
- [129] Wadge A och Hutton M; "The leachability and chemical speciation of selected trace elements in fly ash from coal combustion and refuse incineration", Environmental Pollution vol. 48 (1987), sid. 85-99
- [130] Bart H-J, Marr R, Draxler J och Hartl J; "Heavy metal recovery by extraction and permeation in incineration processes", Chem. Eng. Technol. Vol. 13 (1990), sid. 313-318
- [131] Legiec I, Kosson D S, Ontiveros J-L och Clapp T L;" Process for recovery of trace metals and salts from waste combustion residues", US Patent 5 282 938, februari 1994
- [132] Prochem Miljø- og genbrugsteknik; "Genbrug af røgrensningsprodukt fra affaldsforbrænding", Miljøstyrelsen, Köpenhamn 1997, rapport nr 91

Bilagor

I varje bilaga B till N beskrivs en metod att behandla askor eller rökgasreningsrester.

- A ANALYSER AV ASKA**
- B ALKALISK TVÄTT INFÖR INGJUTNING I CEMENT**
- C ALKALISK TVÄTT INFÖR CEMENTTILLVERKNING**
- D ALKALISK TVÄTT OCH STABILISERING MED JÄRNSULFAT**
- E ALKALISK TVÄTT FÖLJD AV STABILISERING MED KOLDIOXID**
- F ALKALISK TVÄTT OCH SEPARATION AV BLY**
- G ALKALISK TVÄTT FÖLJD AV SUR TVÄTT**
- H SUR TVÄTT MED DEPONERING AV FASTA ÅTERSTODEN**
- I SUR TVÄTT, FASTA ÅTERSTODEN BLANDAS MED SLAGGEN**
- J SUR TVÄTT FÖLJD AV TERMISK STABILISERING (3R)**
- K SUR TVÄTT FÖLJD AV EN UPPARBETNING AV TUNGMETALLERNA**
- L RENING FRÅN DIOXINER**
- M UTVINNING AV FOSFOR UR SLAMASKA**
- N UTVINNING AV KALIUM UR ASKA**

A Analyser av aska

A.1 Flygaska och slam från rökgasreningen (avfallsförbränning)

I Tabell 2 visas det normala internationella intervallet för innehåll av olika ämnen i flygaska och slam från avfallsförbränning enligt uppgifter i litteraturen [25]. I tabellen visas även tungmetallhalterna i rökgasreningensprodukter från två svenska avfallsförbränningsanläggningar (Högdalen och Uppsala) samt en returträeldad anläggning (Högdalen). Vilken typ av rökgasrening dessa anläggningar är utrustade med beskrivs i avsnitten nedan.

Tabell 2. Normalt internationellt intervall för flygaska och slam från avfallsförbränning enligt [25] samt analyser från Högdalens avfallsförbränning (P1-P3) och returträförbränning (P6) [28] samt Uppsalas avfallsförbränning [27].

Table 2. Normal international interval for flyash and sludge from waste incineration according to [25] and analysis from the incineration plants in Högdalen (P1-P3 and P6) [28] and Uppsala [27].

Ämne	Flygaska (mg/kg) [25]	Flygaska+ slam (mg/kg) [25]	Flygaska Högdalen P1-P3 (mg/kg) [28]	Flygaska Högdalen P6 (mg/kg) [28]	Flygaska+slam Uppsala (mg/kg) [27]
Ca	74 000-130 000	93 000-110 000			
Mg	11 000-19 000	18 000-23 000	9 800		
Na	15 000-57 000	28 000-33 000			
K	22 000-62 000	35 000-58 000			
P	4 800-9 600	6 000-7 4000			
Al	49 000-90 000	71 000-81 000	44 000		
Si	95 000-210 000	120 000			
Fe	12 000-44 000	15 000-18 000			
Mn	800-1 900	1 400-2 400	440		
Ti	6 800-14 000	5 300-8 400			
As	37-320	130-190	40	241	58
Cd	50-450	220-270	104	39	164
Cr	140-1 100	390-660	175	723	141
Cu	600-3 200	1 000-1 400	452	5 900	744
Hg	0,7-30	38-390	10	2,6	12
Ni	60-260	67-110	20	205	41
Pb	5 300-26 000	5 900-8 300	2 168	3 095	2 976
V	29-150	62	15	62	
Zn	9 000-70 000	20 000-23 000	6 716	8 433	13 392
Cl	29 000-210 000	48 000-71 000			
S	11 000-45 000	11 000-26 000		30 767	

A.2 Bottenaska (avfallsförbränning)

I Tabell 3 visas det normala internationella intervallet för innehåll av olika ämnen bottenaska från avfallsförbränning enligt uppgifter i litteraturen [25]. I tabellen visas även tungmetallhalterna i bottenaska från två svenska avfallsförbränningsanläggningar (Högdalen och Uppsala) samt en returträldad anläggning (Högdalen).

Tabell 3. Normalt internationellt intervall för bottenaska från avfallsförbränning enligt [25] samt analyser från Högdalens avfallsförbränning (P1-P3) och returträförbränning (P6) [28] samt Uppsalas avfallsförbränning [27].

Table 3. Normal international interval for bottom ash from waste incineration according to [25] and analysis from the plants in Högdalen (P1-P3 and P6) [28] and Uppsala [27].

Ämne	Bottenaska (mg/kg) [25]	Bottenaska Högdalen P1-P3 (mg/kg) [28]	Bottenaska Högdalen P6 (mg/kg) [28]	Bottenaska Uppsala (mg/kg) [27]
Ca	370-123 000			
Mg	400-26 000	6 167		
Na	2 870-42 000			
K	750-16 000			
P	1 400-6 400			
Al	21 900-72 800	42 333		
Si	91 000-308 000			
Fe	4 120-150 000			
Mn	83-2 400	627		
Ti	2 600-9 500			
As	0,12-189	14,1	113	6,4
Cd	0,3-70,5	4,9	8,2	4,6
Cr	23-3 170	96,7	314	68
Cu	190-8 240	2 186	3 936	2 611
Hg	0,02-7,75	0,03	0,04	<0,0001
Ni	7-4,280	234,4	49	63
Pb	98-13 700	1 410	450	514
V	20-122		37	
Zn	613-7 770	1 277	2 824	1 632
Cl	800-4 190			
S	1 000-5 000		800	

A.3 Avfallsförbränningsanläggningarna

Högdalenverket har tre avfallseldade rostpannor (P1-P3) och en biobränsleldad panna (P6) av typen cirkulerande fluidiserad bädd (CFB). Alla pannor är utrustade med SNCR för att reducera kväveoxider. De tre avfallspannorna är därefter utrustade med varsin rökgasreningsutrustning bestående av en (P1 och P2) respektive två (P3) kalkreaktorer, textilt slangfilter samt en gemensam skrubber med efterföljande kondensor för värmeåtervinning. Denna form av rökgasrening finns även för panna 6. För att reducera bland annat dioxinhalten i rökgaserna efter panna 6 tillsätts aktivt kol före kalkreaktorn.

I övrigt är rökgasreningsanläggningarna jämförbara. De rökgasreningsprodukter som fås ut är uteslutande flygaska från slangfiltren [26].

Rökgasreningen vid avfallsförbränningsanläggningen i Uppsala är utrustad med SNCR, textilfilter samt ett vått reningssteg med efterföljande kondensering. Slam från det våta reningssteget behandlas med organisk sulfid för att främst binda metallerna kvicksilver och kadmium. Före deponering blandas det behandlade slammet med flygaska från avfallsförbränningen till en lakningstabil produkt.

A.4 Bioaska

I tabellerna nedan har sammanställts dels de intervall för halter i bioaskor som kunnat hämtas från svenska översikter, Tabell 4, dels typiska data ur några rapporter, Tabell 5.

Tabell 4. Sammansättning hos aska från rena trädbränslen [111], slam [112], torv [113] och RT-flis [3]. Observera att de nedre och högre gränser som anges för rena trädbränslen och för slam är 25-procent och 75-procent percentilerna för dessa askor.

Table 4. The composition of ashes from clean wood fuels [111], sludge [112], peat [113] and C/D wood [3]. Please note that the lower and upper limits given for clean wood and sludge are the 25-per cent and the 75-percent percentiles respectively.

Ämne	Gränsvärden (mg/kg) [13]	Flygaska och bottenaska från trädbränslen (mg/kg) [111]	Aska från slam (mg/kg) [112]	Aska från torv (mg/kg) [113]	Aska från RT-flis (mg/kg) [3]
Ca	> 125 000	78 000-185 000	13 000-28 000	14 000-320 000	37 000- 175 000
Mg	> 20 000	7 800-16 800	2 500-4 300	6 000-120 000	4 000-34 000
Na	-	3 000-8 000	2 100-3 200	1 500-37 000	1 500-21 000
K	> 30 000	22 000-49 000	2 800-5 100	830-50 000	4 500-23 000
P	> 10 000	400-5 700	21 000-32 000	1 500-15 000	1 800-3 200
Al	-	3 700-12 700	17 000-61 000	5 300-70 000	13 000- 82 000
Si	-	19 000-70 500	31 000-48 000	47 000-290 000	131 000- 262 000
Fe	-	4 200-11 200	15 000-74 000	11 000-220 000	7 000-61 000
Mn	-	6 200-12 300	180-350	2 600-50 000	900-4 000
Ti	-	-	910-2 200	800-4 000	9 000-16 000
As	30	4-21	3-5,4	1-1 500	0-990
Cd	30	1-14	0,9-1,5	0,4-49	0,3-112
Cr	100	26-69	21-45	23-15 000	22-758
Cu	400	84-190	230-450	65-15 000	93-6200
Hg	3	0,2-28	0,7-1,3	Ej detekterbar	0-56
Ni	70	28-140	12-22	17-300	14-220
Pb	300	25-175	22-39	10-2 500	28-12 000
V	70	47-64	7-27	20-120	28-80
Zn	1 000-7 000	390-2 300	400-620	230-6700	280-19 000
Cl	-	-	-	-	400-70 000
S	-	-	6 100-11 000	1 000-16 000	130-33 000

Observera att i Tabell 4 har som lägre gräns för koncentrationerna angetts den s k 25-procent percentilen i datasammanställningarna för trädbränslen och för slam och på motsvarande sätt har den s k 75-procent percentilen angetts som högre gräns. Syftet var att återge normala variationsintervall snarare än det minsta och det absolut högsta värdet i en datauppsättning. I synnerhet kan det högsta värdet avvika kraftigt. För rena bioaskor har utnyttjats en sammanställning av äldre data och data inom Ramprogram Askåterföring [111]. Det är t ex tveksamt om ett askprov med extremt höga blyhalter (2 500 mg/kg) härrör från förbränningen av rent trä. I sammanställningar på senare tid, t ex [3], har de flesta askorna från rena trädbränslen halter av tungmetaller under Skogsstyrelsens gränsvärden och torde därmed inte behöva renas.

Erikssons analyser av slammet från de svenska vattenreningsverken [112] har utnyttjats för slamaskorna. Beträffande halterna tungmetallerna ligger de under gränsvärden för spridning av aska i skogsmark. Dessa halter skall dock refereras till fosforinnehållet om slammet eller askan skall spridas på åkermark¹⁶, i vilket fall de blir mycket höga. Om fosfor utvinns från askan är det en viktig fråga om tungmetallerna följer med eller stannar i den fasta återstoden.

För torvaskor är tillgängliga data färre varför en äldre sammanställning [113] har utnyttjats och det faktiska variationsintervallet i dessa data har återgetts. I en jämförelse med Skogsstyrelsens gränsvärden vid spridning av aska i skogsmark är de högre värdena i Tabell 4 klart diskvalificerande. Data för det enstaka torvaskeprovet i Tabell 5 avviker dock inte lika mycket.

För RT-flis, d v s returträ, finns inte heller så många data att tillgå. För att ange ett variationsintervall för halter i Tabell 4 har utnyttjats lägsta och högsta värden i de data som togs emot i en utredning av blandaskor [3]. Eftersom returträ är en utsorterad avfallsfraktion är det kanske inte så förvånansvärt om tungmetallhalterna i dess aska är i samma storleksordning som de för askor från förbränningen av hushållsavfall. Samma behov av behandling inför deponering eller rening inför användning torde föreligga för båda askor.

För att ange konsistenta uppsättningar av tungmetallhalter i Figur 5 och Figur 6 har därför tillgängliga enstaka uppsättningar valts ut, se Tabell 5:

- o För aska från rent trä för vilket något reningsbehov finns i dag har data från Falun [31] plockats
- o För slamaska har tagits medelvärde för samtliga data i Erikssons undersökning [112]
- o För torv har den enstaka datauppsättningen i [3] tagits
- o För RT-flis har en uppsättning hämtats från en Värmeforskrapport [29]

¹⁶ För konstgödsel tas en kadmiumskatt ut om kadmiumhalten överskrider 5 mg kadmium per kg fosfor och gödsel med mer än 100 mg kadmium per kg fosfor får inte spridas.

Tabell 5. Sammansättningen hos de askor som beskrivits i Figur 5 och Figur 6 i huvudtexten.

Table 5. Composition of the ashes described in Figure 5 and Figure 6 in the main report.

Ämne	Gränsvärden (mg/kg) [13]	Aska från Falun Rent trädbränsle (mg/kg) [30]	Aska från slam, medelvärde (mg/kg) [32]	Aska från torv (mg/kg) [3]	Aska från RT-flis (mg/kg) [29]
Ca	> 125 000	208 000	28 000	71 000	-
Mg	> 20 000	20 000	3 400	8 500	-
Na	-	5 100	3 500	11 000	-
K	> 30 000	20 000	4 400	11 800	-
P	> 10 000	14 600	27 000	8 800	-
Al	-	21 700	40 000	40 000	-
Si	-	127 000	45 000	154 000	-
Fe	-	10 000	49 000	262 000	-
Mn	-	21 500	319	1 100	-
Ti	-	600	1 800	1 200	-
As	30	4	5	33	58
Cd	30	13	1,4	0,9	164
Cr	100	49	33	58	141
Cu	400	97	390	37	744
Hg	3	0,5	1	0,4	12
Ni	70	33	20	51	41
Pb	300	121	33	14	2 976
V	70	20	18	72	-
Zn	1 000-7 000	2 900	550	117	13 392
Cl	-	-	-	-	-
S	-	5 500	9 000	-	-

B Alkalisk tvätt inför ingjutning i cement

Denna beskrivning har hämtats ur BUWAL-rapporten om omhändertagandet av flygaska från avfallsförbränningen [41]. De två varianterna i den schweiziska rapporten har slagits ihop till en metod.

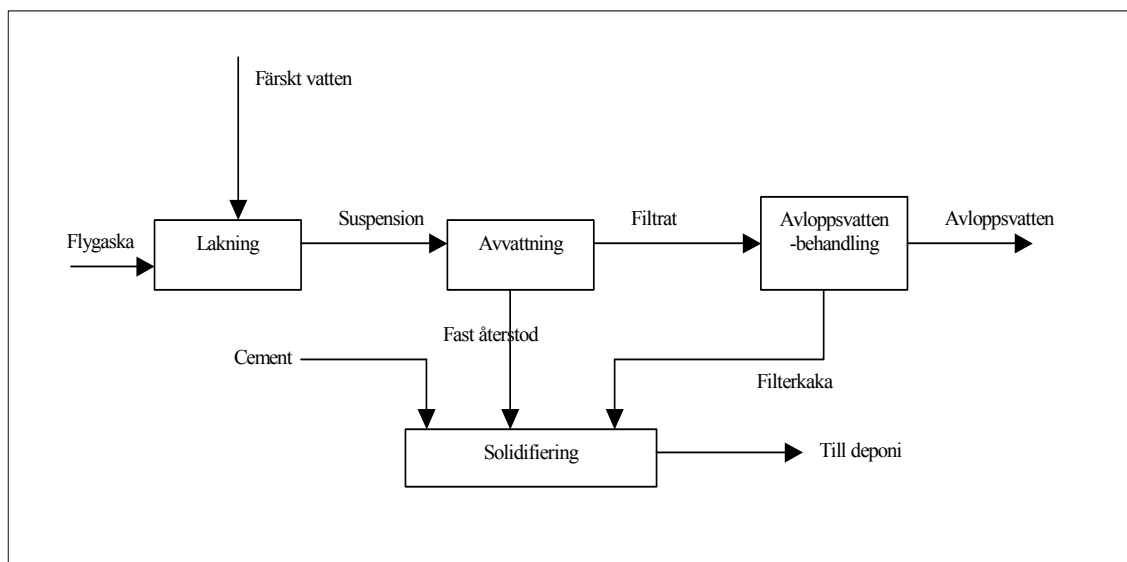
B.1 Processbeskrivning

Askas blandas med vatten i ca 5 minuter, varvid de mest lösliga salterna går i lösning.

Den fasta återstoden separeras från lösningen i en filterpress och avvattnas.

Bindemedel (cement) tillsätts filterkakan och blandningen får antingen stelna i formar eller gjutas direkt på deponin.

Filtratet förs vidare till förbränningsanläggningens avloppsvattenbehandling.



Figur 12. Principskiss för tvätt av rökgasreningsrester innan de gjuts in i cement tillsammans med filterkakorna från behandlingen av bl a filtratet [41].

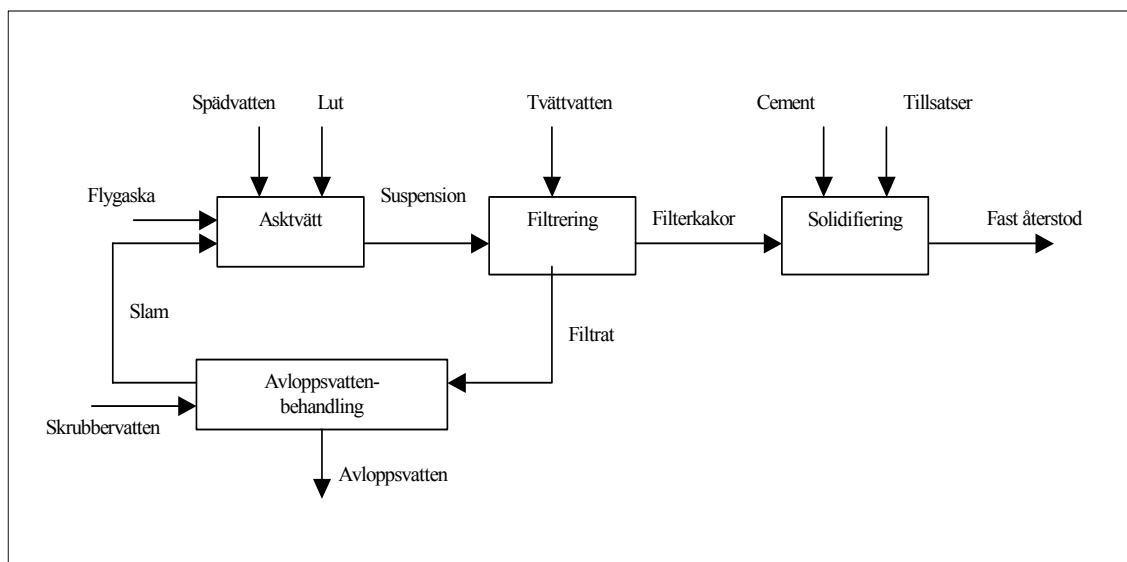
Figure 12. Schematic drawing of the washing of air pollution control residues before they are solidified, together with the filter cakes produced by the treatment of the filtrate, using cement [41].

Kommentar

Det finns två varianter på hur slammet från avloppsvattenbehandlingen sambehandlas med flygaskan.

I den första varianten, se Figur 12 ovan, blandas det avvattnade slammet från avloppsvattenbehandlingen med den fasta återstoden vid cementingjutningen.

I den andra varianten, Figur 13 nedan, tas slammet från avloppsvattenbehandlingen tillbaka till blandningstanken och slammas upp med flygaskan. För att fälla tungmetallerna justeras pH i suspensionen med t ex lut till ett värde mellan 9 och 10. Den avvattnade filterkakan stabiliseras sedan med cement.



Figur 13. Principskiss för tvätt av rökgasreningsrester tillsammans med filterkakan från behandlingen av avloppsvattnet innan de gjuts in i cement [41].

Figure 13. Schematic drawing of the washing of air pollution control residues together with the filter cake from treatment of the wastewater, before they both are solidified using cement [41].

B.2 Mass- och energibalans

I den första varianten, tvätt av enbart flygaskan används ca 3 000 kg processvatten för 800 kg flygaska. Den fasta återstoden blir ca 1000 kg och behandlingen av avloppsvattnet ger upphov till ca 200 kg avvattnat slam. För ingjutningen krävs ca 400 kg cement vilket ger ca 1 600 kg rest till deponi.

I den andra varianten, där filterkakan tvättas tillsammans med flygaskan, tillförs:

- o 800 kg flygaska
- o 1 500 kg slam (8 % TS) från avloppsvattenbehandlingen
- o 800 kg spädvatten
- o någon lut för att justera pH, upp till 3 kg

Vid avskiljningen av den fasta återstoden sköljs denna med 1 200 kg färsktvatten och ett filtrat på 3,1 t vatten förs till avloppsvattenbehandlingen. Dit förs också eventuellt vatten från rökgasskrubber. Slammet från vattenbehandlingen förs till asktvätten och ca 1,7 t avloppsvatten spills, eller återanvänds.

För ingjutningen av den behandlade fasta återstoden behövs ca 300 kg bindemedel (cement) och ca 50 kg tillsatser vilket ger ca 1 550 kg rest till deponi.

Omblandning, filtrering, avvattning, behandling av avloppsvattnet kräver i båda processvarianter ca 30 kWh per 800 kg flygaska.

B.3 Materialbalanser

Tvätten av 800 kg flygaska innebär att flödet av salter ut från anläggningen med avloppsvattnet ökar med ca 80 kg kloridjoner och ca 3 kg sulfatjoner.

Alla tungmetaller stannar i den stabiliserade fasta återstoden. Huvuddelen av sulfaterna finns kvar i återstoden och en mindre del av kloriderna.

Organiska ämnen som dioxiner påverkas inte av tvätten utan finns kvar i den fasta återstoden.

B.4 Produkter

Den stabiliserade flygaskan deponeras och kräver ca 1 m³ per ton.

Erfarenheten i Schweiz är att produkten från ingjutningen av fasta återstoden efter flygaskan med det avvattnade slammet från avloppsvattenbehandlingen oftast tillfredsställer kraven för deponering som avfall. Ibland är resultaten från lakteter över gränsvärdena för kadmium och zink. Däremot är resultaten för ingjutningen av flygaska som tvättats tillsammans med slammet från avloppsvattenbehandlingen nära dessa gränsvärden för zink och kadmium. En sådan stabiliserad aska skulle fortfarande vara farligt avfall i många fall.

Avloppsvattnet håller tillfredställande god kvalitet.

B.5 Tekniskt läge och framtida utveckling

Enligt BUWAL-rapporten finns metoderna i drift sedan 1991, vid minst 11 av de 28 avfallsförbränningsanläggningarna i Schweiz [41]. Fotot på nästa sida visar utrustningen i avfallsförbränningen vid Sion.

Ingen teknisk utveckling finns beskriven i BUWAL-rapporten, annat än utveckling på bindemedelssidan.



Figur 14. Foto över utrustningen för att tvätta flygaskor (RGR) vid avfallsförbränningsanläggningen i Sion. Källa: Techfinas Internet-site [114].

Figure 14. Photograph of the washing line for air pollution residues at the municipal solid waste incineration plant in Sion. Source: Techfina webb site [114].

C Alkalisk tvätt inför cementtillverkning

Beskrivningen av denna process, kallad ”Hi! Suisen”, har hämtats från en beskrivning på företaget Taiheiyo Cements Internetsite [71] , och kompletterats genom kontakter med företaget [70].

C.1 Processbeskrivning

Askan satsas i en omrörd tank med processvatten och tvättas vid ca 50°C.

Den fasta återstoden separeras genom filtrering (bandpress) och tillförs en cementugn.

Filtratets pH justeras från ca 12 till ca 6 genom att bubbla igenom rökgaser som innehåller koldioxid, varvid tungmetallerna fälls som karbonater eller hydroxider. Dessa filtreras av.

Filtratet förs vidare till en jonbytarmassa för att avlägsna kvicksilvret och sedan till avlopp.

Processens flödesschema framgår av Figur 15.

Kommentar

I dag transporteras flygaskan från avfallsförbränningsanläggningen till cementfabriken i bulkbilar. Askkan måste transporteras och förvaras torrt så att den inte hårdar ihop, för annars ger inte tvättprocessen det förväntade resultatet.

C.2 Mass- och energibalans

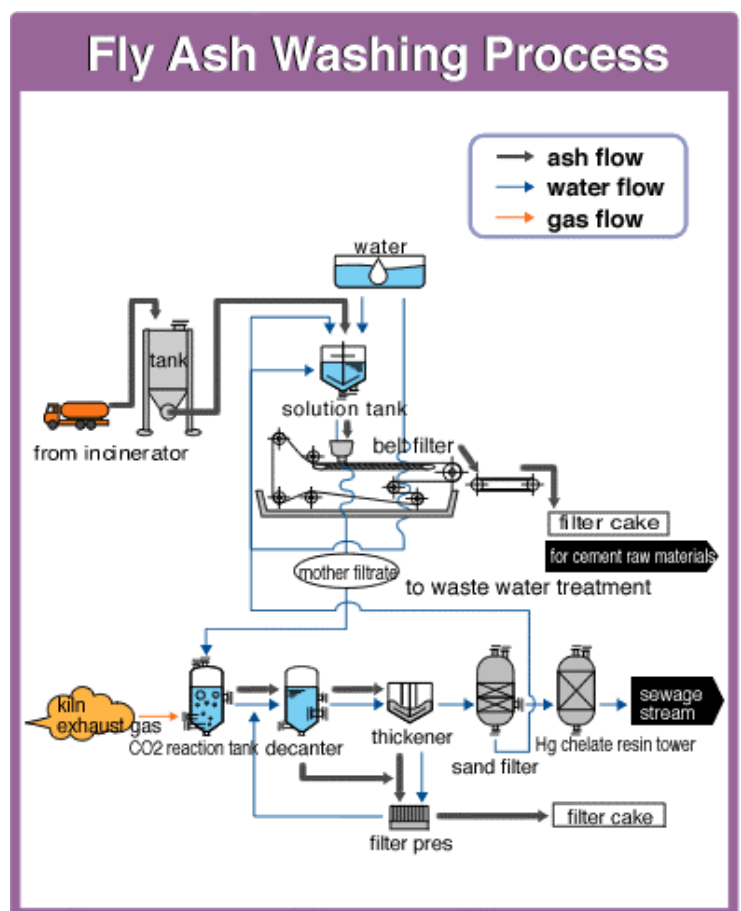
Inga uppgifter föreligger.

C.3 Materialbalanser

Inga kvantitativa uppgifter föreligger.

Av den information som tagits emot att döma är syftet med tvätten att avlägsna alkali från flygaskan.

Dioxinerna går inte i lösning utan är adsorberade på den fasta återstoden. De förstörs fullständigt under cementbränningen.



Figur 15. Processchema för tvätten av flygaska vid Taiheiyo Cements anläggning i Kumagaya nära Tokyo [71].

Figure 15. Process flow-sheet for the washing of ash at Taiheiyo Cement's plant in Kumagaya close to Tokyo [71].

C.4 Produkter

Den fasta återstoden förs till en cementugn.

Saltbalansen i processvattnet upprätthålls genom att spilla ett delflöde av vattnet genom jonbytarmassan till recipient.

Slammet med tungmetaller deponeras.

C.5 Tekniskläge och framtida utveckling.

Processen är i kommersiell drift sedan 2001 vid Taiheiyo Cements Kumagayafabrik, se fotot i Figur 16. Motsvarande anläggningar är planerade vid andra fabriker i Taiheiyo Cement-koncernen.

Taiheiyo Cement säger sig ha teknik att återvinna tungmetallerna, men avvaktar en efterfrågan. Idag koncentreras ansträngningarna på att etablera denna cementkvalitet på marknaden [70].



Figur 16. Foto över asktvätten vid Kumagayafabriken [71]

Figure 16. Photograph of the ash washing equipment at the Kumagaya plant [71].

D Alkalisk tvätt och stabilisering med järnsulfat

Denna process är en av de tre reningsprocesser som studeras inom ramen för C-Res programmet I Danmark. För denna beskrivning har utnyttjats dels patentskriften US Pat 6 309 338 [75], dels beskrivningar på C-Res Internet-sida [73] och på Babcock & Wilcox Vølund's Internet-sida, www.volund.dk. För kvantitativa uppgifter har använts Lundtorps avhandling [76].

D.1 Processbeskrivning

Flygaskan satsas tillsammans med vatten och järn(II)sulfat, FeSO_4 , till ett L/S¹⁷ förhållande på 3-4 och blandas om utan lufttillträde i ca 15 minuter, varvid de lättlösliga salterna går i lösning.

Efter denna period tillförs ett oxidationsmedel, t ex luft, väteperoxid eller ozon, och suspensionen blandas ytterligare under ca 30 minuter, fortfarande under lufttillförsel. Järn oxideras från tvåvärt till trevärt och faller ut som järnhydroxid på ytan av de fasta partiklarna.

I ett tredje steg sänks pH, eventuellt med hjälp av en tillsats av syra och ytterligare järnsulfat. De tungmetaller som gick i lösning i första anaeroba stadiet fälls ut med järnhydroxiden.

Suspensionen separeras i en fast behandlad återstod och en lösning med hjälp av en bandpress.

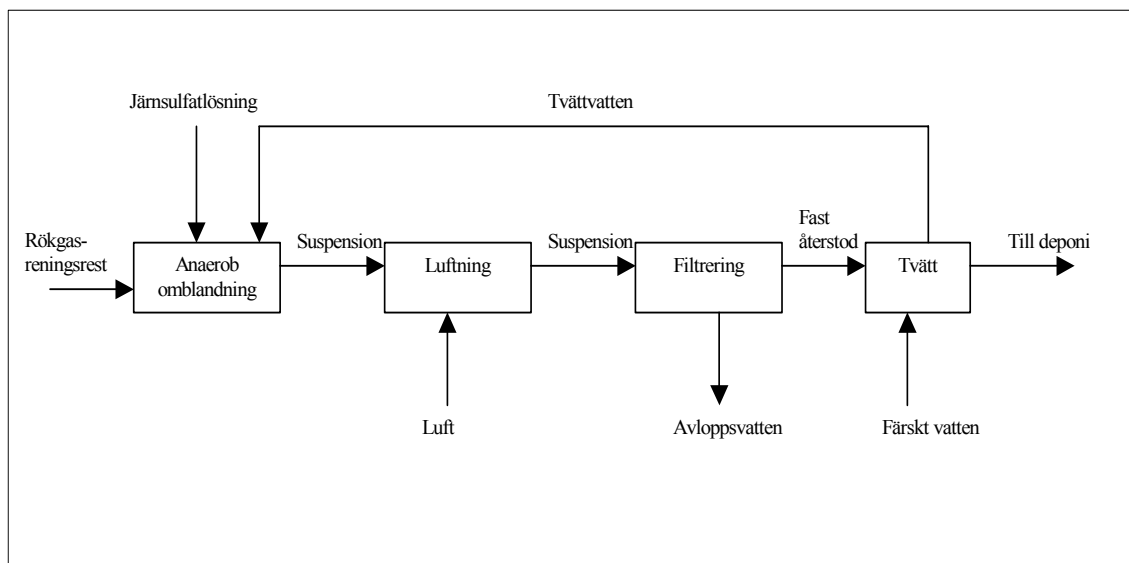
Den fasta återstoden avvattnas och kan deponeras. Eventuellt kan den stabiliseras ytterligare genom en värmebehandling [77].

Filtratet innehåller salter men även tungmetaller i låg koncentration.

Kommentarer

Processen är tänkt att kunna utföras såväl hos producenten av aska (kontinuerligt eller satsvis) som satsvis vid mottagningen på en deponi.

¹⁷ L/S är förhållandet mellan vätskemängd och mängden fast fas, t ex liter vatten per kg aska.



Figur 17. Schematiskt flödesschema för Ferrox-processen, stabilisering av aska med järnsulfat.

Figure 17. Schematic flow sheet for the Ferrox process, stabilization of ash using ferrous sulphate.

D.2 Mass- och energibalans

I ett kontinuerligt förfarande satsas i första steget 1,3 t/h rökgasreningsrester, 0,2 m³/h järnsulfatlösning (motsvarande 16 kg/h järn) och 3,9 m³/h vatten som recirkulerats från tvätten av den fasta återstoden.

I det tredje steget satsas ytterligare järnsulfat (0,1 m³/h eller 9 kg/h järn) men även svavelsyra om det är en våt-torr rökgasreningsrest som behandlas (11 kg/h).

Till tvättningen av den fasta återstoden på bandpressen behövs 3,9 m³/h färskt vatten som efter tvätten förs till första steget.

Filtratet från avskiljningen av fasta återstoden utgör 3,2 m³/h. Torrsubstansen i detta vattenflöde är ca 6 %. Den behandlade fasta återstoden är 1,2 t/h (TS) med ett vatteninnehåll på något under 50 %.

D.3 Materialbalans

Det finns inte tillräckligt underlag för en sammanställning av halterna av tungmetaller i de olika delströmmarna. I huvudsak borde tungmetallerna vara kvar och fastbundna i den fasta återstoden.

Massan rökgasreningsrest minskas med ca 10 % under behandlingen. I stort sett all klorid avlägsnas från rökgasreningsresten, liksom huvuddelen av kalium (80 - 90 %) och natrium (70 - 80 %). En mindre andel kalcium avlägsnas (7 - 30 %) då behandlingen med sulfationer borde leda till att kalcium fälls som gips.

D.4 Produkter

Den stabiliserade rökgasreningsresten deponeras. Utlakningen av tungmetaller har sänkts med en faktor 100 jämfört med den obehandlade resten.

Filtratet från behandlingen går till avlopp.

D.5 Tekniskt läge och framtida utveckling

Ett fullskaleförsök har utförts under 1999-2000 vid I/S Vestförbrændings (Glostrup) avfallsförbränningsanläggning. Storleken motsvarar ca 200 t/a aska. Inom ramen för C-RES centrets verksamhet. 1999-2003 optimeras processen:

- o Termisk stabilisering av den fasta återstoden studeras.
- o Processen modifieras för att minska kroms tillgänglighet i den fasta återstoden.

Rapport förväntas vara framme i slutet av februari 2003.

E Alkalisk tvätt följt av stabilisering med koldioxid

Beskrivningar av den s k VKI-processen eller metoden i danska rapporter [66], [116] och på centret C-RES:s Internet-site [73] har utnyttjats för följande text.

E.1 Processbeskrivning

Extraktionen av de mest lösliga salter och tungmetallerna genomförs som en motströmslakning i ett laksteg och två tvättsteg. Rökgasreningsresten extraheras med det mest koncentrerade processvattnet och sköljs sedan med vatten i två steg. Processvattnet förs motströms till den fasta återstoden: färskt vatten möter återstoden i andra tvätten och tar upp resterna av salterna. I nästa steg möter det återstoden i första tvätten, varvid koncentrationen av salter och tungmetaller ökas ytterligare och till sist i det egentliga laksteget.

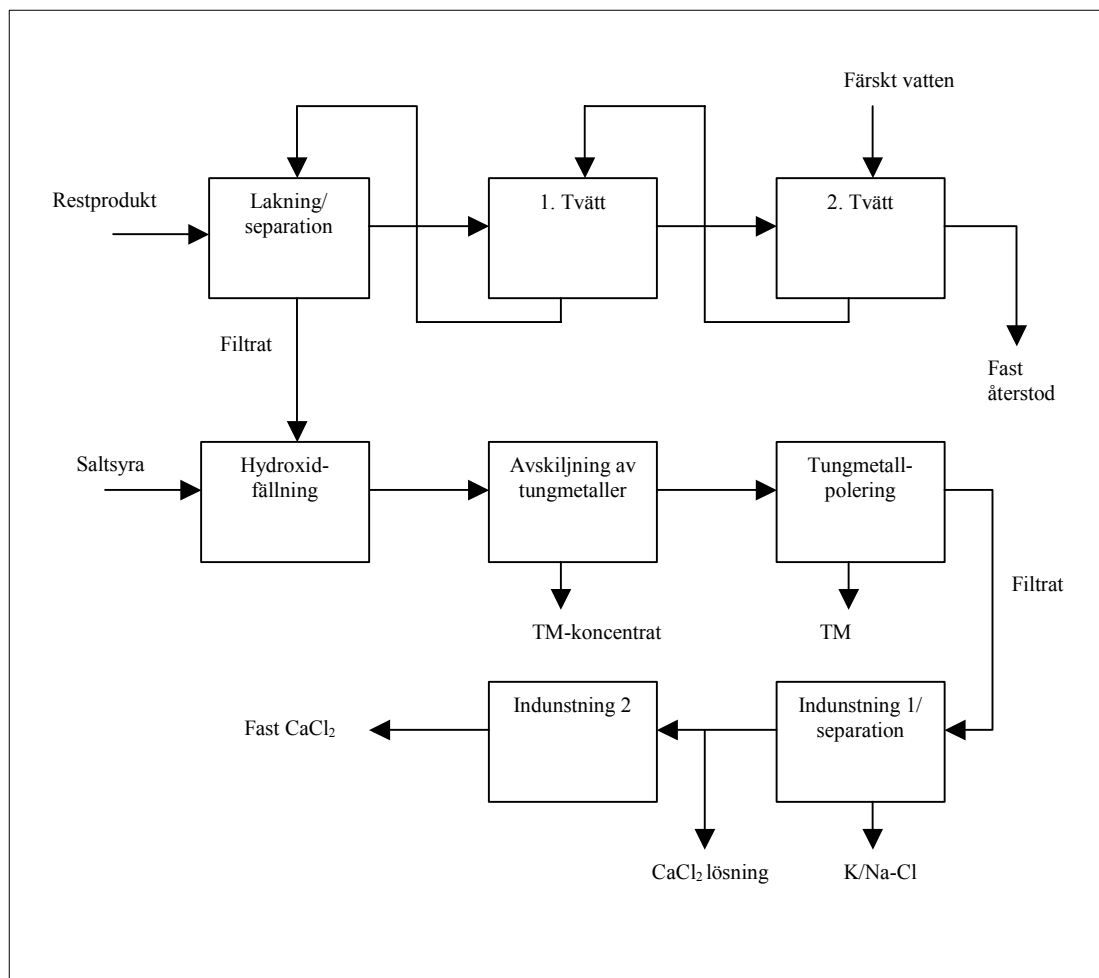
Den fasta återstoden behandlas i suspension med koldioxid och eventuellt med fosforsyra efter denna motströmsextraktion. Under detta processteg sänks pH utan alkalinitetsförlust samtidigt som ett flertal tungmetaller binds kemiskt i ett mer stabilt tillstånd.

Filtratet efter att fasta återstoden avskiljts i laksteget pH-justeras varvid tungmetallerna fälls ut som ett hydroxidslam.

Ytterligare tungmetaller fälls ut i ett följande steg, tungmetallpoleringen, med hjälp av TMT-15.

Efter att fällningarna avskiljts indunstas filtratet och ett blandsalt bestående av kalium- och natriumklorid fällts ut och avskiljs.

I lösning finns huvudsakligen kalciumklorid som kan avyttras som lösning eller dunstas in till torrt salt.



Figur 18. Principskiss för flödesschemat för VKI-processen [66].

Figure 18. Schematic flow sheet for the VKI process [66].

Kommentar

Poleringen av filtratet med avseende på tungmetaller kan utföras som ett jonbyte. Bly och zink i den sura regenereringslösningen förs tillbaka till det kemiska fällningssteget (hydroxid), varvid syrabehovet för pH-justering kan minskas. Problem med utfällningar i jonbyteskolonnen har konstaterats.

E.2 Mass- och energibalans

Förhållandet mellan mängderna vätska och fast material bör vara ca 3 (3 kg vatten per kg rökgasreningsrest). Därutöver behövs saltsyra för pH-justering och den organiska sulfiden TMT-15 för poleringen.

För indunstningen av det behandlade filtratet behövs ca 2500 kWh värme per kg vatten.

E.3 Materialbalanser

Det föreligger inga resultat som tillåter en bedömning av fördelningen av tungmetallerna eller av salterna mellan de olika delströmmarna.

E.4 Produkter

Den fasta återstoden efter behandlingen av rökgasreningsresten kan i stabiliserad form deponeras som inert material.

Tungmetallkoncentratet (hydroxid och TMT-15-fällningen) deponeras.

En blandning av kalium- och natriumklorid kan avyttras.

Kalciumkloriden kan avyttras som lösning eller som fast salt.

E.5 Tekniska läget och framtida utveckling

Laboratorieförsök har redovisats i en rapport [66].

Försök i pilotskala har utförts vid I/S KARA avfallsförbränningsanläggningen i Roskilde.

Processen har utvecklats vidare och provats i full skala vis I/S Vestforbrænding avfallsförbränningsanläggning inom C-RES verksamhet. Man har studerat användningen av alternativa fosforkällor (restprodukter i stället för ren fosforsyra) och användningen av rökgaser som koldioxidkälla. Verksamheten beräknas vara avslutad mot slutet av februari 2003 [73].

F Alkalisk tvätt och separation av bly

Denna beskrivning har hämtats ur ett amerikanskt patent, US Pat. 6 319 842 [78] och kompletterats med uppgifter från Apex Residue Recovery [80].

F.1 Processbeskrivning

Flygaska och/eller rökgasreningsrester satsas i en tank tillsammans med processvatten till ett vätske-till-fast-material förhållande (L/S förhållande) mellan 2,5 och 6. Suspensionen blandas om 6 till 10 minuter. Eftersom flygaskan eller resterna är huvudsakligen alkaliska löses amfotära tungmetaller upp tillsammans med alkali (kalcium, natrium och kalium) i vattnet.

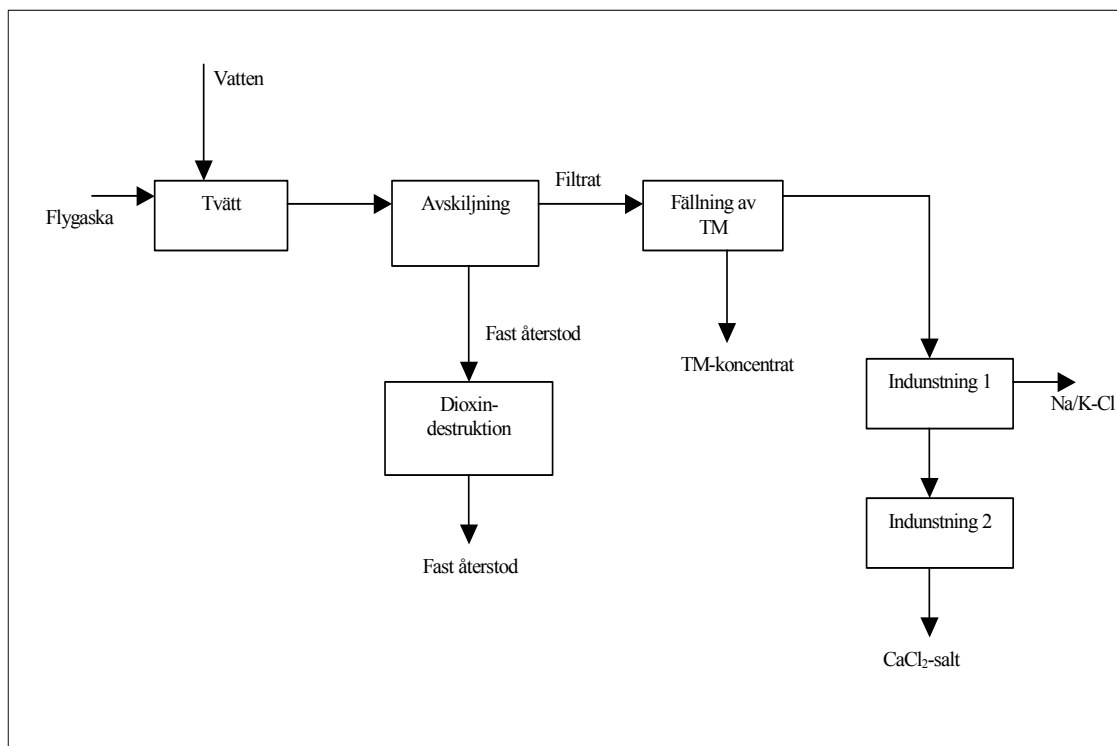
Suspensionen separeras i en fast återstod och ett filtrat i en filterpress. Filterkakan tvättas med processvatten för att tränga ut lösningen från mellanrummet mellan kornen, och även detta vatten trängs ut med komprimerad luft. Filterkakan förs bort.

Filtratets pH, som är ca 12, justeras med en syra (saltsyra) till ett värde mellan 10 och 11 och rörs om under ca 10 minuter tills filtratets färg ändras från färglöst till gult. Färgändringen orsakas av en utfällning av blyoxiklorid (PbOCl).

Fällningen avskiljs från filtratet genom filtrering i först en filterpress och sedan ett mikrofilter.

Filtratet som nu består huvudsakligen av en lösning med 1,5 viktsprocent kalcium-, natrium- och kaliumklorid kan antingen spillas till avlopp som ett vätskeflöde fritt från tungmetaller, eller upparbetas.

Om filtratet arbetas upp, förs det till en indunstare för att koncentrera saltlösningen. Natrium- och kaliumklorid avlägsnas genom fraktionerad kristallisation. En produkt med hög koncentration av kalciumklorid erhålls.



Figur 19. Schematiskt processschema för APEX Residue Recovery:s process

Figure 19. Schematic flow sheet for the APEX Residue Recovery process

Kommentar

Indunstningen och den fraktionerade kristallisationen är standardförfaranden vid tillverkningen av lösningar av kalciumklorid.

F.2 Mass- och energibalans

Till processen satsas per ton rökgasreningsrester ca 3 ton vatten.

Produkterna från behandlingen består av:

- o en fast återstod (den första filterkakan), 500 -650 kg
- o ett fast blykoncentrat (den andra filterkakan), ca 7 kg
- o ett blandat salt (natrium- och kaliumklorid), 28 – 40 kg
- o kalciumklorid, mer än 350 kg TS

Energibehovet är ca 3 t/h ånga för att indunsta 2 000 l/h saltlösning.

F.3 Materialbalanser

Materialbalanserna nedan har hämtats från patentskriften [78] och anges som en orientering. I en tillämpning beror halterna på den aktuella askans sammansättning och egenskaper.

Tabell 6. Koncentrationerna av grundämnen i de olika delströmmarna.

Table 6. The concentrations of the different elements in the various process streams.

Ämne	H ₂ O	Cl	SO ₄	Ca	Hg	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu
Enhet	Vikts %	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Askan		171	39	214	40	5590	22522	356	218	749
Första filterkakan	35	4	32	240	58	2400	17500	240	330	835
Första filtratet	-	50	1.0	16	-	896	136	0.18	0.06	1.6
Andra filterkakan	40	51	10	29	11	66000 0	23900	0	400	930
Brine	-	49	0.7	22	-	61	70	0.06	0	0.5
Na och K rejekt	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
CaCl ₂	-	255	-	145	-	1.2	-	-	-	-

Koncentrationerna av natrium och kalium i kalciumkloriden är 26,5 g/kg respektive 11 g/kg.

Den andra filterkakan består huvudsakligen av bly (66 – 75 %), men också av 2,4 - 5,2 % zink, 1,4 – 2,9 % kalcium, mindre än 1 % natrium och kalium, ca 1 % sulfat och 3 – 5 % klorid.

Tabell 7. Återstående andel tungmetall (%) i återstoden efter behandlingen av askan.

Table 7. Remaining proportion heavy metals (%) in the residue from the treatment.

Ämne	S	Cl	Hg	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu
Avloppsvattnet	?	?	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fasta återstoden	82?	2?	95?	43?	78?	67?	>95?	>95?

Dioxiner och andra organiska miljöstörande ämnen förblir adsorberade på flygaskan eller rökgasreningsresten och återfinns i huvudsak i den första filterkakan (den fasta återstoden).

F.4 Produkterna

Den fasta återstoden kan deponeras som inert avfall eftersom den inte är klassad som farligt avfall. Den kan även användas som ballastmaterial i betong, eller vid tillverkningen av keramik eller tegel.

Blykoncentratet (den andra filterkakan) är en biprodukt som kan avyttras som råvara för ett metallåtervinningsföretag. Sammansättningen hos fällningen motsvarar den hos blypastan som används hos en "secondary smelter operation" och behöver därför inte någon förbehandling, och skapar inte heller något tillkommande avfall i den processen.

Om filtratet indunstas kan kalium- och natriumkloriden användas som vägsalt.

Kalciumkloriden kan avyttras då den motsvarar de kommersiella kraven (mindre än 8 % alkali uttryckt som natriumklorid, mindre än 10 mg/kg bly).

F.5 Teknikläget och framtida utveckling

En mobil utrustning har byggts och använts vid två avfallsförbränningsanläggningar i Kanada (London och Brampton, ON) för att behandla 6 t rökgasreningsrester. Varje provbehandling löpte över en period på tre månader.

Resultaten var tillfredsställande och processen har fått utmärkelser i Kanada. Processen har fått en Certificate of Technology Assessment från Ontario Ministry of Environment år 2001 som bekräftelse på att målen uppnåtts (behandling av resterna så att deras nyttiggörande inte är hälsofarligt).

Till systemet har APEX nu lagt till en komponent för destruktion av dioxinerna hos den fasta återstoden. Denna krävs dock inte i Kanada om denna filterkaka används i betong.

APEX söker nu efter en första applikation i full skala.

G Alkalisk tvätt följt av sur tvätt

Beskrivningen av denna process utgår dels från uppgifter från Mercier [46] och Painchaud [81], dels från detaljbeskrivningen i amerikanska patentskriften US Pat. 6 500 395 [79].

G.1 Beskrivningen av processen

Flygaskan från avfallsförbränningen tvättas i en reaktor minst en gång, högst sex gånger med vatten. Eventuellt justeras pH i reaktorn till lägst 11,5 med en stark bas. Efter varje tvätt som varar ca ett par minuter (30 s – 30 min) separeras den fasta återstoden från lakvätskan. Alla volymer lakvätska lagras i en tank

Efter den sista tvätten lagras den fasta återstoden och dess lakningsegenskaper testas.

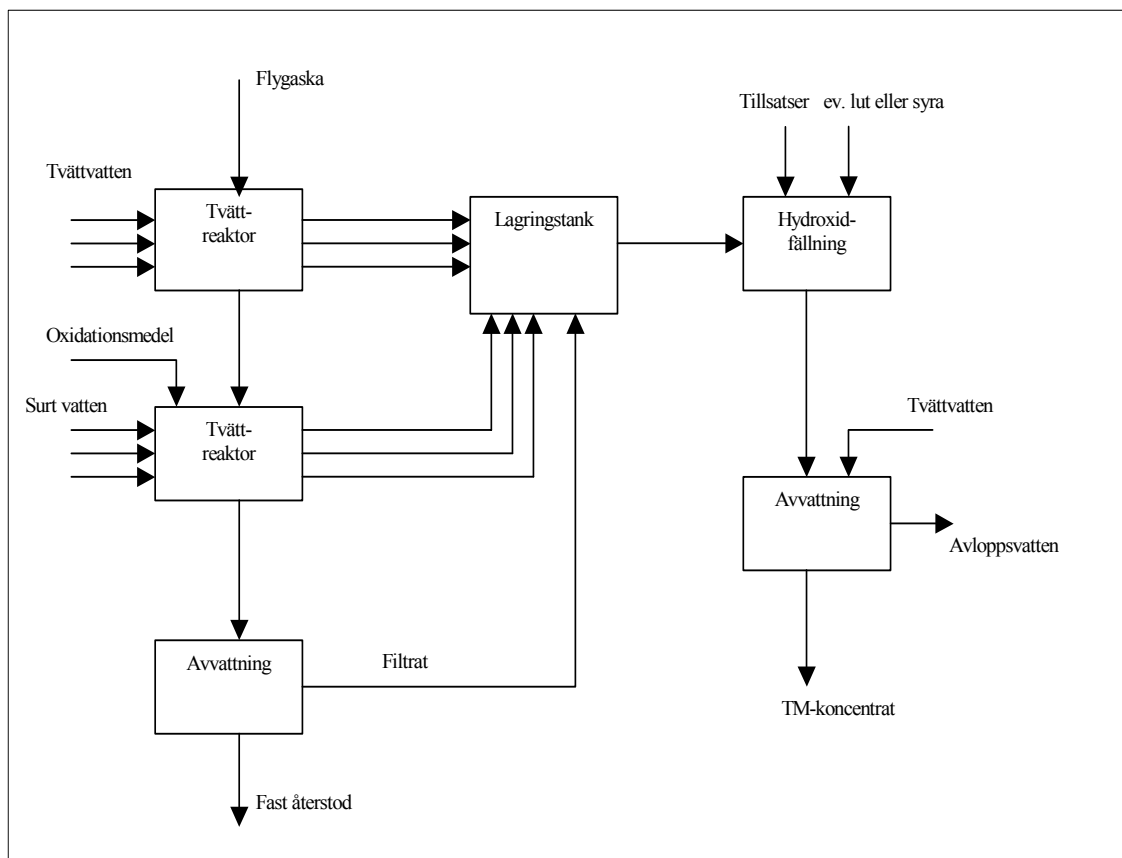
Om resultaten av laktestet visar att det inte återstår några lakbara metaller avvattnas den fasta återstoden från askan och deponeras eller nyttiggörs.

Om resultaten av laktestet visar att lakbara metaller återstår i askan tvättas denna tre till sju gånger med vattenvolymer med ett pH-värde mellan 2 och 4,5, eventuellt med en tillsats av ett oxiderande medel som järntriklorid eller väteperoxid i andra och/eller tredje steget. Efter den sura tvätten avvattnas den återstående fasta delen av askan. Alla volymer sur tvättvätska lagras i en tank

Det basiska tvättvattnet, det sura tvättvattnet och filtratet från avvattningen av den fasta återstoden blandas, pH justeras och tungmetallerna faller ut, eventuellt var för sig i en fraktionerad kristallisation. Det renade vattnet recirkuleras i processen. Filterkakan (hydroxidslammet) kan deponeras alternativt utvinns dess tungmetaller.

G.2 Mass- och energibalanser

Det finns inte tillräckligt mycket information för att kunna upprätta någon massbalans eller för att ange energibehov. Andelen aska som löses upp under behandlingen beror på vilken aska som behandlas: en blandaska (se exemplen nedan) kan förlora 20 – 25 % av sin massa medan förbrukad kalk kan förlora 50 % eller mer av sin massa.



Figur 20. Schematiskt flödesschema för Alex Cendre tvätt av rökgasreningsrester.

Figure 20. Schematic flow sheet for the Alex Cendre treatment of APC residues.

G.3 Materialbalanser

Data i tabellerna nedan har hämtats från patentskriften. De avser en behandling som består av 5 alkaliska tvättar i två minuter vid pH över 11,5 följda av sju trettiominuters syratvättar vid pH 3,5. I den andra och i den tredje syratvätten har järnklorid (FeCl_3) tillsatts.

Tabell 8. Koncentrationerna av tungmetaller i ingående aska och i den fasta återstoden, exempel 1 i patentskriften [79] (26 % cyklonaska, 45 % elfilteraska, 29 % förbrukad kalk).

Table 8. Concentrations of heavy metals in the ash and in the solid remainder, example 1 in the patent (26 % boiler ash, 45 % ESP ash, 29 % spent lime) [79].

Ämne	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg	As
enhet	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Före	3179	305	428	833	78	19 900	14	277
Efter	2875	43	1037	633	92	8 414	20	281

Tabell 9. Koncentrationerna av tungmetaller i ingående aska och i den fasta återstoden, exempel 2 i patentskriften [79] (41 % cyklonaska, 20 % elfilteraska, 39 % förbrukad kalk).

Table 9. Concentrations of heavy metals in the ash and in the solid remainder, example 2 in the patent (41 % boiler ash, 20 % ESP ash, 39 % spent lime) [79].

Ämne	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg	As
enhet	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Före	1825	168	409	549	64,5	11 000	27	-
Efter	2512	44	456	509	90,5	13 400	34	-

Det finns inga uppgifter om organiska miljöstörande ämnen, vilka antas vara kvar i den behandlade askan, d v s i den fasta återstoden. En del kan ha oxiderats i det andra och i det tredje sura tvättsteget.

Tabell 10. Återstående andel tungmetaller i den behandlade askan, i % av ingående mängd.

Table 10. Portion of heavy metals remaining in the treated ash, % of incoming quantity..

Ämne	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg	As
Tabell 8	29	92	0	58	34	80	0	20
Tabell 9	0	81	17	31	0	9	8	-

Observera att för askblandningen i första exempel har 22 % av askan lösts upp och i andra exempel har 26 % av askan gått i lösning.

G.4 Produkter

Den fasta återstoden, d v s den behandlade askan kan antingen deponeras under enklare former eller återanvändas. Det senare är fallet för den förbrukade kalken.

Det renade processvattnet kan spillas till avlopp eller recipient, alternativt återförs det till processen.

Hydroxidslammet med tungmetaller kan skickas till en specialiserad firma för återvinning av metallerna, alternativt deponeras det.

G.5 Tekniskläge och framtida utveckling

Processen har installerats år 2001 vid avfallsförbränningsanläggningen i Quebec, Kanada, för reningen av kalken från rökgasavsvavlingen. Behandlingen förefaller ha outsourcats till teknikleverantören Alex Cendre Inc. vilken numera ingår i SITA-koncernen.

Diskussioner pågår om ytterligare installationer i Nordamerika, bl a för flygaskor.

Processen (antalet tvättar, deras art och vattenvolymer) anpassas till den aktuella flygaskan eller rest från rökgasreningen.



Figur 21. Foto över anläggningen för behandling av rökgasreningsrester vid Québecks avfallsförbränningsanläggning [81].

Figure 21. Photograph of the APC residue treatment plant at the Quebec City municipal solid waste incinerator [81].

H Sur tvätt med deponering av fasta återstoden

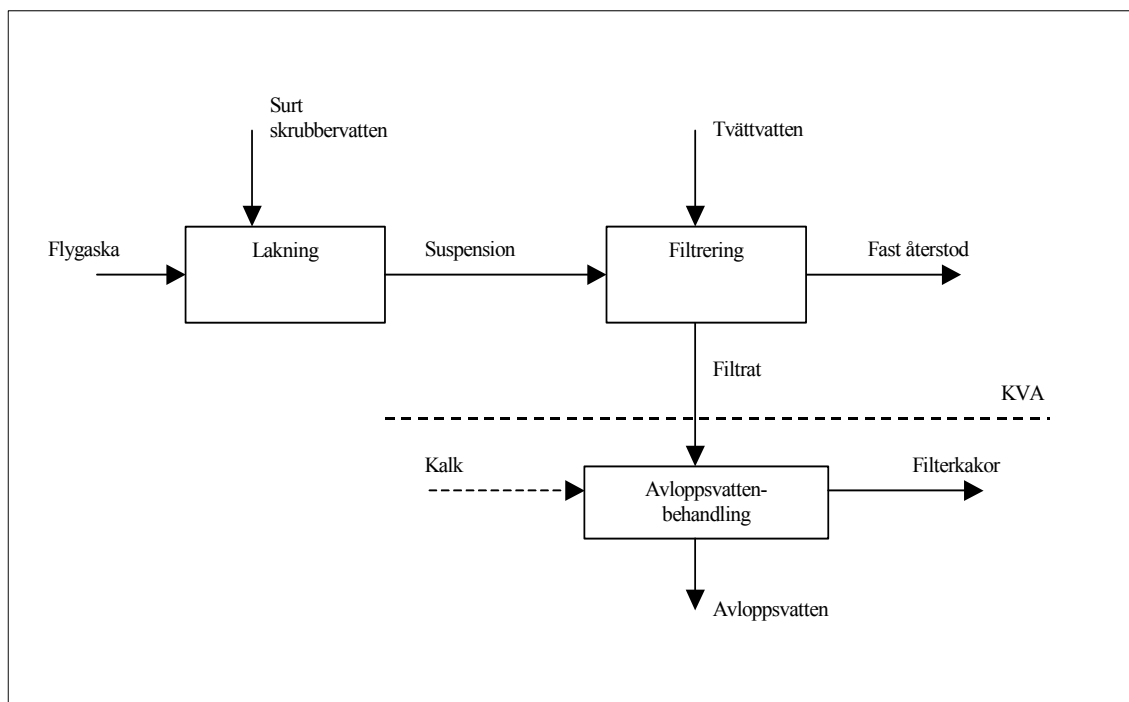
Beskrivningen av denna process har hämtats ur BUWAL:s studie över metoder att omhänderta flygaska från avfallsförbränningen [41].

H.1 Beskrivning av processen

Som extraktionsvätska för flygaskan används det sura vattnet från en våt rening av rökgaser (skrubber). Skrubbevattnet och flygaska blandas till en suspension. Därvidlag går alkalikloriderna och de mest lösliga tungmetallerna över till vattenfasen. Det kalcium som finns i flygaskan fälls av sulfatjonerna i skrubbevattnet som gips.

Suspensionen separeras och den fasta återstoden avvattnas i ett vakuumfilter, möjligen en bandpress. Den fasta återstoden, som inte längre är farligt avfall, kan nu deponeras under enklare förhållanden.

Filtratet förs över till förbränningsanläggningens avloppsvattenrening där släckt kalk tillsätts för att fälla tungmetallerna som hydroxidslam. Slammet avskiljs och avvattnas i en filterpress. Den zink och bly, som filterkakan innehåller återvinns hos en zinkproducent.



Figur 22. Schematiskt flödesschema för sur tvätt med deponering av den fasta återstoden.

Figure 22. Schematic flowsheet for acid washing of ash followed by landfilling the residue.

Kommentar:

I denna process utnyttjas en rest, skrubbevattnet, som lakvätska. Detta innebär besparingar på två punkter: dels behöver man inte tillsätta någon syra till flygaskan under extraktionen, dels neutraliserar flygaskan skrubbevattnet i viss utsträckning varför mindre mängder släckt kalk behövs för behandlingen av skrubbevattnet. Det innebär också att processen är relevant i nära anslutning till förbränningsanläggningen. Lakningen av flygaskan fasas in mellan skrubber och behandlingen av utgående skrubbevatten. Denna kemikalieekonomi är inte lika genomförbar i en extern behandling.

H.2 Mass- och energibalans

Till 800 kg flygaska satsas ca 5 m³ surt skrubbevatten. Efter avskiljning av vätskan och tvätt återstår ca 880 kg våt fast återstod.

Filtratet och 1 m³ tvättvatten går till vattenbehandlingen. Slammet som filtreras av ger upphov till ca 200 kg filterkaka. Flödet av renat avloppsvatten är 6,5 m³.

En besparing på 75 kg släckt kalk har gjorts i behandlingen av det sura skrubbevattnet.

Per 800 kg flygaska behövs ca 13 kWh elenergi för omrörare, pumpar, vakuumfilter etc.

H.3 Materialbalans**Avloppsvattnet**

Behandlingen av flygaskan med skrubbevattnet innebär att 63 kg kloridjoner och 3 kg sulfatjoner per ton aska belastar avloppet utöver det salt som kommer från skrubbern.

Fasta återstoden och det avvattnade hydroxidslammet

Tabell 11. Koncentrationen av bl a tungmetaller i de fasta produkterna från processen [41].

Table 11. Concentration of a o heavy metals in the solid products from the process [41].

Ämne	H ₂ O	Cl	S	Hg	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu
Enhet	Vikts %	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Ingående aska		80	30	5	8000	20000	300	400	i.u.
Fasta återstoden	36	1	60	360	8130	8600	46	565	2820
TM-koncentrat	75	20	9	12	37000	225000	5350	785	85

Observera att kvicksilvret i den fasta återstoden efter behandlingen av flygaskan härrör till största delen från skrubbevattnet.

Tabell 12. Fördelningen av miljöstörande ämnena i produkterna i procent av ingående flöde [41].

Table 12. Distribution of pollutants in the products in percent of incoming flow [41].

Ämne	S	Cl	Hg	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu
Avloppsvattnet	4,2	99	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fasta återstoden	94	0,5	99,7	69	28	8	88	>95
Tungmetall-koncentratet	1,4	0,5	0,32	31	72	92	12	<5

I BUWAL:s rapport [41] har leverantören (von Roll) anmält en reservation. De halter kvicksilver som har använts i denna utredning motsvarar ett kvicksilverinnehåll i hushållsavfallet på ca 6,4 g per ton avfall (eller ca 1,2 mg per m³ rökgas). Den erfarenhet som von Roll haft i avfallsförbränningsanläggningen i Bern är att halterna är lägre: 1,1 g per ton eller 0,20 mg per m³ rökgas.

De organiska föroreningarna stannar till huvuddelen i flygaskan och återfinns i den fasta återstoden. Då askans massa minskat till ca 70 % av den ursprungliga har deras koncentration i återstoden ökat i motsvarande grad.

H.4 Produkter

Det avvattnade hydroxidslammet återvinns vid ett zinkverk. Per 800 kg flygaska produceras 883 kg våt fast återstod som kräver 0,65 m³ i en deponi.

Lakvärden för kadmium från den fasta återstoden har fallit under gränsvärden i den schweiziska förordningen TVA.

H.5 Tekniskläge och framtida utveckling

Processen finns i drift i full skala sedan 1994. Några framtida utvecklingsbehov har inte nämnts i BUWAL-rapporten.

I Sur tvätt, fasta återstoden blandas med slaggen

Beskrivningen av denna process har hämtats ur BUWAL:s studie över metoder att omhänderta flygaska från avfallsförbränningen [41]. Företaget von Roll har levererat denna process till avfallsförbränningsanläggningar [124], [125].

I.1 Beskrivning av processen

Som extraktionsvätska för flygaskan används det sura vattnet från en våt rening av rökgaser (skrubber). Innan skrubbevattnet och flygaskan blandas till en suspension filtreras skrubbevattnet och renas från kvicksilver i en selektiv jonbytare (97 % av kvicksilvret avlägsnas). Då flygaskan suspenderas i vattnet går alkalikloriderna och de mest lösliga tungmetallerna över till vattenfasen. Det kalcium som finns i flygaskan fälls av sulfatjonerna i skrubbevattnet som gips.

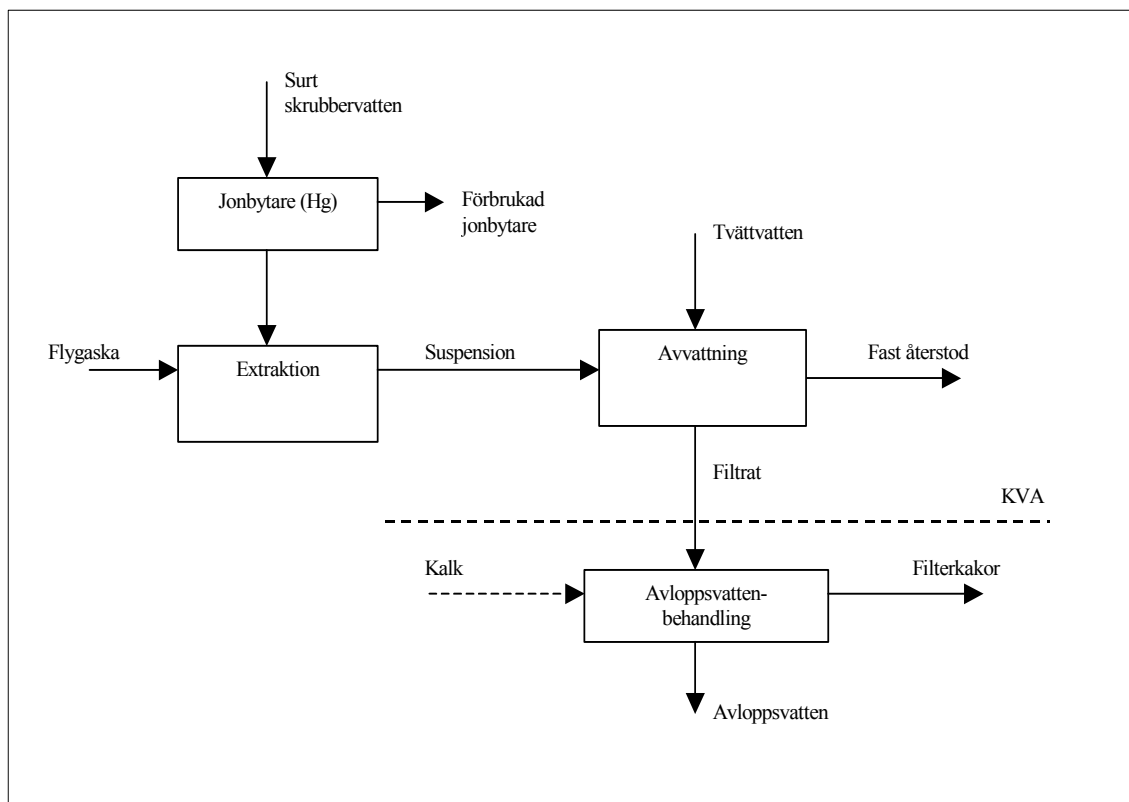
Suspensionen separeras och den fasta återstoden avvattnas i ett vakuumfilter, möjligen en bandpress. Den fasta återstoden som inte längre är farligt avfall kan nu blandas med slagget och deponeras på ett deponi för slagg (bottenaskor).

Filtratet (skrubbevattnet och tvättvattnet) förs över till förbränningsanläggningens avloppsvattenrening där släckt kalk tillsätts för att fälla tungmetallerna som hydroxidslam. Filtrering av slammet och avvattning ger upphov till en filterkaka. Den zink och bly, som filterkakan innehåller återvinns hos en zinkproducent.

Den förbrukade, kvicksilverhaltiga jonbytesmassan skickas till ett specialiserat företag för upparbetning eller omhändertagande.

Kommentar

I denna process utnyttjas en rest, skrubbevattnet, som lakvätska. Detta innebär besparingar på två punkter: dels behöver man inte tillsätta någon syra till flygaskan under extraktionen, dels neutraliserar flygaskan skrubbevattnet i viss utsträckning varför mindre mängder släckt kalk behövs för behandlingen av skrubbevattnet. Det innebär också att processen är relevant i nära anslutning till förbränningsanläggningen. Lakningen av flygaskan fasas in mellan skrubber och behandlingen av utgående skrubbevatten. Denna kemikalieekonomi är inte lika genomförbar i en extern behandling.



Figur 23. Principskiss för sur tvätt av aska med skrubbevatten som renats med avseende på kvicksilver.

Figure 23. Schematic flow sheet for the process: treating ash with flue gas washing water from which mercury has been removed.

1.2 Mass- och energibalans

Till 800 kg flygaska från avfallsförbränning tillförs ca 5 m³ surt skrubbevatten. Reningen av dessa 5 m³ med avseende på kvicksilver kräver ca 2 kg jonbytarmassa.

För tvätten av den fasta återstoden krävs ca 1 m³ färskt vatten.

Efter avskiljning av vattnet förs ca 880 kg fuktig fast återstod till lager där den blandas med bottenaskan.

Tungmetaller fälls med släckt kalk i avloppsvattenbehandlingen och samlas i en filterkaka på 220 kg. Renat avloppsvatten erhålls, 6,3 m³. Behandlingen av skrubbevattnet med flygaskan innebär en besparing på 75 kg släckt kalk.

Per 800 kg flygaska behövs ca 13 kWh elenergi för omrörare, pumpar, vakuumfilter etc.

1.3 Materialbalanser

Avloppsvattnet

Behandlingen av flygaskan med skrubbevattnet innebär att 63 kg kloridjoner och 3 kg sulfatjoner per ton aska belastar avloppet utöver det salt som kommer från skrubbern.

Fasta återstoden och det avvattnade hydroxidslammet

Tabell 13. Koncentrationen av bl a tungmetaller i de fasta produkterna från processen [41].

Table 13. Concentration of a o heavy metals in the solid products from the process [41].

Ämne	H ₂ O	Cl	S	Hg	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu
Enhet	Vikts %	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Fasta återstoden	36	1	60	10	8130	8600	46	565	2820
TM-koncentrat	75	20	9	8	37000	225000	5350	785	85
Jonbytaren	25	<30	50	10000 0	<1000 0	<1000 0	<1000 0	<1000 0	-

Fördelningen av tungmetallerna i produkterna

Tabell 14. Fördelningen av de miljöstörande ämnena i produkterna i % av inflödet [41].

Table 14. Distribution of the pollutants in the products in percent of incoming flow [41].

Ämne	S	Cl	Hg	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu
Avloppsvattnet	4,2	99	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fasta återstoden	94	0,5	2,7	69	28	8	88	>95
TM-koncentrat	1,4	0,5	0,22	31	72	92	12	<5
jonbytarmassan	<0,1	<0,1	97,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

I BUWAL:s rapport [41] har leverantören (von Roll) anmält en reservation. De halter kvicksilver som har använts i denna utredning motsvarar ett kvicksilverinnehåll i hushållsavfallet på ca 6,4 g per ton avfall (eller ca 1,2 mg per m³ rökgas). Den erfarenhet som von Roll haft i avfallsförbränningsanläggningen i Bern är att halterna är lägre: 1,1 g per ton eller 0,20 mg per m³ rökgas.

De organiska föroreningarna stannar till huvuddelen i flygaskan och återfinns i den fasta återstoden. Då askans massa minskat till ca 70 % av den ursprungliga har deras koncentration i återstoden ökat i motsvarande grad.

1.4 Produkter

Det avvattnade hydroxidslammet återvinns vid ett zinkverk. Jonbytarmassan med kvicksilver upparbetas vid företaget Batrec i Schweiz. Det kan noteras här att

utvinningen av kvicksilver inte är aktuell att genomföra i Sverige, utan kvicksilvret skall slutförvaras. Per 800 kg flygaska produceras 883 kg våt fast återstod som kräver 0,65 m³ i en deponi.

Lakvärden för kadmium från den fasta återstoden har fallit under gränsvärden i den schweiziska förordningen TVA. Eftersom kvicksilvret avlägsnats från den fasta återstoden kan denna blandas med slagget. Detta kräver emellertid ett tillstånd från kantonen.

I.5 Tekniskläge och framtida utveckling

Processen finns i drift i full skala sedan 1996. Några framtida utvecklingsbehov har inte nämnts i BUWAL-rapporten [41].

J Sur tvätt följt av termisk stabilisering (3R)

Denna process utvecklades under namnet 3R av Forschungszentrum Karlsruhe¹⁸ (FZK) och sedan av Deutsche Babcock men skall enligt uppgift ha lagts ner [116]. Beskrivningen har hämtats från dokument om 3R-processen, bl a US Patent 4 617 180 (grundprocessen) [118], US Patent 4 620 492 (med dioxindestruktionen) [119] och US Patent 4 973 065 (med utvinning av metaller) [120].

J.1 Processbeskrivning

Till en reaktor tillförs:

- o flygaskan från cyklonen
- o flygaskan från elfilter
- o det sura vattnet från skrubbern eller från en våt rökgasrening, efter att kvicksilver avlägsnats i en jonbytare

Lakningen genomförs vid 50 – 60°C med en uppehållstid på ca en timma. Det slutliga värdet för pH är mellan 3 och 4.

Den fasta återstoden separeras från extraktionsvätskan och avvattnas med hjälp av en bandpress.

Den fasta återstoden blandas med slammet från hydroxidslammet från nästa steg och ett bindemedel samt kompakteras. Denna fasta rest förs tillbaka till eldstaden där den värmebehandlas och tas ut tillsammans med bottenaskan.

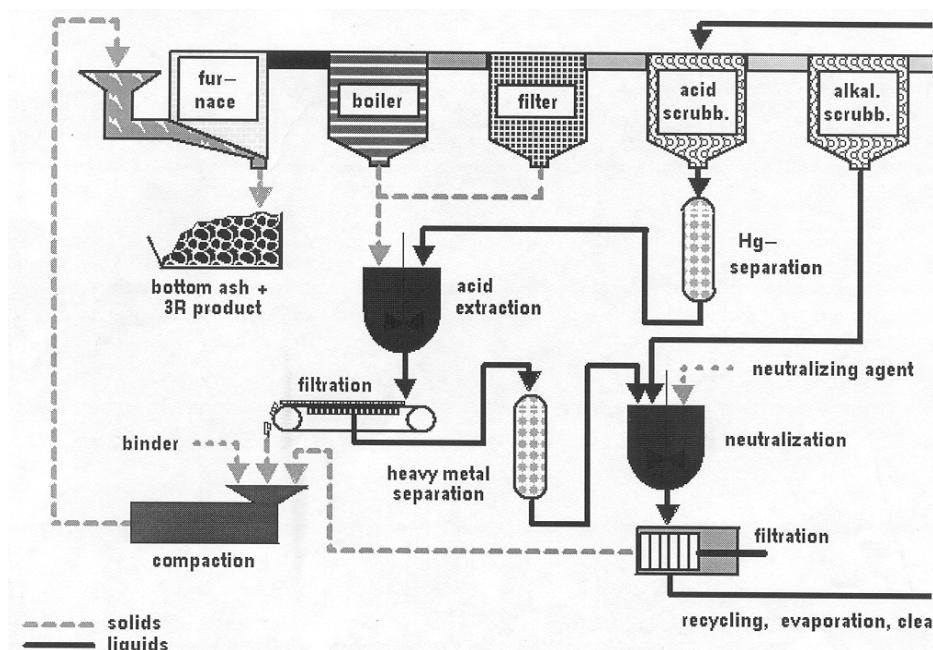
Det sura filtratet genomgår ett steg där tungmetaller extraheras, troligen en jonbyteskolonn. Vid regenereringen av jonbytarmassan erhålls kadmium, zink och koppar som skickas till återvinning.

I nästa steg neutraliseras filtratet, vilket ger upphov till ett hydroxidslam. Slammet avskiljs och blandas med den fasta återstoden innan denna kompakteras.

Kommentar:

I denna process utnyttjas en rest, skrubbevattnet, som lakvätska. Detta innebär besparingar på två punkter: dels behöver man inte tillsätta någon syra till flygaskan under extraktionen, dels neutraliserar flygaskan skrubbevattnet i viss utsträckning varför mindre mängder släckt kalk behövs för behandlingen av vattnet. Det innebär också att processen är relevant i nära anslutning till förbränningsanläggningen. Lakningen av flygaskan fasas in mellan skrubber och behandlingen av utgående skrubbevatten. Denna kemikalieekonomi är inte lika genomförbar i en extern behandling.

¹⁸ Tidigare namnet är Kernforschungszentrum Karlsruhe.



Figur 24. Schematiskt flödesschema för 3R-processen.

Figure 24. Schematic flow-sheet for the 3R-process.

Kviksilver måste avlägsnas från skrubbervattnet innan det blandas med askan, därför att kvicksilvret skulle annars adsorberas på flygaskans partiklar.

Om det är lönt att återvinna speciella metaller kan dessa erhållas genom jonbyte, se diagram, eller på elektrokemisk väg.

J.2 Mass- och energibalans

I en försöksanläggning var flödet av flygaska 40-90 kg/h och flödet av skrubbervatten till reaktorn 700 l/h (pH= 0,3 – 1,2) [82]. Det finns inga uppgifter om utgående flöden.

J.3 Materialbalanser

De data som finns i rapporterna är inte tillräckligt detaljerade för att flöden av tungmetaller skall kunna beskrivas.

Vehlow m fl skriver att extraktionen har ett utbyte på 89 % för Cd, 68 % för Zn, 18 % för Cu samt 22 % för bly. I försöken sänktes koncentrationen av kadmium i askan från 200 – 400 mg/kg till 30 – 70 mg/kg.

Dioxiner och andra svårflyktiga organiska föreningar som återfinns i den fasta återstoden efter extraktionen förstörs i den termiska behandlingen av den kompakterade återstoden.

J.4 Produkter

Den fasta återstoden har stabiliserats tillsammans med slammet från neutraliseringen av filtratet och kan deponeras tillsammans med bottenaskan.

Den förbrukade jonbytaren med kvicksilver kan återvinnas hos en specialiserad firma.

Tungmetallfraktionen, d v s kadmium, zink och koppar, återvinns.

J.5 Tekniskläge och framtida utveckling

Separationsdelen av denna process har provats åren 1987-88 i laboratorieskala vid FZK och värmebehandlingsdelen vid avfallsförbränningsanläggningen i Oberhausen.

Den skall ha byggts av Deutsche Babcock i full skala vid en schweizisk avfallsförbränningsanläggning (KVA Buchs [118]). I BUWAL:s genomgång av stabiliseringsmetoder för flygaska från de schweiziska avfallsförbränningsanläggningarna nämns inte 3R-metoden, även om Buchs uppges använda sur lakning av askan[41]. Ur tekniska beskrivningen av anläggningen och information på Buchs Internet-site framgår inte heller att askan skulle behandlas inför deponering med undantag för ca 2½ år 1994-1995.

Enligt obekräftade uppgifter klarade man inte kraven på lakvärden i den schweiziska lagstiftningen [116] och man upphörde med behandlingen.

K Sur tvätt följd av en upparbetning av tungmetallerna

Beskrivningen av denna process har huvudsakligen hämtats ur BUWAL:s studie över metoder att omhänderta flygaska från avfallsförbränningen [41]. Beskrivningen har därefter uppdaterats genom kontakter med företaget Techform AG som är teknikleverantör för denna process [116].

K.1 Beskrivning av processen

Det sura vattnet från en våt rening av rökgaser (skrubber) används som extraktionsvätska för flygaskan. Då denna suspenderas i vattnet går alkalikloriderna och de mest lösliga tungmetallerna över till vattenfasen. Det kalcium som finns i flygaskan fälls av sulfationer i skrubbevattnet som gips.

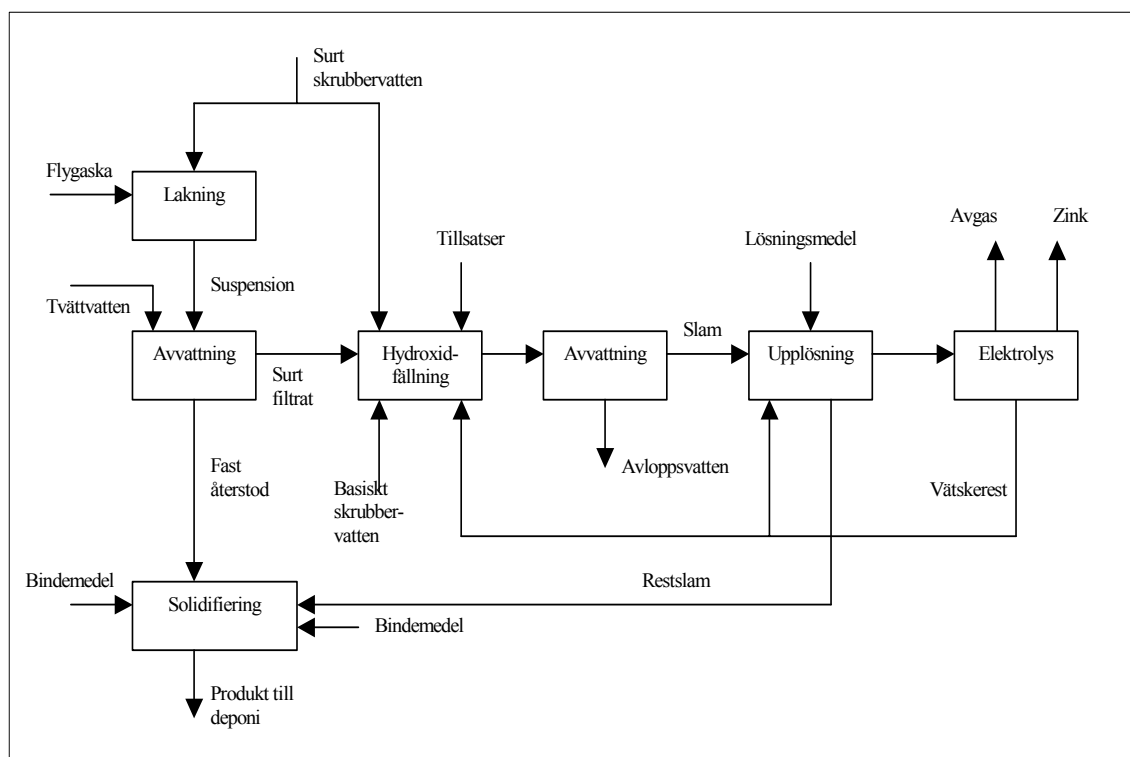
Suspensionen separeras och den fasta återstoden avvattnas med hjälp av ett vakuumfilter, möjligen en bandpress. Denna fasta återstod blandas med filterkakan från upparbetningen av filtratet och stabiliseras med hjälp av bindemedel.

Filtratet arbetas sedan upp genom att först koncentrera tungmetallerna i en lösning och sedan separera dem genom elektrolys eller fällning. Den tekniska utvecklingen har pågått hos Techform sedan första installationen i en avfallsförbränningsanläggningen. Tre processer har beskrivits:

- o I den första installationen fälldes tungmetallerna i filtratet med släckt kalk. Det tunna slammet koncentreras i en förtjockare. Tungmetallerna återupplöstes från slammet genom en tillsats av lösningsmedel. Restslammet avskiljes i en kammarfilterpress. Den avvattnade filterkakan blandas med den fasta återstoden ovan [41].
- o Nästa utvecklingssteg (aviserad som SAM-tekniken i BUWAL-rapporten [41]) var att använda en jonbytesteknik med en jonbytesmassa som belagts med ett selektivt skikt. En koncentrerad lösning av tungmetall erhålls vid regenereringen av jonbytaren [116].
- o Den teknik som används nu är en teknik som kombinerar membranteknik med en extraktion i ett organiskt lösningsmedel, den så kallade SRE.

Filtratet med en hög halt av tungmetaller överförs till en elektrolysör där bly och zink återvinns. Zink erhålls som en amorf metall som kan upparbetas. Restlösningen går tillbaka till processen.

Alternativt kan en zinksulfatlösning erhållas efter koncentreringssteget och saltet fälls ut. Det steget utförs dock inte vid avfallsförbränningsanläggningen utan hos köparen av zinksulfatlösningen [116].



Figur 25. Schematiskt flödesschema för processen sur lakning följt av elektrolys

Figure 25. Schematic flow sheet for the acid extraction process followed by electrolysis

Kommentar

I denna process utnyttjas en rest, skrubbervattnet, som lakvätska. Detta innebär besparingar på två punkter: dels behöver man inte tillsätta någon syra till flygaskan under extraktionen, dels neutraliserar flygaskan skrubbervattnet i viss utsträckning varför mindre mängder släckt kalk behövs för behandlingen av skrubbervattnet. Det innebär också att processen är relevant i nära anslutning till förbränningsanläggningen. Lakningen av flygaskan fasas in mellan skrubber och behandlingen av utgående skrubbervatten. Denna kemikalieekonomi är inte lika genomförbar i en extern behandling.

K.2 Mass- och energibalans

För 800 kg flygaska som tillförs processen erhålls 45 kg zink och 1460 kg fast återstod.

Till laksteget tillförs 800 kg flygaska, 7,1 m³ surt skrubbervatten och 90 kg tillsatser. Vid avskiljningen av en fast återstod används ca 1,4 m³ vatten.

Den fasta återstoden (910 kg inkl kvarvarande vatten) solidifieras tillsammans med fasta resten från återupplösningen av hydroxidslammet (355 kg) genom en tillsats av bindemedel, 150 kg, och något vatten. Dessa 355 kg består av dels ämnen från behandlingen av skrubbervattnet (200 kg), dels ämnen från behandlingen av flygaskan.

Det sura filtratet (8,4 t) och återstående surt skrubbevatten (6,2 t) neutraliseras med det alkaliska skrubbevattnet (6,2 t). Även ca 700 kg utarmad lösning från elektrolyssteget tillförs. Efter en tillsats av ca 100 kg hjälpkemikalier, troligen flockningsmedel, avskiljs 875 kg slam och 14,5 m³ avloppsvatten.

Hydroxidslammet löses tillbaka med hjälp av 225 kg lösningsmedel och 45 kg utarmad lösning från elektrolyssteget. Efter avskiljning av 355 kg slam återstår 790 kg lösning som tungmetallkoncentrat.

I elektrolyssteget utvinns 45 kg zink och den utarmade lösningen recirkuleras till tidigare steg i processen.

Energibehovet för bl a omrörning och pumpning är 143 kWh el per 800 kg flygaska fördelat enligt följande:

- o 33 kWh i laksteget
- o 15 kWh i solidifieringen av den fasta återstoden
- o 15 kWh vid fällningen av tungmetallerna som hydroxider
- o 18 kWh el för omrörning och 40 kWh spillvärme då hydroxidslammet löses upp
- o 62 kWh i elektrolysen

K.3 Materialbalanser

Avloppsvattnet

Behandlingen av 800 kg flygaska med skrubbevattnet innebär att 67 kg kloridjoner och 31 kg sulfatjoner belastar avloppet utöver det salt som kommer från skrubbern.

Fasta återstoden och det avvattnade hydroxidslammet

Tabell 15. Koncentrationen av bl a tungmetaller i de fasta produkterna från processen [41].

Table 15. The concentration of heavy metals in the solid products from the treatment [41].

Ämne	H ₂ O	Cl	S	Hg	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu
Enhet	Vikts %	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Fasta återstoden	45	4	35	254	7000	7450	400	425	2000
Zinkprodukten	20	33	5	<100	110000	700000	2500	<100	2300

Tabell 16. Fördelningen av miljöstörande ämnena i produkterna i procent av inflödet [41].

Table 16. The distribution of pollutants in the products in percent of incoming flow [41].

Ämne	S	Cl	Hg	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu
Avloppsvattnet	85	90	<0,1	<0,1	<0,2	<0,1	<0,1	<0,1
Fasta återstoden	14,5	8	99,5	85	34,8	99,5	95	95
Zinkprodukten	0,5	2	0,5	15	65	0,5	5	5

De organiska föroreningarna stannar till huvuddelen i flygaskan och återfinns i den fasta återstoden. Då askans massa minskat till ca 70 % av den ursprungliga har deras koncentration i återstoden ökat i motsvarande grad.

Dessa data återspeglar prestanda i en process där tungmetallerna i det sura skrubbevattnet som dessutom använts för att tvätta flygaskan koncentreras genom en fällning följt av en återupplösning. Efter BUWAL-rapporten har teknikleverantören vidareutvecklat förfarandet med en koncentrerings baserad på jonbyte eller på membran teknik (solvent extraction). Samma uppgifter behöver inte gälla för dessa processvarianter.

K.4 Utgående produkter

Den amorfa zinkprodukten återvinns vid ett zinkverk. Per 800 kg flygaska produceras 1460 kg stabiliserad fast återstod som kräver 0,91 m³ i en deponi.

Lakvärden från den stabiliserade fasta återstoden, särskilt för zink, har fallit under gränsvärden i den schweiziska förordningen TVA.

K.5 Tekniskläge och framtida utveckling

Processen finns i drift i full skala sedan 1996, men 1998 pågick ännu optimeringen av driften. Vid årsskiftet 2002/2003 hade processen installerats vid 7 anläggningar. Den främsta motiveringen är viljan att minska kostnaderna för omhändertagandet av flygaskan vilken skulle annars deponeras i tyska saltgruvor [116].

L Rening från dioxiner

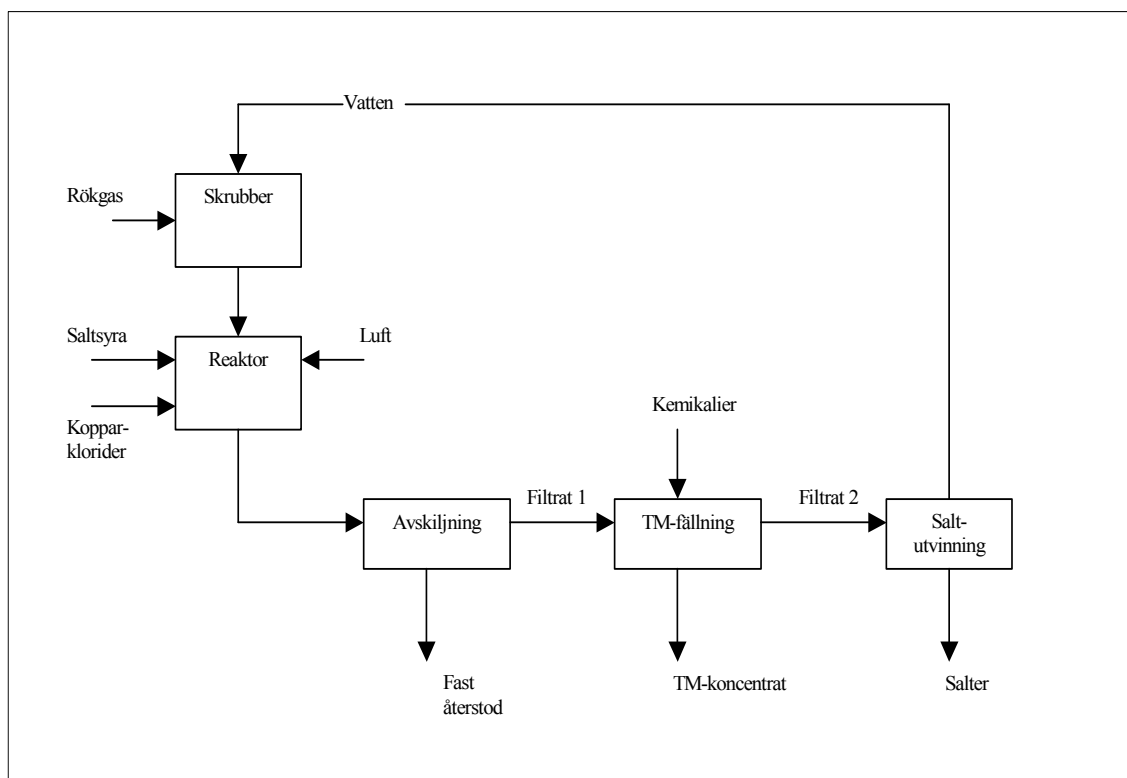
Beskrivningen av denna process, Dio-stopper®, har hämtats från Chiyodas amerikanska patent [66], US Pat. 6 323 385 och uppgifter som har lämnats av Chiyoda Corp [122].

L.1 Processbeskrivning

Flygaskan suspenderas i vatten, företrädesvis det utgående sura vattnet från en skrubber, i en reaktor. Till suspensionen tillförs eventuellt saltsyra och kopparklorid som katalysator¹⁹.

Suspensionen rörs om i 10 – 20 timmar vid ca 80°C.

Den fasta återstoden separeras från den suspenderande vätskan med hjälp av en centrifug eller ett filter.



Figur 26. Flödesschema för Chiyodas Dio-stopper®, rening av flygaska från dioxiner [84].

Figure 26. Flow schematic for the Chiyoda process Dio-stopper®, decomposition of dioxins in fly ash [84].

¹⁹ Chiyoda använder ordet ”katalysator” för tillsatserna, trots att åtminstone kopparsalterna förbrukas i viss utsträckning.

Vätskan behandlas sedan genom en pH-justering (tillsats av kalk eller lut) för att fälla tungmetallerna.

Det renade vattnet kan släppas ut till recipient eller recirkuleras till reningsprocessen.

Kommentarer:

I verkligheten fångas såväl askpartiklar som sura gaser (saltsyra, svaveloxider) i den våta reningen av rökgaserna varför dessa två flöden inte är skilda. De partiklar som fångas av det textila spärrfiltret tillförs reaktorn. Processbeskrivningen i patentskriften utgår från detta.

Dioxiner och andra organiska föreningar är adsorberade på askpartiklarna men de är tämligen olösliga i vatten. Upplösningen av partiklarna i saltsyralösningen ger dock en god kontakt mellan dioxiner på ytan och vattenfasen.

Om askan innehåller en något hög halt oförbränt som organiskt kol eller förkolnat material kan ett ytspänningsnedsättande ämne som en alkohol tillsättas för att förbättra vätningen av kolpartiklarna. Om kolhalten överskrider 5 % är det tillrådligt att slutförbränna kolet i askan innan denna förs till reaktorn.

Då dioxiners sönderfall katalyseras av övergångsmetallers joner kan det vara lämpligt att addera en blandning av kopparklorider, CuCl och CuCl_2 , för att höja kopparkoncentrationen i vätskan. Upplösningen av kopparsalter eller kopparoxider kan tänkas inte räcka för att ge en koncentration som är illräckligt hög för att processen skall fortgå med tillräcklig hastighet.

Flera processvarianter nämns i patentskriften [66], bl a en återvinning av kopparsalterna i utgående processvatten, ett förfarande att reglera salthalten i lösningen.

L.2 Mass- och energibalans

Följande data avser förhållanden i en pilotskaleanläggning.

Utgångspunkten är ett flöde på 10 kg/h flygaska som suspenderas i ca 60 kg processvatten (skrubbervattnet). Till denna lösning adderas saltsyra och kopparklorider.

Produktflödet består av 6 kg/h fast återstod efter behandling, 65 l/h processvatten.

Energibehovet är okänt. Värmebehovet för varmhållningen av reaktorn uppges vara liten.

L.3 Materialbalanser

Det finns inte tillräckligt underlag för att upprätta en materialbalans för tungmetallerna. Enligt uppgift från Chiyoda avlägsnas 70 – 80 % av bly, kadmium, zink och koppar från askan, men bara 5 % av krom. Mindre än 10^{-4} % återfinns i utgående vattnet.

Enligt Chiyodas uppgifter reduceras flygaskans halt av dioxiner från 2,2 ng-TEQ/g till 0,68 ng-TEQ/g och 0,11 pg-TEQ/g återfinns i avloppsvattnet. Utbytet av sönderdelningen av dioxiner är 80 – 95 % under pilotskaleförsöken, ner till en nivå på 0.5 ng-TEQ/g.

L.4 Utgående produkter

Den fasta återstoden kan deponeras under enklare former då dioxiner och löslösta salter avlägsnats.

Avloppsvattnet håller en tillräcklig god kvalitet för att kunna spillas till avlopp.

Hydroxidslammet med tungmetaller deponeras troligen.

L.5 Tekniskläge och framtida utveckling

Processen har drivits i pilotskala, 10 kg/h eller ca 2,5 t/d aska med en moduluppbyggd mobil utrustning, se foto i Figur 27, i ca 1500 h. Möjligheten att rena askan från dioxin vid temperaturer under 100°C anses ha bevisats.

Även om pilotskaleförsöken inte omfattade någon upparbetning av vätskan efter sönderdelningen av dioxinerna anser Chiyoda Engineering att möjligheten att rena askan från tungmetallerna har bevisats.



Figur 27. Foto över försöksuppställningen i pilotskala som Chiyoda byggt upp och använt [123].

Figure 27. Photograph of the pilot-plant scale experimental rig built and run by Chiyoda [123].

M Utvinning av fosfor ur slamaska

Denna beskrivning har hämtats ur en underlagsrapport till Naturvårdsverkets redovisning av ett regeringsuppdrag [89].

M.1 Processbeskrivning

Slamaskan finfördelas i en kvarn varefter den lakas med svavelsyra, varvid metaller och fosfat går i lösning.

Den fasta återstoden separeras genom sedimentering eller centrifugering.

Lakvätskan förs till ett jonbytarbatteri i fyra steg. I det första steget tas järnjonerna upp i en stark katjonisk jonbytar massa. Vid regenerering av detta första steg med saltsyra erhålls en järntrikloridlösning (FeCl_3). Vid regenerering med svavelsyra erhålls en järnsulfatlösning (Fe_2SO_4).

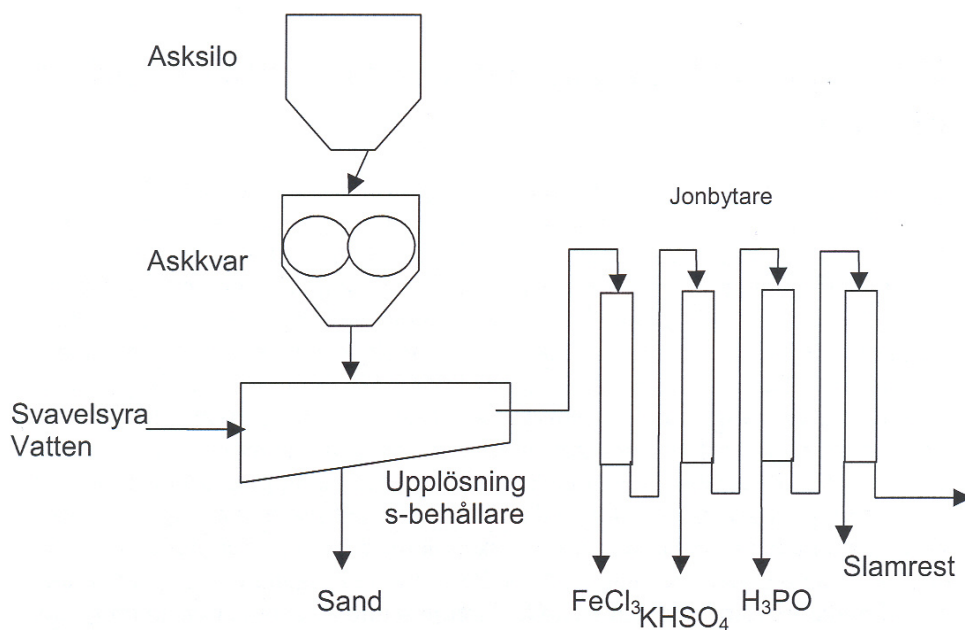
I det andra jonbytessteget tas sulfat upp i en anjonbytar massa. Vid regenereringen med kaliumklorid erhålls en kaliumvätesulfatlösning.

I det tredje jonbytarsteget tas fosfat upp i en anjonbytar massa. Vid regenerering med saltsyra erhålls en koncentrerad fosforsyralösning (50 %).

I det fjärde steget används en katjonbytare för att ta upp filtratets innehåll av tungmetaller. Genom regenerering med saltsyra erhålls dessa som klorider vilka bildar ett slam som omhändertas.

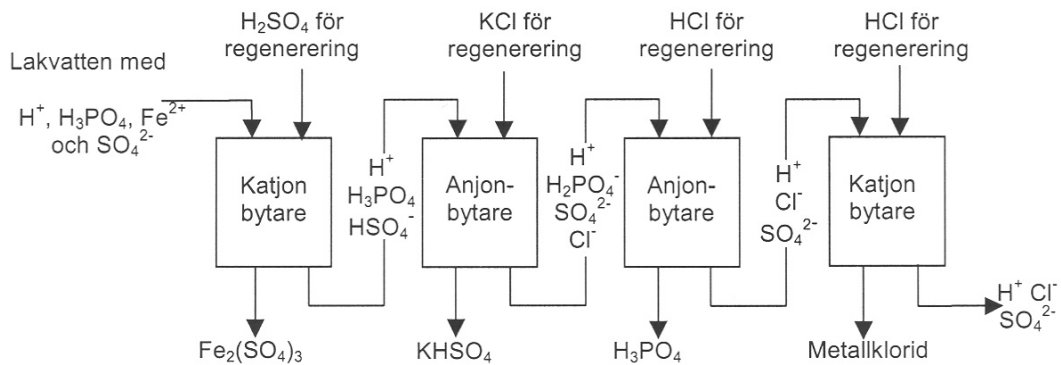
Kommentar

Filtratets eller lösningens pH måste troligen justeras mellan andra och tredje jonbytarsteget. I det andra steget måste pH-värdet vara lägre än 2 för att kaliumvätesulfat skall erhållas vid regenereringen och inte kaliumsulfat. I det tredje steget måste pH-värdet vara över 2 för att fosforsyran skall vara joniserad och kunna tas upp av jonbytare.



Figur 28. Principskiss för processen: lakningen av askan och de följande jonbytesstegen [89].t.

Figure 28. Schematic drawing of the process: leaching the ash and ion exchange [89].



Figur 29. Principskiss för fraktioneringen i produkter vid regenereringen av jonbytarna [89].

Figure 29. Schematic drawing for the fractionation into several products when the ion exchangers are regenerated [89].

M.2 Mass- och energibalans

Per kg fosfor som utvinns ur askan uppskattas 19 kg svavelsyra och 1,8 kg natriumhydroxid förbrukas under processen [89].

Per ton aska åtgår:

- o 287 kg svavelsyra (H_2SO_4) för lakningen och regenerering av första jonbytaren
- o 63 kg saltsyra (HCl) för regenerering av jonbytare
- o 116 kg kaliumklorid (KCl) för regenerering av andra jonbytaren
- o 10 kg natriumhydroxid (NaOH)

Ur processen erhålls per ton aska:

- o 66 kg fosforsyra (H_3PO_4)
- o 150 kg järnsulfat (Fe_2SO_4)
- o 216 kg kaliumvätesulfat (KHSO_4)
- o 21 kg tungmetallslam

Det är svårt att bedöma energibehoven i kvarnar, pumpar, omrörare, filter mm.

M.3 Materialbalanser

Det finns inte tillräckligt underlag för att ange koncentrationer av tungmetaller i ingående aska eller utgående produkter, och därmed inte heller deras fördelning i de olika produkterna.

M.4 Produkter

Huvudprodukten är fosforsyra.

Biprodukterna är järnsulfat (Fe_2SO_4) som används som fällningskemikalie i vattenbehandlingen och kaliumvätesulfat.

Tungmetallslammet avvattnas och deponeras. Den fasta återstoden efter lakningen av askan (sanden) deponeras

M.5 Tekniskläge och framtida utveckling

BioCon-processen utgör en behandlingskedja för slammet som består av slamtorkning, slamförbränning och återvinning av fosfor. Enligt Balmér m fl har endast de två första stegen byggts i full skala [89]. Byggandet av en återvinningsanläggning har skrinlagts då leverantörsföretaget bytt ägare.

N Utvinning av kalium ur aska

Framställningen av pottaska²⁰ är en traditionell process med många varianter. För denna beskrivning av grundprocessen har utnyttjats sammanställningen i Strotz och Haggarssons examensarbete [91].

N.1 Processbeskrivning

Askans packas torr i en tunna eller ett fat över en silbotten. Den begjuts sedan med vatten i omgångar.

Lakvätskan som sipprar fram genom silbotten samlas in tills koncentrationen av torr substans underskrider ett givet värde eller tills en förutbestämd volym perkolerat.

Den fasta återstoden tas ut ur tunnan eller fatet för omhändertagande.

Lakvätskan indunstas till ca 50 % pottaskesalter. Luten får svalna, varvid föroreningar sedimenterar och kan avlägsnas. Därefter indunstas luten till ett jämförelsevis torrt salt. Saltet består huvudsakligen av kaliumklorid, ca 80 %, och kaliumsulfat, ca 20 %.

Det indunstade saltet kalcineras över öppen eld. Därvidlag avgår vatten och kloriderna spaltas till oxyklorider och vidare till oxider. Kaliumkloriden omvandlas därmed till kaliumoxid eller hydroxid.

Under nedkylningen av produkten tar denna upp vattenånga och koldioxid från luften och bildar först kaliumhydroxid och sedan kaliumkarbonat (pottaskan i traditionell bemärkelse).

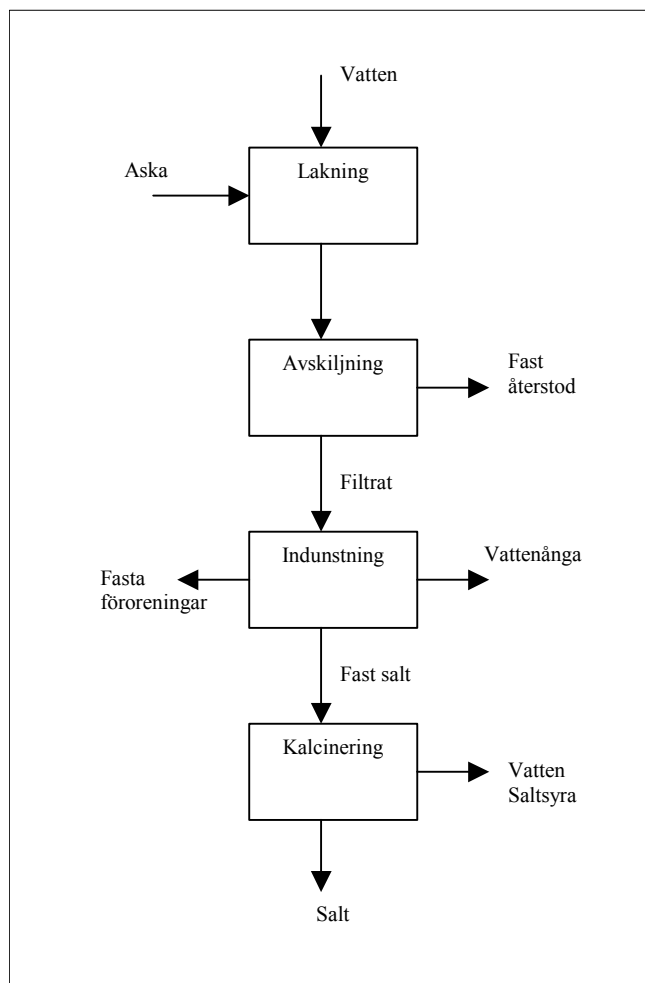
Kommentarer

Utbytet av pottaska är ganska varierande, beroende till stor del på utgångsmaterialets sammansättning. Utbytet kan dock höjas genom ett antal åtgärder:

- o Ett par dagar innan askan läggs i lakkärlet befuktas den så att den blir klibbig [91]. Det bör innebära omlagringar i askan som frigör kalium.
- o Genom ombränning av askan minskas halten oförbränt.
- o I större skala i USA la man befuktad aska på golvet i asksjuderiet och vände den regelbundet under några månader [127]. Detta torde ha inneburit en hög grad av karbonatisering och omvandling av askan. En konsekvens är att kalium frigörs till klorid och sulfat i porerna. En vidareutveckling är att blåsa ånga och luft på askan före lakning.
- o Lakning i en motströmsprocess leder till en bättre processekonomi

Avdrivningen av saltsyraångor till atmosfären vid kalcineringen lär inte kunna accepteras idag.

²⁰ Pottaska i traditionell mening är kaliumkarbonat. I moderna tid använder man ordet för kaliumklorid eller kaliumsulfat.



Figur 30. Principskiss för den traditionella framställningen av pottaska ur vedaska.

Figure 30. Schematic flow sheet for the traditional production of potash from wood ashes.

N.2 Mass- och energibalans

Ur 950 kg rå björkved erhöles 2,4 kg aska i Strotz och Haggarssons försök [91]. I nästa steg erhöles 0,19 kg rå pottaska eller 0,17 kg kalcinerad pottaska, vilket innebär ett utbyte på 7 % ur askan.

N.3 Materialbalanser

Det finns inte något underlag om tungmetallhalterna i pottaskan som producerades före 1900. Prover av den pottaska som tillverkades av Strotz och Haggarsson har dock kunnat analyseras, se [92]. Analysdata för lakvattnet i tester för en härdad och mognad aska²¹ [31] har utnyttjats för att beräkna tungmetallkoncentrationer i en pottaska som skulle ha framställts genom indunstning av detta lakvatten.

²¹ Askkan är ett rent biobränsleaska och kommer från BFB-pannan i Falun. Askkan har behandlats och mognat.

Tabell 17. Tungmetallhalter i två prover pottaska från Strotz och Hagggarssons försök samt i en tänkt pottaska från data för aska i [31].

Table 17. Heavy metals concentration in samples of potash prepared by Strotz and Hagggarsson and in a theoretical potash from data in [31].

Ämne	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Enhet	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Prov 1	31	0,2	15	45	<0,1	11	16	60	480
Prov 2	<3	<0,1	<10	14	<0,1	12	4	45	21
Beräkna t	0,6	<0,1	73	0,3	<0,1	0,5	0,2	-	8

Höga halter järn i pottaskeproven (4 respektive 9 g/kg jämfört med 8 mg/kg i det teoretiska provet) pekar på att proven kontaminerats när de glödgades på en järnplåt.

Det finns inga uppgifter om organiskt material (t ex dioxiner eller PAH).

N.4 Produkter

Det framgår inte av litteraturen vad man brukade göra av den fasta återstoden i Sverige. Troligen lämnades den på bränningsplatsen. I andra områden, t ex Tyskland eller USA, användes den som gödningsmedel för fruktträden.

Den ekonomiskt intressanta produkten var pottaskan, d v s det utlakade saltet. Det bestod av en blandning av huvudsakligen kaliumkarbonat och kaliumsulfat. Troligen fanns natriumkarbonat och kalciumsalter som icke oväsentlig förorening.

Analys av pottaskeproven från Strotz och Hagggarsson gav följande sammansättning: 75 – 80 % kaliumkarbonat och 13 – 20 % kaliumsulfat (7-11 viktsprocent sulfat). Kalciumoxidinnehållet är 0,3 till 5,6 viktsprocent.

Vattenångan och saltsyran som avgick vid kalcineringen ventilerades till luft.

Kommentarer

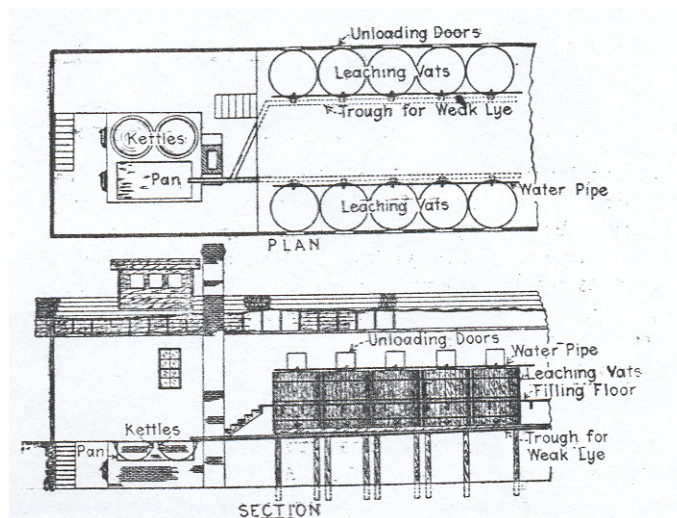
Vissa processvarianter omnämns i litteraturen:

- o Man kunde laka askan med kallt vatten hellre än hett vatten för att undvika att kaliumsulfatet löstes ut, men i praktiken föredrog man att laka med hett vatten och separera kaliumsulfatet i ett senare skede.
- o Omkristallisation av den kalcinerade pottaskan gav en produkt som renats på en del av kaliumsulfatet och en del av den kaliumklorid som inte sönderdelats till oxid.
- o Ytterligare rening kunde erhållas genom att glödga pottaskan med sågspån.
- o En tillsats av kalk (högst 5 %) till de kiselrika askorna band silikaterna enligt Bradley[127], vilket även gav kaliumhydroxid i pottaskan.

N.5 Tekniskläge och framtida utveckling

Framställningen av pottaska (d v s huvudsakligen kaliumkarbonat) är en traditionell process som konkurrerades ut från mitten av 1800-talet av utvinningen av kaliumsalter ur mineraliska fyndigheter. Det var en process i liten skala eller hantverksmässig skala.

Det är inte troligt att processen utvecklas vidare inom den närmaste framtiden, då konkurrensförhållanden för vedbaserad kaliumkarbonat gentemot mineralisk kaliumklorid inte ändrats.



Figur 31. Plan och tvärsnitt för en pottaskefabrik ca år 1900 [126].

Figure 31. Plan and section for a potash plant, ca year 1900 [126].

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

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35