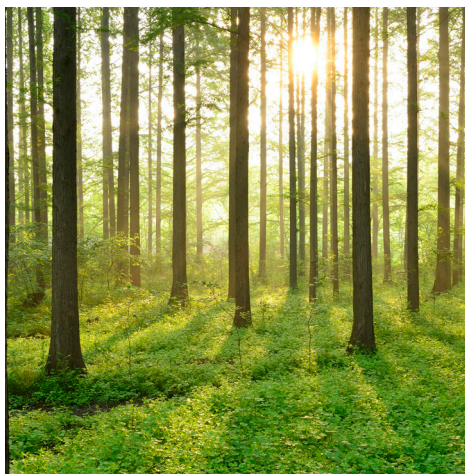


BEHANDLING OCH ÅTERVINNING AV OUTNYTTJADE RESURSER I FLYGASKA FRÅN AVFALLSFÖRBRÄNNING

RAPPORT 2016:327



Behandling och återvinning av outnyttjade resurser i flygaska från avfallsförbränning

LOUISE STAFFAS, KARIN KARLFELDT FEDJE, ANITA PETTERSSON, INGE JOHANSSON

ISBN 978-91-7673-327-1 | © 2016 ENERGIFORSK

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Denna rapport är slutrapportering av projekt Q14-210 Behandling och återvinning av outnyttjade resurser i flygaska från avfallsförbränning (Energimyndighetens projektnummer 39244-1) inom programmet Miljöriktig användning av askor som bedrivs av Energiforsk. Programmet startade inom ramen för Värmeforsks forskningsprogram och ingår liksom all övrig forskningsverksamhet inom Värmeforsk numera i Energiforsk.

Projektet har undersökt möjligheterna att återvinna metaller från flygaska och bidrar till programmets mål att nyttiggöra energiaskor på ett miljöriktigt sätt.

Projektet har genomförts av IVL Svenska Miljöinstitutet, Chalmers Tekniska Högskola, SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut och Högskolan i Borås med Louise Staffas på IVL som huvudprojektledare.

Projektet har följts av en referensgrupp bestående av:

Kenneth Strandljung, Ragn-Sells,
Kristina Lassing, Öresundskraft,
Raul Grönholm, SYSAB,
Karsten Ludvigsen, NOAH,
Jan Österbacka, Ekokem.

Stockholm december 2016

Helena Sellerholm

Områdesansvarig

Bränslebaserad el- och värmeproduktion, Energiforsk AB

Sammanfattning

Föreliggande projekt har utgått från frågan "Hur kan användbara ämnen i flygaska från avfallsförbränning återföras till det industriella kretsloppet och restprodukten klassas som icke farligt avfall?"

Sju askor har ingått i studien: en returträaska från fluidbäddpanna, en avfallsflygaska från fluidbäddpanna och fem avfallsflygaskor från rosterpannor.

Askornas totalhalter av olika ämnen har mätts i syfte att undersöka vilka möjligt värdefulla substanser som finns. Cu, Ag, Al, Zn och Sb bedömdes som mest intressanta att återvinna. Metallhalterna i askorna är ofta låga utifrån återvinningsprocessaspekt, vilket gör att askorna ger mycket ballast i återvinningsaktörernas processer. Det finns andra sekundära råvaror, som t.ex. elektronik-skrot och slaggrus, som är mer intressanta för metall-återvinningsaktörer. För att kunna konkurrera med dessa strömmar måste askan upparbetas och/eller anrikas för att kunna passa i metallåtervinnings-processerna, vilket kan vara en framkomlig väg för några askor.

Askorna lakades enligt SS-EN-127457-3 för att, tillsammans med totalhalterna, ge klarhet i vilka ämnen som förhindrar askorna att utgöra icke farliga avfall. Det är halterna av Cr och Pb, samt utlakningen av Cl, Pb och SO_4^{2-} som i de flesta fall utgör hinder för IFA-deponi av originalaskor.

I syfte att undersöka möjligheten att laka ut metaller för återvinning lakades askorna med syra; dels olika koncentrationer av syra och dels med olika pH. Ingen av dessa metoder visade sig ge utlakning i sådan omfattning att det skulle vara en generellt framkomlig väg att utnyttja resurserna i flygaskorna från avfallsförbränning. I enskilda fall kan lakning för utvinning vara framgångsrikt.

Som prioritet två låg att behandla askorna så att de uppfyller mottagningskriterierna för deponi för icke farligt avfall. Som ett första behandlingssteg tvättades askorna med vatten. Två tvätt-omgångar med vatten visade sig i vissa fall ge askor som uppfyller kriterierna. I andra fall skulle dispens för lakning av ett eller två ämnen per aska (Cl, Cr, Pb, Sb och SO_4^{2-}) behövas för att få tillstånd för deponering på IFA-deponi.

Ett antal användningsområden för det salt som tvättas ut i vattentvättstegen har identifierats; bl.a. vägsalt, aluminiumåtervinning, PVC-tillverkning. Kravspecifikationer för dessa har jämförts med saltsammansättningen för saltet från askorna. PVC-tillverkning och aluminiumåtervinning är de två applikationer som bedöms vara mest intressanta att undersöka vidare.

Flygaskor från avfallsförbränning måste undergå omfattande upparbetning för att utgöra attraktiva substrat för återvinning eller andra användningar.

Summary

This project has looked into fly ash from incineration of municipal solid waste and how this ash can be treated and used in a sustainable way. The starting point for the project has been the question “How can useful resources in fly ash from incineration of municipal solid waste be recycled and brought back into the loop and the residue be suitable for acceptance on a landfill for non-hazardous waste”?

The priorities of the study were to a) investigate the potential of recycling valuable resources from fly ash from incineration of municipal solid waste and b) to find suitable treatment to make the ash meet the criteria for acceptance to landfill for non-hazardous waste.

The project group consisted of researchers and industrial actors in the energy sector.

Introduction

Incineration of municipal solid waste (MSW) constitutes a significant part of Sweden's energy system and is partly considered as renewable. In 2015, 48.6% of the MSW was recycled for energy, thereby generating 14 700 GWh of heat and 2 300 GWh electric power.

The incineration results in two types of ashes: bottom and fly ashes. This project deals only with the fly ash, which composition is complex and challenging. The ash contains salts, metals and other substances that should not leach into the ground or reach the ground water system.

In Sweden, approximately 200 000 tonnes of fly ash from incineration of MSW is generated each year. It is often categorized as hazardous waste and considered as a risk for the environment. There are two main actors for treatment of this ash: NOAH and Ragn-Sells. NOAH uses the ash to neutralize acid from production of titanium dioxide. The product is then used to fill an old limestone quarry. Ragn-Sells stabilizes and solidifies using a combination of incoming MSW ashes and coal ash. There are a few additional, minor, treatments used at some specific plants: Korstaverket in Sundsvall washes the ash with water, Renova stabilizes the ash with the Bamberg cake method and in Norrköping, EON Värme landfills the ash in an old rock cavern. None of these solutions are sustainable in the long run for the large amount of ash generated and there is thus a need for a long-term, safe, way of treating the fly ash from incineration of MSW.

This project takes a wide approach to the problem, considering several options for treatment with the aim of minimizing the environmental impact of the ash – although with a feasibility perspective in mind.

State of the art and earlier results

The legislation surrounding the classification of fly ash from MSW incineration is complex. The EU waste directives constitute the basis for this classification. In 2004,

Adler et al published a guide on how to classify incineration residues according to this directive and it is used frequently to classify the ashes from incineration of MSW.

The classification for MSW ashes includes ecotoxicity aspects even though there are yet no fixed limits set. However, rules on ecotoxicity are expected for mid-2017, and will probably set a limit to the total sum of content of ecotoxic substances to 0.25% of total weight. The ecotoxicity can be determined also through specific leaching tests but the methods for these are not yet determined.

In Sweden, an important aspect for the decision on whether a waste can be accepted on a landfill for non-hazardous waste is its leaching properties. This is tested using a standard protocol, SS-EN-12457-3. A hazardous waste can be accepted on a landfill for non-hazardous waste if leaching criteria are met and in practice, this leach test is often required also for non-hazardous waste. The SS-EN-12457-3 test is carried out as a two-step shaking test and is described in the landfill acceptance criteria by Naturvårdsverket (Swedish Environmental Protection Agency).

There have been numerous projects devoted to finding solutions to how handle the fly ash from incineration of MSW. Yet, there is to date no technical solution available in Sweden for the major part of this ash.

There are, generally speaking, two main categories of treatment methods: thermal treatment or stabilization including leaching. Thermal treatments have so far proven to be energy intensive and thereby too expensive, why the interest has been more directed towards stabilization. A newly published report by Flyhammar (2015) discusses strengths and weaknesses with existing and potential treatment methods for fly ash both in Sweden and internationally. Most common are methods based on washing with water, leaching and certain thermal treatments. The report clearly emphasizes the need for treatment methods complying with the generation goal and the goals for environmental quality that the Swedish Government has decided on. None of the commercially available methods can be said to fulfill these goals.

Many studies have been devoted to the extraction of metals from the fly ash from incineration of MSW. There are indeed several interesting metals present in the ash, although in low concentrations and often as minerals or other chemically compounds, which adds to the technical and economic challenge. There are, however, specific examples on where such solutions are successful, e.g. in Switzerland where zinc is extracted and in Sweden, where there is ongoing work on scaling up zinc extraction from MSW fly ash to pilot scale. The Halosep method, designed by Stena, extracts both metals and chlorides and a full scale plant is planned in Denmark. These solutions require specific conditions in order to be applicable and can therefore not be considered as general solutions for all ashes.

An alternative to acid leaching is washing with water. The aim is to wash out chlorides and other readily dissolvable salts, which will facilitate the ashes meeting the criteria for landfilling. This method requires a recipient for the salt fractions, which is not available for all plants. The method also requires exemptions from the levels set out in the criteria for several substances. Korstaverket in Sundsvall is to date the only plant in Sweden that uses this method. Ragn-Sells announced in May 2016 their plans for an ash-washing facility, which will also separate the salts in the washwater and upgrade other substances. The plant is scheduled for 2019.

Project strategy

At the start of this project, the priorities were, as mentioned above:

1. To extract and recycle substances that should not reach the environment, thereby having a lower amount of ash residue to dispose of.
2. Treat the ash so that it meets the criteria for landfill for non-hazardous waste and use of the by-streams formed during this treatment. The main gain with such a process would be lower amounts to landfill.

Another advantage of both of the above strategies is that they provide means to take care of the ash within Sweden.

Seven ashes were included in the study: one from incineration of recycled wood and six from incineration of MSW. Five of the plants have mass burn furnaces and two have fluid beds.

As the approach of the project has been so broad, many parameters have been analyzed and many results have been calculated. Several alternatives have been explored, but none in depth, why the project has not been able to define any universal upgrading method but opened up for several possible alternative routes. In parallel, we have explored several recycling methods, applications and actors relevant to upgrading compounds found in the ash and related these to the situation for the ashes.

The general work strategy of the project is illustrated in Figure a below.

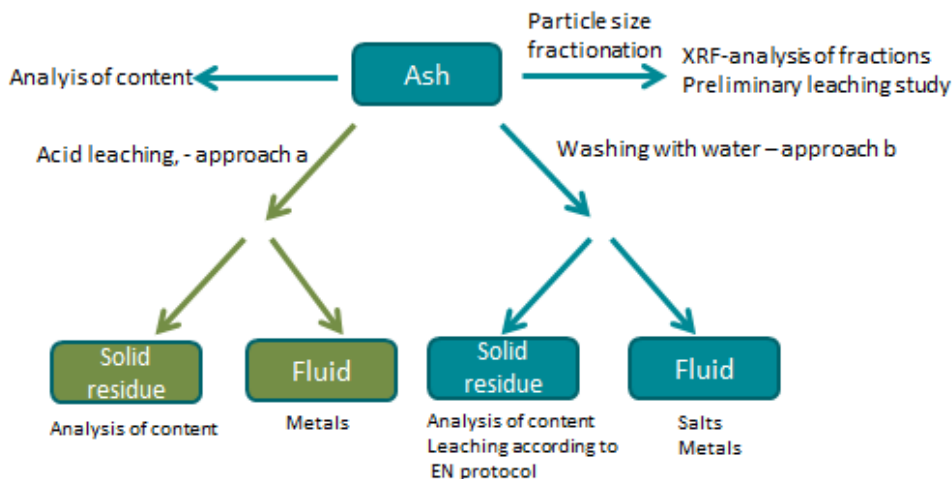


Figure a Work strategy employed in the project

The most important results are presented and discussed in the main report. Complete results and description of procedures are described in the appendix. Figures and tables referred to are found in the main report. "Posts" have Roman numerals and are found in the appendix.

First step was to analyse the ashes as such. As approach a, i.e. extraction of metals for recycling was first priority, acid leachings were the next steps. However, the results from these experiments showed that this approach would not take us all the way

within the frame of the project, so we switched to approach b, for which washing the ashes with water was the initial step. Liquids and residues were analyzed.

To decide which further actions were to be taken, a “map” of ash treatment was made, see Figure b below.

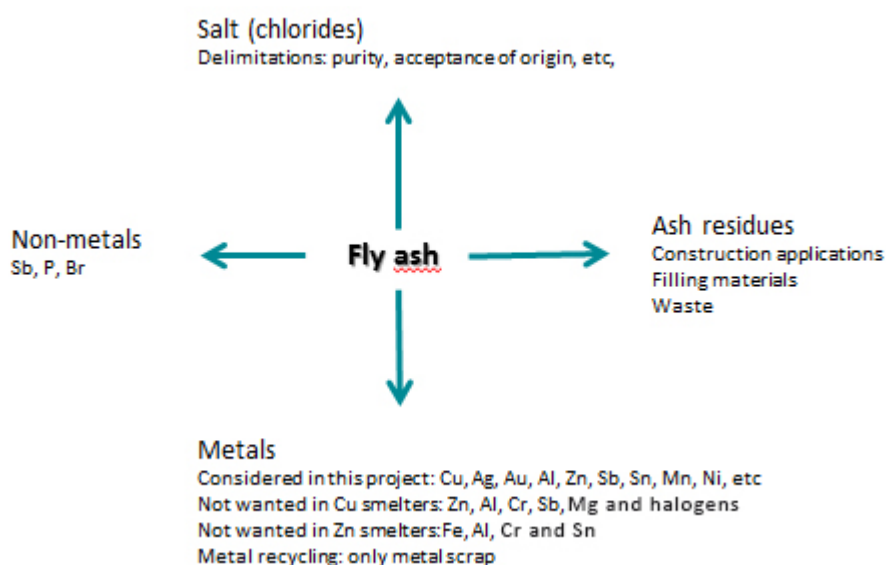


Figure b “Map” of ash treatment

With this map in mind, we contacted relevant actors to learn about their needs and requirements. The map includes the main delimitations and challenges identified early in the project.

Main uses of compounds found in fly ash from incineration of MSW

Metals

The most interesting metals to explore were, according to the project group, Cu, Ag, Au, Al, Zn, Sb, Sn, Mn and Ni. In addition to these, the ash contains several compounds, defined by EU as critical (Johansson, 2013 and Sahlin, 2015) but as these have shown to leach to only a limited extent, they were not considered in this project.

Metals in ashes are often present in low contents and also often bound as minerals or in other chemical compounds requiring treatment before they can be recycled.

Incorporation of fly ash as such in metal recycling processes will therefore create too much ballast and the ash competes with other secondary raw materials with higher metal content, such as metal and electronic scraps and bottom ashes.

Non-metals

Phosphorous is theoretically interesting to recycle as it has a wide use in, e.g., fertilizers. Earlier work has however proven that in ash, it is strongly bound to the matrix and therefore leaches very poorly.

Antimony is also a potentially interesting substance to extract for recycling. Antimony is used in flame retardants, metal alloys and as semi-conductors in modern electronics.

Salt

Sodium chloride is the most abundant salt in fly ash from incineration of MSW, followed by potassium chloride. In some ashes, also calcium and magnesium chloride can be found in low amounts. The salt compositions vary between the ashes and depend on fuel composition and incineration technique. The salts can be readily washed out with water and subsequent evaporation can yield salt fractions either solid or high content solutions.

Major challenges are that pure salt is quite cheap on the market and also that the origin of the fly ash salt can be a problem in some applications, e.g. food products or drinking water filtration.

Applications considered in this project are limited to those for which acceptance of origin is not a problem:

- De-icing of roads: In Sweden, Trafikverket decides what type of salt is acceptable and also decides on quality specifications. Out of experience, they accept only NaCl with a content of >97% and < 5g/kg of anti-caking agents. Environmental concern is high and salt of lower content than 97% often contains environmentally harmful compounds, according to Trafikverket.
- Anti-dusting agents for roads: CaCl_2 is the first choice for this application. This is a by-product from the production of sodium bicarbonate and is as such commercially available in excess. MgCl_2 is also used for this purpose, although to a lesser extent.
- Aluminum recycling requires a mix of NaCl and KCl, with crystal sizes within a defined span.
- PVC production requires high purity salt (food quality) but the origin of the salt is not an issue.
- Paper mills (certain qualities of paper) require CaCl_2 to prevent static electricity of the paper product.

Ash residue

The ash and the residues after leaching or washing could theoretically be used in different type of construction applications. This has, however, not been successful – mostly due to the leaching properties of both the ash itself and the residues.

Results

With the previous chapters in mind, the fly ash from MSW incineration is not possible to dispose of as such and requires some kind of treatment. Furthermore, the treatment residue must either be possible to bleed into existing processes or be landfilled. The here presented project reports numerous experiments and analyses with the aim of shedding some more light onto the issue of fly ash from incineration of MSW. The characteristics of the ashes used in this project are found in Tabell 1 (Swedish only).

Characterization of original ashes

First, the ashes were analyzed as to map their characteristics as waste. Total contents of several compounds were analyzed, see Tabell 2 and post I in the appendix. All ashes were considered hazardous waste - mainly due to their content of Pb and Cr. Leaching

test according to the method SS-EN-12457-3 were performed (complete results are found in post III in the appendix) and the results checked against the acceptance criteria for landfills for hazardous and non-hazardous waste. As can be seen in Tabell 3, it is mostly the leachings of Cl⁻, Pb, Sb and SO₄²⁻ that exceed the limits for both types of landfills. Ni is the only compound that is below the levels in all ashes.

In order to learn more about the behavior of the ashes, a multifactorial analysis using the Principal Component Analysis (PCA) method was performed. Figure 5 shows that the type of boiler is an important factor, as the ashes tend to group according to this. (Ash A3R displays an exceptional behavior in many of the analyses. It is probably contaminated somehow during the sampling and little attention should be given to that ash throughout the report.)

The ashes were fractionated according to particle size using a set of sieves with cut-offs 2 mm, 300 µm, 150 µm, 63 µm and 36 µm. The distributions of particle fractions displayed no trends, as can be seen in Figur 7. It should be noted that as the fractionation was performed on dry ashes, small particles can adhere to larger ones or aggregate, thereby causing the small particles to be found in "wrong" fraction(s). The fractions were analyzed for their content of several compounds, but no trend in accumulation of any sort could be found, as exemplified in Figures 8-10. Some fractions were subjected to acid leaching as described in post V in the appendix. The leachings of Pb and Zn from the fractions are shown in Figures 11 and 12. No clear trend could be identified although it seems that Zn leaching increases slightly with increasing particle size. This was not investigated further.

Acid leaching

It is widely known that acid leaching increases mobility of several elements in ashes. Ashes were first leached with varying concentrations of HCl (1 and 1.5 M) as described in post VI in the appendix. The final pH of the slurries varied but formed two main groups according to the Ca content in the ashes. As a rule of thumb, the higher the pH, the lower the metal leaching – with Na and K constituting exceptions. Complete leaching results are found in posts VII and VIII in the appendix, whereas Figure 15 shows detailed results for Cd, Mn and Zn. For most of the ashes, the first leaching step mobilizes most of these metals. Most metals leach about 10% of the total content in the ash, which means that the extraction potentials are low for most of the elements without any other treatment of the ashes. For Mg, though, 25% of the content leached in most of the ashes. Zn leaching was also high in some ashes. The reason for the different leaching behaviors was not studied but we assume that fuel mix and Ca content are important factors.

A second acid leaching was performed; this time focusing on pH: Ashes were sequentially leached at pH 3 and 1 as described in post IX in the appendix. Leachates and residues were analyzed, see post X in the appendix for complete results and Figur 16 for selected elements. Also in this experiment, different behaviors of the ashes were seen. With this setup, only Zn, Na and K leached to an extent that makes further upgrading and possible recycling considerable.

To summarize, these leaching experiments showed no general results that supported further work to extract compounds for recycling and the project shifted to approach b, i.e. treat the ashes so that they meet the acceptance criteria for landfills for non-hazardous waste.

Washing with water

A simpler, and probably also cheaper, way to treat the ash than acid leaching, is water washing, i.e. approach b. In the washing step, chlorides, such as NaCl and KCl will be dissolved and could be extracted for recycling. Such salt extraction will probably be required unless there is a salt water recipient available, into which the salty wash water could be dispensed.

The ashes were washed 1 and 2 times with water at $L/S=2$ and the content of the wash liquids were analyzed.

It is not possible to determine the exact composition of salts from the content analysis only. It is, however, well-known that in general, NaCl dominates over KCl – with some exceptions depending on e.g. fuel mix. This proved to be true also for most of the ashes included in this study. With the assumption that the chloride binds first to the Na and then to K, followed by Ca, the theoretical salt compositions are as displayed in Figur 20. The amounts of salt in the ashes vary between 100 to 500 g per kg ash.

With the assumption that Cl is not limiting the salt formation, the salt compositions in the ashes would instead be as illustrated in Figur 21. This assumption exaggerates of course the amounts of salt possible to extract, as not all cations will be bound to Cl.

It should be emphasized that the analysis methods employed here have relatively large margins of uncertainty, why the results should be interpreted as indicative rather than absolute.

In order to study the potential of actual salt extraction, serial evaporations of salt washes from two ashes, A5F and A7R, were conducted. First, the effects of L/S and wash time on salt extraction were studied. L/S was varied between 2 and 6 and wash time from 2 to 20 minutes. Then the wash waters were subjected to evaporation according to Tang et al (2014), which has shown to be a method to separate different types of chloride salts.

No large differences were observed with the different L/S and wash times tested. Figur 23 shows the calculated amounts of NaCl and KCl in the wash fractions from A5F and A7R from the different wash protocols.

The wash fractions were evaporated and the salt compositions analyzed, but no separation of NaCl and KCl was obtained, as shown in Figur 24.

To the knowledge of the project group, evaporation is the only realistic method available for salt extraction. However, Ragn-Sells announced in May 2016, (Ragn-Sells, 2016) that they are developing a new method for salt extraction and separation but the details of this method have not yet been published.

The ash residues resulting from both acid leaching and water washing will have to be either used, further treated or disposed of in some other way. These residues have different leaching and mechanical properties than the original ashes. To date, no construction application for the residues has been realized and this project has not explored any such opportunities. Instead, focus of the work has been the residues' suitability for acceptance on landfill for non-hazardous waste. The total compositions of the residues are found in posts XV and XVI in the appendix and Tabell 6 shows a selection. The contents of Cr and Pb are too high also in the residues for these to be classified as non-hazardous waste. This classification is however preliminary as the methodology for classification is only preliminary.

The residues from the water washing tests were subjected to leach tests according to the method SS-EN-12457-3. The results are shown in post XVII in the appendix. Tabell 7 shows the elements for which leaching exceeded the criteria – from 1 and 2 wash steps respectively. The table also shows which elements exceed 3 times the criteria. This is relevant as there is a possibility for a waste owner to obtain exception from the criteria by 3 times the limit for one or a few elements. If such exceptions can be obtained, a majority of the ashes tested meet the criteria for acceptance on a landfill for non-hazardous waste.

Conclusions and discussion

The original aim of the project was to find a method on how to extract valuable compounds from fly ashes from incineration of MSW for recycling and thereby obtaining a residue that could be used in some type of application. Already at an early stage of the project, it was clear that it would be difficult to find one solution for all – or even a majority – of the ashes.

Contacts with several recycling actors revealed several obstacles for the fly ashes as attractive secondary substrate in their respective processes:

- The metal contents of the ashes are often very low. The amount of ballast material put into the processes is thus too high and compromises on the over-all performance of the smelting process.
- Metal recycling processes are often sensitive to other metals than the desired and since the composition of the fly ashes are complex, there are too many disturbing elements, e.g. Cl and Sb for several of the explored recycling processes.
- There is a general abundance of secondary raw materials more suitable for metal recycling, such as bottom ashes and electronic scrap.

This means that the fly ash from MSW incineration must be pretreated before it can be accepted for metal recycling. Such pretreatment is costly and will most probably be the responsibility of the ash producer. The first step of choice for a pretreatment would be acid leaching. Large amounts of acid will be required, which can be costly – especially for those incineration plants which don't have access to acid from their own or nearby processes. One way to improve the susceptibility of the ashes to leaching is to adapt the incineration and/or the flue gas cleaning. Another way of improvement could be adaptation of fuel mix so that certain fuels can be incinerated separately in order to generate ashes with higher contents of desired elements.

As the goal of the work switched to obtaining a waste acceptable to landfill for non-hazardous waste, it became essential to find an application for the salts generated in a first-step water washing treatment. Contacts with actors using salt in their processes revealed challenges of both economic and technical character. Salt is a relatively cheap substance, why few actors want to accept a salt inferior in quality to salt from premium sources. For some of the application, the origin of the fly ash salts constitute a show-stopper, as mentioned earlier. The project group has identified two applications for salt, which seem worthwhile to explore further: aluminum recycling and production of PVC.

Two-step washing with water gives a residue which, for most of the ashes included in this project, meets the criteria for acceptance on a landfill for non-hazardous waste – provided that exception to up to three times the criteria limits can be obtained for one

or two compounds per ash. In addition, the washing results in lower amounts of waste to be landfilled. One risk associated with such a procedure is that such exception can be withdrawn. Therefore, it should be of high priority to study how these residues can be stabilized further in terms of leachability.

To summarize, the fly ashes from incineration of MSW are, as such, not attractive for the society as the situation is today. The metals in the ash have no value unless they are enriched or extracted in a form which is compatible with existing metal processes. It is possible to recycle the salt from the ashes but for most of the applications, a high purity is required and as salt is relatively cheap, using salt from fly ash will probably be associated with economic challenges. As the situation is today, the fly ashes lose in the competition with other secondary raw materials available, e.g., metal and electronic scrap. Unfortunately, this project has not succeeded in providing a general, simple and straight-forward solution on how to handle fly ashes from incineration of MSW. However, the results obtained give deeper knowledge about the technical and economic challenges but also on potential ways forward in the treatment of the fly ashes studied.

Recommendations and further work

From the results obtained and challenges observed in this project, it is clear that the work on how to treat fly ashes from incineration of MSW in a sustainable way is favored by fruitful collaborations between industrial actors, authorities and researchers. The project group wants to highlight the following areas for future work in the field:

- The fly ash is a challenging matter – both technically and economical. It is therefore important to set realistic expectations on what can be achieved.
- Acid leaching following the washing with water needs to be further investigated for specific ashes with high contents of interesting and leachable metals, as well as alkaline stabilization of the ash residue following the washing and/or acid leaching.
- Incineration of MSW is considered as partly renewable and constitutes an important part of the Swedish Energy system. Therefore, the disposal and/or treatment of the residual products should be a national concern and dealt with as a collaboration between all actors involved.
- Laws and directives are rarely adapted to suit such a complex substance as the fly ash. There is a need for improved and clearer regulations that facilitates the correct handling of the ashes.
- If ashes are meant to become more attractive for recycling, more knowledge about the effects of the influence of specific fuels on the ash properties is required; either to avoid the presence of certain elements in the ash or to enrich the ashes with attractive compounds.
- More knowledge is also required on the origin of the most problematic elements and compounds present in the ashes. Can such fuels be treated either separately or differently?
- In addition to studying the role of fuel composition, more knowledge about the incineration itself is required: what effects can be achieved by working with boiler type, flue gas cleaning technologies and other technical parameters?
- Last, but not least, more knowledge on the composition of fuels in the future is required. It is known that the use of many compounds and substances in various

products used in the society varies over time, and hence also their presence in the fuel to the incineration plants. We need to compile the knowledge regarding which compounds are believed to be phased out and which are to be seen more of.

The project has resulted in a new project, financed by Vinnova in their programme Challenge-driven Innovation, step 1. Partners in that project are representatives from the energy sector, ash treating sector and researchers. The goal is to expand this consortium with actors from the technology and equipment providing sector and down-stream actors, interested to be a part in the treatment of fly ash from incineration of MSW. The project will be finished during the first half of 2017.

Innehåll

1	Syfte och mål	18
2	Inledning	19
3	State of the Art; tidigare resultat	20
3.1	Aktuell lagstiftning	20
3.2	Forskning och implementering	20
4	Projekt-strategi	22
5	Användning av ämnen förkommande i flygaska	24
5.1	Metaller	24
5.2	Icke-metalliska ämnen	25
5.3	Salt	25
5.3.1	Halkbekämpning	25
5.3.2	Dammbekämpning på vägar	26
5.3.3	Aluminiumåtervinning	26
5.3.4	PVC-tillverkning	26
5.3.5	Pappers- och massa-industrin	26
5.3.6	Övriga möjligheter	26
5.4	Aska och Askrest	26
6	Försöksresultat	28
6.1	Karaktärisering av originalaskor	28
6.1.1	Totalhalter uppmätta med totaluppslutning och XRF	28
6.1.2	Lakning av askor enligt SS-EN-12457-3	30
6.1.3	Analys av totalhalt med PCA	31
6.2	Partikelstorleksfraktionering av askor	32
6.3	Lakning med syra	36
6.3.1	Lakning med olika koncentrationer av HCl	37
6.3.2	Lakning vid olika pH	41
6.3.3	PCA-analys på syralakningar vid olika pH	43
6.4	Vattentvätt	44
6.4.1	Saltåtervinning	46
6.5	Askrester från syralakning och vattentvätt	49
6.5.1	Totalhalter i askrester efter syra- respektive vattentvätt	49
6.5.2	SS-EN 12457-3 lakning av askrester från vattentvätt	51
7	Slutsatser och diskussion	53
8	Rekommendationer och vidare arbete	56
9	Referenser	58
	Appendix	61

1 Syfte och mål

Syftet med projektet är att undersöka upparbetning av flygaska från avfallsförbränning med ett bredare perspektiv än de som hittills varit vanliga. I stället för att ha utvinning av ett eller några särskilda ämnen i fokus, har vi i föreliggande projekt valt att arbeta utifrån frågan "Hur kan användbara ämnen i askan återföras till det industriella kretsloppet och restprodukten klassas som icke farligt avfall?"

Projektmålen är:

- En plan för hur avfallsflygaskor, på mest gynnsamma sätt, kan upparbetas på ett sätt som bidrar till miljökvalitetsmålen Giftfri miljö, Grundvatten av god kvalitet och God bebyggd miljö.
- Att ta fram en handlingsplan för hur en större del av flygaska ska kunna återföras till det industriella kretsloppet än vad som görs idag.
- En gap-analys som identifierar behovet av vidare forsknings- och utvecklingsarbete för att en sådan upparbetning enligt punkten ovan ska kunna realiseras.
- Starta ett fortsättningsprojekt, t.ex. inom Vinnovas program "Utmaningsdriven innovation", eller annat program inom vilket ett affärskoncept kan utvecklas.

Alla ovanstående mål har nåtts i och med denna rapport. I april 2016 startades ett projekt inom Vinnovas program "Utmaningsdriven Innovation" i vilket ett flertal av deltagarna i detta projekt, plus två tillkommande aktörer, deltar.

2 Inledning

Projektgruppen har varit sammansatt av både forskare och representanter från energibolag (Vattenfall, Fortum, Tekniska verken i Linköping, E.ON Värme, Mälarenergi samt branschorganisationen Svenska Energiaskor). Tack vare energiföretagens aktiva roll i projektet har relevansen av arbetet säkrats och värdefull kunskap om industriella förutsättningar för askhantering – både dagens och framtida – har kunnat beaktas.

Projektet har också haft en referensgrupp, tillsatt av Energiforsk, som bestått av representanter från både energibolag och askhanteringsföretag.

Avfallsförbränning är en viktig samhällsfunktion: den är både ett sätt att behandla en del av det avfall som genereras och dels en betydande del av Sveriges energisystem. 48,6% av hushållsavfallet energiåtervanns under 2015 och genererade på så sätt ca 14 700 GWh värme och 2 300 GWh el (Avfall Sverige, 2016a).

Vid förbränningen bildas flyg- och bottenaska. Föreliggande projekt beaktar endast flygaskan. Denna flygaska är svår att omhänderta då den dels innehåller salt, metaller och andra ämnen som inte ska frigöras till omgivningen och dels har fysikaliska egenskaper som gör att den är svår att använda för inblandning i t.ex. cement.

I Sverige genereras årligen ca 200 000 ton flygaska från avfallsförbränning. Den klassas i de flesta fall som farligt avfall och utgör därmed en miljörisk. Idag omhändertas majoriteten av avfallsflygaskan av två aktörer, NOAH och Ragn-Sells. NOAH använder den till att neutralisera restsyror från titandioxidframställning och blandningen används sedan till att återfylla ett gammalt kalkbrott på Langöya utanför Oslo. Där stabiliseras askan och klassas då som icke farligt konstruktionsmaterial (www.noah.no). Även Ragn-Sells anläggning i Högbytorp använder en form av stabilisering och solidifiering baserad på kombinationer av inkommande askor och kolaska. Förutom dessa två metoder finns metoder använda av enskilda eller ett fåtal förbränningsanläggningar som t.ex. stabilisering enligt Bambergkakametoden (Renova) vattentvätt (Sundsvall), och deponering i bergrum (Norrköping).

Ingen av dessa lösningar är långsiktigt hållbara för den totala mängd flygaska som genereras, och ett behov av en sådan är snart akut. För att säkra avfallsförbränningens fortsatta hållbarhet och roll i ett i grunden klimat- och miljövänligt energislag behövs därför bl.a. en långsiktigt hållbar hantering av flygaskan i Sverige.

Detta projekt behandlar utmaningen med avfallsflygaska utifrån målet att minska miljöbelastningen av flygaskan genom att ta ett helhetsgrepp på både mängderna till deponi och återföring av ingående ämnen till det industriella kretsloppet snarare än att fokusera på ekonomiskt lönsam utvinning av ett eller ett fåtal utvalda ämnen. Projektet har studerat vad i askan som är tillgängligt för återvinning eller andra former av omhändertagande samt hur den behandlade askresten kan hanteras.

3 State of the Art; tidigare resultat

3.1 AKTUELL LAGSTIFTNING

Klassning av flygaskor som icke-farligt eller farligt avfall är komplex. Huvudsakligen lyder allt under EUs avfallsdirektiv. År 2004 publicerades en vägledning för att klassa förbränningsrester enligt Avfallsförordningen (Adler et al, 2004). Denna vägledning används ofta för att klassa askor som icke-farligt eller farligt avfall med avseende på farliga egenskaperna HP1-13. Den uppdateras för närvarande i ett parallellt Energiforskningsprojekt (Q14-217) för att anpassas till dagens lagstiftning och kunskapsläge gällande askor. Det finns inga slutgiltiga resultat eller metoder tillgängliga ännu, men projektet förväntas avslutas under 2016 eller början av 2017.

Klassning av askor innefattar också ett ekotoxikologiskt perspektiv (HP14), men det finns ännu inte några gränsvärden att förhålla sig till. Sannolikt blir det en summeringsmetod där maxvärdet på summan för ekotoxiska ämnen är 0,25 vikts%. Regelverket förväntas träda i kraft runt halvårsskiftet 2017. Ekotoxiciteten kan även bestämmas genom specifika lakningar av askan med efterföljande ekotoxicitetstester. Metodiken för dessa tester är ännu inte fastställd.

Även om det råder osäkerhet om metoderna för klassning av askor kan följande observation göras: Lakteter med ekotoxicitetstester är vanligtvis tidskrävande och dyra, varför det är rimligt att anta att en summeringsmetod baserad på beräkningar kommer bli det vanligaste tillvägagångssättet.

Om askan ska deponeras på svenska deponier efterfrågas ofta lakteter, oberoende av om askan är klassad som icke-farligt eller farligt avfall. Det vanligast lakningstestet är SS-EN-12457-3 (tvåstegs skaktest) och beskrivs i mottagningskriterierna för avfall på deponi (Naturvårdsverkets författningssamling). Generellt är utlakningen av klorider hög från flygaskor, medan utlakningen av många metaller är låg.

3.2 FORSKNING OCH IMPLEMENTERING

Stora resurser har ägnats åt behandling av flygaska från avfallsförbränning och i litteraturen finns mycket kunskap dokumenterad. Än finns dock, som redan nämnts, ingen teknisk lösning på plats för den större delen av flygaskan, då denna dels är komplex i sin sammansättning och dels uppvisar rent mekaniska utmaningar som gör den svår att använda i olika typer av konstruktioner.

Generellt sett finns det två vägar för att hantera askor: Termisk behandling eller stabilisering inklusive lakning. Termisk behandling är oftast energikrävande och därmed dyr, vilket medför att olika stabiliseringsmetoder vanligen är mer attraktiva för flygaska. Termisk behandling medför också oftast förglasning/sintring vilket försvårar återvinning av värdefulla ämnen ur askan (Wikman et al, 2003). Det finns dock exempel på forskning kring en termisk metod, Arcfume, som möjliggör återvinning (Avfall Sverige, 2016 b).

En nyligen publicerad rapport diskuterar för- och nackdelar med befintliga och potentiella behandlingsmetoder av flygaska både i Sverige och internationellt (Flyhammar, 2015). De vanligaste, dokumenterade, behandlingsmetoderna är vattentvätt och lakning för stabilisering samt olika typer av termisk behandling, som t.ex. sintring och smältning (*ibid* och Wikman, 2003). Flyhammar lyfter fram behovet

av en hantering av flygaskan som är förenlig med generationsmålet och de miljö kvalitetsmål, som den svenska miljöpolitiken beslutat om. Ingen av de metoder som finns kommersiellt tillgängliga i dag kan sägas uppfylla dessa mål. Ett sätt att närma sig målen hade varit att använda de behandlade askorna i olika konstruktioner. Den samhälleliga acceptansen för detta är dock låg, vilket också diskuteras i rapporten. Det är också tydligt att det inte finns någon universal metod som passar för behandling av alla typer av flygaskor från avfallsförbränning på grund av askornas olika egenskaper.

Tidigare har hanteringen av flygaskor varit mycket inriktad på stabilisering och minimerad utlakning, men på senare år har även maximerad utlakning och upparbetningsmetoder för att nyttiggöra olika ämnen i askan, fått ökat intresse. Fokus i denna rapport är på lakningsprocesser för att maximera utlakningen av potentiellt värdefulla eller giftiga ämnen och därmed skapa en stabilare askrest.

Flera rapporter och vetenskapliga artiklar behandlar utvinning av metaller ur flygaska från avfallsförbränning (Johansson, Sahlin et al, 2013; Pettersson, Karlfeldt Fedje et al., 2013; Karlfeldt Fedje, Ekberg et al. 2010). Flygaskan innehåller många värdefulla metaller, men de förekommer i relativt låga halter och många gånger i komplexa föreningar, vilket försvårar utvinningen ur både tekniskt och ekonomiskt perspektiv. Det finns dock exempel på att det fungerar i verkligheten, då det i Schweiz finns en anläggning, som kommersiellt utvinner framförallt högren zinkmetall från avfallsflygaska (www.bhs.ch). I Sverige pågår ett projekt, som syftar till att skala upp utvinning av Zn från flygaska från laboratorieskala till pilotskala (Andersson och Karlfeldt Fedje). En viktig skillnad mellan detta projekt och metoden som används i Schweiz är att istället för att producera en högren zinkmetall genereras en anrikad zink-produkt, som uppfyller kraven för att kunna upparbetas vidare inom befintlig metallindustri. Projektet har fallit väl ut och slutrapporteras inom ramen för Askprogrammet (Q14-234) hösten 2016. En annan metod i pilotskala som baseras på samma princip är Halosep (Stena) vilken syftar till att återvinna både metaller och klorider från flygaska (Miljöministeriet, 2015). Det pågår även diskussioner om att bygga en fullskaleanläggning i Danmark med denna process.

Ett alternativ till syralakning är vattentvätt (Steenari, 2010). Syftet är då att tvätta ut lösliga salter ur askan, vilket underlättar vid deponering av askresten. Detta används i full skala vid Korstaverket i Sundsvall (Nordmark et al, 2011). Anläggningen har varit i drift sedan 2007. Tvättvätskorna kan efter rening släppas ut i Östersjön, medan askresten läggs på deponi för icke-farligt avfall. Det ska dock noteras att det för denna hantering finns dispens på flera ämnen, vilka annars överskrider gällande gränsvärden. I dag återvinns inga salter eller andra ämnen efter vattentvätten i Sundsvall. Ragn-Sells uppgav i maj 2016 att de har utvecklat och patenterat en process för tvätt av flygaskor, kallad Ash2Salt med efterföljande utvinning av rena salter, KCl, NaCl, CaCl₂ och andra ämnen. Man avser att uppföra en anläggning baserad på processen på deras anläggning i Högbyp. En anläggning beräknas vara i drift 2019, men tyvärr finns i skrivande stund ingen detaljerad information tillgänglig över hur processen kommer att se ut.

4 Projekt-strategi

Vid projektstart fanns två alternativa spår för projektet, varav det första hade högre prioritet:

1. Utvinning av industriellt attraktiva ämnen och föroreningar som inte bör kontaminera omgivningen och därmed erhålla en mindre förorenande askrest. Frågan var också om denna askrest, beroende på egenskaper, skulle kunna användas i någon form av konstruktion. Om inte, skulle den åtminstone kunna deponeras på en deponi för IFA.
2. Behandling av askan så att den uppfyller kraven för att få läggas på deponi för icke farligt avfall och ta hand om de strömmar som uppstår vid en sådan behandling. Den största vinsten är att mindre mängd flygaska (eftersom salter tvättas ut) skickas till deponi samt att omhändertagning i Sverige blir möjlig.

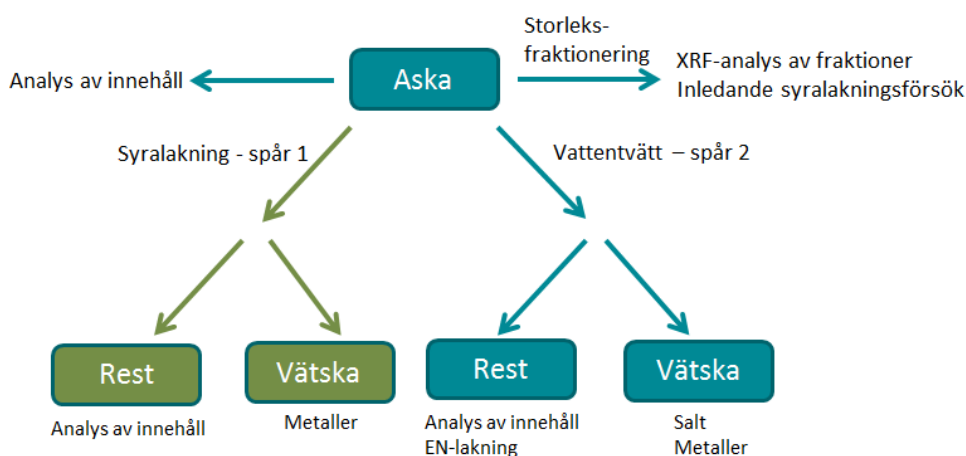
Projektgruppen var enig om att ifall vissa askor är enklare att upparbeta än andra, skulle det inte hindra arbetet med dessa. Däremot skulle projektet försöka utröna orsakerna till en sådan skillnad i upparbetningsegenskaper.

Sju askor har analyserats i projektet; två från fluidbäddspannor och fem från rosterpannor. Samtliga askor är avfallsflygaskor, förutom en, som är returträaska.

Eftersom projektet har haft en bred ansats har många olika typer av parametrar analyserats och beräkningar gjorts. Alla resultat har inte följts upp i detalj då vissa visat sig mer framkomliga än andra. I rapporten redovisas dock alla erhållna resultat.

Parallellt med försöksarbetet med askorna har projektet samlat kunskap om förutsättningar för återvinning av salter, metaller och andra i flygaskan förekommande ämnen. Kravspecifikationer för de olika applikationerna har samlats in och kontakter tagits med ett flertal olika potentiella avnämare.

Försöksarbetet i projektet illustreras i Figur 1 nedan.

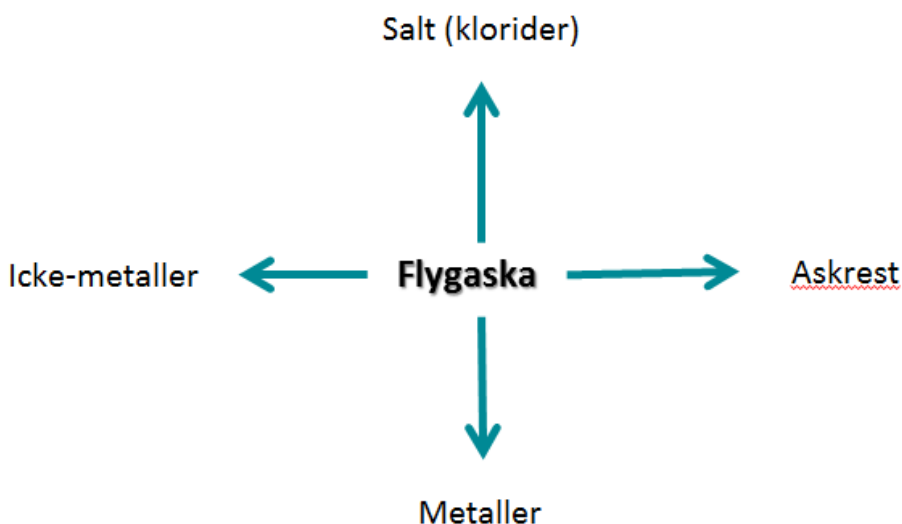


Figur 1. Förenklad illustration av försöksupplägget för projektet

De viktigaste resultaten presenteras och diskuteras i kapitlen 6-7. Detaljerade beskrivningar av genomförandet av samtliga laboratorieförsök och detaljerade analysresultat återfinns i bilagan.

Syralakningarna gjordes först, då spår 1, beskrivet ovan, var mest intressant. Resultaten från dessa gav vid handen att detta spår var svårframkomligt inom ramarna för projektet. Detta beror framför allt på att många av askorna innehåller tillsatt kalk, vilket avsevärt ökade åtgången av syra för en effektiv lakning. Dock kan detta spår vara intressant för vissa askor och anläggningar. Inom detta projekt valdes istället spår 2, för vilket vattentvätt är ett naturligt första steg, då innehållet av lättlakade salter är en av anledningarna till att det vanligtvis är svårt att deponera flygaskor på deponier för icke-farligt avfall.

När resultaten från de olika lakningsförsöken erhållits, togs kontakt med ett flertal olika möjliga avnämare i syfte att dels undersöka deras intresse av att ta emot en restavfallsström från avfallsflygaska och dels ta reda på deras kravspecifikationer för en sådan avfallsström. De (teoretiska) möjligheter som prövades visas i Figur 2 nedan.



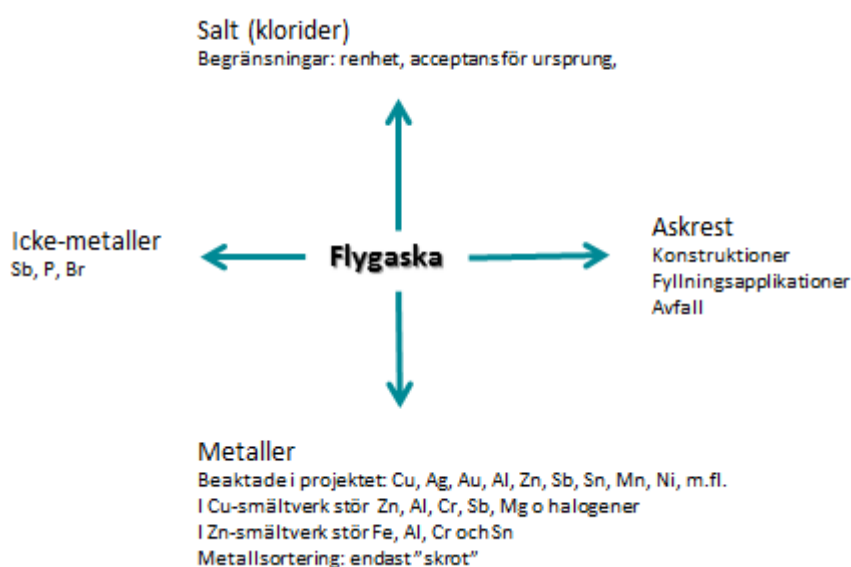
Figur 2 "Vision" för olika möjligheter att återföra ämnen från avfallsflygaska till det industriella kretsloppet

Efter att denna "kartbild" målats upp, identifierades och kontaktades möjliga aktörer för de olika områdena.

I och med att projektet valde spåret att få askan att uppfylla kraven för deponering som icke-farligt avfall, blev det nödvändigt att först tvätta ut salterna, vilket till största delen görs med enbart vatten. Eftersom det då erhållna saltet, i enlighet med projektets syfte att minska miljöbelastningen av flygaska från avfallsförbränning, bör användas och inte undanskaffas, har projektet ägnat tid och resurser till att ingående undersöka möjligheterna för användning av denna saltfraktion. Detta innebär både analys av tvättfraktionerna och kontakt med olika salt-användare.

5 Användning av ämnen förkommande i flygaska

I detta kapitel beskrivs möjligheterna och kravspecifikationer för upparbetning av de ämnen projektet identifierat i de analyserade askorna. I första hand har upparbetning och utnyttjande i Sverige beaktats. I detta kapitel beskrivs därför användningsområden för – och därmed också delvis kraven på – de olika ämnena utifrån avsättning i Sverige. ”Kartan” som visas i Figur 2 kompletterades med möjligheter och begränsningar under arbetets gång, se Figur 3. I följande stycken beskrivs de olika möjligheterna mer i detalj.



Figur 3 Möjligheter och begränsningar för användning av flygaskan och dess upparbetnings-strömmar

5.1 METALLER

I flygaskan finns i princip hela periodiska systemet. De metaller som finns i flygaskan och som av projektgruppen identifierats som potentiellt intressanta att återföra till det industriella kretsloppet är bl.a. Cu, Ag, Au, Al, Zn, Sb, Sn, Mn och Ni. Utöver dessa finns låga halter av flera, av EU utpekade, kritiska metaller och andra grundämnen (Johansson, 2013 och Sahlin, 2015) men dessa har visat sig svåra att laka ut. Därför har detta projekt inte tittat vidare på dessa. Det är sedan tidigare känt att förekomsten av rena metalliska grundämnen i flygaskor är låg. Istället är metallerna bundna i olika kemiska föreningar, vilka måste upparbetas, innan metallerna kan återanvändas i kretsloppet. Metallåtervinning från olika avfallsfraktioner finns både i Sverige (Boliden, Stena) och Europa (t.ex. Umicore, Nyrstar och Trimet). Flygaskan är dock så komplex i sin sammansättning att den inte direkt kan blödas in i redan befintliga processer. Intressanta fraktioner från askan måste därför utvinnas eller anrikas för att erhålla en produkt, som är av intresse för industrin. Ett exempel på detta är, som tidigare nämnts, återvinning av Zn från flygaska (pågående Energiforskprojekt Q14-234), där en zinkhydroxid framställs för vidare förädling inom befintlig metallåtervinningsindustri.

Sammanfattningsvis är det alltså i huvudsak två saker som begränsar möjligheten till att återvinna metaller från flygaska: Dels måste den aktuella metallen i hög grad kunna separeras från askmatrisen och dels måste det finnas en potentiellt intresserad mottagare för denna fraktion.

5.2 ICKE-METALLISKA ÄMNEN

Det är inte bara metaller, som kan vara intressant att återvinna från flygaska, utan också icke-metaller så som fosfor och antimon.

Fosfor är intressant, då det bl.a. är en viktig beståndsdel i konstgödsel. Det har dock visats i tidigare studier att fosfor är hårt bundet i askan och är svårt att laka ut, om inte pH är mycket lågt (Pettersson et al, 2008; Kalmykova & Karlfeldt, 2013).

Antimon används framför allt i flamskyddsmedel. Andra användningar inkluderar ökning av hårdheten i legeringar av bl.a. zink, bly, koppar och tenn och det är även en viktig komponent i modern halvledarelektronik.

5.3 SALT

NaCl är det vanligaste saltet i flygaska, men även KCl, CaCl₂ och MgCl₂ förekommer i olika stor utsträckning. Sammansättningen av salterna skiljer mellan olika askor beroende på t.ex. bränslemix och förbränningsteknik. Salterna kan relativt enkelt tvättas ut från askorna med hjälp av vatten. Därefter kan salthalten koncentreras upp eller ett fast salt bildas t.ex. med hjälp av indunstning. I litteraturen finns beskrivet hur indunstning kan ske så att de olika salterna separeras (Tang et al, 2014). I ett nyligen utfört examensarbete diskuteras lakning av salter från flygaska och möjliga processer för salternas utvinning (Stenberg, 2016). Studien visade att tillgång till energi för indunstning av den saltrika lakvätskan är en kritisk parameter för en fungerande process.

En stor utmaning med salterna är att det är en relativt billig råvara som i vissa fall utgör en restprodukt från andra industriprocesser. En annan utmaning är acceptansen för användande av salt som kommer från avfallsförbränning – oavsett hur rent det är. Vi har därför begränsat oss till de användningsområden där vi bedömer att en sådan acceptans bör finnas.

Ett generellt problem med salt från flygaska är deras innehåll av brom. Brom bildar lätt salter som därmed riskerar att spridas genom flygaskans utvunna salt. Brom är ett av de ämnen som ökar i naturen pga. sin förekomst i flamskyddsmedel, mediciner, plaster etc. och kan bilda dibutylftalater och andra cancerogena och mutagena ämnen vid vattenrening som klorering och ozonbehandling (Richardson et al, 2007; Winid, 2015). Det är därför viktigt att bromsalter (KBr och NaBr) inte tillförs dricksvattentäkt eller brunnar.

5.3.1 Halkbekämpning

Vanligtvis görs halkbekämpning med NaCl och/eller CaCl₂. I Sverige sätter Trafikverket kravspecifikationer för vägsalt. Kraven är satta utifrån lång erfarenhet och utvecklingsarbete. Vägsalt för halkbekämpning i Sverige ska innehålla >97% NaCl och < 5 g/kg antibakmedel (Trafikverket, personlig kommunikation). Miljöpåverkan är en viktig faktor och erfarenheten visar att om renheten går under 97 % kommer ofta oönskade föroreningar med i saltet och riskerar då att kontaminera mark och

vattendrag. NaCl är till viss del en restprodukt från vattenavsaltning men för halkbekämpning kommer den oftast från saltgruvor. Det är, enligt Trafikverkets erfarenhet, endast NaCl som har de hygroskopiska effekter som ger rätt typ av halkbekämpning; andra salter kan endast förhindra frysning av vattnet – inte tina upp det (Trafikverket, personlig kommunikation). Det finns ett förslag till Europa-standard för vägsalt, prEN 16811-1, som anger minimikrav för NaCl som halkbekämpningsmedel. Projektet bedömer det som mycket svårframkomligt att i Sverige få avsättning för andra salter än NaCl för halkbekämpning.

5.3.2 Dammbekämpning på vägar

För dammbekämpning på grusvägar används CaCl_2 och MgCl_2 . CaCl_2 är en restprodukt vid tillverkning av Na_2CO_3 och finns därför i viss mån i överskott idag. Valet av MgCl_2 eller CaCl_2 är i mångt och mycket upp till varje aktör, men det behövs oftast mer MgCl_2 per meter än för CaCl_2 och tenderar därför att bli dyrare trots att MgCl_2 har ett lägre kilopris än CaCl_2 (Edvardsson, K, 2010 och personlig kommunikation Trafikverket, PEAB, NCC). Saltet måste ha hög renhet men ursprung är inte en stor fråga.

5.3.3 Aluminiumåtervinning

I återvinning av aluminium används en blandning av NaCl och KCl. Det finns krav på sammansättning och storlek på saltkornen, då dessa inte ska gå ut i rökgaserna.

5.3.4 PVC-tillverkning

Krav är samma renhet som för livsmedelskvalitet men ursprung är inget problem.

5.3.5 Pappers- och massa-industrin

CaCl_2 används i tillverkning av finpapper för att minska papprets statiska elektricitet. Det tillsätts ca 6 kg CaCl_2 /ton papper och totala produktionen av finpapper i Sverige som berörs är ca 500 000 ton per år. CaCl_2 tillsätts som 35-40 procentig lösning. Lösningen får inte innehålla fasta partiklar och inte heller tungmetaller. Det finns även andra restriktioner vad gäller metallförekomst; detaljer om detta återstår att diskutera med pappersindustrin.

5.3.6 Övriga möjligheter

Salt används även i bl.a. borrhål vid oljeborrning och vid gasutvinning. Då dessa branscher inte finns i Sverige har projektet inte närmare undersökt möjligheterna.

NaCl används även vid regenerering av jonbytare för avhärdning av dricksvatten. För denna applikation krävs salt av livsmedelskvalitet. Dessutom kan acceptansfrågan för saltets ursprung bli ett hinder och projektet anser därför att den möjligheten är stängd för salt från flygaska.

5.4 ASKA OCH ASKREST

Det är tänkbart att själva flygaskan skulle kunna användas direkt i olika applikationer, utan föregående upparbetning. I en översikts-artikel föreslås så vitt skilda användningsområden som konstruktionsmaterial vid vägbyggen, i cementframställning eller som jordförbättringsmedel (Ferreira et al, 2003). Det kan

dock konstateras att trots att artikeln är över 10 år gammal och visar på stora möjligheter med att använda flygaska från avfallsförbränning har inte mycket använts i praktiken. De troligaste orsakerna till detta är, som tidigare nämnts, lakningen av salter och metaller samt att materialets egenskaper är relativt okänt utanför förbränningsbranschen. År 2010 gav Naturvårdsverket ut en handbok kring att återanvända avfall i anläggningsarbeten (Naturvårdsverket, 2010). Utlakning från aska överskrider dock generellt satta riktvärden för fri användning, vilket ytterligare försvårar återanvändningen av askor och askrester. Handboken är under omarbetning, men det är inte klart om riktvärdena kommer att justeras.

Följaktligen måste askan processas för att minska innehållet av potentiellt farliga ämnen och reducera deras lakbarhet. Vidare måste askresten kunna blödas in i befintliga system, utan alltför stora anpassningar av de sistnämnda då det relativt sett handlar om små mängder aska jämfört med de vanligtvis använda råmaterialen.

Om askresten inte kan återanvändas i någon direkt konstruktion återstår deponering. I dagsläget är det i princip inte möjligt att deponera obehandlad flygaska från avfallsförbränning på svenska deponier p.g.a. utlakning av salter och metaller. Men, som diskuterats i kapitel 3.2, kan vattentvätt förbättra lakningsegenskaperna så pass mycket att askresten kan deponeras på en deponi för icke-farligt avfall.

6 Försöksresultat

I projektet ingår sju olika flygaskor, två från fluidbäddar och fem från rosterpannor, se Tabell 1. Samtliga askprover är blandningsprover av delprover, som har tagits ut som tre delprover per dag (ett per skift) vid normaldrift, under 14 dagars tid.

Tabell 1 Tabell över de i projektet analyserade askorna

Ask-beteckning	Panntyp	Bränsle	Askans uttagsplats	Tillsatser
RTF	BFB	Returträ	Textilfilter	Kol- och kalktillsats
A2R	Roster	Hushålls-, industri- och specialavfall	Flygaska	Kalktillsats
A3R	Roster	Hushålls-, industri- och specialavfall	Efter spraytork och elfilter	Kol och kalktillsats
A4R	Roster	Hushålls-, industri- och specialavfall	Elfilter	
A5F	CFB	Hushålls-, industri- och specialavfall	Returben från NID-reaktor	Kol och Kalktillsats
A6R	Roster	Hushålls-, industri- och specialavfall	Flygaska	Kalktillsats
A7R	Roster	Hushålls- och industriavfall	Elfilter	

Aska A3R visade avvikande resultat i flera analyser och misstänks därför vara kontaminerad på något sätt. Resultaten visas men kommenteras vanligen inte. Inte heller är den beaktad i antagandena och diskussionerna av generell karaktär angående upparbetning av flygaskor från avfallsförbränning.

6.1 KARAKTÄRISERING AV ORIGINALASKOR

Som tidigare beskrivits i kapitel 3.1 är klassificering av flygaska som icke-farligt eller farligt avfall en komplex fråga. I detta stycke visas resultat från försök utförda i projektet i syfte att kartlägga askornas karaktär som avfall. Preliminära resultat, när klassningen baseras på en av de mest använda metoderna (Adler et al, 2004), tyder på att originalaskorna i samtliga fall bör klassas som farligt avfall. Vanligtvis är det innehållet av Pb och Cr, som bidrar till klassningen.

6.1.1 Totalhalter uppmätta med totaluppslutning och XRF

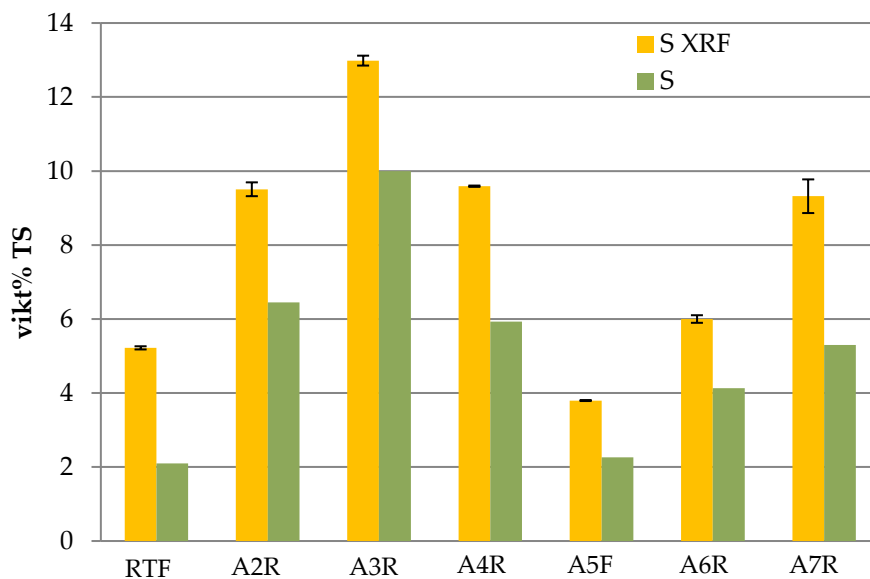
Totalhaltsinnehållet i askorna analyserades av ett ackrediterat laboratorium och resultaten för utvalda ämnen visas i Tabell 2. Fullständiga resultat finns i rapportbilagan, post I. Som framgår av tabellen varierar innehållet mellan askorna, vilket beror på bränslemix och panntyp. Värt att notera för huvudelementen är att

innehållet av Ca, som är nära kopplat till innehållet av alkaliniteten och åtgången av syra vid lakning hos en aska, varierar stort. Aska A6R innehåller t.ex. runt 25 % Ca. För spårelementen är några av de största variationerna Cu (350-4700 mg/kg) och Zn (8 700-46 000 mg/kg), vilket tydligt visar att olika askor har olika potential för återvinning av olika ämnen, d.v.s. enbart totalinnehållet indikerar att samma lösning för en miljömässig hantering av flygaskor inte nödvändigtvis är mest effektiv. Totalhalten av ett visst element är inte direkt kopplat till lakbarheten av elementet, varför ett högt totalinnehåll av ett visst element inte behöver tyda på en stor återvinningspotential. För att säkerställa det behöver lakningsförsök göras.

Tabell 2 Totalinnehåll av utvalda element i originalaskorna. Huvudelementen anges som vikt%, medan spårelementen anges som mg/kg torr aska.

	RTF	A2R	A3R	A4R	A5F	A6R	A7R
	% av TS						
Al	4,1	3,5	1,1	2,8	9,8	2,6	3,1
Ca	18,3	14,6	9,1	15,7	16,5	25,4	14,2
K	1,6	5,0	1,5	6,8	1,3	2,1	5,4
Mg	1,2	1,2	0,4	1,0	1,5	1,1	1,2
Na	1,3	5,7	20,4	7,9	2,0	2,3	6,0
P	0,2	0,6	0,2	0,5	0,5	0,4	0,6
	mg/kg						
Cr	626	440	156	322	634	407	920
Cu	1510	2540	345	1080	4730	1040	2050
Hg	1,8	1,6	8,2	1,5	2,0	4,3	0,7
Pb	3260	7130	974	3900	2650	2800	4010
S	21000	64500	100000	59300	22600	41300	53000
Sb	130	1490	358	1250	416	753	1320
Zn	12600	46400	7390	25700	8720	13300	30000

Totalhalterna analyserades också med en handhållen XRF. Fördelen med XRF är att det är en snabb och relativt billig analysmetod. Dock har den inte samma noggrannhet som en totaluppslutning med efterföljande analys av uppslutningsvätskan. De handhållna instrumenten har också högre osäkerhet än de stationära. Instrumentet är utmärkt för att få en snabb indikation på trender eller förändringar mellan olika material men bör användas med stor försiktighet när det gäller analys av absoluta halter. Vid beräkningar av medelkvot för de sju askorna mellan XRF-resultaten och de från uppslutningen så ligger skillnaden för relativt många av ämnena på $\pm 25\%$. Det finns ämnen som XRF kraftigt över- eller underskattar, men där trenderna fortfarande kan följas. Ett exempel på detta är svavel, se Figur 4. För övriga resultat av jämförelsen hänvisas till post II i rapportbilagan. Resultaten från XRF-mätningarna är medelvärde av tre mätningar, varför dessa resultat försetts med felstaplar medan resultaten från det ackrediterade laboratoriet är enkelprov.



Figur 4 Skillnader i uppmätta svavelhalter mellan totaluppslutning och handhållen XRF. Den senare är ett medelvärde av tre mätningar och felstaplar visar variationen. Totaluppslutningen är mätt på enkelprov.

6.1.2 Lakning av askor enligt SS-EN-12457-3

Ett av huvudmålen för detta projekt är att arbeta fram metoder för att erhålla en askrest, som kan deponeras på deponier för icke-farligt avfall. Därför behövs, utöver analys av askornas totalhalter av olika ämnen, även kunskap om vilka element som utgör störst problem i respektive aska och vilka skillnader och likheter det finns mellan de olika askorna. Därför gjordes lakningsförsök ($L/S=10$) enligt SS-EN-12457-3 (mottagningskriterier för deponi) på originalaskorna. I Tabell 3 visas de ämnen som överskrider lakningskriterierna gränsvärden för mottagning på deponi för farligt avfall. I rapportbilagan, post III visas fullständiga resultat från lakningstesten. Som framgår av Tabell 3 är det ingen aska som fullständigt uppfyller kraven för mottagning på deponi för farligt avfall. Framförallt är det anjonerna Cl^- och SO_4^{2-} som är problem, men även Pb överskrider kriterierna för flera av askorna. I många fall kan det ges dispens på 3 gånger gränsvärdet för mottagning på deponi. Dock är bl.a. utlakningen av Cl^- fortfarande alltför hög från de flesta askorna. Att utlakningen av klorider och andra anjoner är ett problem är känt sedan tidigare.

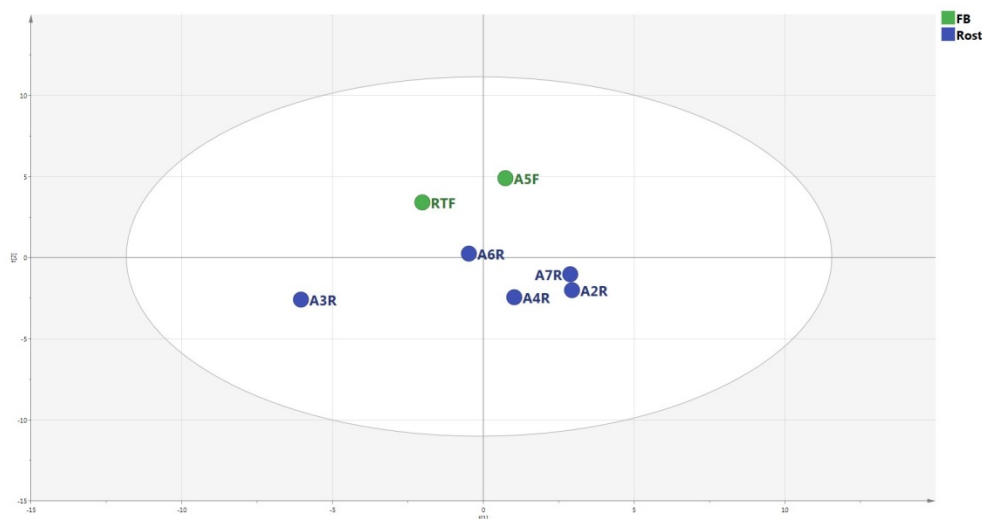
Många parametrar uppfyller kriterierna för farligt avfall och inert avfall men det är enbart Ni som i samtliga askor underskrider kriteriet för inert avfall. I övrigt varierar utlakningen mellan olika askor.

Tabell 3 Ämnen som i originalaskorna överskrider gränsvärdena för mottagning på deponi för farligt avfall respektive 3 ggr gränsvärdena vid lakning av originalaskor enligt SS-EN-12457-3. Askorna har inte utvärderats enligt totalhaltsinnehåll av organiska parametrar eller perkolationstest (L/S=0,1).

	Gränsvärden för lakning enl NFS 2004:10	3 ggr gränsvärde
RTF	Cl, Pb	Pb
A2R	Cd, Cl, SO ₄	Cd, Cl
A3R	Cl, Sb, SO ₄	Cl, Sb, SO ₄
A4R	Cl, Pb, SO ₄	Cl
A5F	Cl	
A6R	Cl, Pb	Cl, Pb
A7R	Cl	Cl

6.1.3 Analys av totalhalt med PCA

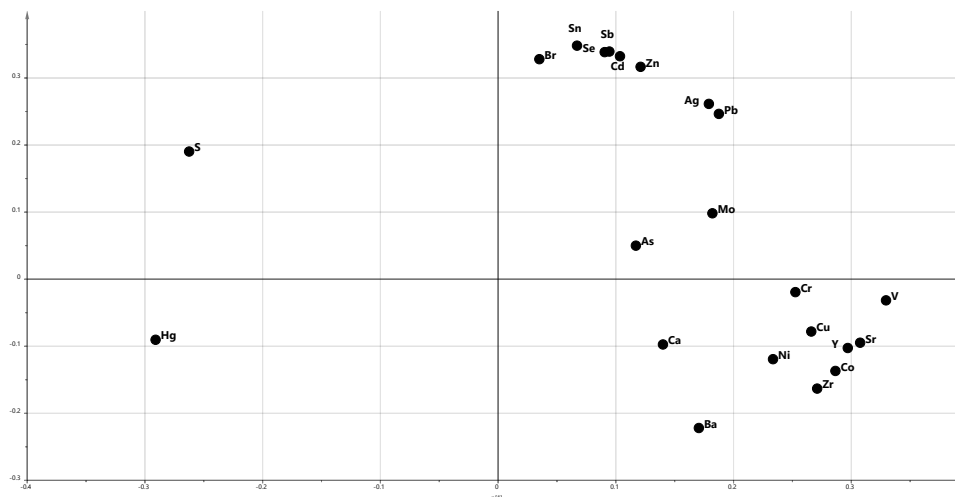
Totalhalterna av de olika ämnena i alla askor analyserades med multivariat analys, så kallad Principal Component Analysis, PCA. PCA är ett verktyg som kan visa mönster, trender, avvikande data etc. i komplexa datamängder. En mer detaljerad beskrivning av metoden återfinns i rapportbilagan, post IV. En PCA-analys kan visa vilka variabler som är viktiga och påverkar ett givet system mest, ifall prover grupperar sig utifrån en eller flera variabler. Resultatet av totalanalysen, bearbetad med PCA, visas i Figur 5 nedan. Figuren är en s.k. score plot. Den visar hur de olika askorna grupperar sig i det koordinatsystem som bildas av analysens principalkomponenter. Prover som ligger nära varandra liknar varandra. Det är tydligt att askorna grupperar sig efter vilken typ av panna de kommer från. Aska A3R avviker återigen från övriga prover, vilket kommenterats i inledningen till kap 6.



Figur 5 Askornas totalhalter analyserade med PCA, score plot.

Med hjälp av en s.k. loading plot kan man se vilka ämnen som är starkt bidragande till att proverna grupperar sig som de gör samt varför A3R avviker. Ju längre ut i kvadranterna en variabel befinner sig, desto starkare inverkan har de på principalkomponenterna samt, beroende på den inbördes spridningen av variablerna, ifall de påverkar åt samma håll eller inte. Variabler som ligger nära varandra påverkar

proverna på liknande sätt. I Figur 6 nedan visas loading plot för askorna. Det är halterna av svavel och kvicksilver som främst bidrar till det avvikande mönstret för A3R. Askorna från rosterbäddaskorna, förutom A3R, har en högre halt av framförallt de metaller som återfinns i den 2:a kvadranten i loading plotten (Pb, Ag, Sb, Cd, Sn och Zn). Fluidbäddaskorna grupperar sig i score plotten på grund av sina högre koncentrationer av barium i askan jämfört med övriga askor.



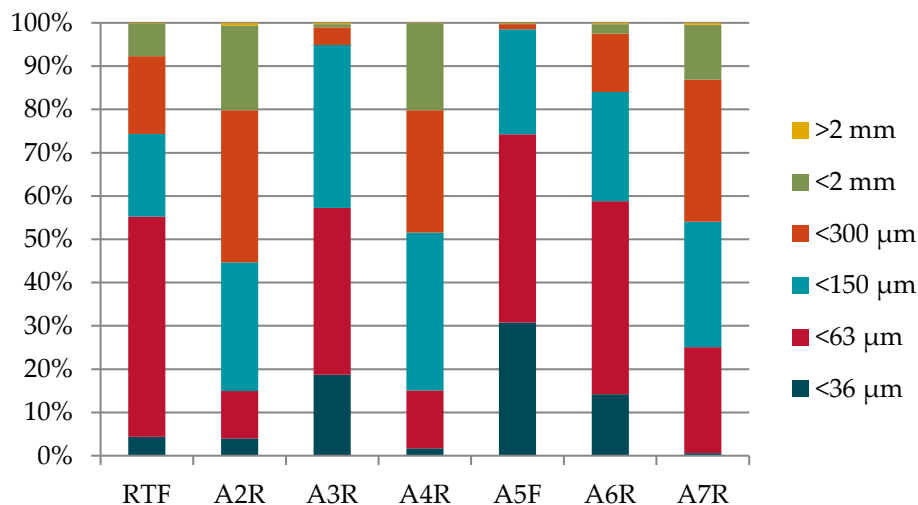
Figur 6 Loading plot för askornas totalhalter, analyserade med PCA.

6.2 PARTIKELSTORLEKSFRAKTIONERING AV ASKOR

Tidigare studier har visat att i allmänhet ökar föroreningshalten av tungmetaller med minskande storlek på askpartiklarna, men det finns också publikationer som visar på andra mönster se t.ex. (Zhou et al, 2015; Liu et al, 2012; Ronkkomaki et al, 2008). Även NaCl och KCl återfinns generellt i högre grad i de minsta partiklarna (Niklasson, 2010). I litteraturen beskrivs också möjliga kombinationsbehandlingar, t.ex. en kombination av storleksfraktionering och tvätt för att på så sätt tvätta endast de fraktioner där metallhalterna är högst med tanke på metallåtervinning (De Boom and Degrez, 2015).

För att studera om fördelningen av tungmetaller och klorider i de askor, som ingår i detta projekt, följer den generella trenden eller inte, storleksfraktionerades askorna mekaniskt genom torrsiktning. Om det finns trender i haltfördelningarna kan mer och/eller mindre förorenade askfraktioner erhållas, vilket kan minska mängden aska som behöver behandlas. Som en konsekvens bildas också mer anrikades askfraktioner, som kan vara lämpliga för metallåtervinning.

Fördelningen mellan de olika partikelstorlekarna varierade mellan de olika askorna och uppvisade inte något särskilt mönster, vilket visas i Figur 7 nedan.

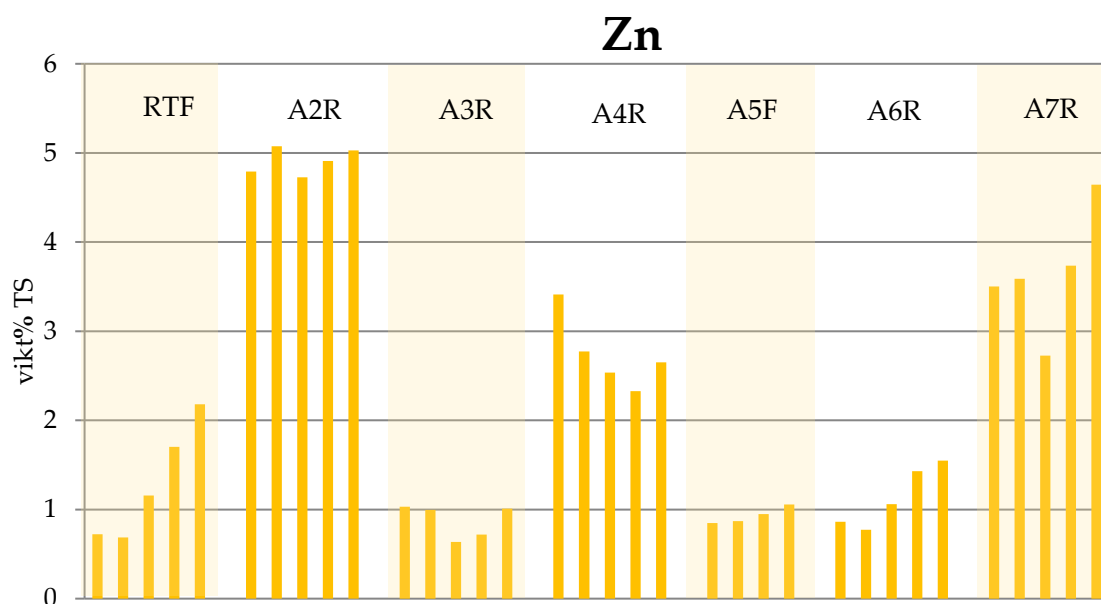


Figur 7 Fördelning i vikt-% av partikelstorlek för de sju askorna. De torra askorna storleksfraktionerades mekaniskt i fraktioneringsutrustning med partikelraster av följande storlekar: 2 mm, 300 µm, 150 µm, 63 µm, 36 µm och en bottenfraktion med partikeldiameter <36 µm.

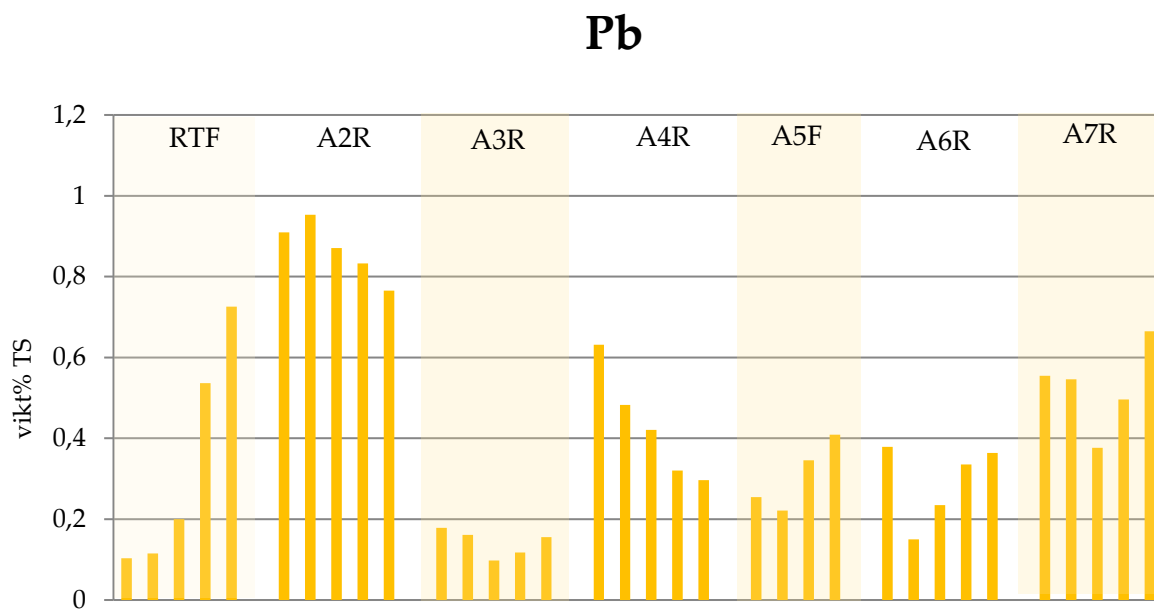
De olika fraktionerna analyserades med röntgenfluorescens (X-ray fluorescence, XRF) (med avseende på zink, bly och klorider. Inte heller här kunde något mönster eller trend upptäckas, vilket illustreras av fördelningen av Zn, Pb och Cl i Figur 8 till Figur 10 nedan.

Avsaknaderna av trender för såväl mängdfördelningen som för metall- och kloridinnehåll mellan olika partikelstorlekar kan bero på att de små askpartiklarna vid torrsiktning kan absorbera till de stora och därmed hamna i "fel" fraktion. Det är känt att detta kan uppkomma vid torrsiktning, men hur stor inverkan det har beror på det enskilda provets egenskaper. Att torrsiktning ändå valdes som metod i detta projekt är dels för att det är relativt enkelt och tydliga trender i resultaten skulle kunna urskiljas, och dels för att erhålla olika storleksfraktioner för närmare analys.

Det kan dock också vara så att det inte finns någon tydlig fördelningstrend i dessa askor. För att utreda vad orsaken är behövs mer ingående undersökningar, t.ex. genom att använda andra separationsmetoder. Våtsiktning kan vara ett sådant alternativ. Resultaten bedömdes dock inte tillräckligt intressanta för att utföra en sådan undersökning inom ramen för detta projekt.

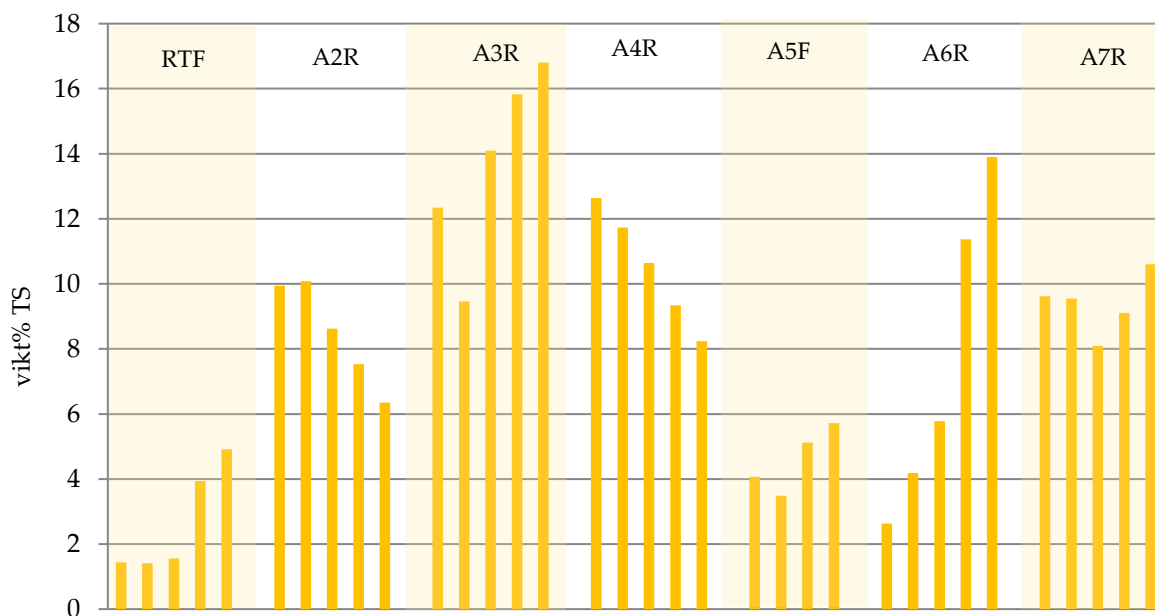


Figur 8 Zn-andel i de olika storleksfraktionerna i vikt% av TS. Staplarna representerar, från vänster till höger för varje aska, <2 mm, <300 µm, <150 µm, <63 µm och <36 µm. Aska A5F har ingen fraktion <300µm.



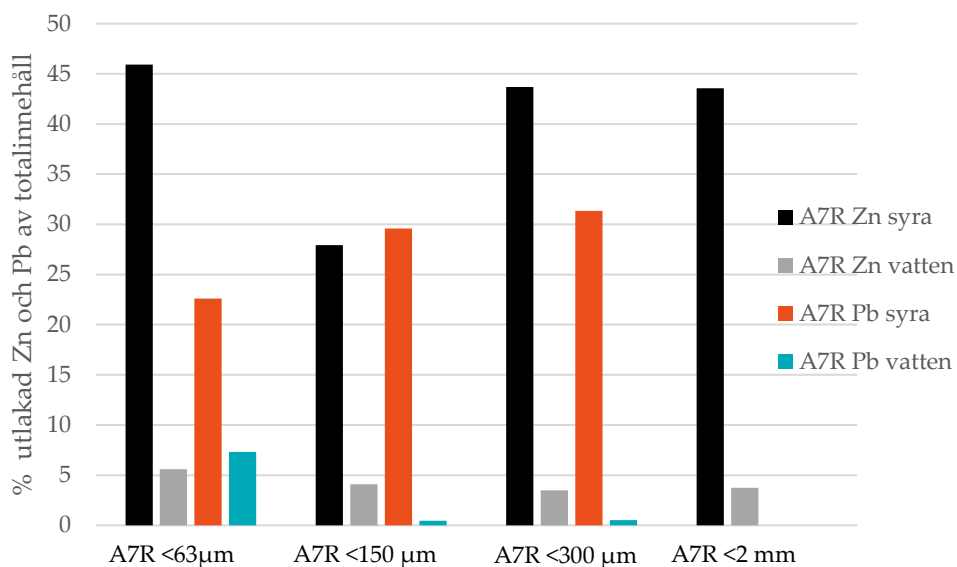
Figur 9 Pb-andel i de olika storleksfraktionerna i vikt% av TS. Staplarna representerar, från vänster till höger för varje aska, <2 mm, <300 µm, <150 µm, <63 µm och <36 µm. Aska A5F har ingen fraktion <300 µm.

C1

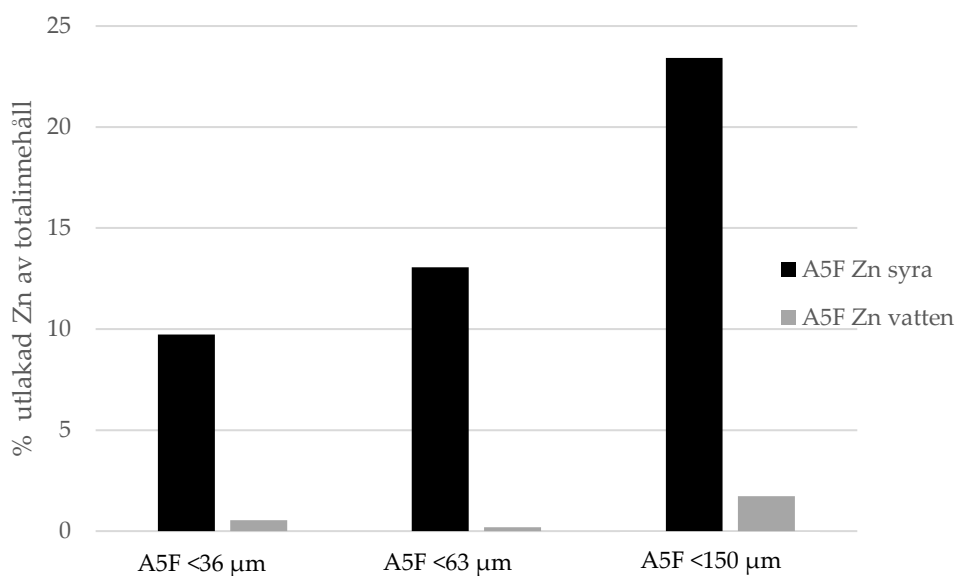


Figur 10 Cl-andel i de olika storleksfraktionerna i vikt% av TS. Staplarna representerar, från vänster till höger för varje aska, <2 mm, <300 µm, <150 µm, <63 µm och <36 µm. Aska A5F har ingen fraktion <300 µm.

Även om något mönster för totalhaltsinnehållet kopplat till partikelstorleken inte kunde hittas gjordes ett inledande försök (Tang & Steenari, 2016): Storleksfraktionerade askor (A7R och A5F) lakades som beskrivs i post V i rapportbilagan, för att studera om sur utlakning av utvalda element, bl.a. Pb och Zn varierade med partikelstorleken. Som framgår av Figur 7 ovan varierar andelen av olika partikelfraktioner, vilket innebar att det inte fanns tillgängligt material för att studera lakningen från samtliga fraktioner. Av de fraktioner som lakades (<36 - <150 µm för A5F och <36 - <300 µm för A7R) syntes inga trender kopplade till partikelstorleken, vilket illustreras av Pb och Zn i Figur 11 och Figur 12. Utlakningen av Pb från aska A5F var <1% och visas inte. Utlakningen sker framförallt i det sura lakningssteget, vilket är förväntat. Utlakningen av Zn från aska A5F verkade öka med ökande partikelstorlek, se Figur 12. Det är möjligt att denna trend fortsätter för större partikelstorlekar och/eller återfinns hos fler element, men det har inte studerats inom ramen för projektet.



Figur 11 Procentuell utlakning av Pb och Zn relativt totalhalter från olika partikelstorleksfraktioner av aska A7.



Figur 12 Procentuell utlakning av Zn relativt totalhalter från olika partikelstorleksfraktioner av aska A5.

Resultaten visade inte på några tydliga fördelar med en storleksfraktionering som del av en askupparbetning, varför den inriktningen övergavs. Det är dock möjligt att antalet askprov är för få för att tydliga trender ska kunna ses. För enskilda askor anrikade med något specifikt element kan det däremot vara av intresse att studera detta vidare.

6.3 LAKNING MED SYRA

Det är allmänt känt att sur lakning ökar mobiliteten av många element från askor (Liu et al, 2005; Wu & Ting, 2006; Tang & Steenari, 2016). Mycket av forskningen har tidigare

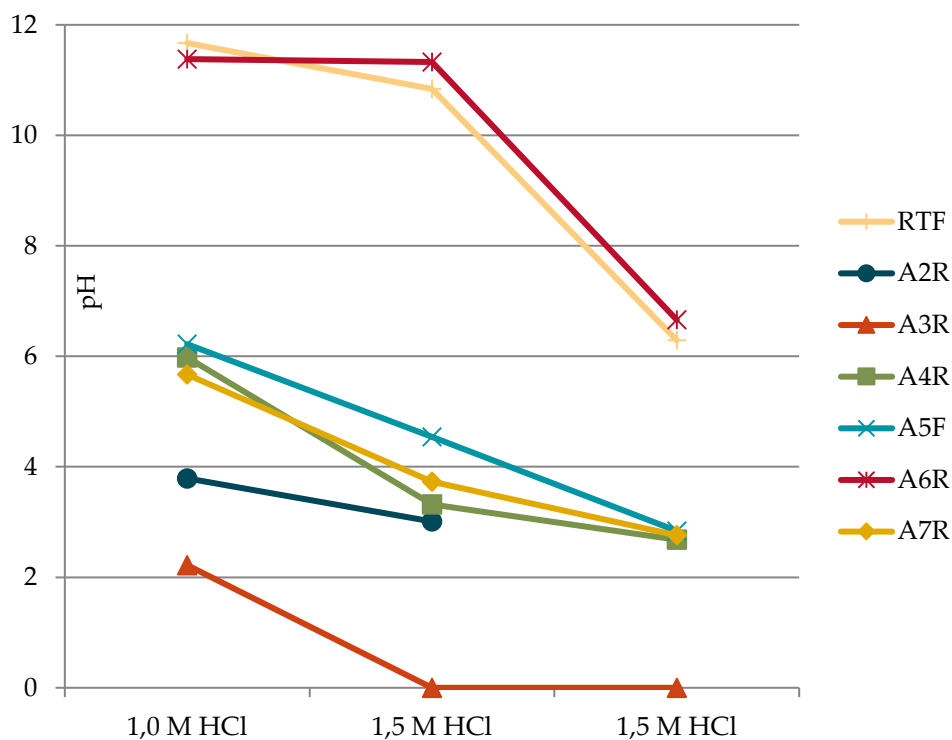
framförallt varit inriktad mot att studera hur askan skulle påverkas om den t.ex. utsätts för surt regn. En annan del av forskningen fokuserar på att försöka maximera utlakningen av olika element, antingen med syftet att erhålla en lakvätska från vilken metaller och andra potentiellt värdefulla ämnen, som t.ex. P, kan återvinnas eller att generera en mindre förorenad och lakningsbenägen askrest. Försök att laka med t.ex. organiska syror och med tillsats av komplexbindare (EDTA) har tidigare visat på sämre utlakning än med HCl (Karlfeldt Fedje et al., 2010a) och i denna studie ingick därför endast lakning med HCl, som är det vanligaste lakningsmedlet. Inte heller undersöktes lakning vid annat än rumstemperatur då tidigare resultat pekat på att förhöjd temperatur har en begränsad effekt på graden av utlakning (Pettersson, A. 2008, Andersson och Karlfeldt Fedje). De sura lakningarna i detta projekt syftar till att studera hur mycket av olika element, som lakas ut med hjälp av kraftigt sura lakningsmedia, hur askresternas egenskaper påverkas av detta samt vilka likheter och skillnader som finns mellan de olika askorna.

6.3.1 Lakning med olika koncentrationer av HCl

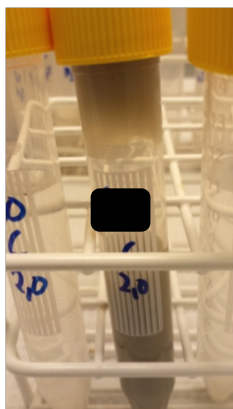
Samtliga askor lakades sekventiellt i ett till tre steg med HCl av olika koncentrationer (1 M och 1,5 M). Slutligen tvättades askresterna med vatten. Se rapportbilagan, post VI, för fullständig utförandebeskrivning.

De slutliga pH-värdena i laktlösningarna varierade kraftigt mellan de olika askorna, se Figur 13. Som framgår av figuren grupperade sig askorna, där de två översta askorna (RTF och A6R) innehåller mycket kalk. Innehållet av kalk gör att en stor del av syran går åt till att neutralisera detta med högre pH i laktlösningen som följd. Ytterligare en skillnad mellan aska RTF och övriga askor är att den askan kommer från förbränning av returträ. Detta påverkar askans egenskaper och kan förklara varför denna aska ger avvikande resultat relativt övriga askor.

Lakvätskan från det sista syrsteget från aska A2R bildade över natt en gel, se Figur 14. Följaktligen gick pH inte att mäta. Orsaken till gelbildningen har inte studerats närmare, men det är tänkbart att utfällning av kiseltsyra kan bidra (Kalmykova & Karlfeldt, 2013). Liknande fenomen inträffade i A3R efter något dygn.



Figur 13 Uppmätta pH-värden (Y-axel) i laktlösningar erhållna efter lakning med HCl av olika koncentrationer.



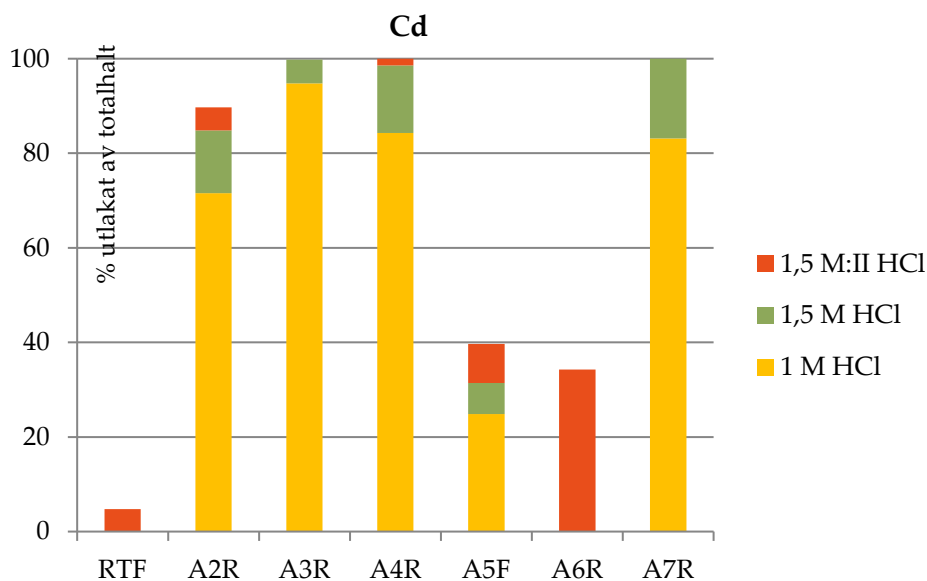
Figur 14 Gelbildning i laktlösning efter tredje lakningssteget av aska A2R.

Som tidigare nämnts är pH starkt kopplat till utlakningen av olika ämnen. Generellt gäller att ju högre pH, desto lägre utlakning. Undantaget är K och Na, som bildar lösliga salter tillsammans med framförallt Cl, och därför lakas ut mer eller mindre fullständigt oberoende av pH. Av spårelementen lakas generellt störst andel av Cd, Mn och Zn ut, se Figur 15. Den största andelen av dessa element kommer ut redan i första lakningssteget för samtliga askor, med undantag för RTF och A6R. I det senare fallet ökar utlakningen först i det tredje lakningssteget, då pH har sjunkit. I några fall visar utlakningen att >100% av totalhalterna har lakats ut, som t.ex. för Mn och Cd från aska A3R. De troligaste orsakerna till detta är heterogenitet i askproverna samt att en problematisk matris, som t.ex. gelbildning, ger större osäkerheter i analyserna. Även

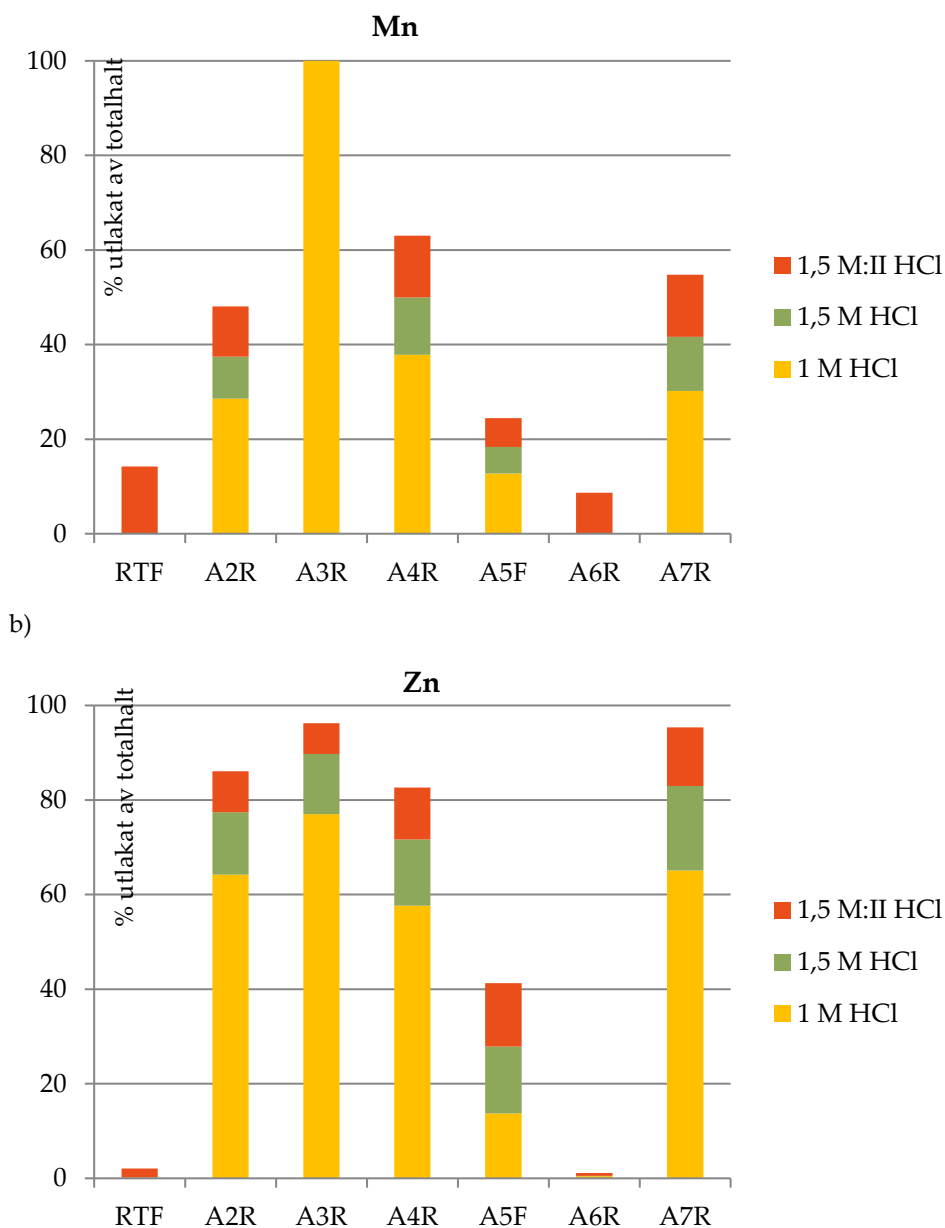
om utlakningen är hög av samtliga tre ämnen från de flesta askor är återvinningspotentialen låg för Cd och Mn, då totalhalterna i askorna ligger runt 200 mg/kg eller under respektive 1 700 mg/kg eller under, se rapportbilagan, post I.

För Zn varierar totalhalterna mellan 1-5 vikt%. En överslagsberäkning, där 60% återvinningsgrad antas för aska A2R och A7R (högst Zn-halter och utlakning) visar att ca 40 kg aska måste behandlas för att erhålla 1 kg ren Zn. Mängden metall som kan återvinnas är alltså begränsad, men det kan finnas andra fördelar med att syralaka askan, så som att en mindre förorenad askrest erhålls. Dessutom minskar massan askrest, som måste hanteras. Metallåtervinning från aska diskuteras mer ingående i det inom Askprogrammet parallellt pågående projektet Q14-234 och intresserade läsare hänvisas vidare till den rapporten.

Utlakningen av många andra element är <10 % av totalhalterna och är således starkt bundna i askmatrisen. Det kan dock inte uteslutas att dessa element kan lakas ut nästa gång askan utsätts för en lakvätska i och med att askmatrisen har blivit kraftigt påverkad av den sura miljön och hittills inkapslade föreningar kan bli tillgängliga för lakning. Detta återspeglas i någon mån i vattentvättsteget, där generellt någon eller några % av totalhalten lakades ut. Lakningsdata för samtliga dessa försök återfinns i rapportbilagan, posterna VII och VIII.



a)



c)

Figur 15 Andel utlakat av totalhalt av a) Cd, b) Mn och c) Zn i olika syrasteg från askorna RTF-A7R

Av huvudelementen lakades Mg ut i hög grad (>25% i första lakningssteget) från samtliga askor, förutom RTF och A6R. Den lägre lakningen från den senare beror på det höga innehållet av kalk, vilket medför ett högt pH, se Figur 13. Detta speglas i att Ca lakas ut i hög grad från dessa askor, se Tabell 4. Det är dock aska A5F, som lakar ut högst andel Ca i det första syrasteg. Orsaken till detta är inte känd, men askan kommer från en avfallseldad fluidbäddpanna, vilket ger den andra egenskaper än en flygaska från en avfallseldad rosterpanna (A6R).

Tabell 4 Andel utlakad Ca från det första syraseget relativt totalhalten i askorna.

Aska	% utlakad Ca
RTF	53
A2R	18
A3R	3
A4R	31
A5F	70
A6R	59
A7R	27

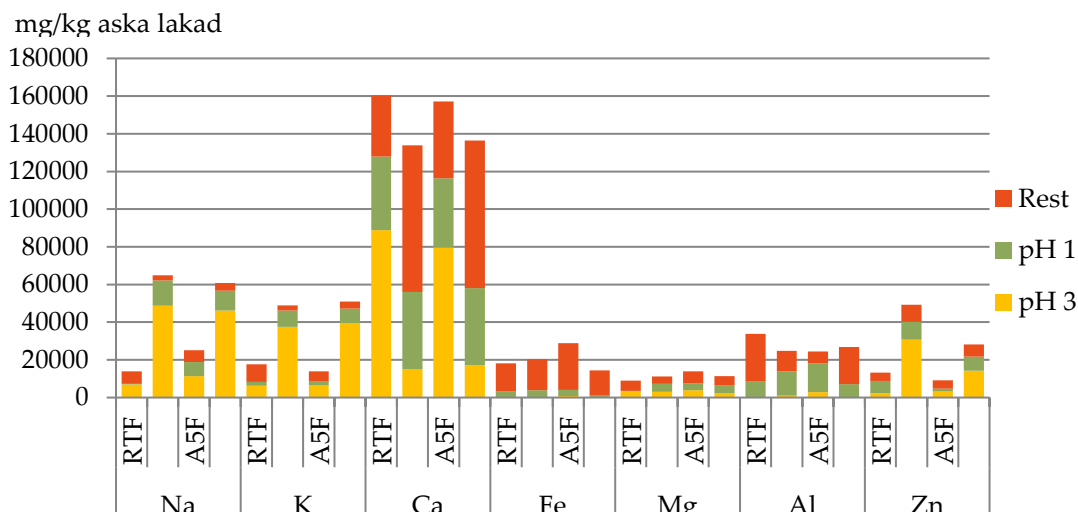
Utlakningen av anjoner från askorna analyserades med jonkromatografi i lakvätskorna. Som förväntat är koncentrationen av klorid betydligt högre i lakvätskorna än koncentrationerna av övriga analyserade anjoner, så som sulfat, bromid och fluorid. Detta medför att proverna behövde spädas så mycket att det blir svårt att kvantifiera exakta koncentrationer av anjonerna (1000-4000 gånger). Kvalitativa data visar dock att i princip lika mycket klorid lakas ut i syra som vid SS-EN-12457-3-lakningen (se rapportbilaga, post III), vilken sker med vatten som lakningsmedia. Följaktligen är det mesta av den tillgängliga kloriden vattenlöslig, vilket är det vanliga för avfallsflygaskor. Bromid följer samma mönster. Vidare kunde sulfationer detekteras, men inte kvantifieras.

6.3.2 Lakning vid olika pH

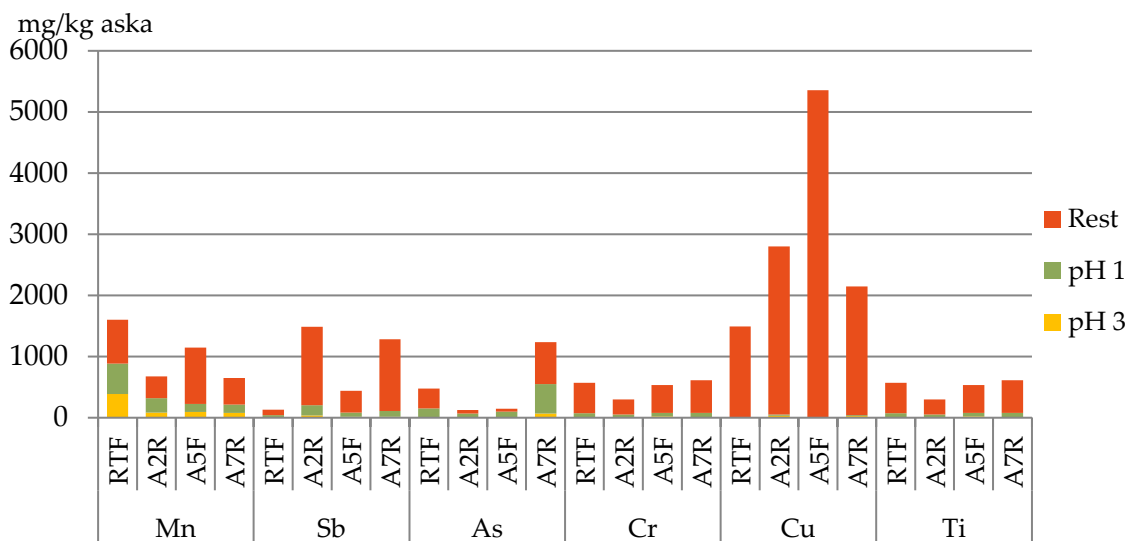
Efter lakstudien med ren HCl som laklösning gjordes, för askorna RTF, A2R, A5F och A7R, försök med surt processvatten (pH<0,1)- en restprodukt från den våta rökgasreningens HCl-skrubber. Att använda en restprodukt istället för ren HCl skulle innebära lägre kostnader för processen. Lakningarna utfördes i två steg för att undersöka maximal utlakning. Tidigare studier (Pettersson et al., 2013) visade att maximal utlakning av zink skedde vid pH 3-3,5 och vid lägre pH löser sig andra metaller. I denna studie valdes därför lakning i två steg enligt beskrivning i post IX i rapportbilagan. Laklösningar och askrester analyserades på metallinnehåll och en materialbalans gjordes med hjälp av metallanalyserna av originalaskan för att säkerställa god överensstämmelse.

I resultaten nedan (Figur 16) visas utlakningen av Na, K, Ca, Fe, Mg, Al och Zn. Värdena anges som mg per kg aska som processas. Resultaten i Figur 17 visar de ämnen som löste sig mest vid lakningarna och visar stora skillnader mellan fluidbäddar (RTF och A5F) och rosterpannor (A2R och A7R) när det gäller Na, K, Al och Zn. Liknande resultat har observerats i tidigare projekt, (Pettersson et al, 2013).

Förutom dessa lakade även fluor och brom men dessa analyserades bara i laklösningarna och inte i aska eller askrest, eftersom de inte var med i den ursprungliga planeringen av analyser. Resultat för alla ämnen som analyserats finns i post X i rapportbilagan.



Figur 16 Resultat för Na, K, Ca, Fe, Mg, Al och Zn från lakning av aska RTF, A2R, A5F och A7R med surt processvatten i två steg vid pH 3 och pH 1, samt koncentrationer i aska efter lakning.



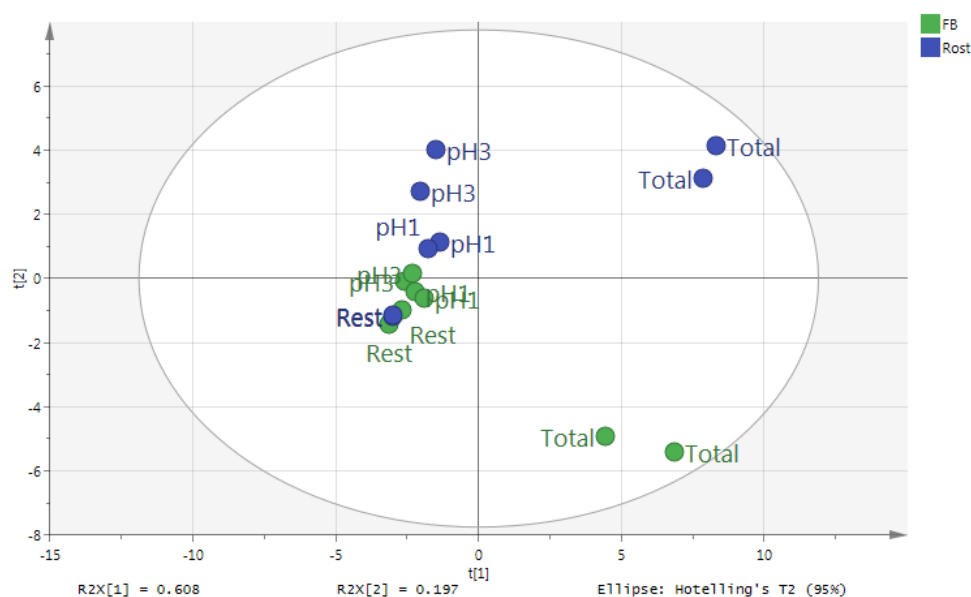
Figur 17 Resultat för Mn, Sb, As, Cr, Cu och Ti från lakning av aska RT1F, A2R, A5F och A7R med surt processvatten i två steg vid pH 3 och pH 1, samt koncentrationer i aska efter lakning.

Inga stora mängder av intressanta ämnen lakades ut vid de sura lakningarna vid vare sig vid pH 3 eller 1, förutom Zn, Na och K, se Figur 16 samt post X i bilagan. Slutsatsen är att det finns några askor där Zn-återvinning kan vara en möjlig väg (A2R och A7R) men det gäller inte den övervägande delen av askorna. Natrium och K, som också lakade ut i hög grad, förväntas laka ut även vid vattentvätt. Tidigare projekt (*ibid*) visade att vissa ämnen mobiliseras lättare ur den återstående askresten relativt originalaskorna efter sur lakning, vilket försvårar/fördyrar deponering. Det ska dock poängteras att sur lakning kan göra att endast 50-60 vikt-% av det ursprungliga materialet kvarstår, vilket minskar mängden aska till deponi.

Sammanfattningsvis visade resultaten från de sura lakningsförsöken att detta inte är en lättframkomlig väg för de flesta askorna. Därför lämnades detta spår och fokus lades fortsättningsvis i föreliggande projekt istället på vattentvätt och saltutvinning.

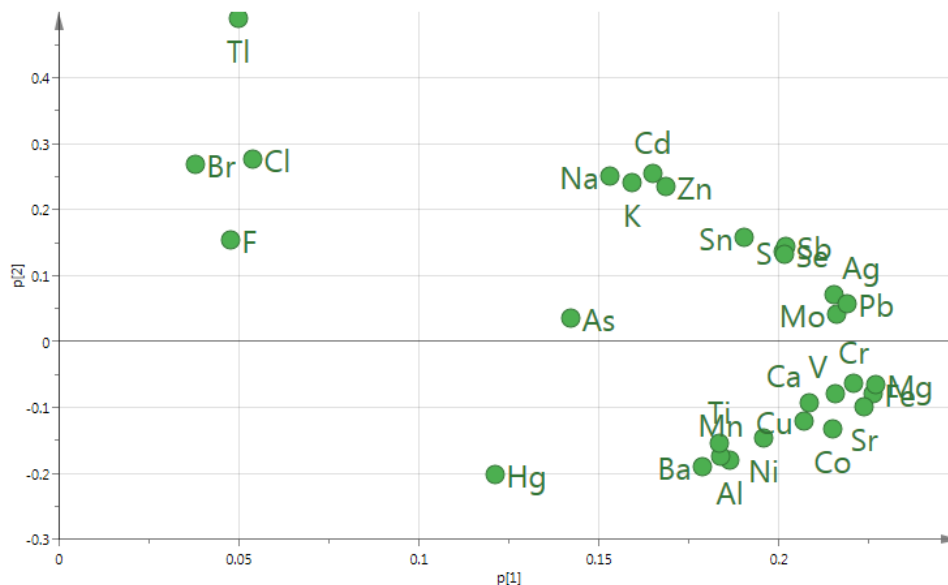
6.3.3 PCA-analys på syralakningar vid olika pH

Ämnes-sammansättningen i lakningsvätskorna samt askresterna från de lakade askorna vid pH3 och pH1 analyserades med PCA. Resultatet (score plot) visas i Figur 18. Det finns en tydlig trend för gruppering efter panntyp även om det bara är två askor från varje panntyp som lakats. Det är också tydligt att sammansättningen skiljer sig åt mellan fraktionerna mer i rosterbäddsaskorna än i fluidbäddsaskorna.



Figur 18 Score plot för syralakade fraktioner och askrest

I Figur 19 nedan visas loading plot för samma analys, dvs. de olika ämnenas påverkan på score-plotten ovan. Återigen återfinns de flesta ämnena i en av två huvudgrupper, förutom denna gång fyra ämnen, som skiljer sig från övriga: Tl, Br, Cl och F.



Figur 19 Loading plot för ingående ämnen i syralakade fraktioner samt rest

Då projektet inte gick vidare med metoden att syralaka askorna, gjordes inget ytterligare arbete med att analysera de trender och mönster som PCA-analyserna visar.

6.4 VATTENTVÄTT

Ett enklare, och troligtvis också billigare, sätt att hantera askan, jämfört med syralakning, är att tvätta den med vatten. Vid vattentvätt frigörs framförallt lösliga salter, som NaCl och KCl som skulle kunna återvinnas. Någon form av sådan återvinning är antagligen nödvändig om det inte finns en tillgänglig saltvattenrecipient dit det saltanrikade vattnet kan avyttras.

Askorna tvättades därför en och två omgångar med vatten vid L/S 2 enligt post XI i rapportbilagan. Därefter analyserades innehållet i tvättvattnen, se post XII i rapportbilagan.

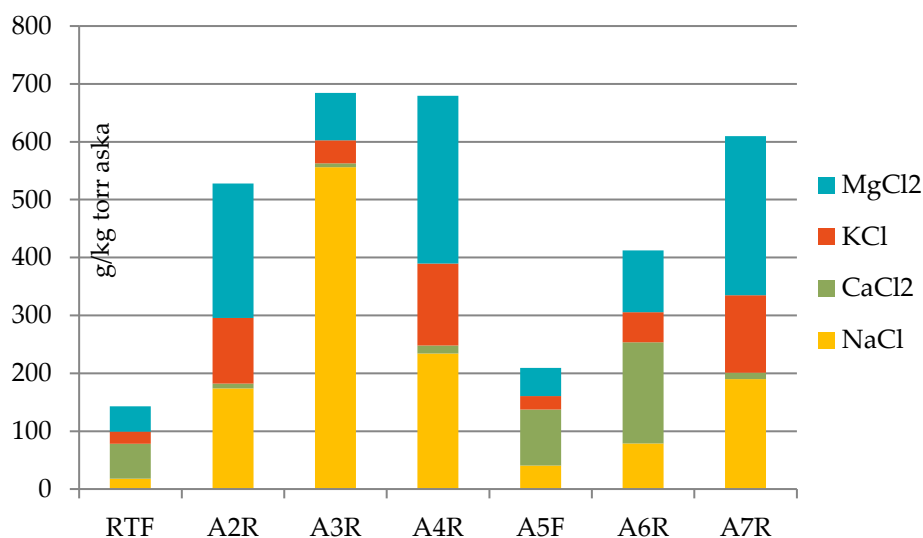
Det är inte möjligt att bestämma den exakta sammansättningen av ingående salter enbart utifrån totalhaltsanalyser. Det är dock känt att generellt sett dominerar NaCl följt av KCl i avfallsförbränningsaskor, även om det givetvis finns variationer beroende på t.ex. bränslesammansättning. Detta visade sig stämma även för de flesta av de undersökta askorna. Med antagandet att kloriderna i första hand binder till Na, därefter till K och sedan till Ca ges att massan salt som är tillgänglig efter att askorna har tvättats med vatten i två steg varierar från mindre än 100 g salt per kilo aska till så mycket som 500 g (Figur 20). A3R avviker kraftigt från de andra askorna, som beskrivits tidigare - i inledningen av kapitel 6.

Om antagandet istället görs att Cl finns i högre halter än uppmätt och att samtliga Na, K, Ca och Mg är bundna till Cl blir bilden lite annorlunda, men med liknande mönster (Figur 21). Detta beräkningssätt överdriver givetvis den erhållna saltmängden, då inte alla joner av Na, K, Ca och Mg är bundna till Cl. Detta gäller framförallt Ca och Mg, som kan förekomma som t.ex. sammansatta salter (KCaCl_3), (hydr)oxider, sulfater eller

karbonater i flygaskor, vilket tidigare har rapporterats i liknande askor, se t.ex. (Karlfeldt Fedje, 2010b).



Figur 20 Beräknad sammansättning av salt när kloriderna begränsas; NaCl antas bildas före KCl.



Figur 21 Beräknad sammansättning av salter om klorider inte begränsas.

Det ska noteras att de analysmetoder, som har varit tillgängliga och använts för bl.a. Na, K och Cl inom detta projekt har relativt stora osäkerhetsmarginaler, varför siffrvärdena bör ses som indikativa snarare än absoluta. Båda sätten att analysera resultaten har sina begränsningar och för att säkerställa den exakta fördelningen mellan olika salter och andra föreningar, som de aktuella elementen förekommer i, krävs mer avancerade metoder. Inte desto mindre visar resultaten att från de flesta askor finns det potential att utvinna flera hundra gram salt från 1 kg torr aska. Det innebär att, förutom att stora mängder salt skulle kunna återvinnas, blir massan fast askrest, som behöver

omhändertas, kraftigt reducerad relativt ursprunglig askmängd. Dessutom har det mesta av de lättlösliga kloriderna tvättats ut, vilket förbättrar möjligheterna att omhänderta askresten på ett hållbart sätt.

6.4.1 Saltåtervinning

För att studera återvinningen av salt från tvättvätskorna gjordes försök på två askor, A5F och A7R. Först studerades hur tvätt-tid och kvoten vätska till aska (L/S) påverkade hur mycket salt som kunde tvättas ut. Därefter studerades hur saltet kan återvinnas ur tvättvattnet (laklösningen). Metoden som användes för själva saltåtervinningsförsöken var en indunstningsmetod för saltkristallisering och separation av olika salter (Tang et al 2014), se process schema, post XIII i rapportbilagan.

Tvätt

Inga stora skillnader observerades med de förändringar i tid och L/S, som användes i försöken för aska A7R, medan aska A5F uppvisade större variation. Därför gjordes ytterligare försök med denna aska. Aska A5F lakades enligt matrisen i Tabell 5. Aska A7R tvättades med samma tider men bara med L/S 2 och 6. Alla tvättar gjordes tre gånger och resultaten som visas är medelvärden av dessa.

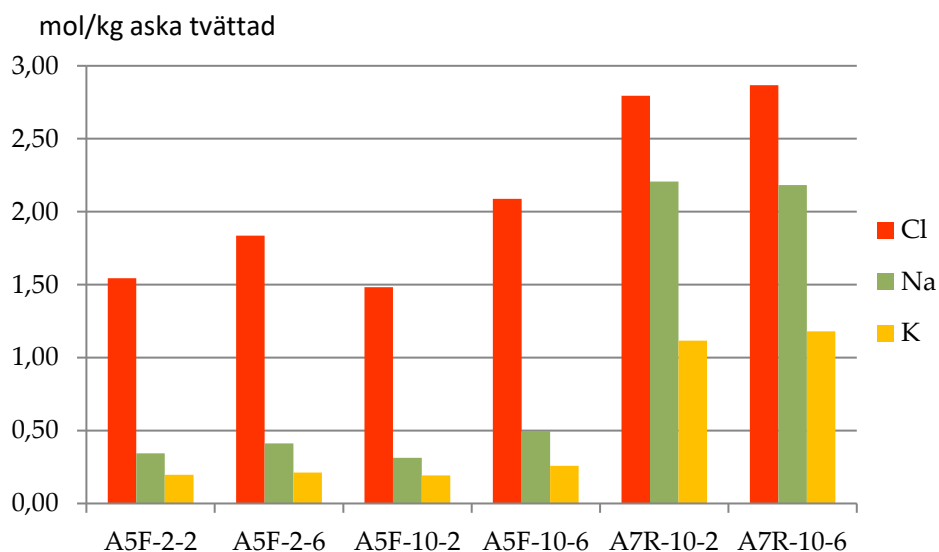
Tabell 5 Schema för asktvätt med varierande L/S-kvot och tvätt-tid.

Tvätt-tid (min)	L/S (g/g)		
	2	4	6
2	X	Endast A5F	X
10	X	Endast A5F	X
20	X	Endast A5F	X

Resultat

I Figur 22 visas resultat från elementanalyser av tvättvattnet från några av försöken med tvätt-tid 2 och 10 minuter samt L/S 2 och 6. För A5F verkar L/S 6 ge något högre utlakning än L/S 2. L/S 2-proverna för A5F visade tecken att kristallisera sig, vilket ger vid handen att den lilla skillnaden i urtvättning mellan L/S 2 och L/S 6 är reell och inte bara en mät-skillnad. För A7R, som har högre salt-innehåll, anas samma trend men inte lika tydligt, vilket skulle kunna bero på att lösningen är i det närmaste mättad även vid L/S 6. Detta undersöktes dock inte vidare.

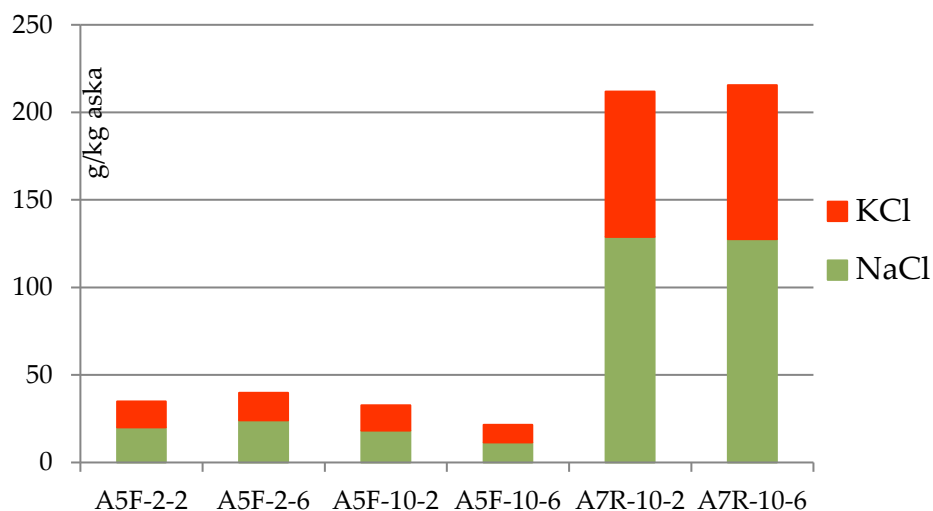
Tiden två minuter med rejäl omblandning (skakbord, 200 rpm) gav bra resultat och det är därför troligt att två minuters tvätt-tid räcker för att lösa ut salterna ur askan. Inga tecken på återutfällning observerades heller vid de längre tvätt-tiderna vilket indikerar att valet av tvätt-tid är ganska fritt.



Figur 22 Koncentrationer av Na, K och Cl i tvättvattnet efter vattentvätt av två askor under 2 resp 10 minuter med L/S=2 respektive 6. Enhet: mol per kg aska som tvättats. Provbeteckningarna anges som aska+tvätt-tid+L/S. Värdena är medelvärden av tre tvättar.

Som visas i tabellen över ut-tvättade ämnen, post XIV i rapportbilagan, och Figur 22 ovan lakades mest Na och K ut från askan A7R vilket också var det mest troliga eftersom koncentrationen av Na och K i denna aska var 50 till 60 gram/kg av respektive ämnen medan koncentrationerna i Aska A5F låg på 12 till 20 gram/kg. Andelen löst Na och K i tvättvätskan från aska A7R är närmast 100-procentig medan den från aska A5F bara var 50-procentig. Däremot var andelen löst Ca från aska A5F tre respektive nio ggr högre i fallen 10-2 och 10-6 jämfört med aska A7R trots att koncentrationen av Ca i de två askorna inte skilde sig så mycket, se post II i rapportbilagan. Detta beror troligen på att A5F har tillsatt Ca i form av kalk, som vanligtvis är mer lättlakad än den Ca som kommer med bränslet.

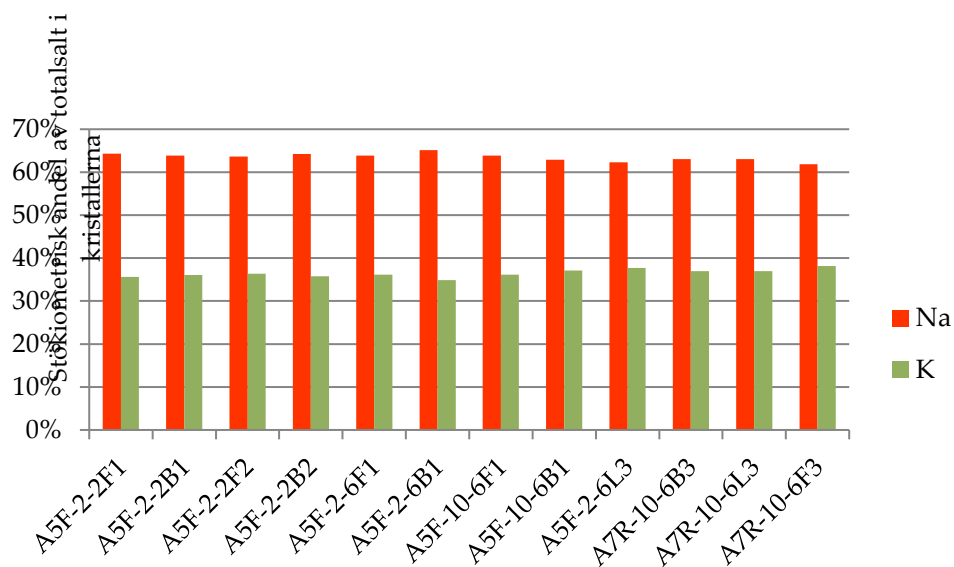
I Figur 23 visas den beräknade vikten av den saltblandning av NaCl och KCl som kan tvättas ur askan och återvinnas. Aska A5F tillhör de askor som hade lägst salthalt och A7R de som hade högst salthalt av de askor som studerats i detta projekt.



Figur 23 Tillgänglig mängd NaCl och KCl i de två askorna A5R och A7R vid olika tvätt tid och L/S.

Saltindunstning och -separation

Enligt Tang (2014) kan salterna till stor del separeras med indunstningsmetoden beskriven där men resultaten från detta projekts försök med samma metod visade att kvoten NaCl/KCl var i det närmaste konstant i de olika indunstningsstegen, se Figur 24. Innehåll av Ca analyserades inte då det antogs att det mesta av saltet förelåg som NaCl och KCl.



Figur 24 Analys av stökiometrisk andel NaCl och KCl i de saltkristaller som indunstades i tre steg. F1 = kristaller fångade i filer steg 1, B1=salt kvar i bågare efter avhällning och filtrering i steg 1, F2=filter steg 2, B2= salt kvar i bågare efter avhällning och filtrering i steg 2, L3= vätska kvar efter indunstningssteg 3, F3 = filter steg 3.

Slutsatsen av indunstningsförsöken var att det gick lätt att få ut saltkristallerna med hjälp av indunstning men att ingen separation av NaCl och KCl erhöles. Metoden kräver att det finns tillgång till spillvärme av ganska hög kvalitet för att det ska bli lönsamt med indunstning som är en energikrävande metod.

Såvitt projektgruppen vet finns inga andra metoder än indunstning som kan bli praktiskt tänkbara för utvinning av saltet från flygaskornas tvättvatten. Dock tillkännagav Ragn-Sells i maj 2016 att de har en ny metod att utvinna salt ur tvättvätska från flygaska men detaljer i denna metod är ännu inte allmänt kända (RagnSells, 2016).

6.5 ASKRESTER FRÅN SYRALAKNING OCH VATTENTVÄTT

Både syralakning och vattentvätt ger upphov till en askrest som måste antingen användas, upparbetas vidare eller omhändertas på annat sätt. Askresterna har andra egenskaper än originalaskorna, både vad gäller lakning och mekaniska funktioner. Hittills har inga möjligheter att använda resterna för någon typ av konstruktion utvecklats och föreliggande projekt har inte heller undersökt sådana möjligheter. I stället har arbetet inriktats på att undersöka resternas lämplighet för deponering på IFA-deponi.

6.5.1 Totalhalter i askrester efter syra- respektive vattentvätt

Fullständiga resultat av elementaranalys av innehållet i de askrester som uppstod efter lakning med syra eller vatten återfinns i rapportbilagans posterna XV och XVI. I Tabell 6 visas ett urval av dessa. Trots att många ämnen lakats ut vid såväl syra- som vattentvätt minskar nödvändigtvis inte innehållet av ett visst element relativt massan aska, d.v.s. X mg/kg aska av ämne Y kan vara högre i en askrest än i den ursprungliga askan. Så är t.ex. fallet för Pb, där totalinnehållet i originalaskorna (RTF, A2R, A5F och A7R) är lägre (mg Pb/kg aska) jämfört med innehållet i askresterna efter syralakning vid pH=1. Detta beror alltså inte på att Pb har tillförts under lakningen, utan på att lättlösliga ämnen, som NaCl, lakats ut och att mer svårlösliga ämnen, som Pb, anrikats i askresten. Samma fenomen återfinns för flera element och i flera fall, som t.ex. för Cu och Zn, där totalinnehållet i askresterna är högre efter två vattentvättsteg än efter ett (1) steg.

Eftersom projektet, vid tidpunkten för dessa analyser, redan var inriktat på behandlingsspår 2 (dvs att ta fram en askrest som uppfyller kriterierna för att läggas på deponi för IFA), undersöktes inte lakegenskaperna mer i detalj, vilket dock kan vara av intresse i framtiden. Det är dock troligt att dessa element kräver kraftiga lakningsmedia då de inte lakats ut heller vid pH 1.

Tabell 6 Totalinnehåll av utvalda element i askrester efter syralakning vid pH 1 eller vattentvätt i 1 respektive 2 steg. Huvudelement anges i g/kg torr aska, medan spårelement anges i mg/kg torr aska. Fullständiga resultat finns i rapportbilagan, posterna XV och XVI.

	RTF			A2R			A3R			A4R		
	syra pH 1	H ₂ O:1	H ₂ O:2	syra pH 1	H ₂ O:1	H ₂ O:2	syra pH 1	H ₂ O:1	H ₂ O:2	syra pH 1	H ₂ O:1	H ₂ O:2
	g/kg											
Mg	1,2	1,1		1,2	1,2		0,6	0,9		1,1	1,3	
	mg/kg											
Cu	1580	694		3190	3790		561	763		1290	1600	
Pb	3470	1300		10400	11600		1840	2690		4450	5310	
Sb	171	70		2130	2420		822	1010		1600	1860	
Zn	14600	6410		40700	51000		14700	19600		32100	39000	

	A5F			A6R			A7R		
	syra pH 1	H ₂ O:1	H ₂ O:2	syra pH 1	H ₂ O:1	H ₂ O:2	syra pH 1	H ₂ O:1	H ₂ O:2
	g/kg								
Mg	1,3	1,3		0,8	1,1		1,1	1,3	
	mg/kg								
Cu	5290	5820		1100	1340		2660	3110	
Pb	3070	3220		2220	2170		4870	5670	
Sb	470	508		922	1020		1810	2110	
Zn	9880	11200		14500	17100		38400	43400	

Det högre totalinnehållet av vissa element i askresterna relativt i originalaskorna avspeglas även i klassningen av askresterna. Tillämpande av samma preliminära metod som användes för originalaskorna (Kap 6.1) indikerar att samtliga studerade askrester från syralakningen (RTF, A2R, A5F och A7R) klassas som farligt avfall. Framförallt beror detta på innehållet av Cr och Pb, vilket även var fallet för originalaskorna. Även efter vattentvätten är de flesta askorna klassade som farligt avfall, framförallt p.g.a. innehållet av Cr och Pb. Det finns dock undantag och resultaten tyder på att två vattentvättar efter varandra ger askrester med större möjligheter att klassas som icke-farligt avfall, jämfört med om en vattentvätt eller syralakning används.

Då uppdateringen av klassningsmetodiken ännu inte är klar, är resultaten som diskuteras här preliminära. Därför visas inga tabeller eller figurer med data, utan endast kvalitativa bedömningar i form av text. Det är dock tydligt att Cr och Pb är ett generellt problem för samtliga askor och att ett minskat innehåll av och mer kunskap om vilka föreningar dessa metaller förekommer i askresterna skulle förbättra möjligheterna för klassificering som icke-farligt avfall. I denna klassning har inte hänsyn tagits till HP14 (ekotoxicitet), men om det görs spelar sannolikt också innehållet av Zn in.

6.5.2 SS-EN 12457-3 lakning av askrester från vattentvätt

Utlakningen från de vattentvättade askresterna testades enligt metod SS-EN 12457-3, för att studera möjligheten till deponering. Resultaten visas i post XVII i rapportbilagan. Efter en-steps-vattenlakning överskrider utlakningen från samtliga askrester mottagningskriterierna för deponering på en icke-farligt avfall-deponi, se Tabell 7. Efter två tvättsteg klarar en aska (A2R) kriteriet, medan övriga fortfarande överskrider gränsvärdena. Det kan dock finnas, som diskuterats tidigare, möjlighet att få dispens för en lakning på 3 gånger gränsvärdet. Om så skulle vara fallet kommer majoriteten av askresterna att kunna deponeras på en deponi för icke-farligt avfall efter två vattentvättar.

Tabell 7 Ämnen som överskrider gränsvärden för mottagning på deponi för icke-farligt avfall (NFS 2004:10) enligt SS-EN 12457-3 i askrester efter 1 och 2 omgångar vattentvätt samt för 3 gånger gränsvärdena. Askorna har inte utvärderats enligt totalhaltsinnehåll av organiska parametrar eller perkolationstest (L/S=0,1).

	1 tvättomgång		2 tvättomgångar	
	Ämnen som överskrider kriteriegränserna	Ämnen som överskrider 3*kriteriegränserna	Ämnen som överskrider kriteriegränserna	Ämnen som överskrider 3*kriteriegränserna
RTF	Pb	Pb	Pb	Pb
A2R	Cl, Pb, SO ₄ ²⁻			
A3R	Cl, Sb, SO ₄ ²⁻	Cl, SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	
A4R	Cl, SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	
A5F	Cl, Sb		Sb	
A6R	Cl, Pb	Cl, Pb	Cl, Pb	Pb
A7R	Cl, Cr, Mo, SO ₄ ²⁻	Cl, Cr	Cr, Sb	

Inga EN-lakningar gjordes på de syralakade askresterna, eftersom denna inriktningen av projektet lämnades och därmed var det inte längre relevant att studera hur eventuella askrester uppfyller mottagningskriterierna på deponi. En tidigare studie på

liknande askor som använts här visade att ingen av de syratvättade askorna klarade gränsvärdena för att få deponeras på en deponi för icke-farligt avfall (Pettersson et al, 2013), varför det är troligt att det skulle bli liknande resultat även i denna studie. Om en syralakad aska ska deponeras behöver den antagligen tvättas med vatten för att frigöra löst absorberade metaller/element innan den kan hanteras på en deponi.

7 Slutsatser och diskussion

Det ursprungliga målet i detta projekt var att finna en process för att utvinna värdefulla ämnen från askan och på samma gång erhålla en användbar askrest (se kap 4). Under arbetets gång framkom det dock relativt tidigt att det är svårt att utveckla en återvinningsmetod, som fungerar för flertalet askor. Detta beror framförallt på olika förbränningsprocesser och bränslesammansättningar som gör att askornas sammansättningar och egenskaper varierar. Därtill kommer att kraven från industrier som kan omhänderta aska eller någon av dess avfallsströmmar kan variera beroende på vad askan ska användas till. Dock kan utvinning av specifika komponenter, t.ex. Zn, redan idag fungera för vissa askor och alternativet bör beaktas av respektive anläggningsägare.

Kontakter med ett flertal aktörer inom metallåtervinning visade på många begränsningar i flygaskans egenskaper, som försvårar möjligheten att i praktiken återvinna metallerna direkt ur denna restprodukt:

- Metallhalterna är ofta mycket låga, dvs. det blir för mycket ballast (i askornas fall i form av bl.a. silikater) och slaggbildande ämnen i återvinningsprocesserna. Denna ballast kräver energi i återvinningsanläggningen, försämrar totalutbytet och kan till och med skada utrustningen.
- Metallåtervinningsprocesser är mer eller mindre känsliga för andra ämnen än dem som ska återvinnas. Eftersom askans sammansättning är komplex finns det för mycket störande ämnen, t.ex. Sb och Cl, för många av de metallåtervinningsprocesserna som projektet undersökt.
- Det finns ett överskott på andra typer av sekundära råvaror och restprodukter som är mer intressanta för metallåtervinnare än vad flygaskan är, som t.ex. slaggrus, elektronikskrot och fraktioner med högre metallinnehåll från andra återvinningsprocesser.

Detta innebär att askan måste förbehandlas så att tillräckligt rena metallfraktioner, som passar den tilltänkta återvinningsprocessen, erhålls. Ansvar för att utveckla och genomföra en sådan upparbetning kommer högst troligen att ligga på askproducenten.

Det första steget i en sådan upparbetning vore med stor sannolikhet någon form av syralakning av askorna. Tillgången på egenproducerad syra i förbränningsanläggningarna är begränsad beroende på vilken rökgasrening som används på respektive anläggning. Stora mängder syra kommer att krävas för att sänka pH i askorna – i synnerhet för de anläggningar som tillsätter kalk. Det är inte självklart att en eventuell tillgång på restsyra räcker, varför extra syra kan behöva köpas. Genom att se över själva förbränningsprocessen och rökgasreningen och undersöka om askan kan tas ut på annat vis än idag, (t.ex. innan eventuell kalk tillsätts rökgaserna), kan askegenskaperna med avseende på syralakning kanske förbättras. Ytterligare en intressant aspekt att studera närmare är separatförbränning av bränslen, som innehåller höga halter av ett specifikt element. Då skulle en aska anrikad i detta element kunna erhållas, vilket ökar potentialen att utveckla en återvinningsprocess för elementet i fråga.

Baserat på ovanstående, samt de resultat som erhållits under projektets första del med arbetet med syralakningar, omarbetades målet till att fokusera på att behandla askorna på sådant sätt att de kan deponeras på deponier för icke-farligt avfall (se kap 4). Eventuella rester från en sådan behandling måste givetvis omhändertas på ett hållbart

sätt och om möjligt återanvändas eller återvinnas. För en sådan behandling ter sig en vattentvätt som ett naturligt första steg, eftersom kloriderna är det tydligaste hindret för att omhänderta askan på deponier för icke-farligt avfall. Det innebär i sin tur att någon form av avsättning för salterna bör finnas, varför projektet undersökt ett antal möjliga mottagare av ett salt från flygaskan.

Resultatet av denna undersökning visar att frågan om saltets ursprung begränsar möjligheterna för de användningsområden då saltet kommer i kontakt med antingen livsmedel eller dricksvatten, t.ex. avhärdning av dricksvatten. För andra användningar, t.ex. halkbekämpning på vägar, är ursprunget i sig inte något problem, men saltet behöver hålla en hög renhet. I Sverige är det framförallt efterfrågan på nästintill ren NaCl för denna tillämpning. Vid återvinning av salt från flygaska erhålls en blandning av olika salter, varför det skulle bli nödvändigt med separering och koncentrerings av salterna. Det skulle bli energi- och kostnadskrävande och förmodligen en framkomlig väg endast om det finns tillgång till relativt billig värme. Ragn-Sells har dock, som tidigare nämnts (Kap 3.2), en möjlig process och värdekedja under utveckling.

Projektet har lyckats identifiera två användningsområden av salt, som är intressanta att undersöka vidare: aluminiumåtervinning och PVC-tillverkning. I processen att återvinna aluminium efterfrågas en blandning av NaCl och KCl, vilket för salt från flygaskor är intressant.

De askrester som blir kvar efter syralakning eller vattentvätt har andra egenskaper än originalaskorna vad gäller sammansättning, mekaniska egenskaper och lakegenskaper. Vattentvätt verkar ge en, ur urlakningssynvinkel, stabilare askrest än syralakning. En fördel med att laka eller tvätta en aska är att det blir mindre askrest att omhänderta, då en stor andel (ca 30%) av askan består av lösliga produkter. Det är givetvis ingen lösning att försöka lösa upp hela askan, då problemet i så fall bara flyttas från fast till flytande form. I praktiken är det dessutom i princip omöjligt att lösa upp hela askan, då mycket av askmatrisen består av silikater och andra svårlösliga mineraler. Dessa mineraler skulle kunna vara användbara, om de kunde återvinnas i rena former, men det är med dagens metoder svårt.

Detta projekt har visat att askresten efter lakning eller tvätt kan ha högre totalhalter av vissa ämnen, t.ex. P, Cu och Cr än vad originalaskorna har. En positiv aspekt av det är de eventuellt ökade möjligheterna att återvinna dessa ur en askrest i stället för ur originalaskan. Dessutom blir i så fall åtgången av lakningsmedel för en sådan återvinning (vanligen syra) lägre, eftersom mängden aska är avsevärd lägre jämfört med när originalaskor lakas. Ytterligare en fördel är att lösliga salter har tvättats ut. Dessa kan annars försvåra återvinning av en eventuell metallprodukt genom att de stör metallindustrins befintliga processer. Denna typ av flerstegslakning har inte testats inom ramen för detta projekt, men för en enskild anläggning med tillgång till restsyra kan en sådan möjlighet vara intressant att utvärdera ytterligare. Det ska dock noteras att en flerstegslakning ökar både kostnader och komplexitet för askhanteringen, vilket bör beaktas. Graderna av anrikning är dock i de flesta fall små.

Vattentvätt-försöken visar att de flesta av de undersökta askorna efter två vattentvättar uppfyller kriterierna för deponering på deponi för icke-farligt avfall, under förutsättning att ett fåtal askor kan få dispens för 3 gånger gränsvärdet för lakning av bly. Sådan dispens kan erhållas när det rör sig om ett eller få ämnen. En risk med att förlita sig på en behandling som kräver någon form av dispens är att en sådan dispens i framtiden kan dras in. Därför bör det undersökas hur askresterna efter vattentvätt kan stabiliseras ytterligare, så att lakningen av kritiska element minskas (se kap 8).

Sammanfattningsvis kan det konstateras att flygaskor från avfallsförbränning generellt sett inte är värdefulla för samhället, så som situationen ser ut idag: Metallinnehållet i askorna har inget värde förrän de är utvunna i en form, som är intressant för samhälle eller industri och salt efterfrågas oftast med hög renhet. Det är även svårt att finna aktörer med intresse för återvinning av flygaska från avfallsförbränning då dels askan har en komplex sammansättning med relativt låga halter av de flesta komponenterna (förutom salt) och dels att det finns flera, mer attraktiva, sekundära råvaror att återvinna, t.ex. slaggrus och elektronikskrot, som nämnts ovan. Tyvärr ger inte heller resultaten från detta projekt någon enkel och allmän lösning, vilket visar på komplexiteten i frågan kring avfallsflygaskor och att det inte finns en lösning för alla askor. Resultaten ger mer detaljerad kunskap om vilka utmaningar och tänkbara vägar som finns för olika hanteringssätt och uppdragsmetoder. Ett exempel är att flerstegs-vattentvätt av askorna i de flesta fall genererar en askrest, som troligen skulle kunna omhändertas på en deponi för icke-farligt avfall. Dessutom genereras då en saltfraktion, som skulle kunna nyttiggöras.

8 Rekommendationer och vidare arbete

Två av målen med detta projekt var att göra en gap-analys och en handlingsplan för vidare arbete med att finna en lösning för hur flygaska från avfallsförbränning kan upparbetas mer lokalt än idag för att ge så liten miljöpåverkan som möjligt. Utifrån de resultat som erhållits står det klart att arbetet med att förbättra förutsättningarna för ett miljöriktigt omhändertagande av flygaskan gynnas av ett gott samarbete mellan industri (energibolag och utrustningsleverantörer), myndigheter och forskare. Det krävs sannolikt genomgripande förändringar både av askan som material och av regelverk. Därför föreslås följande områden för vidare arbete i frågan om upparbetning av flygaska från avfallsförbränning:

- Flygaskan är svår att upparbeta; både tekniskt och ekonomiskt. Den förlorar dessutom ofta i konkurrensen med andra sekundära råvaror och restströmmar p.g.a. sin komplexitet och sitt innehåll av icke önskvärda ämnen. Det är viktigt att realistiska förutsättningar görs tydliga för alla ovanstående aktörstyper.
- Projektet har inte undersökt syralakning efter vattentvätt och inte heller basisk lakning efter vattentvätt och/eller syralakning. Tidigare erfarenheter visar att en sådan alkalisk behandling kan verka stabiliserande på askresten och skulle därför vara intressant att pröva.
- Avfallsförbränning är dels en energiform, som till viss del räknas som förnybar och därmed premieras i Sveriges energisystem, och dels en metod att avgifta samhället. Därför borde ansvaret för en hållbar hantering av flygaskan ses som en nationell angelägenhet. Det är därmed viktigt att alla ovanstående aktörer samarbetar mot målet att dessa restprodukter ska vara möjliga att omhänderta på ett långsiktigt hållbart sätt. Det är troligt att det är energibolagen, som behöver driva arbetet.
- Lagar och förordningar är sällan anpassade till så komplexa material, som askorna är. Därför är det nödvändigt att ständigt arbeta mot förbättrade och tydligare regelverk, som gör det enklare att hantera askorna på ett korrekt sätt.
- Idag är det sällan askans sammansättning och egenskaper styr valet av bränsle och hur förbränningsprocessen fortgår. Om askor ska bli ett mer attraktivt material behöver askornas egenskaper förändras, så att antingen innehållet av problemämnen minskar eller att innehållet av intressanta ämnen ökar. För att uppnå det finns det flera områden, som måste studeras mer ingående.
- Den tvättade askresten kan stabiliseras ytterligare t.ex. genom reaktioner med andra askor. Ett annat alternativ kan vara att återföra askresten till förbränningen för att bryta ner dioxiner. Det har testats för syralakad aska (Andersson och Karlfeldt Fedje) med goda resultat och används kommersiellt på vissa anläggningar i Schweiz (se www.bsh.ch).
- De olika möjligheterna att få avsättning för de salt som tvättas ut måste undersökas närmare. I synnerhet applikationer där en blandsammansättning inte är ett hinder är intressanta.
- Det behövs mer kunskap om var problemämnena i askan kommer från. Är det möjligt att hantera dessa produkter genom andra metoder än förbränning och kan de i så fall sorteras ut på t.ex. återvinningscentraler? Eller kan de förbrännas separat för att erhålla en mindre mängd kraftigt förorenad aska istället för en stor mängd förorenad asks, som är fallet idag? Här är det avgörande med ett fördjupat samarbete mellan energibolag och uppströms-aktörer.

- Vilka bränslen innehåller höga halter av potentiellt intressanta ämnen, som Zn och Cu? Är det möjligt att separatförbränna sådana fraktioner och på så vis erhålla en aska med högre innehåll av värdefulla ämnen, där utvinning blir mer intressant?
- Utöver mer ingående studier kring själva bränslesammansättningen är det viktigt att även undersöka hur val av panntyp och rökgasrening så väl som andra processparametrar påverkar askans innehåll och egenskaper.
- Vidare behövs det mer kunskap om hur bränslet kommer se ut i framtiden. Det är känt att användningen av ämnen varierar över tid, varför förbränningsprocesser och ask-upparbetningar behöver kunna anpassas till framtida utmaningar. Vilka ämnen kommer t.ex. att fasas ut från samhällets kretslopp och när ger det effekter i förbränningen och på askans sammansättning och egenskaper?

Projektet har resulterat i ett fortsättningsprojekt finansierat av Vinnova inom programmet Utmaningsdriven innovation. Parter i det projektet är energibolag, askmottagare och forskare. Målet är att bilda ett intressekonsortium som utöver projektparterna utökas med nedströms-aktörer och utrustningsleverantörer. UDI-projektet ska redovisas under första halvåret av 2017.

9 Referenser

Adler, P., Haglund, J-E., Sjöblom, R., 2004, Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt avfallsförordningen, Värmeforskrappport nr 866

Andersson, S. och Karlfeldt Fedje K., Lakning, zinkåtervinning och termisk behandling av avfallsflygaska, Energiforskningsprojekt Q14-234, rapport ej klar vid skrivande av föreliggande rapport

Avfall Sverige 2016 a, Svensk Avfallshantering 2016,
http://www.avfallsverige.se/fileadmin/uploads/Rapporter/sah_2016_webb.pdf

Avfall Sverige, 2016 b, rapport 2016:22,

Bogumila Winid, Bromine and water quality- Selected aspects and future perspectives. Applied Geochemistry 63(2015) 413-435

De Boom, A. and Degrez, M., 2015, Combining sieving and washing, a way to treat MSWI boiler fly ash, Waste Management, vol 39, pp 179-188

Edvardsson, K., 2010, Evaluation of Dust Suppressants for Gravel Roads: Methods, Development and Efficiency Studies, PhD thesis, Department of Civil and Architectural Engineering, KTH Royal Institute of Technology

D. Ferreira Ribeiro, D., Ottosen, L., 2003, Possible applications for municipal solid waste fly ash, Journal of hazardous materials, vol 96, p. 201-216

Flyhammar, P. 2015, Hantering av flygaska från avfallsförbränning. Dagens hantering och framtida vägval., Avfall Sverige rapport 2015:27

Miljöministeriet, 2015, Sambehandling af RGA og scrubber væske fra forbrændingsanlæg med HALOSEP processen, Miljøprojekt nr. 1648

Johansson, I., Sahlin, E. et al 2013, Kritiska metaller i svenska avfallsaskor, Waste Refinery rapport nr WR-56.

Kalmykova, Y., Karlfeldt Fedje, K., Waste Management 33 (2013) 1403–1410, Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly ash.

Karlfeldt Fedje, K., Ekberg, C., Skarnemark, G. Steenari, B-M., 2010, Removal of hazardous metals from MSW fly ash – An evaluation of ash leaching methods, Journal of Hazardous Materials, vol 173, pp 310-317.

Karlfeldt Fedje, K., 2010, Metals in MSWI fly ash –problems or opportunities? Chalmers university of technology, doctoral thesis, ISSN 0346-718X, ISBN 978-91-7385-386-6

Kubunova, L., Langova, S., Nowak, B. och Winter, F., 2013, Thermal hydrometallurgical recovery methods of heavy metals from municipal solid waste fly ash, Waste Management, vol 33, pp 2322-2327

Liu, F., Liu, J., Yu, Q., Jin, Y. and Nie, Y., 2005, Leaching Characteristics of Heavy Metals in Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol 40, p. 1975 – 1985

Naturvårdsverkets författningssamling, NFS 2004:10, ISSN 1403-8324

Naturvårdverket, 2010, Återvinning av avfall i anläggningsarbeten, Handbok 2010:1, utgåva 1, februari 2010

Niklasson, F., Pettersson, A., Claesson, F., Johansson, A., Gunnarsson, A., Gyllenhammar, M., Victorén, A. and Gustavsson, G., 2010, Sänkt bäddtemperatur i FB-pannor för avfallsförbränning – etapp 2, Waste refinery projekt nr. 19

Nordmark, D., Lindgren, E., Vamling, M. och Lagerkvist, A., 2011, Optimization of ash washing process, V-forskrapport 1192

Pettersson, A. Co-Combustion of Biofuels and Waste Fuels in a Fluidised Bed Boiler. - A Phosphorus and Alkali Perspective. PhD thesis. Department of Energy and Environment, Division of Energy Technology, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2008, ISBN 978-91-7385-174-9.

Pettersson, A., Åmand, L.-E., Steenari, B.-M., 2008, Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood. Part I: Recovery of phosphorus, Biomass and Bioenergy, vol 32, pp 224-235.

Richardson, S.D., Plewa, M., Wagner, E., Schoeny, R., De Marini, D., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection byproducts in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Research*, vol 636, pp 178-242.

Ronkkomäki, H.; Poykio, R.; Nurmesniemi, H.; Popov, K.; Merisalu, E.; Tuomi, T.; Valimäki, I., 2008, Particle size distribution and dissolution properties of metals in cyclone fly ash *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol 5(4), pp 485-494

Sahlin, E., Haraldsson, C., Avfall Sverige rapport 2015:10 Möjligheter att utvinna kritiska grundämnen från askor med lakning

Sichen, L., Changsheng, J., Qingju, H., Qingling, L. and Yan, S., 2012, The particle size distribution, gross contents of heavy metals and its leaching behavior of fly ash from municipal solid wastes incineration of Chongqing *Advanced Materials Research* vol. 414(Contaminated Sites Remediation), pp 166-171

Steenari, B.-M., Zhao, D. (2010) Vattentvätt av flygaska från avfallsförbränning. Waste Refinery Rapport nummer WR17, ISSN 1654-4706

Stenberg, G., 2016, Salt Recovery from Waste to Energy Incineration Fly Ash, Master thesis BOMX02-16-19, Chalmers Tekniska Högskola

Tang, H., Erzat, A., Liu, Y. (2014) Recovery of soluble chloride salts from the wastewater generated during the washing process of municipal solid waste incineration fly ash. *Environmental Technology*, 35(22): 2836-2869.

Tang, J., Steenari, B-M., 2015, Solvent extraction of copper and zinc from MSWI fly ash leachates, Waste Management, vol 44, pp 147-154

Wu, H-Y. and Ting, Y-P., 2006, Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash- Chemical leaching and fungal bioleaching, Enzyme and microbial technology, vol 38, pp. 839-847.

Tang, J. and Steenari, B-M., 2016, Leaching optimization of municipal solid waste incineration ash for resource recovery: A case study of Cu, Zn, Pb and Cd, Waste Management vol 48, pp 315-322

RagnSells, Youtube 2016-10-28:
https://www.youtube.com/watch?v=QRc1AMPyxZI&list=PLbcIQ-_kEDaiU0OFcPCieKq49uqU2GxDD&index=3

Wikman, K; Berg, M; Bjurström, H; Nordin, A, 2003, Termisk rening av askor, Värmeforsk, rapport nr 807

Winid, B., 2015 Bromine and water quality – Selected aspects and future perspectives, Applied Geochemistry, vol 63, pp 413-435

Zhu, F., Takaoka, M., Oshita, K., Takeda, N. (2009) Comparison of two types of municipal solid waste incineration fly ashes with different alkaline reagents in washing experiments.

Zhou, J., Simiao, W., Yun, P., Lingen, Z., Zhang, Z et al., 2015, Enrichment of heavy metals in fine particles of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash and associated health risks, Waste Management, vol 43, pp 239-246

Appendix

Post VIII Totalhalter i originalsaskor, mätt med totaluppslutning

	RTF	A2R	A3R	A4R	A5F	A6R	A7R
	% av TS						
Si	14	6,87	1,69	5,94	10,8	5,47	5,98
Al	4,05	3,48	1,10	2,76	9,79	2,63	3,13
Ca	18,3	14,6	9,08	15,7	16,5	25,4	14,2
Fe	1,40	2,3	0,25	0,99	2,48	1,97	1,47
K	1,61	5,02	1,54	6,82	1,25	2,05	5,38
Mg	1,24	1,24	0,43	1,04	1,53	1,09	1,18
Mn	0,17	0,07	0,02	0,05	0,12	0,06	0,07
Na	1,26	5,73	20,4	7,86	2,01	2,31	5,96
P	0,23	0,58	0,17	0,45	0,48	0,35	0,55
	mg/kg						
Ti	2,64	1,21	0,26	0,89	1,20	0,73	0,96
Ag	3,58	29,8	6,38	25,9	21,4	10,2	35,6
As	508	118	49,4	151	153	291	1190
Ba	4230	1550	374	1080	2560	1380	1180
Be	1,35	1,15	<0,4	0,58	1,02	1,29	0,665
Cd	17,5	319	37,4	163	38,8	112	203
Co	32,6	32,7	6,48	16,2	65,4	33,7	36,1
Cr	626	440	156	322	634	407	920
Cu	1510	2540	345	1080	4730	1040	2050
Hg	1,8	1,6	8,18	1,46	2,02	4,33	0,669
Mo	7,29	29,6	4,87	15,8	30,5	49,9	47,8
Nb	25,9	11,7	<4	8,65	14,2	7,71	10,2
Ni	98,5	117	24,8	<9	332	117	142
Pb	3260	7130	974	3900	2650	2800	4010
S	21000	64500	100000	59300	22600	41300	53000
Sb	130	1490	358	1250	416	753	1320
Sc	3,18	2,42	<0,9	1,74	3,93	2,16	2,1
Sn	90,7	1430	306	1130	205	535	1010
Sr	402	338	143	344	443	330	337
V	39,8	42,2	11,2	32,9	52,3	31,5	40,7
W	<50	<50	<40	<50	45,4	<50	<50
Y	10,5	11,2	4,07	8,29	15,7	8,51	8,82
Zn	12600	46400	7390	25700	8720	13300	30000
Zr	168	146	35,1	81,2	219	174	112
Br	202	2730	958	2220	796	1080	1390

Post IX Jämförelse av mätning av totalhalt med XRF och med totaluppslutning

	RTF	A2R	A3R	A4R	A5F	A6R	A7R
	%TS						
Ag	0,0004	0,003	0,001	0,003	0,002	0,001	0,004
Ag XRF		0,002		0,002	0,002		0,003
As	0,0508	0,0118	0,0049	0,0151	0,0153	0,0291	0,1190
As XRF	0,072	0,030	0,003	0,026	0,015	0,028	0,187
Ba	0,423	0,155	0,0374	0,108	0,256	0,138	0,118
Ba XRF	0,285	0,092	0,025	0,056	0,209	0,096	0,056
Ca	18,3	14,6	9,1	15,7	16,5	25,4	14,2
Ca XRF	24,8	10,3	7,9	12,6	19,7	30,3	13,5
Cd	0,00175	0,0319	0,00374	0,0163	0,00388	0,0112	0,0203
Cd XRF	0,002	0,025	0,004	0,010	0,003	0,008	0,016
Cr	0,0626	0,044	0,0156	0,0322	0,0634	0,0407	0,092
Cr XRF	0,077	0,036	0,016	0,037	0,060	0,039	0,095
Cu	0,151	0,254	0,0345	0,108	0,473	0,104	0,205
Cu XRF	0,140	0,291	0,031	0,113	0,517	0,094	0,254
Fe	1,40	2,27	0,25	0,99	2,48	1,97	1,47
Fe XRF	2,07	1,82	0,28	0,90	2,96	2,00	1,22
K	1,61	5,02	1,54	6,82	1,25	2,05	5,38
K XRF	1,61	5,92	1,90	7,41	1,18	1,90	6,65
Mn	0,170	0,073	0,018	0,054	0,116	0,064	0,073
Mn XRF	0,229	0,083		0,044	0,130	0,055	0,069
Mo	0,001	0,003	0,000	0,002	0,003	0,005	0,005
Mo XRF		0,002			0,002	0,004	0,005
Pb	0,326	0,713	0,097	0,39	0,265	0,28	0,401
Pb XRF	0,372	0,897	0,122	0,454	0,330	0,269	0,519
Sb	0,013	0,149	0,0358	0,125	0,0416	0,0753	0,132
Sb XRF	0,011	0,111	0,026	0,078	0,037	0,056	0,092
Sn	0,009	0,143	0,031	0,113	0,021	0,054	0,101
Sn XRF	0,010	0,146	0,031	0,090	0,050	0,054	0,098
Sr	0,040	0,034	0,014	0,034	0,044	0,033	0,034
Sr XRF	0,026	0,022	0,010	0,024	0,030	0,022	0,021
Ti	2,64	1,21	0,26	0,89	1,20	0,73	0,96
Ti XRF	2,45	0,66	0,17	0,55	1,00	0,47	0,62
Zn	1,26	4,64	0,739	2,57	0,872	1,33	3
Zn XRF	1,40	5,03	0,79	2,85	0,95	1,24	3,72
Zr	0,017	0,015	0,004	0,008	0,022	0,017	0,011
Zr XRF	0,015	0,011	0,003	0,008	0,018	0,016	0,010

Post III Lakning av originalaskor enligt SS-EN-12457-3 (NFS 2004:10), L/S=10 samt mottagningskriterier för deponier. Enhet: mg/kg TS

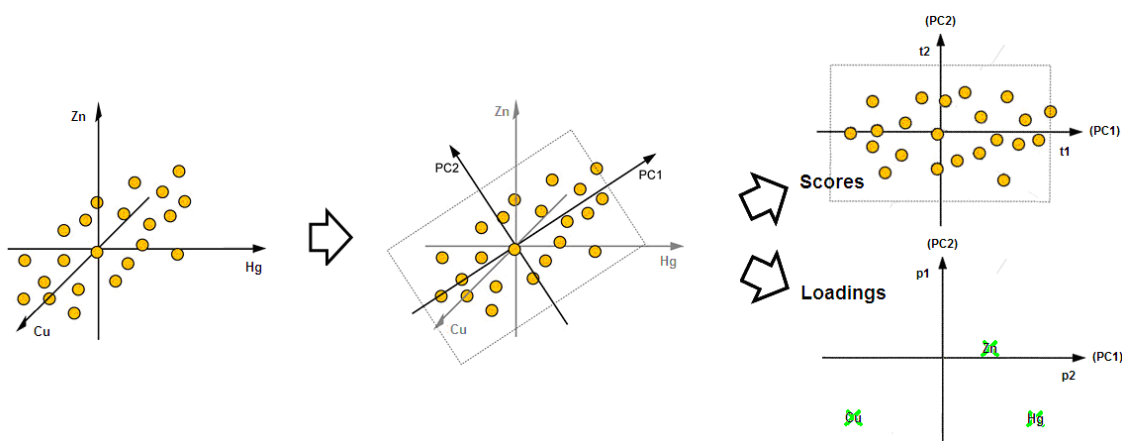
Krav enligt NFS 2004:10 (med
uppdateringar NFS2010:4)

Ämne	RTF	A2R	A3R	A4R	A5F	A6R	A7R	Inert	Icke-farligt avfall	Farligt avfall
Ag	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,09			
Al	0,42	53,1	247	2,42	180	2,74	11,0			
As	0,12	0,07	0,32	0,23	0,05	0,05	1,73	0,5	2	25
Ba	2,26	3,99	2,15	4,75	5,44	31,78	4,42	20	100	300
Br	208	3021	944	2259	822	1289	1888			
Cd	0,01	132	3,93	0,09	0,05	0,02	0,05	0,04	1	5
Co	0,01	0,19	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00			
Cr	3,35	0,06	0,41	0,89	0,01	0,58	22,9	0,5	10	70
Cu	1,42	0,23	1,91	1,44	0,31	6,67	0,30	2	50	100
Hg	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,2	2
Mn	0,04	21,40	0,17	0,04	0,15	0,08	0,02			
Mo	1,53	8,72	2,45	5,68	2,77	4,65	14,3	0,5	10	30
Ni	0,10	0,15	0,01	0,01	0,01	0,19	0,01	0,4	10	40
Pb	234	31,6	4,09	78,3	0,08	875	8,41	0,5	10	40
Sb	0,02	1,06	16,57	0,08	0,27	0,04	0,07	0,06	0,7	5
Se	0,07	0,23	0,41	0,15	0,37	0,04	0,32	0,1	0,5	7
Zn	44,1	117	125	24,3	0,28	58,6	10,6	4	50	200
DOC	16,6	7,67	8,34	7,68	6,55	55,4	8,28	500	800	1000
Cl	33200	106000	224000	138000	64500	115000	116000	800	15000	25000
F	10,0	15,4	17,4	24,7	10,8	11,0	22,6	10	150	500
SO ₄	17000	51700	154000	59300	8200	10500	44100	1000	20000	50000
Ca	27900	7100	5900	7770	32900	59800	7890			
Fe	0,80	0,30	0,09	0,09	0,04	0,92	0,06			
K	9140	54800	20900	72600	10200	23400	63200			
Mg	5,34	379	7,53	5,55	9,33	5,41	5,49			
Na	5890	61600	209000	78500	13800	27500	64500			

Post IV Beskrivning av multivariat analys med PCA och PLS

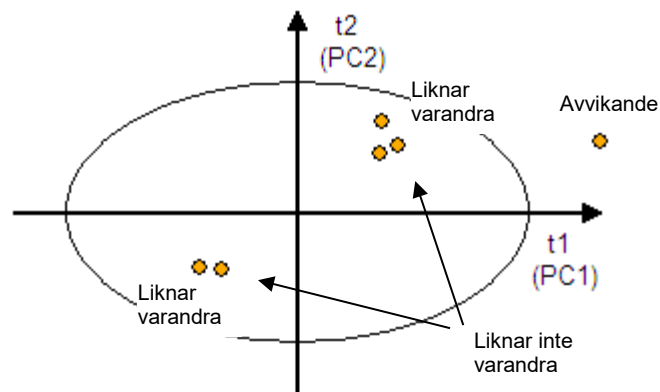
En stor del av informationen i stora dataset handlar ofta om samvariation mellan de olika parametrarna av intresse, vilket inte traditionella datanalytiska metoder kan hantera. Ett sätt att analysera sådan samvariation är multivariat modellering med t.ex. metoden PCA (Principal Component Analysis). I många sammanhang krävs analys av ett stort antal variabler som i stor utsträckning samvarierar. PCA är ett kraftfullt verktyg för att se mönster såsom avvikande data, trender och grupper i datasetet, och PLS används för att skapa modeller som beskriver förhållandet mellan x och y-variabler.

PCA och PLS reducerar multidimensionella dataset till färre dimensioner genom att projicera ner data på ett fåtal s.k. principalkomponenter som beskriver så mycket som möjligt av variationen i data. En PCA-modell beräknas bara på x-variabler och beräknas på ett sådant sätt att modellen beskriver så mycket som möjligt av variansen i datasetet, medan PLS även tar hänsyn till korrelation med y-variabler. Resultaten från PCA- och PLS-modeller visualiseras ofta i score-plottar och loadings-plottar, där score-plottarna innehåller information om fördelningen av proverna (i detta fall kommunerna) och loadings-plottarna visar förhållande mellan variablerna. För att tydliggöra principen visas en geometrisk tolkning av PCA i figuren nedan. Principen för PLS liknar den för PCA, men principalkomponenterna läggs ut så att även korrelation till y optimeras.



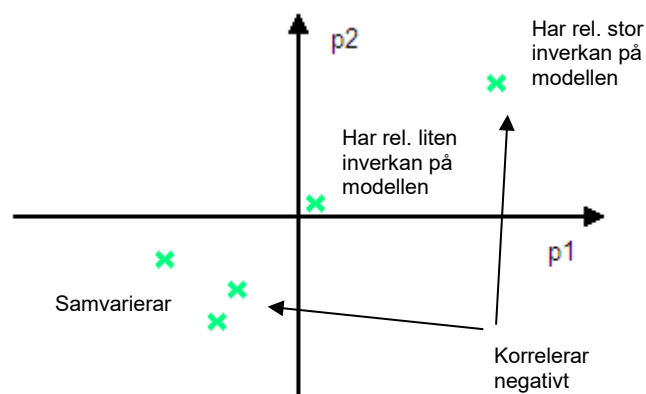
Med hjälp av PCA kan man få information om vilka variabler som är viktiga för det undersökta systemet, vilka variabler som är korrelerade, hur proverna är grupperade och vilka prover som avviker markant från övriga. Denna typ av information kan extraheras genom att studera ett antal plottar och kvalitetsmått för modellen.

Två av plottarna som kan användas för att extrahera information om variablerna och proverna är scoreplottar och loadingsplottar. I scoreplotten visas provernas positioner i det nya koordinatsystemet som principalkomponenterna bildar. Då kan relationen mellan proverna studeras och grupper av prover och avvikande prover identifieras. Prover som ligger nära varandra liknar varandra medan prover som ligger långt från varandra är mer olika varandra. Nedan visas ett exempel på en scoreplot.



Exempel på en scoreplot där de tre proverna som grupperar sig uppe till höger i plotten har liknande egenskaper och där de två proverna som finns i nedre vänstra hörnet också liknar varandra. Dessa två grupper av prover har motsatta egenskaper. Provet längst ut till höger kan ses som ett avvikande prov (outlier).

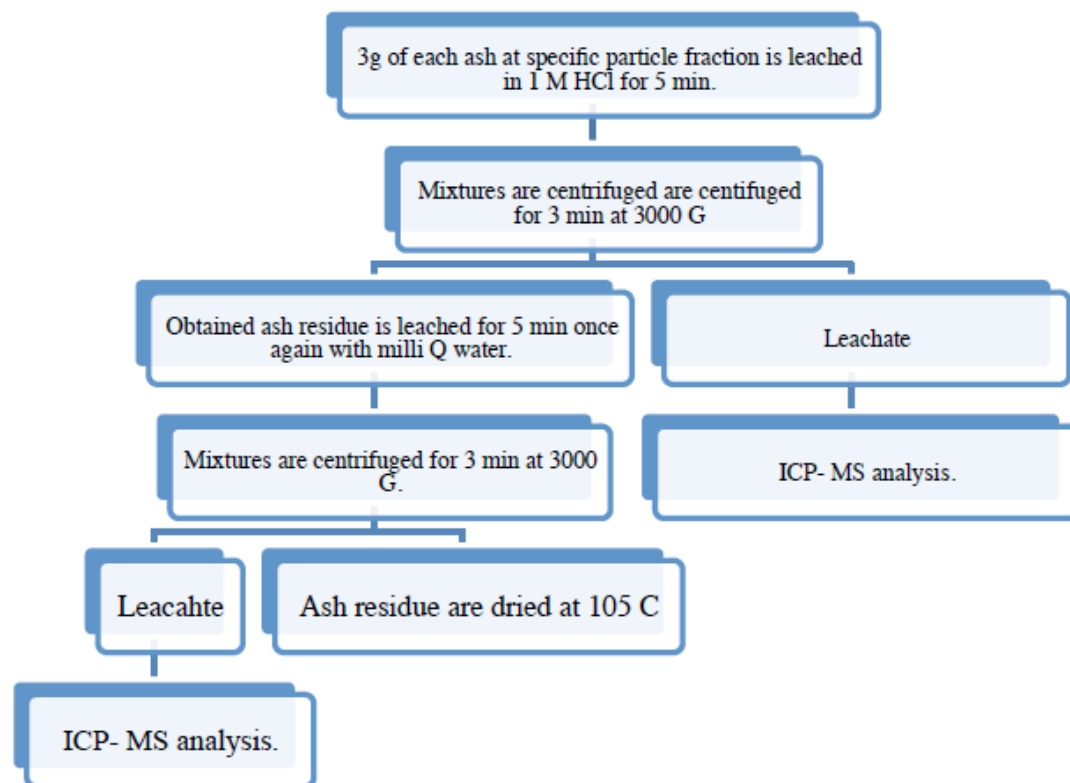
Loadingsplotten visar relationen mellan variablerna; variabler som ligger nära varandra samvarierar. Loadingplotten beskriver också variablernas inverkan på de principalkomponenter som man studerar; ju längre ut på axlarna en variabel befinner sig desto större inverkan har den på modellen. Nedan visas ett exempel på en loadingsplot.



Exempel på en loadingsplot. De tre variablerna i nedre vänstra hörnet samvarierar, variabeln nära origo har liten påverkan på modellen och variabeln uppe i högra hörnet korrelerar negativt till de tre variablerna i nedre vänstra hörnet och har relativt stor påverkan på modellen.

Post X Process för sur lakning av storleksfraktionerade askor (A5F och A7R)

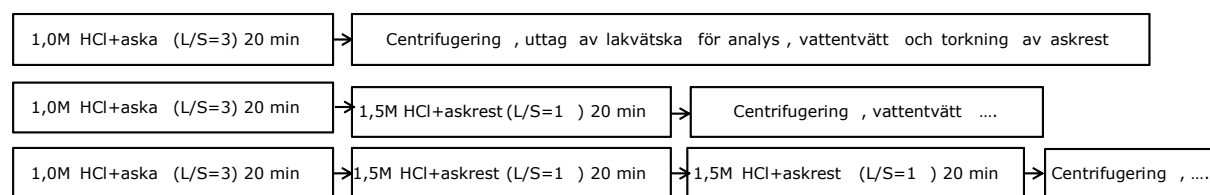
Fraktioner från två askor behandlades enligt nedan:



L/S=3 i syralakningen och L/S=0,6 i vattentvätten

Post XII Utförande av lakning av originalaskor med olika koncentrationer av HCl

Originalaskorna lakades med HCl enligt följande schema:



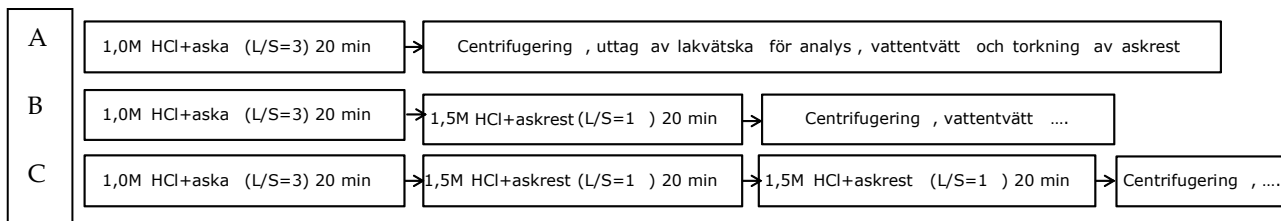
Först gjordes testlakningar i syfte att hitta lämplig koncentration på syran för att nå pH ca 3,5.

L/S 3, 20 min, användes i alla lakningar. Centrifugering 3000*g, 15 min, varpå pH i supernatanterna mättes.

Lakningarna utfördes därefter enligt följande:

- 10 g aska och 30 g vätska
- L/S=3 (10 g aska, 30 mL syra) lakades i 20 min
- Centrifugering 3000*g i 15 min
- Efter sista lakningssteget för resp. askprov tvättades askresterna med MQ (L/S=1, 20 min). Ett askrestprov togs ut för torkning utan vattentvätt.

- Alla L/S räknades på ursprunglig torr massa aska.
- Askresterna torkades vid 105°C.
- Samtliga lösningar filtrerades genom syrabeständiga filter.
- Alla lösningar analyserades med ICP. För att minska antalet analyser mäts bara sista syra-steget i respektive serie, dvs för B nedan analyseras endast lösningen från 2M HCl samt vattentvätten istället för 1,5 M och 2 M lakningarna samt vattentvätt.



Analyser

Följande ämnen analyserades med ICP:

Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Se, Sr, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, Tl, Cr, Ni, Cu, As, Cd, Hg, Pb, och Zn.

Utvalda anjoner (acetat, klorid, nitrat, bromid, nitrat, fosfat och sulfat) analyserades med jonkromatograf (ICS-900, Dionex). Spädning varierade mellan 1000 och 4000 gånger.

Post VII Resultat av lakning av askor RTF, A2R, A3R och A4R med olika koncentrationer HCl. A=Lakat vid 1 M HCl, B= tvätt efter 1 M HCl, C= Lakat vid 1 M + 1,5 M HCl, D= tvätt efter 1 M + 1,5 M HCl, E=Lakat efter andra omgången 1,5 M HCl, F= tvätt efter 1M+1M+1,5 M HCl

	RTF		A2R		A3R		A4R	
Ti	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released
A	<0,0002	<1	<0,002	<1	37	5,300	0,003	<1
B	0,000	<1	<0,001	<1	0,04	<1	0,001	<1
C	<0,00005	<1	<0,001	<1	14	<1	<0,001	<1
D	<0,00005	<1	<0,0005	<1	4,8	<1	0,001	<1
E	0,000	<1	181	2	86	4,205	0,003	<1
F	0,000	<1	0,01	<1	31	1,498	<0,0005	<1
Na								
A	2090	77	20500	171	66600	154	30100	181
B	981	12	9400	26	29000	22	11700	23
C	1060	13	9910	27	28700	22	13000	26
D	456	6	4230	12	10300	8	5630	11
E	554	7	4460	12	10900	9	6250	13
F	228	3	2090	6	3870	3	2640	5
Mg								
A	<2	<1	1190	37	979	88	1060	39
B	<2	<1	587	6	436	13	429	5
C	<2	<1	1410	15	663	20	1380	17
D	<2	<1	689	7	302	9	660	8
E	1640	17	1240	12	313	10	1510	19
F	721	8	641	6	126	4	690	9
Al								
A	<0,04	<1	119	1	1610	49	0,383	<1
B	<0,02	<1	12	<1	506	5	<0,04	<1
C	<0,01	<1	936	3	1540	16	41,6	<1
D	<0,01	<1	125	<1	725	7	5,02	<1
E	<0,02	<1	4200	13	758	8	1060	4
F	0,002	<1	556	2	302	3	161	<1
Cr								
A	0,051	<1	2	1	8	16	<0,05	<1
B	0,023	<1	<0,05	<1	2	1	<0,01	<1
C	0,029	<1	5	1	7	4	0,682	<1
D	0,030	<1	0,08	<1	3	2	<0,03	<1
E	<0,005	<1	23	5	4	3	7	2,1
F	0,002	<1	0,59	<1	2	1	0,061	<1

	RTF		A2R		A3R		A4R	
Mn	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released
A	<0,004	<1	42	29	40	110	42	38
B	<0,002	<1	19	4	18	16	16	5
C	<0,001	<1	39	9	31	28	40	12
D	<0,001	<1	18	4	14	13	17	5
E	145	14	49	11	15	14	42	13
F	40	4	20	4	6	6	19	6
K								
A	3100	100	16600	177	6290	217	26800	208
B	1460	16	7610	27	2630	30	10300	27
C	1530	17	8680	31	2630	30	10900	28
D	668	7	3550	13	974	11	4720	12
E	720	8	4410	15	1040	12	5730	15
F	308	3	1890	6	359	4	2360	6
Ca								
A	21900	53	5770	18	630	3	10500	31
B	11300	9	3410	4	946	2	4970	5
C	23600	19	11600	12	3000	5	15400	15
D	11400	9	5780	6	3000	5	7230	7
E	23400	20	10500	11	4000	7	16300	16
F	9560	8	6210	6	2530	4	7640	7
Fe								
A	<0,00008	<1	0,032	<1	388	69	0,748	<1
B	<0,00004	<1	<0,0004	<1	102	6	<0,08	<1
C	<0,00002	<1	0,424	<1	481	28	418	6
D	<0,00002	<1	0,249	<1	235	14	63	0,9
E	<0,00004	<1	0,978	<1	269	16	493	7
F	<0,000004	<1	0,355	<1	115	7	214	3
Ni								
A	<0,01	<1	3	8	2	21	2	54
B	<0,005	<1	1	1	0,76	3	0,67	7
C	<0,003	<1	3	3	2	7	2	27
D	<0,003	<1	2	1	1	4	1	13
E	2	2	4	3	1	5	2	26
F	0,595	<1	2	1	0,61	2	1	13

Co	RTF		A2R		A3R		A4R	
	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released
A	<0,001	<1	2	16	0,72	33	<1	14
B	<0,0005	<1	0,79	2	0,31	5	<1	2
C	<0,0003	<1	1	4	0,57	9	<1	6
D	<0,0003	<1	0,75	2	0,29	4	<1	3
E	1,33	4	2	6	0,34	5	1	6
F	0,228	<1	0,76	2	0,15	2	<1	3
Cu								
A	0,263	<1	5	<1	4	4	0,25	<1
B	0,116	<1	1	<1	10	3	0,13	<1
C	0,062	<1	3	<1	83	24	10	<1
D	0,067	<1	1	<1	42	12	1	<1
E	0,02	<1	27	1	57	17	3	<1
F	0,018	<1	3	<1	26	8	0,93	<1
Zn								
A	6	<1	9910	64	1910	77	4970	58
B	5	<1	4000	9	818	11	934	4
C	1	<1	6150	13	951	13	3600	14
D	2	<1	2410	5	398	5	1210	5
E	240	2	4150	9	476	6	2810	11
F	4	<1	1540	3	199	3	1180	5
As								
A	0,07	<1	<0,2	<1	6	36	<0,1	<1
B	0,02	<1	<0,1	<1	1	2	<0,02	<1
C	<0,04	<1	<0,1	<1	5	11	<1	<1
D	<0,02	<1	<0,05	<1	3	5	<0,05	<1
E	0,10	<1	<1	25	3	7	<1	<1
F	0,04	<1	0,19	<1	2	4	<1	<1
Se								
A	0,02	5	0,05	2	0,19	22	0,01	<1
B	0,01	<1	0,03	<1	0,27	11	0,01	<1
C	0,02	2	0,03	<1	0,02	<1	0,01	<1
D	0,01	1	0,02	<1	0,01	<1	0,01	<1
E	0,02	2	0,28	4	0,01	<1	0,04	<1
F	0,01	<1	0,02	<1	0,00	<1	0,03	<1

	RTF		A2R		A3R		A4R	
Mo	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released
A	0,35	14	<0,1	1	0,383	23	<0,05	<1
B	0,24	3	<0,05	<1	0,0222	<1	<0,01	<1
C	0,42	6	<0,05	<1	0,715	15	<0,05	<1
D	0,32	4	<0,03	<1	0,246	5	<0,03	<1
E	0,48	7	4	13	0,627	13	<0,05	<1
F	0,29	4	<0,03	<1	0,297	6	<0,03	<1
Ag								
A	<0,001	<1	0,108	1	0,065	3	0,027	<1
B	<0,001	<1	0,005	<1	0,037	<1	0,002	<1
C	<0,001	<1						
D	<0,001	<1	0,008	<1	0,021	<1	0,004	<1
E	0,002	<1	0,215	<1				
F	0,001	<1	0,028	<1	0,017	<1	0,017	<1
Cd								
A	<0,001	<1	76	72	12	95	46	84
B	<0,0005	<1	46	14	5	14	22	13
C	0,002	<1	42	13	5	14	23	14
D	0,001	<1	24	7	2	5	13	8
E	0,83	5	16	5	2	6	8	5
F	0,59	3	18	6	0,75	2	7	5
Sn								
A	<0,01	<1	<0,1	<1	26	26	<0,05	<1
B	<0,005	<1	<0,05	<1	0,04	<1	<0,01	<1
C	<0,003	<1	<0,05	<1	11	4	<0,05	<1
D	<0,003	<1	<0,03	<1	0,11	<1	<0,03	<1
E	<0,005	<1	224	15	24	8	<0,05	<1
F	<0,0005	<1	<0,03	<1	1	<1	<0,03	<1
Sb								
A	<0,002	<1	0,04	<1	44	37	3	<1
B	<0,001	<1	0,62	<1	6	2	0,92	<1
C	<0,0005	<1	0,15	<1	1	0	0,09	<1
D	<0,0005	<1	0,24	<1	11	3	0,06	<1
E	3	2	203	13	7	2	0,10	<1
F	<3	2	0,33	<1	6	2	0,20	<1

	RTF		A2R		A3R		A4R	
	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released
Ba								
A	6	<1	1	<1	3	3	3	<1
B	4	<1	0,75	<1	0,12	<1	1	<1
C	8	<1	2	<1	0,37	<1	4	<1
D	4	<1	0,60	<1	0,18	<1	1	<1
E	1	<1	38	2	0,35	<1	2	<1
F	0,48	<1	0,53	<1	0,20	<1	0,81	<1
Hg								
A	<0,00002	<1	0,001	<1	<0,02	1	0,001	<1
B	<0,00002	<1	0,000	<1	0,000	<1	0,000	<1
C	<0,00002	<1	0,001	<1	<0,00002	<1	0,001	<1
D	<0,00002	<1	0,0001	<1	0,0000	<1	0,000	<1
E	0,000	<1	0,06	4	0,001	<1	0,001	<1
F	0,000	<1	0,001	<1	0,000	<1	0,000	<1
Pb								
A	136	12	47	2	277	85	23	2
B	62	2	47	<1	48,5	5	8	<1
C	21	<1	75	1	141	14	82	2
D	18	<1	65	0,91	34	3	26	<1
E	0,05	<1	98	<1	59	6	60	2
F	0,00	<1	114	2	13	1	84	2
V								
A	<0,001	<1	0,02	<1			<0,005	<1
B	<0,0005	<1	<0,005	<1	0,79	7	<0,001	<1
C	<0,0003	<1	3	7	2,1	19	<0,005	<1
D	<0,0003	<1	0,04	<1	0,96	9	<0,003	<1
E	0,06	<1			0,99	9	2,08	6
F	0,01	<1	0,46	1	0,40	4	0,00	<1

Post VIII Resultat av lakning av askor A5F, A6R och A7R med olika koncentrationer HCl. A=Lakat vid 1 M HCl, B= tvätt efter 1 M HCl, C= Lakat vid 1 M + 1,5 M HCl, D= tvätt efter 1 M + 1,5 M HCl, E=Lakat efter andra omgången 1,5 M HCl, F= tvätt efter 1M+1M+1,5 M HCl

	A5F		A6R		A7R	
Ti	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released
A	0,000	<1	0,002	<1	0,4	<1
B	0,000	<1	<0,0002	<1	<0,0005	<1
C	<0,0005	<1	0,0003	<1	<0,001	<1
D	<0,0001	<1	<0,0001	<1	<0,0005	<1
E	0,10	<1	<0,0001	<1	0,01	<1
F	0,002	<1	0,0002	<1	0,003	<1
Na						
A	4690	111	8700	176	21100	169
B	2290	18	4460	30	10200	27
C	2430	19	4470	31	11800	31
D	1040	8	2030	14	5440	14
E	1620	13	2050	14	5960	16
F	751	6	871	6	2500	7
Mg						
A	964	24	<2	<1	1050	34
B	518	4	<2	<1	550	6
C	1600	14	<2	<1	1420	15
D	761	6	<2	<1	731	8
E	1750	15	945	11	1670	18
F	872	7	318	4	772	8
Al						
A	<0,02	<1	<0,1	<1	16	<1
B	0,044	<1	<0,04	<1	0,1	<1
C	248	<1	<0,04	<1	144	<1
D	10,8	<1	<0,02	<1	16,3	<1
E	1800	2	<0,02	<1	1220	4
F	365	<1	0,11	<1	239	<1
Cr						
A	<0,005	<1	0,047	<1	0,11	<1
B	0,003	<1	0,042	<1	<0,03	<1
C	2	<1	0,031	<1	3	<1
D	<0,005	<1	0,036	<1	<0,03	<1
E	6	<1	<0,005	<1	9	<1
F	0,203	<1	0,01	<1	0,46	<1

	A5F		A6R		A7R	
	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released
Mn						
A	30	13	<0,01	<1	44	30
B	10	1	<0,004	<1	22	5
C	39	6	<0,004	<1	51	11
D	17	2	<0,002	<1	23	5
E	43	6	33	9	59	13
F	21	3	0,0028	<1	26	6
K						
A	3030	130	7270	186	19000	189
B	1520	22	3770	32	9550	32
C	1660	24	3650	32	10500	34
D	693	10	1680	15	4840	16
E	1010	14	1700	15	5820	19
F	456	6	736	6	2430	8
Ca						
A	25100	70	33300	59	8380	27
B	12400	11	17700	10	5160	6
C	23500	22	31100	19	13600	15
D	9940	9	14200	9	6670	7
E	18600	17	26900	16	16000	17
F	8990	8	11300	7	7280	8
Fe						
A	<0,04	<1	<0,2	<1	4	<1
B	<0,004	<1	<0,08	<1	<0,2	<1
C	523	3	<0,08	<1	156	2
D	69	<1	<0,04	<1	<0,2	<1
E	854	5	<0,04	<1	506	5
F	359	2	<0,004	<1	272	3
Ni						
A	2	2	<0,03	<1	2	5
B	0,74	<1	<0,01	<1	0,96	0,68
C	4	1	<0,01	<1	3	2
D	2	<1	<0,005	<1	1	1
E	5	1	1,24	1	3	2
F	3	<1	0,00156	<1	2	1

	A5F		A6R		A7R	
	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released
Co						
A	1	7	<0,003	<1	1	10
B	0,40	<1	<0,001	<1	0,47	1
C	3	4	<0,001	<1	1	4
D	1	2	<0,0005	<1	0,71	2
E	4	6	0,448	1	2	4
F	2	3	0,00	<1	0,78	2
Cu						
A	0,02	<1	0,96	<1	2	<1
B	0,16	<1	0,47	<1	0,51	<1
C	1,44	<1	0,48	<1	5	<1
D	0,77	<1	0,21	<1	5	<1
E	1,16	<1	0,60	<1	6	<1
F	2,59	<1	0,004	<1	13	<1
Zn						
A	399	14	21	<1	6490	65
B	7,66	<1	15	<1	2120	7
C	1230	14	8	<1	5400	18
D	420	5	5	<1	2120	7
E	1180	13	80	<1	3770	12
F	534	6	0,026	<1	1600	5
As						
A	<0,02	<1	<0,05	<1	0,34	<1
B	<1	<1	<0,03	<1	<0,05	<1
C	<1	<1	<0,05	<1	<0,1	<1
D	<0,01	<1	<0,02	<1	0,06	<1
E	<1	<1	<1	<1	0,42	<1
F	<0,02	<1	<0,02	<1	0,46	<1
Se						
A	<1	19	0,01	<1	0,04	1,95
B	<1	5	0,01	<1	0,03	<1
C	<1	6	0,01	<1	0,04	<1
D	<1	4	0,01	<1	0,03	<1
E	<1	5	0,01	<1	0,04	<1
F	<1	4	0,00	<1	0,03	<1

	A5F		A6R		A7R	
	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released
Mo						
A	0,457	4	0,843	5	<0,05	<1
B	0,523	2	0,763	2	<0,03	<1
C	<0,03	<1	0,92	2	<0,05	<1
D	<0,005	<1	0,638	1	<0,03	<1
E	0,035	<1	1,16	2	<0,05	<1
F	0,006	<1	0,746	2	<0,03	<1
Ag						
A	0,001	<1	<0,001	<1	0,094	<1
B	0,001	<1	<0,001	<1	0,002	<1
C	0,009	<1	<0,001	<1	0,058	<1
D	0,001	<1	<0,001	<1	0,010	<1
E			0,072	<1		
F	0,0212	<1	0,001	<1	0,049	<1
Cd						
A	3	25	<0,003	<1	56	83
B	4	10	<0,001	<1	35	17
C	3	7	0,01	<1	40	19
D	3	9	0,002	<1	24	12
E	3	8	38	34	25	12
F	3	8	0,29	<1	12	6
Sn						
A	<0,005	<1	<0,03	<1	0,21	<1
B	<0,0005	<1	<0,01	<1	<0,03	<1
C	<0,03	<1	<0,01	<1	<0,05	<1
D	<0,005	<1	<0,005	<1	<0,03	<1
E	<0,03	<1	<0,005	<1	<0,05	<1
F	<0,005	<1	<0,0005	<1	<0,03	<1
Sb						
A	1	<1	<0,005	<1	2	<1
B	0,68	<1	<0,002	<1	0,59	<1
C	0,07	<1	<0,002	<1	0,15	<1
D	0,02	<1	<0,001	<1	0,41	<1
E	0,07	<1	13	2	0,13	<1
F	0,06	<1	2	<1	0,17	<1

	A5F		A6R		A7R	
	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released	Leachate, mg/L	% released
Ba						
A	5	<1	14	3	3	<1
B	1	<1	8	<1	1	<1
C	2	<1	24	2	3	<1
D	0,89	<1	11	<1	1	<1
E	1	<1	4	<1	3	<1
F	0,58	<1	0,87	<1	0,46	<1
				<1		
Hg						
A	<0,00002	<1	<0,00002	<1	0,0003	<1
B	<0,00002	<1	<0,00002	<1	<0,00002	<1
C	<0,00002	<1	<0,00002	<1	0,0002	<1
D	<0,00002	<1	<0,00002	<1	0,0000	<1
E	<0,00002	<1	0,0017	<1	0,0004	<1
F	<0,00002	<1	0,0000	<1	0,0001	<1
Pb						
A	0,49	<1	323	34	39	3
B	0,02	<1	124	4	14	<1
C	9	<1	151	5	70	2
D	6	<1	43	2	54	1
E	8	<1	0	<1	111	3
F	4	<1	0,001	<1	139	3
V						
A	<0,0005	<1	<0,002	<1	0,03	<1
B	0,01	<1	<0,001	<1	<0,003	<1
C	0,05	<1	<0,001	<1	0,01	<1
D	<0,0005	<1	<0,0005	<1	<0,003	<1
E	3	5	0,04	<1	1,5	4
F	0,016	<1	0,01	<1	0,02	<1

Post IX Utförande av lakning av askor RTF, A2R, A5F och A7R vid olika pH

Askorna RTF, A2R, A5F och A7R valdes ut för denna analys baserat på panntyp, bränsle och asksammansättning. Askorna lakades i två steg: Steg 1 vid pH 3 under 20 min, filtrering och vattentvätt (milli Q-vatten, L/S 1,25). Tvättvattnet tillsattes till laklösningen från steg 1 och sedan lakades den fasta askresten vid pH 1 (steg 2) under 20 min och filtrering. Filtreringen gjordes med 45µm filter och vattensug. Efter steg två tvättades askresten igen med milli Q-vatten, L/S 1,25 som sedan tillsattes lakvätskan från steg 2. Askresten torkades i ugn, 105°C i 48h.

Post X Utlakade mängder av olika element från försök 6.3.2 ”Lakning vid olika pH”. Resultat visas som mg per kg torr aska.

	RTF				A2R				A5F				A7R			
	Aska	pH3	pH1	Rest	Aska	pH3	pH1	Rest	Aska	pH3	pH1	Rest	Aska	pH3	pH1	Rest
Cl	-	254000	168000	218000	64500	218000	256000	-	254000	254000	192100	-	53000	191000	176000	-
S	21000	7620	16800	10500	24200	10500	24200	22600	22600	7960	17000	-	-	7920	9950	-
F	-	184	720	1010	-	1010	2350	-	1100	1100	542	-	-	168	3690	-
Na	12610	6990	3420	6620	57400	48800	13500	2650	20100	11400	7350	6320	59600	46200	10500	4060
K	16100	6350	1980	9380	50200	37500	8740	2750	12500	6470	2030	5350	53800	39600	7610	3770
Ca	183000	88900	39000	32500	146000	15000	41000	77800	165000	79600	36700	40800	142000	17200	41000	78200
Fe	14000	133	3120	14900	5760	56	3900	16500	24800	796	3220	24800	5460	1,1	1290	13200
Mg	12400	3300	3060	5350	12400	3080	4240	3840	15300	3930	3620	6320	11800	2110	4450	4790
Mn	1700	387	498	717	731	86	235	352	1160	95	130	923	730	79	135	435
Al	32100	76	8400	25400	27500	1050	12800	11000	77400	2890	15300	63200	24800	162	7020	19600
Sb	130	6,4	38,4	88	1490	36	168	1280	416	15	67,8	355	1320	18	94	1170
As	508	1,7	150	325	118	2,4	65	59	153	7,0	90,4	49	1190	66	486	685
Ba	4230	8,3	2,28	1490	1550	3,0	4,6	242	2560	7,5	4,63	1020	1180	4,0	20	274
Pb	3260	27	31,8	3254	7130	375	942	5950	2650	36	15,8	2920	4010	116	445	3520
Cd	18	6,4	6,0	10	319	150	49	22	39	8,0	5,65	22	203	92	32	21
Co	33	3,2	5,22	20	33	2,5	4,8	20	65	5,5	8,475	44	36,1	1,7	4,1	25
Cu	1510	1,27	1,8	1490	2540	30,75	24	2750	4730	5,5	3,56	5350	2050	28	14	2100
Cr	626	3,2	72	496	440	11	40	247	634	21	55,9	457	920	7,3	70	538
Mo	7,3	0,32	0,46	11	30	0,19	4,4	20	31	0,49	5,59	20	47,8	1,1	4,2	37
Ni	99	5,5	9,0	77	117	5,3	11	105	332	8,5	9,61	282	142	2,9	7,6	103
Se	<1	0,32	0,3	5,5	6,4	0,22	0,34	7,8	1,9	0,43	0,283	5	6,17	0,31	0,29	8
Ag	3,6	0,06	0,06	5,5	30	0,49	0,13	30	21	0,050	0,057	23	35,6	0,56	0,08	36

	RTF				A2R				A5F				A7R			
	Aska	pH3	pH1	Rest	Aska	pH3	pH1	Rest	Aska	pH3	pH1	Rest	Aska	pH3	pH1	Rest
Sr	402	89	78	188	338	49	101	146	443	109	107	175	337	46	94	156
Tl	-	0,10	0,072	0,55	-	1,1	0,44	0,55	-	0,15	0,057	0	-	0,92	0,43	1
Sn	91	0,64	2,6	72	1430	0,53	6,5	1330	205	1,4	35	175	1010	0,29	32	880
Ti	26400	3,2	18	24800	12050	1,9	54	9610	12000	8,0	384	10200	9590	1,7	94	9780
V	40	0,13	14	26	42,2	3,5	25	16	52	5,5	24,3	26	40,7	0,89	16	28
Zn	12600	2290	6600	4360	46400	30800	9420	9150	8720	3184	1530	4470	30000	14200	7610	6360
Br	-	1140	900	-	-	4500	1610	-	-	1490	900	-	-	2080	1050	-

Post XI Utförande vattentvätt av askor vid L/S 2

Försök med 1 tvättomgång: 100 g aska tvättades med L/S=2 (MQ-vatten) i 6 min på skakbord, 100 rpm. Därefter centrifugerades proverna vid 3000*g, 5 min varpå de filtrerades genom 0,45 µm-filter. Askresterna torkades och sparades, liksom tvättvattnen, för analys.

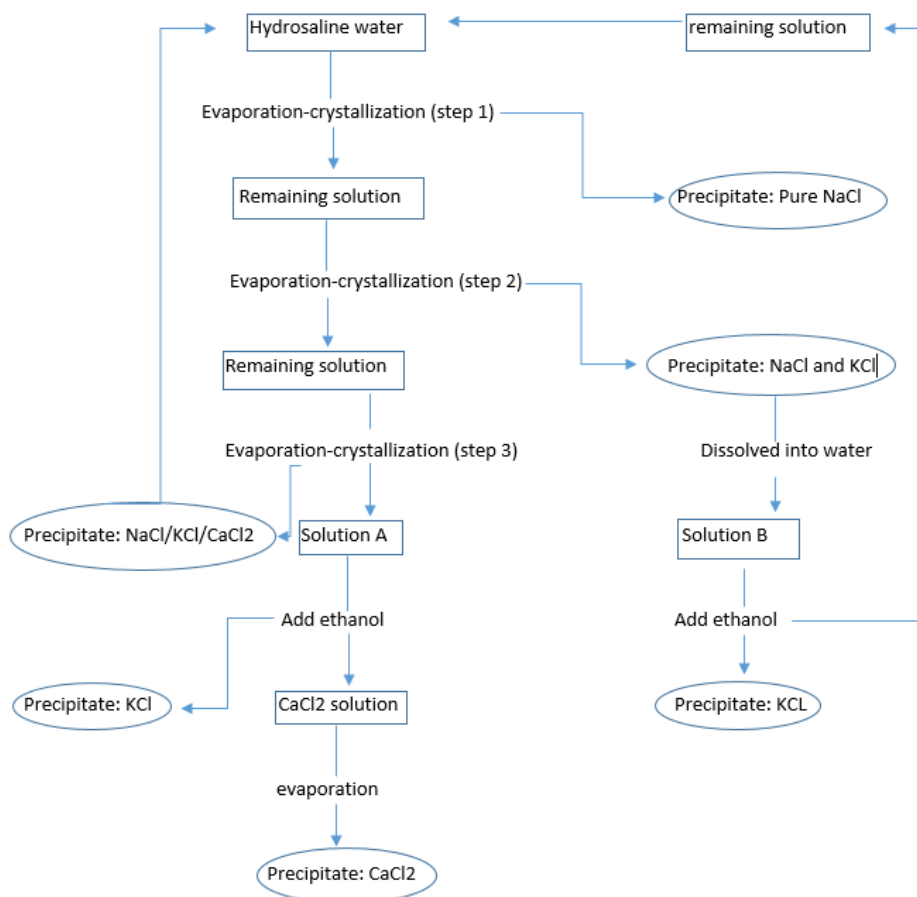
Försök med 2 tvättomgångar: 200 g aska tvättades med L/S=2 (MQ-vatten) i 6 min på skakbord, 100 rpm. Därefter centrifugerades proverna vid 3000*g, 5 min varpå de filtrerades genom 0,45 µm-filter. Askresterna tvättades igen med ytterligare 400 mL MQ-vatten varpå centrifugering och filtrering upprepades (alltså ingen ytterligare tvätt mellan tvätt-stegen). Askresterna torkades och sparades, liksom tvättvattnen, för analys.

Post XII Innehåll i tvättvattnen efter 1 och 2 vattentvättar vid L/S=2, enligt kapitel 6.4. Halter anges per kg torr aska. RTF:1 anger efter 1 vattentvätt och RTF:2 anger totalt efter två vattentvättar. Då analysvar erhållits som <X mg/mL har X använts i omräkning till mängd per kg aska.

	RTF:1	RTF:2	A2R:1	A2R:2	A3R:1	A3R:2	A4R:1	A4R:2	A5F:1	A5F:2	A6R:1	A6R:2	A7R:1	A7R:2
	mg/kg													
Ca	15300	21500	1480	3090	792	2330	2920	5080	27200	34700	47400	62900	2140	4012
Fe	<0,2	0,6	0,8	1,2	0,8	1,2	0,8	1,6	0,4	0,6	0,4	0,8	0,8	1,2
K	8700	11160	46000	59300	16900	20900	46400	74000	10000	12400	21200	27300	52400	70200
Mg	<1	2,8	370	473	100	102	4	8	6,22	7,47	4	5,8	102	103
Na	5080	7220	56200	68900	182000	221000	71400	92800	13000	16200	24200	31300	59800	75300
Si	<0,4	1,2	51,8	59,1	3,96	5,06	1,6	3,2	0,8	1,2	1,6	2,4	5,8	6,6
	µg/kg													
Al	4000	6000	8000	12000	8000	110400	8000	16000	82000	142200	8000	12000	14140	26600
As	2000	3000	4000	6000	4000	6000	4000	8000	2000	3000	4000	6000	4000	6000
B	3420	4230	19980	47300	20000	24900	17300	20200	746	1460	3020	3630	40800	44800
Ba	326	434	1030	1370	1034	1560	2340	2740	11140	13160	20400	23500	1820	2720
Cd	400	600	19900	264000	19900	20300	800	1600	400	600	800	1200	53600	54000
Co	400	600	800	1200	800	1200	800	1600	400	600	800	1200	800	1200
Cr	964	1160	800	1200	800	1200	800	1600	400	600	800	1200	5520	10900
Cu	2200	3060	34600	27400	34600	34800	2600	3570	1580	1990	17000	19300	548	834
Li	1690	2340	6380	40700	6380	7450	21600	28200	470	570	7340	9820	18540	23500
Mn	200	300	400	44300	400	600	400	800	200	300	400	600	5860	6060
Mo	512	794	1836	1200	1836	2328	3000	4568	1026	2494	2000	3018	5340	9500
Ni	800	1200	1600	2400	1600	2400	1600	3200	800	1200	1600	2400	1600	2400
P	4000	6000	8000	12000	8000	12000	8000	16000	4520	6520	8000	12000	8000	12000
Pb	418000	478000	9620	85200	9620	11700	446000	496000	2000	3000	1E+06	1540000	32200	57600
Sr	19500	29800	1290	15500	1290	6290	6040	15020	57400	76020	52000	71000	10500	19900
V	200	300	400	600	400	600	400	800	200	300	400	600	400	600
Zn	39200	53300	172000	8890000	171800	17400	302000	312000	1470	1570	125000	142000	72200	81000
Cl	32200	43300	248000	134000	248000	290200	147000	150400	77000	95200	142000	178000	1E+05	159000
SO ₄	2160	7200	146000	68100	146000	180000	23800	26400	82000	3950	2580	5480	33200	47600

Post XIII Utförande av saltåtervinning efter vattentvätt

Nedan visas flödesschema för indunstningsprocessen som låg till grund för de indunstningsförsök som gjordes i detta projekt. Hämtat från Tang, H., et al.2014.

**Asktvätt före indunstning:**

Två askor tvättades på skakbord (200rpm) med milli Q-vatten vid olika L/S (2, 4, 6) under olika tid (2, 10 och 20 minuter), se tabell 5 i rapporten. Efter tvätt filtrerades tvättvattnet av med hjälp av 45µm filter och vattensug. Askresten som samlats på filtret tvättades med milli Q-vatten (L/S 1,0) som sedan tillsattes tvättvattnet. Tvättvattnet användes sedan i indunstningsförsöken och askresten torkades i ugn vid 105°C i 48h.

Indunstning:

För indunstning sattes en glasbägare med tvättvatten in i ugnen (105°C). När 30 % av lösningen avdunstat filtrerades vätskan med 45µm filter och de saltkristaller som bildats fastnade på filtret. Kristaller fastnade också på glasbägarens kanter (Steg 1). Saltkristallerna från filter och bägare samlades upp var för sig och vatten tillsattes för att åter lösa saltet så att analys av innehållet av Na och K kunde göras med hjälp av MP-AES. Försöken var ej kvantitativa, bara kvalitativa och endast förhållandet Na/K studerades för att se om saltseparation mellan NaCl och KCl skedde vid indunstningen.

Filtratet (tvättvattnet som filtrerats) som fortfarande är saltrikt och utgjorde ca 70 % av den ursprungliga vätskan, hölls åter i en glasbägare och återfördes till ugnen för ytterligare avdunstning. Ca 30 % till av den ursprungliga vatteninnehållet avdunstades och saltkristallerna som bildats filtrerades av (Steg 2). Både saltkristaller från filter och bägarens kanter analyserades åter med MP-AES.

Filtratet sattes återigen in i ugnen i en glasbägare, nu återstod 30-40 % av den ursprungliga vätskan och provet indunstades tills ca 10 % av den ursprungliga vätskan återstod. Vätskan filtrerades och kristaller från filter och bägare analyserades. Även den återstående vätskan analyserades med MP-AES.

Post XIV Uttvättad mängd av olika ämnen i mg per kg aska tvättad vid vattentvätt enligt stycke 6.4.1. Askor analyserade är A5F och A7R. Första siffran anger tvättid och andra anger L/S. Exempel A5F-2-10 = aska A5F tvättad i två minuter med L/A 6.

Tvättlösning	A5F-2-2	A5F-2-6	A5F-10-2	A5F-10-6	A7R10-2	A7R10-6
Cl	54700	65100	52500	74000	99100	102000
S	1460	1480	945	2150	31400	46600
F	9	37	10	38	21	50
Na	7920	9470	7180	11400	50700	50200
K	7700	8290	7530	10100	43500	46000
Ca	22300	26000	21000	30900	2390	8370
Fe	0,41	1,2	0,35	1,3	0,48	1,20
Mg	10	30	9	34	846	956
Mn	0,2	0,6	0,2	0,7	29	32
Al	20	59	18	67	24	60
Sb	2,0	5,9	1,8	6,7	2,4	6,0
As	0,024	0,012	0,008	0,013	0,027	0,21
Ba	6,7	8,9	5,3	10	1,4	22
Pb	2,8	56	5,1	42	31	47
P	6,1	18	5,3	20	7,2	18
Cd	1,0	3,0	0,9	3,4	162	132
Co	1,0	3,0	0,9	3,4	1,2	3,0
Cu	0,7	3,6	2,3	2,0	1,4	3,3
Cr	1,0	3,0	0,9	3,4	1,2	3,0
Hg	0,00	0,001	0,000	0,001	0,001	0,01
Mo	2,4	2,9	1,9	3,5	0,3	0,6
Ni	1,0	3,0	0,9	3,4	2,2	3,0
Se	0,11	0,12	0,08	0,15	0,04	0,05
Ag	0,003	0,017	0,01	0,01	4,3	5,0
Sr	43	49	40	59	13	30
Tl	0,001	0,041	0,001	0,028	0,001	0,84
Sn	0,002	0,006	0,002	0,007	0,002	0,007
Ti	1010	2960	875	3360	1220	2990
V	0,004	0,012	0,004	0,013	0,005	0,012
Zn	4,1	15	4,6	12	2270	2330

Post XV RTF, A2R, A3R och A4R: Totalhalter i askrester efter syralakning vid pH=1 eller vattentvätt i 1 respektive 2 steg. Huvudelement anges i g/kg torr aska, medan spårelement anges i mg/kg torr aska.

	RTF			A2R			A3R			A4R		
	syra pH1	H ₂ O:1	H ₂ O:2	syra pH1	H ₂ O:1	H ₂ O:2	syra pH1	H ₂ O:1	H ₂ O:2	syra pH1	H ₂ O:1	H ₂ O:2
	g/kg											
Si	-	13,3	15,4	-	8,6	9,0		3,9	5,4		7,9	9,2
Al	46	3,2	3,8	24	3,1	3,5		1,5	2,1		3,0	3,6
Ca	59	15,1	11,9	170	12,7	13,2		12,2	15,8		13,9	15,3
Fe	27	3,6	1,5	36	4,0	1,8		3,0	0,6		3,6	1,0
K	17	0,7	0,7	6	1,8	0,5		0,7	0,3		2,9	0,6
Mg	10	1,2	1,1	8	1,2	1,2		0,6	0,9		1,1	1,3
Mn	1	0,1	0,1	1	0,1	0,1		0,0	0,0		0,0	0,0
Na	12	0,6	0,6	6	2,2	0,7		6,4	1,1		3,0	0,9
P	3	0,3	0,3	7	0,7	0,8		0,3	0,5		0,6	0,7
	mg/kg											
Ti	45	2,6	2,2	21	1,1	1,1		0,5	0,6		0,9	1,0
Ag	10	4,5	1,6	66	39,6	45,7		13,6	17,8		28,8	37,2
As	590	664	254	130	167	194		84,4	105		169	195
Ba	2700	4780	4250	530	1720	2080		612	914		1190	1670
Be	-	0,6	0,8	-	0,8	<0,5		<0,5	<0,5		0,5	0,7
Cd	19	22,7	8,2	47	160	135		26,3	59,3		174	210
Co	36	30,0	13,2	44	39,3	36,6		8,9	12,2		19,6	20,2
Cr	900	1060	844	540	1130	659		705	468		870	598
Cu	2700	1580	694	6000	3190	3790		561	763		1290	1600
Hg	23	1,9	1,6	24	2,0	0,4		15,8	1,9		1,7	1,9
Mo	20	8,4	3,2	44	34,1	40,5		7,0	7,2		14,4	14,6
Nb	-	27,2	28,6	-	13,7	15,8		5,5	8,8		10,7	15,3
Ni	140	95	45,4	230	138	139		34,9	41,9		64,2	80,2
Pb	5900	3470	1300	13000	10400	11600		1840	2690		4450	5310
S	-	22200	8040	-	61500	62900		105000	108000		59700	53700
Sb	160	171	70,1	2800	2130	2420		822	1010		1600	1860
Sc	-	3,9	3,4	-	2,9	3,0		1,3	1,9		2,6	3,4
Sn	130	95,9	38,4	2900	1760	1800		613	725		1190	1330
Sr	340	427	418	320	389	453		253	349		407	508
V	47	40,4	45,2	34	49,0	56,2		19,5	31,4		36,7	51,2
W	-	<50	<50	-	<50	<50		<50	<50		<50	<50
Y	-	11,1	12,2	-	12,1	15,2		5,6	8,8		10,1	13,0
Zn	7900	14600	6410	20000	40700	51000		14700	19600		32100	39000
Zr	-	178	167	-	164	205		57,6	85,7		137	147

Post XVI A5F, A6R och A7R: Totalhalter i askrester efter syralakning vid pH=1 eller vattentvätt i 1 respektive 2 steg. Huvudelement anges i g/kg torr aska, medan spårelement anges i mg/kg torr aska.

	A5F			A6R			A7R		
	syra pH=1	H ₂ O:1	H ₂ O:2	syra pH=1	H ₂ O:1	H ₂ O:2	syra pH=1	H ₂ O:1	H ₂ O:2
	g/kg								
Si	-	12,6	12,4		6,1	7,3		7,2	9,4
Al	130	9,0	9,0		2,2	2,6	19560	3,1	3,6
Ca	84	12,5	11,2		18,7	18,4		11,9	13,8
Fe	51	4,4	2,1		3,7	1,8		4,9	1,4
K	11	0,5	0,4		0,8	0,4		2,5	0,7
Mg	13	1,3	1,3		0,8	1,1		1,1	1,3
Mn	2	0,1	0,1		0,0	0,1		0,1	0,1
Na	13	1,1	0,9		1,1	0,5		2,2	0,9
P	2	0,5	0,5		0,3	0,4		0,7	0,8
Ti	21	1,1	1,0		0,6	0,8		1,0	1,1
	mg/kg								
Ag	48	27,2	26,1		13,6	13,2		41,6	54,1
As	100	159	175		323	355		1590	1950
Ba	2100	2720	2830		1200	1660		1270	1570
Be	-	1,1	1,2		0,6	0,8		0,7	0,6
Cd	46	38,6	39,8		125	129		138	260
Co	90	69,4	66,9		28,7	36,0		36,2	40,4
Cr	940	1060	772		825	643		1710	1410
Cu	11000	5290	5820		1100	1340		2660	3110
Hg	28	2,2	2,0		4,7	4,2		0,7	0,8
Mo	41	29,8	29,8		46,8	61,8		57,4	53,1
Nb	-	14,4	17,7		8,4	12,4		12,2	14,1
Ni	580	330,0	347		120	144		146	155
Pb	6000	3070	3220		2220	2170		4870	5670
S	-	23800	23900		40700	44900		54000	52700
Sb	730	470	508		922	1020		1810	2110
Sc	-	3,8	4,0		1,9	2,4		2,4	3,2
Sn	360	19	213		510	569		1190	1350
Sr	360	423	441		309	358		391	437
V	54	56,6	60,0		31,6	50,7		47,7	62,4
W	-	<50	<50		<50	<50		<50	<50
Y	-	15,6	17,6		7,9	10,7		9,9	12,1
Zn	9200	9880	11200		14500	17100		38400	43400
Zr	-	224	231		144	213		119	150

Post XVII. Utlakade mängder från askrester lakade med vatten i ett eller två steg enligt SS-EN-12457-3. Alla halter anges i mg/kg torr aska. Som jämförelse anges gränsvärden för utlakningen vid mottagning på deponi för icke-farligt (IFA) resp. farligt avfall (FA) enligt NFS 2004:10. Värden som överskrider IFA är markerade med *fetad och kursiv text*, medan värden som överskrider FA är markerade med fetad text.

	RTF		A2R		A3R		A4R		A5F		A6R		A7R		IFA	FA
	H ₂ O:1	H ₂ O:2	H ₂ O:1	H ₂ O:2	H ₂ O:1	H ₂ O:2	H ₂ O:1	H ₂ O:2	H ₂ O:1	H ₂ O:2	H ₂ O:1	H ₂ O:2	H ₂ O:1	H ₂ O:2		
pH	12,4	12,5	10,6	10,4	11,2	10,8	11,3	11,0	9,1	9,2	12,3	12,4	10,8	10,5	—	—
	mg/kg															
As	0,06	0,09	0,04	0,03	0,28	0,07	0,15	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,77	0,41	2	25
Ba	5,3	3,6	1,4	1,2	1,6	1,3	1,7	1,5	1,8	0,9	12,7	8,4	1,8	1,4	100	300
Cd	<0,003	<0,002	0,04	0,01	0,03	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,04	0,02	1	5
Cr	7,1	3,2	1,6	1,7	3,6	3,8	4,0	7,0	0,3	0,2	0,9	0,5	33	26	10	70
Cu	0,85	1,0	0,08	<0,01	0,07	<0,01	0,08	<0,02	0,16	0,03	0,73	0,42	0,05	<0,01	50	100
Hg	<0,0002	<0,0002	0,003	0,011	0,008	0,001	0,001	0,010	<0,0002	<0,0002	0,001	0,001	0,000	0,001	0,2	2
Mo	1,5	1,4	8,1	8,5	3,1	1,8	6,6	4,8	4,2	4,3	3,4	2,9	19	7,7	10	30
Ni	<0,03	<0,008	<0,01	<0,008	<0,01	<0,005	<0,01	<0,008	<0,005	<0,005	<0,05	<0,01	<0,008	<0,008	10	40
Pb	132	167	1,53	0,52	0,76	0,09	0,93	0,51	0,03	0,05	166	106	0,52	0,27	10	50
Sb	<0,005	<0,002	0,88	0,49	0,71	0,31	0,09	0,12	0,78	1,5	0,02	<0,004	0,51	0,93	1	5
Se	0,16	0,11	0,23	0,13	0,47	0,23	0,16	0,12	0,40	0,22	0,08	0,16	0,42	0,22	1	7
Zn	30	28	1,0	0,2	1,6	0,2	1,3	1,1	<0,02	<0,02	38	33	0,8	0,3	50	200
Cl	14100	3740	44400	7220	114000	12000	75300	12100	31700	7020	73400	15400	62900	10700	15000	25000
F	16	16	22	29	<26	46	<14	23	3	18	<31	34	21	32	150	500
SO ₄	12000	11700	35300	17500	95900	23500	53100	20500	13700	15900	11400	13000	40100	18600	20000	50000
DOC	<33	21	<25	<7	<29	9	<12	<6	<8	<6	48	20	<15	8	800	1000

BEHANDLING OCH ÅTERVINNING AV OUTNYTTJADE RESURSER I FLYG- ASKA FRÅN AVFALLSFÖRBRÄNNING

Flygaska från avfallsförbränning innehåller ämnen som skulle kunna utvinnas och användas på nytt. Då utnyttjas materialresurserna på ett bättre sätt samtidigt som en mindre mängd aska läggs på deponi.

I den här studien har sju askor undersökt. De metaller och resurser som bedöms som mest intressanta att återvinna är koppar, silver, aluminium, zink och antimon. Forskarna har också undersökt vilka ämnen som utgör hinder för att en aska ska klassas som icke-farligt avfall.

Resultaten visar att flygaska måste genomgå en omfattande behandling för att kunna ge metall i en form som är värdefull för återanvändning. Vid tvätt av askor kan en saltfraktion erhållas som kan användas till exempel vid framställning av aluminium eller PVC.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se



Energiforsk