

**Vattentvätt av flygaska
från avfallsförbränning**

Britt-Marie Steenari, Dongmei Zhao

Vattentvätt av flygaska från avfallsförbränning

Washing of fly ash from combustion of municipal solid waste using water as leachant

Britt-Marie Steenari, Dongmei Zhao

Projektnummer WR-17

År: 2010

WASTE REFINERY

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Box 857, 501 15 Borås

www.wasterefinery.se

wasterefinery@sp.se

ISSN 1654-4706

Förord

Följande personer har varit aktiva i projektgruppen och författarna vill framföra ett tack till dessa för gott samarbete:

Margareta Lundberg, Metso Power AB

Pauline Salomonsson Lindberg, Borås Energi och Miljö AB

Lia Detterfeldt, Renova AB

Jelena Todorovic, SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut AB Borås

Ett stort tack riktas också till Maria Vamling, Sundsvalls Energi AB för det givande studiebesöket vid asktvättanläggningen.

Göteborg i februari 2010

Britt-Marie Steenari och Dongmei Zhao

Oorganisk Miljökemi

Chalmers tekniska högskola

412 96 Göteborg

Sammanfattning

Askor från avfallsförbränning innehåller en mängd mineral, salter och andra metallföreningar som är mer eller mindre lösliga i vatten. Ofta är flygaskorna speciellt anrikade på lakbara metallföreningar och detta gör att de klassas som farligt avfall. För sådana askor är omhändertagandet komplicerat och kostsamt. Många metoder för stabilisering av avfallsflygaska har utvecklats och de flesta baseras på en önskan att avlägsna klorider och sulfater samtidigt som man binder tillbaka de metaller som varit kemiskt bundna till klorid och sulfat. På det sättet önskar man komma ifrån den ganska vanliga situationen att askan lakar ofarliga salter i för hög grad och att det styr behovet av specialdeponi.

Syftet med projektet var att undersöka om en enkel vattentvätt kan ta bort tillräckligt av klorid och sulfat ur flygaska så att den kan deponeras på ett enklare och billigare sätt. Projektet fokuserade på flygaska från Borås Energi och Miljös fluidbäddpannor på Ryaverket och på flygaska från Sävenäsanläggningen i Göteborg som ägs av Renova AB.

Resultaten visade att en tvätt med vatten tar bort huvuddelen av kloridinhållet i askan effektivt. Däremot är vattentvätt inte effektiv för att sänka sulfatutlakningen. Vattenmängder motsvarande 1-2 gånger askvikten tog bort nära 100% av klorid men bara 8-16% av sulfatmängden. För både Borås cyklonaska och Renovas elfilteraska blev lakbarheten av sulfat större efter vattentvätt. Detta beror på att sulfat kan bindas både som lösliga och svårlösliga föreningar och att omlagring av sulfat sker under tvätten.

Lakbarheten för klorid är en viktig orsak till att båda askorna inte kan tas emot på en deponi för icke-farligt avfall obehandlade. Utlakningen av vissa metaller, bl.a. Pb, är också hög från båda askorna, men detta åtgärdas i Renovas fall genom att man behandlar askan enligt Bambergmetoden. Efter vattentvätt med L/S 1-2 (L/kg TS) kan båda askorna deponeras lokalt som farligt avfall. Kloridlakningen minskade radikalt och lakbarheten för metaller påverkades positivt av vattentvätten medan dioxininnehållet i askorna endast förändrades marginellt. Den ökning av dioxininnehållet på 13% som visades efter tvätt kan bero på att en del av torrsubstansen har avlägsnats i tvätten och att dioxinerna finns i den kvarvarande delen. Dioxinanalysernas relativt vida gränser för mätosäkerhet (ca 30% relativt) gör att ökningen inte kan sägas vara helt signifikant. Dock visar resultaten att dioxinerna inte tvättas bort i tvättprocessen utan stannar i den fasta fasen, vilket är en viktig information. Endast några få komponenter lakade för mycket för att askorna skulle kunna deponeras som icke-farligt avfall efter tvätten. För Renovas elfilteraska var det sulfat och Se; och för Borås cyklonaska endast Cr-tot. Lakbarheten för krom kan eventuellt minskas genom reduktion till olösliga former. Detta har dock inte testats i projektet.

Beräkningar kring vilka investeringar som skulle behöva göras för att installera en asktvätt kopplat till ett pressfilter visade att en sådan investering i dagsläget ger högre kostnader än att använda den befintliga metoden för omhändertagande av askan. För Borås Energi och Miljö innebär det transport till Norge för deponering, medan Renova använder Bambergmetoden och deponerar på egen deponi. Resultaten från projektet kan dock komma att bli användbara om man i ett senare skede vill ta upp tanken på att installera tvätt i anläggningarna, men då måste en mera ingående design av tvätten göras, speciellt för filtreringssteget eftersom det utgör en stor del av investeringskostnaden.

Sökord: Avfallsflygaska, asktvätt, lakning, klorid, sulfat, dioxiner, metaller

Summary

Ashes from combustion of municipal solid waste contain a large amount of minerals, salts and other metal compounds that are more or less soluble in water. The metal salts are often enriched in the fly ash which leads to a classification of the ash as hazardous waste. This makes ash management complicated and costly. Many stabilisation methods for Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) fly ash have been developed and most of them are based on a removal of chloride and sulfate in addition to a binding of metals in less soluble forms. The aim is to avoid the common situation that the ash does not comply to leaching limit values due to release of harmless salts.

The aim of this project was to investigate if a simple washing with water can remove enough of the fly ash content of chloride and sulphate so that the ash can be landfilled in a simpler and less costly way than today. The project was focused on fly ashes from the MSWI units owned by Borås Energi och Miljö AB and Renova AB Göteborg, i.e. a electrofilter ash from grate fired boilers at Renova and a cyclone ash from a fluid bed boiler at Borås.

The results show that the main part of the chloride content of the ashes can be removed easily, but the washing with water is less effective in the removal of sulphate. A water-to-ash ratio of 1-2 l/kg removes about 100% of chloride but only 8-16% of the sulphate content. In many cases, the leachability of sulphate increases after the washing step. This is due to the rather complex sulphate chemistry with several possible reactions taking place in the ash-water system.

For both the tested ashes the high level of chloride leaching is an important factor that prevents admittance on a landfill for hazardous waste without treatment. The leaching of certain metals, such as Pb, is also high from both ashes but in the case of the Renova fly ash this is dealt with by treatment of the ash according to the Bamberg method. After a water washing with L/S 1-2 (L/kg dry ash) both ashes the washed ash complies with the landfill directive for hazardous waste that can be landfilled in Sweden. The content of dioxins and furans in the ashes were only marginally affected by the washing process as shown by a 13% increase. However, the results show that this type of washing does not remove dioxins from the solid phase which is an important piece of information. Only a few components were still too leachable for the ashes to comply with criteria for non-hazardous waste (for the Renova ash sulphate and Se and for the Borås ash only Cr). The leaching of Cr from that ash could perhaps be decreased by chemical reduction to insoluble forms. However, this has not been tested in this project.

Calculations of the investments that would be necessary in order to install water washing of fly ash at the two MSWI plants showed that the costs are too high to make it profitable today. The costs were compared to the usual management of these fly ashes which is export to Norway for landfilling (Borås Energi och Miljö) and stabilization using the Bamberg method followed by land filling on the company's landfill site in Göteborg (Renova AB). The results obtained in this project can, however, become useful if the situation changes in a later stage and a washing of the ash becomes interesting again. In that case a more detailed process design must be carried out, especially concerning the filtration step since this was the most costly part of the system.

Key word: fly ash from combustion of municipal solid waste, ash washing, leaching, chloride, sulphate, dioxins, metals

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	PROBLEMDISKUSSION	1
1.2	PROBLEMFÖRMULERING OCH MÅL	1
1.3	AVGRÄNSNINGAR	2
2	INFORMATIONSSAMLING OM BEHANDLINGSMETODER FÖR AVFALLSASKA	3
2.1	INLEDNING	3
2.2	TERMISK BEHANDLING	4
2.3	KEMISK STABILISERING	4
2.4	TVÄTT MED VATTEN ELLER SYRA	5
3	MATERIAL OCH METODER	9
3.1	ASKOR	9
3.2	KARAKTERISERINGSMETODER	11
3.3	TVÄTTSEXPERIMENT	12
4	RESULTATREDOVISNING	16
4.1	KARAKTERISERING AV ASKORNA	16
4.2	TVÄTTSEXPERIMENT	20
4.3	PROCESSDESIGN	27
5	RESULTATANALYS	28
5.1	KARAKTERISERING AV ASKPROVEN	28
5.2	TVÄTTFÖRSÖK	29
6	SLUTSATSER	34
7	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	35
8	LITTERATURREFERENSER	36

Bilagor

A	BERÄKNING AV VERKNINGSGRADSFÖRSÄMRING SAMT DRIFTSKOSTNADER VID TVÄTT AV CYKLONASKA FRÅN FB-PANNA
----------	---

1 Inledning

1.1 Problemdiskussion

Avfallsförbränning genererar stora mängder askor och omhändertagandet av dessa utgör dels ett miljöproblem, dels ett ekonomiskt problem. Eftersom bränslet innehåller en lång rad metaller samt svavel och klor kommer askorna också att innehålla dessa element i halter som koncentrerats upp under förbränningen. Oftast blir flygaskorna mest anrikade på lösliga metallföreningar samt klorid och sulfat vilket leder till att de inte uppfyller gränsvärdena för lakning i deponikriterierna [1-2]. De kan då inte tas om hand på en deponi utan stabilisering. Ibland är det inte lakbarheten för metaller som överskrider gränsvärdena utan lakningen av jonerna klorid och sulfat. För att undvika den situationen skulle man kunna tvätta bort just klorid och sulfat för att sedan få en aska med godkända lakningsdata. Det har i tidigare arbete visats att detta går att genomföra för t.ex. cyklonaska från avfallseldad fluidbäddpanna och avsikten med detta projekt var att testa om metoden också kan appliceras på andra liknande askor.

Avsikten med en tvätt kan alltså vara att göra askan mera stabil genom att avlägsna lösliga salter (klorid och sulfat) ur askan, men också att avlägsna lösliga metallföreningar. I tvätten genereras en vattenfas som kan innehålla komponenter som inte kan släppas ut i vattendrag vilket också måste tas i beaktande. Genom ett tidigare arbete utfört på Chalmers och Metso Power AB finns det en föreslagen och patenterad metod att återföra tvättvätskan till rökgaskanalen i pannan. Dessutom finns det beprövad teknik att fälla ut metaller ur tvättvätskan med fällningskemikalier, t.ex. organisk sulfid. Efter att man avlägsnat metaller och andra skadliga komponenter kan vätskan släppas till en saltvattenrecipient.

1.2 Problemformulering och mål

Projektets syfte var att samla kunskap om befintliga metoder för att tvätta bort saltkomponenter ur aska från avfallsförbränning samt att öka kunskapen om hur en enkel tvätt skulle kunna påverka typiska askor som finns i Västsverige.

Projektet innehöll därför flera delar:

- en informationssammanställning om befintliga metoder för tvättning av aska med vatten
- en sammanställning av gällande och förväntade regelverk som kan påverka valet av askbehandlingsmetod
- karakterisering av typiska askor från förbränningsanläggningar hos de deltagande företagen
- studier av utlakning av saltkomponenter ur typiska askor
- bedömning av vilket resultat man skulle få av en vattentvätt på de mest intressanta asktyperna samt bedömning av kostnaderna och ombyggnadsbehov

1.3 Avgränsningar

Projektets experimentella del behandlar endast tvätt av aska från förbränning av avfall med vatten som tvättvätska.

De asktyper som ingår i arbetet kommer från pannor som förbränner hushållsavfall och en viss andel avfall från lätt industri. Mera komplexa avfall och andra fasta bränslen ingår inte.

I genomgången av litteratur och annan information om tillgänglig teknik för asktvätt ingår, förutom tvätt med vatten, även information om andra metoder t.ex. tvätt med surt kondensat från pannans rökgasrening. Detta eftersom denna teknik ingår i det koncept som den enda i drift varande asktvättanläggningen i Sverige har valt. Denna anläggning finns hos Sundsvalls Energi AB och behandlar aska från deras rosterpanna.

Under projektets gång gjordes en avgränsning för studien av vilken effekt en recirkulering av tvättvätskan i flera steg skulle ha till att omfatta endast cyklonaska från FB-panna i Borås och elfilteraska från rosterpanna hos Renova AB. Det beslutades att det skulle bli för omfattande och kostsamt att applicera vattentvätt på textilfilteraskorna då dessa innehåller en alldeles för stor mängd lösligt material. Tvätt av de valda askorna bedömdes vara en mera realistisk metod, som kunde ge tydligt gynnsamma effekter på askhanteringen.

I samband med beslutet att fokusera arbetet på tvätt av de ovan nämnda asktyperna valdes också att avgränsa det experimentella arbetet till att behandla hur effektiva de testade tvätt metoderna är när det gäller att avlägsna huvudkomponenterna i askans salt-del: klorid, sulfat. Dessa komponenter utgör det primära problemet gentemot befintlig lagstiftning kring mottagning på deponi. Dessutom gjordes laktest enligt deponikriterierna [1,2] och dioxinanalyser på askorna före och efter tvätt enligt den valda metoden för att komplettera utvärderingen av tvättens effekter.

2 Informationsinsamling om behandlingsmetoder för avfallsaska

2.1 Inledning

Hantering av flygaska från avfallsförbränning utgör ett problem eftersom den innehåller väsentliga mängder lösliga salter. Flygaska är egentligen ett samlingsnamn på askfraktioner som avskiljs i rökgaskanalens olika delar. Beroende på vilken avskiljningsutrustning som används talar man om cyklonaska, elfilteraska, textfilteraska m.fl.

En rad lagar och direktiv styr hanteringen av aska i Sverige. De viktigaste är:

- Miljöbalken
- Kriterierna för klassning av avfall
- Kriterierna för mottagning av avfall på deponi [1-2]
- Naturvårdsverkets handbok för användning av avfall i anläggningsarbeten [3]

Naturvårdsverkets handbok för användning av avfall i anläggningsbyggande kommer att vara styrande för möjligheterna att utnyttja avfallsaskor, t.ex. bottenslagg eller ”slaggrus” som det kallas när bottenaskan är krossad och lagrad för att öka stabiliteten.

Kriterierna i Naturvårdsverkets handbok är baserade på gränsvärden för vissa ämnen i askan, både vad gäller totalhalter och de mängder som lakas ut i standardiserade lakningstest. Deponikriterierna [1-3] innehåller dock bara gränsvärden för lakbara mängder. Förutom gränsvärden för ett antal potentiellt toxiska metaller, innehåller deponikriterierna även gränsvärden för bl.a. lakbart klorid och sulfat. Detta gör att även askfraktioner som inte innehåller eller lakar några väsentliga mängder spårmetaller kan vara besvärliga ur lakningssynpunkt på grund av att de innehåller vanliga salter, såsom NaCl och KCl.

I många fall klassas flygaska från avfallsförbränning som farligt avfall som antingen bara får deponeras på speciella deponier eller inte får deponeras alls i Sverige. I många fall beror detta på att askans innehåll av lakbar klorid är för högt. Detta har medfört att exporten av aska till andra länder har ökat starkt och då framförallt till Norge, men även till Tyskland.

I Norge är det företaget Noah AS som har specialiserat sig på att behandla och deponera avfallsaska. Askan neutraliseras med en restsvavelsyra varvid gips bildas. Därefter deponeras aska-gipsblandningen i gamla kalkstensbrott på ön Langøya [4]. Enligt företagets beräkningar kommer man att kunna ta emot avfallsaska till 2023-2025 förutsatt att mängden avfall som tas emot håller ungefär samma nivå som för närvarande, vilket är ca 200 000 ton flygaska per år [4]. Kostnaden för denna behandling och deponering av flygaska är cirka 50 € per ton exklusive transport. I Tyskland används bland annat obehandlad avfallsaska som utfyllnadsmedel i tomma saltgruvor. De geologiska förhållandena i gruvorna gör att denna metod anses mycket säker. Det har dock uppstått viss osäkerhet då det nyligen visade sig att en sådan gruva börja läcka in vatten.

Man kan välja två vägar för att behandla en aska så att dess utlakning av miljöskadliga komponenter minskar: den ena är att binda de aktuella komponenterna i stabila, svärlakbara former genom termisk behandling eller kemisk stabilisering och den andra är att laka ur dem.

2.2 Termisk behandling

Termisk behandling innebär att man hettar upp askan så att lättflyktiga metallföreningar avgår och resten av materialet sintras eller förglasas så att återstående metaller kapslas in och blir svårslakbara [5]. Inom Värmeforsks askprogram gjordes 2003 en litteraturgenomgång kring metoder för termisk behandling av aska [5]. Författarna gjorde då bedömningen att termiska renings- och stabiliseringsmetoder inte var ekonomiskt lönsamma att använda för avfallsaska. Dock återkommer idén att sintra avfallsaska för att ge den större motståndskraft mot lakning och den metoden kombineras ofta i senare arbeten med en förberedande tvätt med vatten för att ta bort flyktiga klorider [6-8]

2.3 Kemisk stabilisering

Kemisk stabilisering kan till exempel innebära att man tillsätter cement och kemikalier som bildar fasta faser där askan innesluts. Dels hindrar bildningen av stora partiklar med tät struktur lakvatten att få kontakt med askan, dels är pH i den fasta fasens porer så högt på grund av cementen att eventuella upplösta metaller faller ut som svårslösliga hydroxider i porsystemet. Det finns även en rad andra metoder med olika kemiska stabiliseringssteg som är kommersiellt tillgängliga och i användning. Vissa av dem innehåller tvätt av askan [9]:

2.3.1 Ferroprocessen (Babcock & Wilcox Vølund)

Processen innehåller flera steg. Som första åtgärd tvättar man ut lösliga salter från askan med vatten. Därefter tillsätts järnsulfat som oxideras till järnoxider, pH justeras till 10-11 varvid övriga metallsalter fastläggs till de negativt laddade järnoxidytorna och till sist avvattnas slurryn. Ett annat alternativ är att ytterligare stabilisera den genom blandning med cement för att kunna använda blandningen i vägbyggnation.

2.3.2 Karbonatisering och tvätt

En behandlingsmetod för aska baserad på karbonatisering har utvecklats av gruppen Avfallsteknik vid Luleå tekniska universitet [10,11]. Det har visats att om man karbonatiserade askan till ett pH på ca 8 fick man en stabiliserande effekt och lakningsbenägenheten hos Al, Cr, Cu och Sb minskade. Om man drev karbonatiseringen längre (till pH ca 6.4) gav det en mobiliserande effekt, speciellt för Cr, Cu och Sb. Man rekommenderade vattentvätt som komplement till karbonatisering för att avlägsna de ämnen som fortfarande var mobila. Karbonatisering till lågt pH kan alltså öka effekten av en extraktion med vatten.

DRH-processen (Dansk Restproduktbehandling A.m.b.a) bygger också på tvätt med vatten kombinerat med karbonatisering av den resterande slurryn. Metoden är på pilotskalenivå.

Det har också utvecklats en behandlingsmetod för bottenaska som bygger på att man karbonatiserar för och tvättar med vatten sedan. Steketee och medarbetare presenterade denna på WASCON 2009 konferensen [12].

2.3.3 Fosfatstabilisering samt karbonatisering

Tillsats av fosforsyra eller fosfat samt eventuellt också behandling med koldioxid resulterar i omvandling av metallföreningar i askan till fosfater och karbonater med låg löslighet. Företaget DHI- Water and Environment i Danmark har en sådan metod på sitt program. Den har utvecklats till pilotskala i Danmark. Även andra har arbetat vidare på fosfatstabilisering t.ex. Forrester [13]. Eighmy och Eusden har beskrivit kemin som är inblandad i fosfatstabilisering ingående [14].

2.3.4 Fällning med sulfid

Sulfider av de flesta metaller har en låg löslighet och detta utnyttjas i ett antal vanliga askstabiliseringsmetoder, bl.a. Bambergmetoden. Man tillsätter t.ex. en organisk sulfid, natriumsulfid eller sulfidhaltigt slam från den våta rökgasreningssprocessen.

Bambergmetoden består av stegen: fällning av lösta metallföreningar med en organisk sulfid (ofta TMT15 som tillverkas av Degussa)[15] och inblandning av det resulterande slammet i de fasta askflödena och slammet från rökgasreningen. Den bildade "Bambergkakan" kan sedan deponeras. Denna metod används frekvent i Europa. Renova AB i Göteborg använder Bambergmetoden för att stabilisera askor från avfallsförbränningen i Sävenäsanläggningen.

2.4 Tvätt med vatten eller syra

2.4.1 Tvätt med vatten

Tvätt av aska med vatten ingår, som beskrivits ovan, i flera olika stabiliseringsprocesser, men kan även tillämpas som separat behandlingsmetod. Avsikten är då att avlägsna lösliga klorider och sulfater från askan. Därmed undviker man att askan lakar för mycket av dessa komponenter i en deponi och man undviker den uppbrytning av askans struktur som upplösningen av salter ger. När salterna löses upp bildas porer och nya ytor blir tillgängliga för lakvattnet. Då kan mera av metallinnehållet i askan lakas ut och man vill undvika att det sker i en deponi. Däremot kan man i vissa fall ha avsikten att tvätta ut även metallföreningar för att sedan kunna fälla de metallerna som sulfider. Sulfider är mycket svårslösliga och om man blandar fällningsslammet med den tvättade askan får man ett material som eventuellt kan klara laktesten i deponikriterierna. De kriterierna baseras bara på lakning i laktest (EN 12457-3) och inte på totalhalter av metaller.

Genom att askan innehåller alkaliska komponenter blir pH i tvättvattnet högt, vilket gör att de metallföreningar som är lösliga vid högt pH, t.ex. kromat och vissa blyföreningar kan gå i lösning [16], medan övriga bildar svårslösliga metallhydroxider och blir fastlagda i askan. I litteraturen kring tvätt av aska finns en mängd metoder beskrivna i patent och patentansökningar, som baseras på tvätt av botten- och flygaska från avfallsförbränning med vatten som förberedelse för användning av askan i produktion av cementklinker, dvs som råvara till cement. Speciellt i Kina verkar det vara en stor aktivitet inom forskning på metoder för våt rening av aska för användning i cement. Förutom att man avlägsnar klorider och sulfater, som är skadliga för cementens användbarhet, förändras flyktigheten för t.ex. Cd, Pb och Zn så att dessa inte förgasas i cementbränningen [18]. Denna artikel är bara ett exempel bland många artiklar som publicerats i kinesiska tidskrifter och processer

som liknar den föreslås i ett stort antal patentansökningar. Även i Europa finns det verksamhet kring användning av avfallsaska i cement [18,19].

Litteraturen om endast tvätt med vatten som stabiliseringsmetod för avfallsaska var inte så omfattande. I ett arbete av Boddum och Skaarup [20] beskrivs försök som gjorts i pilot skala och full skala med tvätt av bottenaska. Fokus i arbetet låg på att tvätta ut salter och man utvärderade sin process genom att testa den behandlade askan med EN 12457 vilket är en standardiserad lakttest som utförs i två steg med L/S (Liquid to Solid ratio) 2 respektive 8 i de två stegen. Testet utförs alltså som s.k. batchlakning där askan filteras av efter steg 1 och lakas med nytt vatten i steg 2. Fullskaleförsöket med asktvätt i en pannans quenchtank visade sig inte ge tillräcklig sänkning av lakbarheten för salter. Det hjälpte heller inte att öka vattenflödet till tanken. Pilotskaleförsöken gjordes i en anläggning för jordtvätt och de försöken gav bättre resultat. Kloridlakning och lakning av metaller ur den behandlade askan hamnade inom de gränsvärden som gäller för mottagning på deponi [1,2]. Däremot blev tvättens effekt på sulfatlakningen inte tillräcklig så den behandlade askan uppfyllde inte deponikriterierna.

I ett samarbete mellan Kvaerner Power och Chalmers startades utveckling av en vattentvätt för avfallsaska under 2002-2004. Det gjordes labbförsök och försök i pilotskala vid en fluidbäddpanna eldad med avfall [21,22]. Det arbetet fokuserade på en speciell typ av flygaska, nämligen cyklonaska från en fluidbäddpanna. Tekniskt fungerade både tvätt och filtrering utan problem. Filtringen är annars något som inte självklart fungerar för en finpartikulär aska, som dessutom kan förväntas reagera med vatten. Cyklonaskan innehåller sand och har en stabil struktur. I labbförsök har även filteraska från FB-pannan tvättats, men den är betydligt besvärligare att filtrera [23,24]. Mängden tvättvatten minimerades genom recirkulering. Vätska till fastfas förhållanden på 3 l/kg TS i lakningssteget och 0,5 l/kg TS i tvätten av filterkakan avlägsnade ca 90% av kloriderna och därmed hamnade lakbarheten för klorid långt under gränsvärdet. De flesta metaller var mindre eller lika lakbara efter tvätt, men vissa (t.ex. Sb) visa tendenser till att bli mera mobila [21].

2.4.2 Tvätt med sur vätskefas

I vissa metoder för asktvätt används en sur lakvätska. I många fall handlar det om att man utnyttjar ett surt rökgaskondensat som ändå hade krävt neutralisation. Beroende på hur mycket av askans alkaliska föreningar som neutraliseras av syran får man olika pH och påverkar askan på olika sätt. Metallföreningarnas lösligheter är beroende av pH och dessutom innehåller rökgaskondensatet både klorid- och sulfatjoner som påverkar de kemiska jämvikterna. Även när det gäller sur tvätt finns det en stor mängd forskningsartiklar publicerade, men det ligger utanför fokus i denna rapport att referera till alla dessa. Ett exempel är företaget Von Roll i Schweiz som har utvecklat en process för sur tvätt av avfallsaska som innehåller ett steg där man återvinner Zn ur lakvätskan [25]. Zn och andra metaller faller ut ur tvättvätskan och kan säljas till metallurgisk industri. Man använder metoden i pilotanläggningar vid flera pannor i Schweiz och beskriver resultaten som goda och zinkåtervinningen som lönsam.

Även processen Halosep® som utvecklats i Danmark för att återvinna klor från förbränning av PVC och avfall [26] utnyttjar surt kondensat från rökgasreningen. Metoden rapporteras fungera även för att behandla askor från avfallsförbränning så att lakningsegenskaperna förbättras. Lakvätskan utgörs av surt rökgaskondensat eller annan sur

vattenfas och man uppger att metallåtervinning kan kopplas till som ett extra steg. I den korta beskrivning som finns i litteraturen nämns inte hur kloråtervinning ska göras. Metoden är på pilotskalestadiet och ägs nu av Stena Metall AB.

Som ett annat exempel på sur tvätt tas den asktvättprocess från LAB S.A. i Lyon som Sundsvalls Energi AB har installerat vid sin avfallseldade rosterpanna. Metoden kallas LAB Integrated T.I.L.® ash Treatment. Vid ett studiebesök diskuterades processen och utfallet av den. En sammanfattning ges i nästa stycke.

2.4.3 Askvättanläggning hos Sundsvalls Energi AB

Inom projektet gjordes ett studiebesök hos Sundsvalls Energi för att se och diskutera deras askvättanläggning. Vård för studiebesöket var Maria Vamling. Sundsvalls Energi har den enda askvättanläggning som är i bruk i Sverige [27]. Syftet med deras tvätt är att sänka halterna av lakbar klorid och sulfat i askflödena från en av deras pannor så att de kan deponera askan på den egna tippen och släppa ut vätskefasen med klorid och sulfat i havet. Detta syfte har också uppnåtts med tvättanläggningen.

Askan kommer från en rosterpanna på ca 60 MWth där bränslet är hushålls- och verksamhetsavfall. När pannan byggdes, under 2006-2007, togs askvätten med i planerna direkt eftersom man ville ha en mera långsiktigt hållbar askhantering än att skicka aska till Norge. Anläggningen, som behandlar 10-15 ton aska om dagen, byggdes av företaget LAB SA i Lyon (25 Rue Bousset, 69006 Lyon). Investeringskostnaden var ca 8-9 miljoner SEK.

Anläggningen, som arbetar kontinuerligt, består i stora drag av en askberedningstank, en filtrattank, ett vakuumbandfilter och ett antal separatorer, förutom pumpar och reglerutrustningar.

Alla askflöden från rosterpannan behandlas tillsammans med slammet från rökgasreningen. Tvättvätskan består av vatten från skrubbrar och surt kondensatvatten från rökgasreningen plus tillskottsvatten och syra som tillsätts för att få rätt flöden och lämpligt pH. Bottenaskan krossas till <3 mm partikelstorlek före tvätten och blandas sedan med aska från ett elfilter och tvättvätska. Det finns dock ingen magnetavskiljning för metalliska delar av askan. På bandfiltret tvättas askan en extra gång med surt vatten som sprutas över askan genom en rad dysor. Filterkakan får under vakuumbandfiltreringen en torrhalt på 60-70% innan den skrapas av från filtret ner i en container. Hela tvätt- och filteringsprocessen tar ca 15 minuter. Det finns dock ingen mätning på askflödet varför man inte kan ange någon uppehållstid för en specifik askmängd i tvättprocessen.

Man tillsätter fällningsmedel (en organisk sulfid och järnklorid) till det använda tvättvattnet (filtratet) för att fälla ut de metalljoner som har gått i lösning under tvätten av askan. Slammet som bildas blandas in i flödet av aska så att metallerna fastläggs i den fasta fasen. Den tvättade askan klarar lakttest som gör att den kan klassas som farligt avfall som får läggas på deponi för ickefarligt avfall. Tvättvätskan går genom vattenreningen som består efter fällningssteget av sandfilter, kolfilter och jonbytare och därefter till slut ut i havet. När vätskan går ut i havet är det endast klorid och sulfat från askan som släpps ut med den.

Det har uppstått en hel del driftsproblem under igångkörningen av asktvätten. Ofta har det handlat om att aska har fastnat i olika delar av anläggningen, t.ex. i inmatningen, i rörkrökar, ledningar, filterramar och andra konstruktionsdetaljer. Dessa problem har lösts genom ombyggnad och justering. Till exempel har materialet i det galler som stöder bandfiltret bytts från polypropylenplast till polyetenplast som avlagringar inte fastnar så hårt på. Samma materialbyte har gjorts för en del rör i anläggningen. Man har också haft stora problem med gipsutfällningar i askberedningstank och rör. Detta har åtgärdats genom att man har ökat vattenmängden och infört en manuell rengöring med HCl var 14:e dag. Man tar också in olika vattenflöden i olika delar av processen för att undvika igensättningar av gips och aska. Bandfiltret rengörs med högtryckstvätt och man sprutar surt vatten på filterkakan för att slammet inte ska sätta igen filtret. Andra problem är att pumparna slits kraftigt och att åtkomligheten är dålig för de delar av anläggningen som behöver rensas manuellt. Leverantören har löst många problem under garantitiden, men lämnar inga garantier på lakvärden för den tvättade askan.

Sundsvalls Energi gör nu en utvärdering av asktvätten tillsammans med Avfallsteknik på Luleå Tekniska Universitet. Resultaten väntas bli publicerade i slutet av 2010. Man har ännu inte gjort några massbalanser över tvättprocessen för olika askkomponenter eller några mera ingående undersökningar av hur lakbarheten för askans komponenter ändras på grund av tvätten. Speciellt behöver kemin för krom och molybden i tvätten utredas. Man tar ut prover under 5 veckor per år och analyserar för att kunna rapportera till miljökontoret.

Trots driftproblemen under igångkörningen av asktvätten är man på Sundsvalls Energi nöjda med sin satsning och har planer på att koppla en asktvätt även till fluidbäddpannan på Korsta-området. Askan från den pannan skickas för närvarande till Norge för deponering på Langøya.

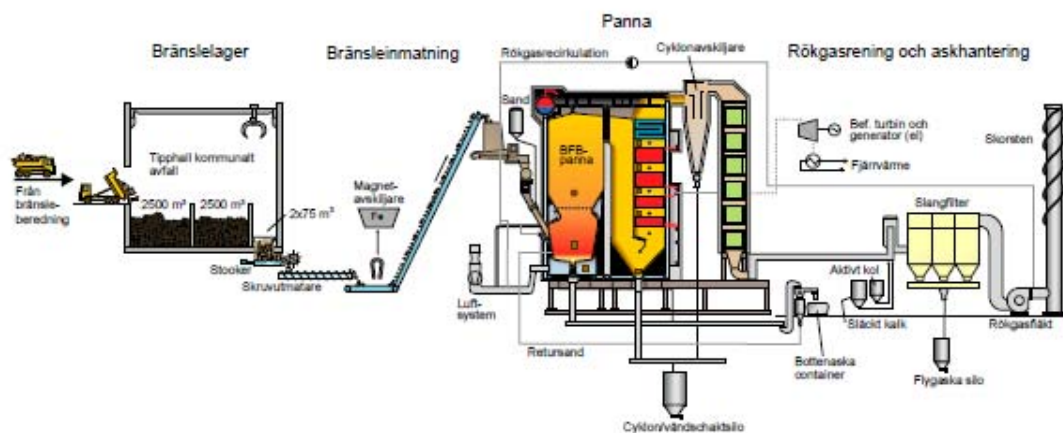
3 Material och metoder

3.1 Askor

I arbetet ingick tre asktyper från rosterpannorna vid Renovas anläggning i Sävenäs, Göteborg samt cyklon- och filteraska från fluidbäddpannan vid Borås Energi och Miljös anläggning i Borås. Askproven togs ut under en veckas tid med en provtagning per dag. När delprov togs ut till experiment och analyser gjordes det efter noggrann omblandning av provet.

3.1.1 Borås Energi och Miljö AB

Pannorna på Ryaverket i Borås är av typen bubblande fluidbädd och byggda för en nominell effekt på 20 MW vardera (Figur 1). Sedan 2004 förbränns årligen ca 100 000 ton avfall i anläggningen. Tekniken kräver att bränslet förbehandlas innan förbränning. Denna behandling sker med hjälp av två kvarnar på bolagets avfallsanläggning, Sobacken, cirka 10 km utanför centrala Borås. Bränslet transporteras sedan från Sobacken till Ryaverket med lastbil.



Figur 1. Figur 1. Ryaverket i Borås med fluidbäddpannan

Figure 1. The Rya plant in Borås with the fluidized bed combustor

Förbränningen ger upphov till fyra olika sorters aska: en bottenaska och tre olika flygaskfraktioner. Bottenaskan innehåller till största delen sand, men även en del metallbitar. Askan är inte klassad som farligt avfall. Askan körs därför till STENA

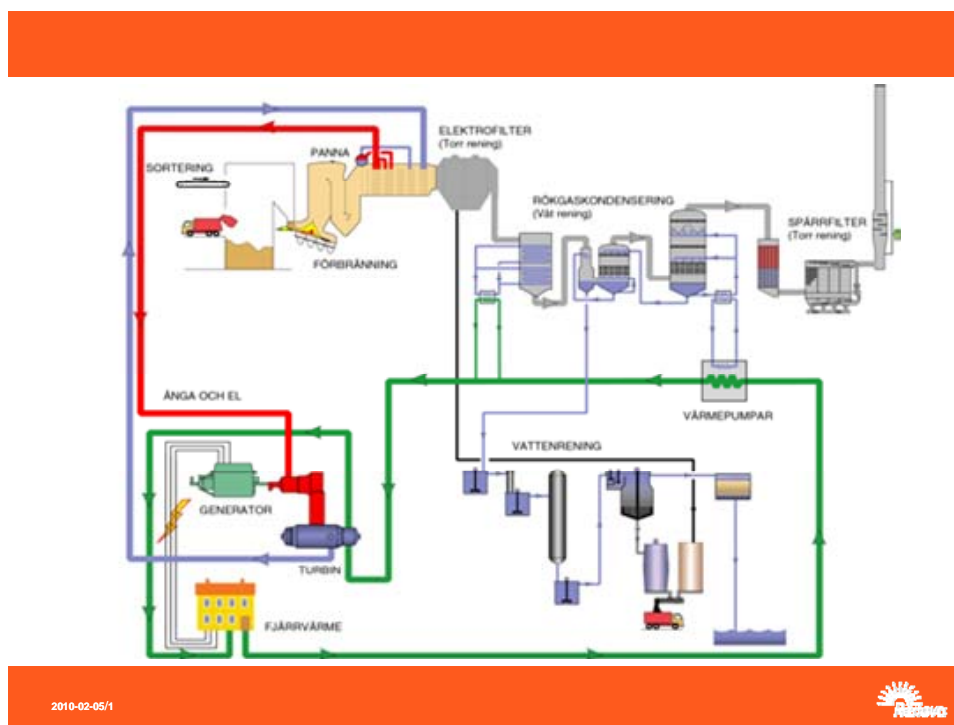
Recycling där metaller sorteras ut via siktning. Siktresten körs sedan till Sobacken där den används som konstruktionsmaterial på asbestdeponin.

Flygaskan avskiljs från rökgasen i tre steg. Den grövsta fraktionen partiklar tas ut i pannans vändschakt, vändschaktsaska. Nästa fraktion avskiljs i cyklonen vid ca 350°C, cyklonaska. För ytterligare rening av rökgaserna används en helt torr reningsteknik. Efter cyklonen tillsätts kalk och aktivt kol i rökgaserna via en reaktor. Denna typ av ”aska” avskiljs sedan från rökgaserna med hjälp av textilfilter vid ca 145°C, filteraska.

Vändschakts- och cyklonaskan samlas upp i samma silo, medan filteraskan samlas upp i en separat. Dessa två askfraktioner är nu klassade som farligt avfall. Bolaget har inte möjlighet att ta hand om denna typ av avfall. Askan skickas därför i nuläget till Langøya i Norge.

3.1.2 Renova AB, Göteborg

Renova AB har en anläggning med tre rosterpannor på Sävenäs i Göteborg (Figur 2). Rökgasreningssprodukter från Sävenäs deponeras i dag på Renovas egen deponi, Tagenedeponin. Men utrymmet där är begränsat och så småningom kommer man att behöva hitta någon ny typ av avsättning. Då skulle det kunna bli aktuellt att tvätta askor. I dagsläget är det dock inte aktuellt att designa någon asktvätt till anläggningen på Sävenäs.



Figur 2. Sävenäsanläggningen som ägs av Renova AB

Figure 2. The Sävenäs plant in Göteborg owned by Renova AB

3.2 Karakteriseringsmetoder

3.2.1 Elementaranalys

Analys av halterna av olika element i askorna utfördes med Inductive Coupled Plasma (ICP) med antingen optisk emissionsspektrometrisk eller masspektrometrisk detektion efter totalupplösning av 0,1 gram aska. Analysen utfördes av Analytica AB (ALS Scandinavia AB) i Luleå som är ett ackrediterat laboratorium. Upplösning av askan gjordes genom smältning med litium-tetraborat och upplösning av smältan i syra eller genom syraupplösning i bomb för att minimera förlust av flyktiga metallföreningar.

Analys av lakvätskor efter lakttest utfördes av AlControl Laboratories i Linköping med ICP.

Halterna av Na, K och Ca i tvättvätskorna bestämdes med atomabsorptionsspektrometri (AAS). Instrumentet som användes är en AAnalyst 800 (PERKIN ELMER). I vissa vätskeprov från tvätt av filteraska från FBC bestämdes även halten Cu eftersom vätskorna hade en blå färg.

Halter av anjonerna klorid, sulfat och nitrat i tvättilösningar bestämdes med jonkromatografi. Instrumentet som användes är en DX-100 Ion Chromatograph (DIONEX) med en AS4A-SC 4mm kolonn (DIONEX IonPac), och en konduktivitetdetektor. Även andra anjoner som förekom i lösningarna kunde påvisas men kvantifierades inte i dessa experiment.

3.2.2 Torrhaltsbestämning

Torrhaltsbestämningen utfördes genom att 50 g aska torkades till konstant vikt vid 105°C. Förfarandet motsvarar i princip SS-ISO-11465 Bestämning av torrsubstanshalt.

3.2.3 Siktanalys

Översiktlig partikelstorleksfördelning i två av askproven bestämdes genom torrsiktning i fyra partikelstorleksfraktioner: <0,063 mm; 0,063-0,25 mm; 0,25-0,50 mm; 0,50-1mm.

3.2.4 Bestämning av specifik ytarea

Bestämning av askprovets specifika ytarea utfördes på Kärnkemi, Chalmers med en gasadsorptionsapparat av märke Micromeritics. Som adsorberande gas användes Kr och resultatet beräknades enligt en s.k. single point surface area model som ger vad som vanligen betecknas med BET yta i m²/g.

3.2.5 Askornas mineralogi

Askprovets innehåll av kristallina föreningar och mineral bestämdes kvalitativt med hjälp av röntgendifraktometri på pulverprov (XRD). Utrustningen som användes är en Siemens D5000 pulverdiffraktometer och primärstrålningen Cu-K α (1.54 Å) levererades av ett konventionellt röntgenrör. Utgående strålningsintensitet detekterades med en scintillationsdetektor som funktion av infallsvinkeln. Ingående föreningar identifierades

genom jämförelse med data i en databas (Joint Committee of Powder Diffraction Standards, JCPDS-ICCD: PDF-4 release 2006, 2006, Philadelphia, USA).

3.2.6 Bestämning av askornas syraneutraliserande förmåga

Askornas syraneutraliserande förmåga (ANC: acid neutralization capacity) definieras som den mängd syra som krävs för att sänka askans pH-värde till 7. ANC anges i syraekvivalenter per kg aska, dvs mol H⁺ per kg torr aska.

Syraneutraliserande förmågan bestämdes med en pH-stat titreringsutrustning (Metrohm 718 STAT Titrino) som programmerades att hålla pH-värdet i askslurryn konstant vid 7,02. Som titrator användes 0.1M HCl eller i vissa fall 0.1M HNO₃. En provmängd på 1 g aska blandades med 50 ml destillerat vatten. Titreringsexperimenten utfördes under 24 timmar med en maximal hastighet för syratillsatsen på 10ml/min och en minimal tillsatshastighet på 25µl/min. Under titreringen omrördes slurryn med magnetomrörare.

3.2.7 Lakttest enligt standard EN 12456-3

Lakbarheten för askkomponenter undersöktes med hjälp av ett två-steps batch lakningstest, EN-12457-3, som är standardiserat i EU och ett av de test som används för att bedöma om ett granulärt avfall ska tas emot på en deponi. Viktförhållandet mellan vatten och aska i de två lakstegen benämns L/S för Liquid to Solid ratio. I steg 1 används L/S 2, i steg 2 används L/S 8 genom att till den aska som lakats i steg 1 sätta en lämplig mängd nytt, rent vatten. Till dessa lakttest används destillerat vatten. Under lakningen skakas provbehållarna på ett standardiserat sätt (end-over-end) i 6 timmar (steg 1) respektive 18 timmar (steg 2). Efter varje lakningsperiod filteras vätskan av genom ett membranfilter med poröppning 0.45 µm och vätskevolymen mäts.

Resultaten redovisas som de funna mängderna av intressanta element och joner i lakvätskan från steg 1 (L/S 2) och från steg 2 (de mängder som lakats ut när vätskemängden utökats till L/S 10). Dels kan man redovisa halterna som t.ex. mg element/l vätska, dels kan man redovisa mängderna som mg utlakat/kg TS. Det är vanligast att man väljer den senare modellen.

Bestämning av elementhalter i lakvätskorna bestämdes med ICP-OES när det gällde metaller, med jonkromatografi för klorid och sulfat samt med AAS för Ca, Na och K. En pH-elektrod användes för mätning av pH-nivån i lakvätskorna.

3.3 Tvättexperiment

3.3.1 Inledande tvättförsök

I denna projektdel studerades cyklonaska och filteraska från FB-pannan i Borås samt elfilteraska, textfilteraska och en blandning av dessa från Renova. När delprov av aska togs ut från de provmängder som insamlats av Renova och Borås Energi och Miljö gjordes det efter noggrann omblandning av provmaterialet. Enligt erfarenheter från tidigare,

liknande arbeten med lakttest räcker omblandning av askan för att delproven ska vara lika varandra när man tar ut provmängder av storleksordningen 10-100 g som gjordes här.

3.3.1.1 Tvätt i tre steg med ny lakvätska i varje steg

Provmängder motsvarande 100 g av torra askor användes i experimenten. Aska och vatten med ett L/S förhållande på 2 blandades i bägare och omrördes under 30 minuter. Därefter filtrerades blandningen genom ett relativt grovt cellulosafilter i en sugfiltertratt och sedan genom ett hydrofilt polypropylenfilter med 0,45 µm porstorlek. Filtratet sparades i PP-burkar för analys.

Den filtrerade askan och filterpappret överfördes till en ny bägare och rent vatten tillfördes i viktförhållandet L/S 2 baserat på ursprunglig askmängd. Tvätt och filtrering utfördes på samma sätt som i steg 1. Efter filtrering upprepades tvätten av filterkakan (den tvättade askan) ytterligare en gång på samma sätt.

Tvättvätskornas pH-värden uppmättes med en pH meter (CONSORT C533) och deras innehåll av de joner som härrör från de dominerande salterna i askan analyserades med jonkromatografi (klorid, sulfat och nitrat) och atomabsorptionsspektrometri (kalium, natrium och kalcium). På grund av att vissa tvättvätskor från filteraskan från FB-pannan i Borås fick en blå färg bestämdes även kopparhalten i dessa vätskor.

3.3.1.2 Tvättning av askprov med recirkulering av tvättvätskan

Syftet med flerstegstvätt med recirkulering av tvättvätskan var att se hur långt ner i totalt L/S förhållande man kan gå utan att tvättvätskan mätts med salt eller andra problem uppstår. Data från sådana experiment är viktiga för att man ska kunna räkna på en eventuell design på en askreningsanläggning. Fokus låg på utlakning av klorid och sulfat, men även de vanligaste motjonerna till dessa (Na, K, Ca) analyserades i tvättvätskorna.

Ett askprov om 10,0 g blandades med 10,0 ml vatten i en E-kolv och blandningen rördes om med magnetomrörare i 15 minuter. Därefter filtrerades vätskan av genom ett sugfilter (0,45 µm porstorlek) och 4 ml rent vatten användes som tvättvätska för att tvätta ut återstående lösta salter ur filterkakan. Allt filtrat och tvättvätska samlades i samma kolv, den totala volymen filtrat uppmättes och 1,0 ml prov togs ut för analys. Den tvättade askan sparades i en PE-flaska.

Ett nytt 10,0 g askprov vägdes in i en ren E-kolv och blandades på samma sätt som i förra experimentet med en tvättvätska som i det här fallet var filtratet från föregående tvättsteg. Efter filtrering och tvätt av filterkakan tog 1,0 ml ut av filtratet för analys.

Denna procedur upprepades 7 gånger. Den tvättade askans vikt och volymen filtrat efter varje steg noterades och visas i Tabell 1. Resultaterande kvoter mellan vätska och fast fas (L/S kvoter) visas också i Tabell 1.

Proceduren ovan användes för cyklonaska från Boråsspannan. För Renovas EF askprov följdes i princip samma experimentella procedur, men eftersom denna askans densitet är mycket lägre än den för cyklonaskan från Borås krävdes en större vattenmängd: 20,0 ml som ingående tvättvätskemängd. Askmängder, filtratvolym och totala L/S-kvoter för

experimenten med Renovaaskan visas i Tabell 2. Den totala L/S kvoten beräknades som kvoten mellan volymen filtrat och den sammanlagda vikten tvättad aska.

Tabell 1. Askvikter, filtratvolym och L/S kvoter i tvättserien för Borås cyclonaska

Table 1. Ash weights, filtrate volumes and L/S ratios for the Borås cyclone ash

Tvättsteg	Askvikt (g)	Filtratvolym (ml)	L/S (ml/g)
1	10,03	10,0	1,00
2	10,01	9,5	0,43
3	10,01	8,9	0,28
4	10,01	8,8	0,20
5	10,02	8,9	0,16
6	10,04	8,3	0,13
7	10,01	8,4	0,10

Tabell 2. Askvikter, filtratvolym och L/S kvoter i tvättserien för Renovas elektrofilteraska

Table 2. Ash weights, filtrate volumes and L/S ratios for the Renova electro filter ash

Tvättsteg	Askvikt (g)	Filtratvolym (ml)	L/S (ml/g)
1	10,22	20,0	1,96
2	10,01	19,2	0,96
3	10,02	18,5	0,62
4	10,01	17,9	0,45
5	10,00	16,5	0,33
6	10,01	15,0	0,25
7	10,01	12,8	0,18

3.3.1.3 Tvättmetod som valdes för processdesign

Baserat på resultaten i de ovan beskrivna experimenten valdes att utföra och räkna på en tvätt i två steg med återcirkulation av tvättvätskan från steg 1 till steg 2.

Försöken utfördes på följande sätt:

20 g aska och 40 ml vatten omrördes under 15 min följt av filtrering och tvätt av filterkaka med 4 ml vatten. Nästa steg utfördes med användning av vätskan från första steget som lakvätska. Andra steget utfördes exakt som första och med 20 g ny aska.

Uppmätta vätskevolymer

Steg 1: BEM cyklon 37 ml vätska ut; Renova elfilter 35 ml vätska ut

Steg 2: BEM cyklon 35 ml ut; Renova elfilter 28 ml ut

totalt L/S 48 ml/40g=1,2

Halterna klorid och sulfat bestämdes i den slutliga vätskefasen.

På större askmängder som tvättats enligt denna metod och lagrats 1 vecka gjordes lakttest enligt EN 12457-3. Lakvätskorna analyserades med avseende på de metaller som ingår i deponikriterierna samt på klorid och sulfat [1,2]. Metallanalyserna utfördes av ALcontrol Laboratories i Linköping medan analyser på klorid och sulfat utfördes på Chalmers.

Dessutom bestämdes dioxinhalterna i obehandlade askprov (Renova pannaska/elfilteraska och BEM cyklonaska) och i tvättade askor. Dioxinanalyserna utfördes av ALcontrol Laboratories i Linköping enligt metod i standarden SS-EN-1948.

Med utgångspunkt i resultaten från dessa experiment utfördes en processdesign och kostnadsuppskattning för en asktvättanläggning av Metso och Borås Energi. Den process som beräkningarna grundades på skulle kunna tillämpas även på askor från Renovas pannor om det blir aktuellt. Någon kostnadsuppskattning för en sådan anläggning gjordes dock inte i projektet.

4 Resultatredovisning

4.1 Karakterisering av askorna

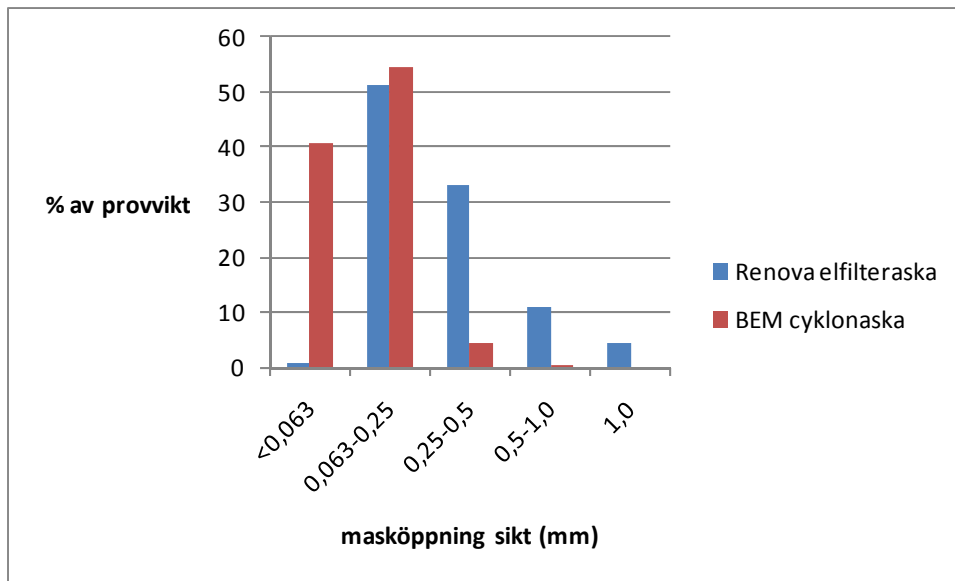
Elementaranalyser för askorna visas i Tabell 3.

Tabell 3. Elementhalter i askproven

Table 3. Element concentrations in the ash samples

	Renova A Slangfilteraska	Renova B Elfilteraska	Renova A+B	Borås Cyklonaska	Borås Filteraska
SiO ₂ % TS	1,11	30,8	12,5	30,0	6,68
Al ₂ O ₃	0,34	10,7	6,08	17,8	4,19
CaO	48,4	24,8	32,9	25,0	44,0
Ca (mg/kg aska)	346000	177000	235000	179000	315000
Fe ₂ O ₃	0,34	3,95	1,42	5,12	1,40
K ₂ O	0,37	3,39	3,65	1,58	1,62
K (mg/kg aska)	3100	28000	30300	13000	13400
MgO	0,66	2,41	2,03	3,11	1,57
MnO	0,02	0,12	0,09	0,21	0,09
Na ₂ O	0,36	4,67	4,66	2,67	2,45
Na (mg/kg aska)	2670	34700	34600	19800	18200
P ₂ O ₅	0,06	1,44	1,26	1,36	0,72
TiO ₂	0,01	1,88	0,82	2,55	0,14
Cl (mg/kg aska)	103000	63000	114000	34000	189000
LOI	25,9	9,40	16,9	3,40	14,4
As mg/kg TS	34,6	171	279	32,4	46,5
Cd	12,9	87,6	121	16,5	63,6
Co	0,85	27,8	19,6	44,0	17,8
Cr	<10	685	495	1360	380
Cu	78,3	1430	911	5770	7820
Hg	1,74	0,28	3,62	0,04	1,07
Mo	<5	21,3	19,5	28,3	11,0
Ni	5,06	93,9	63,1	274	89,4
Pb	303	2370	2430	1580	4000
S	46200	29200	45100	28200	29000
S räknat som SO ₄	138600	87600	135300	84600	87000
Sb	53,8	570	737	277	460
Se	0,59	3,14	5,85	2,78	2,33
V	5,19	56,5	21,9	56,3	9,70
Zn	1100	12800	13300	7590	5540

I Figur 2 visas fördelningen av partikelstorlekar i de två studerade askorna. Partikelstorlekarna skiljer sig inte dramatiskt men cyklonaskan från Borås är lite mera finpartikulär än elfilteraskan från Renova.



Figur 3. Översiktlig partikelstorleksfördelning i askproven

Figure 3. Particle size distribution in the ash samples

Som framgår av nedan redovisade resultat valdes två av askproven, Renovas elfilter/pannaska och Borås cyklonaska, som objekt för en inledande processdesign av en asktvätt. För dessa två askprov bestämdes den specifika ytarean, BET-ytan till 10,18 m²/g respektive 3,29 m²/g. BET-ytan kan tas som en indikation på hur kompakta partiklarna är. Dessa värden tillsammans med bestämningen av partikelstorlekar (Figur 3) visar att cyklonaskan från Borås innehåller små, oporösa partiklar, medan elfilteraskan från Renova har större partiklar eller partikelaggregat med mycket yta i porer.

Värden på askornas syraneutraliserande förmåga, s.k. ANC-värden visas i Tabell 4.

Tabell 4. Askornas syraneutraliserande förmåga

Table 4. Acid neutralising capacity of the ash samples

Aska	Syraneutraliserande förmåga mmol H ⁺ /g aska
Renova A slangfilteraska	2,24
Renova B elfilter/pannaska	2,73
Renova A+B	2,88
Borås cyklonaska	2,15
Borås filteraska	7,00

Askornas innehåll av kristallina föreningar ("mineral") före tvätt visas i Tabell 5.

Tabell 5. Kristallina föreningar som identifierades i askproven

Table 5. Crystalline compounds that were identified in the ash samples

Borås cyklonaska	Borås filteraska	Renova elfilteraska	Renova slangfilteraska
SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
CaSO ₄	KCl	KCl	KCl
CaCO ₃	CaCO ₃	eventuellt Na ₂ Ca(SO ₄) ₂	CaCO ₃
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄
Ca ₂ SiO ₄	Ca(OH) ₂	CaO	Ca ₃ Al ₂ O ₆
(Ca,Na)(AlSi) ₄ O ₈	CaClOH	CaCO ₃	
Fe ₂ O ₃		Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	
Fe ₃ O ₄		(Ca,Na)(AlSi) ₄ O ₈ ,	
Eventuellt Fe		spår av Fe ₂ O ₃	
MgAl ₂ O ₄		spår av Fe ₃ O ₄	
ev liten mängd MgO		Ca ₂ Fe ₂ O ₅	
ev liten mängd CaO		Mg ₂ SiO ₄	
		spår av SiO ₂ i högttemperaturformen Kristobalit	

De föreningar som påvisades är av samma typer som normalt brukar finnas i liknande askor från avfallsförbränning.

Mineralogianalyser gjordes även på de askor som tvättats med den metod som valdes som fokus under projektets gång. Jämförelse mellan obehandlade och tvättade askor visade följande:

Cyklonaska från Borås fluidbäddpanna

Den obehandlade askan innehåller SiO₂, CaSO₄, CaCO₃, Ca₂Al₂SiO₇, Ca₂SiO₄, (Ca,Na)(AlSi)₄O₈, NaCl, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Eventuellt Fe, MgAl₂O₄, ev små mängder MgO och CaO.

I den tvättade askan hittades

- Mer av: SiO₂, CaCO₃, MgO
- Mindre av: CaSO₄ (lite mindre)
- Oförändrad mängd av: Ca₂Al₂SiO₇, Ca₂SiO₄, (Ca,Na)(AlSi)₄O₈, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MgAl₂O₄,
- Inget kvar av: NaCl, CaO
- Nybildat: CaSO₄(H₂O)₂ gips

Elfilteraska från Sävenäs Renova rosterpanna

Den obehandlade askan innehåller SiO₂, CaSO₄, CaO, CaCO₃, Ca₂Al₂SiO₇, (Ca,Na)(AlSi)₄O₈, Ca₂Fe₂O₅, Mg₂SiO₄, NaCl, KCl, kan finnas spår av Fe₂O₃ och Fe₃O₄, eventuellt Na₂Ca(SO₄)₂, spår av SiO₂ i högttemperaturformen Kristobalit

I den tvättade askan hittades

- Mer av: SiO_2 , CaSO_4 , CaCO_3
- Oförändrad mängd av: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $(\text{Ca},\text{Na})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, Mg_2SiO_4 , kan finnas spår av Fe_2O_3 och Fe_3O_4 , spår av SiO_2 i högtemperaturformen Kristobalit
- Inget kvar av: NaCl , KCl , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$
- Nybildat: $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ Bassanite

Tvätten har tagit bort de viktigaste kloriderna NaCl och KCl och lett till bildning av gips. Den tvättade resten innehåller de olösliga silikaterna, järnoxider och liknande.

I Tabell 6 visas resultaten från de 2-stegs lakningstest enligt standarden EN 12457-3 som gjordes för alla 5 provmaterialen i den inledande delen av projektet. I detta test används L/S 2 och kontakttid 6 timmar i steg 1 samt L/S 8 och kontakttid 18 timmar i steg 2. Det noterades att vi fick samma problem som i tidigare arbeten med >100% utlakning av K och i vissa fall Na. Det beror troligen på heterogenitet i proven. Till totalanalysen tas 0.1 g ut och det är så lite att heterogeniteten har stor betydelse. Resultaten från de två lakstegen räknas enligt standarden om till utlakad mängd i mg/kg torr aska. När man räknar på totala volymen vätska i steg 2 ingår en viss mängd porvätska från steg 1. Om en komponent som lakades ut i stor mängd i steg 1 faller ut eller adsorberas på mineralytor under steg 2 kan resultatet bli att den utlakade mängden blir mindre för L/S10 än för L/S2. För vissa av våra laktest har detta hänt.

Tabell 6. Resultat från 2-stegs lakningstest EN 12457-3 för askprov från Borås och Renova

Table 6. Results from the 2 step leaching test EN 12457-3 for ash samples from Borås and Renova

	L/S	pH i tvättvätska	Na ⁺ mg/kg aska	K ⁺ mg/kg aska	Ca ²⁺ mg/kg aska	Cl ⁻ mg/kg aska	SO ₄ ²⁻ mg/kg aska
Renova A slangfilteraska	2	11,9	1730	5390	18210	57880	2220
	10	12,4	1010	2700	19980	33900	7150
Renova B elfilteraska	2	12,5	24180	24310	2690	62550	12440
	10	12,4	10490	12840	8670	16140	20000
Renova A+B	2	11,2	24500	25900	11000		5010
	10	11,3	7730	13400	9560	26800	17020
Borås cyclonaska	2	12,0	8200	6870	7130	24250	5140
	10	11,4	1320	7040	5950	9600	15780
Borås filteraska	2	11,6	9690	7980	29960	8880	2180
	10	12,3	10580	6990	43990	109170	10650

Borås filteraska lakade koppar i en mängd som motsvarade 290 mg/kg aska i första steget och 20 mg/kg aska i andra steget, dvs totalt 310 mg/kg.

4.2 Tvättexperiment

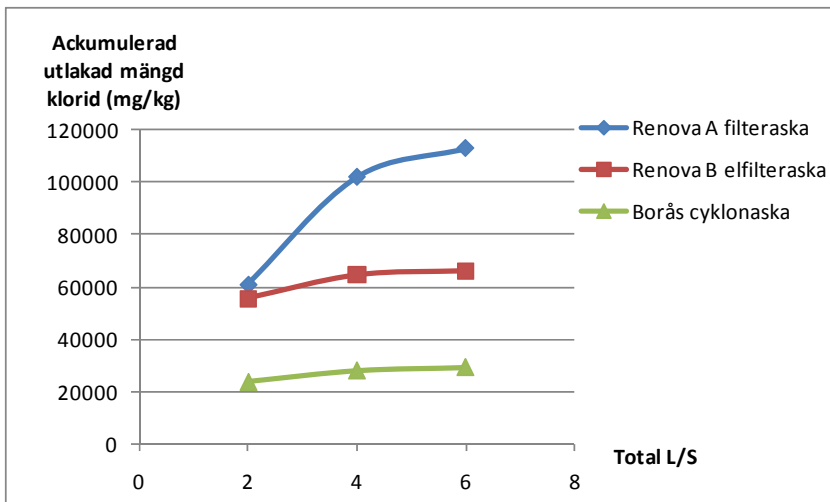
4.2.1 Tvätt i tre steg

Resultaten från tvätt i tre steg med nytt vatten i varje steg visas i Tabell 7 och i Figur 4 och 5. I vissa fall kunde inte kloridhalten i lösningen bestämmas med jonkromatografi eftersom kloridtoppen visade ett utseende som antydde att ytterligare någon jon hade gett ett tillskott till resultatet vid samma retentionstid. Retentionstiden är den tid det tar för transportlösningen (en karbonatlösning) att transportera ut en viss jon från kolonnen. Retentionstiden är alltså specifik för varje jon. Genom jämförelse med standardlösningar med kända joner visades att den dubbla toppen vid kloridens retentionstid inte orsakades av bromidjoner. Däremot har jonen BrO_3^{2-} en retentionstid som liknar den för den interfererande jonen. Ytterligare arbete skulle behöva göras för att utreda vad det är som interfererar, men det ligger utanför detta projekt.

Tabell 7. Resultat från 3-stegs tvättförsök med L/S 2 och kontakttid 30 min för askprov från Borås och Renova

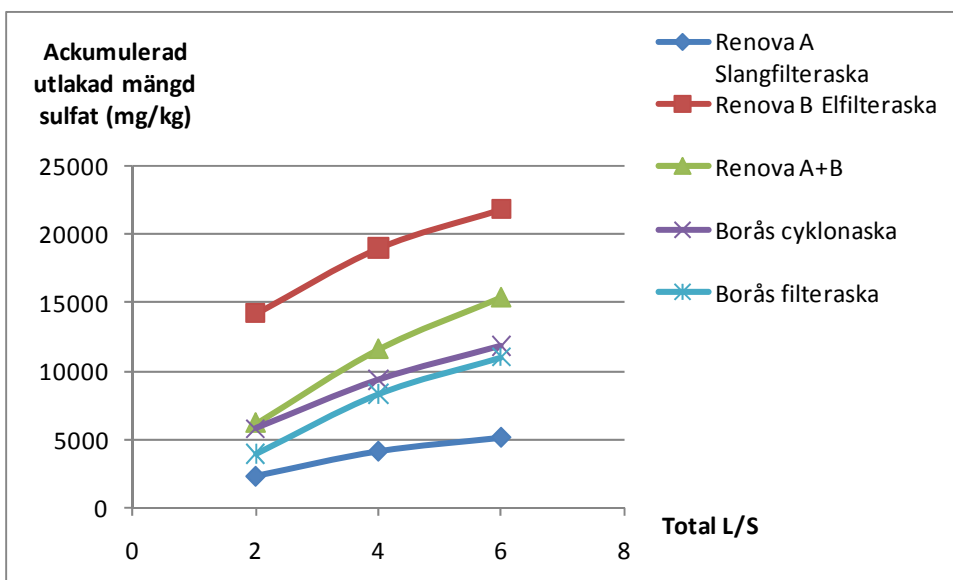
Table 7. Results from the 3 step washing procedure with L/S 2 and contact time 30 min for ash samples from Borås and Renova

	Totalt L/S	pH i tvätt-vätska	Ackumulerad mängd utlakat mg/kg aska					
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Renova A filteraska	2	11,8	1320	1640	18000		61000	2310
	4	12,1	2710	2710	32000		102200	4130
	6	12,3	3120	3050	37940		113200	5130
Renova B elfilteraska	2	12,2	21600	30700	3910		55600	14200
	4	12,5	27820	34490	7100		64530	18980
	6	12,5	28400	34990	9350		66120	21820
Renova A+B	2	11,5	24600	10600	10900		interferens	6190
	4	11,6	31410	17810	15380		22000	11600
	6	11,6	32460	20710	17490		26330	15380
Borås cyklonaska	2	12,3	6140	5930	7600		23600	5790
	4	12,3	7080	8440	10490		27980	9350
	6	11,8	7230	10160	11720		29240	11840
Borås filteraska	2	11,6	10230	8410	31500	220	interferens	3960
	4	12,0	17490	15340	61500	270	7860	8340
	6	12,3	20260	19130	73500	270	interferens	11020



Figur 4. Ackumulerad mängd klorid utlakad under 3 steg tvätt med rent vatten i varje steg

Figure 4. Accumulated amount of chloride released in 3 step washing with clean water in each step



Figur 5. Ackumulerad mängd sulfat utlakad under 3 steg tvätt med rent vatten i varje steg

Figure 5. Accumulated amount of sulphate released in 3 step washing with clean water in each step

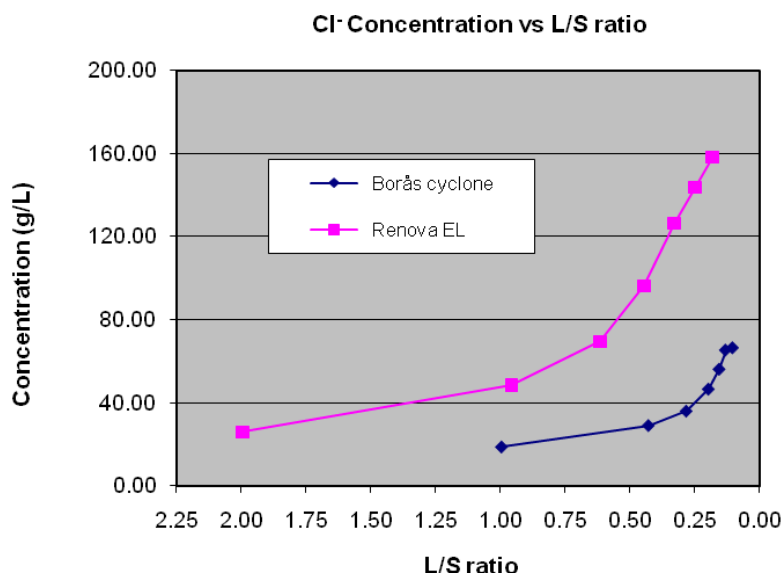
4.2.2 Tvätt med vätskerekirkulation

Resultaten från flerstegstvättningen med vätskerekirkulering av cyklonaska Borås och elfilteraska Renova visas i Tabell 8 samt illustreras även i figurerna 6-9 nedan. Kontakttiden som användes i varje steg var 15 minuter.

Tabell 8. Resultat från flerstegstvätt med recirkulation av tvättvätskan

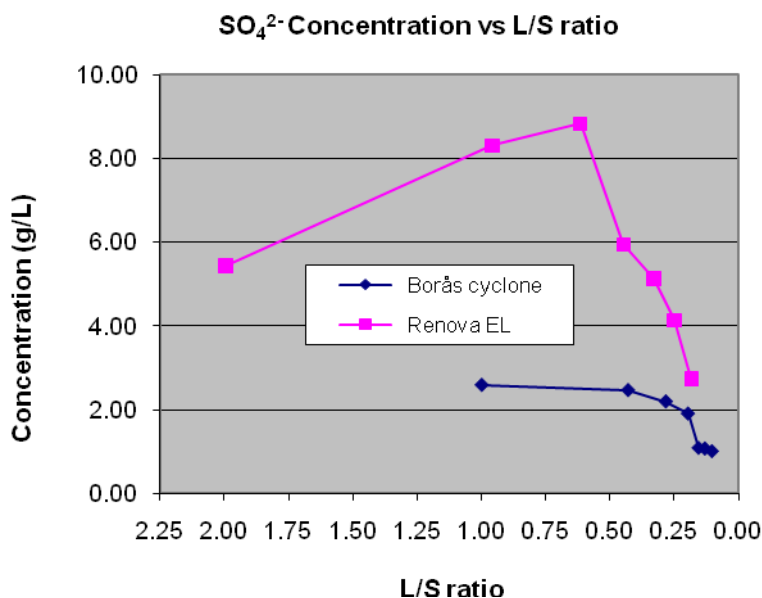
Table 8. Results from the multi step washing procedure with recirculation of the washing liquid

Aska	L/S	Koncentration i tvättvätskan mg/L		Mängd som avlägsnats från askan mg/kg aska	
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Borås cyklonaska	0,997	18800	2590	18000	2480
	0,429	29100	2470	13900	1180
	0,283	36000	2190	11500	700
	0,197	46500	1900	11100	460
	0,156	56000	1080	10700	210
	0,131	65200	1070	10400	170
	0,104	66200	1000	9070	140
Renova elfilteraska	1,996	25800	5440	24700	5210
	0,959	48300	8310	23200	3980
	0,616	69400	8830	22200	2820
	0,447	96300	5950	23100	1430
	0,330	126000	5130	24200	980
	0,250	143000	4140	22900	660
	0,183	158000	2730	21700	375



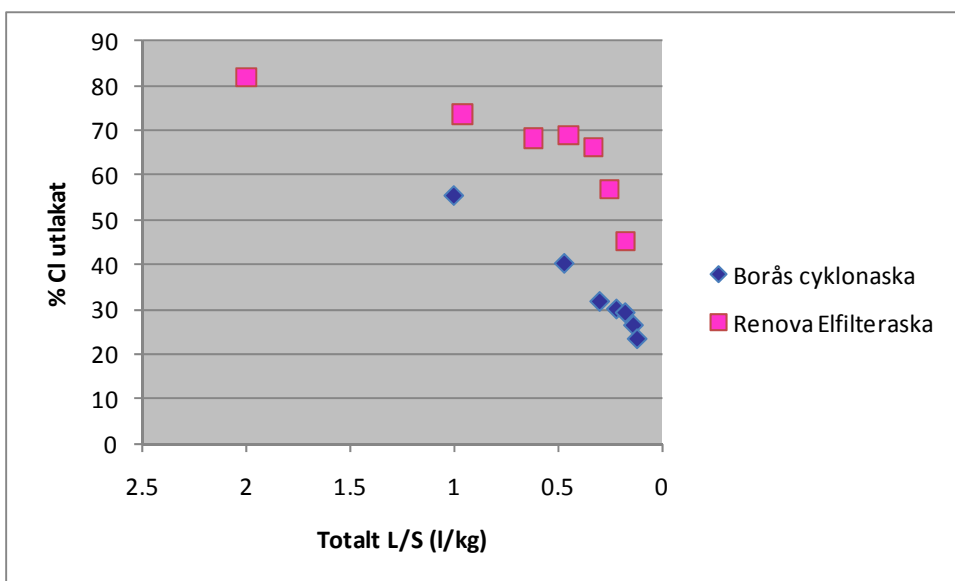
Figur 6. Diagram som visar förändringen av kloridhalten i den recirkulerade tvättvätskan under flerstegsexperimenten visad som funktion av det ackumulerade L/S-förhållandet

Figure 6. Diagram showing the change in chloride concentration in the recirculated washing liquid during the multi step washing procedure experiments versus the accumulated L/S ratio



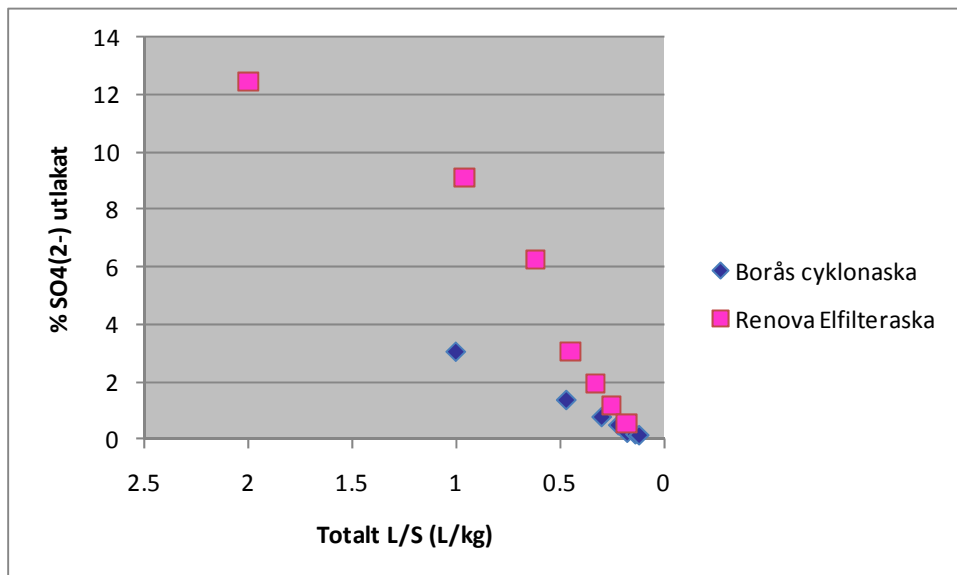
Figur 7. Diagram som visar förändringen av sulfathalten i den recirkulerade tvättvätskan under flerstegsexperimenten visad som funktion av det ackumulerade L/S-förhållandet

Figure 7. Diagram showing the change in sulphate concentration in the recirculated washing liquid during the multi step washing procedure experiments versus the accumulated L/S ratio



Figur 8. Diagram som visar utbytet av klorid från askorna under flerstegstvätten

Figure 8. Diagram showing the yield of chloride from the ashes during the multi step washing procedure



Figur 9. Diagram som visar utbytet av sulfat från askorna under flerstegstvätten

Figure 9. Diagram showing the yield of sulfate from the ashes during the multi step washing procedure

4.2.3 Tvätt med den valda två-steps-metoden

Tvätten utfördes i 2 steg med recirkulering av tvättvätskan som beskrevs i avsnitt 3.3.1.3 på cyklonaska från Borås och elfilteraska från Renova. Den totala kvoten mellan vätska och aska blev 1.2. Halterna klorid och sulfat i tvättvätskan efter tvätten visas i Tabell 9.

Tabell 9. Resultat av laboratorietest, 2-stegstvätt med recirkulering av vätskan

Table 9. Results of laboratory test, 2-step washing with recycling of the liquid

	Halt Cl ⁻ i tvättvätskan (g/l)	SO ₄ ²⁻ i tvättvätskan (g/l)	Total mängd Cl ⁻ uttvättad (mg)	Total mängd SO ₄ ²⁻ uttvättad (mg)	Total mängd Cl ⁻ uttvättad (mg/kg torr aska)	Total mängd SO ₄ ²⁻ uttvättad (mg/kg torr aska)
BEM cyklon	24,8	3,66	868	128	43 400	6 400
Renova elfilter	62,1	9,49	1739	266	86 950	13 300

Dessa värden användes sedan för design av en tvättanläggning som gjordes av Metso och Borås Energi och Miljö. Som i flera tidigare experiment kunde konstateras att det tvättades ut >100% av kloridinnehållet och bara 7,6% av sulfatinnehållet i cyklonaska från Borås. För Renovas elfilteraska var motsvarande värden >100% av klorid och 15% av sulfat. I de beräkningarna användes askornas hela svavelinnehåll omräknat till sulfat som bas. Problemet med >100% utlakning av vissa komponenter orsakas troligen av osäkerheter i totalhaltsanalyserna. Dessa analyser utförs på en mycket liten mängd prov (0.1g) och en heterogenitet i askan skulle kunna ge tydliga effekter på resultaten. Detta problem har vi mött även i tidigare arbeten och det har gällt i första hand Cl, Na och K. Det prov som sänds till laboratoriet är i storleksordningen 100 g vilket av laboratoriet omblandas och delprov tas ut enligt standard. Den heterogenitet inom partikelstorleksintervallet 200µm och mindre som skulle kunna påverka resultatet för askinnehållsanalysen är närvaron av saltkristaller, mineralkorn och liknande. Förutom heterogenitet i askan kan förångning, och därmed förlust, av Cl, Na och K i provsmältningssteget ge för låga totalhalter. I provberedningen smälts askprovet med litiummetaborat vid 1000°C och vid den temperaturen har NaCl och KCl ett stort ångtryck.

Utvärderingen av effekten av tvättmetoden på de två valda askorna gjordes med lakttest EN 12457-3 dels på obehandlade askor, dels på askor som tvättats och åldrats genom förvaring i kontakt med luft 1 vecka efter tvätt. Resultaten från lakttesten visas i Tabell 10 där också en jämförelse mot gränsvärdena i deponikriterierna görs. Vitt=data ligger inom gränsvärdet för icke-farligt avfall; Orange=data ligger inom gränsvärdet för farligt avfall; Rött=data ligger över gränsvärdet för farligt avfall.

Tabell 10. Resultat från laktest för obehandlade och tvättade askprover jämfört med gränsvärden från deponikriterierna. Vitt=data ligger inom gränsvärdet för icke-farligt avfall; Orange=data ligger inom gränsvärdet för farligt avfall; Rött=data ligger över gränsvärdet för farligt avfall.

Table 10. Results from leaching test for untreated and washed ash samples compared with the land fill criteria. White=data are within limits for non-hazardous waste; Orange=data are within limits for hazardous waste; Red=data are above limits for hazardous waste.

mg/kg	Gränsvärden Icke-farligt avfall		Gränsvärden Farligt avfall		Renova obehandlad		Renova tvättad		Borås obehandlad		Borås tvättad	
	L/S2 (l/kg TS)	L/S10 (l/kg TS)	L/S2 (l/kg TS)	L/S10 (l/kg TS)	L/S2 (l/kg TS)	L/S 10 (l/kg TS)	L/S2 (l/kg TS)	L/S 10 (l/kg TS)	L/S2 (l/kg TS)	L/S 10 (l/kg TS)	L/S2 (l/kg TS)	L/S 10 (l/kg TS)
As	0,4	2	6	25	0,22	0,46	0,08	0,23	0,12	0,17	0,06	0,09
Ba	30	100	100	300	2,22	2,74	0,74	2,80	0,22	1,60	0,69	2,37
Cd	0,6	1	3	5	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,08
Cr total	4	10	25	70	0,54	1,57	3,17	9,54	1,54	40,0	18,8	46,4
Cu	25	50	50	100	0,79	1,51	0,09	0,30	0,48	0,51	0,08	1,05
Hg	0,05	0,2	0,5	2		<0,001		<0,001		<0,001		<0,001
Mo	5	10	20	30	3,43	5,39	2,48	5,70	1,64	3,72	2,27	3,77
Ni	5	10	20	40	0,18	0,39	0,06	0,58	0,36	0,60	0,06	0,49
Pb	5	10	25	50	190	298	0,29	0,96	11,8	10,2	0,10	1,23
Sb	0,2	0,7	2	5	<0,002	<0,008	0,01	0,02	<0,002	0,01	0,005	0,02
Se	0,3	0,5	4	7	2,22	2,59	0,45	0,97	0,62	0,84	0,24	0,40
Zn	25	50	90	200	7,47	15,3	0,20	0,82	5,62	4,93	0,10	1,59
Klorid	10 000	15 000	17 000	25 000	62550	16140	1880	1620	24250	9600	1280	1980
Sulfat	10 000	20 000	25 000	50 000	12440	20000	15660	32700	5140	15780	8740	18900

Resultat från dioxinanalyser på obehandlade askor och askor efter tvätt visas i Tabell 10. Dessa resultat visar att tvätten inte hade någon signifikant effekt på dioxinhalten i askorna. Halten räknat på torrsubstans med 13%, men detta kan dels bero på att en del av torrsubstansen (salter) har tvättats bort och då har dioxinerna anrikats i återstående material, dels kan det bero på mätsäkerheten, vilken är rätt hög för dioxiner (ca 30% relativt). Den viktigaste informationen från resultaten är att dioxinerna inte varken tvättas ut eller bryts ner i tvättprocessen utan stannar i den fasta fasen.

Tabell 11. Resultat från dioxinanalys utfört på obehandlade och tvättade askor

Table 11. Results from determination of the content of dioxins carried out on the ash samples as received and on washed ashes

Alla resultat anges i ng/kg TS	Renova elfilteraska		BEM cyklonaska	
	Prov 1A obehandlad	Prov 1B tvättad	Prov 2A obehandlad	Prov 2B tvättad
2378 TCDD	27	31	2.3	<2
12378 PeCDD	100	110	9.4	8.2
123478 HxCDD	46	59	8.6	15
123678 HxCDD	130	170	12	25
123789 HxCDD	110	130	11	18
1234678 HpCDD	1600	2000	180	220
OCDD	5900	8300	820	980
2378 TCDF	210	180	4	9.8
12378 PeCDF	190	180	8.9	12
23478 PeCDF	51	62	8.3	9.1
123478 HxCDF	220	270	36	34
123678 HxCDF	280	290	35	53
123789 HxCDF	130	140	27	36
234678 HxCDF	410	450	95	110
1234678 HpCDF	1200	1700	380	450
1234789 HpCDF	180	210	98	88
OCDF	930	1200	830	680
I-PCDD/F-TEQ Lower bound	300	340	43	49
I-PCDD/F-TEQ Upper bound	300	340	43	51
Torrsubstans %	99.1	75.7	99.7	81

4.3 Processdesign

En processdesign för asktvätt utfördes av Borås Energi och Miljö AB och Metso Power AB baserat på data från de experiment och analyser som redovisats ovan. Beräkningarna redovisas i Bilaga A. Kostnaderna för ökad kalkförbrukning och ökad deponering i Norge av filteraska blir totalt cirka 0,8 mnkr högre än i dagsläget. Däremot minskar kostnaderna för cyklonaskan, då denna kan läggas på egen deponi istället för att transporteras till Norge för deponering. Denna kostnad minskar med 2 mnkr i jämförelse med dagsläget. Asktvätten genererar därmed ett positivt resultat med 1,2 mnkr per år.

5 Resultatanalys

5.1 Karakterisering av askproven

De askor som ingick i projektet har olika karaktär eftersom de kommer från olika typer av pannor där man använder lite olika tekniker för rökgasrening. För båda pannorna ser man en tydlig fraktionering av vissa element mellan de punkter där de olika asktyperna avskiljs (Tabell 3). De finaste storleksfraktionerna av aska (filteraskor) har relativt sett låga halter Si, Al, Fe och höga halter Ca och Cl. Natrium och kalium är mera jämnt fördelade i de olika askfraktionerna. Askornas metallhalter är olika, men följer ungefärligen mönstret att Cu, Ni, Cr, Pb och Zn är relativt lika fördelade mellan stora partiklar och små medan vissa metaller har ansamlats i den finaste partikelfraktion (As, Cd, Hg) Dessa trender är dock inte klara och entydiga för dessa askprov. Trenden med metallanrikning i den finaste askfraktionen har diskuterats flitigt i litteraturen och då baserat på ett mycket större underlag än vi har i detta arbete. Man kan här endast konstatera att metallhalter i askorna inte är extremt olika.

Storleken på askpartiklarna i de två askor (elfilteraska från Renova och cyklonaska från Borås) som var i fokus i det här arbetet var liknande men Renovas elfilteraska innehåller mera partiklar i storleksordningen 250 μm och större än vad cyklonaskan från Borås gör (Figur 3). Detta var inte helt väntat, men kan bero på att Renovaskan har mera av platta partiklar. I ett annat projekt har dels denna aska, dels textfilteraskor från fluidbäddpannor studerats i elektronmikroskop och det visade sig att partiklarna i Renovas elfilteraska generellt var stora aggregat av mindre partiklar som även de är platta (flagor). Skillnaden i specifik yta (Renova elfilter/pannaska 10,18 m^2/g respektive 3,29 m^2/g för Borås cyklonaska) visar också att fluidbäddpannans cyklonaska innehåller små, kompakta partiklar medan elfilteraskan från Sävenäs har mera av partikelaggregat och stora, porösa partiklar.

Askorna innehåller liknande mineral med skillnaden att mängden CaO i elfilteraskan från Renova är större än den i cyklonaskan från Borås. Detta kan innebära att man får en mera alkalisk porvätska i tvätt av Renovaaskan, vilket i sin tur kan göra att metaller fastläggs kraftigare som hydroxider. Den syraneutraliserande förmågan är något högre för Renovas Elfiteraska än för Borås cyklonaska (Tabell 4) vilket också visar på högre alkalinitet. Som framgår av Tabell 5 innehåller filteraska från FB-pannan i Borås en rad föreningar som härstammar från den kalciumhydroxid som tillsatts för absorption av sura gaser (CaSO_4 , CaClOH , CaCO_3) Några av dem finns även i filteraska från Renova, men där är det i huvudsak kalciumsulfat (Tabell 5). De föreningar som påvisades är av samma typer som normalt brukar finnas i liknande askor från avfallsförbränning. Det händer rätt ofta att t.ex. cyklonaska från fluidbädd innehåller aluminium i metallisk form [28]. Eftersom aluminium reagerar i alkalisk lösning under bildande av vätgas kan närvaron av Al utgöra en säkerhetsrisk. Olyckor vid vattenbegjutning av avfallsaska har skett. Om man ska designa en tvättprocess måste man ta hänsyn till denna risk även om man, som i detta arbete, inte kan påvisa aluminiummetall i askan.

Innehållet av kalciumhydroxid i Borås filteraska speglas också i det höga värdet på syraneutraliserande förmåga för den askan, 7 $\text{mmol H}^+/\text{g}$ aska (Tabell 4). För de andra askorna låg värdet på 2,2-2,9 $\text{mmol H}^+/\text{g}$ aska vilket är normalt. Motsvarande värden för andra svenska avfallsaskor ligger mellan 0.7 och 16 $\text{mmol H}^+/\text{g}$ aska [24]. Askornas

syraneutraliserande förmåga, dvs den mängd syra som åtgår för att uppnå jämvikt vid pH 7, är en viktig faktor om man vill designa en reningsprocess baserad på sur lakvätska. Sur tvätt ingick visserligen inte i projektet, men ANC-värden är en viktig information inom karakteriseringen av en aska.

5.2 Tvättförsök

De inledande försöken med olika upplägg för tvätt av aska visade att det är lätt att laka bort klorid, men svårare att laka bort sulfat. Det ökar utlakningen av sulfat något om man tvättar i flera steg med rent vatten, men totalt avlägsnades bara ca 15% av den totala mängden svavel i askorna med en vattenåtgång på 6 gånger askvikten (se Tabell 7 och Figur 4 och 5). Det stämmer väl med vad som har rapporterats i andra arbeten, att klorid är lättlakat men sulfat är svårare att tvätta bort [20,31]. Det har också i andra arbeten konstaterats att en förlängning av lakningstiden leder till ett minskat utbyte av borttaget sulfat [23]. I ett studentprojekt som utfördes parallellt med WR17 noterades att en förlängd lakningstid (från 30 minuter till 2 timmar) gav mindre mängd sulfat utlakat för en cyklonaska från fluidbäddpanna medan motsvarande förlängning kan vara positivt för sulfatutlakningen för t.ex. slangfilteraska från samma panna. Detta kan bero på utfällning av sekundära föreningar såsom ettringit, en sulfatinnehållande förening som är känd från kemin för härdande cement. En ökning av L/S-kvoten från 2 till 10 var dock betydligt mera positivt för sulfatutlakningen än ökning av lakningstiden för både askor från rosterpanna och från fluidbäddpanna [24]. I tidigare arbete på fluidbäddaskor visade Abbas att ökning av L/S-kvoten från 2 till 4 inte ökade mängden utlakad klorid, men att det ökade mängden utlakat sulfat något. Detta beror på att utlakningen av sulfat är begränsad av den kemiska lösligheten för de sulfatföreningar som finns i askan, t.ex. CaSO_4 . I föreliggande projekt valdes, som i Wilewskas arbete [21,22] att använda så lite vatten som möjligt eftersom det skulle ge möjlighet att ta hand om vattenfasen genom insprutning i rökgaskanalen utan alltför stora förluster i effekt. Ett så högt L/S-förhållande som 4 eller 10 är då inte användbart utan det måste hållas till maximalt 2.

Alla experiment i detta arbete utfördes vid ca 25°C. I tidigare arbete av Abbas [23] har högre temperaturer, upp till 40°C, provats. Resultaten av det arbetet visade att kloridutlakningen var oberoende av temperaturen medan sulfatutlakningen minskades signifikant av höjd temperatur. Detta kan förklaras av att många sulfater, bl.a. kalciumsulfat, har omvänd löslighet, dvs deras löslighet sänks vid temperaturhöjning.

Den ackumulerade mängden klorid som lakades ut i experimenten i det aktuella projektet var ca 100% för alla askorna (Figur 4 och Tabell 3). Några resultat visar på att mera än 100% av klorinnehållet i askorna tvättades ut och från dessa uppskattas osäkerheten i lakningsdata för klorid till $\pm 25\%$. Detta är dock inte framtaget med något statistiskt underlag utan baseras på data från Tabell 3 och Tabell 10.

Syftet med experimenten med flerstegstvätt med recirkulering av tvättvätskan var att se hur långt ner i totalt L/S förhållande man kan gå utan att tvättvätskan mätas med salt eller andra problem uppstår. Data från sådana experiment är viktiga för att man ska kunna räkna på en eventuell design på en askreningsanläggning. Fokus låg på utlakning av klorid och sulfat, men även de vanligaste motjonerna till dessa (Na, K, Ca) analyserades i

tvättvätskorna. Resultaten visade tydligt att effekten av tvätten minskar vid recirkuleringen av tvättvätskan (Tabell 8 och Figurer 6-9). Detta beror på att halten av salt ökar i lösningen. I börjar har man en stor koncentrationsskillnad för salter mellan vätskan vid ytan av askkornet, där askan löses upp, och bulklösningen med låg salthalt. När salthalten i bulklösningen ökar kommer den drivande kraften för upplösning och utlakning av salter ur askkornet att minska och så småningom kommer man till jämvikt i systemet då inget mera löses upp ur den nya askan som tvättas med lösningen. Speciellt sulfatutlakningen gynnas inte av att man överdriver recirkuleringen för att använda så lite vatten som möjligt. Tanken bakom det var att kunna skapa en koncentrerad laktlösning och spruta in den i rökgaskanalen för att koncentrera salterna till den finaste askfraktionen som beskrivs i ett patent [33].

De mest koncentrerade lösningarna från flerstegstvätten innehåller halter av natrium och klorid som motsvarar ca 110 g NaCl/liter cyklonaska Borås respektive 260 g NaCl/liter elfilteraska Renova (baserat på data från Tabell 8). Det betyder att man inte nått till en mättad lösning. Halten skulle då ha varit 357 g NaCl/l. Jämfört med totalhalten av klorid tvättades i det första steget ut 53% klorid från Boråsaskan och 24% från Renovaaskan. Totalt efter 7 recirkuleringar av vätskan hade 27% av klorinnehållet i Borås cyklonaska och 21% i Renovas elfilteraska avlägsnats. Dessa resultat visar att det går att recirkulera tvättvattnet många gånger, men att det medför att tvättens effektivitet snabbt avtar.

Här måste man avväga olika önskemål mot varandra. Vill man ha en mycket liten mängd tvättvätska att ta hand om eller är det viktigare att avlägsna så mycket av kloridinhållet som möjligt? Man kan även konstatera från resultaten att de testade askorna gav väldigt olika resultat, vilket säger att åtminstone en serie enkla laborieförsök behövs som bas för en planerad asktvättprocess även om den bara syftar till att avlägsna klorid. De resultat vi fick i recirkulationsförsöken visade att ett L/S på 1-2 skulle vara lämpligt för båda askorna.

För sulfatutlakningen är det svårare att se en entydlig trend i tvättens effekt eftersom koncentrationen av sulfat i tvättvätskan först ökar och sedan minskar med antalet gånger vätskan recirkuleras. Detta beror troligen på att svårslösliga sulfater faller ut. Den viktigaste orsaken är kalcium som bildar gips med sulfatjonerna i lösningen. Även om gips har en viss löslighet i vatten så är den inte hög. Endast en liten andel av den totala halten sulfat i askorna tvättades ut i de experiment där aska tvättades i flera steg med samma vätska.

Utvärdering av vald tvättmetod för processdesign

Baserat på resultaten från de inledande tvättförsöken och tidigare arbeten [21,22] valdes att tvätta elfilteraska från Renova och cyklonaska från Borås i två steg med L/S 2 i första steget, recirkulering av tvättvätskan i andra steget till L/S ~1. En sådan tvätt skulle kunna kopplas till återföring av ren resulterande tvättvätskan till rökgaskanaler med en metod som patenterats av Metso AB [33]. Denna tvätt gav i labbexperiment >100% avlägsnande av klorid och 8-15% avlägsnande av sulfat. Att experimenten gav resultat som antyder att mer än 100% av kloridinhållet lakades ut beror troligen på mätosäkerhet i analyserna. Dels bestäms elementhalterna på mycket små prov (0,1 g), dels finns det osäkerhet i de jonkromatografidata som togs fram på Chalmers. Denna osäkerhet beror på interferens från en annan jon. Vilken är i dagsläget inte utrett. Osäkerheten i data uppskattas till $\pm 25\%$ relativt. I de fall osäkerheten bedömdes som stor redovisades inga data.

När effekten av tvätten utvärderades med lakttest (EN 12457-3) mot deponikriterierna visade resultaten att tvätten hade medfört en avsevärd förbättring för båda askorna med avseende på kloridlakningen (Tabell 10). Lakningen av sulfat ökar lite efter tvätt, men ligger fortfarande inom samma gränsvärden som före tvätt. För båda askorna ändrade tvätten lakningsegenskaperna för bly (Pb) på ett gynnsamt sätt (Tabell 10).

Lakbarheten för Cr ökade efter tvätten för båda askorna, dock mest för cyklonaska från Borås. Detta skulle kunna antyda att en oxidation av Cr från trevärt till sexvärt har skett, vilket skulle öka lösligheten. Detta kan också vara en tillfällighet och bero på heterogenitet hos askan. För Boråsaskan är lakbarheten för Cr den enda faktor som hindrar deponering som icke-farligt avfall efter tvätten. Eftersom Cr(VI) (krom med oxidationstal 6) är vattenlösligt medan Cr(III) oftast är olösligt skulle man eventuellt kunna förbättra askans egenskaper ytterligare genom att försöka reducera allt krom till Cr(III). En spontan reduktion till olösliga kromformer vid tvätt av en blandning av cyklonaska och vändschaktsaska från en fluidbäddpanna har noterats i tidigare arbeten [28]. I det fallet var det vändschaktsaskans innehåll av metalliskt aluminium som, i den alkaliska tvättvätskan, gav upphov till en reduceringsreaktion.

Man ser även en liten ökning av lakbarheten för Sb efter tvätt, men den ligger fortfarande inom samma gränsvärdesområde som innan. I tidigare arbete har liknande mobilisering för Sb noterats [21,22].

Tvätten har tagit bort de viktigaste kloriderna NaCl och KCl och lett till bildning av gips. Den tvättade resten innehåller de olösliga silikaterna, järnoxider och liknande. Om innehållet av tungmetaller är tillräckligt lågt kan en sådan aska användas som ett sandliknande material. Som diskuterats tidigare tar inte tvätten bort några väsentliga mängder av dessa metaller utan snarare fastlägger dem i askan. Detta gör att en användning som konstruktionsmaterial inte är sannolik. För sådana applikationer kommer nu Naturvårdsverkets Handbok att vara normerande och de tillåtna halterna av metaller i avfallet är mycket låga. I Tabell 12 visas en jämförelse mellan de tillåtna nivåerna för användning av ett avfall till deponitäckning och nivåerna för deponering som icke-farligt avfall. Vid jämförelse med Tabell 3 och Tabell 10 ser man att ingen av de aktuella tvättade askorna skulle klara kriterierna för att användas till deponitäckning som anges i Naturvårdsverkets Handbok.

Tabell 12. Jämförelse mellan kriterier för användning av avfall i anläggningsarbeten [3] och kriterier för mottagning av avfall på deponi för icke-farligt avfall [1-2]

Table 12. Comparison between criteria for utilisation of waste in construction applications [3] and criteria for admittance of a waste in a land fill for non-hazardous waste

Ämne	Nivåer av ämnen deponitäckning [3]			Deponi för icke-farligt avfall [1-2]	
	Halter i mg/kg TS	Utlakning CO LS 0,1 l/kg (mg/l)	Utlakning I/s = 10 l/kg (mg/ kg)	Utlakning CO LS 0,1 l/kg (mg/l)	Utlakning I/s = 10 l/kg (mg/ kg)
Antimon Sb				0.15	0.7
Arsenik As	10	0,05	0,4	0.3	2
Barium Ba				20	100
Bly Pb	200	0,1	0,3	3	10
Kadmium Cd	1,5	0,004	0,007	0.3	1
Koppar Cu	80	0,2	0,6	30	50
Krom Cr tot	80	0,06	0,3	2.5	10
Kvicksilver Hg	1,8	0,001	0,01	0.03	0.2
Molybden Mo				3.5	10
Nickel Ni	70	0,2	0,6	3	10
Selen Se				0.2	0.5
Zink Zn	250	0.8	3	15	50
Klorid Cl ⁻	-	6200	11000	8500	15000
Sulfat SO ₄ ²⁻	-	2900	8500	7000	20000
Fluorid F ⁻				40	150

Jämfört med andra data för PCDD/F i flygaskor från avfallsförbränning, t.ex. cyklonaska från en BFB-panna som hade OCDD 300 ng/kg, OCDF 150 ng/kg [29] ligger OCDD-värdet och OCDF-värdet för BEM cyklonaska lite högt. Det noterades i de inledande experimenten att filteraska från BEMs panna lakar signifikanta mängder Cu. Förekomsten av Cu i panna är hög och detta kan påverka dioxinbildningen [30]. Lundin noterade också för en elfilteraska från en rosterpanna värden som OCDD 11 000 ng/kg, OCDF 700 ng/kg [29]. De värdena ligger nära dem vi fick för Renovas elfilteraska. Andra dioxinvärden noterades av Lundin för avfallsaska avskild i ett filter var I-TEQ 1800 ng/kg; OCDD 20 000 ng/kg; OCDF 3 700 ng/kg. Jämfört med dessa värden ligger båda askorna som studerades här på lägre eller liknande nivå. I en stor genomgång av askor från svenska avfallseldade värmeverk noterades I-TEQ värden mellan 140 och 18000 ng/kg TS [32].

Dioxininnehållet i askorna förändrades endast marginellt av tvättprocessen. Den ökning av dioxininnehållet på 13% som visades efter tvätt kan bero på att en del av torrsubstansen har avlägsnats i tvätten och att dioxinerna finns i den kvarvarande delen. Dioxinanalysernas relativt vida gränser för mätosäkerhet (ca 30% relativt) gör dock att ökningen inte kan sägas vara helt signifikant. Dock visar resultaten att dioxinerna inte tvättas bort i tvättprocessen utan stannar i den fasta fasen, vilket är en viktig information.

Baserat på data på bl.a. askflöden som togs fram av Borås Energi och Miljö gjorde Metso en kostnadsuppskattning på en asktvätt med pressfilter och återföring av tvättvätskan till rökgaskanalen före slangfiltret (se Bilaga A). Genom den processutformningen får man ingen flytande restprodukt i form av tvättvatten utan de enda restprodukterna som erhålls är en renad cyklonaska och en filteraska av samma karaktär som idag. Tvättanläggningen skulle kunna integreras i befintlig anläggning utan betydande ombyggnader. Att bygga en större tvättanläggning för att behandla flera av anläggningens askströmmar är dock inte möjligt av utrymmesskäl. Inom ramen för detta projekt kunde endast en övergripande design av anläggningen göras. Valet av ett pressfilter baserades på resultaten från arbetet vid fluidbäddpannan i Lidköping i det licentiatarbete som Magda Wilewska-Bien beskriver i sin avhandling [22]. Det visade sig dock att med dessa förutsättningar blev investeringskostnaden betydligt högre än vad som kan motiveras av minskad deponikostnad; en grov kalkyl gav en investeringskostnad över 15 MSEK medan minskad driftkostnad för anläggningen var 1,2 MSEK/år [Bilaga A]. Slutsatsen är att om den föreslagna tvättekniken ska tillämpas behöver mer utvecklingsarbete göras för att ta fram en kostnadseffektiv design.

Baserat på resultaten för ovan beskrivna processdesign för Borås Energi och Miljö AB gjordes ingen processdesign specifikt för Renovas del. Samma typ av process skulle kunna passa för Renovas elfilteraska, men eftersom de har möjligheten att behandla askor med Bambergmetoden och deponera dem på sin egen deponi skulle ekonomin i en asktvätt inte bli gynnsam i dagsläget. Man valde att avvakta vidare utveckling av tvättprocesser för aska.

6 Slutsatser

- Det är okomplicerat att avlägsna klorid ur flygaska från avfallsförbränning med en relativt låg vattenförbrukning. Ungefär lika mycket vatten som aska i vikt sett går åt.
- Det är inte enkelt att avlägsna sulfat med vattenlakning, inte ens om vattenmängden ökas till sex gånger askvikten.
- Både cyklonaska från fluidbäddpanna (Borås) och elfilteraska från rosterpannan (Renova) är lättfilterade.
- Sulfatrika askor sätter igen filter genom gipsbildning
- Vattentvätt kan påverka lakbarheten av metaller något. I vissa fall så att de blir fastlagda (Pb), i vissa fall så att de blir mera mobila (Cr, Sb).
- Båda askorna fick bättre resultat i laktest enligt deponikriterierna efter tvätt. Båda kan deponeras som farligt avfall på deponi i Sverige efter tvätt.
- Askans innehåll av dioxiner och furaner minskades inte av tvätt med vatten. Halterna dioxiner och furaner ökade något (13%), troligen beroende på anrikning när vattenlösliga askbeståndsdelar avlägsnades i tvätten.
- Med de förutsättningar som användes i processdesignen för en tänkt asktvätt vid Ryaverket i Borås blev investeringskostnaden betydligt högre än vad som kan motiveras av minskad deponikostnad; en grov kalkyl gav en investeringskostnad över 15 MSEK medan minskad driftkostnad för anläggningen var 1,2 MSEK/år [Bilaga A]. Slutsatsen är att om den föreslagna tvättekniken ska tillämpas behöver mer utvecklingsarbete göras för att ta fram en kostnadseffektiv design.

7 Rekommendationer och användning

Resultaten av detta arbete visar på att det finns möjligheter att förbättra vissa askors lakningsegenskaper betydligt med en vattentvätt, men att det behövs mera utvecklingsarbete för att ta fram kostnadseffektiva tvättprocesser.

8 Litteraturreferenser

- [1] Rådets direktiv av den 26 april 1999 om deponering av avfall (1999/31/EG)
- [2] Rådets beslut av den 19 december 2002 om kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid avfallsdeponier i enlighet med artikel 16 i, och bilaga II till, direktiv 1999/31/EG (2003/33/EG)
- [3] Handbok för användande av avfall i anläggningsarbeten, Handbok 2010:1, Naturvårdsverket, Februari 2010
<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/978-91-620-0164-3.pdf>
- [4] Deponiene på Langøya, <http://www.noah.no> (2009-02-06)
- [5] Wikman, K., Berg, M., Bjurström, H., Nordin, A. (2003) Termisk rening av askor, Rapport 807 Värmeforskprojekt Q4-128
- [6] Xiao, Y., Harskamp, R.G., Yang, Y., Pre-washing and vitrification of fly ash from a municipal solid waste incinerator. Proc. REWAS 2008 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Cancun, Mexico, Oct 12-15, 2008 (2008), 1521-1531
- [7] Liu, Y., Zheng, L., Li, X., Xie, S. SEM/EDX and XRD characterisation of raw and washed MSWI fly ash sintered at different temperatures. Journal of Hazardous Materials (2009), 162(1), 161-173
- [8] Wang, Q., Tian, S., Wang, Q., Huang, Q., Yang, J. Melting characteristics during the vitrification of MSWI fly ash with a pilot-scale diesel oil furnace. Journal of Hazardous Materials (2008), 160(2-3), 376-381
- [9] Bjurström, H. och Steenari, B-M. (2003) *Våt rening av askor, metodöversikt*. Stockholm: Värmeforsk rapport: 829
- [10] Ecke, H. (2001) Carbonation for fixation of metals in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash, doctoral thesis, Avfallsteknik, Luleå tekniska universitet, 2001:33
- [11] Todorovic, J. (2006) Pre-treatment of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash for utilisation in road construction. Avfallsteknik, Luleå tekniska universitet, 2006:25
- [12] J. Steketee, Tauw bv and M. Timmerije & J. van Aalten, AVR bv, Accelerated carbonation and washing of MSWI bottom ash: from laboratory to full scale Presentation at Wascon 2009, Lyon
- [13] Forrester, K.E., Method for stabilization of heavy metals and odor control with dicalcium phosphate dihydrate powder.
<http://www.faqs.org/patents/app/20090209800>
- [14] Eighmy, T.T. & Eusden, J.D., Jr, Phosphate stabilization of municipal solid waste combustion residues: geochemical principles, *Geological Society, London, Special Publications*; 2004; v. 236; p. 435-473
- [15] Degussa. (2009) *TMT 15 Miljöanpassad avskiljning av tungmetaller i process- och avloppsvatten*.
- [16] Lévassieur, B., Chartier, M., Blais, J-F., Mercier, G., Metals removal from municipal waste incinerator fly ashes and reuse of treated leachates. Journal of Environmental Engineering (2006), 132(5), 497-505

- [17] Zhang, Bo; Yang, Xiao-yan; et al, Thermal stability of heavy metals in MSWI fly ash using phosphate via water washing. *Jainzu Cailiao Xuebao* (2009), 12(2), 181-185, 189 (kinesiska)
- [18] Mangialardi, T., Effects of a washing pre-treatment of municipal solid waste incineration fly ash on the hydration behavior and properties of ash-Portland cement mixtures. *Advances in Cement Research* (2004), 16(2), 45-54
- [19] Boghetich, G., Liberti, L., Notarnicola, M., Palma, M. and Petruzzelli, D., Chloride extraction for quality improvement of municipal solid waste incinerator ash for the concrete industry. *Waste Management & Research* (2005), 23(1), 57-61
- [20] Boddum, J.K., Skarup, J., Pilot and full scale washing of incinerator bottom ash, Sustainable Construction: Use of Incinerator Ash, Proc of the Int Symp, Dundee, Uk, Mars 20-21, 2000
- [21] Wilewska-Bien M., Lundberg M., Steenari B.-M., Theliander H. (2007) Treatment process for MSW combustion fly ash laboratory and pilot plant experiments. *Waste Management*, vol. 27, nr 9, ss. 1213-1224.
- [22] Wilewska-Bien, M., Leaching, filtration and displacement washing in a treatment process for MSW combustion fly ash – laboratory scale and pilot plant studies. Licentiate thesis, Department of Environmental Inorganic Chemistry and Department of Forest Products and chemical Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2004
- [23] Abbas Z; "Leaching Behaviour of MSW Combustion Ashes and Modelling of Solid-Liquid Interface". doktorsavhandling Institutionen för Kemi. Göteborgs Universitet. Göteborg 2002. ISBN 91-628-5183-7
- [24] Andersson, S., Borg, E., Karlsson, M., Lind, K., Lindberg, S. och Seiler, L., Avlägsnande av salter från avfallsaska med vattentvätt. Kandidatarbete inom civilingenjörsprogrammet Kemi och Bioteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, 2009-
- [25] Federal office for the Environment Schweiz, Tidskrift 1/2008 www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00177/index.html?..
- [26] Halosep-processen http://www.pvc.se/Nyheter/Nyheter_2006.htm#20061219_1
- [27] Värmeforsk (2005) Sundsvall Energi först ut med rening av askor. *ASKOR & MILJÖ*, nr 3, ss. 2.
- [28] Abbas, Z., Steenari, B-M. and Lindqvist, O. A study of Cr(VI) in ashes from fluidized bed combustion of municipal solid waste: Leaching, secondary reactions and the applicability of some speciation methods, *Waste Management*, **21**, 725-739, 2001
- [29] Lundin, L., Formation and degradation of PCDD/F in waste incineration ashes. Doktorsavhandling, Institutionen för Kemi, Umeå Universitet, 2007
- [30] Wikström, E., The role of chlorine during waste combustion, Doktorsavhandling, Institutionen för Kemi, Umeå Universitet, 1999
- [31] Abbas, Z., Partovi, A. and Steenari, B-M "Release of salts from municipal solid waste combustion residues", *Waste Management*, **23**(4), 291-305, 2003
- [32] Strömberg, B. Rening av flygaska. Rapport TPS 2004:7, Svenska Fjärrvärme 2004
- [33] Margareta Lundberg, Metso Power AB, personal communication
- [34] Wester, L. Tabeller och diagram för energitekniska beräkningar, 2008

Bilaga A - Beräkning av verkningsgradsförsämring samt driftskostnader vid tvätt av cyklonaska från FB-panna

Verkningsgradsförsämringen, temperaturförändringen samt driftskostnader vid installation av en asktvätt på en FB-panna med torr rökgasrening har bestämts. Fluidbäddpannan på Ryaverket i Borås har använts som referens och antaganden utifrån, i projektet, gjorda labbförsök använts. Data har också hämtats från mätningar utförda i samband med projekt WR-13.

A.1 Verkningsgradsförsämring

Vatten från asktvätten sprutas in i rökgaskanalen efter ekonomizern men före reaktorn. För att förånga vattnet och föra över föroreningarna från cyklonaskan till filteraskan åtgår energi, vilket också kan innebära en verkningsgradsförsämring. Indata som använts i beräkningarna redovisas i tabell A1.

Tabell A1. Indata till temperatur- och verkningsgradsberäkningarna.

Table A1. Data for temperature and efficiency calculations

Indata till beräkningarna	
L/S ¹	1,2
Askmängd för behandling	312 kg/h
Rökgasflöde per panna ²	50 000 Nm ³ /h
Termisk effekt panna ³	20 MW
C _p , rökgas ³	1,4 kJ/m ³

Enligt energiberäkningar åtgår ca 0,27 MW till att förånga ett vattenflöde på 374 L/h. Energiåtgång motsvarar en temperatursänkning i rökgaserna med 13,8°C och en verkningsgradssänkning med lite drygt 1%.

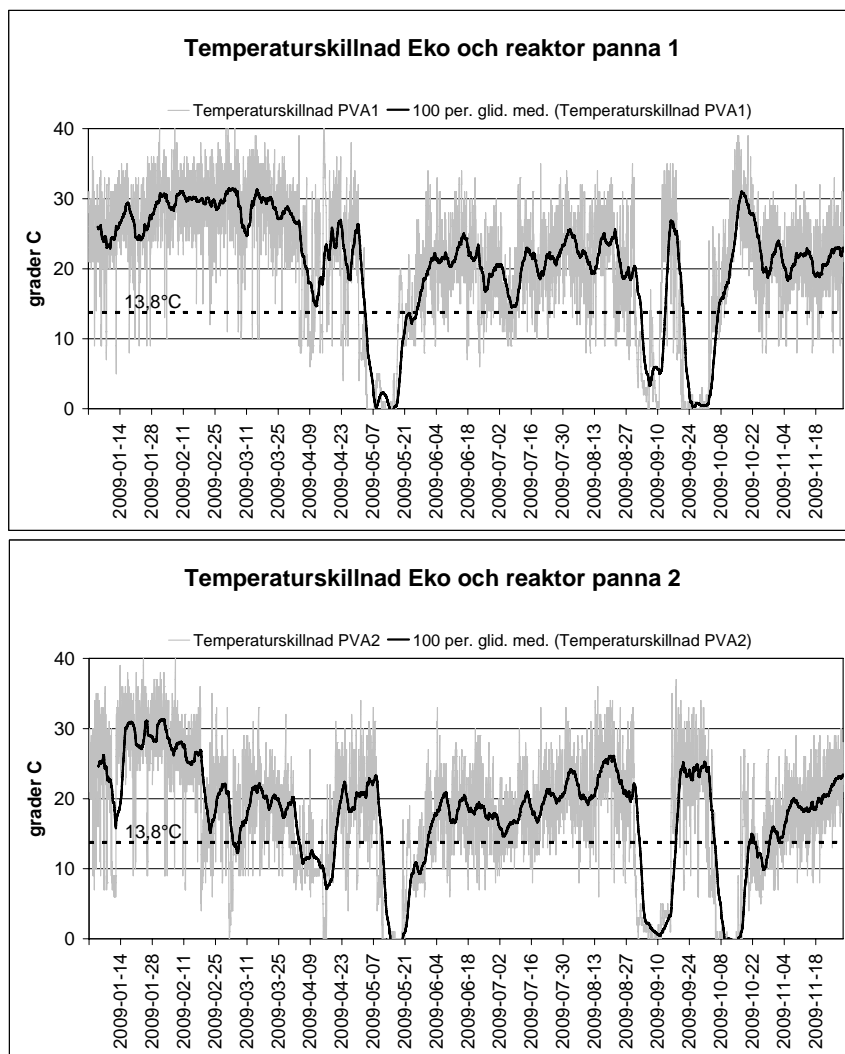
För att få en större effektivitet och större utnyttjandegrad av kalken i reaktorn, kyls i dagsläget rökgaserna i reaktorn. Insprutningen från en eventuell asktvätt skulle ske efter ekonomizern, men före reaktorn. Detta medför att istället för att enbart styra temperaturen i reaktorn genom att släppa in luft, skulle temperaturen helt eller delvis kunna regleras med hjälp av vatteninsprutningen. Efter ekonomizern håller rökgaserna ca 160-170°C, de kyls sedan ner till ca 145°C i reaktorn. Det vill säga en temperaturdifferens på 15-25°C och marginal finns för att förånga vattnet från tvätten utan att påverka pannans verkningsgrad. Uppfuktning av rökgaserna har dessutom, vid tidigare, studier visat sig ha en positiv inverkan på reaktionshastigheten mellan rökgaserna och kalken.

I Figur A1 visas differensen i rökgastemperatur, mellan ekonomizern och i reaktorn. Vid normal drift på pannorna ligger differensen över de 13,8°C, som asktvätten kräver. De tillfällen temperaturdifferensen ligger under orsakas av pannstopp eller oljedrift.

¹ Resultat från labbförsök, för beskrivning se stycke 4.2.3

² Data från fluidbäddpannorna i Borås

³ Tabelldata, "Tabeller och diagram för energitekniska beräkningar", Lars Wester, 2008 [34]



Figur A1: Diagrammen visar rökgasens temperaturdifferens efter ekonomizern och i reaktor på panna 1 och 2. Samtliga tillfällen då differensen går ned till noll är då pannorna är stoppade på grund av revision. De två tillfällen, på panna 2, när temperaturdifferensen ligger under 13,8°C beror på låg last i samband med oljedrift efter bland annat uppstart.

Figure A1. The diagrams show the temperature differences in flue gases between the economiser and the reactor. Times when the differences are close to zero are times when the boilers are stoped.

A.2 Driftskostnader/intäkter

Vid beräkningen av driftskostnaderna för asktvätt antas att endast cyklonaska tvättas. Cyklonaskan antas efter tvätt vara så ren att den kan deponeras på egen deponi, på samma sätt som bottenaskan görs idag. Beräkningarna bygger endast på de ökade mängderna av SO₂ och HCl i rökgaserna, eftersom dessa båda komponenter har en direkt koppling till kalkförbrukning och därmed till driftskostnaderna.

Tvättvätskan sprayas in i rökgaserna och medför en ökad koncentration av bland annat SO₂ och HCl. Detta innebär också en ökad kalkförbrukning. För att beräkna den ökade förbrukningen användes mätningar på orenad rökgas (d v s före filter) gjorda i samband med WR-13. Dessa halter i renad rökgas samt rökgasmängd används för att bestämma mängden reducerad SO₂ och HCl. Kalkförbrukningen vid tillfället för mätning beräknas utifrån mätdata från anläggningen. Tidigare studier samt erfarenhet från anläggningen har visat att HCl är den styrande parametern, vad gäller kalkförbrukning, i nästan samtliga fall. SO₂ blir endast styrande då denna förekommer i höga halter. Enligt beräkningarna fördubblas halten SO₂ i rökgasen före filter vid insprutning av tvättvatten. Molförhållandet mellan SO₂ och släkt kalk, Ca(OH)₂, pekar ändå på ett stort överskott av kalk, vilket medför att antagandet att HCl är styrande fortfarande verkar rimligt. Kalken antas därmed öka proportionerligt mot HCl. Asktvätten innebär därmed en ökad förbrukning med 14%, se Tabell A2 och A3. Produktion av filteraska kan också antas vara proportionell mot HCl och kalkförbrukning, vilket medför att även denna ökar med 14%.

Tabell A2. Indata samt resultat från beräkning av tillförda mängder SO₂ och HCl via tvättvattnet.

Table A2. Data and results, amount of SO₂ and HCl from the washing water.

Koncentrationer i tvättvattnet och tillförda mängder	
Koncentration i tvättvätska SO ₄ ²⁻	3,66 g/L
Koncentration i tvättvätska Cl ⁻⁴	24,8 g/L
SO ₂ i tvättvatten	0,46 kg/h
HCl i tvättvatten	3,10 kg/h

Tabell A3. Resultat från beräkningar utifrån driftdata, mätningar gjorda i samband med WR13 samt resultat i tabell X4.

Table A3. Results from calculations.

Benämning	Provtillfälle 1	Provtillfälle 2	Medel
Mängd renad SO ₂ (kg/h)	0,49	0,59	0,54
Mängd renad HCl (kg/h)	25,7	21,5	23,6
Mängd förbrukad kalk (kg/h)	207	176	192
Procentuell ökning av HCl	12%	15%	14%

Kostnaderna för ökad kalkförbrukning och ökad deponering i Norge av filteraska blir totalt cirka 0,8 mnkr högre än i dagsläget. Däremot minskar kostnaderna för cyklonaskan, då

⁴ Resultat från labbförsök, för beskrivning se stycke 4.2.3

denna kan läggas på egen deponi istället för att transporteras till Norge för deponering. Denna kostnad minskar med 2 mnkr i jämförelse med dagsläget. Askvätskan genererar därmed ett positivt resultat med 1,2 mnkr per år.



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