

Metallutvinning med fokus på Zn från avfallsflygaska med hjälp av sura processvatten

Anita Pettersson

Karin Karlfeldt Fedje

Sven Andersson

Oskar Modin

Per Frändegård

Metallutvinning med fokus på Zn från avfallsflyg- aska med hjälp av sura processvatten

Metal recovery with focus on Zn from fly ash de- rived from waste combustion by means of acid process waters

Anita Pettersson, Karin Karlfeldt Fedje, Sven Andersson,
Oskar Modin, Per Frändegård

Projektnummer WR-58

År: 2013

WASTE REFINERY
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Box 857, 501 15 Borås
www.wasterefinery.se
wasterefinery@sp.se
ISSN 1654-4706

Sammanfattning

Stora mängder avfallsflygaska genereras årligen i Sverige och i övriga världen. Bara i Sverige uppgick år 2012 mängden flygaska till över 200 000 ton. Denna aska innehåller höga halter metaller och lättlösliga klorider. Eftersom den p.g.a. detta vanligen klassas som farligt avfall råder stränga krav på hanteringen, vilket oftast innebär deponering eller behandling utanför Sveriges gränser. Beräkningar visar att antalet deponier kommer att minska inom en relativt snar framtid, varför det kommer bli både dyrare och svårare att hantera askan. Alltså behöver alternativa behandlingsmetoder utvecklas. Om metaller och klorider kan extraheras från askan, erhålls en renare askrest som skulle kunna användas utanför deponier. Dessutom skulle värdefulla metaller som koppar(Cu) och zink (Zn), som i aska kan förekomma i halter jämförbara med halter i malm, kunna utvinnas och återinföras i samhällets kretslopp.

Eftersom metallerna i flygaskan vanligen inte förekommer som metallbitar, utan bundna i olika kemiska föreningar, är det inte möjligt att direkt återvinna metallerna, så som det görs från t.ex. slagg. Istället måste metallföreningarna lösas upp och återvinnas från lösningen. Det finns en anläggning i världen (i Schweiz) som återvinner högvärdigt Zn enligt detta koncept. Om denna teknik skulle användas på all schweizisk aska skulle den producerade zinken utgöra ca 1/3 av den totala Schweiziska Zn-användningen/år. Approximativa beräkningar för Sverige tyder på att Zn från avfallsaska endast skulle utgöra en mycket liten del av det totala Zn-flödet i Sverige. Därför är det inte troligt att det skulle vara lönsamt att bygga upp en ny industri för att producera högren Zn från avfallsaska. Istället är det sannolikt mer fördelaktigt att implementera en process som genererar en metallmix, som kan uppgraderas och renas inom befintliga metallproduktionsprocesser. Målet med denna studie är att utveckla en metod för att återvinna Zn från svenska avfallsflygaskor, där slutprodukten är en metallprodukt som är möjlig att avyttra med förtjänst.

Askprover från olika svenska avfallsförbränningsanläggningar har studerats i labbskala med avseende på metallakning, framförallt Zn, och produktionen av en lämplig metallprodukt. Dessutom har ekonomiska och klimatmässiga (som CO₂-ekvivalenter) för- och nackdelar av implementering av den framtagna metoden i fullskala jämfört med dagens hantering utvärderats.

Resultaten visar att genom att laka askan med surt processvatten, som genereras i rökgasreningen, kan maximalt 85% av det totala Zn-innehållet lakas ut i en två-stegs-process. Generellt lakas mest Zn ut från de askor som initialt har högst Zn-halter. Askresterna efter lakning hade generellt lägre metallinnehåll, men utlakningen av antimon ökade jämfört med originalaskorna. Över 99% av zinken i laklösningen kunde återvinnas genom hydroxidutfällning. Utvärderingen av de ekonomiska och klimatmässiga effekterna av implementering av metoden i fullskala baserades på olika tänkbara scenarior. Alla scenarior visade på minskade kostnader jämfört med dagens askhantering. Modelleringen visar att det mest gynnsamma scenariot innebär att askresten kan återföras till förbränningen efter lakningen, vilket reducerar kostnaderna för deponering och transporter. Detta behöver dock utredas ytterligare för att säkerställa en eventuell askåterföring inte medför några negativa konsekvenser på förbränningen.

Nyckelord: Zink, avfallsflygaska, metallåtervinning, asktvätt, elektrolys

Summary

Large amounts of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash are generated both in Sweden and world-wide. In 2012 about 220 000 tonnes of industrial and MSWI fly ash was formed in Sweden only (Avfall Sverige, 2013). Fly ash usually contains high concentrations of metals and is therefore classified as a hazardous waste with strict regulations for its disposal. The most common management method is landfilling or treatment out of the country. However, this is clearly not sustainable. Predictions show that the number of landfills will decrease in the coming years, which will make it both harder and more expensive to handle the ashes (Hansson, 2013). If metals were extracted from the fly ashes, a cleaner ash residue that can be managed outside of landfills could be produced. Furthermore, valuable metals such as copper (Cu) and zinc (Zn), which can be present in concentrations similar to workable ores (Boliden, 2013), could be recovered and re-used in society. The goal of this study is to investigate amounts and methods for recovery of Zn from Swedish MSWI fly ashes.

As the metals in MSWI fly ash are generally not present as pure metals, but as different chemical compounds, it is not possible to directly recover those metals as is done from e.g. the slag. Instead, the metal compounds have to be dissolved before the metals can be recovered. There is one plant in the world (in Switzerland), where high purity Zn metal is recovered from MSWI fly ash using acidic leaching followed by solvent extraction and electrolysis. If Zn recovery from MSWI fly ash according to this process would have been done on all available Swiss ash it would represent as much as 1/3 of the total Swiss Zn demand (Schlumberger et al., 2012). However, this does not represent the situation in Sweden and in other countries, where Zn is mined, refined and exported. An approximate calculation gives that Zn metal from MSWI fly ash only would be a very limited part of the overall annual production of high purity Zn metal in Sweden, even if all Swedish ash is included. Consequently, it will most likely be more economically feasible to implement a recovery process for the production of a metal mixture that can be upgraded and purified in existing metal production processes. In this study the production of a Zn rich metal sludge recovered from MSWI fly ash is developed and discussed. Ash samples from different kinds of Swedish waste-to-energy plants were studied in lab scaled experiments on metal leaching and the production of a suitable metal product. In addition, economical and climate (as CO₂-eq. emissions) advantages and disadvantages of implementing this method in full scale on Swedish MSWI fly ashes is compared to the present management treatment options.

The results show that by using acidic wastewater generated at a waste-to-energy plant, a maximum of 85% of the total Zn amount present in the original ash could be leached in a two-step process with 2x20 minutes leaching at a pH of about 3.5. In general, a higher initial Zn content led to a higher Zn fraction being leached, and Zn from grate fired furnace ashes was more efficiency released compared to Zn from fluidized bed combustors. The ash residues remaining after leaching were less toxic, as many metals were released during leaching, while elements like Al, P, and Fe were enriched in the residue. The EN-12457:3 leaching procedure was used to evaluate the leaching from the residues. In general, leaching from the ash residues was lower compared to that from the original ashes with the exception of Sb-leaching, which increased in all studied ash residue samples. Zinc was recovered from the leachates using hydroxide precipitation and results showed that >99.9% of the Zn content could be recovered. An interesting alternative to energy intensive electrolysis and precipitation is bio-electrochemical systems (BES), which reduces the electrical energy con-

sumption by utilizing microbial oxidation of organic compounds present in e.g. wastewater (Modin et al., 2012). Therefore this method was also used for Zn recovery and resulted in Zn metal (96% purity) with 40% less energy demand compared to conventional electrolysis.

The economic and climate effects from implementing the proposed method in full scale were evaluated based on several scenarios that were compared with the normal case, i.e. the management method used today. In all scenarios the implementation of a Zn recovery process would decrease the costs compared to the present handling. The most favourable option is to return the treated ash residue into the furnace, which would reduce the costs for landfilling and transportation. This has to be further evaluated and studied in detail to assure no negative effects on the incineration process caused by the ash re-circulation.

Keywords: Zinc, waste, fly-ash, metal recovery, ash washing, electrolyzes

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	PROBLEMBESKRIVNING	1
1.2	SYFTE OCH MÅL	1
1.3	AVGRÄNSNINGAR	2
2	BAKGRUND	3
3	MATERIAL	6
3.1	ASKOR OCH LAKNINGSMEDIA	6
4	METOD	7
4.1	UTFÖRANDE LABORATORIEFÖRSÖK	7
4.2	UPPSKALNING AV PROCESSEN	11
4.3	MODELLERING AV PROCESSEN	12
4.4	ANALYSMETODER	16
5	RESULTATREDOVISNING	17
5.1	KARAKTÄRISERING AV ASKOR OCH PROCESSVATTEN	17
5.2	LAKNINGSFÖRSÖK	17
5.3	ÅTERVINNING AV INTRESSANTA METALLER FRÅN LAKVÄTSKAN	20
5.4	KARAKTÄRISERING AV ASKRESTEN	26
5.5	KASKADTVÄTT	28
5.6	LAKNINGSVÄTSKAN EFTER FÄLLNING AV METALLER	30
5.7	FÄLLNING AV METALLER	32
5.8	KOSTNADSBERÄKNING	33
5.9	PROCESSBERÄKNINGAR	33
6	RESULTATANALYS	37
6.1	LAKNINGSFÖRSÖK	37
6.2	ASKREST	37
6.3	ELEKTROLYS; MÖJLIGHETER FÖR (BIO)ELEKTROLYS I STÖRRE SKALA	38
6.4	KONSEKVENSER AV FULLSKALIG ASKTVÄTTANLÄGGNING	40
7	SLUTSATSER	41
8	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	42
9	LITTERATUREFERENSER	43

Bilagor

A	PROVNINGSPROTOKOLL FÖR ASKPROVTAGNING
B	ASKANALYS
C	ANLÄGGNINGSPROJEKTINFORMATION
D	LAKRESULTAT
E	ASKREST EFTER PROCESS
G	EXAMENSARBETE MARLENE PREISS, SEPARAT

1 Inledning

1.1 Problembeskrivning

Årligen genereras stora mängder flygaska och rökgasreningsrester i svenska avfallsförbränningsanläggningar. Idag finns inget hållbart sätt att omhänderta dessa flöden, utan de skickas vanligtvis till Norge där de används som stabilisator för andra avfallsflöden och sedan fyllnadsmaterial. Denna hantering är inte en hållbar lösning för askan. Flygaskorna innehåller värdefulla metaller så som zink (Zn), vilka inte nyttjas med nuvarande askhanteringsmetod. I detta projekt studeras möjligheten att tvätta flygaskor för att utvinna zink samtidigt som en stabilare och mindre miljöfarlig askrest genereras som kan omhändertas i Sverige.

1.2 Syfte och mål

Syftet med denna studie var att

- ▲ optimera utlakningen av metaller, med fokus på Zn, från avfallsflygaska genom att använda surt processvatten.
- ▲ utvärdera olika alternativ för Zn-utvinning och eventuellt även andra metaller från laklösningarna samt studera några av de mest intressanta alternativen mer i detalj.

Det slutliga målet för detta forskningsområde är att bygga en pilotanläggning, där Zn (och eventuellt andra värdefulla element) kan utvinnas från flygaska på ett miljömässigt och ekonomiskt hållbart sätt. Målet för just detta inledande forskningsprojekt är att erhålla viktiga grundläggande resultat, som kan ligga till grund för ytterligare forskningsprojekt inom området för att slutligen nå målet ovan.

Mätbara delmål som projektet syftar till att uppfylla är;

- uppnå en utlakningsgrad på $\geq 70\%$ för Zn från flygaskproverna, vilket är jämförbart med en utlakning från en liknande process [2].
- identifiera andra metaller som är intressanta att utvinna utifrån flygaskornas totalinnehåll och lakbarhet.
- utvärdera samt föreslå en rangordning av identifierade återvinningstekniker med avseende på ekonomiska och praktiska aspekter.
- generera en mindre förorenad askrest möjlig att hantera i Sverige.
- minskad energiåtgång vid elektrolys av Zn genom att använda bioelektriska system jämfört med konventionell elektrolys

Detta projekt verkar för WR:s mål kring en optimerad förbränningsprocess och en ökad energieffektivitet genom att utveckla metoder för att ytterligare nyttja de värden som finns i material och strömmar som idag klassas som avfall från förbränningen. Detta kan bidra till att göra hela avfallshanteringen mindre kostsam, t.ex. genom minskad miljöpåverkan, ökad återvinning samt lägre kemikalie- och energikonsumtion. Mer specifikt bidrar projektet till att återföra metaller som finns i askan tillbaka in i samhällets kretslopp istället för att deponera desamma. Dessutom ökas förutsättningarna för att kunna nyttja askresten i olika konstruktioner, genom att potentiellt giftiga metaller lakats ut från densamma. Vidare nyttiggörs ett idag outnyttjat flöde av surt metalljoninnehållande processvatten. Genom att använda processvattnet i metallåtervinningsprocessen minskar behovet av kemikalier till rening av processvatten samtidigt som metalljonerna som finns i processvattnet kan återvinnas. Att utnyttja aska för metallutvinning svarar också mot WR's mål genom att de totala

CO₂-utsläppen minskar. Projektet har även en positiv inverkan på energianvändning och minskad mängd genererat gruvavfall som annars skulle uppstå vid utvinning av jungfruligt material.

1.3 Avgränsningar

I detta projekt behandlades endast avfallsflygaska. Metallåtervinning studerades enbart genom våtkemisk behandling, dvs. torr återvinning med t.ex. magneter och Eddy-current separation behandlades inte. Askproverna siktades inte med avseende på storlek för att undersöka om olika storleksfraktioner innehåller eller lakar ut olika mycket metaller.

Separation av metaller från lakvätskan genom att använda vätskeextraktion behandlades inte i denna studie, då detta undersöks i det pågående FORMAS-projektet "Avlägsnande och återvinning av metaller från avfallsaska och slagg" (2010-1572). Projektet är ett flerårigt doktorandprojekt och har pågått i ca 2 år. För närvarande pågår publicering av resultat från detta projekt i två separata vetenskapliga artiklar. Den första behandlar hur olika parametrar påverkar lakning av metaller från flygaska och den andra separationen av Cu respektive Zn från övriga metaller i lakvätskan. Då publicering pågår kan inga specifika resultat lämnas, utan istället hänvisas till de framtida publicerade artiklarna.

2 Bakgrund

Ungefär hälften av allt hushållsavfall energiåtervinns i Sverige, vilket tillsammans med brännbart industriavfall årligen utgör mer än 5 000 000 ton avfall [1]. Förutom värme och el ger detta bl.a. även upphov till askor, ca 1,5 miljoner ton/år. Bottenaskan, eller slaggen, kan användas för konstruktionsändamål, medan den mer finpartikulära flygaskan (ca 200 000 ton/år) vanligen deponeras eller behandlas utomlands. Anledningen till detta är innehållet av potentiellt giftiga metallföreningar och lättlösliga klorider i flygaskan. Omkring hälften av all flygaska som genereras i Sverige idag skickas till Norge [3]. Flygaskan stabiliseras tillsammans med andra industriella avfallsflöden (svavelsyra från färgindustrin) och den bildade produkten används sedan som fyllnadsmaterial i ett kalkbrott på ön Langöya [4]. Ett annat alternativ är att skicka askan till tyska saltgruvor som fyllnadsmaterial. Dessa alternativ är inte hållbara ur ett längre perspektiv, både med tanke på att värdefulla metaller grävs ner och tas bort från samhällets kretslopp samt att utrymmet där detta material kan agera fyllnadsmaterial är ändlig. Antalet deponier förväntas också minska inom än relativt snar framtid [5]. Överslagsberäkningar baserade på den årliga mängden aska från avfallsförbränning i Sverige visar att enbart Zn-innehållet motsvarar ett potentiellt värde på ca 75 miljoner SEK antaget ett Zn-pris på 12 SEK/kg. Motsvarande siffra för EU27 är ca 600 miljoner SEK. Det är alltså stora värden som inte nyttjas.

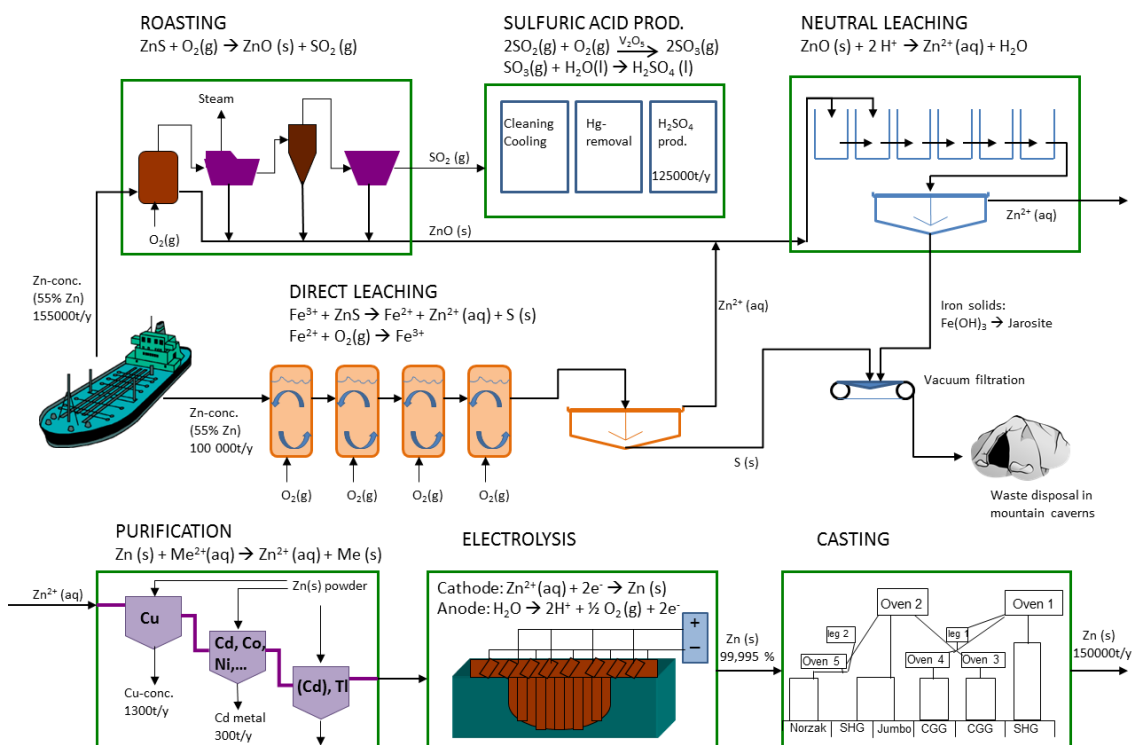
Tidigare har mycket av forskningen kring avfallsaskor varit inriktad mot att förhindra metall- och kloridutlakning och spridningen av dessa föreningar. Det är emellertid så att innehållet av flera metaller i askan som t.ex. Cu och Zn kan finnas i halter jämförbara med eller t.o.m. högre än motsvarande halter i brytbar malm [6]. Idag återvinns metallbitar från slaggen med hjälp av t.ex. magneter och Eddy-current separatorer. Det är dock endast metaller i ren metallform som kan återvinnas på detta sätt och i flygaskan förekommer metallerna främst i olika kemiska föreningar som oxider eller klorider. Dessa metaller kan istället återvinnas genom att föreningarna som de förekommer i löses upp i en lämplig vätska. Idag finns det endast en anläggning i världen som utvinner metall från avfallsaska på detta vis. Denna anläggning finns i Schweiz [7,8,9] och kontinuerlig fullskaledrift för att utvinna Zn från flygaska pågår. Genom att laka ut metaller från askan kan dessa inte bara återvinnas, utan själva askan blir också renare och möjligheter för nyttjande av askresten ökar samtidigt som behovet av deponering minskar.

En stor del av den svenska flygaskan används som fyllnadsmaterial på Langöya, vilket diskuterats ovan, men några andra mer ovanliga sätt att omhänderta flygaskan förekommer också. På Ragnsells behandlingsanläggning Högbytorp stabiliseras avfallsflygaskorna genom blandning med kolflygaska och vatten, vilket minskar utlakningen. Två anläggningar lämnar sina askor hit [10,11]. Ett annat sätt är att stabilisera flygaskan genom att den blandas med slammet från vattenreningen och en sulfidbaserad stabiliseringskemikalie till en s.k. Bambergkaka [12].

I Norrköping deponeras flygaska i bergrum. För att undvika att den från askan bildade vätgasen antänds och orsakar en explosion är det kritiskt med en väl fungerande ventilation, varför behandlingsmetoden kräver övervakning och underhåll [13]. I vissa fall kan också den rena flygaskan klassas som icke-farligt avfall, men det är ovanligt [14,15]. Andra tänkbara tekniker för att minska utlakningen är t.ex. karbonatisering eller energikrävande förglasning. För närmare information kring dessa och andra möjliga behandlingsmetoder för att minska utlakningen se t.ex. [16].

Ett annat sätt att minska utlakningen av framförallt klorider, som ofta utgör ett hinder för deponering av flygaska i Sverige, är att tvätta askan med vatten. Denna behandlingsteknik används i Sundsvall och har diskuterats i en tidigare WR-rapport, WR17 [17]. Flera försök har också gjorts med starkare laktionsmedia som EDTA eller syror, se t.ex. [16]. Gemen- samt för samtliga metoder är att syftet är att rena askan från lättlakade metalljoner och på så sätt erhålla en stabilare askrest, medan de urtvättade metallerna vanligen fälls ut och de- poneras. Sur lakning är vanligen det mest effektiva sättet att tvätta ut metaller från askan. För att minska åtgången av kemikalier är det därför fördelaktigt och kanske till och med nödvändigt att använda sura avfallsvätskor för att få en lönsam process. I en nyligen utförd studie där Cu-kontaminerad barkaska tvättades med surt processvatten från en rökgasre- ningsprocess i en avfallsförbränningsanläggning [12], kunde mellan 90 och 100 vikt% av all Cu lakas ut [18]. Motsvarande processvatten har varit basen för laktionsförsöken i denna studie. Efter att processvattnet har använts för metallakning och utvalda metaller har åter- vunnits kan processvattnet eventuellt användas för ytterligare laktionssteg eller renas på liknande sätt som idag. Därmed nyttiggörs processvattnet, samtidigt som investeringar i ny och dyr reningsteknik för laktionsvätskan undviks.

Vid konventionell framställning av högvärdig Zn-metall rostar ZnS från zinkmalm till ZnO, som lakas med svavelsyra för att erhålla ett vätskeformigt Zn-koncentrat. Denna lösning renas i en rad steg och själva metallen erhålls med hjälp av energikrävande elektro- lys. Därför utförs ofta elektrolyssteg i stora anläggningar med god tillgång till ”billig” energi. Ett exempel visas i Figur 1.



Figur 1. Exempel på flödesschema för zinksmältverk. Återges med tillstånd från Odda zink-smältverk, Boliden.

Figure 1. Example of flow scheme of a zinc melt process. Showed with permission from Odda zinc industry, Boliden

Ett intressant alternativ till konventionell elektrolys är användningen av bioelektrokemiska system (BES), där energin från organiska ämnen i t.ex. avloppsvatten nyttjas till att minska åtgången av elektrisk energi under elektrolysen av metall. I bioelektrokemiska system används levande bakterier som katalysatorer för att omvandla den kemiska energin i organiska ämnen till elektrisk ström. Studier på simulerade askklösningar visar att Cu kan utvinna utan att någon nettoenergi tillsätts och att det även är möjligt att selektivt utvinna Cu- respektive Zn-metall från en lösning innehållande en blandning av Cu-, Cd-, Pb- och Zn-joner [23, 24]. Kadmium och Pb kunde fås ut som en metallmix, vilken skulle kunna deponeras och därmed bidra till att föra ut dessa metaller från samhällets kretslopp.

Det finns ytterst få exempel på där metaller från asklösningar från avfallsaska återvunnits med syftet att återinföra dem i materialcykeln. Det viktigaste exemplet är återvinningstekniken som används i Schweiz, där Zn utvinns i en fullskalig process [7,8,9]. Föregångaren till den tekniken är den s.k. 3R processen, vilken utvecklades redan på 1990-talet med syftet att återvinna metaller från avfallsflygaska [19]. Projektet nådde dock inte hela vägen fram till en fullskalig anläggning. I övrigt befinner sig återvinningsteknikerna på laboratoriestadiet [18, 25]. Anläggningen för Zn-utvinning i Schweiz befinner sig fortfarande i uppstartsfasen och ambitionen hos företagen, som utvecklar tekniken, är att i framtiden kunna exportera denna teknik till andra askproducenter, t.ex. i Sverige. Det kommer dock inte kunna bli aktuellt i någon större omfattning än på några år och därför är det mycket angeläget att utveckla ett hållbart sätt för att ta vara på våra restprodukter från förbränning. Dessutom finns det en risk att metoden inte blir lönsam och kostnadseffektiv i Sverige även om den är det i Schweiz. Anledningar till detta är t.ex. att det är skillnad mellan lagstiftningen i de båda länderna, vilket gör att alternativa behandlingsalternativ som deponering är dyrare i Schweiz än i Sverige. En kanske ännu viktigare faktor till att det troligen inte är mest effektivt och lönsamt att direkt implementera den schweiziska metoden är att Schweiz helt och hållet är beroende av importerat Zn och, frånsett anläggningen som utvinna Zn från aska, inte har någon egen Zn-produktion. Sverige har istället en välutvecklad gruvindustri med export och med möjligheter till upparbetning av lågvärdig Zn-metall inom befintlig behandlingsstruktur. Därför kan det i Schweiz vara lönsamt att ha en process som går hela vägen från aska till högvärdig Zn-metall, medan det i Sverige kan finnas flera möjliga och lönsamma produktionsvägar genom befintliga system. Ett exempel är att ”enbart” producera ett högvärdigt metallslam genom utfällning av metaller i lakvätskan, som sedan upparbetas till ädlare produkter via befintliga system inom gruvindustrin. Ytterligare anledningar till att en Zn-utvinningsprocess måste utvecklas på nationell nivå är att det även är skillnader i själva askornas och processvattnens sammansättning och egenskaper, vilket kan påverka effektiviteten i återvinningsprocessen.

Litteraturstudien, se extern bilaga G, stycke 2.4, som låg till grund för arbetet med optimeringen av den lakmetod som sedan användes inom detta projekt visade att sur lakning vid pH runt 3 eller surare är den mest effektiva för lakning av metaller [16, 17, 18], men att även alkalisk lakning går att använda för lakning av zink och bly [19]. Nackdelen med alkalisk lakning är dock att denna även krävde ett surt tvätt-steg och på så sätt mer kemikalier jämfört med enbart sur lakning. Litteraturstudien visade också att lakningen inte var särskilt tidsberoende utan att man redan efter 10 min hade nått jämvikt för de flesta metaller. Den s.k. L/S-kvoten, vilken definieras som kvoten av lakvätskans volym och det fasta materialets vikt, var av underordnad betydelse för lakningseffektiviteten, så länge den var tillräckligt hög för att säkerställa god omblandning. Ingen av de granskade studierna visade på något temperaturberoende när det gällde zinkextraktion.

3 Material

3.1 Askor och lakningsmedia

Representativa flygaskor av olika typer samlades in från tio Svenska förbränningsanläggningar (5 anläggningar som deltog i detta projekt samt 5 anläggningar som deltog i WR56-Kritiska metaller i avfallsaskor [27]). I rapporten används askor från åtta av dessa anläggningar, se Tabell 9 och Table 10 i bilaga B samt bilaga C för anläggningsinformation. Flygaskproven togs ut enligt den mall som deltagarna i dessa två projekt (WR56 och WR58) tog fram vid uppstartsmötet, se bilaga A. Delprov togs ut under ca två veckors tid med normal förbränning. Dessa delprover blandades samman till ett mix-prov, som delades i två delar där resp. del användes inom detta projekt eller inom WR56. Av de inkomna flygaskorna analyserades 14 olika askfraktioner från 8 olika anläggningar på totalhalter av huvud- och spårämnen, se bilaga B.

De sura processvattnen som användes i samtliga utlakningsförsök erhöles från rökgasreningen i Renovas förbränningsanläggning, Sävenäs. Processvattenprover togs ut flera gånger under projektets gång allteftersom det krävdes för försöken. I varje ny batch av processvatten analyserades innehållet av utvalda joner för att säkerställa representativa prover. I vissa lakningsförsök tillsattes också H_2SO_4 , producerad i en rökgasreningsprocess med svavelrecirkulation (WR 07), för att ytterligare sänka pH [20]. Dessa resultat redogörs dock inte i denna rapport. Läsaren hänvisas istället till bilaga G.

4 Metod

4.1 Utförande laborieförsök

Syftet med lakningen var att få ut så mycket Zn som möjligt utan att få med andra metaller. Det är omöjligt att bara lösa ett enda ämne i en så komplex matris som aska med en så enkel metod som lakning, men att minimera utlakningen av andra ämnen är möjlig. Nedan anges hur laborieförsöken utförts på ett kortfattat sätt. För utförligare information se Marlene Preiss rapport, separat bilaga G. Arbetet inleddes med en litteraturstudie där olika lakmetoder granskades och jämfördes.

4.1.1 Optimerad lakning

Till optimeringsfasen valdes flygaskor från två anläggningar ut som provaskor. Kriterierna för detta val var:

- 1) förbränningsteknik, en rost-panna och en fluidbädd.
- 2) tillgängligheten av aska, askan fanns tillgänglig från projektstart.
- 3) det fanns redan ämnesanalyser som visade stora skillnader i Zn innehållet i flygaskor från dessa anläggningar.

Baserat på litteraturstudien valdes olika lakningsparametrar ut och testades en och en med avseende på deras inverkan på utlakningen av Zn.

De parametrar som undersöktes var:

- 1) Tid
- 2) L/S-kvot
- 3) pH
- 4) Temperatur

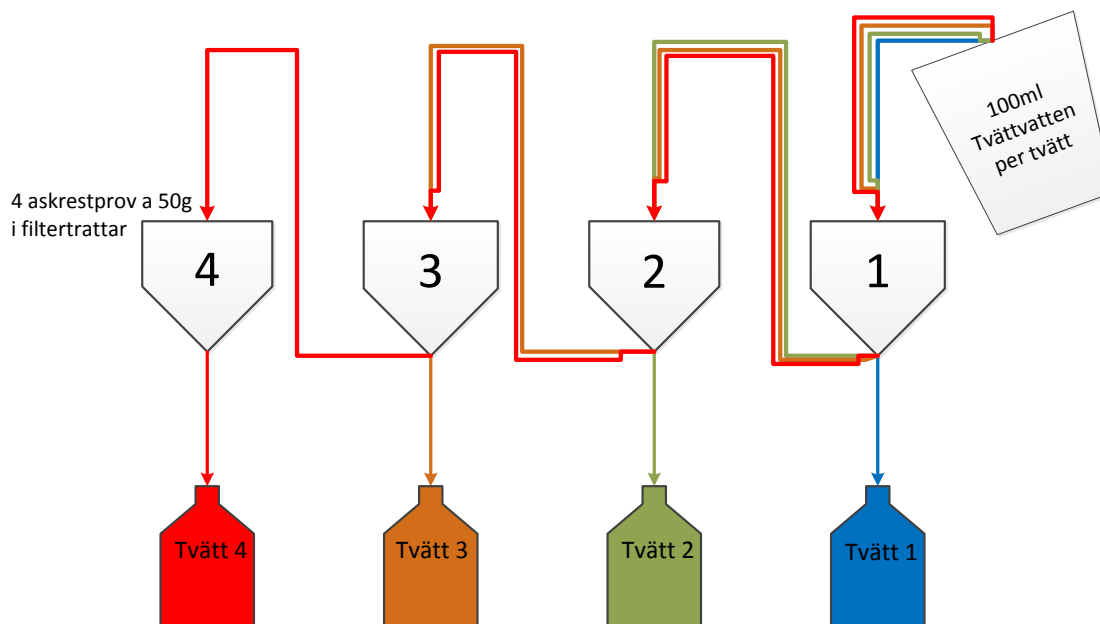
Baserat på resultaten från denna optimering gjordes försök i större skala med flera olika askor.

Den slutliga processen var en tvåstegs-lakning med pH 3,5. Den totala L/S-kvoten (steg 1+2) som krävdes för att hålla pH 3,5 varierade mellan de olika askorna och hamnade i snitt runt 5,0. Den optimerade tiden för lakstegen sattes till 20 min, eftersom tidigare försök visat att en lakning på 10 till 40 min gav optimalt utbyte av Zn. Efter vart och ett av lakstegen filtrerades lakvätskan av. I steg 1 användes endast surt processvatten som lakmedel, men i steg två tillsattes först avjoniserat vatten $L/S = 1$ och därefter nytt surt processvatten, så att pH hölls runt 3,5. Efter de två lakningarna och filtrering, tvättades askresten med avjoniserat vatten, $L/S = 1$, genom att vattnet filtrerades genom den fuktiga askkakan.

4.1.2 Tvätt av aska efter lakning

Efter lakningarna tvättades askresten med vatten för att inte lämna kvar lösta ämnen på askpartiklarna. Tvätten utfördes med $L/S = 1-2$ och i de flesta försöken som en enstegs tvätt där hela mängden tvättvatten fick filtreras genom askresten. För att undersöka om det gick att koncentrera upp de lösta ämnen som tvättades ur askan och om en renare askrest kunde erhållas gjordes även en kaskadtvättning med sammanlagt 4 tvättar, se **Fel! Hittar inte referenskälla.** på utvalda askrester. I den första tvätten (1) tvättades 50 g aska med 100 ml destillerat vatten. Vattnet sparades för analys. I den andra (2) tvättades först samma askprov, som i den första tvätten och sedan 50 g otvättad aska med samma vatten. I den tredje

(3) tvättades först det första askprovet som redan tvättats två ggr, sedan det andra som tvättats en gång och sist ett nytt 50 g askprov. Och i den sista tvätten (4) tvättades fyra *50 g aska, först det första askprovet som nu tvättades för fjärde gången, sedan det andra askprovet som tvättades för tredje gången och det tredje askprovet som tvättades för andra gången och sist det fjärde askprovet som tvättades för första gången. De fyra 100ml-tvättvattenproven sändes för extern analys.



Figur 2. Kaskadtvätt av askrest. Tvätt 1 tvättar ett otvättat askrestprov medan tvätt 4 först tvättar tre redan tvättade prov och sedan ett otvättat prov.

Figure 2. Cascade wash of ash residue. Wash 1 washes one un-washed sample of ash rest while wash 4 washes three pre-washed samples and one un-washed sample.

4.1.3 Zn-återvinning; elektrolys och BES

Elektrolys och bioelektrolys - teori

Elektrokemiska system består av en anod och en katod. Metalljoner som t.ex. Zn^{2+} kan reduceras till solid metall på katoden. För att metalljoner ska reduceras på en katod behöver katodpotentialen vara lägre än reduktionspotentialen för metallen i fråga. Zink har en reduktionspotential på $-0,76$ V mot en standard väte-elektrod (SHE). Detta betyder att katodpotentialen måste vara lägre än $-0,76$ V för att zinkreduktion ska kunna ske (Ekv. 1). Andra metaller har andra reduktionspotentialer, t.ex. har Pb $-0,13$ V, Cd har $-0,40$ V, och Cu har $0,34$ V.



Vid anoden i ett elektrokemiskt system sker en oxidationsreaktion. Om inget annat oxiderbart ämne finns tillgängligt så oxideras vatten till syre (Ekv. 2). För att en oxidationsreaktion ska ske vid anoden måste anodpotentialen vara högre än reduktionspotentialen för reaktionen i fråga. Syre/vatten har en reduktionspotential på $1,23$ V vilket betyder att anodpotentialen måste överstiga detta värde.



Energiåtgången i ett elektrokemiskt system beror på den totala spänningen mellan anod och katod. Spänningen är lika med skillnaden mellan katod- och anodpotential plus interna spänningsförluster som har att göra med t.ex. migration av joner. För ett elektrokemiskt system för elektrolys av zink med en vattenoxiderande anod är den minsta spänning som måste tillsättas 1,99 V (det inkluderar inte spänningsförluster vid anod, katod och för migration av joner) (Ekv. 3).

$$\text{Cellspänning} = E_{\text{katod}} - E_{\text{anode}} = -0,76 \text{ V} - 1,23 \text{ V} = -1,99 \text{ V} \quad (\text{Ekv. 3})$$

(negativt värde indikerar spänning måste tillsättas för att driva reaktioner)

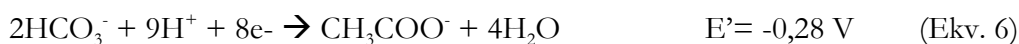
Baserat på spänningen i ett elektrokemiskt system så kan energiåtgången för att reducera ett kg zink räknas ut. För att reducera ett kg zinkjoner krävs 30,6 mol elektroner, vilket motsvarar en laddning på 2951,5 kC (Ekv. 4)

$$1000 \text{ g Zn} / 65,38 \text{ g/mol} \times 2 \text{ e}^-/\text{Zn} \times 96485,3 \text{ C/mol e}^- = 2\,951\,523 \text{ C} \quad (\text{Ekv. 4})$$

Genom att multiplicera spänningen med laddningen får vi energin (Ekv. 5). Energiåtgången blir i detta räkneexempel 5,87 MJ/kg Zn vilket motsvarar 1,63 kWh/kg Zn.

$$2951523 \text{ C} \times 1,99 \text{ V} = 5\,873\,532 \text{ J} \quad (\text{Ekv. 5})$$

I bioelektrolys används levande mikroorganismer för att oxidera organiska ämnen vid anoden. Organiska ämnen oxideras till koldioxid. För acetat (salt av ättiksyra och exempel på ett organiskt ämne) ligger reduktionspotentialen för koldioxid/acetat på -0,28 V (Ekv. 6). Detta betyder att anodpotentialen måste vara högre än -0,28 V för att acetat ska kunna oxideras.



I ett bioelektrokemiskt system för zinkreduktion blir den minsta spänning som måste tillsättas 0,48 V. Energiåtgången för att reducera ett kg zink kan beräknas till 1,42 MJ/kg Zn eller 0,39 kWh/kg Zn. En teoretisk jämförelse mellan bioelektrolys och konventionell elektrolys enligt beskrivningen ovan indikerar således att bioelektrolys skulle ha 76% lägre åtgång av elektrisk energi förutsatt att organiska ämnen finns tillgängliga för oxidation vid anoden. Värt att notera är också att Cu har en reduktionspotential på 0,34 V, vilket är högre än anodpotentialen i ett bioelektrokemiskt system. Detta betyder att i ett bioelektrokemiskt system med Cu-reducerande katod kan koppar och elektrisk energi utvinnas på samma gång. Detta är teoretiskt sett också möjligt för Pb ($E' = -0,13 \text{ V}$). Dock gör de interna spänningsförlusterna att utvinning av Pb vanligtvis kräver en tillsatt spänning i bioelektrokemiska system [10].

Elektrolys och bioelektrolys - experiment

Elektrokemiska experiment utfördes i två-delade reaktorer där anod- och katodvolymen separerades av ett anjonbytarmembran (AMI-7001, Membranes International Inc.). I alla experiment användes titantråd som katodmaterial. I det första abiotiska elektrokemiska experimentet undersöktes vid vilka katodpotentialer olika metaller reducerades i lakvätskan

med hjälp av linjär svepvoltametri (LSV). Katodpotentialen polariserades från vilopotential till -1,0 V med 50 mV/s och den resulterande strömmen mättes. Baserad på resultaten från LSV-testen utfördes sedan en elektrolys på lakvätskan där först Pb och andra metaller reducerades vid en katodpotential på -0,7 V och sedan Zn reducerades vid -1,0 V. Katod- och anodvolymerna i dessa försök var 72 mL vardera och ett grafitblock användes som anod.

Den bioelektrokemiska reaktorn bestod en anod gjord av kolfibermatta och en katod gjord av titantråd (1,02 cm²). En näringslösning innehållande acetat cirkulerades genom anodvolymen från en 1-L glasflaska. Katodvolymen innehöll 9 ml laklösning. Anoden ympades med aktivt slam från ett avloppreningsverk och kontrollerades vid 0,2 V med en potentiostat. Reaktorn kördes på detta sätt i drygt en vecka för att bioelektrokemiskt aktiva mikroorganismer skulle kunna etablera sig på anoden och katalysera oxidation av organiska ämnen. Efter denna period utfördes försök med bioelektrolys av lakvätska.

Den bioelektrokemiska reaktorn styrdes på ett annat sätt än den konventionella elektrochemiska reaktorn. I den konventionella elektrolysen styrdes katodpotentialen först vid -0,7 V och sedan vid -1,0 V för att först reducera Pb och sedan Zn. När man styr katodpotentialen bestäms strömstyrkan i reaktorn av de reaktioner som sker vid katoden. Anodpotentialen stiger tills anoden levererar den ström som krävs. Detta skulle kunna leda till problem i bioelektrokemiska reaktorer. Mikroorganismerna som växer på anoden har en maximal hastighet med vilken de kan oxidera organiska ämnen. Om strömstyrkan i reaktorn överskrider denna hastighet kommer anodpotentialen öka tills andra reaktioner, som oxidation av vatten, bidrar till strömmen. Detta leder till högre energiåtgång för elektrolys och de högre anodpotentialerna kan också permanent skada de elektrochemiskt aktiva mikroorganismer som växer på anoden. Därför styrdes den bioelektrokemiska reaktorn som användes i dessa experiment vid en anodpotential på 0,2 V. Vid denna potential antogs mikroorganismerna kunna oxidera organiska ämnen med sin maximala hastighet. Laklösningen vid katoden innehöll framförallt Pb och Zn. Pb har en betydligt högre reduktionspotential än Zn. Därför bör Pb reduceras först vid en relativt hög katodpotential, för att inte förorena den slutliga Zn-produkten. När nästan alla Pb-joner har reducerats kommer Zn reduktion att ske och katodpotentialen att sjunka. Genom att kontinuerligt mäta katodpotentialen i reaktorn kunde tidpunkten för när den största delen av Pb-jonerna hade reducerats och Zn-reduktion tog vid uppskattas. Genom att byta katoden vid detta tillfälle kunde Pb och Zn utvinna separat. Utförligare resultat från elektrolys och bioelektrolys experimenten återfinns i bilaga G.

4.1.4 Zn-återvinning; fällning med hydroxid och TMT 15®.

En annan metod för att utvinna Zn och andra metaller från lösning är fällning. Här studerades fällning med NaOH respektive Ca(OH)₂ tillsammans med TMT 15 (15 vikts-% lösning av 2,4,6-Trimercapto-s-triazin, trinatriumsalt i vatten) för att få ut Zn som ett metallslam. Vid försöken gjordes två uppskalade lakningar med 200g aska vardera från de anläggningar som hade högst Zn-halt i askan. Laklösningarna delades sedan upp och ett prov av den obearbetade laklösningen skickades för analys. 100ml av laklösningarna fälldes med NaOH och TMT 15 alt. med Ca(OH)₂ och TMT 15, se Tabell 1. Fällningsförsöken var de sista analyser som gjordes i projektet och på grund av ett missförstånd blev doseringen av TMT 15 för hög. Ytterligare ett försök gjordes därför där endast Ca(OH)₂ användes för fällning i det första fällningssteget och betydligt lägre halter TMT 15 i det andra steget. Metallslammet som bildades separerades från lakvätskan med hjälp av filtrering med filter med

45 mikrometer i porstorlek. Den renade laktlösningen samt metallslammet som bildats sändes för analys. Vid fällningen tillsattes hydroxiden så att pH blev 9,0 till 9,3, för att falla ut $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Därefter tillsattes i de första försöken TMT 15 i den mängd som beräknats åtgå utifrån tidigare analyser av metalhalter i laktlösningarna. Men eftersom hydroxidfällning redan skett var detta alltså en kraftig överdosering och i de senare TMT-fällningarna blev doseringen därför en helt annan. En ytterligare skillnad var att de första försöken utfördes vid rumstemperatur medan de andra med en temperatur på ca 60°C eftersom det är den temperatur som askor och vätskor beräknas ha i den verkliga processen.

Tabell 1. Fällning av metaller mha hydroxider och TMT 15®.

Table 1. Stripping of metals by means of hydroxides and TMT 15®.

	RFAIII NaOH	RFAIII 1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Sysav 1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Sysav NaOH	RFAIII 2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Sysav 2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Laktlösning [ml]	100	100	100	100	100	100
NaOH 1M [ml]	24			22		
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2M [ml]		7	6		9,5	9,0
pH Start	5,5	5,5	3,8	3,8	4,8	3,7
pH Stop	9,25	9,2	9,3	9,2	9,0	9,0
Tillsatt TMT15 [ml]/80ml laktlös- ning]	20	20	30	30	0,09	0,10
Temp [°C]	22	22	22	22	60	60
omrörning [min]	>30	>30	>30	>30	>60	>90

4.1.5 Karaktärisering av ursprungliga och lakade askor

Alla flygaskor som samlats in analyserades för totalhalter av huvud- och spårämnen. För att få en bild av hur askan påverkades av lakningen, vilka metaller som lösts ut och vilka som anrikats sändes även den behandlade askresten för motsvarande totalhaltsanalys som originalaskorna. Askresterna torkades i ugn vid 105°C före analys.

Fyra askor valdes ut för att studera utlakningen enligt EN-12457:3. Askorna valdes ut utefter sitt innehåll av Zn, där de två Zn-rikaste och de två Zn-fattigaste askorna valdes. Lakningen gjordes på originalaskorna, men också på askresten efter sur lakning och vattentvätt. I EN-12457:3 lakas askprover med avjoniserat vatten i två steg, L/S = 2 liter/kg följt av L/S = 8 liter/kg [21]. Analyserna gjordes av ett ackrediterat laboratorium.

4.2 Uppskalning av processen

Baserat på laboratorieförsökens resultat, så har en preliminär processdesign och uppskattning av drift och investeringskostnader för en fullskalig asktvätt av Renovas och Sysavs storlek gjorts. Tvättlösningen som innehåller den utlakade zinken (utlakningsgrad 70 %) kan antingen upparbetas vidare i en elektrolysanläggning, eller genomgå en hydroxidfällning där zinken fallas ut för upparbetning i ett zinksmältverk. Vätskeresten efter en elektrolysanläggning kommer fortfarande att innehålla höga halter av många metaller vilket skulle leda till en kraftigt ökad belastning på befintlig vattenrening. Därför skulle även en sådan anläggning behöva ett kompletterande hydroxidfällningssteg innan vattnet förs till

befintlig vattenrening. Det är viktigt att notera att den föreslagna processlösningen, som beskrivs nedan, är baserad på ett surt lakningssteg istället för två, vilket användes och gav högst Zn-utlakning i laboratorieförsöken.

Den föreslagna processlösningen består av en blandningstank där flygaskan och syran om-blandas under en uppehållstid som är mindre än 30 min och med L/S=3. Denna tid är tillräcklig för att merparten av zinken i flygaskan skall övergå till vätskefasen. Syratillförseln styrs av pH i tanken. Slurryn från blandningstanken avvattnas och tvättas på ett vakuum-bandfilter. Den tvättade askan kan antingen blandas med slam från vattenreningen för att tillverka s.k. Bambergkaka, eller så skulle den kunna återföras till förbränningsrosten och matas ut med slaggen, vilket görs i den fullskaliga anläggningen i Schweiz utan negativa konsekvenser på förbränningen eller slaggen [8,9]. I förbränningsprocessen förstörs där-med de organiska miljögifterna, som t.ex. dioxiner, vilka förekommer i högre halter i flyg-aska än i slagg. Eftersom dioxiner är hydrofoba stannar de till allra största delen kvar i as-kan under asktvätten. Endast mycket låga dioxinhalter har uppmätts i tvättvätska [7]. Ge-nom att återföra den tvättade askresten och låta den hettas upp igen, bryts dioxinerna ner och därmed minskas de totala dioxinmängderna.

Den filtrerade vätskan förs till en neutralisationstank där pH höjs till 9.0-9.3 med hjälp av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eller NaOH. Vid detta pH faller zinkhydroxid ut som fasta partiklar. I en efterföl-jande tank tillsätts flockningsmedel för att underlätta avvattningen av zinkhydroxiden. Par-tiklarna, som agglomererat till flockar, avskiljs i en därpå följande lamellseparator, sedimen-terar och matas kontinuerligt ut från botten av lamellseparatorn som slam ut till en slam-tank. Slammet avvattnas i en filterpress som arbetar satsvis. Torrhalten i filterkakan är ty-piskt i storleksordningen 50 % TS i en industriell filterpress, men detta behöver verifieras med försök för just detta slam.

Anledningen till att endast ett lakningssteg användes i beräkningarna kring den uppskalade processen är att signifikant mest Zn lakades ut i det första steget, avsnitt 5.2.2. Därför antas den ytterligare Zn som kan utvinnas genom ett andra lakningssteg i nuläget inte försvara kostnaderna eller den ökade komplexiteten i processen för att införa det andra lakningsste-get i en fullskalig process. Detta bör emellertid undersökas mer i detalj, eftersom det finns möjlighet att två lakningssteg kan göra processen mer lönsam.

Då BES är en ny teknik som ännu befinner sig på laboratorie- och forskningsstadiet är det svårt att uppskatta kostnader för byggnation och drift. Därför har inte BES tagits med som en alternativ metod för att återvinna zinken från laklösningen i den preliminära processde-signen. Metoden har dock gett lovande resultat (se 5.3.2) och bör utvecklas ytterligare i framtida projekt.

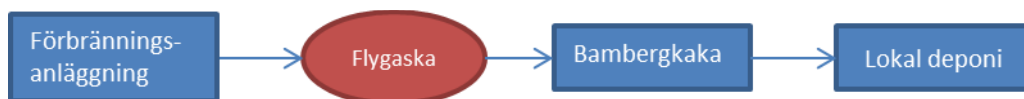
4.3 Modellering av processen

För att utvärdera zinkutvinningens ekonomiska och miljömässiga potential, har ett antal olika scenarion skapats utifrån ett livscykel-/systemperspektiv, vilket innebär att scenariona ska innehålla samtliga processer och flöden som påverkas genom införandet av asktvätten. Två avfallsförbränningsanläggningar har valts som utgångspunkt, Renovas anläggning i Göteborg samt Sysavs anläggning i Malmö. Anledningen till att dessa anläggningar valts är att flygaskan avskiljs för sig utan kalkinblandning och HCl avskiljs för sig i en skrubber och

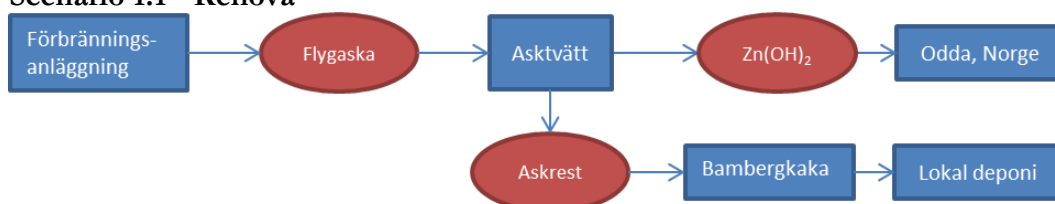
bildar en sur vattenlösning, vilket är en förutsättning för att metoden skall fungera. Dessutom är dessa anläggningar bland de största i Sverige och har ett högt zinkinnehåll i askorna, vilket skapar bra förutsättningar för en gynnsam ekonomisk kalkyl.

För Renova-fallet utvärderas två potentiella scenarion, utöver normalfallet, se Figur 3.

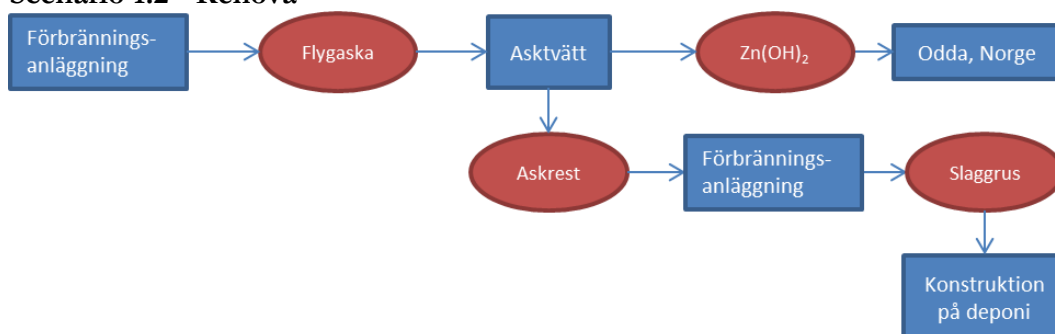
Normalfall – Renova



Scenario 1.1 - Renova



Scenario 1.2 - Renova



Figur 3. Visar normalfallet samt två scenarion för Renova-fallet

Figure 3. Shows the normal-case and two scenarios of the Renova-case

I *normalfallet* så görs en s.k. Bambergkaka av flygaskan och slammet från rökgasreningen, vilken deponeras lokalt i Göteborg. *Scenario 1.1* innebär att flygaskan genomgår asktvättsanläggningen, vilket ger upphov till dels en mängd Zn(OH)_2 och dels en mängd askrest. Zn(OH)_2 transporteras via lastbil till Bolidens anläggning i Odda, Norge där den genomgår elektrolys. Av restaskan framställs Bambergkaka, vilken deponeras lokalt i Göteborg. I *scenario 1.2* produceras Zn(OH)_2 genom asktvätten på samma sätt som i *scenario 1.1*, men istället för att omarbetas till Bambergkaka återförs askresten till förbränningen och görs där om till slaggrus för konstruktion på egen deponi.

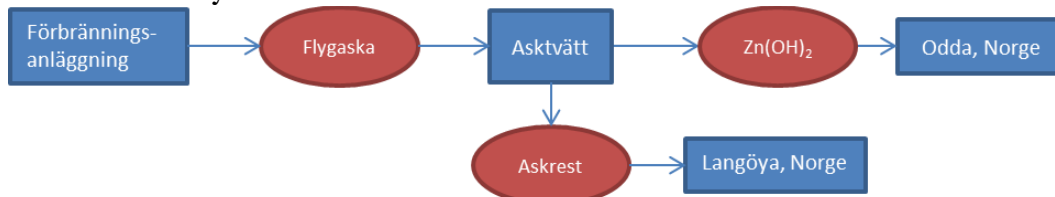
För Sysav-fallet utvärderas tre potentiella scenarion, utöver normalfallet, se Figur 4. Sysav transporterar i dagsläget sin flygaska till Langöya, Norge. *Scenario 2.1* innebär att flygaskan genomgår asktvätten och den urlakade zinkhydroxiden säljs till Bolidens anläggning i Odda, Norge för elektrolys. Askresten ses fortfarande som farligt avfall och skickas via lastbil till Langöya, Norge för deponering. *Scenario 2.2* utgår från att askresten från asktvät-

ten kan deponeras lokalt. Slutligen, i *scenario 2.3*, anses askresten kunna återföras till förbränningsanläggningen och komma ut som slaggrus, vilket används som konstruktionsmaterial på den lokala deponin.

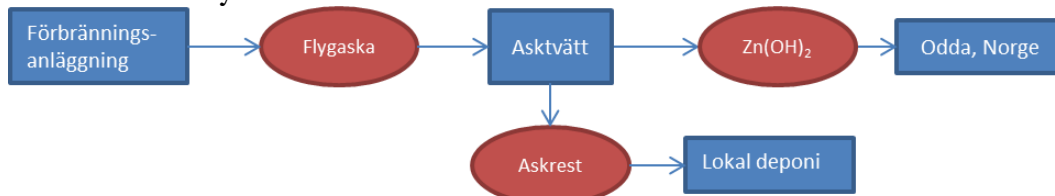
Normallfall – Sysav



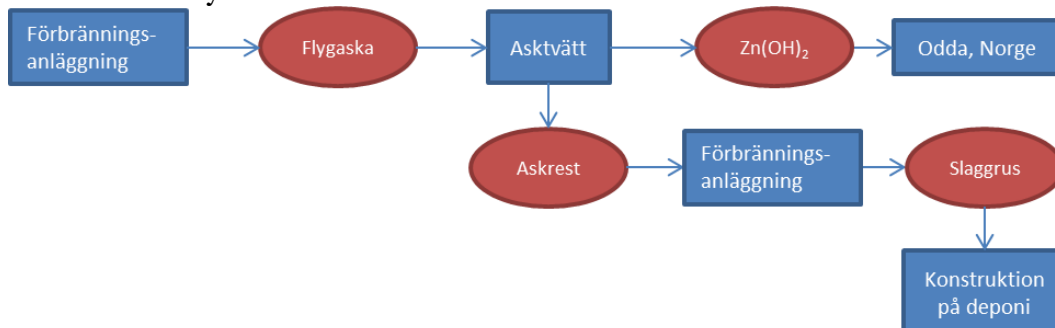
Scenario 2.1 - Sysav



Scenario 2.2 – Sysav



Scenario 2.3- Sysav



Figur 4. Visar normalfallet samt tre scenarion för Sysav-fallet

Figure 4. Shows the normal-case and three scenarios of the Sysav-case

Respektive scenario utvärderas med hjälp av anläggningsdata och kostnader som samlats in under projektets gång från de två anläggningarna, Tabell 2 och Tabell 3. Data för Renova har hämtats ur Miljörapport Sävenäs 2012 [12]. Mängden flygaska per år från Renova har uppskattats ur producerad mängd Bambergkaka samt torrhalt för denna och uppskattad slammängd. Zn-koncentrationerna som används för respektive flygaska är de som är uppmätta i detta projekt. Verkningsgraden för utvinning är uppmätt i laboratieförsök (70 % utlakad Zn i ett steg). Både Sysav- och Renovaanläggningen genererar årligen cirka 13000 ton flygaska och använder runt 3000 ton kalk. Zinkinnehållet i askorna skiljer sig dock mellan anläggningarna; från Sysavs flygaska, efter genomgången asktvätt, kan 300 ton Zn(OH)_2

produceras per år, medan i Renovas fall, med högre koncentration av Zn, erhålls runt 500 ton Zn för vidare upparbetning vis zinksmältverk.

Tabell 2. Produktionsdata för de två anläggningarna

Table 2. Production figures for the two facilities

Anläggningsdata	Sysav	Renova
Flygaska (ton/år)	13 000	13 000
Zn-koncentration (%)	3,2	5,4
Verkningsgrad – utvinning (%)	70	70
Utvinningsbar Zn (ton/år)	300	500
Kalkstensanvändning för neutralisering av HCl (ton/år)	3 000	3 000

Årskostnaden för processanläggningen har beräknats utifrån uppskattad driftkostnad samt uppskattad kapitalkostnad med 15 års avskrivningstid och 5 % kalkylränta. Försäljningspriset har uppskattats från ett världsmarknadspris på zink av 1850 \$/ton den så kallade smältlönen som är ca 40 % av metallvärdet, dvs råvaran till zinkverket är värd 60 % av metallvärdet. Övriga kostnader har erhållits från respektive anläggning.

Enligt utförda beräkningar hamnar investeringskostnaden för en asktvättsanläggning av denna storlek på runt 14 miljoner kronor, inklusive material- och arbetskostnader. För att driva anläggningen uppskattas 15 kW el (å 0,50 kr) och en manstimme å 500 kr/h krävas per dygn. Med antagandet att anläggningen skrivs av på 15 år, beräknad på en kalkylränta på 5 %, fås en årlig kapitalkostnad på 1 600 000 kr.

Undviken kalkstenstillförsel till vattenreningen ger en besparing av inköpskostnaden. Kostnaden för transport och mottagning till Langöya (900 kr/ton) är ett medelvärde utifrån ett antal anläggningars uppskattade snittkostnader. Kostnaderna för hantering av Bambergkaka och slaggrus är hämtade från diskussioner med personal från deltagande anläggningar. Den $\text{Zn}(\text{OH})_2$ som kan utvinnas kan, enligt Boliden, säljas till deras smältverk i Odda för 60 % av metallvärdet, då den behöver genomgå ytterligare processer (elektrolys) för att vara ren nog att kunna säljas. Med ett ungefärligt zinkpris på 12 000 kronor per ton¹ hamnar försäljningspriset för $\text{Zn}(\text{OH})_2$ på 7 500 kr/ton Zn.

Tabell 3. Intäkter och kostnader relevanta för beräkningar scenariorisultaten.

Table 3. Costs and revenues for calculating the scenarios results.

Intäkter och kostnader	
Årlig kostnad för asktvätten	1 600 000 kr/år
Kostnad inköp av kalksten	382 kr/ton
Deponiskatt	435 kr/ton
Totalkostnad för Bambergkaka (inkl. skatt)	503 kr/ton
Slaggrus för konstruktion på deponi	115 kr/ton
Deponering av slaggrus (inkl. skatt)	1 000 kr/ton
Transport+Mottagningskostnad Langöya	900 kr/ton
Transportkostnad Malmö-Odda	650 kr/ton
Transportkostnad Göteborg-Odda	450 kr/ton
Försäljningspris för $\text{Zn}(\text{OH})_2$	7 500 kr/ton

¹ \$1850/ton, London Metal Exchange. 1 USD ≈ 6,50 SEK. (November, 2013)

Utöver den ekonomiska analysen har även de olika scenarionas klimatpåverkan beräknats med hjälp av data i Tabell 4.

Tabell 4. Parametrar inkluderade i miljöberäkningarna.

Table 4. List of parameters included in the environmental calculations.

Miljöparametrar	
Utsläpp från jungfrulig zinkproduktion	3,4 ton CO ₂ -ekv. per producerad ton Zn ^a
Utsläpp från svensk elmix	0,043 ton CO ₂ -ekv. per producerad MWh ^a
Utsläpp från transport	0,103 kg CO ₂ -ekv. per tonkm ^a
Utsläpp från elektrolys	0,16 ton CO ₂ -ekv. per ton Zn ³
Asktvätten – energiförbrukning	120 MWh per år
Avstånd Göteborg – Odda	630 km
Avstånd Malmö – Odda	900 km

^aHämtat från LCA-databasen EcoInvent [26].

³Hämtat från bilaga G.

På grund av att viss informationsinsamling ej varit möjlig inom tidsramen för projektet saknas ett antal processer i miljöberäkningarna. Det som saknas är utsläpp relaterat till hanteringen av askresten (Bambergkaka, deponering eller konstruktionsmaterial) undviken produktion av CaCO₃ samt eventuella potentiella undvikna utsläpp från övrig metallutvinning från asktvätten, exempelvis bly

4.4 Analysmetoder

Totalinnehållet av utvalda element i ursprungliga och lakade askprov samt joner i laklösningar och övriga vätskor analyserades av ett kommersiellt laboratorium där SS028150-2 med ICP-AES och ICP-MS användes för bestämning av Na, K, Ca, Fe, Mg, Al, As, Ba, Pb, P, Cd, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, S, Sb, Sn, V och Zn medan Hg bestämdes m.h.a. SSEN1483.

Dessutom gjordes analyser i direkt anslutning till lakningsförsöken genom att använda en spektrofotometer (Nanocolor® 500D, Macherey-Nagel) för att snabbt få en uppfattning om effektiviteten och påverkan från olika parametrar på metallutlakningen, se bilaga D.

Under framtagandet av lakmetoden kontrollerades pH genom att använda en pH-meter med Ag-elektrod (Ultra Basic 10, Denver Instrument, pH-elektrod Jenway). Senare under projektet användes en titreringsutrustning (Titrando 888, Metrohm) som bl. a. kan titrera till ett givet pH och sedan hålla det konstant.

För att separera lakvätskan från den fasta askresten användes två metoder, centrifugering och filtrering. Centrifugeringen användes främst i den inledande delen av arbetet och byttes sedan ut mot filtrering p.g.a. att filtreringen resulterade i en bättre separation mellan fast- och vätskefas samt att uppskalningsdelen i projektet visade att filtrering var det lämpligaste alternativet. Centrifugeringen gjordes med en hastighet av 2000rpm och filtreringen skedde med vattensug och filter med 45 mikrometers porstorlek. Efter lakning och tvätt torkades askresten i en ugn vid 105°C före vidare analyser.

5 Resultatredovisning

5.1 Karaktärisering av askor och processvatten

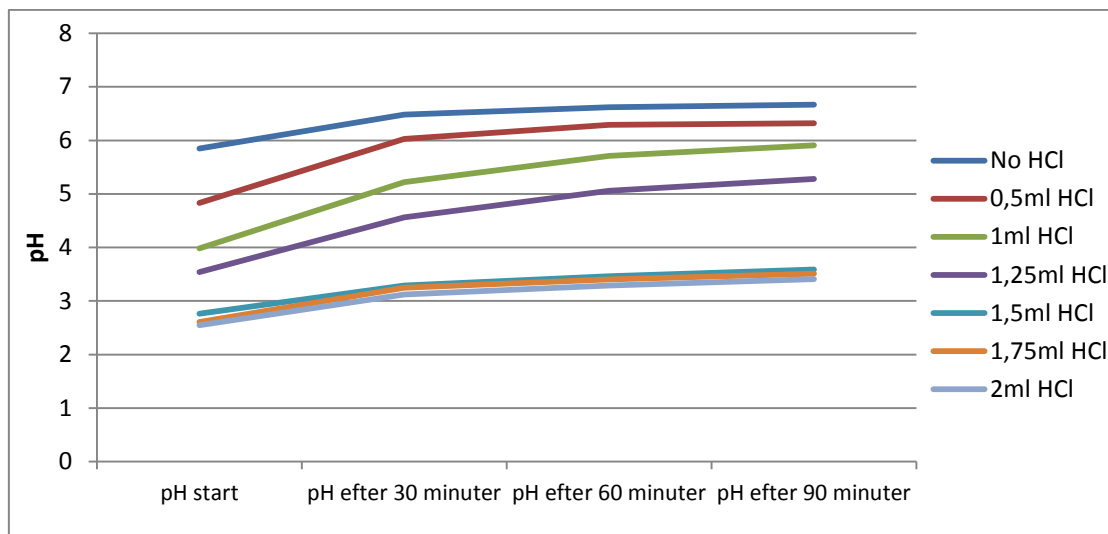
De askor som studerades i projektet kom från åtta olika avfallsförbränningsanläggningar i Sverige, från Malmö i söder till Umeå i norr. Alla askor var flygaskor men genererade i olika typer av rökgasreningssystem, varför tillsatser som kalk, aktivt kol etc. varierar mellan askorna, se bilaga C. Resultaten från askanalyserna finns i bilaga B, där man tydligt ser skillnader i ämnessammansättningen mellan de olika askorna.

5.2 Lakningsförsök

5.2.1 Optimerad lakning

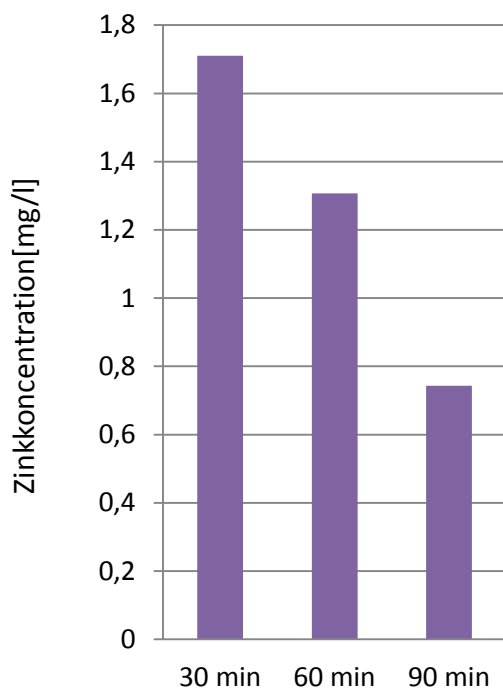
Tre olika askor användes i försöken med att utveckla en optimerad lakningsmetod, två med högre innehåll av Zn och en med låg Zn-halt. Studien startades med en optimering av parametrarna L/S-kvot, tid, pH och temperatur. En genomgång av tillgången på sura avfallsvatten/syror i Sverige visade att det mesta som fanns tillgängligt var surt processvatten från rökgasreningens HCl-skrubber och därför fokuserades studien på det, bilaga G. Dessutom är det en vätska som finns tillgänglig på flera förbränningsanläggningar.

För att få en process som fungerar i industriskala måste L/S-kvoten hållas så låg som möjligt. Detta beror på att högre L/S-kvot kräver större tankar etc., vilket ger en högre investeringskostnad samt kräver större utrymme. En högre L/S-kvot betyder också större flöde och lägre metallkoncentrationer i laklösningen och en större volym kontaminerad vätska att hantera i slutet av processen. L/S-kvoter mellan 2 och 9 studerades och resultaten visade att $L/S = 3$ var optimalt. Högre L/S hade en spädande effekt och lägre L/S gav för lite vätska för att kunna laka askan effektivt. Även pH och tid är viktiga parametrar för Zn-utlakningens effektivitet. Tidigare studier och försök visar att ett pH runt 3,5-4,5 är optimalt för att nå en hög utlakning av Zn [8]. När inverkan av pH på Zn-utlakningen studerades i detta projekt används ett delvis neutraliserat processvatten (högre Ca-innehåll, $pH = 1$), som finns tillgängligt på Renovas förbränningsanläggning i stora volymer, Figur 5. Skulle detta vatten användas i lakningen är tillsats av extra syra nödvändig, vilket medför extra kostnader. Därför användes i fortsatta experiment ett surare processvatten ($pH = 0,21$), som inte krävde extra tillsats av syra för att erhålla tillfredsställande hög Zn-lakning. Den tillgängliga volymen av detta processvatten är lägre, vilket kan medföra en begränsning i hur mycket aska som kan tvättas om metoden skulle införas i fullskala. Inverkan av tiden framgår tydligt i Figur 5, där en kortare laktid är att föredra. Orsaken är återbildning av sekundära föreningar p.g.a. det stigande pH-värdet, se Figur 5 och Figur 6.



Figur 5. pH förändring över tid för aska RFAI och Processvatten I.

Figure 5. pH-development over time using the RFAI ash and Process Water I.



Figur 6. Exempel på analyser för optimering av lakmetoden, Zn i löst form beroende av tiden.

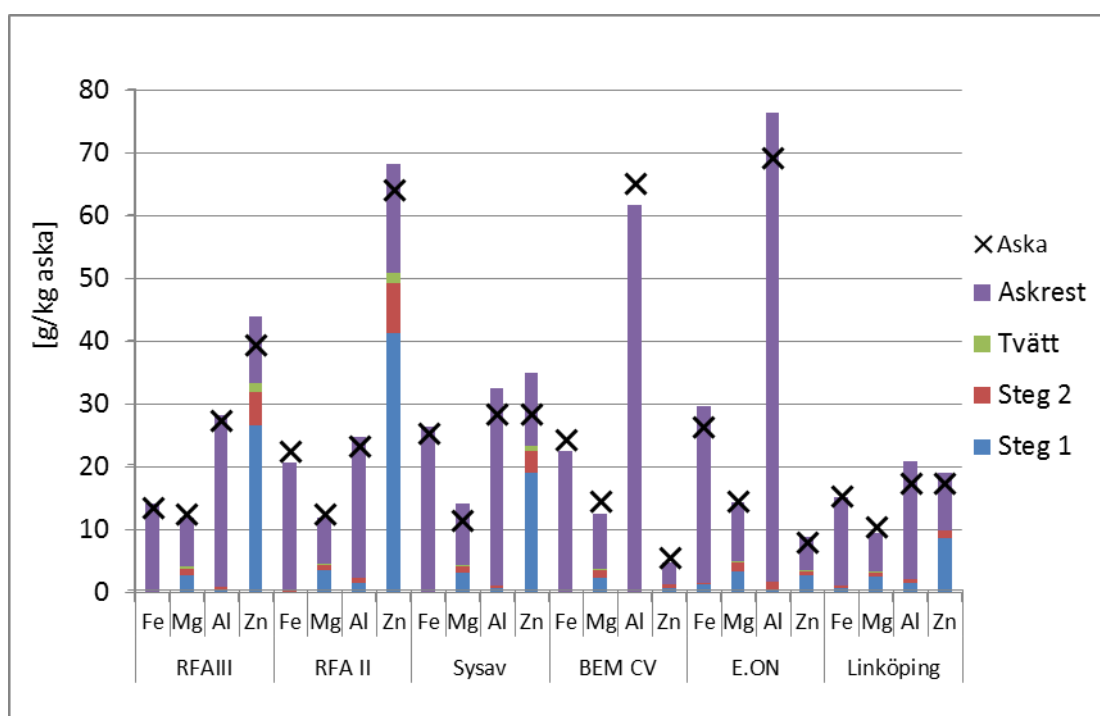
Figure 6. Example of analysis for optimization of the leaching process; dissolved Zn dependent on time.

5.2.2 Uppskalade lakningsförsök med optimerade parametrar

Den optimerade lakmetoden, två sura steg följt av vattentvätt, användes på fler askor för att studera hur den passade för olika asktyper, se bilaga D. Samtidigt ökades också provmängden. I de inledande försöken användes askmängder på 5-15 g, vilka sedan ökades till 30-200 g. Analyssvaren visade att uppskalningen inte påverkade processen.

Den totala andelen Zn som lakades ut från de olika askorna varierade kraftigt (25-85 vikt%). Lägst utbyte var det från de askor som hade lägst ursprunglig Zn-innehåll, medan hög initial Zn-halt resulterade i hög utlakning.

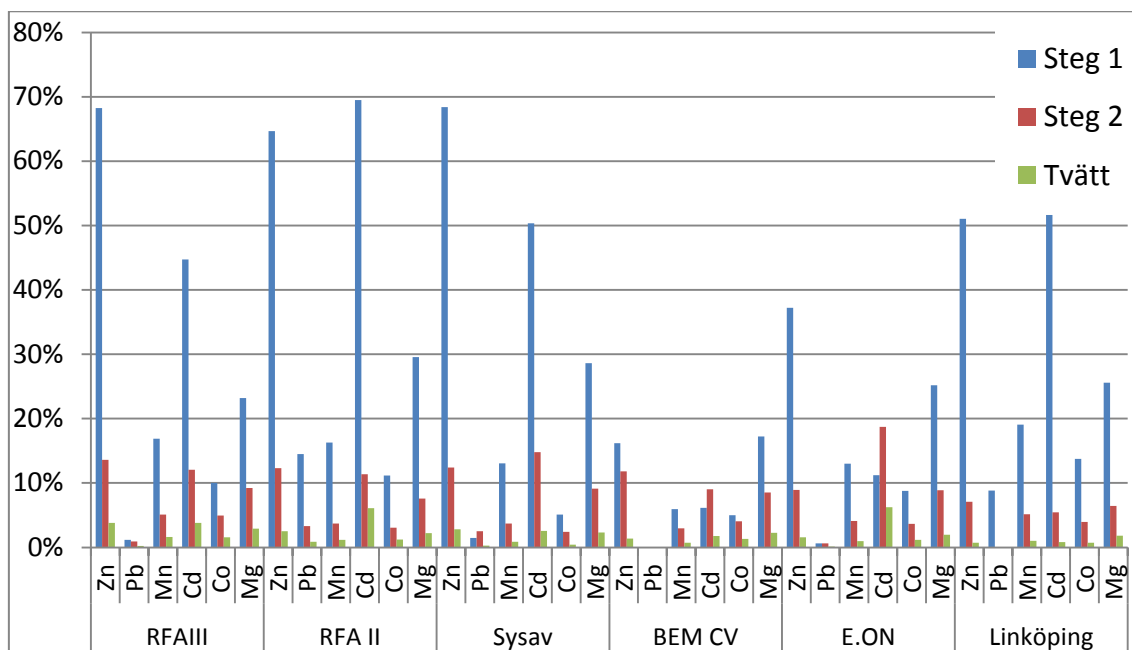
Figur 7 visar de mängder av Fe, Mg, Al och Zn som lakades ut i de två stegen i lakningsprocessen. Som figuren visar så sluts ämnesbalanserna mycket väl (Andel metall i aska = andel metall i laklösning 1+laklösning 2+tvättvatten+ askrest).



Figur 7. Analyserade mängder Fe, Mg, Al och Zn vid lakning av sex olika flygaskor. Aska; koncentration i askan före lakning, Steg 1; den del som lakades ut i steg 1, Steg 2; den del som lakades ut i steg 2, Tvätt; den del som återfanns i tvättvattnet; Askrest; den fraktion som fanns kvar i askan efter lakning.

Figure 7. Analyzed amount of Fe, Mg, Al and Zn from leaching of six different fly ashes. Ash; Total amount of the element in the ash before leaching, Step 1; amount found in leachate 1, Step 2; Amount found in Leachate 2, Wash; Amount found in wash water, Ash rest; Amount remaining in the processed ash.

Förutom Zn lakas även Mg, Mn, Cd, Co och Pb ut i hög grad tillsammans med Ca, Na och K, se Figur 8 och bilaga D vilket har betydelse i kommande behandling av lakvätskan och för möjligheten att utvinna ytterligare metaller ur lakvätskan.



Figur 8. Utlakad andel av Zn, Pb, Mn, Cd, Co och Mg i steg 1, steg 2 och tvättvatten i % av total halt i askan. Dessa ämnen var de som hade störst löslighet.

Figure 8. Leached fraction of Zn, Pb, Mn, Cd, Co and Mg in step 1, step 2 and wash water. These elements had the largest solubility.

Den totala L/S-kvoten som krävdes för att hålla pH 3,5 i laktlösningen varierade mellan de olika askorna, vanligen 2,8 till 5,0 i steg 1. En av askorna behövde dock ett L/S = 8 för att klara pH 3,5. I steg 2 krävdes en L/S-kvot på 1 till 3 för att hålla pH 3,5 och den totala L/S kvoten hamnade mellan 4,7 till 9,3. I steg två är det dock möjligt att minska L/S-kvoten, genom att minska andelen vatten och öka andelen processvatten, för att snabbare nå önskat pH.

5.3 Återvinning av intressanta metaller från lakvätskan

5.3.1 Möjliga tekniker

Det vanligaste sättet att utvinna metaller från vätskor på konventionell nivå är att använda elektrolys (se 4.1.2), men en litteraturgenomgång visar att det finns flera möjliga tekniker, Tabell 5. Valet av metod beror på många faktorer så som metallkoncentration i vätskan och i vilken form och renhet metallprodukten önskas. Därför finns det inte något "bästa val", utan det måste bestämmas för varje enskilt fall.

Tabell 5. Översikt av tillgängliga och framtida tekniker för att återvinna metaller från askklöslöningar. Baserat på Fu and Wang, 2011, [28].

Table 5. Overview of available and future techniques for recovery of metals from ash-leachates. Based on Fu and Wang, 2011, [28].

	<i>Princip</i>	<i>Fördelar</i>	<i>Nackdelar</i>
<i>Kemisk utfällning</i>	Metaljoner fälls ut genom tillsats av sulfider eller hydroxider. Det fasta materialet avskiljs genom sedimentering eller filtrering.	Billigt, robust och okomplicerat utförande.	Stora volymer av metallslam med låg densitet. Metallmixer medför svårigheter att välja ett optimal pH för utfällningen. Närvaro av komplexbildare kan störa processen.
<i>Jon-byte</i>	En syntetisk eller naturlig resin ¹ byter ut delar av sina kationer (positiva joner) mot metalljoner i vattnet.	Hög behandlingskapacitet och hög utbytesgrad.	Regenerering av resinmaterialet ger upphov till en ny avfallsvätska. Låg lönsamhet för stora vätskevolymer med låga metallhalter.
<i>Adsorption</i>	Metalljonerna adsorberas på ytan av speciella material som aktiverat kol, kaolinit eller bioabsorbenter.	Flexibel design och användning. Bioabsorbenter används i stor utsträckning, har låga kostnader och en snabb absorption.	Separation av metaller och absorbent kan vara svårt, speciellt om bioabsorbenter används. Aktiverat kol ökar i pris.
<i>Membranfiltrering</i>	Mycket små fasta partiklar, t.ex. kolloider, kan avskiljas genom att vätskan filtreras genom ett membran.	Hög effektivitet och utrymmesbesparande.	Höga kostnader, komplex drift samt risk för igensättning av filtret.
<i>Koagulering och flockning</i>	Mycket små partiklar klumpas ihop till sk. flockar genom tillsats av speciella kemikalier. Processen följs av sedimentation eller filtrering.	Slam med bra sättnings- och avvattningsegenskaper bildas.	Metoden är mer en förbehandling för en effektivare sedimentation eller filtrering.
<i>Flotation</i>	Mikrostora luftbubblor adsorberas till partiklar i vätskan, vilket får det fasta materialet att flyta upp till ytan.	Hög selektivitet och effektivitet för metalljoner och korta uppehållstider.	Hög investeringskostnad. Underhåll och drift är också relativt kostsamt.

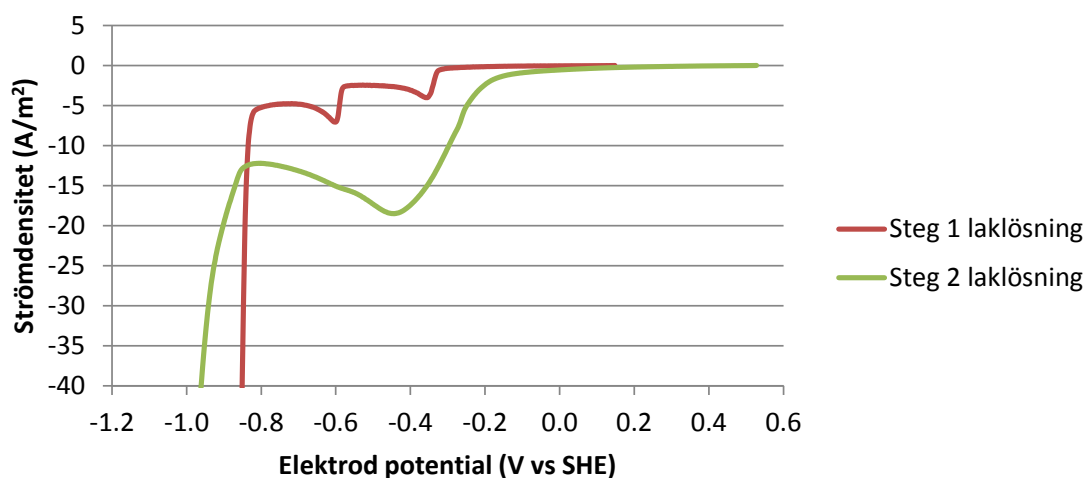
¹ Kåda eller harts

Efter genomgång av möjliga tekniker valdes elektrolys, då det är det vanligaste sättet att utvinna metall från vätskor, och BES, eftersom det är en intressant ny teknik, för laboratorieförsök där Zn utvinns från asklaktlösningarna. Även kemisk utfällning i form av hydroxidfällning och TMT15-tillsats studerades, då detta är en robust och välbeprövad teknik. Samtliga dessa tekniker kan dessutom ge en metallprodukt, som är intressant för industrin, medan flertalet av de andra teknikerna inte direkt ger en användbar metallprodukt, utan kräver ytterligare uppärbetning.

5.3.2 Elektrolys och BES

Konventionell elektrolys

Linjär svepvoltametri (LSV) användes för att undersöka vid vilka potentialer metaller i laktlösningen reducerades på titankatoden se Figur 9. I laktlösning från steg 1 kan ses kraftigt ökad strömdensitet vid ungefär -0,33 V, -0,58 V och -0,84 V. Baserat på reduktionspotentialer för olika metaller samt det förväntade innehållet i laktlösningen kan vi anta att Pb^{2+} -reduktion sker vid -0,33 V, följt av Cd^{2+} -reduktion vid -0,58 V och slutligen Zn^{2+} -reduktion eller protonreduktion till vätgas vid -0,84 V. Laktlösningen från steg 2 hade en kraftigare topp vid -0,4 V, vilken skulle kunna indikera Pb^{2+} -reduktion. Det verifieras också av den högre Pb/Zn-kvoten i laktlösning 2 jämfört med laktlösning 1, Figur 8. Baserat på dessa initiala experiment valdes en katodpotential på -0,7 V för att reducera ut Pb^{2+} and Cd^{2+} joner från lösningen, följt av elektrolys vid -1,0 V för att utvinna Zn.

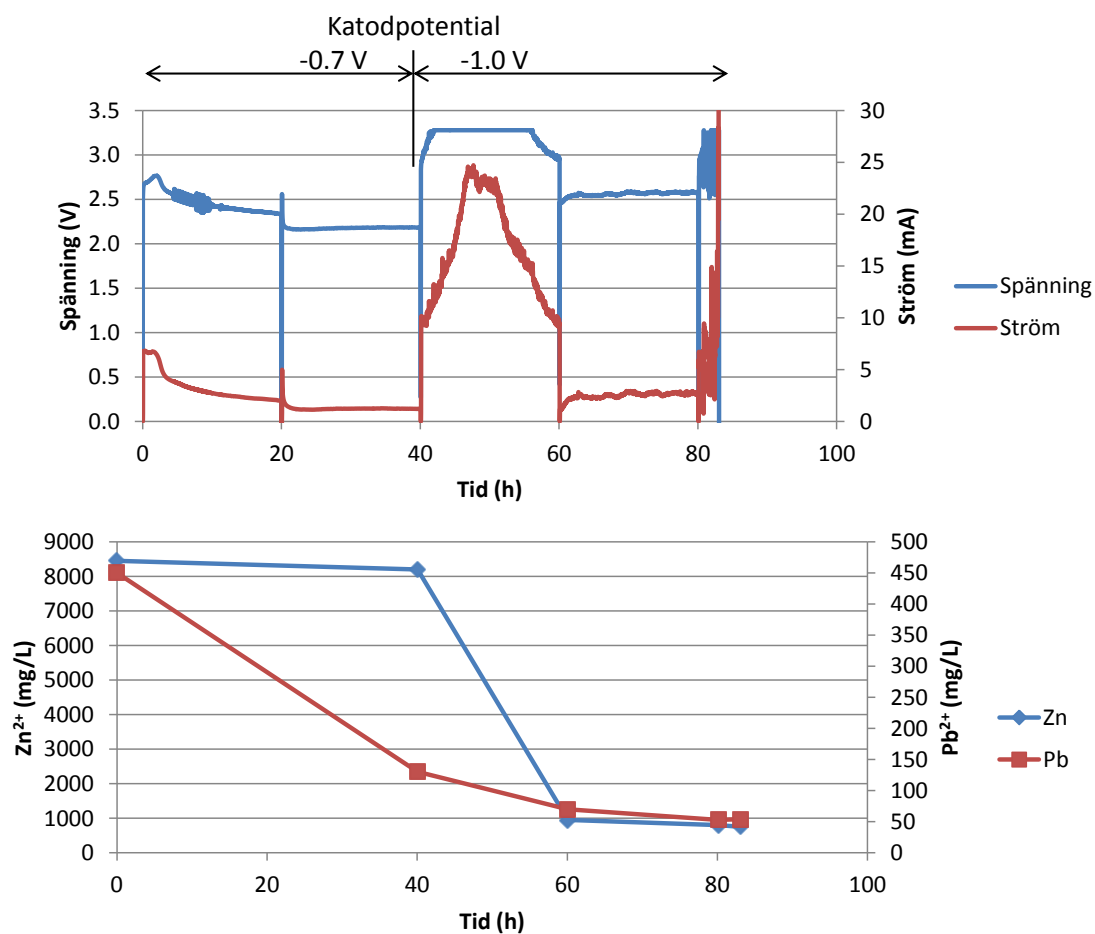


Figur 9. Linjär svepvoltametri (LSV) (50 mV/s). Negativ ström indikerar katodisk ström.

Figure 9. Linear sweep voltammetry (LVS) (50 mV/s). Negative cathode current.

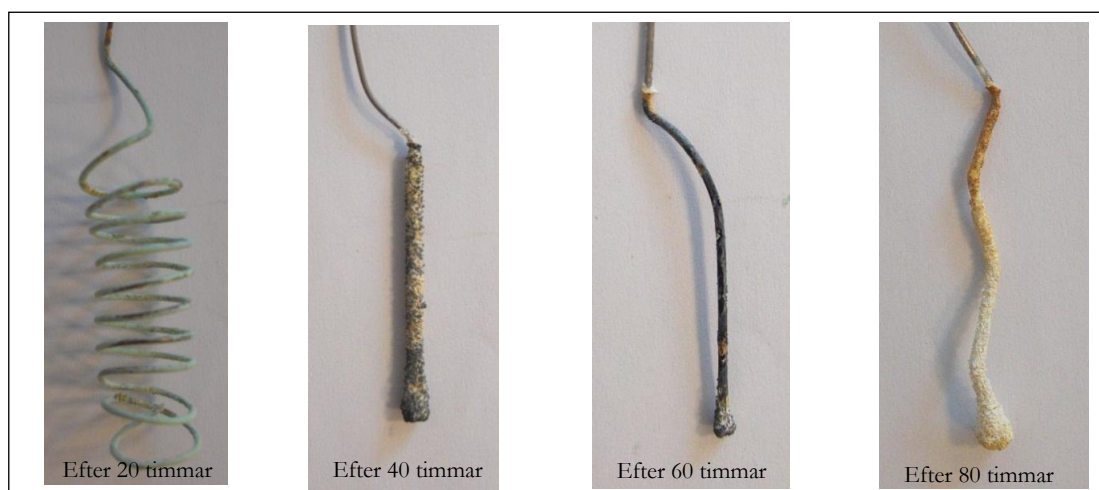
Elektrolys utfördes på en blandning av laktlösningarna från steg 1 och steg 2. Resultaten kan ses i Figur 10 och Figur 11. Under de första 40 timmarna styrdes katodpotentialen till -0,7 V, då en snabb reduktion i Pb^{2+} -koncentrationen i laktlösningen kan ses. Under de följande ca 40 timmarna sänktes katodpotentialen till -1,0 V vilket resulterade i en snabb reduktion av Zn^{2+} -koncentrationen. En spänning på ca 2,2-3,3 V tillsattes till reaktorn för att driva elektrolysen. För perioden mellan 40 och 60 timmar kunde 335 mg Zn utvinnas från katodytan. Baserat på strömmen i systemet under den perioden så motsvarar det en

effektivitet på 83 %, vilket betyder att 83 % av elektronerna reducerade Zn^{2+} till Zn(s) . Den totala energiåtgången var 3,2 kWh/kg Zn.



Figur 10. Spänning och ström samt Zn^{2+} - och Pb^{2+} -koncentrationer i den elektrokemiska reaktorn.

Figure 10. Voltage and current in addition to Zn^{2+} - and Pb^{2+} -concentration in the electro chemical reactor.

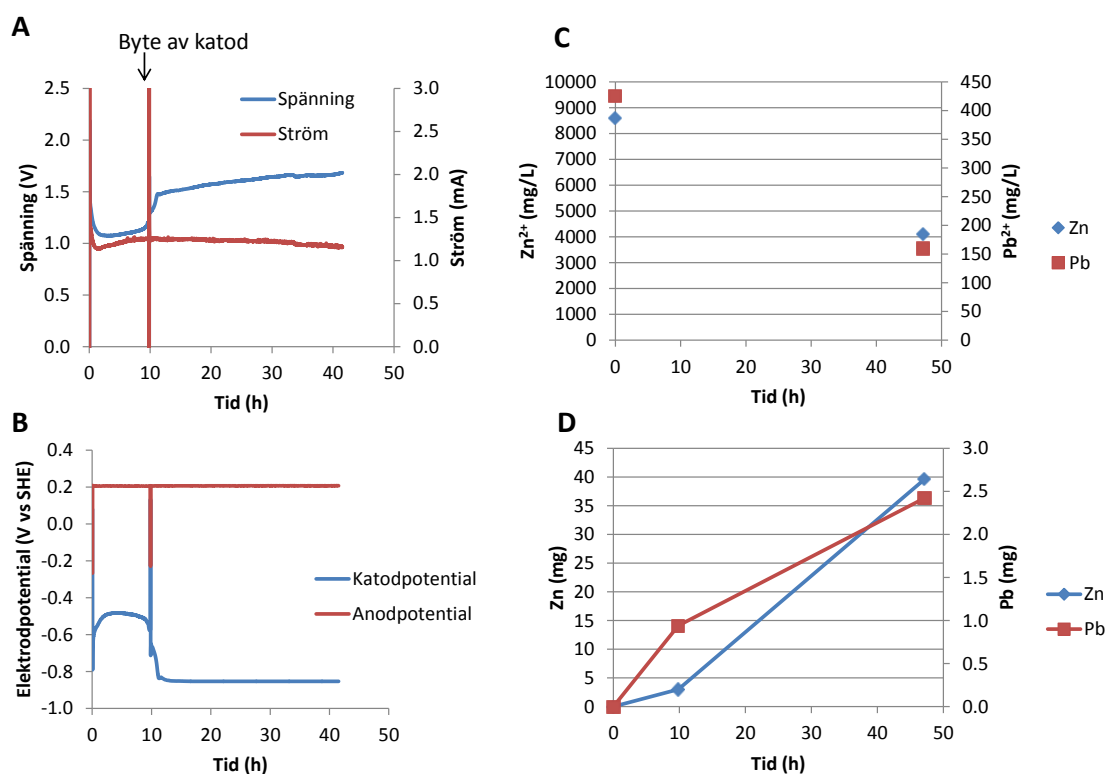


Figur 11. Utfällningar på katoderna som användes i elektolysexperimentet (bilaga G). Elektrodenas olika former beror av begränsningar i laborationsutrustningens geometri och påverkar inte själva resultaten.

Figure 11. Deposits on cathodes used in the experiment (bilaga G). The different forms of the electrodes are due to limitations in laboratory equipment geometry and do not affect the results.

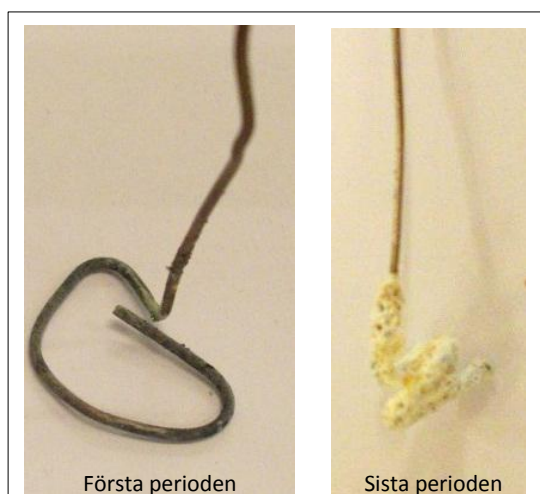
Bioelektrolys

Bioelektrolysexperimentet varade i 47 timmar, Figur 12. Katoden byttes ut efter knappt 10 timmar, när katodpotentialen började sjunka. Katodpotentialen sjönk från ca -0,5 V till ca -0,85 V. Vid en potential på -0,5 V är det osannolikt att Zn^{2+} reducerades, eftersom Zn^{2+}/Zn har en standard reduktionspotential på -0,76 V. Däremot är det troligt att Pb^{2+} reducerades (Pb^{2+}/Pb har en standard reduktionspotential på -0,13 V). Spänningen som tillsattes till reaktorn varierade från ca 1,1 V i början av experimentet till ca 1,7 V i slutet. Strömstyrkan, vilken kontrollerades av den biologiska aktiviteten vid anoden och styrdes vid 0,2 V, var relativt konstant runt 1,2 mA. Koncentrationerna av Zn^{2+} och Pb^{2+} i laktösningen vid katoden mättes i början och slutet av experimentet. Dessutom mättes mängden Zn och Pb som fanns på katoden efter de första 10 timmarna samt i slutet av experimentet, se Figur 13. I laktösningen sjönk Zn^{2+} -koncentrationen från 8600 till 4100 mg/L, medan Pb^{2+} -koncentrationen sjönk från 425 till 160 mg/l. Mängden Zn var 3 mg på den första katoden och 36,6 mg på den sista katoden medan mängden Pb var 0,94 mg på den första och 2,42 mg på den sista katoden. Energiåtgången för utvinning av Zn var 1,98 kWh/kgZn, dvs ca 2/3 av energiåtgången för konventionell elektrolys. Effektiviteten med den sista katoden var 67 % (elektroner i strömmen som användes för Zn^{2+} -reduktion). Renheten på den bildade Zn-produkten var 96 vikt%. Resterande andel utgörs framförallt av Pb. Det är därför troligt att produkten behöver bearbetas ytterligare för att få ner Pb-halten och därmed erhålla en säljbar produkt. Ett sätt att göra det är att ytterligare förlänga elektrolystiden för att reducera Pb i steget innan Zn elektrolyserades.



Figur 12. (A) Tillsatt spänning och strömstyrka, (B) anod- katodpotential, (C) Zn^{2+} - och Pb^{2+} -koncentrationer i laktösning vid katoden och (D) mängden Zn och Pb som utvunnits från katoderna i den bioelektrokemiska reaktorn.

Figure 12. (A) Added voltage and current. (B) anode- and cathode-potential. (C) Zn^{2+} - and Pb^{2+} -concentrations in leachate at the cathode. (D) the amount of Zn and Pb recovered from the cathodes in the bio-electrolyze reactor.



Figur 13. Utfällningar på katoder som användes i bioelektrolysen (från bilaga G)

Figure 13. Deposits on cathodes used in the bio electrolysis (from bilaga G)

5.3.3 Fällningsförsök med sulfid och hydroxid

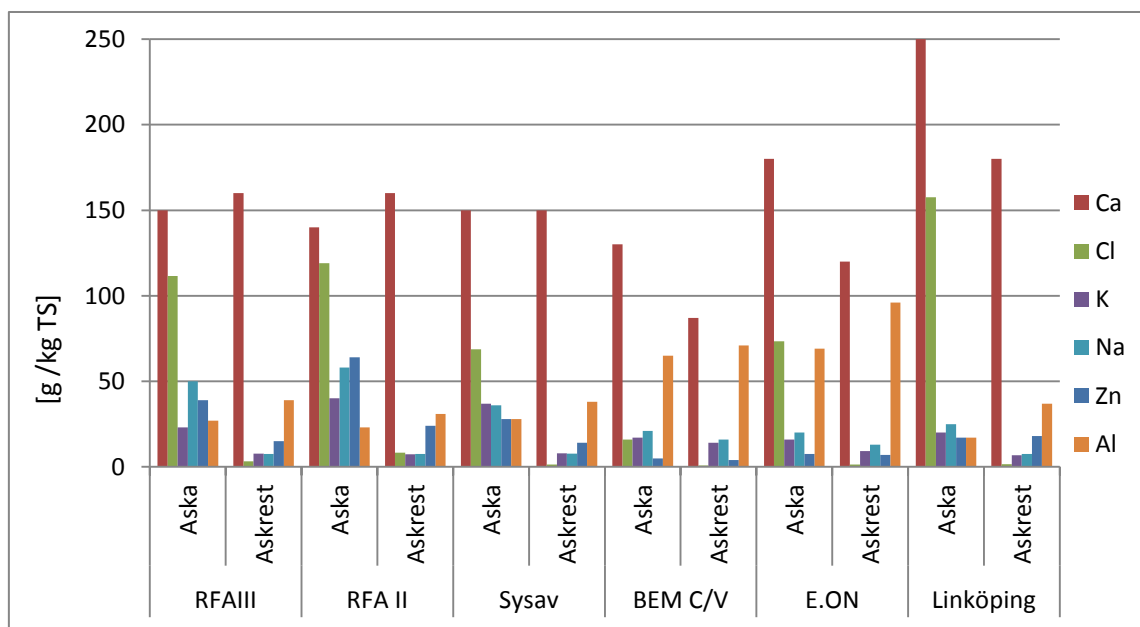
Syftet med fällningen var i första hand att fälla ut den lösta zinken från laklösningen och bilda ett metallslam med rätt egenskaper för att vara attraktivt för metallindustrin.

5.4 Karaktärisering av askresten

5.4.1 Totalhalter, metaller

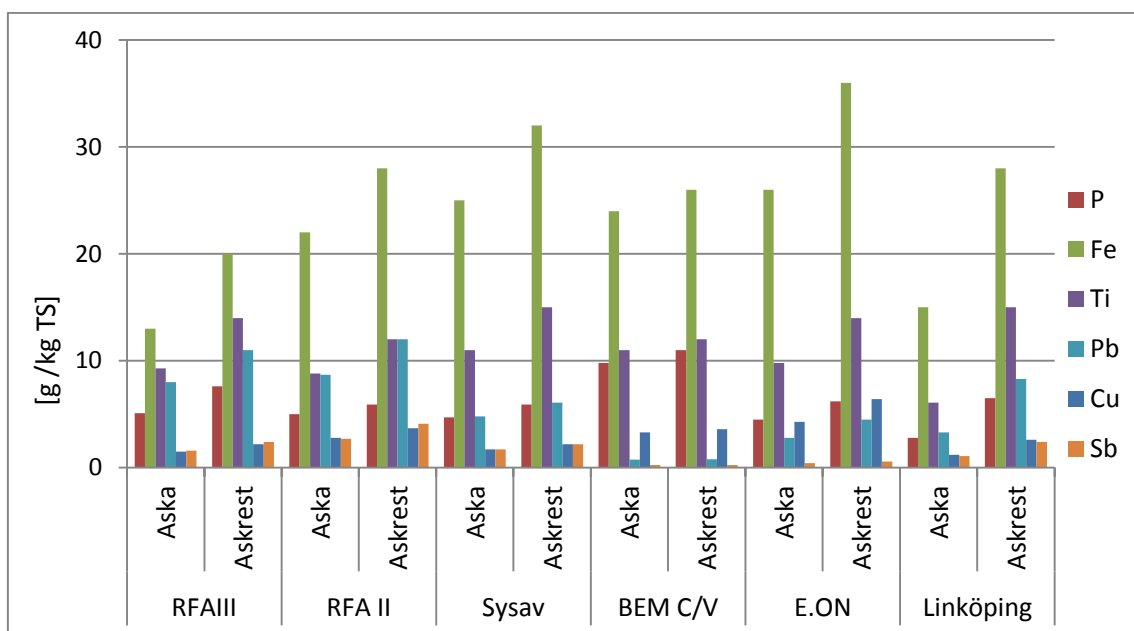
Den fasta lakresten som återstår efter sur lakning och vattentvätt har en annan sammansättning jämfört med den ursprungliga askan. Vissa ämnen har lakats ut från askan och återfinns bara i låga halter i askresten, t.ex. Cl, K och Na, Figur 14. Medan andra anrikats i askresten till största delen som en följd av att ca 30 % av den ursprungliga askans massa lösts och de ämnen som fortfarande sitter kvar i askmatrisen därför är mer koncentrerade. Det är också möjligt att t.ex. Hg, från processvattnet som användes som lakvätska, tagits upp av askmatrisen och på så sätt koncentrerats i askresten. Kalciumhalten i tre av askresterna var jämförbar med innehållet i den ursprungliga askan, medan de övriga hade ca 35 vikt% lägre Ca-innehåll jämfört med ursprungsaskorna. Skillnaden i Zn-innehåll innan respektive efter lakning är störst i de tre askor som hade högst innehåll av Zn från början. Det korrelerar väl med lakningsresultaten, där högst Zn-utbyte noterades i dessa tre fall, Figur 8.

Aluminium, P, Fe, Ti, Pb och Cu är alla exempel på element, som koncentrerats och återfinns i högre halter i askresten än i den ursprungliga askan, bilaga E och Figur 15. Även Co, Mo, V, och Hg anrikades, medan Cd till största delen löstes vid lakningen, Figur 16.



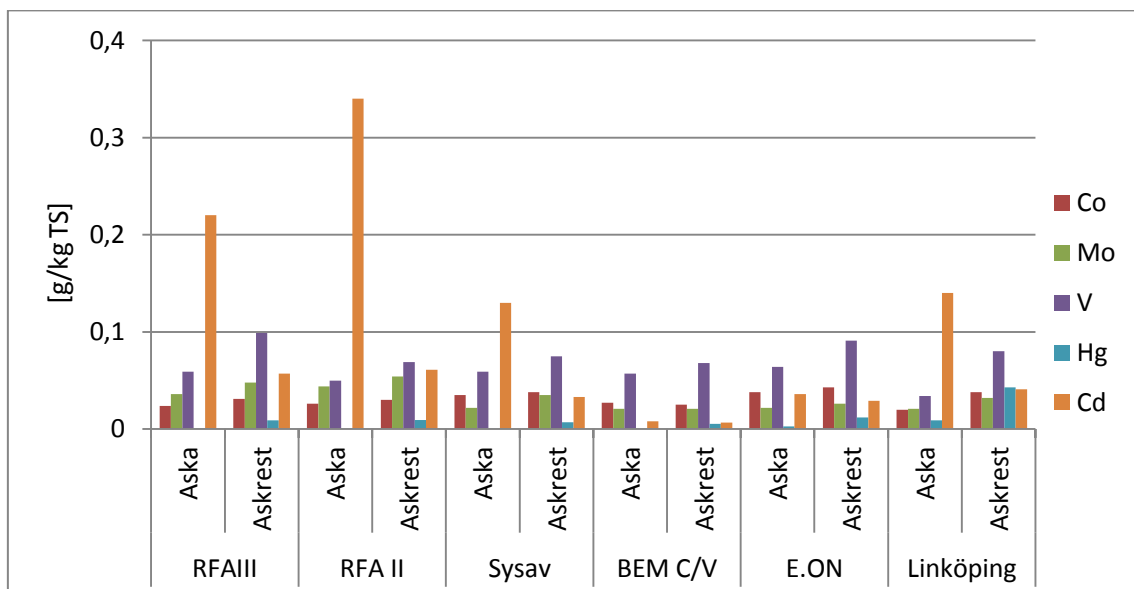
Figur 14. Skillnad i elementsammansättning mellan originalaskor och askrest efter lakning i två steg och tvätt. (från bilaga E, Tabell 18).

Figure 14. Difference in elemental composition between original ash sample and ash residues after leaching and wash. (from bilaga E, Table 18.)



Figur 15. Skillnad i elementsammansättning mellan originalaskor och askresten efter lakning i två steg och tvätt. Anrikade element. (från bilaga E, Tabell 18)

Figure 15. Difference in elemental composition between original ash sample and ash rest after leaching and wash. Enriched elements. (from bilaga E, Table 18)



Figur 16. Skillnad i elementsammansättning mellan originalaskor och askresten efter lakning i två steg och tvätt. Anrikade element. (från bilaga G, Tabell 18)

Figure 16. Difference in elemental composition between original ash sample and ash rest after leaching and wash. Enriched elements. (from bilaga E, Table 18)

5.4.2 Utlakning, metaller

För klassificering av aska för deponi krävs lakning enl EN-12457:3 samt Kolonnlakning. För att jämföra askorna före och efter lakningsprocessen användes enbart EN-12457:3 (L/S = 10) och en djupare analys rekommenderas. Resultaten från EN-12457:3 lakningen visar att både askor och askrester klarar gränsvärdena för deponikriterierna för motagning av icke-farligt avfall för de flesta ämnena. För originalaskorna är det Cl, S (SO_4^{2-}) och i ett fall Pb, som ligger över gränsvärdet, medan det endast är Sb, som överskrider i askresten. Askorna som sändes för denna analys tvättades med destillerat vatten, L/S = 1, efter lakning och filtrering. Då denna tvätt inte räckte för att omklassa askresten till icke-farligt avfall bör tvättningssteget utredas ytterligare. Det bör också göras analyser av om lakningen ökar eller minskar om endast ett surt lakningssteg används.

Tabell 6. Resultat från EN-12457:3-lakningen L/S = 10 jämfört med gränsvärden för inert avfall, ickefarligt avfall och farligt avfall.

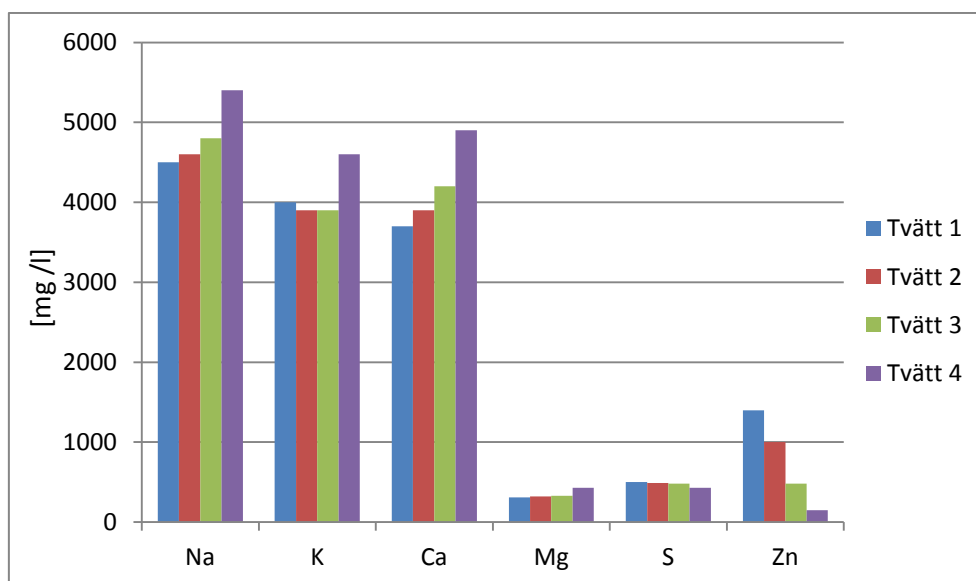
Table 6. Results from the EN-12457:3 leaching with L/S = 10 compared to the limit values for inert waste, non-hazardous waste and hazardous waste.

	Rostpanna 1		Rostpanna 2		Fluidbädd 1		Fluidbädd 2		Gränsvärden		
Analys	Aska	Askrest	Aska	Askrest	Aska	Askrest	Aska	Askrest	22§	30§	34§
As	0,22	0,68	0,16	<0,03	0,013	<0,02	<0,03	<0,01	0,5	2	25
Ba	3,52	1,28	3,2	1,84	5,44	1,54	7,96	1,82	20	100	300
Cd	0,042	0,14	0,023	0,0057	0,046	0,049	0,0014	0,0057	0,04	1	5
Cr	2,53	0,69	1,72	0,30	<0,008	2,21	0,12	0,46	0,5	10	70
Cu	0,086	0,096	0,69	0,034	1	0,077	0,97	0,043	2	50	100
Hg	0,00042	0,011	0,0020	0,070	<0,00021	0,019	<0,00024	0,0050	0,01	0,2	2
Mo	9,12	0,47	7,82	1,49	4,3	1,75	1,28	1,18	0,5	10	30
Ni	0,036	0,0526	<0,04	<0,006	0,105	0,00891	0,121	<0,008	0,4	10	40
Pb	8,05	0,16	97,3	0,30	1,86	0,041	8,64	0,017	0,5	10	50
Sb	0,12	2,74	<0,05	0,97	0,0091	0,93	0,0036	1,42	0,06	0,7	5
Se	0,26	0,35	0,19	0,152	0,301	0,23	0,1	0,074	0,1	0,5	7
Zn	6,91	0,56	11,9	0,069	0,94	<0,03	22,6	<0,02	4	50	200
pH	11,1	8,4	11,3	9,8	10,8	8,9	12,3	9,2			
Kond.	2200	311	1350	307	1120	295	1230	275			
DOC	<11	25,6	<10	27,4	<10	24,1	<68	53,2	500	800	1000
Cl	108700	3210	65700	2760	72200	4210	41900	3030	800	15000	25000
F	25,5	129	<149	16,4	<44	25,8	<95	25,8	10	150	500
SO4	37000	16300	42600	16900	11800	15300	8590	15600	1000	20000	50000
22§, 30§ och 34§ = gränsvärden för utlakning med S/L = 10 enligt NFS 2004:10 för klassning av askor											
22§ gränsvärden för inert avfall (inert waste); 30§ ickefarligt avfall (non-hazardous waste);											
34 § Farligt avfall får läggas på en deponi för farligt avfall om de inte överskrider förljande gränsvärden (hazardous waste)											

5.5 Kaskadtvätt

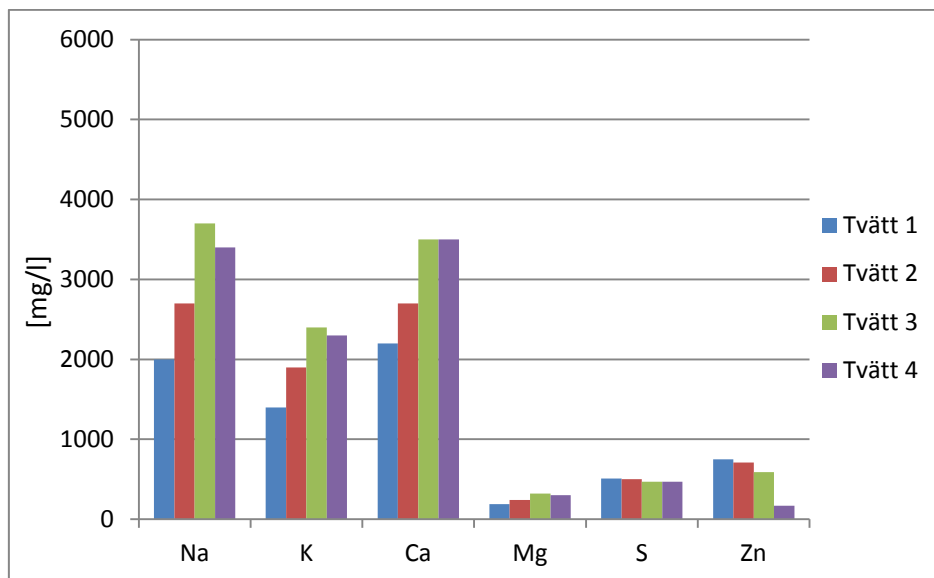
För att försöka koncentrera de lösta ämnen som fanns kvar i askmatrisen efter lakning och filtrering och för att försöka erhålla en renare rest än efter enbart ett tvättsteg med L/S=1-

2 gjordes en kaskadtvätt, se Figur 2, stycke 4.1.2. Detaljerade resultat från kaskadtvätten visas i Tabell 21, bilaga F.2. Resultaten visade dock att kaskadtvätten inte hade den önskade effekten på Zn, se Figur 17 och Figur 18. Zn-halten var högst i det tvättvatten som endast tvättat ett askrestprov, Tvätt 1, och lägst i Tvätt 4 där alla fyra askrestproven tvättats. Detta tyder på en återfällning eller bindning av Zn i askmatrisen. Na och Ca och till viss del K och Mg anrikas däremot steg för steg i kaskadtvätten. Resultatet med askresten från RFAIII visar att urtvättning av Na, K och Ca kräver minst fyra steg för denna askrest, medan resultaten från Sysav visar att tre steg räcker för att uppnå jämvikt för denna askrest, Figur 18.



Figur 17. Koncentrationer i tvättvatten från kaskadtvätt av askrest för RFAIII. Tvätt 1 tvättar ett otvättat askrestprov medan tvätt 4 först tvättar tre redan tvättade prov och sedan ett otvättat prov.

Figure 17. Concentrations in wash waters after cascade wash of ash residue RFAIII after leaching. Wash 1 washes one un-washed sample of ash rest while wash 4 washes three pre-washed samples and one un-washed sample.



Figur 18. Koncentrationer i tvättvatten från kaskadtvätt av askrest för Sysav. Tvätt 1 tvättar ett otvättat askrestprov medan tvätt 4 först tvättar tre redan tvättade prov och sedan ett otvättat prov.

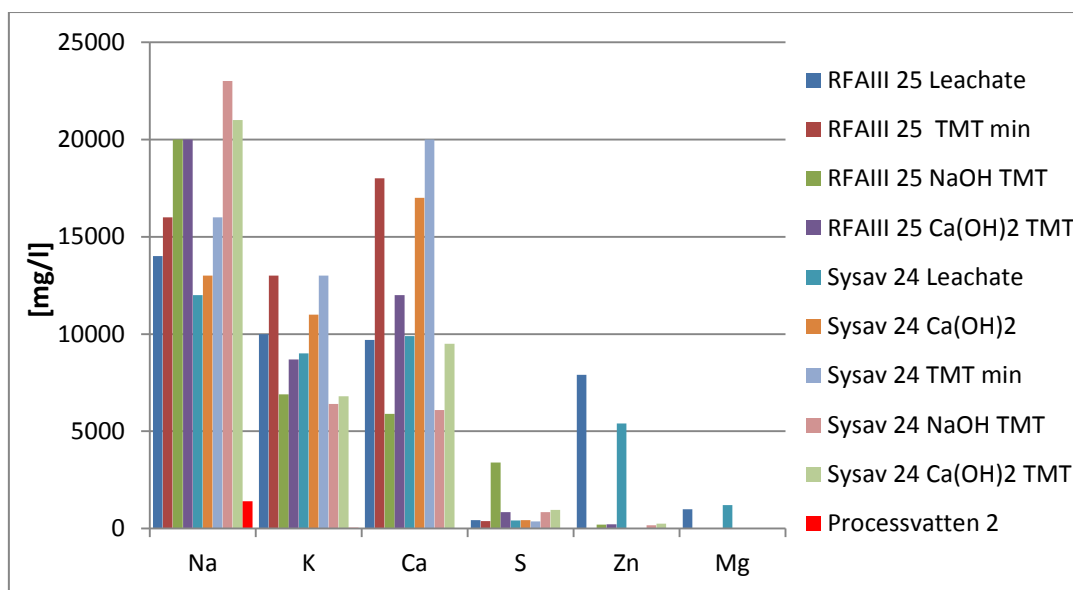
Figure 18. Concentrations in wash waters after cascade wash of ash residue Sysav after leaching. Wash 1 washes one un-washed sample of ash rest while wash 4 washes three pre-washed samples and one un-washed sample.

Figur 26, bilaga F.2, visar resultaten av övriga analyserade metaller och där framkommer att även Fe, Mn, Al, Co, Cu och Ni återbinds till askan eller faller ut som andra fasta ämnen under kaskadtvätten, medan Ba anrikas i tvättvattnet. Resultaten visar att koncentrationerna av metaller är mycket lägre i tvättvattnen jämfört med laklösningarna, men mer kontaminerade än processvattnet som använts vid lakningarna. Detta tyder på att det kvarvarande tvättvattnet efter en mindre metallfällning kan renas med befintliga vattenreningssystem.

5.6 Lakningsvätskan efter fällning av metaller

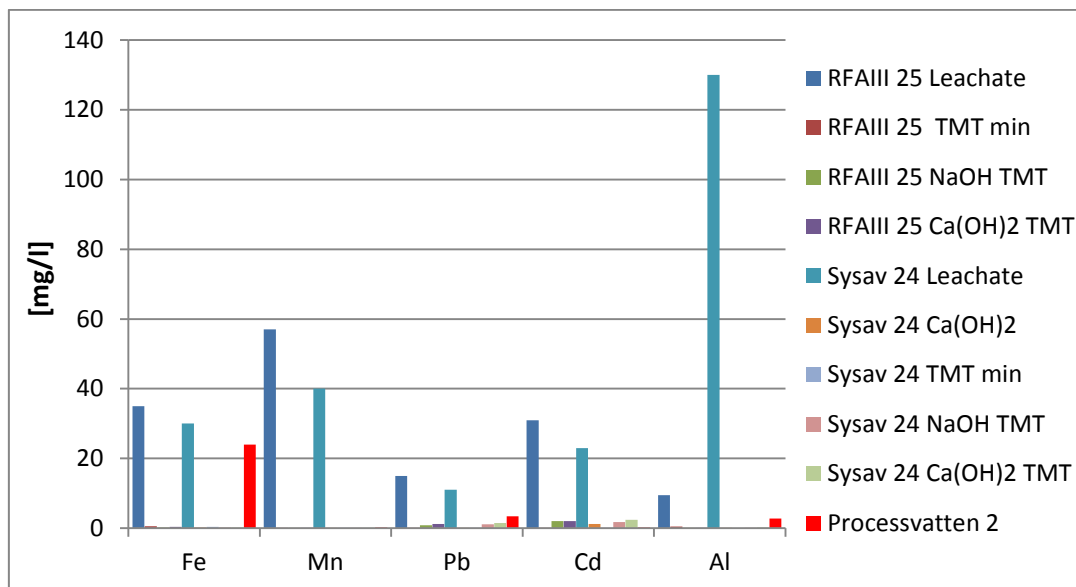
En viktig fråga är hur kontaminerade de olika vätskorna är efter laknings- och fällningsprocessen. Bästa tänkbara scenario hade varit att lakvätska och tvättvatten efter processen var så rena att de ej var i behov av speciell rening. Det sämsta scenariot vore att de krävde en utökad reningsprocess utöver den som processvattnet normalt renas i efter rökgasreningen. Figur 19 och Tabell 19 och Tabell 20, bilaga F.1, visar resultaten från analyserna av lakvätska före och efter metallfällning med hjälp av NaOH och TMT 15 respektive $\text{Ca}(\text{OH})_2$ och TMT 15 samt koncentrationerna i det använda processvattnet. Resultaten visade att det i första hand var Zn och Mg som fällts ut från lakvätskan. Men även Fe, Mn, Pb, Cd och Al fälldes ut till metallslammet, Figur 20. Halterna av Na och Ca ökade eller var konstant till följd av tillsatsen av kemikalier. Vid det första försöket överdoserades TMT 15 (analyser med tillägg NaOH TMT eller $\text{Ca}(\text{OH})_2$ TMT) och försöken gjordes därför om med optimerad mängd kemikalie (endast tillägg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eller TMT min). Analyser av den optime-

rade fällningen visade att Zn-halten sjunkit ytterligare i laklösningen, från ca 210 mg/l till ca 2 mg/l. De ämnen som fanns i högre koncentrationer i lakvätskan efter fällning jämfört med processvattnet var Na, K, Ca, Mg, Ba, Co och V medan Cd var högre i några fall och lägre i andra. Resultaten visar också att fällningen med enbart $\text{Ca}(\text{OH})_2$ var lika effektiv som fällning med TMT 15 samt att överdosering av TMT 15 gav en sämre utfällning av Zn jämfört med fällning med enbart $\text{Ca}(\text{OH})_2$ och efterfällning med optimerad TMT-dosering.



Figur 19. Koncentrationer i laklösning före och efter fällning av metaller m.h.a. NaOH och TMT 15 respektive $\text{Ca}(\text{OH})_2$ och TMT 15 samt halterna i processvattnet som använts vid lakningen. Analys RFAIII 25 TMT min, Sysav $\text{Ca}(\text{OH})_2$ och Sysav TMT min är fällda med minimerad mängd kemikalier medan övriga är överdoserade.

Figure 19. Concentrations in leachate before and after metal stripping by means of NaOH and TMT 15 or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ och TMT 15 in addition to the process water used. The analysis RFAIII 25 TMT min, Sysav $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Sysav TMT min are stripped using minimum of chemicals, whereas the rest of the analyses were over dosed.



Figur 20. Koncentrationer i laklösning före och efter fällning av metaller mha NaOH och TMT 15 respektive Ca(OH)_2 och TMT 15 samt halterna i processvattnet som använts vid lakningen. Analys RFAIII 25 TMT min, Sysav Ca(OH)_2 och Sysav TMT min är fällda med minimiserad mängd kemikalier medan övriga är överdoserade.

Figure 20. Concentrations in leachate before and after metal stripping by means of NaOH and TMT 15 or Ca(OH)_2 and TMT 15 in addition to the process water used. The analysis RFAIII 25 TMT min, Sysav Ca(OH)_2 and Sysav TMT min are stripped using minimum of chemicals, whereas the rest of the analyses were over dosed.

Resultaten tyder på att det inte ska vara några problem att rena den fällda lakvätskan efter processen med befintliga vattenreningssystem, eftersom inga kritiska ämnen anrikats. Dessutom har vätskan pH-justerats från processvattnets ursprungliga 0,21 till ett pH i intervallet 4 till 7 beroende på aska, vilket medför att mindre mängder alkaliska kemikalier behöver tillsättas för pH-justering innan vattenrening.

5.7 Fällning av metaller

Själva metallslamsanalyserna är ej medtagna i rapporten eftersom de försenats från labbet och ej var tillförlitliga. Andelen fällda metaller har därför beräknats utifrån analyserna av lakvätskor före och efter fällning, bilaga . Resultaten gav att runt 100% av Zn, Mg, Fe, Mn, Pb, Cd och Al bundits i metallslammet vilket också stöddes av de preliminära metallslamsanalyserna. För att metallslammet ska vara intressant för metallindustrin måste dock koncentrationen av halogener (F, Cl, Br) vara låg, vilket är en fråga som p.g.a. de uteblivna analyssvaren ej kunnat besvaras i denna rapport. Enligt resultaten från de sista optimerade fällningsförsöken är Ca(OH)_2 -fällning tillräcklig för att fälla ut zinken ur laklösningen.

Tabell 7. Andel av Zn, Mg, Fe, Mn, Pb, Cd och Al från laklösningen som fällts ut i slammet baserat på koncentrationen av dessa metaller i laklösningen före och efter fällning med Ca(OH)_2 .

Table 7. Percentage of Zn, Mg, Fe, Mn, Pb, Cd and Al from the leachate stripped to the sludge based on the concentrations in the leachates before and after stripping by means of Ca(OH)_2 .

	RFAIII TMT min	Sysav Ca(OH)_2
Zn	100%	100%
Mg	99%	99%
Fe	99%	99%
Mn	100%	100%
Pb	100%	99%
Cd	100%	97%
Al	96%	99%

5.8 Kostnadsberäkning

Kostnadsuppskattning har gjorts för en asktvätt av Renovas storlek, dvs. behandling av 1600 kg/h flygaska och bygger på sur lakning i ett steg, vattentvätt samt utfällning av ett metallslam.

Anläggningen består av följande huvudkomponenter:

- Blandningstank
- Vacuumbandfilter
- Fällningstank
- Flockningstank
- Lamellseparator
- Slamtank
- Filterpress

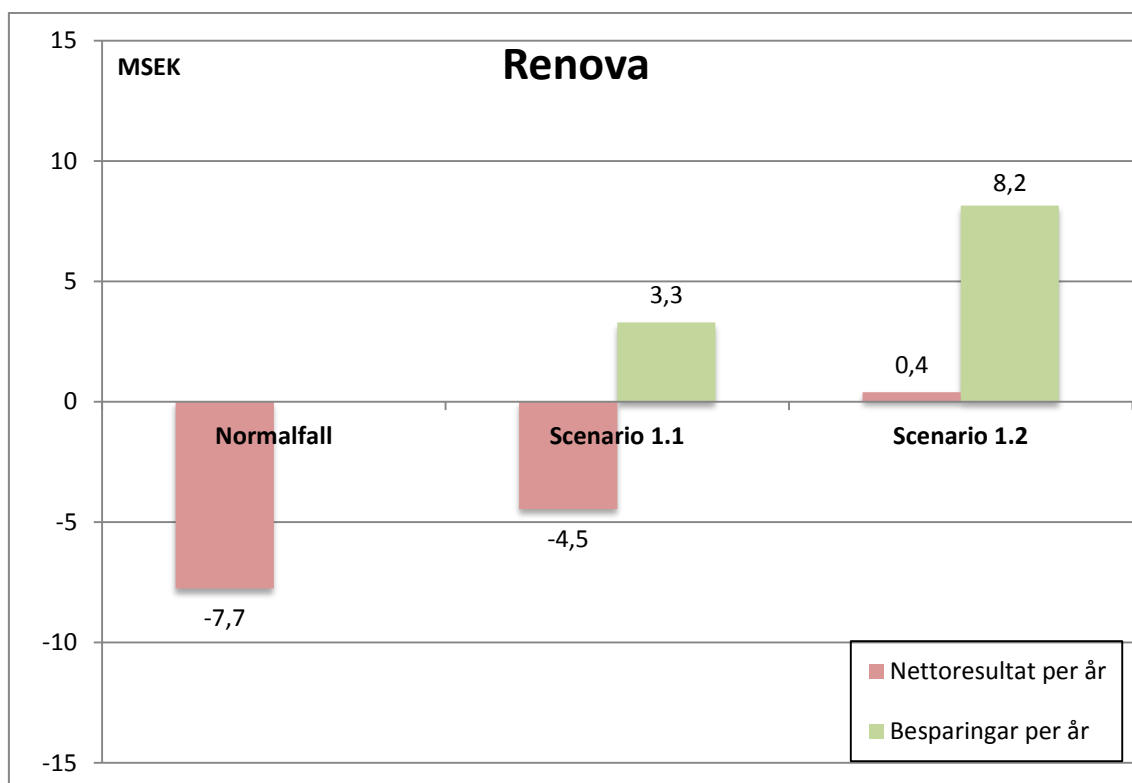
Den totala projektkostnaden inklusive komponenter, montage och ingenjörstimmar uppskattas till ca 14 miljoner kronor i dagens penningvärde. Om utrustningen inte kan placeras i befintlig byggnad så tillkommer byggkostnader. Driftkostnaden per år för elförbrukning och mantimmar för drift och underhåll av anläggningen uppskattas till 240 tusen kronor per år.

5.9 Processberäkningar

Sammanställs de kostnader och intäkter som presenterades i avsnitt 4.3 för Renovas två scenarion fås resultaten som återfinns i Figur 21. I normalfallet kostar hanteringen av flygaskan åtta miljoner kronor årligen (inklusive 1,2 miljoner kronor för kalktillsättning). Om *scenario 1.1* kan införas, det vill säga att asktvätten byggs, zinken lakas ut, och tillsättningen av kalk ej längre är nödvändig fås en nettobesparing på fyra miljoner kronor per år. *Scenario*

1.2 som, utöver det som beskrivs i *scenario 1.1*, även innebär att askresten kan återföras till förbränningen, vilket ger en nettovinst på en miljon kronor per år.

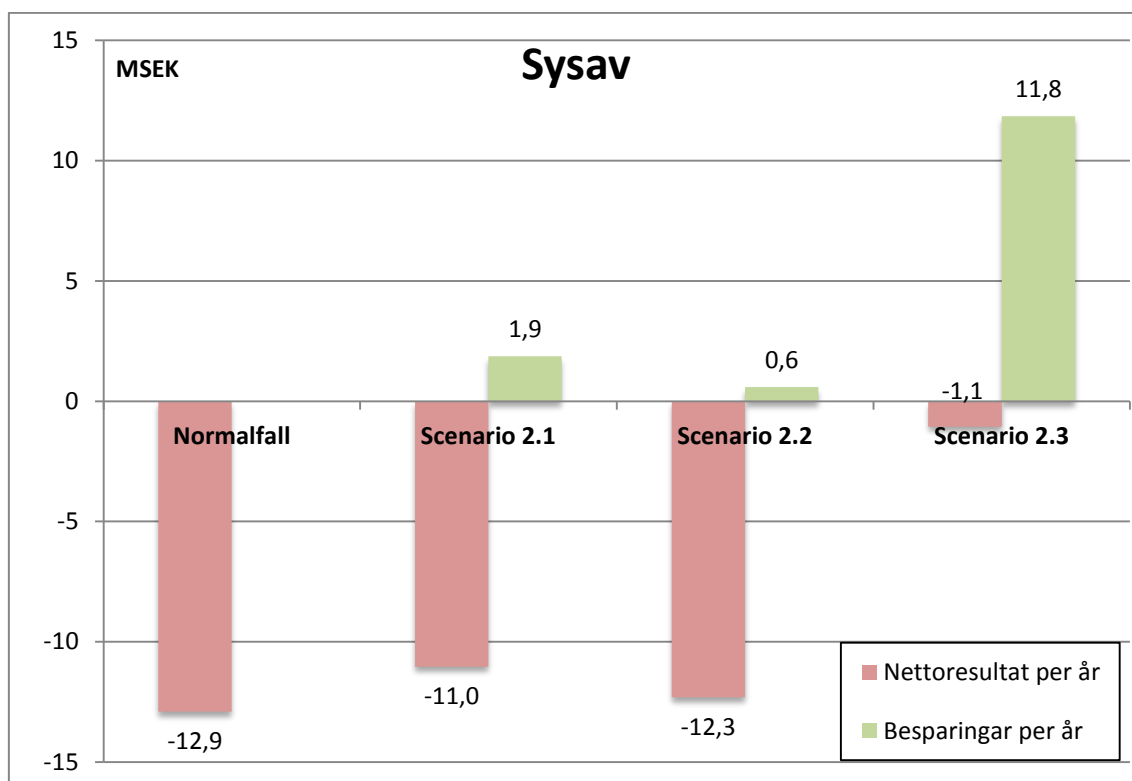
Den största besparingen i *scenario 1.1* sker genom zinkförsäljningen samt undviken tillsättning av kalk. I *scenario 1.2* fås det positiva nettoresultatet utöver zinkförsäljningen även från att produktionen av Bambergkaka inte längre är nödvändig, vilket sparar över sex miljoner kronor per år.



Figur 21. Nettoresultat samt potentiella besparingar per år för respektive scenario. Besparingar för *scenario 1.1* och *1.2* har beräknats genom att subtrahera resultatet för normalfallet från respektive scenario.

Figure 21. The net-result in addition to potential cost-savings per year for each scenario. Cost-savings for *scenario 1.1* and *1.2* has been calculated by subtraction of the result for the normal case from the scenarios, respectively.

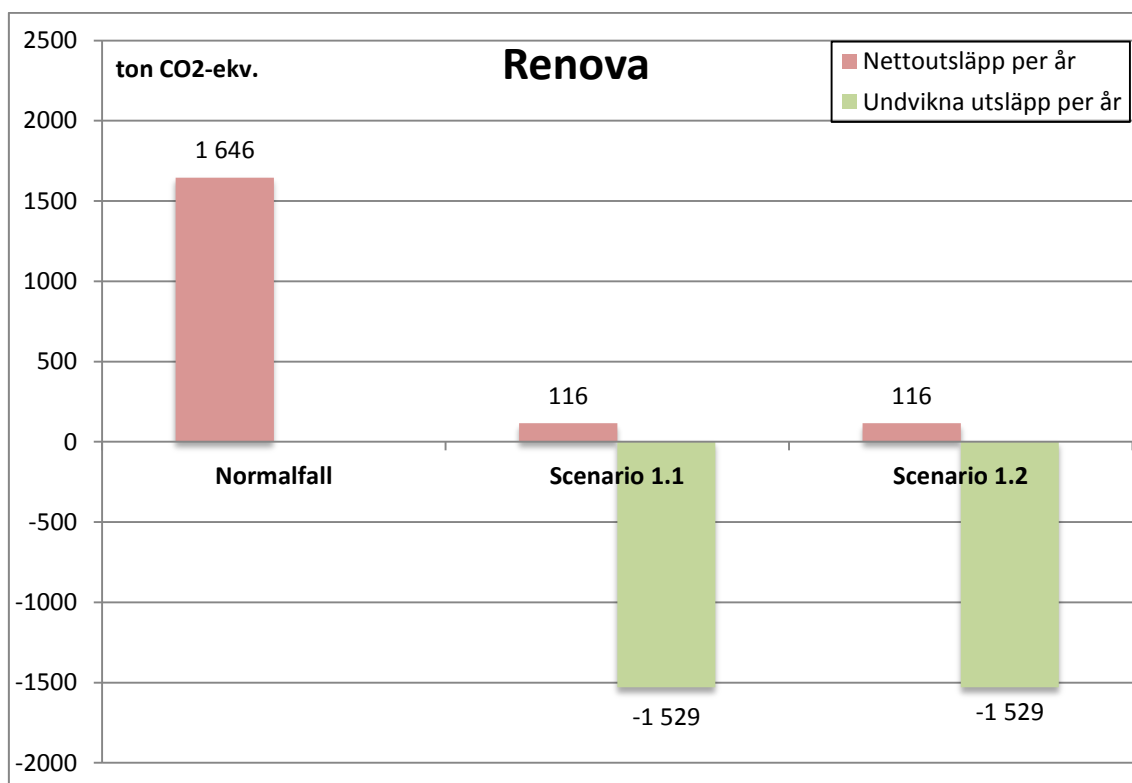
Sysav transporterar all sin flygaska till Langöya, Norge, vilket ger en total kostnad per år på cirka 13 miljoner kronor (inklusive 1,2 miljoner kronor för kalktillsättning), Figur 22. Vid en investering i asktvätten (*scenario 2.1*) sparas cirka två miljoner kronor årligen, då utvunnen Zn kan säljas, kalken inte längre behöver tillsättas och transportkostnaden till Langöya minskas något. I *scenario 2.2* deponeras askresten efter tvättprocessens lokalt, vilket dock ger ökade kostnader jämfört med *scenario 2.1*, då lokala deponeringskostnader överstiger kostnaden för att transportera askresten till Langöya.. I det mest optimistiska *scenariot 2.3* fås en besparing på 12 miljoner kronor, och ett negativt nettoresultat på enbart 1 miljon kronor, då både deponeringsskatt och transportkostnader till Langöya kan undvikas.



Figur 22. Nettoresultat samt potentiella besparingar per år för respektive scenario. Besparingar för scenario 2.1, 2.2 och 2.3 har räknats fram genom att subtrahera resultatet för normalfallet från respektive scenario.

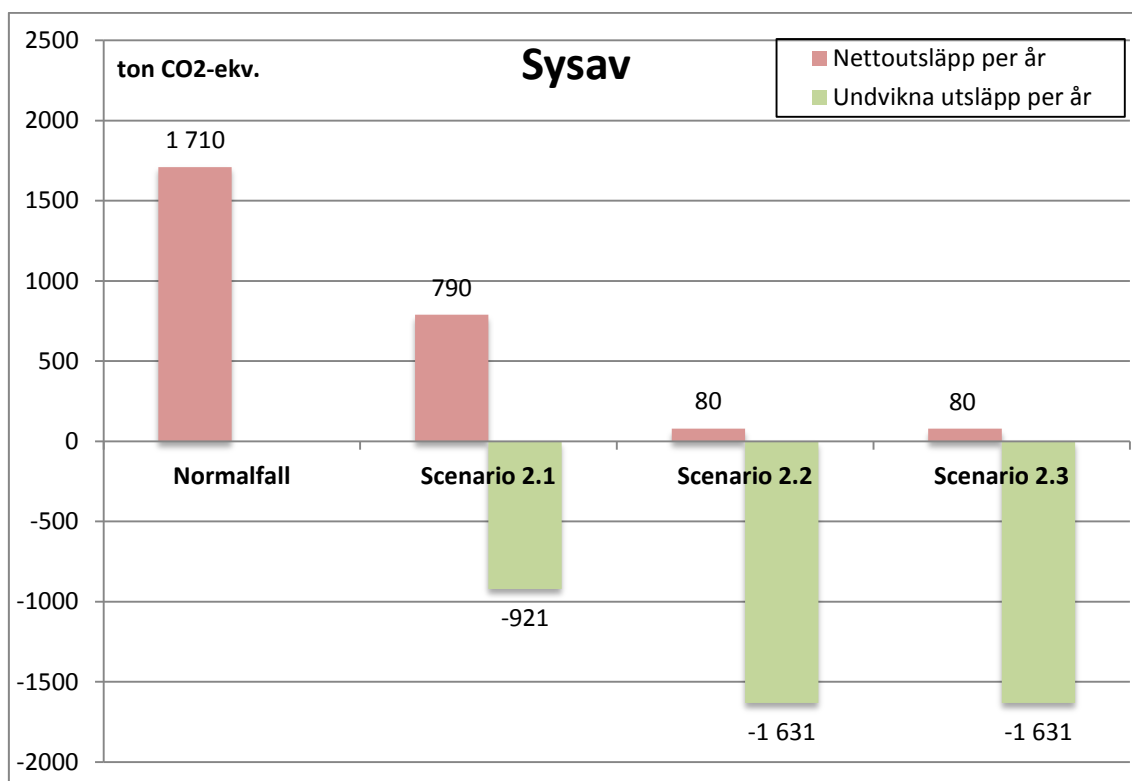
Figure 22. The net-result in addition to potential cost-savings per year for each scenario. Cost-savings for scenario 2.1, 2.2 and 2.3 has been calculated by subtraction of the result for the normal case from the scenarios, respectively.

En investering i asktvätt ger, enligt Figur 21 till Figur 24, en positiv klimatpåverkan i samtliga scenarion. Den största miljövinsten ges i scenario 1.1/1.2 samt 2.2/2.3, vilka medför undvikna utsläpp på över 1600 ton CO₂-ekvivalenter. Den största besparingen kommer från att nyproduktion av zink undviks, och i Sysav-scenarion även av att transporten mellan Malmö och Langöya minskas/undviks. Även om det tillkommer utsläpp genom elektrolys av Zn(OH)₂ i Odda, är energiåtgången många gånger lägre än vad den jungfruliga produktionen bidrar med.



Figur 23. Nettoresultat samt potentiella undvikna utsläpp per år (ton CO₂-ekvivalenter) för respektive scenario. Undvikna utsläpp för scenario 1.1 och 1.2 har räknats fram genom att subtrahera resultatet för normalfallet från respektive scenario.

Figure 23. Net emissions and potential avoided emissions per year (tonne CO₂-equivalents) for each scenario. Avoided emissions for scenario 1.1 and 1.2 have been calculated by subtraction of the result for the normal case from the scenarios, respectively.



Figur 24. Nettoresultat samt potentiella undvikna utsläpp per år för respektive scenario. Besparingar för scenario 2.1 och 2.2 har räknats fram genom att subtrahera resultatet för normalfallet från respektive scenario.

Figure 24. The net-results in addition to potential avoided emissions per year for each scenario. Cost-savings for scenario 2.1, 2.2 and 2.3 has been calculated by subtraction of the result for the normal case from the scenarios, respectively.

6 Resultatanalys

6.1 Lakningsförsök

Både det ursprungliga innehållet av Zn och resultaten för dess utlakning varierade kraftigt mellan de olika studerade askorna. Resultaten visade att det var lättare att lösa ut Zn från de askor som har högst Zn-innehåll och maximalt kunde runt 70 vikt% Zn lakas ut i ett steg, vilket uppfyller målsättningen för detta projekt. Lägg ytterligare ett lakningssteg till kunde i de mest gynnsamma fallen maximalt ca 85 vikt% av det totala Zn-innehållet lakas ut. Det finns alltså goda möjligheter att i hög omfattning tvätta ut Zn från avfallsflygaskor, men det är inte alla askor som lämpar sig lika väl för detta.

6.2 Askrest

Klor, Na och K lakas ut till stor del, eftersom de ofta förekommer som lösliga salter i askor. Skillnaden mellan utlakningen av Ca mellan askorna beror till stor del på hur mycket Ca som tillsätts i rökgasreningen och därmed hamnar i filteraskan i de olika fallen. Generellt är Ca som tillsätts

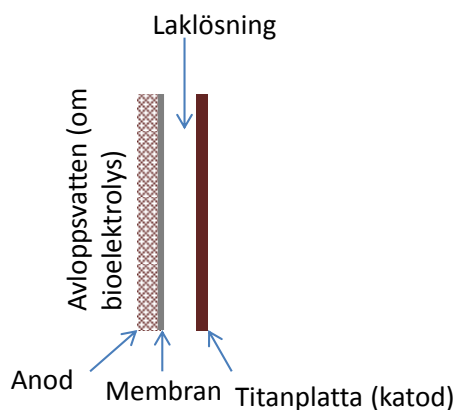
t.ex. i form av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mer lösligt än det Ca som finns med i bränslet från början. Många metaller anrikas i askresten p.g.a. att de föreligger i svårlösliga föreningar och därför inte tvättas ut under lakningen. Detta kan givetvis medföra att totalhalterna blir så höga att askresten riskerar att klassas som farligt avfall, men å andra sidan är dessa metaller stabilt bundna och kommer sannolikt inte lakas ut i någon större omfattning, se analys L/S = 10, Tabell 6, och därmed inte utgöra någon miljöfara. Det ska dock noteras att utlakningen initialt kan vara hög om askresten inte tvättas efter lakningen, då metalljoner som delvis frigjorts under den sura lakningen är tillgängliga för det första vattnet som kommer i kontakt med askresten.

Förutom Zn lakas också t.ex. Mg, som har ungefär samma metallvärde som Zn, ut till ca 30 %, Figur 8 och Tabell 19, och kan därför vara intressant att studera vidare för utvinning från lagningsvätskan. Exakt hur det skulle gå till har dock inte rymts inom ramen för detta projekt, men det är rimligt att anta att liknande metoder som för Zn skulle kunna användas även för dessa metaller.

EN-12457:3-lakningen visade att den lakade askresten inte klarade mottagningskriterierna för icke-farligt avfall p.g.a. utlakningen av Sb, Tabell 6. Antimon är en av de metaller som listats som kritiska av EU eftersom de är ovanliga, ej bryts inom EU och är viktiga i samhället. Den hör också till de metaller som anrikats i asktesten efter utlakning av Zn. Någon form av efterbehandling för extraktion av Sb borde kanske därför göras. Andra ämnen som anrikats i askresten är t.ex. Ti och P. Priset för Antimon ligger runt 70 tusen kronor per ton ren metall [27]. Därför kan även dessa metaller vara intressanta att studera vidare för utvinning. Exakt hur det skulle gå till har dock inte rymts inom ramen för detta projekt, men det är rimligt att anta att befintliga metoder finns inom metallindustrin. Oavsett efterbehandling av askresten visar modelleringen av olika processalternativ att det mest ekonomiskt fördelaktiga är om askresten kan återföras till förbränningen. Då skulle också behovet av vattentvätt för att rena askresten minska. Eventuella konsekvenser av ett sådant förfarande måste dock undersökas mer i detalj, innan det kan ses som en lösning.

6.3 Elektrolys; Möjligheter för (bio)elektrolys i större skala

Reaktordesign. Design av elektrokemiska system bör minimera avståndet mellan anod och katod för att minimera spänningsförluster orsakade av jonmigration. De laboratoriereaktorer som användes i experimenten som beskrivs här var inte av optimal design i detta avseende och därför är det troligt att energieffektiviteten kan förbättras avsevärt både för konventionell och bioelektrolys. Ett förslag på hur en bättre reaktordesign skulle kunna se ut visas i Figur 25. För bioelektrolys bör en porös anod pressas mot ett jonbytarmembran för att ge en stor yta för mikrobiell tillväxt och minimera avståndet till katoden.



Figur 25. Förslag på reaktordesign för elektrolytisk utvinning av Zn från laklösningar. Ett jonbyttarmembran som separerar anod och katod behövs i en bioelektrokemisk reaktor men inte nödvändigtvis i konventionell elektrolys.

Figure 25. Example of reactor design for electrolytic recovery of Zn from leachate. An ion-exchange membrane is needed in the bio-electro chemical cell to separate the anode from the cathode. However, this is not required in conventional electrolysis.

Kinetik. Strömstyrkan i ett (bio)elektrokemiskt system bestämmer hastigheten med vilken Zn^{2+} kan utvinnas från en laklösning. I experimentet med konventionell elektrolys var strömdensiteten på titankatoden ca 220 A/m^2 vid potentialen $-1,0 \text{ V}$. Effektiviteten med vilken strömmen (elektronerna) reducerade Zn^{2+} var 83 % vilket indikerar att elektronerna till största delen reducerade Zn^{2+} och inte orsakade väteproduktion. En strömdensitet på 220 A/m^2 motsvarar $268 \text{ gZn/m}^2\cdot\text{h}$. I bioelektrolys begränsas strömstyrkan av den biologiska anoden. I detta experiment producerade en ca 12 cm^2 stor kolfiberfilt ungefär $1,2 \text{ mA}$ vilket motsvarar en strömdensitet på $1,0 \text{ A/m}^2$ och $1,2 \text{ gZn/m}^2\cdot\text{h}$. Detta indikerar att en bioelektrokemisk reaktor skulle behöva vara betydligt större (upp till 220 gånger) än en konventionell elektrokemisk reaktor för att nå samma hastighet för Zn^{2+} reduktion.

Energi. I experimenten som beskrivs ovan var den elektriska energiåtgången för Zn-utvinning $3,2 \text{ kWh/kg Zn}$ med konventionell elektrolys och $2,0 \text{ kWh/kg Zn}$ för bioelektrolys. Det är troligt att energiåtgången kan minskas för båda systemen med bättre reaktordesign. I dessa experiment var bioelektrolys 38 % energieffektivare än konventionell. I teorin, med optimal design av båda system, skulle skillnaden kunna vara så stor som 76 %.

Jämförelse konventionell- och bioelektrolys. I nuläget är det mycket svårt att uppskatta kostnader för fullskalig (bio)elektrolys av laklösningar. Kinetiken indikerar att bioelektrolys skulle kräva betydligt större reaktorvolym än konventionell elektrolys vilket skulle öka anläggningskostnaderna (capex) för bioelektrolys. Energiåtgången indikerar att driftskostnaderna (opex) skulle vara lägre för bioelektrolys. Dock kräver bioelektrolys tillgång till avloppsvatten med lösta organiska ämnen som substrat till anoden. I konventionell elektrolys krävs en stabil anod som kan oxidera vatten utan att själv förstöras. Denna har troligen högre kostnad än en biologisk anod. Ett bioelektrokemiskt system kräver ett jonbytarmembran för att förhindra blandning av laklösningen vid katoden med avloppsvattnet vid anoden. Ett jonbytarmembran måste inte nödvändigtvis användas vid konventionell elektrolys. För att bättre kunna uppskatta kostnader för både konventionell- och bioelektrolys krävs experiment i större skala (liter-skala) med reaktorer av optimal design (se Figur 25).

6.4 Konsekvenser av fullskalig asktvättanläggning

Vid Renova används idag CaCO_3 för att neutralisera HCl i processvattnet från rökgasreningen, som används som lakvätska i detta projekt. Den bildade CaCl_2 lösningen reagerar med Na_2SO_4 till gips som avvattnas. Med den tänkta processen utnyttjas istället flygaskans alkalinitet för att neutralisera HCl . Flygaskan innehåller både Ca , Na och K som motjoner, vilket gör att kalciummängden till gipsfällningsanläggningen kommer att minska. Konsekvenserna för gipsfällningsreaktionerna måste undersökas vidare. Idag tillsätts även CaCO_3 till HCl steget i en av rökgasreningslinjerna på Renova och i två av linjerna vid Sysav och konsekvenserna av att ta bort denna bör utredas. Om metoden som utvärderas i detta projekt skulle införas i fullskala skulle flygaskan som genereras på en anläggning motsvarande de som studerats här kunna lakas med det processvattnet, som uppkommer på motsvarande anläggning. Däremot räcker inte syran för att ta emot några större mängder flygaska från andra anläggningar, förutsatt att inte ytterligare syra köps in.

Konsekvenserna för zinksmältverket som tar emot den utfällda zinkhydroxiden eller eventuellt metallprodukten från BES måste undersökas närmare. Vid zinksmältverken finns redan idag processteg för att avskilja många av de metaller som förekommer i avfallsförbränning, t.ex. Cu , Cd , Co och Ni . Däremot är processen enligt inledande diskussioner med Odda zinksmältverk känslig för halogener. Det kan därför bli nödvändigt att tvätta hydroxidslammet från klorider, vilket är möjligt genom att tvätta filterkakan i filterpressen.

Tvättning av flygaskan har potential att möjliggöra återföring till förbränningsprocessen, vilket ger stora ekonomiska och miljömässiga vinster eftersom halten giftiga tungmetaller och organiska föreningar minskar till en bråkdel med den termiska behandlingen. En förutsättning för att återföring skall fungera är att en stor andel av flyktiga tungmetaller som Zn och Pb avlägsnas från askan innan den återförs, annars skulle dessa ackumuleras i systemet. I 3R processen beskrivs ett Hg -separationssteg för HCl -lösningen innan denna används för att tvätta flygaskan och behovet av ett sådant bör utredas för denna process. Innan processen införs fullskaligt rekommenderas det att genomföra proveldningar av flygaska tvättad i pilotskala och att den uppkomna flygaskans sammansättning studeras för att upptäcka om några ämnen ackumuleras i systemet och om detta medför några problem. Till exempel skulle kraftigt höjda halter Zn och Pb kunna medföra en förhöjd korrosionsrisk i pannan. Sannolikt kan en viss förhöjd halt tolereras i den kraftigt fluktuerande sammansättningen som är en direkt följd av det heterogena bränslet.

7 Slutsatser

- Maximalt 85 vikt% av zinken i flygaskan kan tvättas ut i två steg genom lakning med syra från den våta rökgasreningen. Om endast ett surt lakningsteg används lakas maximalt ca 70 vikt% ut.
- En metallprodukt som kan säljas för vidare upparbetning kan erhållas genom fällning eller BES. Dock är det viktigt att säkerställa renheten på produkten, då upparbetningsindustrin är känslig för vissa föroreningar så som halogener.
- Flygaskresten blir renare än den ursprungliga askan, men utlakningen av Sb överskrider gränsvärdet för att få läggas på icke-farligt avfallsdeponi. Det finns också en potential till termisk behandling av askresten, genom återföring till förbränningen, så att dioxinerna i flygaskan förstörs och deponering av flygaska undviks.
- Askresten efter lakning kan också vara intressant för ytterligare bearbetning för materialåtervinning eftersom vissa ämnen som t.ex. Ti, Cu, P och V anrikats i askresten.
- Restvätskorna efter fällning är renare än vätskorna efter elektrolys och kräver mindre efterbehandling.
- En ekonomisk analys visar att flygasktvätt med zinkåtervinning är lönsam, där minskade kostnader för deponering och intäkter från Zn-försäljning utgör de största delarna. Askåterföring till förbränningen är det mest ekonomiskt fördelaktiga scenariot under de antaganden som gjorts i detta arbete.
- Miljövinster som identifierats beror huvudsakligen på minskad Zn-brytning men också på färre och kortare transporter. Enligt beräkningarna motsvarar detta en minskning av utsläpp på över 1600 ton CO₂-ekvivalenter.

8 Rekommendationer och användning

Resultaten från denna studie visar tydligt på potentialen att utvinna Zn och andra metaller från avfallsflygaska, men det återstår fortfarande arbete innan tekniken kan utföras i fullskala och kommersialiseras.

Avskiljningen av zink och andra lättflyktiga metaller från askan har potential att möjliggöra återföring av den tvättade askan till förbränningen. Detta skulle få mycket positiva miljömässiga och ekonomiska konsekvenser eftersom organiska giftiga ämnena i flygaskan skulle destrueras och deponering av flygaska som farligt avfall då helt skulle kunna undvikas. Men effekterna av askåterföring behöver studeras djupare. Om inte askåterföring är möjlig behöver tvättningsstegen efter den sura lakningen utvecklas ytterligare för att säkerställa att den kvarvarande askresten kan hanteras som icke-farligt eller inert avfall. Ett alternativ är fortsatt bearbetning av askan och utvinning av fler ämnen som anrikats genom den första bearbetningen t.ex. Cu, P, Ti och V, och på så sätt återföra mer ämnen till kretsloppet och samtidigt minska mängden askrest.

En av de mest kritiska delarna är hur metoden fungerar i uppskalad form. Byggandet av en pilotanläggning är därför kritisk, dels för att studera effektiviteten av lakning och fällning alt. bioelektrolys i större skala och dels för att säkerställa att den bildade produkten håller samma kvalitet som i laboratorieexperimenten. Vidare behöver för- och nackdelar med ett eller två lakningssteg i fullskal utredas samt om det är möjligt att använda samma processvatten att laka med flera gånger utan att förlora i effektivitet. Om processen skulle ske kontinuerligt i anslutning till ask- och processvatten-genererande anläggning skulle både askor och processvatten vara varmare än rumstemperatur. Lakningarna i detta projekt gjordes i huvudsak vid rumstemperatur och även om det inte finns något som tyder på att resultaten skulle bli dramatiskt annorlunda vid högre temperaturer, behöver det givetvis säkerställas.

Slutligen rekommenderas starkt en fortsatt forskning inom detta område, då det är ytterst viktigt att säkerställa att det finns metoder för en hållbar, ekonomisk, miljömässig och social, hantering av avfallsaskor inom Sveriges gränser. Frågor som behöver ytterligare utredas är bl.a. den processade askans egenskaper och lakegenskaper, hur förbränningen och askflöden påverkas om den processade askan återförs till förbränningen. Dessutom behöver olika alternativ för att hantera askresten, om den inte kan återföras till förbränningen, studeras närmare. När kunskapen om dessa frågor har ökat kan även mer detaljerade modelleringar av effekterna av de olika scenariorna göras, vilka ger viktig information inför ett eventuellt framtida bygge av fullskaliga anläggningar.

9 Litteraturreferenser

- 1 Avfall Sverige AB, Svensk Avfallshantering 2012, Avfall Sverige, Malmö, Sverige, http://www.avfallsverige.se/fileadmin/uploads/Arbete/Nyhetsbrev/SAH_2012.pdf (2012-10-22).
- 2 Karlfeldt Fedje, K., Metals in MSWI fly ash- problems or opportunities?, 2010. ISBN 9789173853866, Volym 3067, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Sverige.
- 3 Peter Flyhammar, personlig kommunikation 2013, Avfall Sverige.
- 4 NOAH AS, Deponiene på Langøya, Holmestrand, Norge, <http://www.noah.no/OmNOAH/OmLangøya/tabid/554/Default.aspx> (2012-10-18).
- 5 Hansson, D., När är svenska deponier sluttäckta? Askdagen 2013, Svenska Energiaskor, Stockholm, 17 April 2013, <http://www.energiaskor.se/pdf-dokument/Askdagen2013/Presentation%20askdagen%20David%20Hansson.pdf> Boliden Group, Mineralreserver (2003-11-26).
- 6 Boliden Group Mineraldillgångar och mineralreserver, http://www.boliden.com/Documents/Operations/Exploration/Malmbas_2012-12-31_tillgangar_SV.pdf och http://www.boliden.com/Documents/Operations/Exploration/Malmbas_2012-12-31_reserver_SV.pdf (2013-09-17).
- 7 Schlumberger, S., Bühler, J. Metal recovery in fly and filter ash in waste to energy plants. Ash 2012, Stockholm, Sweden, 25-27 January 2012.
- 8 Schlumberger, S., Schuster, M., Ringmann, S., Koralewska, R. Recovery of high purity zinc from filter ash produced during the thermal treatment of waste and inerting of residual materials. Waste management and research. 2007, 25, 547-555.
- 9 BSH Umweltservice AG, <http://www.bsh.ch/de/home.aspx> (2013-10-22).
- 10 Svensson, H. Fortum Sverige, personlig kommunikation, 2013-10-09.
- 11 Worne, B. Vattenfall Norden, personlig kommunikation, 2013-10-09.
- 12 Renova AB, Miljörapport 2012 för avfallskraftvärmeverket och sorteringsanläggningen, inklusive återvinningscentralen vid Sävenäs http://www.renova.se/Global/pdf/Miljorapport_2012.pdf (2013-10-01).
- 13 Jonasson, A. E.ON, personlig kommunikation, 2013-10-09.
- 14 Adler, P., Haglund, J-E. och Sjöblom, R. Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt Avfallsförordningen, Värmeforsk, Miljöriktig användning av askor, Rapport 866, 2004.
- 15 Adler, P., Haglund, J-E. och Sjöblom, R. Vägledning för klassificering av förbränningsrester enligt Avfallsförordningen, RVF Utveckling 2005:01.
- 16 Karlfeldt Fedje, K. Metals in MSWI fly ash- problems or opportunities, Ph.D. Dissertation, Chalmers University of Technology, 2010, ISBN 978-91-7385-386-6.
- 17 Steenari, B.-M., Zhao, D., Vattentvätt av flygaska från avfallsförbränning, Projekt-nummer WR-17, 2010 Waste Refinery, ISSN 1654-4706.
- 18 Karlfeldt Fedje, K., Ekberg, C., Skarnemark, G., Steenari, B.-M. Initial studies of the recovery of Cu from MSWI fly ash leachates using solvent extraction. Waste Management & Research, 2012, 30, 1072-1080.
- 19 Vehlow, J., Brau, H., Horch, K., Merz, A., et al. Semi-technical demonstration of the 3R process, Waste Management & Research, 1990, 461-472.
- 20 Andersson, S., Blomqvist, E., Bäfver, L., Claesson, F., et al. Minskad pannkorrosion med svavelrecirkulation, Projektnummer WR-07, 2010, Waste Refinery, ISSN 1654-4706.

- 21 Naturvårdsverket. Sammanställning av laktester för oorganiska ämnen. Rapport 5207, Maj 2002, ISBN 91-620-5207-1.pdf.
- 22 Karlfeldt Fedje, K., Yilin L., Strömvall, A-M. Remediation of Metal Contaminated Sites through Enhanced Soil Washing - Evaluation of Leaching Methods, Submitted to Journal of Environmental Management, 2013.
- 23 Modin, O., Karlfeldt Fedje, K. Combined wastewater treatment and recovery of copper from ash leachate (peer-reviewed, accepted for oral presentation) IWA World Water Congress & Exhibition, Busan, Korea, Sept. 16-31, 2012.
- 24 Modin, O., Wang, X., Wu, X., Rauch, S., Karlfeldt Fedje, K. Bioelectrochemical recovery of Cu, Pb, Cd, and Zn from dilute solutions, Journal of Hazardous Materials, 2012. 235– 236, 291– 297.
- 25 Norman, S., Ulrich, C., Björefors, F. Extraktion av metaller från flygaska med hjälp av elektrokemiska metoder, Rapport U2012:11, Avfall Sverige utveckling, Malmö 2012, ISSN: 1103-4092.
- 26 Frischknecht R., Rebitzer, G. The Ecoinvent database system: a comprehensive web-based LCA database. Journal of Cleaner Production, 2005, 13(13-14), 1337-1343.
- 27 Johnsson, I., Todorovic, J., Sahlin, E., von Bahr, B. Kritiska metaller I Svenska avfallsaskor. Projektnummer WR56, 2013, Waste Refinery rapport, submitted.
- 28 Fu, F., Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of Environmental Management 2011, 92(3), 407-418.

A Provningsprotokoll för askprovtagning

Askprover ska tas ut till de båda WR-projekten ”WR56 Kritiska metaller i svenska avfalls-askor” och ”WR58 Metallutvinning med fokus på Zn från avfallsflygaska med hjälp av sura processvatten”.

I projektet WR56 kommer både flygaska och slaggrus att provtas, medan endast flygaska kommer att studeras inom WR58.

Varje flygaskprov provtas som ett samlingsprov, där delprover samlas med 2-3 prov/dag under 2 veckors tid med normaldrift. Varje delprov bör vara 0,4-0,5 liter (0,4 vid tre provtagningar per dag). Om större driftstörningar skulle inträffa är det önskvärt att istället provta under totalt 3 veckors tid.

För slaggprovtagningen se separat excelfil.

Total önskad mängd av respektive askprov är ca 10-15 liter dvs. ”en stor hink”.

För att kunna få så bra underlag för utvärdering som möjligt be vi er att fylla i nedstående tabell så noggrant som möjligt.

Tabell 8. Provtagningsprotokollet för askprovtagning

Table 8. The sample protocol for ash sampling.

Frågeställning (alla frågor gäller den/de linjer som provtas)	Anläggning (namn på er anläggning)	Anm.
Panntyp (roster, FB)		
Panneffekt (MW termisk)		
Bränsleflöde (ton/h)		
Antal drifttimmar (h)		
Rökgasrening (exvis Elfilter, HCl-steg, SO ₂ steg, kondensering, slangfilter, SCR)		
Ev. tillsatser till rökgasreningen (kalk, aktivt kol, etc.) samt mängd (t.ex. kg/h)		
Ev. tillsatser till pannan vid förbränning (exvis svavelrecirk, ammoniak, Klorout...) samt mängd (t.ex. kg/h)		
Bäddtemperatur/ugnstemperatur (°C)		
Överhettartemperatur (°C)		
Rökgasflöde (Nm ³ /h, t.g.) och O ₂ -halt (vol% t.g.)		
Producerad mängd flygaska /år (ton)		
Producerad mängd slagg/slaggrus (ton/år) (ange båda)		
Asktyp (elfilter, cyklon, blandaska, slaggrus, etc.)		

Sker ev. tillsatser till rökgasreningen innan flygaskprovet tas ut?		
Temperatur på rökgas vid flygaskuttag (°C)		
Om våt rökgasrening;		
pH, NH ₃ (g/l), HCl (g/l) och flöde (m ³ /h) från HCl-skrubbersteg		
pH, SO ₄ ²⁻ (g/l) och flöde (m ³ /h) från SO ₂ -skrubbersteg		
pH och flöde (m ³ /h) från ev. rökgaskondensering		

Utöver grunddata ovan behöver vi också ha en så detaljerad redovisning som möjligt över det avfall som förbrändes i respektive anläggning som provtas. Detta innefattar totalmängd (för provperioden), mängder av exempelvis hushållsavfall, industriavfall, bilfluff, slam eller liknande (så detaljerat det går att få).

B Askanalys

Tabell 9. Resultat från askanalyser

Table 9. Results from ash analyses

mg kg ⁻¹ Ts	Borlänge	Sysav Elfilter	Sysav Elfilter	Umeå	RFA I	RFA II	RFAIII
Cl	166300	68800	74100	67500	98220	119100	111600
Al	5800	28000	26000	31000	31000	23000	27000
P	1100	4700	5000	5500	12000	5000	5100
Fe	3600	25000	25000	17000	1800	22000	13000
Cd	84	130	140	100	290	340	220
Ca	290000	150000	160000	200000	180000	140000	150000
K	20000	37000	37000	29000	51000	40000	23000
Si	12000	80000	85000	70000	67000	77000	52000
Mg	4700	11000	12000	14000	15000	12000	12000
Mn	540	830	890	1000	850	870	920
Na	18000	36000	36000	31000	51000	58000	50000
Ti	1700	11000	12000	12000	12000	8800	9300
Zn	8900	28000	29000	14000	43000	64000	39000
As	76	140	140	190	360	690	490
Sb	530	1700	1800	740	1700	2700	1600
Ba	260	910	900	1400	2500	1400	840
Be	<2,6	<2,5	<2,6	<2,6	<2,5	<2,5	<2,6
Pb	2100	4800	5700	2600	6900	8700	8000
Co	15	35	30	35	38	26	24
Cu	580	1700	1800	1100	2000	2800	1500
Cr	110	380	360	480	470	390	320
Mo	<21	22	26	<21	79	44	36
Ni	25	130	130	73	180	110	120
Sn	340	810	890	460	1200	1500	1100
V	9,8	59	55	49	46	50	59
B	81	280	290	180	300	380	310
Hg	4,8	0,18	0,21	6,3	0,47	0,32	0,83

Tabell 10. Resultat från askanalyser

Table 10. Results from ash analyses

mg kg ⁻¹ Ts	BEMI Cykl/Vs	BEM Cykl/Vs	BEM Sliliter	E.ON	Linköping öH,eco, slfilter	Fortum Tomdrag	Fortum ÖH
Cl	9650	16000	117400	73400	157600	13000	19100
Al	67350	65000	11000	69000	17000	62700	63600
P	22350	9800	3000	4500	2800	1030	1250
Fe	26250	24000	4200	26000	15000	16500	19300
Cd	4,5	7,9	34	36	140	6,7	10,3
Ca	155500	130000	300000	180000	250000	139000	161000
K	16000	17000	13000	16000	20000	10300	11600
Si	195000	170000	12000	95000	38000	177000	171000
Mg	1365	14000	7200	14000	10000	13600	13500
Mn	1000	1100	390	1000	610	753	870
Na	24350	21000	14000	20000	25000	10800	13200
Ti	10350	11000	6900	9800	6100	8740	9260
Zn	4150	5000	3600	7500	17000	6170	6440
As	28	34	45	120	160	32,6	30,9
Sb	185	240	440	440	1100	266	242
Ba	1900	1900	780	1700	1000	1840	1950
Be	-	<2,6	<2,6	<2,6	<2,6	-	-
Pb	545	750	2000	2800	3300	956	1800
Co	36,5	27	13	38	20	32,3	34
Cu	4400	3300	3500	4300	1200	2670	3880
Cr	340	400	210	520	250	370	372
Mo	17,5	<21	<21	22	<21	10,3	10,6
Ni	160	140	37	200	93	116	122
Sn	-	120	160	190	630	-	-
V	53	57	21	64	34	46,1	51,6
B	-	200	120	370	230	349	350
Hg	-	<0,046	3,9	2,8	9	<0,01	<0,01

C Anläggningsinformation

I projektet användes askor från åtta olika anläggningar i Sverige. Nedan finns en kort sammanställning av de anläggningarna.

Tabell 11. Sammanfattning av medverkande anläggningar. Uppgifterna gäller den linje som provtagits i studien. I vissa fall har provtagningen dock skett på kombinerade askströmmar från flera linjer [27].

Table 11. Summary of the participating plants. The information given concerns the boiler/line that the samples were taken from. However in some cases samples were taken from a combined stream of ashes from more than one line [27].

Anläggningsägare	Termisk effekt (MW)	Bränsle-flöde (ton/h)	Teknik	Torr (halvtorr) rening	Våt rening	Flygaska från:
Renova	54	20-22	Rost	Ja	Ja	El-/sl-filter
Borås Energi & Miljö	20	7	BFB	Ja	Nej	V-s/cyk./slfilter
E.ON, Händelö	75	25	CFB	Ja	Nej	Flygaska
Tekniska Verken, Linköping	68	25	Rost	Ja	Ja	Blandaska (öH,eco,slfilter)
Sysav, Malmö	96	23-34	Rost	Ja	Ja	Elfilter
Borlänge Energi	30	10,5	Rost	Ja	Nej	Flygaska
Fortum, Högdalen	75	25	CFB	Ja	Nej	Flygaska
Jönköping Energi	65	20	Rost	Ja	Ja	Flygaska
Uddevalla energi	42,2	14	Rost	Ja	Ja	Elfilter
Umeå Energi	55	20	Rost	Ja	Ja	Flygaska
slfilter = slangfilter		Eco = ekonomiser	ÖH = överhettare		Cyk = cyklon	
V-s = vändschakt		Flygaska = ingen närmare angivelse har inkommit				

D Lakresultat

Tabell 12. Sammanfattning av lakresultat för askprov RFAIII från Renovas anläggning. Analys på aska, två lak-steg, tvättvatten och askresten efter lakning och tvätt.

Table 12. Summary of leaching results from ash sample RFAIII, Renova. Analysis on ash, two leaching steps, wash and ash residue after leaching and wash.

RFAIII					
mg kg ⁻¹ la- kad aska	Aska	Step 1	Step 2	Wash water	Askrest
Na	50000	39499	6809	2423	5325
K	23000	35823	6727	1846	5395
Ca	150000	28741	13722	1731	112100
Fe	13000	38	82	11	14013
Mg	12000	2782	1105	265	7707
Al	27000	265	633	37	27324
Zn	39000	26625	5314	1615	10509
Pb	8000	95	73	75	7707
Mn	920	155	47	10	680
P	5100	4,7	5,2	3,5	5325
Ba	840	13	3	0	911
Cu	1500	7,2	2,9	31	1541
Cd	220	98	27	21	40
Sn	1100	0,0	0,0	0,0	1191
As	490	2,2	1,4	0,3	497
Cr	320	2,0	1,8	0,1	364
Ni	120	4,9	1,9	1,1	112
Mo	36	0,1	0,1	0,0	34
V	24	0,3	0,4	0,0	69
Co	59	2,4	1,2	0,3	22
S	-	1290	861	738	51846

Tabell 13. Sammanfattning av lakresultat för askprov RFAll från Renovas anläggning. Analys på aska, två lak-steg, tvättvatten och askresten efter lakning och tvätt.

Table 13. Summary of leaching results from ash sample RFAll, Renova. Analysis on ash, two leaching steps, wash and ash residue after leaching and wash.

RFAll					
mg kg⁻¹ lakad aska	Aska	Step 1	Step 2	Wash water	Askrest
Na	58000	48317	8002	2423	5512
K	40000	41301	6855	1846	5367
Ca	140000	6462	4243	1731	116052
Fe	22000	240	103	11	20309
Mg	12000	3547	912	265	7253
Al	23000	1619	711	37	22485
Zn	64000	41394	7867	1615	17408
Pb	8700	1261	286	75	8704
Mn	870	142	32	10	617
P	5000	381	4,6	3,5	4279
Ba	1400	0,1	0,6	0,3	283
Cu	2800	254	9	31	2684
Cd	340	236	39	21	44
Sn	1500	1,3	0,0	0,009	1813
As	690	91	2,9	0,3	696
Cr	390	14	3,6	0,1	377
Ni	110	5,8	1,7	1,1	116
Mo	44	1,4	0,1	0,030	39
V	26	5,0	0,5	0,035	50
Co	50	2,9	0,8	0,3	22
S	-	6219	938	738	65279

Tabell 14. Sammanfattning av lakresultat för askprov från Sysavs anläggning. Analys på aska, två lak-steg, tvättvatten och askresten efter lakning och tvätt.

Table 14. Summary of leaching results from ashsample from Sysav. Analysis on ash, two leaching steps, wash and ash residue after leaching and wash.

Sysav					
mg kg ⁻¹ lakad aska	Aska	Step 1	Step 2	Wash water	Askrest
Na	36000	32918	6030	1707	6358
K	37000	28527	5390	1493	6523
Ca	150000	25180	9272	2773	123849
Fe	25000	46	78	17	26421
Mg	11000	3147	1004	256	9908
Al	28000	679	463	25	31375
Zn	28000	19148	3470	789	11559
Pb	4800	70	120	13	5037
Mn	830	108	31	7,3	743
P	4700	5	5	3,2	4871
Ba	910	9	2	0,60	1156
Cu	1700	10	9	1,7	1816
Cd	130	65	19	3,3	27
Sn	810	0,0	0,0	0,002	908
As	140	0,41	0,43	0,065	149
Cr	380	4,0	1,3	0,033	454
Ni	130	3,0	1,4	0,32	140
Mo	22	0,08	0,05	0,050	29
V	35	1,5	0,67	0,033	62
Co	59	1,8	0,85	0,15	31
S	-	1089	870	576	52842

Tabell 15. Sammanfattning av lakresultat för askprov BEM2 från Borås Energi och Miljös anläggning. Analys på aska, två lak-steg, tvättvatten och askresten efter lakning och tvätt.

Table 15. Summary of leaching results from ashsample BEM2 from Borås Energy and Environment. Analysis on ash, two leaching steps, wash and ash residue after leaching and wash.

BEM					
mg kg ⁻¹ lakad aska	Aska	Step 1	Step 2	Wash water	Askrest
Na	21000	3849	1206	640	13890
K	17000	2963	689	235	12154
Ca	130000	35161	11750	2880	75528
Fe	24000	0,0	61	8,1	22571
Mg	14000	2415	1191	320	8681
Al	65000	35	147	6	61637
Zn	5000	809	592	68	3386
Pb	750	0,00	0,00	0,17	695
Mn	1100	66	33	8,1	799
P	9800	6,2	4,2	3,2	9549
Ba	1900	8,5	1,95	0,62	1649
Cu	3300	7,1	8,1	0,73	3125
Cd	7,9	0,49	0,71	0,14	5,9
Sn	120	0,0	0,0	0,0	122
As	34	0,05	0,00	0,03	29
Cr	400	1,5	1,2	0,04	356
Ni	140	2,8	2,3	0,71	84
Mo	<21	0,09	0,04	0,16	18
V	27	0,14	0,35	0,04	59
Co	57	1,3	1,1	0,35	22
S	-	726	621	597	16495

Tabell 16. Sammanfattning av lakresultat för askprov E.ON från Händelö. Analys på aska, två lak-steg, tvättvatten och askresten efter lakning och tvätt.

Table 16. Summary of leaching results from ashsample E.ON from Händelö. Analysis on ash, two leaching steps, wash and ash residue after leaching and wash.

E.ON					
mg kg ⁻¹ lakad aska	Aska	Step 1	Step 2	Wash water	Askrest
Na	20000	8192	1346	587	10109
K	16000	7646	1266	267	7154
Ca	180000	87262	18615	4053	93310
Fe	26000	1327	275	44	27993
Mg	14000	3527	1240	277	9331
Al	69000	388	1400	61	74648
Zn	7500	2792	671	117	5443
Pb	2800	17	17	4	3499
Mn	1000	130	41	10	1011
P	4500	7,9	12	3,2	4821
Ba	1700	11	2,3	0,8	1711
Cu	4300	0	5,8	1,4	4977
Cd	36	4	6,7	2,24	23
Sn	190	0,0	0,0	0,002	210
As	120	0,0	1,1	0,05	117
Cr	520	3,5	4,0	0,16	575
Ni	200	5,9	2,3	0,74	179
Mo	22	0,24	0,1	0,04	20
V	38	0,52	2,3	0,09	71
Co	64	3,3	1,4	0,44	33
S	-	1266	966	469	27215

Tabell 17. Sammanfattning av lakresultat för askprov Linköping från Tekniska verken. Analys på aska, två lak-steg, tvättvatten och askresten efter lakning och tvätt.

Table 17. Summary of leaching results from ash sample Linköping from Tekniska verken. Analysis on ash, two leaching steps, wash and ash residue after leaching and wash.

Linköping					
mg kg ⁻¹ lakad aska	Aska	Step 1	Step 2	Wash water	Askrest
Na	25000	18391	1247	414	3836
K	20000	20250	1184	219	3382
Ca	250000	154240	14973	2875	90857
Fe	15000	779	369	51	14133
Mg	10000	2558	646	184	6057
Al	17000	1596	664	22	18676
Zn	17000	8681	1205	127	9086
Pb	3300	291	0,0	0,22	4190
Mn	610	116	31	6,1	485
P	2800	190	9,3	3,5	3281
Ba	1000	18	2,0	1,1	187
Cu	1200	133	34	13	1312
Cd	140	72	7,6	1,2	21
Sn	630	11	0,0	0,006	757
As	160	19	2,4	0,17	167
Cr	250	6,5	2,1	0,07	268
Ni	93	4,4	1,6	0,44	81
Mo	<21	2,1	0,5	0,79	16
V	20	2,7	1,0	0,06	40
Co	34	2,7	0,8	0,15	19
S	-	21315	3515	817	40886

E Askrest efter process

Tabell 18. Elementaranalys av den fasta askresten efter lakning och tvätt.

Table 18. Element analysis of the solid ash residue after leaching and wash.

mg kg ⁻¹ Ts	RFAIII	RFA II	Sysav	BEM CV	E.ON	Linköping
Na	7600	7600	7700	16000	13000	7600
K	7700	7400	7900	14000	9200	6700
Ca	160000	160000	150000	87000	120000	180000
Fe	20000	28000	32000	26000	36000	28000
Mg	11000	10000	12000	10000	12000	12000
Al	39000	31000	38000	71000	96000	37000
Zn	15000	24000	14000	3900	7000	18000
Pb	11000	12000	6100	800	4500	8300
Mn	970	850	900	920	1300	960
P	7600	5900	5900	<11000	6200	6500
Ba	1300	390	1400	1900	2200	370
Cu	2200	3700	2200	3600	6400	2600
Sn	1700	2500	1100	140	270	1500
As	710	960	180	33	150	330
Cd	57	61	33	6,8	29	41
Cr	520	520	550	410	740	530
Ni	160	160	170	97	230	160
Mo	48	54	35	<21	26	32
Co	31	30	38	25	43	38
V	99	69	75	68	91	80
S	74000	90000	64000	19000	35000	81000
Cl	3200	8300	1400	800	1400	1500
Be	<2,6	<2,6	<2,6	<2,6	<2,6	<2,6
Nb	22	15	19	19	19	19
Sc	55	<52	68	85	77	6
W	24	18	18	130	29	29
Y	16	12	14	16	16	16
Zr	180	130	170	160	170	190
B	190	210	190	180	230	200
Hg	9	9,2	6,9	5,3	12	43
Ti	14000	12000	15000	12000	14000	15000
Sb	2400	4100	2200	250	580	2400
Si	88000	73000	120000	170000	140000	80000

F Laklösningar efter fällning och tvättvatten

F.1 Lakvatten efter extraktion av metaller

Tabell 19. Resultat från analyser av laklösning från RFAllI flygaska före och efter metallfällning mha NaOH och TMT 15 respektive Ca(OH)_2 och TMT 15, för jämförelse med processvattnet som använts vid lakningen.

Table 19. Results from analyses of leachates of RFAllI fly ash before and after metal extraction by means of flocculation using NaOH and TMT 15 or Ca(OH)_2 and TMT 15, compared to the process water used for leaching.

	RFAllI 25				
[mg l ⁻¹]	Leachate	TMT min	NaOH TMT	Ca(OH) ₂ TMT	Process- vatten 2
Na	14000	16000	20000	20000	1400
K	10000	13000	6900	8700	45
Ca	9700	18000	5900	12000	15
S	430	380	3400	840	-
Zn	7900	2,1	200	220	19
Mg	1000	6,1	<5	<5	2
Fe	35	0,61	<0,2	0,35	24
Mn	57	0,1	0,067	0,054	0,18
Pb	15	0,0074	0,86	1,2	3,4
Cd	31	<0,004	2	2	0,16
Al	9,5	0,46	0,1	<0,11	2,8
As	0,85	0,076	<0,04	<0,08	0,21
Ba	5,5	5,6	3,3	4	0,27
P	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	1,1
Co	0,83	<0,04	0,13	0,12	0,0062
Cu	0,28	0,049	0,11	0,022	0,91
Cr	0,12	0,06	<0,021	<0,021	0,091
Hg	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	-
Mo	<0,25	<0,1	<0,05	0,056	0,019
Ni	1,8	0,075	0,18	0,14	0,041
Sn	<0,05	<0,02	<0,01	<0,011	0,71
V	<0,1	<0,04	<0,02	<0,021	0,0092

Tabell 20. Resultat från analyser av laklösning från Sysav flygaska före och efter metallfällning mha NaOH och TMT 15 respektive Ca(OH)₂ och TMT 15, för jämförelse med processvattnet som använts vid lakningen.

Table 20. Results from analyses of leachates of Sysav fly ash before and after metal extraction by means of flocculation using NaOH and TMT 15 or Ca(OH)₂ and TMT 15, compared to the process water used for leaching.

	Sysav 24					
[mg l ⁻¹]	Leachate	Ca(OH) ₂	TMT min	NaOH TMT	Ca(OH) ₂ TMT	Processvatten 2
Na	12000	13000	16000	23000	21000	1400
K	9000	11000	13000	6400	6800	45
Ca	9900	17000	20000	6100	9500	15
S	410	440	360	840	960	-
Zn	5400	1	2,1	170	250	19
Mg	1200	8,4	11	<5	<5	2
Fe	30	0,24	<0,4	<0,21	<0,21	24
Mn	40	<0,02	<0,04	<0,021	0,042	0,18
Pb	11	0,11	0,059	1,1	1,5	3,4
Cd	23	1,2	0,14	1,8	2,4	0,16
Al	130	0,11	<0,2	0,11	0,16	2,8
As	0,46	0,096	0,088	<0,021	<0,025	0,21
Ba	2,8	3,6	4,4	2,4	2,6	0,27
P	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	1,1
Co	0,71	0,026	<0,04	0,18	0,2	0,0062
Cu	0,8	0,045	0,048	<0,021	0,023	0,91
Cr	1,1	0,033	<0,04	<0,021	<0,021	0,091
Hg	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	-
Mo	<0,25	0,058	<0,1	<0,051	<0,051	0,019
Ni	1,2	0,16	0,16	0,16	0,19	0,041
Sn	<0,05	<0,01	<0,02	<0,011	<0,011	0,71
V	0,28	<0,02	<0,04	0,032	<0,021	0,0092

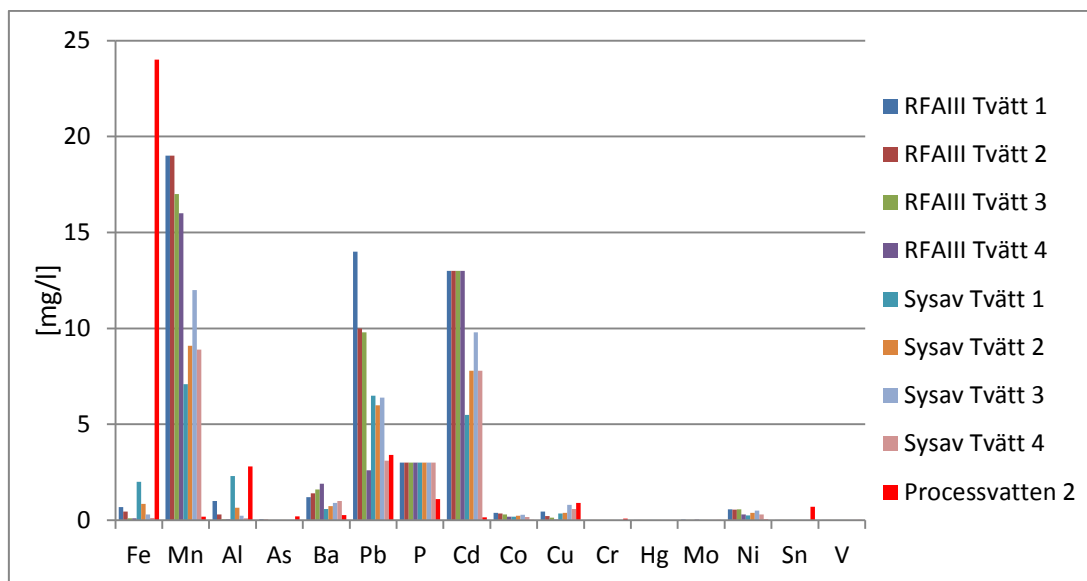
F.2 Kaskadtvätt

Analys svar från kaskadtvätt av två olika askrester efter lakning i ett steg, pH = 3,5 i 20 min. Laklösningarna från dessa försök är de som använts i TMT-fällningsförsöken.

*Tabell 21. Resultat från kaskadtvätten. Tvätt 1 har tvättat ett otvättat 50g askrest prov och tvätt 4 har tvättat tre tvättade och ett otvättat askrest prov, se **Fel! Hittar inte referenskälla.**, avsnitt **Fel! Hittar inte referenskälla.***

*Table 21. Results from the cascade wash. Tvätt 1 has washed one unwashed 50g ashrest sample and Tvätt 4 has washed three washed samples and one unwashed 50g ash rest sample, see **Fel! Hittar inte referenskälla.**, at **Fel! Hittar inte referenskälla.***

	RFAll				Sysav			
mg l ⁻¹	Tvätt 1	Tvätt 2	Tvätt 3	Tvätt 4	Tvätt 1	Tvätt 2	Tvätt 3	Tvätt 4
Na	4500	4600	4800	5400	2000	2700	3700	3400
K	4000	3900	3900	4600	1400	1900	2400	2300
Ca	3700	3900	4200	4900	2200	2700	3500	3500
Mg	310	320	330	430	190	240	320	300
S	500	490	480	430	510	500	470	470
Zn	1400	1000	480	150	750	710	590	170
Fe	0,68	0,45	<0,1	<0,1	2	0,85	0,31	0,12
Mn	19	19	17	16	7,1	9,1	12	8,9
Al	1	0,31	0,057	<0,05	2,3	0,65	0,23	0,098
As	0,048	0,03	<0,02	<0,02	0,021	<0,015	<0,01	<0,01
Ba	1,2	1,4	1,6	1,9	0,59	0,73	0,9	1
Pb	14	10	9,8	2,6	6,5	6	6,4	3,1
P	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0
Cd	13	13	13	13	5,5	7,8	9,8	7,8
Co	0,38	0,36	0,31	0,19	0,18	0,23	0,29	0,17
Cu	0,46	0,22	0,13	0,038	0,36	0,39	0,81	0,58
Cr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Hg	<0,0001	<0,0001	0,0001	0,0001	0,00013	0,00015	<0,0001	<0,0001
Mo	0,042	0,027	<0,025	0,03	<0,025	<0,025	<0,025	0,027
Ni	0,57	0,55	0,57	0,31	0,25	0,39	0,51	0,31
Sn	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
V	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,011	<0,01	<0,01	<0,01



Figur 26. Resultat från kaskadtvätt av askrest efter lakning jämfört med processvattnet använt som lakmedie.

Figure 26. Results from cascade wash of ash rest after leaching compared to the process water used for leaching.

G Examensarbete Marlene Preiss

(Separat)



WASTE REFINERY

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Box 857, 501 15 Borås
wasterefinery@sp.se
www.wasterefinery.se