Anne Juul Pedersen
Lisbeth M. Ottosen
Peter Simonsen
Terkel C. Christensen

ELEKTROKEMISK FJERNELSE AF CADMIUM FRA BIOASKER

PSO F&U projekt 3206

BYG · DTU
Energi E2 A/S
Krüger A/S

Rapport
BYG · DTU R-101
2004
ISSN 1601-2917
ISBN 87-7877-167-6

ELEKTROKEMISK FJERNELSE AF CADMIUM FRA BIOASKER

PSO F&U projekt 3206

BYG · DTU
Energi E2 A/S
Krüger A/S

Anne Juul Pedersen
Lisbeth M. Ottosen
Peter Simonsen
Terkel C. Christensen



Department of Civil Engineering
DTU-bygning 118
2800 Kgs. Lyngby
http://www.byg.dtu.dk

2004

Forord

Hosliggende rapport formidler resultaterne fra PSO-projektet: ”Elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker” (PSO-F&U 3206), finansieret af Elkraft System og Energi E2 A/S. Projektet blev gennemført i perioden 01.05.2003 – 30.06.2004, og partnerne var Energi E2 A/S, BYG-DTU og Krüger A/S, med BYG-DTU som den primært udførende part. Projektets formål var at undersøge, om den elektrodialytiske rensningsmetode kunne bruges til at reducere indholdet af cadmium i asker fra biobrændsel (f.eks. træflis og halm) med henblik på nyttiggørelse af askerne. Projektet havde nær sammenhæng med det igangværende PSO FU 2201 ”Opgradering af restprodukter” (”Askepot”), og det skulle derfor også undersøges, om den elektrodialytiske rensningsproces evt. kunne kombineres med den vaskeproces, der benyttes til rensning af aske i FU 2201.

Projektgruppen bestod af:
Anne J. Pedersen, BYG-DTU (nøglemedarbejder)
Lisbeth M. Ottosen, BYG-DTU (faglig projektleder)
Peter Simonsen, Energi E2 A/S (projektleder)
Terkel C. Christensen, Krüger A/S (faglig projektleder)

Projektansvarlig virksomhed:
Energi E2 A/S
Teglholmsgade 8
2450 København SV

Sammendrag

Den elektrodialytiske rensningsmetodes potentiale til fjernelse af cadmium fra bioasker er blevet undersøgt. Fem forskellige typer flyveaske fra biobrændsel indgik i undersøgelserne:

- En halmflyveaske fra ristefyring på Avedøreværket
- En flyveaske fra samfyring af træflis og fuelolie på Avedøreværket
- En træflis flyveaske fra Energi E2's kraftvarmeværk i Køge
- En opslæmmet, sorteret halmaske fra PSO FU 2201 ("Askepot"), fin + grov fraktion (oprindelig fra ristefyring på Avedøreværket)
- En halmpilleaske fra støvfyring på Amagerværket

Projekt PSO FU 2201 "Opgradering af restprodukter", hvor "Askepot" asken stammer fra, er et projekt hvor Energi E2 A/S, Krüger A/S, I/S Amagerforbrænding, I/S Vestforbrænding og DHI – Institut for Vand og Miljø samarbejder om at fjerne cadmium fra bioaske ved en kombineret vask, pH-regulering og kornstørrelsesseparation i det såkaldte "Askepot" anlæg. I nærværende projekt indgik denne aske med det formål at undersøge, om elektrodialytisk rensning med fordel kan kombineres med rensningsprocessen fra PSO FU 2201.

De fem asker blev karakteriseret, og der blev udført indledende elektrodialytiske rensningsforsøg på dem alle. Trods væsentlige forskelligheder mellem de fem asker mht. f.eks. pH og cadmiumindhold, viste de alle alligevel lovende rensningspotentiale, idet det med samtlige asker lykkedes at komme under grænseværdierne for genanvendelse i et eller flere forsøg. De bedste resultater blev opnået med askepot asken, mens træflisasken grundet en meget høj start pH var den mest problematiske af de fem asker at rense, forstået på den måde, at rensningen her forløb noget langsommere.

Efter de indledende forsøg blev der lavet en række optimeringsforsøg i laboratorieskala på udvalgte asker. I denne fase lykkedes det med en passende optimering af parametre som askemængde, strømstyrke og forbehandling af asken, at bringe rensningstiden ned fra indledningsvis 2 uger til mellem 24 og 48 timer. Det blev endvidere fundet, at omrøring af asken er nødvendig under rensningen, hvilket har betydning i forhold til hvordan processen evt. kan kombineres med "Askepot" anlægget fra FU 2201. Nødvendigheden af omrøring udelukker f.eks. at den elektrodialytiske rensning kan indsættes i forbindelse med sedimentationstanken.

Endelig blev rensningsprocessen demonstreret i bench-skala. Selvom det ikke var muligt at foretage en direkte opskalering af alle procesparametre, beviste rensningsmetoden i høj grad sit potentiale også i opskaleret form – både teknisk og økonomisk. I tre forskellige bench-skala forsøg, hvor processen var opskaleret op til 72 x (mht. askemængde) i forhold til laboratorieskala, blev der på mellem 6 og 10 dages rensningstid opnået cadmiumkoncentrationer på mellem 7,0 og 8,2 mg Cd/kg TS på askepot aske, hvilket er meget tæt på grænseværdien (5,0 mg Cd/kg TS). Grænseværdien vil uden tvivl kunne nås ved en smule længere rensningstid (eller anden form for optimering), da dette er lykkedes i laboratorieskala.

Energiforbruget til selve rensningsprocessen ved rensning af et ton aske blev på baggrund af bench-skala forsøgene beregnet til omkring 450 kWh/tons. Hertil skal lægges energiforbruget til drift af pumper og omrørere, som i fuldskala skønnes at ligge på samme niveau som udgifterne til selve

rensningen. Med en kostpris på ca. 30 øre/kWh giver det en samlet el-udgift til rensning på ca. 270 kr./tons.

Idet omkostningerne til bortskaffelse og deponering af aske i øjeblikket ligger på omkring 800 – 1000 kr./ton og forventes at stige til i værste fald ca. 3000 kr./ton inden for den nærmeste fremtid, er der ud fra en cost-benefit betragtning minimum ca. 500 kr. tilbage til dækning af de øvrige omkostninger forbundet med rensning - afskrivning af anlæg, forbrug af kemikalier, arbejdsløn til operatører samt eventuelle transportudgifter.

Den elektrodialytiske rensningsmetode ser på denne baggrund bestemt ud til at kunne blive et konkurrencedygtigt alternativ til den nuværende deponeringspraksis.

Med baggrund i de opnåede rensningsresultater og økonomiske betragtninger vurderes den elektrodialytiske rensningsmetode at have potentiale til rensning i fuldskala. Det anbefales derfor at afprøve den elektrodialytiske rensningsproces i pilotskala i et eventuelt nyt projekt. Forsøg i pilotskala vil dels kunne vise hvorvidt det er muligt at opnå endnu kortere opholdstider, dels kunne bruges til at få fastlagt det mest optimale tørstof/membranareal forhold i forhold til dimensioneringen af et fuldskala-anlæg. Metoden bør kombineres med en forudgående vaske- og pH-justeringsproces – som f.eks. ”Askepot” processen – hvor salte og de lettest opløselige fraktioner af cadmium fjernes billigt og hurtigt, således at der ikke skal spildes tid og strøm på dette i forbindelse med den elektrodialytiske rensning.

English summary

The potential of using the method electrodialytic remediation for removal of cadmium form bio-ashes has been investigated. Five different types of fly ash from biomass combustion were included in the study:

- A straw combustion fly ash from grate-firing at Avedøre power plant
- A fly ash from co-firing of wood and fuel oil at Avedøre power plant
- A wood chips combustion fly ash from a combined heat and power plant in Køge
- A suspended, grain size fractionated straw fly ash, obtained from PSO project FU 2201, fine and coarse size fraction. The ash was originally produced at Avedøre power plant
- A straw pellet fly ash from dust-firing at Amager power plant

The project: PSO FU 2201 "Upgrading of combustion residues", from where the suspended straw ash was obtained, is a collaboration between Energi E2 A/S, Krüger A/S, I/S Amagerforbrænding, I/S Vestforbrænding and DHI Water & Environment. The consortium is investigating the possibility of removing cadmium from bio-ashes by a combination of washing, pH-adjustment and grain size separation. In this present study, the ash from PSO FU 2201 was included for the aim of investigating the potential benefit of combining electrodialytic remediation with the remediation process from FU 2001.

The five ashes were characterised, and a series of preliminary electrodialytic remediation experiments were conducted on each ash. In spite of significant differences between the five ashes with respect to parameters such as pH and content of cadmium, all ashes showed promising remediation potential. For all ashes cadmium concentrations below the regulatory limits for recycling were reached in one or more of the preliminary remediation experiments. The best results were obtained with the suspended straw ash from PSO FU 2201, whereas the results with the wood chips ash, due to a high initial pH value, were less successful, meaning that the remediation process was progressing more slowly.

After the preliminary remediation experiments, series of optimisation experiments were run on selected ashes. In this phase it was demonstrated that the remediation time could be minimised from initially 2 week to between 24 and 48 hours by optimising parameters such as current density and pre-treatment of the ash. It was also found that stirring of the ash suspension was necessary during the remediation process. The latter is an important finding in relation to the possibility of combining the electrodialytic remediation process with the washing process developed in PSO FU 2201, because the necessity of stirring excludes certain combinations, as e.g. the possibility of inserting the electrodialytic remediation process in connection with the sedimentation step in the FU 2201 plant.

Finally, the electrodialytic remediation process was demonstrated in bench-scale. Even though it was not possible to make a direct up-scaling of all process parameters, the method indeed proved its potential in a larger scale than laboratory too, technically as well as economically. In three different bench-scale experiments (up to 72 x laboratory scale) with suspended straw ash from PSO FU 2201, final cadmium concentrations between 7.0 and 8.2 mg Cd/kg DM were reached within 6 – 10 days of remediation. This is very close to the limiting concentration for straw ash, which is 5.0 mg Cd/kg DM. It will definitely be possible to reach the limit with a little longer remediation time or some other optimisation, since this has proven possible in laboratory scale.

On the basis of the bench-scale results, the energy consumption for remediation of one ton of ash has been estimated to approximately 450 kWh/tons for the remediation process. The energy amount needed for running of pumps and stirrer equipment was assumed to lie on a similar level. Thus, with a cost prise for electricity of app. 0.30 DKK/kWh, the total energy cost for remediation will be app. 270 DKK/ton.

Currently (2004) the expenses for disposal of ash are between 800 and 1000 DKK/ton, with an expected increase to maybe as much as 3000 DKK/ton in the future. From a cost-benefit point of view, this means that for the remediation alternative as least 500 DKK/tons is left for further expenses related to the remediation process – plant write off, consumables and labour expenses.

Thus, on this background the electrodialytic remediation process indeed has potential as an alternative to the current disposal practise.

On the basis of the achieved remediation results and the economical assumptions, the electrodialytic remediation is considered to have potential for remediation in full scale. It is thus recommended to demonstrate the method in pilot scale in future work. Remediation experiments in pilot scale will reveal whether it is possible to obtain even shorter remediation time, and they can be used to find the optimum membrane area and dry matter content in relation to designing a future full scale plant. The method should be combined with a preceding washing and pH-adjustment process – such as the PSO FU 2201 process – to remove salts and easily soluble fractions of cadmium in a simple and cheap way, so that no time and current is afterwards wasted on this during electrodialytic remediation.

Indholdsfortegnelse

Forord 1
Sammendrag 2
English summary 4
Indholdsfortegnelse 6
Indledning 7
Baggrund 7
Grænseværdier for cadmium i bioasker 7
Cadmiums bindingsforhold i bioasker 8
Mulige behandlingsmetoder 9
Den elektrodialytiske rensningsmetode 9
Princip 9
Hidtidige erfaringer med elektrodialytisk rensning af flyveasker 12
Metodebeskrivelse 13
Projektets faser 13
Analytiske metoder 14
De eksperimentelle asker 15
Apparatur 15
Laboratorieceller 15
Bench-skala udstyr 16
Eksperimentelt 19
Forsøgsbeskrivelse: Elektrodialytiske rensningsforsøg i laboratorieskala 19
Forsøgsbeskrivelse: Elektrodialytiske rensningsforsøg i bench-skala 22
Resultater og diskussion 23
Askekarakterisering 23
Elektrodialytiske rensningsforsøg (laboratorieskala og bench-skala) 27
Samlet diskussion 44
Karakteriseringsresultater og vurdering af rensningsmulighederne for de forskellige asker på baggrund af Fase 1 44
Optimering af rensningen (Fase 2) 44
Opskalering til bench-skala (Fase 3) 45
Konklusion perspektiver 46
Økonomiske overvejelser - Estimerede omkostninger til rensning af 1 ton aske 46
Beregninger: 46
Forslag til design og dimensionering af fuldskala-anlæg 47
Referencer 48

Bilag:

1. Rensningsresultater: Cd i elektrolytter og udvikling i aske-pH som funktion af rensningstid

Indledning

Biomasse som f.eks. halm og træflis finder stigende anvendelse til el- og kraftvarmeproduktion i disse år. De eneste restprodukter, der dannes ved forbrænding af biomasse, er - ud over eventuelt røggaskondensat - de næringsholdige asker, som potentielt kan genanvendes som gødning. Imidlertid indeholder specielt flyveaske fraktionerne ofte forhøjede koncentrationer af visse tungmetaller, i særdeleshed det giftige tungmetal cadmium. Dette er begrænsende for genanvendelsen af askerne. Hvert år tilføres ekstra cadmium til jorden fra kunstgødning og atmosfærisk nedfald. Cadmium bioakkumuleres, og den største kilde til menneskers cadmiumoptag stammer fra kosten. Det er derfor vigtigt at begrænse tilførslen af cadmium med bioaskerne. I Danmark må asker, der overskrider "Bioaskebekendtgørelsens" krav til cadmiumindholdet således ikke tilbageføres til landbrugsjorden, men skal deponeres. Problemet med forhøjede cadmiumkoncentrationer i visse askefraktioner må derfor løses, før en fuldstændig genanvendelse af bioaskerne kan finde sted.

Formålet med nærværende projekt er at undersøge, om den elektrodialytiske rensningsmetode kan bruges til at reducere indholdet af cadmium i asker fra biobrændsel med henblik på nyttiggørelse af askerne. Projektet har nær sammenhæng med det igangværende PSO FU 2201 "Opgradering af restprodukter" ("Askepot"), hvor Energi E2 A/S, Krüger A/S, I/S Amagerforbrænding, I/S Vestforbrænding og DHI – Institut for Vand og Miljø samarbejder om at fjerne cadmium fra bioaske ved en kombineret vask, pH-regulering og kornstørrelsesseparation. Det skal i nærværende projekt derfor også undersøges, om den elektrodialytiske rensningsmetode evt. kan kombineres med, eller indgå som supplement til rensningen i "Askepot" anlægget. I "Askepot" anlægget bliver der nemlig produceret et restprodukt indeholdende den fineste fraktion af askepartiklerne, som i mange tilfælde vil have en forhøjet cadmium-koncentration. Det er tanken, at eventuelle fraktioner fra F&U 2201 med for høje koncentrationer af cadmium kan efterbehandles med den elektrodialytiske rensningsmetode for derved at opnå en yderligere reduktion i bioaskemængderne til deponering.

I nærværende projekts eksperimentelle del indgår elektrodialytiske rensningsforsøg af forskellige bioasker i både laboratorieskala og bench-skala. Disse forsøg skal dels vise, om cadmium koncentrationen i askerne ved hjælp af den elektrodialytiske rensningsmetode kan bringes ned under grænseværdierne for udspredning på landbrugs- og skovarealer, dels om rensningstiden kan bringes tilstrækkeligt langt ned til, at metoden vil være teknisk og økonomisk interessant til rensning i industriskala. Endelig skal projektet demonstrere om/hvordan processen i givet fald kan opskaleres (forslag til procesdesign og dimensionering). Elektrodialytisk rensning af flyveasker har hidtil kun været afprøvet i laboratorieskala.

Med den mulige implementering af metoden til fuldskala behandling af bioasker bidrages væsentligt til løsningen af et stigende affaldsproblem på en miljømæssig bæredygtig måde. Restprodukter fra biobrændsler udgør ca. 60.000 tons/år (år 2000 niveau), og denne mængde vil stige i de kommende år i takt med den øgede anvendelse af biomasse til elproduktion.

Baggrund

Grænseværdier for cadmium i bioasker

Grænseværdier for cadmium i bioasker til jordbrugsformål er fastsat i den såkaldte "Bioaskebekendtgørelse" (Miljø- og Energiministeriet, 2000). De gældende grænseværdier (2004) er opsum-

meret i tabel 1. Mens rene bundasker som hovedregel kan overholde de fastsatte grænseværdier, er koncentrationen af cadmium i flyveaskerne ofte højere end tilladt. De asker, der ikke kan overholde grænseværdierne, skal enten renses eller deponeres.

Tabel 1 Grænseværdier for Cd i bioasker til jordbrugsformål (Miljø- og Energiministeriet, 2000).

Kategori	*Asketype*	*Grænseværdi (mg Cd/kg TS)*	*Højest tilladelige udbringningsmængde*
H1	Halm	5	0.5 t TS/ha/5 år
H2	Halm	2.5	1.5 t TS/ha/5 år
H3	Halm	0.5	5.0 t TS/ha/5 år
T1	Træ	15	0.5 t TS/ha/10 år
T2	Træ	8	1.0 t TS/ha/10 år
T3	Træ	0.5	7.5 t TS/ha/10 år
H + T	Blandet halm og træ	5	0.5 t TS/ha/5 år

I forbindelse med udvikling af mulige rensnings-/behandlingsmetoder til bioasker, vil det være nyttigt at kende til f.eks. cadmiums bindingsforhold i askerne og askernes sammensætning i øvrigt.

Cadmiums bindingsforhold i bioasker

Specieringen af tungmetaller i flyveaske, bundaske og eventuelle andre forbrændingsprodukter er resultatet af en række komplicerede fysiske og kemiske processer, der finder sted i forbindelse med forbrændingen. Under forbrændingen vil nogle elementer i overvejende grad tilbageholdes i bundasken, mens andre vil kunne gå på dampform og senere evt. udkondenseres igen og opkoncentreres i flyveasken. I hvilket omfang et givent element går på dampform under forbrændingen og om/hvordan det siden hen kondenserer ud igen afhænger af mange faktorer, såsom den relative flygtighed af det enkelte element og de forbindelser, det indgår i, brændslets sammensætning, fyringsteknologien, anlæggets konstruktion, og temperaturen i forbrændingskammer og røggaskanal (Pedersen, 2002a).

Cadmium er et relativt flygtigt tungmetal, selv som kemiske forbindelser, og derfor går det næsten fuldstændig på dampform under forbrænding, stort set uafhængigt af forbrændingsbetingelser og brændselssammensætning i øvrigt (Pedersen, 2002a). (Metallisk Cd har et kogepunkt på bare 765^{o}C). På dampform føres cadmium med røggassen fra forbrændingskammeret og ud i røggaskanalen, og efterhånden som røggassen her køles ned, kan cadmium kondenseres ud igen, enten ved adsorption på overfladen af eksisterende (flyveaske) partikler eller ved kernedannelse. Den flyveaske, der herefter udskilles i pose- eller elektrofiltre er derved blevet beriget med cadmium og andre relativt flygtige metaller i forhold til bundasken (Obernberger et al., 1997; Pedersen, 2002a).

Grundet de ovennævnte mekanismer må det forventes, at cadmium i flyveaske primært findes udkondenseret på eller nær overfladen af flyveaskepartiklerne og kun i mindre grad er indbygget i selve askematrixen. Dermed må det også forventes, at cadmium er forholdsvis let tilgængeligt i forhold til udvaskning. Mulighederne for at fjerne/udvaske cadmium bliver således afhængig af opløseligheden af de tilstedeværende cadmium-forbindelser. Grundet de relativt lave koncentrationer af cadmium i flyveasker – særligt bioasker - er det dog vanskeligt at foretage pålidelige analyser af, hvilke cadmium-forbindelser, der findes i askerne, og sådanne undersøgelser er derfor kun beskrevet få steder i litteraturen.

Ifølge Evans & Williams (2000), der undersøgte tungmetallers adsorption til flyveaske i røggasser fra affaldsforbrænding, er adsorptionen af cadmium til flyveaskepartikler primært en fysisk adsorption ved lavere temperaturer, men ved højere temperaturer kan der også forekomme kemiske reaktioner mellem cadmium og aluminium-silikater (chemi-sorption), hvorved der dannes komplekse Cd-aluminiumsilikater. Denne chemi-sorption er dog et overfladefænomen, og så snart alle de potentielle reaktions-sites er opbrugt, vil yderligere kondensering udelukkende være fysisk adsorption (Evans & Williams, 2000). Dahl (2000), der analyserede bioasker vha. bl.a. røntgenanalyser (EXAFS), så indikationer på, at cadmium faktisk sad bundet i sådanne komplekse cadmium-silikat forbindelser.

Ved termodynamiske beregninger er det fundet, at cadmium i flyveasker (generelt) kan forventes at optræde som bl.a. $CdCl_2$ og CdO (Chandler et al., 1997).

Mulige behandlingsmetoder

Der er på verdensplan foreslået forskellige metoder til at løse problemet med cadmium i bioasker i forhold til mulighederne for genanvendelse af askerne, men hidtil er ingen af de foreslåede metoder dog blevet implementeret i fuld skala.

I Østrig har man forsket i at udvikle forbrændingsteknologier hvor så stor en cadmiumfraktion som muligt udskilles i en lille flyveaskefraktion (der senere kan behandles eller deponeres), mens den cadmiumfattige bundaske kan tilbageføres til landbrugsarealer (Naradoslawsky & Obernberger, 1996; Obernberger, 1998; Obernberger & Dahl, 1998). Den cadmiumrige flyveaske har man dernæst forsøgt at rense ved hjælp af forskellige metoder som termisk behandling (hvor cadmium og andre tungmetaller "fordampes" og efterfølgende udkondenseres i næsten ren form), kemisk ekstraktion, biologisk ekstraktion og efterfølgende biosorption til fældning af cadmium (Obernberger og Dahl, 1998).

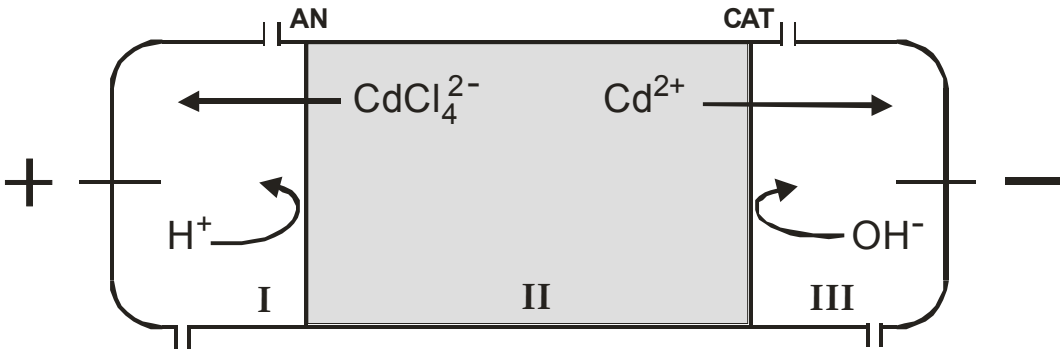
Elsam har på Enstedværket i Åbenrå lavet forsøg med at ekstrahere gødningsstofferne fra flyveasker som en vandig opløsning, mens cadmium ved hjælp af pH justering blev bundet i askeresten (Elsam, 2000). I PSO FU2201 prøver man at opgradere restprodukter fra hhv. biobrændsel og affaldsforbrænding vha. kombineret vask, pH-justering og kornstørrelsesseparation. Efter vask af asken oprenses væskefasen vha. adsorption på mangan-oxider ("Metclean" processen). Den i nærværende projekt foreslåede metode, elektrodialytisk rensning, vil blive gennemgået nærmere i de følgende afsnit.

Den elektrodialytiske rensningsmetode

Princip

Forskningsgruppen "Environmental Electrochemistry", der er hjemhørende på BYG.DTU, har siden 1992 arbejdet med udviklingen af en særlig elektrokemisk metode kaldet elektrodialytisk rensning. Gruppen fik i 1995 patent på metoden (PCT/DK95/00209), der oprindelig blev udviklet til rensning af tungmetalforurenet jord. Siden hen er metoden også forsøgt anvendt til rensning af andre porøse, tungmetalforurenede materialer, såsom trykimprægneret træ, havneslam og flyveasker.

Det elektrodialytiske rensningsprincip er vist på figur 1.



Figur 1: Principskitse af laboratoriecelle til elektrodialytisk rensning. AN = anionbyttermembran. CAT = Kationbyttermembran.

Det forurenede medium (f.eks. vandmættet jord eller en vandig opslæmning af flyveaske), placeres mellem to elektroder (i kammer II) og påtrykkes en elektrisk jævnstrøm. Herved vil ioner i væskefasen begynde at vandre i det elektriske felt, enten imod anoden (+) eller imod katoden (-) afhængig af deres ladning. På denne måde renses tungmetaller på ionform ud af det forurenede medium og opkoncentreres i væsker omkring elektroderne (kammer I og III), hvorfra de principielt kan genindvindes.

Elektrodialytisk rensning adskiller sig fra andre elektrokemiske rensningsmetoder ved, at der mellem det forurenede medium og elektrolytvæskerne er indskudt ionbyttermembraner. Disse tillader kun passage af enten negativt ladede ioner (anionbyttermembraner) eller positivt ladede ioner (kationbyttermembraner). Dette sikrer, at opløste ioner i det forurenede medium i midterkammeret kan passere gennem membranerne og ud i elektrolytvæskerne, mens modsat ladede ioner i elektrolytvæskerne forhindres i at trænge ind i midterkammeret. Herved undgås at spilde strøm på transport af "harmløse" ioner fra et elektrolytkammer, gennem det forurenede medium og ud i det modsatte elektrolytkammer.

Eftersom kun ioner opløst i vandfasen kan transporteres i det elektriske felt, skal udfældede og adsorberede metaller bringes på opløst form (desorberes) fra det tungmetalforurenede medium for at kunne blive udrenset. Desorptionen kan fremmes ved at tilsætte additiver, f.eks. syre eller en komplexbinder til mediet, men faktisk er den elektrodialytiske rensningsproces i sig selv også fremmende for desorptionen, idet der har vist sig at ske en forsuring af det forurenede medium under rensningen. Mekanismerne bag denne forsuring er ikke helt forstået, men hovedårsagen menes at skyldes vandsplitning i/ved anionbyttermembranen som følge af, at en materialespecifik grænsestrøm er overskredet. Vandsplitning i ionbyttermembraner under elektrodialytisk jordrensning er diskuteret nærmere i Ottosen et al. (2000). Passage af H^+ fra anolytten gennem anionbyttermembranen kan også være medvirkende årsag til forsuringen. Anionbyttermembraner er ikke 100 % effektive til at tilbageholde H^+, grundet den såkaldte Grotthus mekanisme (Hansen, 2000).

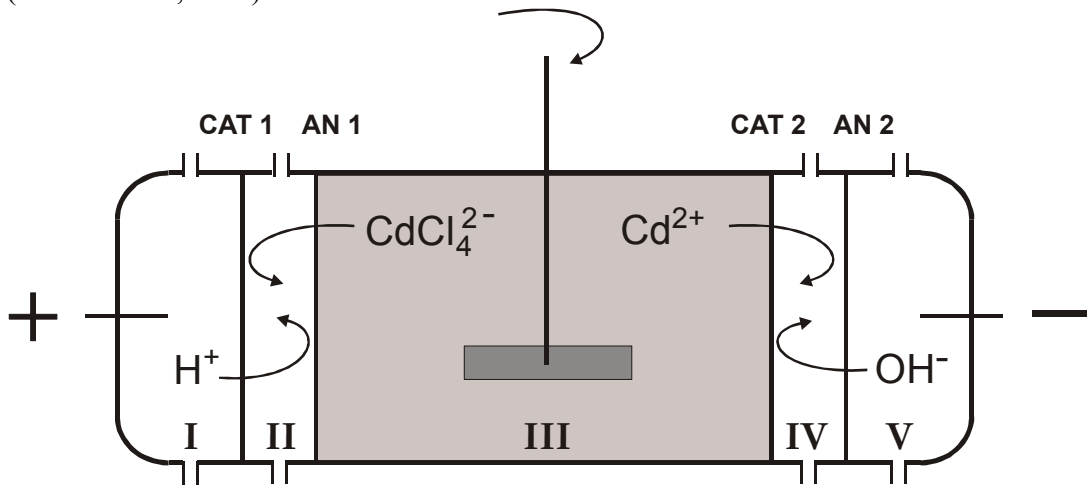
Mens rensning af jord sædvanligvis foregår på en "stationær" masse af vandmættet jord, foretages rensning af flyveaske på en tyndere, konstant omrørt opslæmning, da dette erfaringsmæssigt har vist sig at give de bedste resultater med aske (Pedersen et al., 2003; Pedersen, 2003).

Ved elektroderne foregår en række processer, som er vigtige at kontrollere. Ved anoden sker oxidation og ved katoden sker reduktion. Disse elektrodeprocesser er et resultat af, at den elektronbårne strøm i de metalliske elektroder skal omdannes til ionbåren strøm i elektrolytterne. Idet der ved elektrodialytisk rensning sædvanligvis benyttes inerte elektroder (platinbelagt titanium), vil der ved elektroderne foregå elektrolyse af vand. Ved katoden vil dette resultere i produktion af base (OH^-) og brintgas (H_2). Kationbyttermembranen foran katoden forhindrer OH^- i at passere ind i det forurenede medium i midterkammeret. Dermed undgås pH stigninger i mediet med deraf følgende udfældning af hydroxider, som ellers ville forekomme, hvis membranen var kemisk passiv (og der ikke blev foretaget en meget omhyggelig pH-regulering af katolytten). Brintgassen fjernes ved cirkulation og ventilering af elektrolytten. En række tungmetalioner som f.eks. Cu^{2+}, Cd^{2+} og Pb^{2+}, der er blevet udrenset til katolytten, vil kunne reduceres til metallisk fase på katoden. Denne proces kan benyttes til opkoncentrering/genindvinding af metallerne fra væskefasen, men den kan også være uønsket, idet katodens volumen så ændres (vokser), hvilket kan give problemer især ved rensning i stor skala. Derfor kan det være hensigtsmæssigt at isolere katoden fra de kationer, der fjernes fra midterkammeret. Dette kan gøres ved at indsætte en anionbyttermembran foran katoden.

Ved anoden resulterer elektrolyse af vand i produktion af syre (H^+) og ilt (O_2). Ilten føres ud af systemet ved cirkulation og ventilering af elektrolytten, og H^+ forhindres af anionbyttermembranen i at passere ind i midterkammeret. For at undgå uhensigtsmæssige reaktioner mellem anioner, der er udrenset til anolytten, og anoden (f.eks. oxidation af Cl^- til chlorgas (Cl_2)), kan det være fordelagtigt at indsætte en kationbyttermembran foran anoden til beskyttelse af denne.

De ekstra kamre, der forekommer ved indsættelse af ekstra ionbyttermembraner foran elektroderne, benævnes "opkoncentreringskamre", idet de ioner, der fjernes fra det forurenede medium, opkoncentreres her. En principskitse af en omrørt celle med opkoncentreringskamre i begge sider er vist på figur 2.

Hvorvidt der bør benyttes opkoncentreringskamre eller ej, afgøres ud fra et kendskab til det aktuelle tungmetalforurenede medium, hvilke elementer der fjernes, og deres rolle i elektrodeprocesserne (Ottosen et al., 2003).



Figur 2: Principskitse af elektrodialytisk rensning i omrørt celle med 5 kamre. Kammer II og IV er opsamlingskamre. CAT: Kationbyttermembran. AN: Anionbyttermembran.

Hidtidige erfaringer med elektrodialytisk rensning af flyveasker

I tidligere elektrodialytiske rensningsforsøg af flyveasker, herunder asker fra biobrændsel, er rensningsprocessen løbende blevet udviklet med konstant forbedrede rensningsresultater til følge. De første elektrodialytiske rensningsforsøg på flyveasker fandt sted i 1995, hvor metoden blev afprøvet på flyveaske fra affaldsforbrænding (Ottosen et al., 1995). Trods meget få rensningsforsøg og en ikke-optimeret celleopstilling, vurderedes metoden at have potentiale, selvom det også lå klart, at det var nødvendigt at optimere betydeligt på processen. Der blev dengang benyttet samme celleopstilling som til rensning af forurenet jord; dvs. asken blev fugtet til en pasta med samme konsistens som våd jord og placeret i en lukket, cylinderformet celle afgrænset af ionbyttermembraner i begge ender mod elektrolytterne. Denne opstilling gav nogle problemer, som ikke var set ved tilsvarende jordrensningsforsøg. Bl.a. observeredes stærkt stigende elektrisk modstand over cellen allerede efter få dages rensning, hvilket i visse tilfælde betød, at forsøgene måtte afbrydes tidligere end planlagt. Problemerne blev tolket til at hidrøre fra udtørring af asken. Senere erhvervet viden tyder dog på, at det snarere var hærdningsprocesser (pozzolan-reaktioner) i den fugtige aske end egentlig udtørring af asken, der var skyld i den stigende modstand. Endvidere var selve rensningsprocessen temmelig langsom i forhold til rensning af jord, primært pga. affaldsaskens høje pH og store bufferkapacitet, og den deraf følgende langsomme mobilisering af tungmetallerne.

I 1998 blev elektrodialytisk rensning for første gang afprøvet til fjernelse af cadmium fra bioaske. Det skete i forbindelse med et forprojekt finansieret af Energistyrelsen, hvor DTU og dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ samarbejdede (dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ, 1999). To forskellige bioasker, hhv. en halmflyveaske og en træflis flyveaske, indgik i dette projekt. En karakterisering af de to bioasker, inklusiv en vurdering af cadmiums bindingsforhold, findes i Hansen et al. (2000). I projektet blev nye celleopstillinger afprøvet. Bl.a. blev det forsøgt at hindre udtørring/hærdning af asken ved at udskifte en af ionbyttermembranerne med en passiv membran (filterpapir) i den ene side af cellen, således at der kunne opnås en større væsketransport ind i asken. Endvidere blev der arbejdet med tilsætning af desorptions reagenser før og under rensningen for hurtigere mobilisering af cadmium. De elektrodialytiske rensningsresultater var lovende, især hvad angår halmasken. Det lykkedes således at reducere cadmium koncentrationen i halmasken til ca. 1/3 i løbet af 3½ uges rensning. Rensningen af træflisasken var derimod stadig temmelig langsom, grundet denne askes meget høje pH-værdi, og selv efter 10 ugers rensning var der kun fjernet en mindre del cadmium fra træflisasken. Det vurderedes dog, at dette resultat ville kunne forbedres ved passende optimering, bl.a. ved tilsætning af en passende desorptions reagens (dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ, 1999).

I perioden 1999 – 2002 blev der gennemført et ph.d. studium inden for emnet ”Elektrokemisk fjernelse af tungmetaller fra flyveasker” (Pedersen, 2002a). I dette studium indgik både flyveasker fra affaldsforbrænding samt en træflisaske (den samme som i det tidligere omtalte projekt). Den elektrodialytiske rensningsmetode blev i løbet af dette projekt videreudviklet betydeligt, hvilket bl.a. indebar, at hvor der tidligere var blevet renset på en stationær, fugtig aske, blev der nu introduceret et system med konstant omrøring af en tyndere aske-suspension. Det omrørte system viste sig at have flere betydelige fordele: Det førte først og fremmest til bedre og hurtigere rensning af askerne i forhold til de tidligere resultater, pH og andre rensningsparametre var nu langt lettere at styre, og endelig var der nu langt færre ”tekniske” problemer såsom høj elektrisk modstand over cellen. Således blev der med det omrørte system opnået rensningsgrader på ca. 70 % for cadmium i træflisasken i løbet af få ugers rensning (Pedersen, 2003); en betydelig forbedring i forhold til tidligere opnåede resultater.

Andre centrale resultater fra ph.d. projektet er beskrevet i Pedersen (2002b) og Pedersen & Gardner (2003) (affaldsflyveaske) samt i Pedersen et al. (2003) (affaldsflyveaske og træaske).

Nærværende projekt bygger videre på alle disse tidligere opnåede erfaringer med elektrodialytisk rensning af flyveasker, uden dog at være en direkte fortsættelse af nogen af de omtalte projekter.

Metodebeskrivelse

Projektets faser

Nærværende projekt - "Elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker" - bestod af fire faser:

Fase 1: Rensningsprocessens potentiale til forskellige asketyper på baggrund af nuværende viden.

Fase 2: Optimering i laboratorieskala (batchforsøg).

Fase 3: Opskalering af processen til bench-skala.

Fase 4: Afrapportering.

I fase 1 indgik i alt 5 forskellige flyveasker fra biobrændsel. Disse blev indledningsvis karakteriseret mht. parametre som pH, vandindhold, glødetab og indhold af cadmium og andre relevante metaller. Endvidere blev cadmiums desorptions pH-afhængighed fundet vha. batch ekstraktionsforsøg med forskellige koncentrationer af salpetersyre og evt. andre reagenser. Herefter blev der gennemført 1-4 elektrodialytiske rensningsforsøg med hver aske. På baggrund af disse indledende forsøg blev der lavet en foreløbig vurdering af rensningsmulighederne for de forskellige asketyper, og det blev herudfra besluttet, hvilke asker rensningen herefter skulle optimeres videre på.

I fase 2 blev den elektrodialytiske rensning optimeret på udvalgte asker i laboratorieskala. Formålet var dels at prøve at nedbringe rensningstiden til et teknisk og økonomisk mere realiserbart niveau end det hidtil opnåede, dels at udvikle og forbedre rensningsprocessen med opskalering for øje.

De rensningsparametre, der blev optimeret på i laboratorieskala, omfatter i det væsentligste følgende:

- Optimering af askemængden. Formål: At afklare hvorledes rensningstiden afhænger af askemængden. Generelt forventes en hurtigere rensning, jo mindre askemængde, der kommes i cellen, men effekten er ikke nødvendigvis lineær. L/S (liquid-to-solid) forholdet kan være begrænsende for rensningen, hvis tungmetal desorptionen er opløselighedsstyret. Membranarealet i forhold til askemængden kan dog tænkes at være en endnu vigtigere begrænsende faktor i forhold til rensningshastigheden, idet der tilsyneladende er en sammenhæng mellem membranarealet og hvor hurtigt/hvorvidt der forekommer forsuring af asken under rensningen. Af hensyn til den mulige opskalering af rensningsprocessen er det vigtigt at få undersøgt betydningen af disse parametre nærmere.
- Forbehandling af askerne i form af vask. Formål: At fjerne letopløselige salte (f.eks. KCl, NaCl) inden rensning og dermed øge strømeffektiviteten.

- Tilsætning af forskellige desorptions reagenser (f.eks. salpetersyre, saltsyre, ammoniak) i forbindelse med rensningen. Formål: At fremme desorptionen af cadmium fra askerne og dermed øge rensningshastigheden.
- Optimering af strømstyrken. Formål: At finde den mest effektive strømstyrke under de givne rensningsbetingelser.
- Optimering af rensningstiden. Formål: At undersøge hvordan koncentrationen af cadmium i asken udvikler sig over tid. (Udrensningen til elektrolytterne er forsinket i forhold til frigivelsen af cadmium fra asken).
- Optimering af omrøringshastigheden. Formål: At undersøge hvor kraftig omrøringen af asken under rensningen behøver at være. Dette er vigtigt at vide i forhold til en fremtidig opskalering af processen.
- Kornstørrelsens betydning. Formål: At undersøge, om der er forskel på rensningen af hhv. fine og grove askepartikler fra "Askepot" anlægget – og dermed om det kan betale sig at sortere asken i flere forskellige størrelsesfraktioner inden elektrodialytisk rensning.

I fase 3 blev rensningen opskaleret til bench skala. Formål: At demonstrere metoden i større skala (inkl. økonomiske betragtninger), dels som selvstændig rensningsmetode, men også med henblik på mulig integrering i det såkaldte "Askepot" anlæg (FU2201-projektet "Opgradering af restprodukter"). To slags bench-skala forsøg blev udført, dels et "badekar" forsøg, der var opstillet i laboratoriet på DTU, dels to stk. noget større "palletank" forsøg, opstillet på Avedøreværket i umiddelbar tilknytning til "Askepot" anlægget fra FU 2201.

Analytiske metoder

pH på askerne blev målt med en "Radiometer" pH-elektrode efter opslæmning i 1 M KCl (L/S = 5, 1 times kontakttid). Vandindhold blev fundet som vægttab efter tørring ved 105^{o}C til konstant vægt (ca. et døgn). Indholdet af uforbrændt organisk stof (glødetab) blev fundet som vægttabet i procent efter glødning af en tør prøve ved 550^{o}C.

Koncentration af cadmium og andre metaller blev målt i vandig fase vha. atom absorptions spektroskopi (AAS) i flamme (GBC-923) eller grafit-ovn (Perkin Elmer 5000 HGA). Askeprøver blev oplukket i mikroovn (CEM MDS-2000) med koncentreret salpetersyre inden AAS (0,1 - 0,3 g tør aske, 10 ml konc. HNO_3, 30 minutter, 135 psi). (Oplukningsmetoden er modificeret efter Dansk Standard DS 259 til bestemmelse af metaller i jord og sediment). Væskeprøver, der ikke i forvejen var stærkt salpetersure, blev konserveret med salpetersyre (1:4) i autoklave (30 min, 120^{o}C) inden AAS.

Chloridindholdet blev målt i vandig fase vha. potentiometrisk titrering med sølvnitrat i henhold til Dansk Standard DS 239 efter ekstraktion af askerne med destilleret vand (L/S = 5, 48 timers kontakt).

Cadmiums desorptions pH-afhængighed blev fundet vha. batch ekstraktionsforsøg. 1,00 g tør aske blev ekstraheret med 25 ml salpetersyre (og evt. andre reagenser) i forskellige koncentrationer. Efter 3 døgns kontakttid blev pH målt i væskefasen, og prøverne blev filtreret, fortyndet op til 50 ml og konserveret inden cadmium analyse på AAS.

De eksperimentelle asker

Følgende asker indgik i projektet:

- Halmflyveaske fra ristefyring på Avedøreværket (efterfølgende kaldet "halmaske")
- Flyveaske fra samfyring af fuelolie og træ, Avedøreværket (efterfølgende kaldet "samfyrings-aske")
- Træflisflyveaske fra Energi E2's kraftvarmeværk på "Junckers" i Køge (efterfølgende kaldet "træflisaske")
- Sorteret, opslæmmet halmaske fra "Askepot" anlægget, fin + grov fraktion (efterfølgende kaldet "askepot" hhv. "fin" og "grov"). Asken stammede oprindelig fra ristefyring af halm på Avedøreværket.
- Halmpille flyveaske fra støvfyring på Amagerværkets blok 2 (efterfølgende kaldet "halmpilleaske")

Apparatur

Laboratorieceller

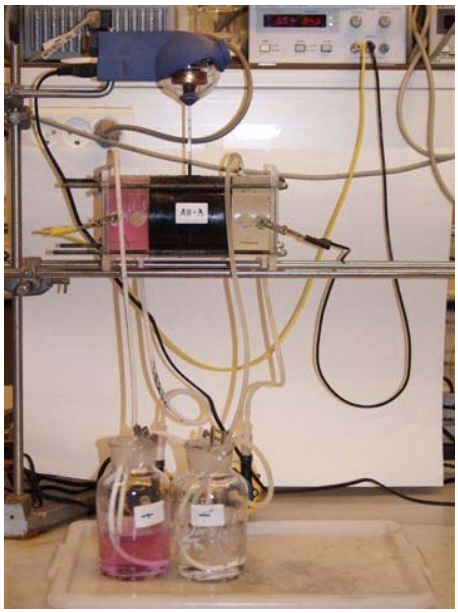
Elektrodialytiske rensningsforsøg i laboratorieskala blev gennemført i cylinderformede 3- eller 5-kammer plastceller svarende til skitserne på figur 1 og 2. Begge celletyper var med omrøring. Askekammeret havde en indre diameter på 8 cm og en længde på 10 cm i alle forsøg. Øverst i askekammeret var lavet et hul til isætning af en omrører. Gennem dette hul kunne der endvidere udtages prøver til måling af pH i asken under rensningen. Ionbyttermembraner fra "Ionics" blev brugt til at adskille de forskellige cellekamre (anionbyttermembran 204 SZRA B02249C og cationbyttermembran CR67 HUY N12116B).

Et billede af et rensningsforsøg i laboratorieskala er vist i figur 3.

Aske-opslæmninger med varierende tørstofindhold og en samlet væskevolumen på ca. 400 ml blev anvendt i de forskellige rensningsforsøg. Omrøring af opslæmningen blev fortaget med en " IKA RW11 Basis Lab Egg" omrører. Selve omrørerdelen bestod af et fleksibelt plastik stykke (ca. 5,5 x 0,6 cm) fæstnet til en glas stav. Denne del var specialfremstillet til cellen af ikke-ledende materiale (plast, gummi og glas).

I hvert elektrolytkammer blev der cirkuleret 500 ml 0,01 M $NaNO_3$, der var justeret til pH < 2 med HNO_3. De benyttede pumper var centrifugalpumper af mærket "Pan World" med en flowhastighed på 2.6 l/min. Som elektrodemateriale blev anvendt platinbelagt titaniumtråd (Ø = 3 mm) fra "Permascand".

En strømforsyning af mærket "Hewlett Packard E3612A" blev benyttet til at levere jævnstrømsspænding. Alle laboratorieforsøg blev kørt ved fastholdt strømstyrke (fra 40 mA op til 80 mA), hvilket resulterede i varierende spændingsforhold. Stømstyrke og spændingsfald over cellen blev aflæst og noteret hver dag, og pH blev målt i elektrolytterne og justeret med 5 M HNO_3 hvis pH > 2, eller med 5 M NaOH hvis pH < 1. Ligeledes blev pH målt dagligt i askeopslæmningen i visse forsøg, hvilket foregik ved at der blev udtaget ca. 20 ml af væskefasen, som efter måling blev hældt tilbage i cellen.



Figur 3: Rensningsforsøg med "askepot" aske i 3-kammer laboratoriecelle. Den lyserøde farve, der ses i venstre væskekammer (anolytten) forekom i en del af rensningsforsøgene med "askepot" aske, men ikke med de øvrige asker. Farven skyldes muligvis, at nogle Mn-forbindelser er blevet oxideret til permanganat på anoden (permanganat har en meget kraftig lyserød/lilla farve), men det er ikke endeligt fastslået.

Ved afslutning af rensningsforsøgene blev asken afdryppet på filterpapir inden tørring i varmeskab og efterfølgende oplukning af 3-6 delprøver på mikroovn. Volumen af væskefase og elektrolytter blev udmålt, og delprøver blev konserveret inden analyse for metaller på AAS. Membraner, omrører og elektroder blev renset i HNO_3 (hhv. 1 M og 5 M) natten over, og væskefasen blev efterfølgende analyseret på AAS for frigivne metaller.

Bench-skala udstyr

To slags bench-skala forsøg blev gennemført. Dels et "badekar" forsøg med ca. 25 l askeoslæmning og dels to "palletank" forsøg (ca. 800 l). "Badekar" forsøget var opstillet i laboratoriet på DTU, mens "palletank" forsøgene blev lavet på Avedøreværeket i umiddelbar tilknytning til "Askepot" anlægget fra FU 2201. Det var med disse bench-skala forsøg første gang overhovedet, at elektrodialytisk rensning af flyveaske blev afprøvet i større skala end laboratorieceller.

Et billede af "badekar" forsøget er vist i figur 4.

I begge bench-skala opstillinger blev der brugt elektrodeenheder, der tidligere er blevet udviklet på DTU i forbindelse med jordrensningsforsøg i større skala. Disse elektrodeenheder er "flade kasser", der rummer både elektrode, elektrolytvæske og ionbyttermembran i en integreret enhed, der kan sænkes ned i det kar, hvori rensningen skal foretages. Som i laboratoriecellen kan elektrolytvæsken cirkuleres via et slangesystem med pumper og reservoir-dunke. Enhederne kan hvis ønsket udbygges, så de kommer til at indeholde to væskekamre adskilt af ionbyttermembraner, analogt til 5-kammer cellen i laboratorieopstillingen.



Figur 4: Rensning af "askepot" aske i 25 l "badekar" forsøg på DTU.

I bench-skala forsøgene var det pga. det anderledes design i forhold til laboratoriecellerne – og det tilgængelige udstyrs "kapacitet" i øvrigt - ikke muligt at lave en direkte opskalering af alle procesparametre. Det blev der dog taget højde for på forskellige måder, hvilket beskrives nærmere i de følgende afsnit.

I bench-skala forsøgene blev pH i asken fulgt ved daglige målinger, og rensningstiden blev justeret efter hvornår pH var kommet tilstrækkeligt langt ned til, at Cd kunne formodes at være frigivet (< ca. 2,5, jævnfør figur 6).

Badekar-forsøg
Opbygningen af elektrodeenhedenerne til badekar-forsøget var den simple version uden opkoncentreringskamre, hvilket svarer til 3-kammer laboratoriecellen. I hvert elektrodekammer blev cirkuleret ca. 10 l elektrolyt (0,01 M $NaNO_3$), svarende til ca. 20 x elektrolytvolumenet i laboratoriecellerne. Pumperne (2 stk.) var af mærket "Pan World Magnetic Pumps" med en kapacitet på 15 l/min.

Elektrodeenhederne til badekar-forsøget var ca. 27 x 37 cm i indre mål, svarende til et membranareal på ca. 1000 cm^2 – eller 20 x membran-arealet i laboratorieforsøgene. Ved den aktuelle opstilling var ca. 1/4 af membranarealet dog over væskeoverfladen – dette var nødvendigt for at undgå, at karret skulle løbe over. Dvs. at det reelle membranareal snarere var 15 x membran-arealet i laboratorieforsøgene. Karret ("midterkammeret") rummede ca. 25 l, hvilket er omkring 60 x mere end midterkammeret i laboratoriecellerne.

Der blev benyttet knap 1,8 l "slamfase" af askepot finfraktionen til badekar-forsøget, hvilket var hele den mængde, der var til rådighed på DTU på det pågældende tidspunkt. De 1,8 l svarer til mellem 4,5 og 9 x mængden i laboratorieforsøgene (hvor der blev brugt hhv. 400 ml eller 200 ml slamfase). Asken blev spædet op til i alt 25 l med destilleret vand i selve badekarret for at fylde dette. Herved opnåedes et aske/membranareal-forhold på ca. 2,4 ml askeslam/cm^2, sammenlignet med 4 –

8 ml/cm^2 i laboratorieforsøgene med askepot aske. (Jo mindre askemængde i forhold til membranareal, jo bedre rensning forventes).

Til badekar-forsøget blev benyttet samme slags strømforsyning som til laboratorieforsøgene. Strømstyrken blev sat til 260 mA, hvilket var det maximale, denne strømforsyning kunne levere. Det svarede til mellem 3,25 og 6,5 x strømstyrken i laboratorieforsøgene. En kraftig laboratorie-omrører med variabel hastighed blev benyttet til at omrøre opslæmningen, indstillet således at opslæmningen netop var fuldt opblandet hele tiden.

Palletank-forsøg
Palletank-forsøgene var i princippet opbygget lige som badekar-forsøget, men i endnu større skala. Elektrodeenhederne var som i badekar-forsøget af enkeltkammer-typen, og membranarealet var ca. 40 x 90 cm, svarende til 3600 cm^2 – eller ca. 72 x membranarealet i laboratorieforsøgene (reelt dog lidt mindre, da ca. 10 cm af membranerne var over væskeoverfladen). For at opnå omtrent samme aske/membranareal forhold som i laboratorieskala, blev der benyttet 15 l "slamfase" af hhv. askepot, finfraktion (palletank 1 forsøget), og af pH-justeret askepot, finfraktion (palletank 2 forsøget), svarende til ca. 4,2 ml askeslam/cm^2. Der blev spædet op til ca. 800 l med postevand for at fylde palletanken (2000 x volumenet i laboratoriecellerne).

Et billede af "palletank 1" forsøget er vist i figur 5.



Figur 5: Rensning af "askepot" aske i 800 l "palletank" forsøg på Avedøreværket.

Til "palletank" forsøgene blev der benyttet en strømforsyning, der kunne levere op til 6 A/60 V. Ved en "direkte" opskalering af laboratorieforsøgene ville strømstyrken skulle sættes til mellem 2,9 og 5,8 A, men for at undgå at spændingen blev meget høj, var det nødvendigt at køre med en lidt lavere strømstyrke (1 - 2 A) i "palletank 1". Dette resulterede i et spændingsfald på ca. 20 – 35 V. I "palletank 2" kunne strømstyrken sættes til 3,0 A med et tilsvarende spændingsfald til følge.

En omrører fra "Askepot" anlægget (0,75 kW, 380 V, 2,4 A, 890 omdr./min.) blev benyttet til at holde asken suspenderet, hvilket rigeligt var opfyldt. Pumper (2 stk.) af mærket "Pan World Magnetic Pumps" med et effektforbrug på 40 W og en kapacitet på 15 l/min. blev brugt til at cirkulere elektrolytterne (ca. 20 l 0,01 M $NaNO_3$ i hver). (Samme pumper som i badekar-forsøget).

Eksperimentelt

Forsøgsbeskrivelse: Elektrodialytiske rensningsforsøg i laboratorieskala

Rensningsbetingelserne for de forskellige laboratorieskala-forsøg (både Fase 1 og Fase 2) er beskrevet skematisk i tabel 2-6 (en tabel for hver asketype). Forsøgene er opdelt i serier, hvor bestemte parametre varieres. "Serie 1" forsøgene henviser til Fase 1 (dvs. de indledende forsøg), "Serie 2" forsøgene henviser til Fase 2 (optimeringsforsøg). Forsøg, som går igen i flere serier, er markeret med farver.

Hvor intet andet er anført, er der tilsat en væskefase på 400 ml. destilleret vand til de tørre asker – dvs. halmasken, samfyringsasken, træflisasken og halmpilleasken – (basisbetingelser). Hvad angår forsøgene med askepot asken, er disse alle lavet på våd slamfase fra de oprindelige opslæmninger (dvs. uden forudgående tørring). (Væskefasen er evt. skiftet et antal gange efter centrifugering af den pågældende slamfase ("vask")).

I de indledende rensningsforsøg (fase 1) med halmasken, samfyringsasken og træflisasken blev mængden af tørstof i cellen varieret (50 - 100 g aske til 400 ml destilleret vand), mens øvrige rensningsparametre blev holdt konstant (rensningstid, strømstyrke osv.). Dette skulle give et billede af rensningshastigheden som funktion af askemængden for de forskellige asketyper. I forsøgene med den opslæmmede askepot aske blev væskefasen skiftet (centrifugering, bortdekantering af væske, tilsætning af ny væske) med destilleret vand 0 til 3 gange inden rensning ("vask af asken") med det formål at undersøge effekten af at fjerne opløste salte inden selve rensningen. Halmpilleasken blev først medtaget i undersøgelserne mod projektets slutning, og der blev derfor kun lavet et enkelt rensningsforsøg med denne aske. Det var til gengæld mere optimeret end de andre Fase 1 forsøg, idet erfaringer fra rensningsforsøgene på de andre asker lå til grund for valg af rensningsbetingelser. Halmpilleasken blev således forbehandlet vha. vask med vand inden rensningen blev påbegyndt, og der blev desuden kørt med en højere strømstyrke under rensningen sammenlignet med de øvrige indledende forsøg.

I optimeringsforsøgene (fase 2) blev parametre som strømstyrke, forbehandling af askerne i form af vask, tilsætning af syre eller andre desorptions reagenser, rensningstid og omrøringshastighed varieret. Formålet med optimeringsforsøgene var dels at søge at nedbringe rensningstiden, dels at få fastlagt en række parametre til at dimensionere ud fra ved opskalering af processen.

I nogle serier er der brugt 5-kammer celle i nogle forsøg, og 3-kammer celle i andre. Det er vurderet, at antallet af cellekamre ikke er af væsentlig betydning for rensningen, hvis ellers forsøget har kørt "godt" – dvs. uden problemer med udfældninger i elektrolytterne. I forsøgene med træflisasken var det nødvendigt at bruge 5 kamre, da der ellers blev dannet mange udfældninger, med de andre asker viste det sig muligt at nøjes med 3 kamre.

Tabel 2. Forsøgsbetingelser for rensning af halmaske i laboratorieskala. Vask af asken betyder, at denne har været opslæmmet i 400 ml. destilleret vand og centrifugeret. Væskefasen er herefter bortdekanteret, og der er tilsat et tilsvarende volumen ny væske. *Vaskeprocessen viste sig dog at give problemer med denne aske, idet asken havde svært ved at bundfælde selv efter gentagne centrifugeringer. Der lagde sig et lag af meget lette partikler (uforbrændt halm?) på overfladen af væsken, og de allermindste partikler forblev i opslæmning. I de gennemførte forsøg blev den øverste fase af lette partikler derfor skummet af centrifugatet, hvorefter asken fik lov at bundfælde i ca. et døgn, inden væsken blev dekanteret bort vha. pipette.*

Forsøgsserie:	Vigtige optimeringsparametre	Celletype	Rensningstid (dage)	Strømstyrke (mA)	Særlige bemærkninger
Serie 1.1. halmaske (askemængde).	50 g TS	5-kammer	14	40	
	75 g TS	5-kammer	14	40	
	100 g TS	5-kammer	14	40	
Serie 2.1 halmaske (forbehandling).	75 g TS	5-kammer	14	40	Referenceforsøg fra serie 1.1
	75 g TS + NH_3	5-kammer	14	40	Asken tilsat 2,5 % NH3 i stedet for dest. vand. 2,5 % NH3 i alle elektrolytter
	75 g TS + vask	3-kammer	14	40	Asken vasket og tilsat nyt dest. Vand
	75 g TS + vask, HNO_3	3-kammer	14	40	Asken vasket og tilsat 0,5 M HNO_3.
Serie 2.2 halmaske (strømstyrke)	75 g TS, 40 mA	5-kammer	14	40	Referenceforsøg fra serie 1.1
	75 g TS, 60 mA	3-kammer	14	60	

Tabel 3. Forsøgsbetingelser for rensning af samfyringsaske i laboratorieskala.

Forsøgsserie:	Vigtige optimeringsparametre	Celletype	Rensningstid (dage)	Strømstyrke (mA)	Særlige bemærkninger
Serie 1.1 samfyringsaske (askemængde)	50 g TS	5-kammer	14	40	
	100 g TS	5-kammer	14	40	

Tabel 4. Forsøgsbetingelser for rensning af træflisaske i laboratorieskala.

Forsøgsserie:	Vigtige optimeringsparametre	Celletype	Rensningstid (dage)	Strømstyrke (mA)	Særlige bemærkninger
Serie 1.1. træflisaske (askemængde)	50 g TS	5-kammer	14	40	
	75 g TS	5-kammer	14	40	
	100 g TS	5-kammer	14	40	
Serie 2.1 træflisaske (forbehandling).	75 g TS	5-kammer	14	40	Referenceforsøg fra serie 1.1
	75 g TS + HNO_3	5-kammer	14	40	Asken tilsat 400 ml 0,5 M HNO_3 i stedet for vand

Tabel 5. Forsøgsbetingelser for rensning af askepot aske i laboratorieskala. Forsøgene på askepot asken er alle lavet direkte på den våde slamfase – dvs. uden forudgående tørring. Der er dog taget højde for vandindholdet ved beregning af rensningseffektivitet og massebalancer efter forsøgene. Vask af asken betyder her, at slamfasen er blevet centrifugeret og den overskydende væske bortdekanteret, hvorefter et tilsvarende volumen ny væske er tilsat. Dette er gentaget op til 3 gange.

Forsøgsserie:	Vigtige optimerings-parametre	Celletype	Rensnings-tid (dage)	Strømstyrke (mA)	Særlige bemærkninger
Serie 1.1 askepot, batch 1 (med/uden vask)	400 ml slamfase	3-kammer	14	40	Den rå opslæmning (slamfase) af askepot finfraktion (Batch 1)
	400 ml – 1 x vask	3-kammer	14	40	Opslæmningen vasket 1 x og tilsat nyt dest. vand.
	400 ml – 2 x vask	3-kammer	14	40	Opslæmningen vasket 2 x og tilsat nyt dest. vand.
	400 ml – 3 x vask	3-kammer	14	40	Opslæmningen vasket 3 x og tilsat nyt dest. vand.
Serie 2.1 askepot, batch 1 (syretilsætning)	400 ml – 1 x vask, vand	3-kammer	14	40	Referenceforsøg fra serie 1.1 (1 x vask, vand)
	400 ml – 1 x vask, HNO_3	3-kammer	14	40	Opslæmningen vasket 1 x og tilsat 0,5 M HNO_3
Serie 2.2 askepot, batch 1 (strømstyrke)	400 ml – 1 x vask, 40 mA	3-kammer	14	40	Referenceforsøg fra serie 1.1 (1 x vask, 40 mA)
	400 ml – 1 x vask, 60 mA	3-kammer	14	60	60 mA strømstyrke. Ellers som ovenstående
	400 ml – 1 x vask, 80 mA	3-kammer	14	80	80 mA strømstyrke. Ellers som ovenstående
Serie 2.3. askepot, batch 1 (rensningstid)	400 ml – 1 x vask, 60 mA, 14 dage	3-kammer	14	60	Referenceforsøg fra serie 2.2 (60 mA, 14 dage)
	400 ml – 1 x vask, 60 mA, 4 dage	3-kammer	4	60	4 dages rensningtid. Ellers som ovenstående
	400 ml – 1 x vask, 60 mA, 2 dage	3-kammer	2	60	2 dages rensningstid. Ellers som ovenstående
	400 ml – 1 x vask, 60 mA, 1 dag	3-kammer	1	60	1 dags rensningstid. Ellers som ovenstående
Serie 2.4 askepot, batch 1 (askemængde)	400 ml – 1 x vask, 60 mA, 4 dage	3-kammer	4	60	Referenceforsøg fra serie 2.3 (400 ml, 1 x vask, 60 mA, 4 dage)
	400 ml – 1 x vask, 60 mA, 2 dage	3-kammer	2	60	Referenceforsøg fra serie 2.3 (400 ml, 1 x vask, 60 mA, 2 dage)
	200 ml – 1 x vask, 60 mA, 2 dage	3-kammer	2	60	Halv mængde askeopslæmning (200 ml), vasket 1 x og fortyndet op til 400 ml i cellen – ellers som ovenstående

Forsøgsserie:	Vigtige optimerings-parametre	Celletype	Rensnings-tid (dage)	Strømstyrke (mA)	Særlige bemærkninger
Serie 2.5 askepot (batch 2) (omrøringshastighed)	200 ml – 1 x vask, 60 mA, 2 dage, 25 omdr./s	3-kammer	2	60	200 ml askeopslæmning (Batch 2) – vasket 1 x og fortyndet op til 400 ml. 60 mA, 2 dage, 25 omdr./s.
	200 ml – 1 x vask, 60 mA, 2 dage, 1 omdr./s	3-kammer	2	60	1 omdr./s. Ellers som ovenstående.
	200 ml – 1 x vask, 60 mA, 2 dage, 0 omdr./s	3-kammer	2	60	Ingen omrøring. Ellers som ovenstående
Serie 2.6 askepot, batch 2 (m./u. pH justering)	200 ml – 1 x vask, 60 mA, 2 dage, vand	3-kammer	2	60	Referenceforsøg fra serie 2.5 (200 ml, 1 x vask, 60 mA, 2 dage)
	200 ml – 1 x vask, 60 mA, 1 dag, titreret til pH 3	3-kammer	1	60	Opslæmningen titreret med 0,5 – 1,0 M HCl til pH ca. 3 efter vask (inden rensning). 1 dags rensningstid. Ellers som ovenstående
Serie 2.7 askepot, (fin/grov fraktion)	200 ml – 1 x vask, 2 dage, finfraktion	3-kammer	2	60	Referenceforsøg fra serie 2.5 (finfraktion)
	200 ml – 1 x vask, 2 dage, grovfraktion	3-kammer	2	60	200 ml grovfraktion, – ellers som ovenstående

Tabel 6. Forsøgsbetingelser for rensning af halmpilleaske i laboratorieskala.

Forsøgsserie:	Vigtige optimeringsparametre	Celletype	Rensningstid (dage)	Strømstyrke (mA)	Særlige bemærkninger
Serie 1.1 halmaske	75 – 1 x vask, 60 mA	3-kammer	13	60	Parametre valgt ud fra resultaterne fra optimeringsforsøgene på de øvrige asker

Forsøgsbeskrivelse: Elektrodialytiske rensningsforsøg i bench-skala

Alle bench-skala forsøg blev udført på askepot aske, finfraktion (slamfase). Asken til "palletank 2" forsøget var blevet pH-justeret (tilsat HCl) i forbindelse med behandlingen i "askepot" anlægget, mens dette ikke var tilfældet i de andre to forsøg. Der blev dog efter 3 døgns rensning tilsat ca. 300 ml 5 M HCl til asken i "Palletank 1" forsøget for at overvinde en tilsyneladende meget stor bufferkapacitet. Rensningsbetingelserne for de tre bench-skala forsøg er beskrevet skematisk i tabel 7.

Det ses af tabel 7, at de to batches askepot-slam, der blev brugt til de to palletank-forsøg, havde et ret forskelligt cadmiumindhold, nemlig hhv. ca. 32 mg Cd/l ("palletank 1") og ca. 17 mg Cd/l ("palletank 2"). (Dette er i begge tilfælde endvidere noget lavere end cadmium-indholdet i de batches, der blev brugt til laboratorieforsøgene og badekar-forsøget, se evt. tabel 8 i resultatafsnittet). Mens slammet til "palletank 1" forsøget havde et tørstofindhold på 15 % (svarer til batch'ene fra laboratorieforsøgene), var tørstofindholdet i det pH-justerede slam ("palletank 2") ca. dobbelt så højt – nemlig 31 %. (Dette skyldes formentlig udtagningsmåden fra lagertanken – slammet til "palletank 2" blev "gravet" op vha. en spand, mens slammet til "palletank 1" blev øset op efter omrøring af lagertanken). Det bemærkes dog, at den samlede mængde cadmium er omtrent ens i de to palletank-forsøg – nemlig ca. 75 - 80 mg.

Tabel 7: Rensningsbetingelser for bench-skala forsøg. *Asken til disse forsøg blev i modsætning til i de fleste af "askepot" forsøgene i laboratorieskala ikke vasket – til gengæld blev de fortyndet kraftigt op med vand i rensningskarret. Da de to batches af askepot asken, der blev brugt i "Palletank" forsøgene, var nye i forhold til dem, der indgik i laboratorieforsøgene, er Cd-koncentrationen og tørstofindholdet i disse angivet i "Aske" kolonnen. Tilsvarende parametre for asken i badekarforsøget er angivet i tabel 8 i resultatafsnittet.*

Forsøg	Aske	Væskevolumen i midterkammer i alt (l)	Rensningstid (dage)	Strømstyrke (A)	Særlige bemærkninger
Badekar 1	1,78 l askepot slamfase, batch 2.	25	6	0,260	Askemængde og strømstyrke er opskaleret ca. 4,3x i forhold til lab forsøg med 400 ml og 60 mA. Membranarealet er ca. 10 x større (den del, der er i kontakt med asken).
Palletank 1	15 l askepot slamfase, finfraktion (ny batch). pH = 6,0, 15 % TS, 32 mg Cd/kg TS ~ 74 mg Cd	800	10	1 – 2 (1 dag v. 1 A, 1 dag v. 1,5 A, herefter 2 A resten af tiden)	Askemængde og membranareal er opskaleret ca. 72 x i forhold til lab forsøg med 200 ml, 60 mA. Strømstyrken er "kun" ca. 30 x lab, hvilket skyldes, at spændingen ellers blev meget høj. 300 ml 5 M HCl tilsat til asken efter 3 døgn.
Palletank 2	15 l pH-justeret askepot slamfase, finfraktion. pH = 5,5 31 % TS, 17,2 mg Cd/kg ~ 80 mg Cd	800	6	3,0	Næsten som ovenstående, men med pH-justeret aske, strømstyrke 3,0 A – svarer til ca. 72 x opskalering i forhold til 40 mA. (Ingen syretilsætning til asken under forsøget)

Den pH-justerede aske, der blev brugt til "Palletank 2" forsøget havde en start pH på 5,5, hvilket kun er ca. 0,5 pH enheder lavere end den ikke pH-justerede aske fra "Palletank 1" (tabel 7). De var forventet, at pH i den justerede aske ville ligge på 4,0 – 4,5, da det var det niveau, den oprindeligt var blevet justeret ned til i forbindelse med vaskeprocessen i "Askepot". At den ved udtagning til "Palletank 2" forsøget var noget højere, skyldes sandsynligvis, at den ved opbevaring i lagertank efter vask i "Askepot" på et tidspunkt er blevet blandet op med en mængde ikke pH-justeret aske.

Resultater og diskussion

Askekarakterisering

Resultaterne af askekarakteriseringen er beskrevet/illustreret i tabel 8 samt figur 6 (desorptions pH-afhængighed) og figur 7 (udrystning med forskellige desorptions reagenser).

Det ses af tabel 8 og figur 6 at askerne er temmelig forskellige med hensyn til f.eks. pH og indhold af cadmium; men ret ens hvad angår pH desorptionsafhængighed, hvor kun askepot asken skiller sig ud. Disse forskelle og ligheder er diskuteret nærmere i det følgende.

Tabel 8. Karakteriseringsresultater for de 5 asker (pH, vandindhold, glødetab, metalkoncentrationer og indhold af vandopløselig chlorid). De listede Cd koncentrationer i askepot asken er fundet efter inddampning af slamfase.

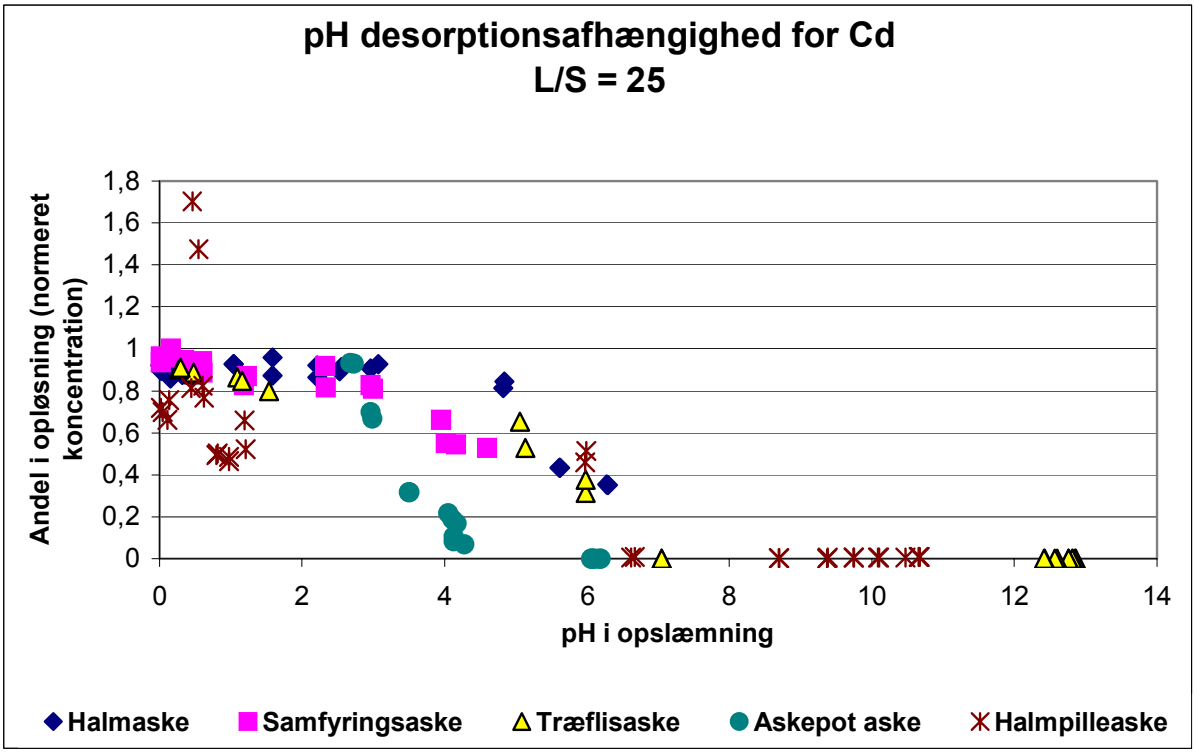
	Gennemsnit/standardafvigelse				
	Halmaske	Samfyringsaske	Træflis aske	Askepot	Halmpilleaske
pH	5,5 ± 0,0	3,7 ± 0,0	13,3 ± 0,0	5,6 ± 0,0	10,8 +/- 0,0
Vandindhold (%)	0,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	~ 85	0,2 ± 0,2
Glødetab (%)	8,0 ± 0,2	12,4 ± 1,1	2,2 ± 0,1	9,0 ± 0,3	1,3 ± 0,01
Cd (mg/kg DM)	18,0 ± 0,6	8,8 ± 0,4	12,1 ± 0,6	64^{1} ± 1,6 53^{2} ± 3,3 58^{3} ± 2,5	2,28 ± 0,06
Cu (mg/kg DM)	79,0 ± 0,7	137 ± 5	303 ± 3	370 ± 105	Ej målt
Zn (mg/kg DM)	572 ± 11	1331 ± 29	800 ± 6	1271 ± 206	152 ± 20
Pb (mg/kg DM)	92,7 ± 3,9	74,0 ± 4,0	102 ± 2	194 ± 23	98,8 ± 15
Ni (mg/kg DM)	15,0 ± 1,4	10.900 ± 180	77,0 ± 1,8	35,3 ± 7,6	35,6 ± 3,5
Mn (mg/kg DM)	75,0 ±	4828 ±	10150 ±	895 ± 102	252 ± 3,7
Fe (g/kg DM)	2,0 ± 0,1	16,0 ± 0,5	3,8 ± 0,5	2,6 ± 1,3	3,5 ± 0,8
K (g/kg DM)	485 ± 12	49 ± 3	323 ± 0	291 ± 18,6	205 ± 10,3
Ca (g/kg DM)	2,7 ± 0,1	9,5 ± 1,4	112 ± 3,6	12,1 ± 1,0	32,0 ± 1,5
Cl^- (%)	20	0,7	3,2	2,8	2,8

[1]Cd koncentrationen i finfraktionen, batch 1, [2]Cd koncentrationen i finfraktionen, batch 2, og [3]Cd koncentrationen i grovfraktionen. *Variationen i koncentrationen af Cd mellem de tre batches kan formentlig tilskrives, at vandindholdet (og dermed indholdet af opløste salte) har varieret lidt i de udtagne (og herefter inddampede) prøver. Den opgivne koncentration af de øvrige metaller i askepot asken er målt på finfraktionen, batch 2.*

Halmasken har et cadmium indhold på 18 mg Cd/kg, hvilket er mere end 3 gange højere end den højest tilladte grænseværdi for halmaske til jordbrugsformål (H1 < 5 mg Cd/kg, jfr. tabel 1). Halmaskens naturlige pH-værdi er på ca. 5,5, og det ses af figur 6, at ca. 50 % af cadmium indholdet er opløseligt ved denne pH.

Samfyringsasken indeholder 8,8 mg Cd/kg, hvilket betyder, at hvis det havde været en ren træaske, havde den overholdt kravene til kategori T1 (den ringeste kategori for træasker). Den nuværende lovgivning tillader dog ikke genanvendelse af samfyringsasker (samfyring med fossilt brændsel) til jordbrugsformål overhovedet. Askens pH-værdi er på bare 3,7, hvilket er usædvanligt lavt. Omkring 70 % af cadmium indholdet er opløseligt ved denne pH (figur 6). Det bemærkes, at samfyringsasken har et meget højt indhold af nikkel (>10 g/kg), stammende fra fuelolien, og der forventes af samme årsag også høje koncentrationer af vanadium i asken (er ikke analyseret). Disse egenskaber er problematiske i forhold til evt. genanvendelse af asken. Indholdet af uforbrændt stof er også højt (glødetabet er 12 %).

Træflisaskens cadmium indhold er 12 mg/kg, hvilket betyder, at den akkurat overholder kravene til den ringeste kategori (T1), hvor grænseværdien er 15 mg/kg (tabel 1). Asken er meget basisk (pH 13,3), hvilket formentlig kan tilskrives et højt indhold af CaO og andre metaloxider (Steenari et al., 1999; Hansen et al., 2000). Cadmium er ikke opløseligt ved denne høje pH (figur 6).

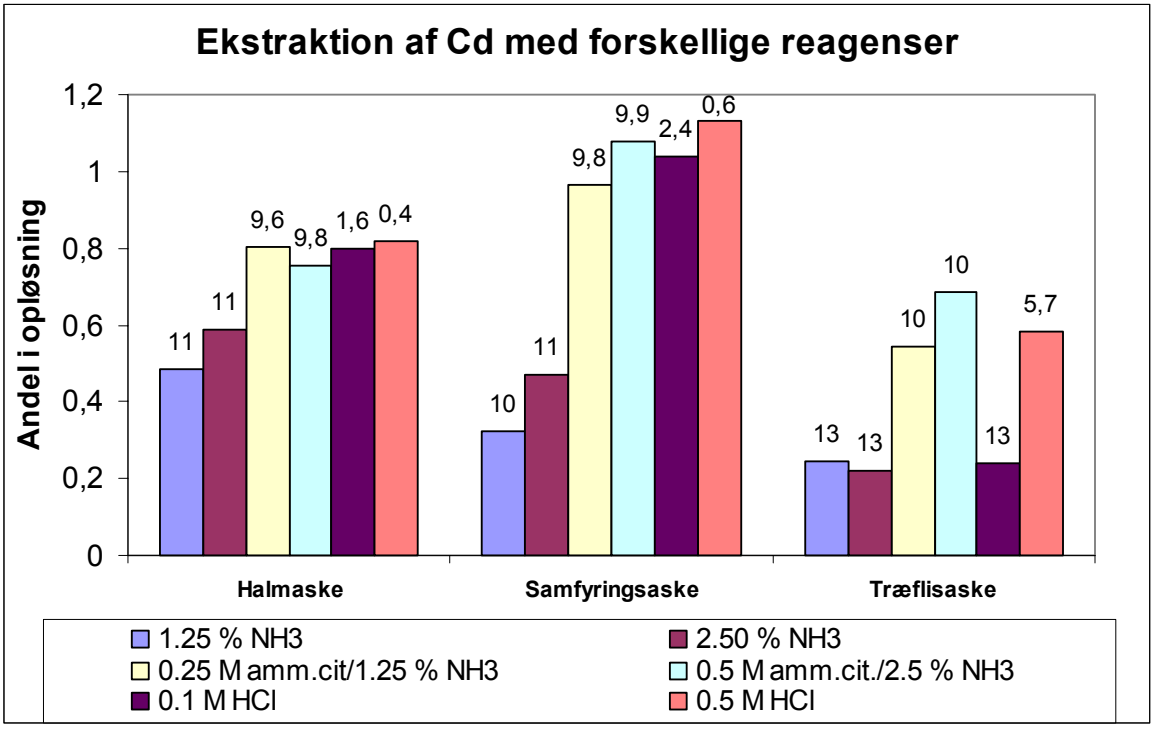


Figur 6: pH desorptions afhængighed for de 5 asketyper (ekstraktion med HNO_3).

Askepot asken, der jo er en opslæmmet, sorteret halmaske, har en pH værdi på 5,6, hvilket er tæt på pH værdien for den "rå" halmaske. Derimod er cadmium indholdet markant højere end i de øvrige asker, nemlig mellem 53 og 64 mg Cd/kg (bestemt på inddampet slamfase), hvilket er mere end 10 gange grænseværdien. Det høje cadmium indhold i forhold til den rå halmaske skyldes en opkoncentrering, idet mange letopløselige salte såsom KCl og NaCl, der kan udgøre op til 80 – 90 % af rå halmaske (på vægtbasis), er fjernet med vandfasen ved behandling i "Askepot" anlægget. Ved yderligere vask af opslæmningen er cadmium koncentrationen observeret at stige yderligere (hhv. 87 mg/kg efter 1 vask, 108 mg/kg efter 2 x vask og 112 mg/kg efter 3 x vask).

Halmpilleaskens pH er bemærkelsesværdigt høj (10,8), både i forhold til halmaskerne fra Avedøreværket ("halmaske" og "askepot" aske) og i forhold til halmasker fra ristefyring i øvrigt (Hansen et al., 2000). Cadmium er ikke opløseligt ved denne høje pH værdi (figur 6). Halmpilleaskens indhold af cadmium er kun 2,3 mg/kg, og den kan således overholde kravene til den næst-strengeste kategori for halmaske: kategori H2 (0,5 – 2,5 mg Cd/kg – se tabel 1). Den forholdsvis lave cadmium koncentration kan formentlig tilskrives fyringsteknologien (støvfyring). Ved støvfyring udgør flyveaskefraktionen den største askefraktion, mens der ved ristefyring dannes mest bundaske. Jo større fraktion af asken, der udtages som flyveaske, jo mindre koncentreret bliver cadmium indholdet i denne (jf. tidligere teoriafsnit om hvordan cadmium opkoncentreres i flyveasken ved kondensering på flyveaskepartiklernes overflade). Det kan endvidere nævnes, at halmpilleasken ved håndtering virkede mere kompakt (tungere) og mere grovkornet (nærmest som flyvesand) end halmasken fra Avedøreværket.

For halmasken, samfyringsasken, træflisasken og halmpilleasken gælder det, at cadmium begynder at desorbere når pH kommer under ca. 6 (figur 6). Askepot asken skiller sig derimod ud fra dette mønster, idet cadmium i denne aske først begynder at desorbere ved pH ca. 4. Denne forskel tilskrives, at de lettest opløselige cadmium forbindelser (cadmium-chlorider) allerede er udvasket fra denne aske i forbindelse med behandlingen i "Askepot" anlægget, hvorimod de fire øvrige asker er ubehandlede. Der er temmelig store variationer i desorptionsresultaterne for halmpilleasken, især ved de lavere pH værdier. Disse variationer tilskrives primært analyseunøjagtigheder pga. de generelt meget lave koncentrationer af cadmium i denne aske og i mindre grad inhomogenitet i asken.



Figur 7: Ekstraktion af Cd med forskellige reagenser. Resultater for halmaske, samfyringsaske og træflisaske. Der blev ikke lavet tilsvarende ekstraktionsforsøg med askepot asken og halmpilleasken. Tallene over hver søjle er opslæmningernes slut-pH

Figur 7 viser andelen af cadmium ekstraheret fra hhv. halmasken, samfyringsasken og træflisasken med forskellige, potentielle desorptionsreagenser. De valgte desorptionsreagenser er hhv. ammoniumcitrat, ammoniak (NH_3) og saltsyre (HCl) i forskellige koncentrationer. Ammoniumcitrat og ammoniak er valgt fordi de teoretisk er gode kompleksbindere under basiske forhold og tidligere har vist gode egenskaber som desorptionsreagens ved elektrodialytisk rensning af flyveasker (Pedersen 2002b), samtidig med at de er biologisk nedbrydelige. Citrat kan danne opløselige chelatforbindelser (ringformede komplekser, der er meget stabile) med de fleste tungmetaller, mens ammoniak kan danne et særligt stabil tetraammin-kompleks ($Me[NH_3]_4^{2+}(aq)$), med visse metalioner, herunder Cu^{2+} og Cd^{2+} (Kofstad, 1992). HCl er valgt fordi det dels har en syrevirkning, men også fordi Cl^- kan forventes at have en kompleksdannende effekt i forhold til cadmium. Endelig har HCl en fordel frem for eksempelvis HNO_3, idet det ikke tilfører "fremmede" anioner til askerne (askerne har i forvejen et højt indhold af chlorid).

Det ses af figur 7, at det vha. ammoniumcitrat, og i mindre grad også med ammoniak, er muligt at ekstrahere en del cadmium fra de tre asker under basiske forhold. Dette tilskrives disse reagensers kompleksdannende egenskaber. HCl er også en ret god desorptionsreagens. Cadmium kompleksbinder i meget høj grad med Cl^-, og alene askernes naturlige chlorid-indhold er med til at holde cadmium i opløsning ved temmelig høje pH-værdier. Ved sammenligning af figur 7 med figur 6 ses det dog, at der ingen markant forskel er på, hvad der kan ekstraheres med HCl ved en given pH værdi i ovennævnte ekstraktionsforsøg, sammenlignet med hvad der blev ekstraheret med HNO_3 ved tilsvarende pH forhold (figur 6). Dette tilskrives, at syreeffekten dominerer over komplekseringen i det pågældende, lave pH-område.

Elektrodialytiske rensningsforsøg (laboratorieskala og bench-skala)

Resultaterne af de forskellige rensningsforsøg i laboratorie- og bench-skala (fase 1, 2 og 3) er opstillet skematisk i tabellerne 9 – 14 i form af brutto-rensningsresultater (opnået cadmium koncentration (mg/kg TS), slut-pH i asken, spændingsfald over forsøget og massebalancer for cadmium og aske). Forsøg, der går igen i flere serier, er markeret med farver.

Herefter følger en diskussion af resultaterne fra hver serie, understøttet af figurer, der viser fordelingen af cadmium efter rensning i de forskellige serier. Hvor det er relevant for diskussionen, er der endvidere tilføjet mere detaljerede resultater. Supplerende resultater (rensningens udvikling over tid) er endvidere afbildet for alle forsøgsserier på Bilag 1.

Tabel 9: Brutto-rensningsresultater for rensningsforsøg på halmaske (laboratorieskala).

Halmaske	Karakteristiske parametre	Cd konc. slut (mg/kg)	Slut pH i asken	Spændingsfald (V)	Cd genfinding (%)	Aske genfinding (%)
Serie 1.1 halmaske (askemængde), vand, 40 mA	50 g TS	1,9	Ej målt	2,8-5,9	85	11
	75 g TS	3,4	0,71	2,0-7,4	97	15
	100 g TS	2,9	0,78	2,7-7,8	58	13
Serie 2.1 halmaske (forbehandling), 75 g, 40 mA	Vand	3,4	0,71	2,0-7,4	97	15
	NH_3	60,7	9,80	3,9-14,3	68	14
	1 x vask	3,9	1,66	3,2-6,6	69	9,1
	Vask+HNO_3	3,7	1,04	3,0-4,8	70	9,9
Serie 2.2 halmaske (strømstyrke), 75 g, vand	40 mA	3,4	0,71	2,0-7,4	97	15
	60 mA	2,1	1,02	2,5-12,7	66	11

Tabel 10: Brutto-rensningsresultater for rensningsforsøg på samfyringsaske (laboratorieskala).

Samfyringsaske	Karakteristiske parametre	Cd konc. slut (mg/kg)	Slut pH i asken	Spændingsfald (V)	Cd genfinding (%)	Aske genfinding (%)
Serie 1.1 samfyringsaske (askemængde), vand, 40 mA	50 g TS	0,6	Ej målt	3,3-8,6	90	49
	100 g TS	0,7	1,20	2,7-5,6	94	52

Tabel 11: Brutto-rensningsresultater for rensningsforsøg på træflisaske (laboratorieskala).

Træflisaske	Karakteristiske parametre	Cd konc. slut (mg/kg)	Slut pH i asken	Spændingsfald (V)	Cd genfinding (%)	Aske genfinding (%)
Serie 1.1 træflisaske (askemængde), vand, 40 mA	50 g TS	1,9	0,97	2,3-7,2	121	30
	75 g TS	8,7	2,57	3,2-8,3	69	44
	100 g TS	19,4	6,45	2,2-6,3	108	58
Serie 2.1 træflisaske (forbehandling), 75 g, 40 mA	Vand	8,7	2,57	3,2-8,3	69	44
	HNO_3	1,3	0,99	2,3-26,0	70	37 (20)

Tabel 12: Brutto-rensningsresultater for rensningsforsøg på askepot aske (laboratorieskala).

Askepot	Karakteristiske parametre	Cd konc. slut (mg/kg)	Slut pH i asken	Spændingsfald (V)	Cd genfinding (%)	Aske genfinding (%)
Serie 1.1 askepot, batch 1 (med/uden vask) 400 ml opslæmning	Rå	3,5	1,34	2,9-4,6	94	-
	1 x vask	2,0	1,12	3,2-8,7	108	-
	2 x vask	1,8	1,65	3,8-9,8	92	-
	3 x vask	1,8	1,44	3,2-5,4	105	-
Serie 2.1 askepot, batch 1 (med/uden syretilsætning), 1 x vask, 40 mA	1 x vask	2,0	1,12	3,2-8,7	108	-
	Vask+HNO_3	4,4	0,85	2,3-4,4	118	-
Serie 2.2 askepot, batch 1 (strømstyrke), 1 x vask, vand	40 mA	2,0	1,12	3,2-8,7	108	-
	60 mA	1,2	0,97	3,3-6,0	112	-
	80 mA	1,7	1,0	3,7-6,2	122	-
Serie 2.3 askepot, batch 1 (rensningstid)	14 dage	1,2	0,97	3,3-6,0	112	-
	96 timer	6,6	1,71	4,0-6,2	124	-
	48 timer	157	3,98	3,6-5,6	123	-
	24 timer	155	4,47	4,2-8,2	148	-
Serie 2.4 askepot, batch 1 (askemængde) 400, 200 ml opslæmning	96 timer	6,6	1,71	4,0-6,2	124	-
	48 timer	157	3,98	3,6-5,6	123	-
	48 timer, halv askemængde	5,5	1,9	4,8-6,4	119	-
Serie 2.5 askepot, batch 2 (omrøringshastighed) 200 ml opslæmning, 1 x vask, 60 mA, 48 h,	25 omdr./s.	7,5	2,04	4,6-5,3	109	-
	1 omdr./s.	5,8	2,00	4,2-5,3	110	-
	0 omdr./s.	68,9	2,24	4,8-5,6	98,6	-
Serie 2.6 askepot, batch 2 (med/uden pH-justering)	Vand, 48 h	7,5	2,04	4,6-5,3	109	-
	Titreret til pH 3, 24 h	22,9	2,36	4,9-5,0	139	-
Serie 2.7 askepot, batch 2 (fin/grov fraktion)	finfraktion	7,5	2,04	4,6-5,3	109	-
	grovfraktion	5,86	1,74	4,1-5,9	(87)	-

Tabel 13: Brutto-rensningsresultater for rensningsforsøg på halmpillesaske (laboratorieskala).

Halmpilleaske	Karakteristiske parametre	Cd konc. slut (mg/kg)	Slut pH i asken	Spændingsfald (V)	Cd genfinding (%)	Aske genfinding (%)
Serie 1.1 halmpilleaske	60 mA, 1 x vask, 2 uger	0,29	3,97	4,5-133 (generelt høj)	214	48

Tabel 14: Brutto-rensningsresultater for rensningsforsøg på askepot aske i bench-skala.

Askepot, bench skala	Karakteristiske parametre	Cd konc. slut (mg/kg)	Slut pH i asken	Spændingsfald (V)	Cd genfinding (%)	Aske genfinding (%)
Badekar 1.1	260 mA, 6 dage	6,96	2,37	4,1 – 5,5	84	-
Palletank 1.1	1,0 – 2,0 A	8,21	2,41	19,3 – 33,0	> 48	-
Palletank 2	3,0	7,42	2,50	19,0-27,9	> 93	-

Det ses af tabellerne 9 - 14 at cadmium koncentrationen i asken generelt er blevet reduceret efter den elektrodialytiske rensning (dog med visse undtagelser, der diskuteres nærmere senere). For samtlige asker er det lykkedes at komme under grænseværdierne for genanvendelse til jordbrugsformål i et eller flere forsøg. Dette viser, at alle de undersøgte asker potentielt kan renses med den elektrodialytiske metode. Der er dog stor forskel på, hvor hurtigt/nemt rensningen er forløbet med de forskellige asker. Hvis der kigges på serie 1 forsøgene ses det f.eks., at mens grænseværdierne er nået i alle serie 1 forsøg på hhv. halmasken, samfyringsasken og askepot asken, er det kun tilfældet i 2 ud af 3 forsøg med træflisasken. Og omvendt er den suverænt største reduktion i cadmium koncentration opnået i forsøgene med askepot aske.

Det blev efter de indledende forsøg besluttet, at optimeringen af rensningen primært skulle foretages på askepot asken og halmasken. Dette primært fordi halmaskerne fremover kan forventes at komme til at udgøre en stor del af den samlede askemængde fra biobrændsler. Endvidere er det i forhold til at kombinere den elektrodialytiske rensning med "Askepot" processen naturligvis i sig selv relevant at kigge på en aske, der allerede har været behandlet i "Askepot" anlægget.

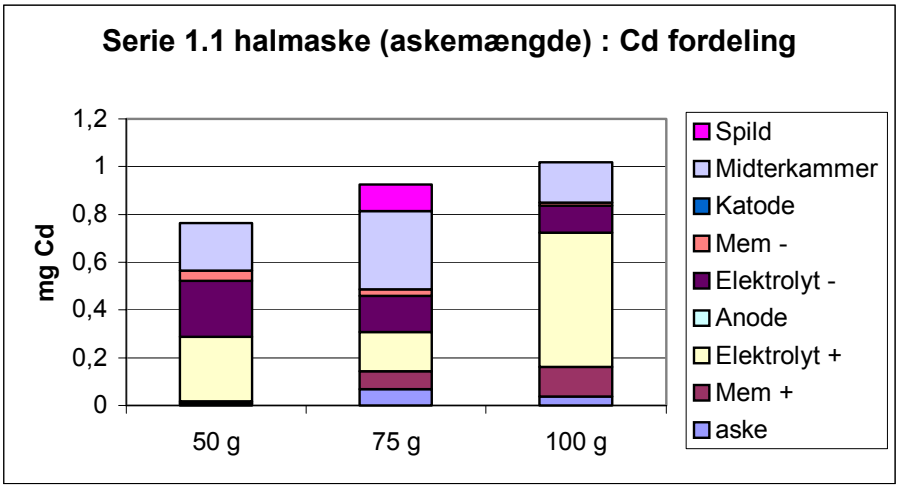
I bench-skala forsøgene på askepot asken er der i alle tre tilfælde renset ned til en koncentration på mellem 7,0 og 8,2 mg Cd/kg, hvilket er meget tæt på grænseværdien på 5,0 mg/kg for halmaske. At cadmium koncentrationen ikke er kommet endnu længere ned hænger sammen med, at slut-pH i asken ligger stadig ligger lidt højere end i de mest succesfulde rensningsforsøg i laboratorieskala - nemlig på mellem 2,4 og 2,5 i alle tre bench-skala forsøg. Generelt er rensningen i bench-skala forsøgene foregået langsommere end i laboratorieskala, og forsuringen af asken er også gået langsommere, især i "palletank 1" forsøget. Dette hænger muligvis sammen med, at der er kørt med et meget større L/S – forhold i bench-skalaforsøgene (L/S > 90) i forhold til laboratorieskalaforsøgene (L/S 4 – 13). Betydningen af et meget stort L/S-forhold i forhold til forsuring mm. under elektrodialytisk rensning kendes ikke, da det normalt ikke er relevant med meget store L/S-forhold (> 10) ved rensning i laboratorieskala.

Aske genfindingsprocenten er generelt meget lav (< 50 %) i de fleste forsøg. Dette skyldes, at en stor del af de letopløselige mineraler (f.eks. KCl, NaCl, $CaCl_2$) i asken går i opløsning under rensningen (Wang et al., 2001; Pedersen, 2003; Pedersen & Gardner, 2003). Af denne årsag er slutkoncentrationen af cadmium i askerne efter rensning "misvisende", i forhold til hvor stor en mængde cadmium (i mg), der reelt er fjernet under rensningen. I enkelte forsøg er cadmium koncentratio-

nen i asken således højere efter rensning end den var før, grundet massetabet. Dette er f.eks. tilfældet for to forsøg i askepot serie 2.3 (rensningstid).

Det ses endvidere ved sammenligning med tabel 8, at pH i askerne er faldet markant i forhold til startværdierne i alle rensningsforsøg med undtagelse af det halmaskeforsøg, hvor der blev tilsat ammoniak til asken (Serie 2.1 halmaske). Dette pH fald – som er meget nyttigt, idet det fremmer desorptionen af cadmium – er også kendt fra elektrodialytisk rensning af jord, men mekanismen er som tidligere nævnt ikke tilbundsgående forstået. De gængse teorier går på, at forsuringen skyldes vandsplitning ved anionbyttermembranen og/eller passage af H^+ gennem membranen fra anolytten (Ottosen et al., 2000).

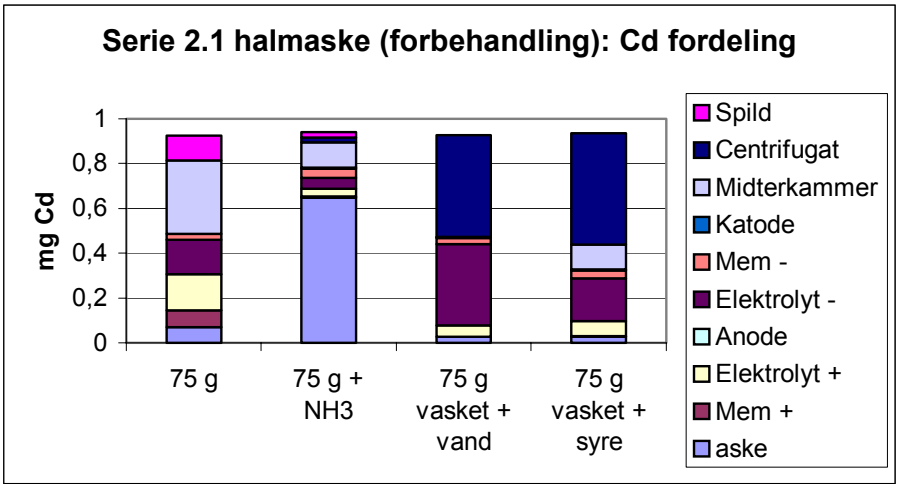
I det følgende undersøges, hvordan cadmium er fordelt i cellerne efter rensning i de forskellige serier.



Figur 8: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 1.1. halmaske

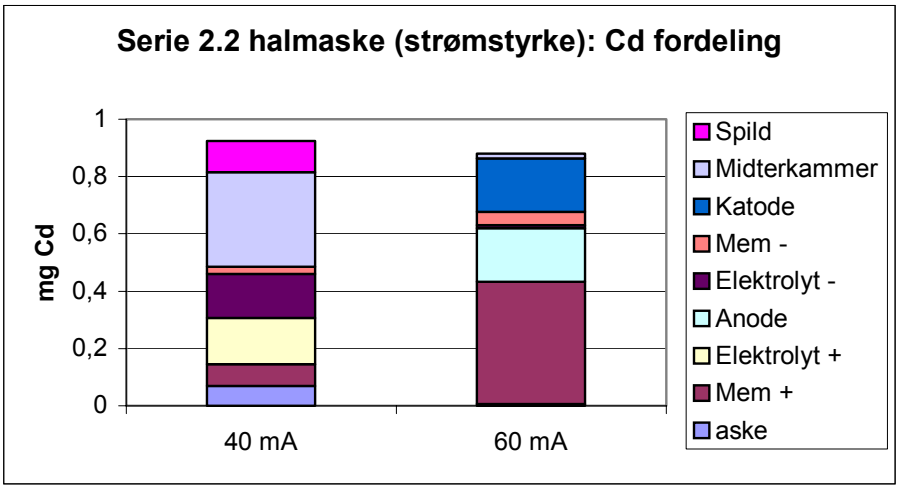
Serie 1.1 halmaske (varierende askemængde): Det ses af figur 8 at mængden af cadmium (mg), der er tilbage i asken efter rensning, er lav i alle tre forsøg. Dette bekræfter et godt rensningspotentiale for den pågældende halmaske. I alle tre forsøg er cadmium udrenset til både anodesiden (+) og til katodesiden (-), hvilket indikerer, at cadmium fjernes som både negative komplekser (f.eks. $CdCl_2^{2-}$) og som positive forbindelser (Cd^{2+}, $CdCl^+$). Der er dog også en del cadmium tilbage i midterkammeret i alle forsøg. Dette kan enten skyldes, at forsøget endnu ikke er renset til ende, eller at cadmium også findes som uladede forbindelser (f.eks. $CdCl_2^0$), der ikke flyttes med strømmen.

Serie 2.1 halmaske (forbehandling): Det ses af figur 9 at der er en meget stor mængde cadmium tilbage i asken i forsøget med NH_3 tilsætning, mens andelen er meget lav i de øvrige forsøg i denne serie. Det viser, at ammoniak ikke er en egnet desorptionsreagens til mobilisering af cadmium i halmasken ved høj pH. Cadmium danner ellers – teoretisk set – stabile komplekser med ammoniak (tetraammin komplekser), (Kofstad, 1992), og fra figur 9 sås det, at 50 – 60 % cadmium kunne ekstraheres med NH_3 i batch ekstraktions forsøg. Grunden til, at ammoniak ikke er effektivt i kombination med elektrodialytisk rensning i denne aske kan skyldes, at ammoniakken fordamper i det åbne, omrørte system, og derfor reelt ikke er til stede i tilstrækkeligt overskud.



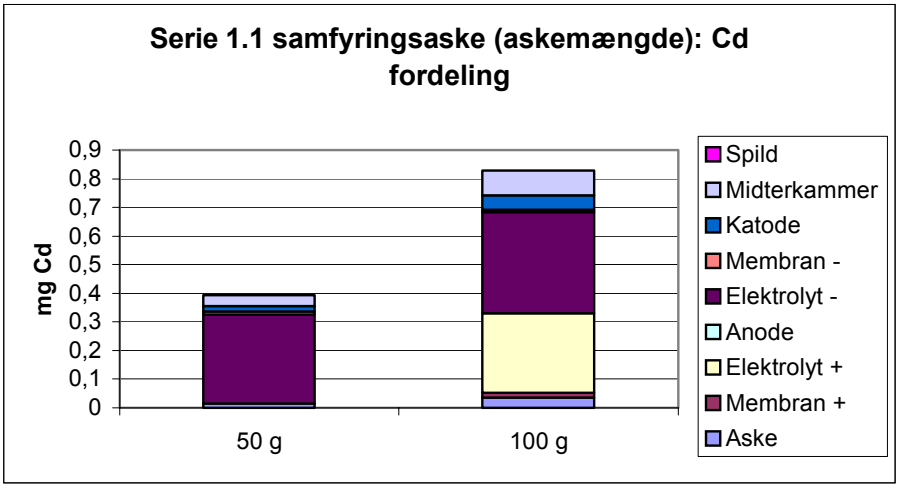
Figur 9: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 2.1. halmaske

I to af serie 2.1 forsøgene er halmasken vasket en gang med destilleret vand inden rensning, og det ses af figuren, at omkring halvdelen af den oprindelige cadmium mængde fjernes med væskefasen i forbindelse med denne vask. Det stemmer godt overens med resultaterne fra pH-desorptions undersøgelserne (figur 6). Det ses endvidere af figuren, at cadmium i de vaskede forsøg primært fjernes mod katoden (-), hvilket indikerer, at vasken har fjernet letopløselige cadmium-chlorider (som hovedsageligt er negativt ladede, $CdCl_4^{2-}$, $CdCl_3^-$). I forsøget med syretilsætning (tilsat som ny væskefase efter bortdekantering af vaske-vandet) er der en del cadmium tilbage i midterkammeret, mens dette ikke er tilfældet i forsøget med tilsætning af destilleret vand. Dette skyldes sandsynligvis, at syretilsætningen har nedsat strømeffektiviteten, fordi der er blevet tilført mange ekstra ioner. *Det kan altså ikke umiddelbart betale sig at tilsætte syre – i hvert fald ikke i så store mængder, som det her var tilfældet!!!*



Figur 10: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 2.2. halmaske

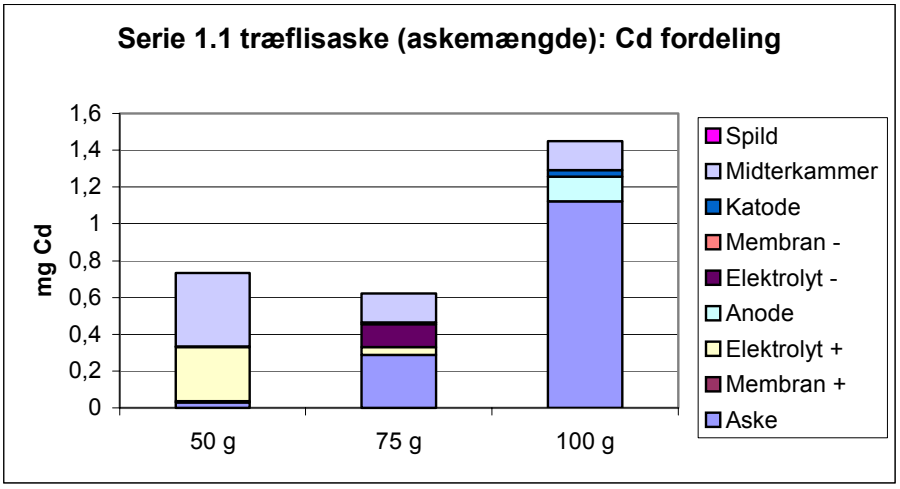
Serie 2.2 halmaske (strømstyrke): Af figur 10 ses det, at mens cadmium i 40 mA forsøget hovedsageligt findes i opløsning i elektrolytter og midterkammer, har cadmium i 60 mA forsøget i høj grad sat sig i membranerne og på elektroderne, mens næsten intet findes i opløsning. At cadmium har sat sig på katoden må være et direkte resultat af, at rensningsprocessen grundet den højere strømstyrke er mere fremskreden (cadmium reduceres elektrokemisk på katoden). Derimod er det usædvanligt at se, at cadmium sætter sig på anoden og i anionbyttermembranen. Der er ikke umiddelbart nogen logisk forklaring på dette.



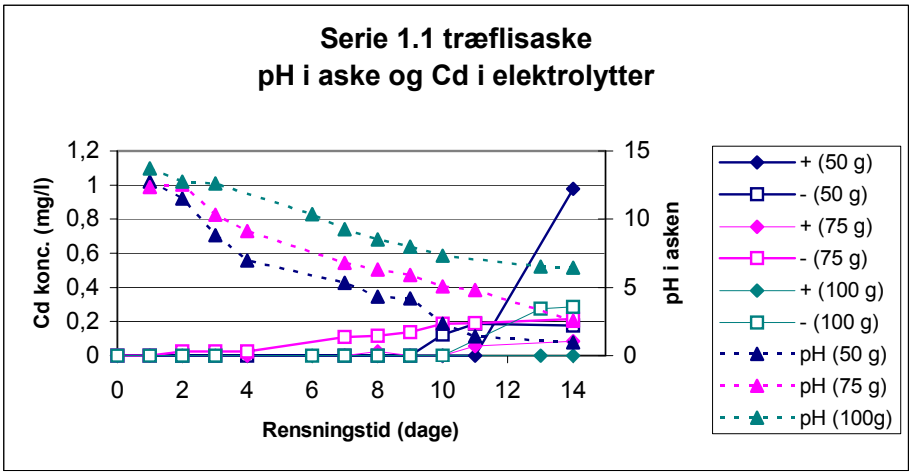
Figur 11: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 1.1. samfyringsaske

Serie 1.1 samfyringsaske (askemængde): Det ses af figur 11 at langt det meste cadmium er fjernet fra asken i begge rensningsforsøg på samfyringsasken, hvilket tyder på et godt rensningspotentiale for denne aske. I forsøget med lille askemængde findes cadmium hovedsageligt i katolytten (-), mens der også er en stor del i anolytten i forsøget med stor askemængde. Billedet kan dog være sløret af, at koncentrationerne i væskerne ligger tæt på detektionsgrænsen for flamme AAS (som var det der blev benyttet til analyse af elektrolytvæskerne i dette forsøg).

Serie 1.1 træflisaske (askemængde): Det ses af figur 12, at der ved rensning af træflis asken er en tydelig stigning i andelen af cadmium, der er tilbage i asken med stigende askemængde i cellen. Denne udvikling kan forklares ud fra udviklingen i askens pH under rensningen (tabel 11). Mens pH stadig er høj (6,45) i forsøget med den største askemængde, er den faldet markant i de to øvrige forsøg (hhv. 2,57 og 0,97). Når dette sammenlignes med pH-desorptionskurven i figur 6 ses det, at cadmium først bliver opløseligt i denne aske, når pH kommer under ca. 6. Det ses endvidere af figur 12 og tabel 11 at genfindingen af cadmium er dårligere i forsøget med 75 g aske (69 %) end i de andre to forsøg. Der er ikke fundet nogen særlig årsag til dette i forbindelse med forsøgenes afvikling. Udviklingen i askens pH under rensningen i de tre serie 1.1 forsøg på træflisaken er afbildet i figur 13 sammen med koncentrationen af cadmium i elektrolytterne (summen af koncentrationen i hhv. anolytter og katolytter).



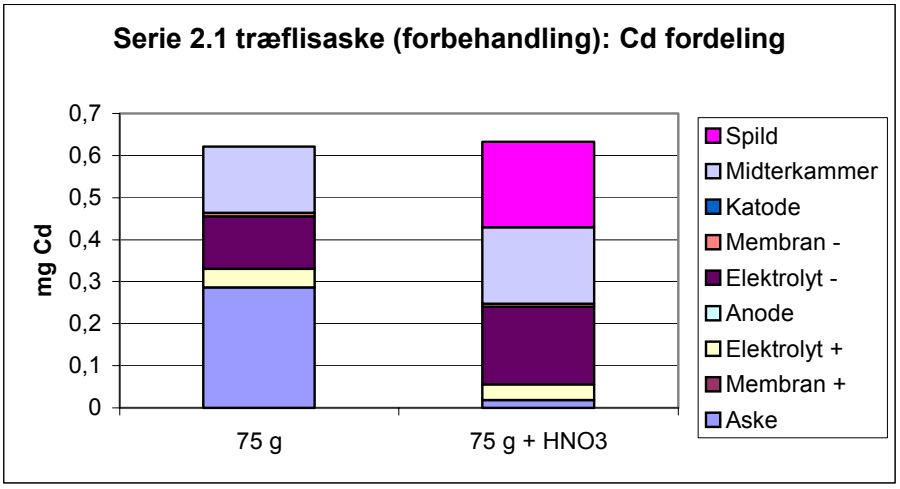
Figur 12: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 1.1. træflisaske



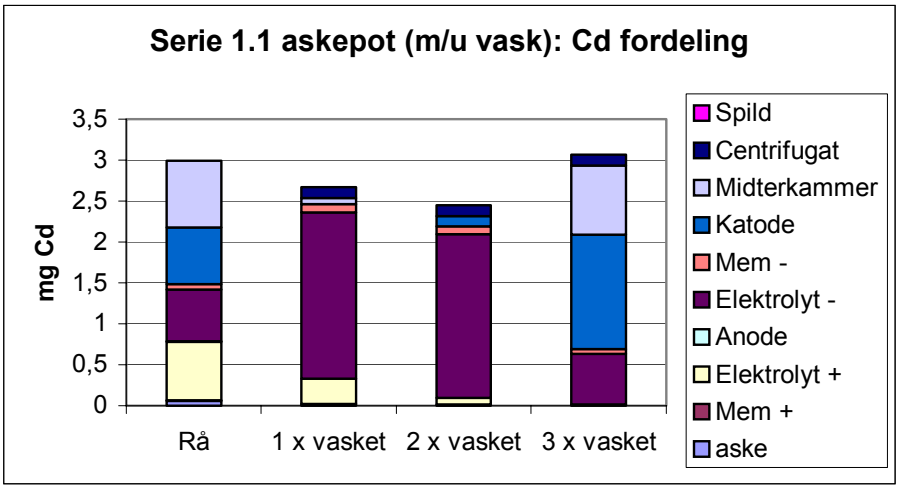
Figur 13: Serie 1.1 træflisaske. pH i asken og Cd i elektrolytter under rensningen.

Det ses af figur 13, at pH i træflisasken falder jævnt over tid i alle tre forsøg, hvilket tilskrives den tidligere omtalte forsuring pga. vandsplitning ved anionbyttermembranen. Det største pH fald ses i forsøget med den mindste askemængde (50 g), og tilsvarende ses det mindste pH fald i forsøget med størst askemængde (100 g). Tilsvarende figurer med udviklingen i pH i asken og cadmium i elektrolytter under rensningen er afbildet for de øvrige rensningsserier i Bilag 1.

Serie 2.1 træflisaske (forbehandling): Det ses af figur 14 at langt mindre cadmium er tilbage i træflis asken i det forsøg, hvor der er blevet tilsat syre, sammenlignet med referenceforsøget med vand. Det tyder dermed på, at syren har gavnet rensningsprocessen, sandsynligvis pga. sænkning af askens pH. Resultaterne skal dog tages med et vist forbehold, da der, som det fremgår af figuren, havde været et betydeligt spild fra cellen i løbet af syre-forsøget - askekammeret var løbet over. (Spildet blev opsamlet og analyseret – og som det ses indeholdt det meget cadmium).

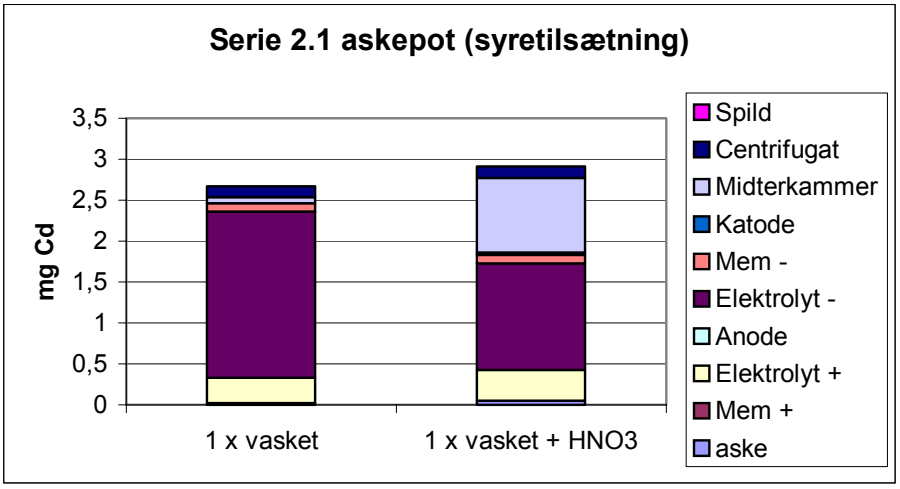


Figur 14: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 2.1. træflisaske.



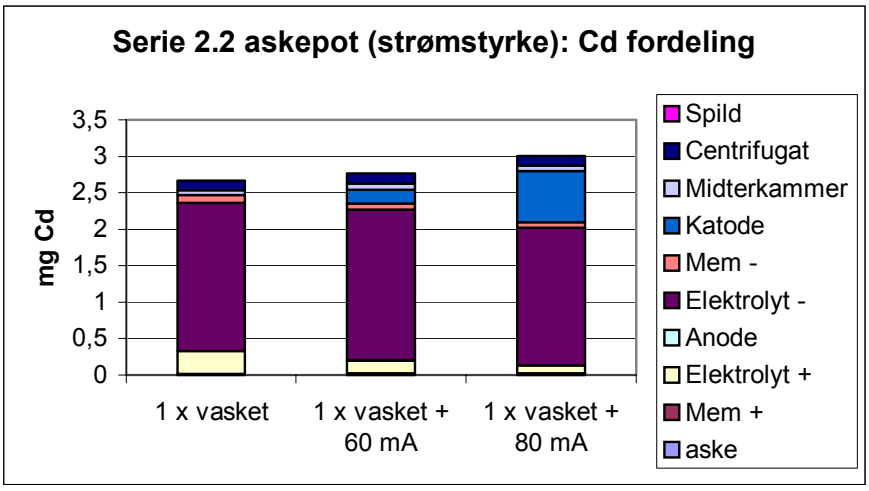
Figur 15: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 1.1 askepot.

Serie 1.1 askepot (m/u vask): Som det fremgår af figur 15 er cadmium indholdet i askepot asken reduceret til et minimum i alle fire indledende forsøg. Der er dog forskel på hvordan cadmium efterfølgende er fordelt i cellen, afhængig af forbehandlingen. Jo flere gange asken er vasket, jo mindre cadmium findes i anolytten (elektrolyt +). Dette er i tråd med resultaterne for den vaskede halmaske (serie 2.1 – figur 9) – vask fjerner især de (letopløselige) chloridforbindelser. Mens der stort set ikke findes cadmium tilbage i opløsning i midterkammeret i forsøgene med hhv. 1 og 2 gange vask, er der en ikke ubetydelig del i forsøget med 3 gange vask (uvist af hvilken årsag). Der er endvidere en langt større fraktion af cadmium udfældet på katoden i forsøget med 3 gange vask i forhold til de andre forsøg i denne serie.



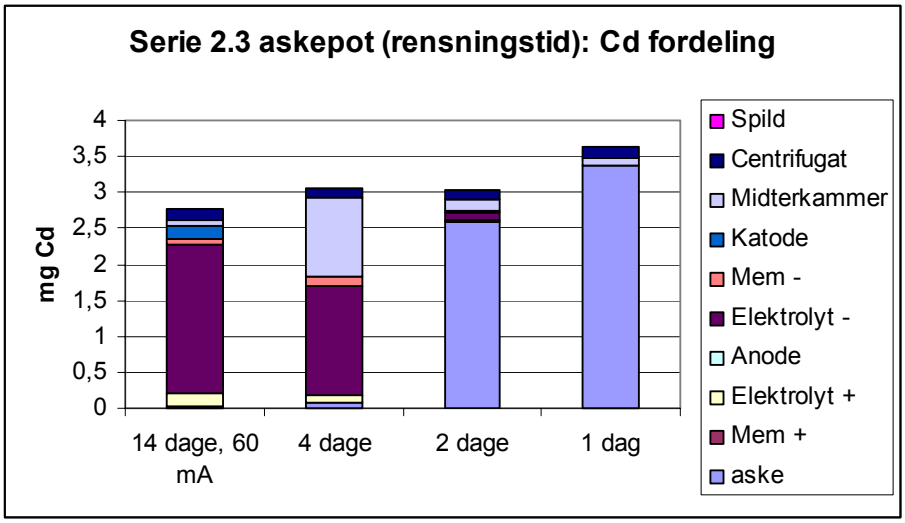
Figur 16: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 2.1 askepot.

Serie 2.1 askepot (syretilsætning): Af figur 16 ses det, at en stor del cadmium findes i midterkammeret i forsøget med syretilsætning, mens langt det meste cadmium er udrenset til elektrolytterne i forsøget med destilleret vand. Det indikerer, at vandforsøget har haft højere strømeffektivitet, hvilket formentlig skyldes en lavere koncentration af "harmløse" ioner i opløsning. Tilsvarende tendens sås i forsøgene med halmaske (figur 9).



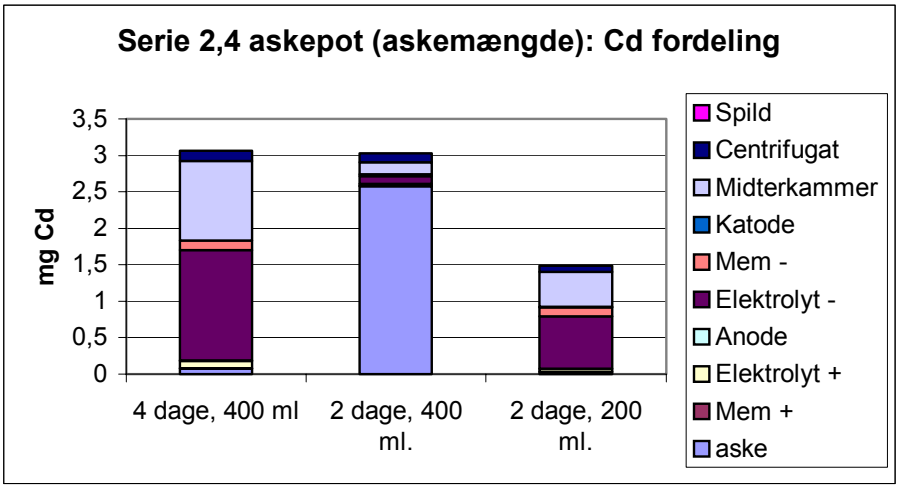
Figur 17: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 2.2 askepot

Serie 2.2 askepot (strømstyrke): Af figur 17 ses det, at en større del cadmium når at udfælde på katoden, når strømstyrken sættes op, hvilket tyder på hurtigere udrensning. I alle tre tilfælde er næsten al cadmium dog fjernet fra asken ved forsøgets slutning. Andelen af cadmium i anolytten (+) ser ud til at falde en smule med stigende strømstyrke.



Figur 18: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 2.3 askepot

Serie 2.3 askepot (rensningstid): I denne serie er rensningstiden søgt optimeret ved at nedsætte rensningstiden fra 14 dage til hhv. 4 dage, 2 dage og 1 dags varighed. Dette er sket med henblik på opskalering af rensningsprocessen. I et fuldskala-anlæg skal opholdstiderne helst ned på ca. et døgn eller mindre, før processen bliver rigtigt interessant som behandlingsmetode – økonomisk såvel som teknisk. Det ses af figur 18, at slutmængden af cadmium i asken falder markant med øget rensningstid. Efter 1 dag er stort set intet cadmium fjernet fra asken, efter 2 dage begynder der at ske en frigivelse, og efter 4 dage er cadmium stort fjernet fra asken og findes da primært i katolytten samt i væskefasen i midterkammeret. Efter 14 dage er Cd næsten fuldstændig udrenset fra midterkammeret.

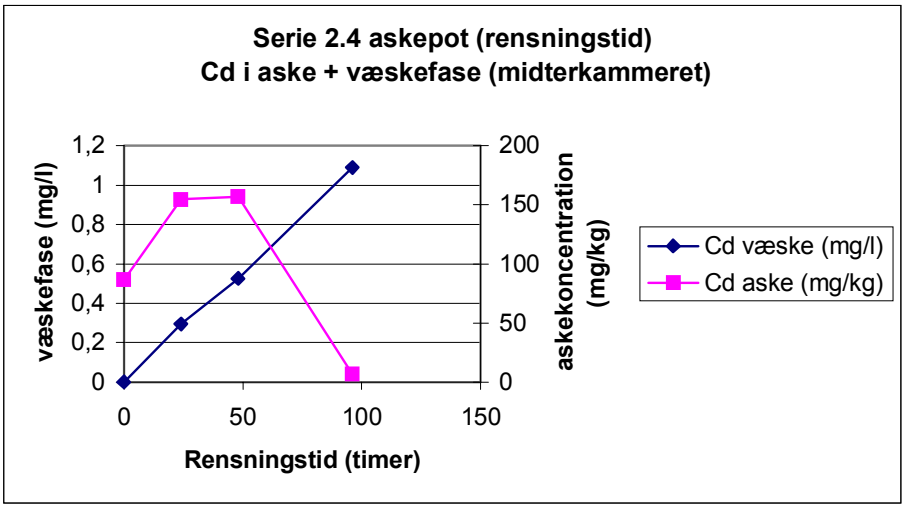


Figur 19: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 2.4 askepot

Serie 2.4 askepot (askemængde): For at undersøge forholdet mellem askemængden og rensningstiden, er der i denne serie lavet et forsøg med halv askemængde (200 ml) og 2 dages (48 timers)

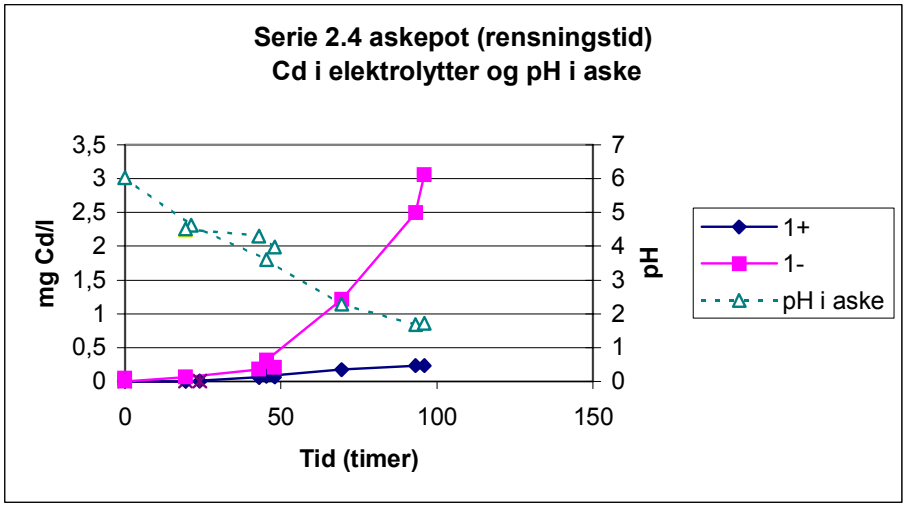
rensningstid. Det ses af figur 19 at der i dette forsøg med halv askemængde opnås en rensning svarende til 4 dages forsøget med den fulde askemængde, og at fordelingen af cadmium i cellen omtrent er den samme. *Med andre ord er der en omtrent lineær sammenhæng mellem askemængden og rensningshastigheden i det undersøgte område.* Tabel 12 bekræfter dette, idet slutkoncentrationen af cadmium i asken er næsten den samme i forsøget med 200 ml aske og 2 dages rensningstid som i forsøget med 400 ml og 4 dages rensningstid (5,5 mg/kg vs. 6,6 mg/kg). Dette må siges at være meget lovende i forhold til at opskalering processen til fuldskala, idet det så vil være muligt at "styre" opholdstiden vha. askemængden – eller omvendt. Det vil gøre dimensioneringen af et anlæg nemmere.

Med hensyn til genanvendelse af asken er det koncentrationen af cadmium i asken, der er afgørende for, om asken må spredes på markerne. I figur 20 er slutkoncentrationen af cadmium i asken (mg/kg tørstof) i de tre forsøg med fuld askemængde samt koncentrationen af cadmium i væskefasen afbildet som funktion af rensningstiden. I figur 21 er cadmiumkoncentrationen i elektrolytterne og pH i opslæmningen optegnet for de samme forsøg.

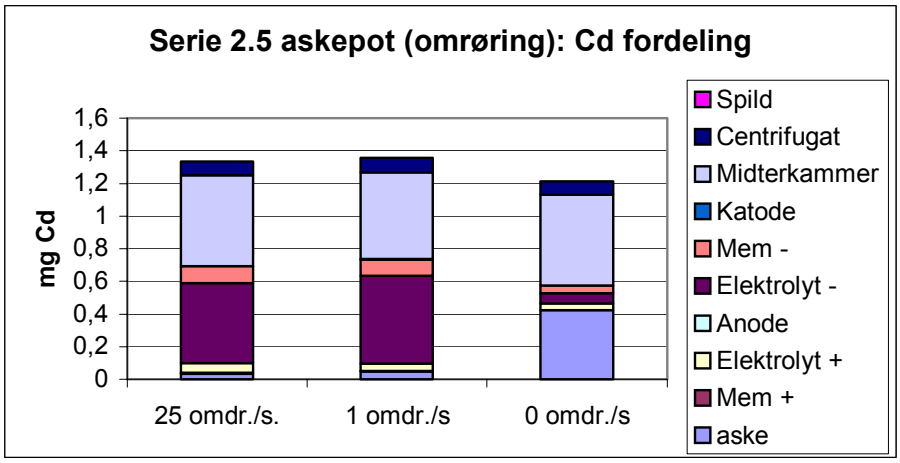


Figur 20: Cd i aske + væskefase som funktion af rensningstiden. Serie 2.3 askepot

Det ses af figur 20, at koncentrationen af cadmium i såvel asken som væskefasen ændrer sig betydeligt som funktion af rensningstiden. Koncentrationen af cadmium i væskefasen stiger nærmest lineært i hele perioden, mens koncentration i asken indledningsvis stiger (opkoncentreres pga. massetab) og herefter falder markant i perioden 48 – 96 timer. Dette fald er sammenfaldende med at der begynder at udrenses cadmium til elektrolytterne (primært katolytten) og pH kommer under ca. 3,5 (figur 21). Efter 96 timer er cadmium koncentrationen i asken nede på ca. 6,5 mg/kg, hvilket er tæt på grænseværdien for spredning på marker (5 mg/kg TS i kategori H1, jævnfør tabel 1).

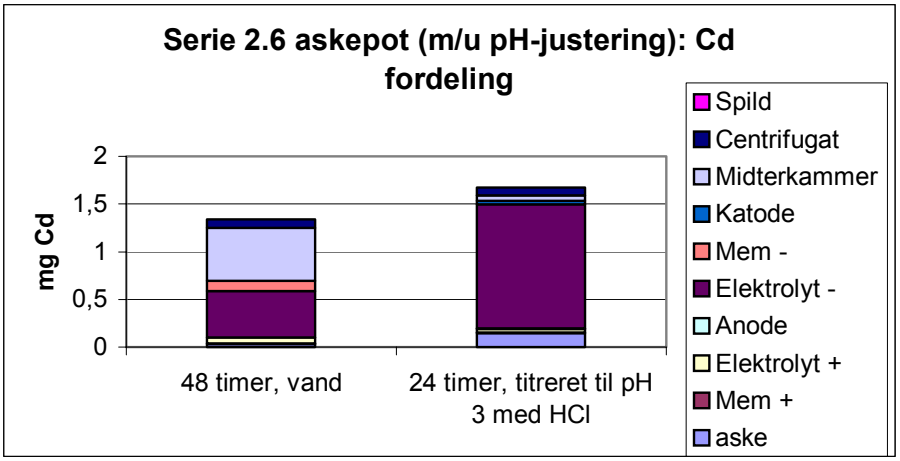


Figur 21: Cd i elektrolytter og pH i aske som funktion af rensningstiden. Serie 2.3 askepot



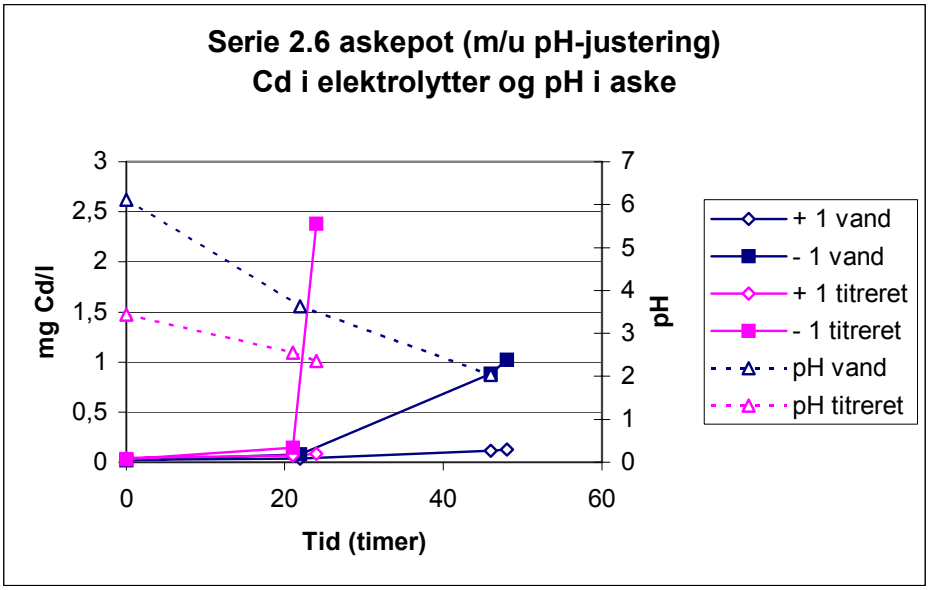
Figur 22: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 2.5 askepot

Serie 2.5 Askepot (omrøringshastighed): Det ses af figur 22, at asken renses stort set lige godt hvad enten der benyttes hurtig eller langsom omrøring (hhv. 25 omdr./s eller 1 omdr./s), og fordelingen af cadmium efter rensning er stort set den samme - meget cadmium er udrenset til katolytten, men der er også meget i opløsning i midterkammeret. Derimod har forsøget helt uden omrøring renset markant dårligere – der er stadig meget cadmium tilbage i asken, og der er stort set ikke udrenset noget til elektrolytterne. Disse forsøg bekræfter hermed, at en omrøring af asken under rensningen er nødvendig, men omvendt behøver det ikke at være en kraftig omrøring. Dette lover godt mht. at opskalere processen, idet en minimal omrøring vil være både billigere og teknisk set lettere end kraftig omrøring. *Nødvendigheden af omrøring udelukker dog, at den elektrodialytiske rensning kan kombineres med sedimentation af asken, hvilket ellers har været drøftet som en mulighed i forbindelse med evt. kombination med "Askepot" processen.*



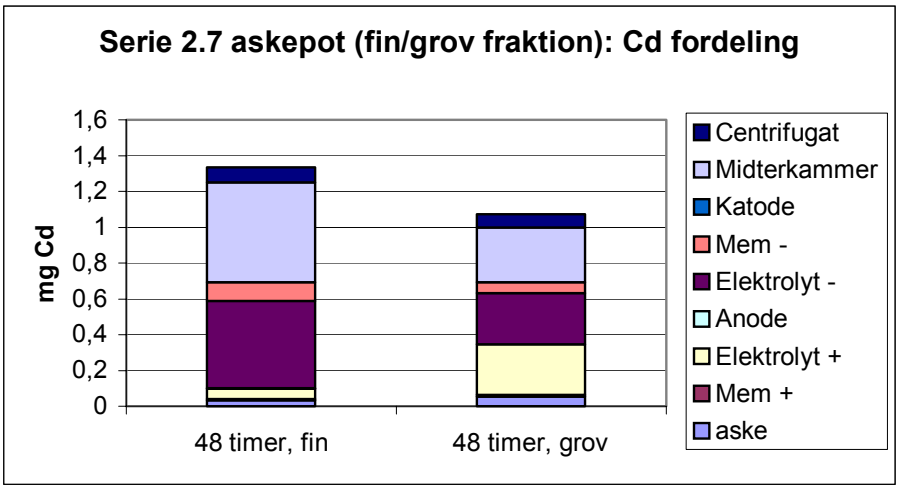
Figur 23: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 2.6 askepot

Serie 2.6 askepot (m/u pH-justering): I denne forsøgsserie blev asken pH-justeret til omkring pH 3 vha. titrering med HCl inden rensning. Dette burde kunne forkorte rensningstiden. Det ses da også af figur 23 at langt mere cadmium er udrenset til elektrolytterne (især katolytten) i det titrerede forsøg sammenlignet med referenceforsøget, *på trods af at det titrerede forsøg kun har kørt halvt så længe (24 timer vs. 48 timer)*. Dette viser, at det med en kontrolleret syretilsætning er muligt at øge rensningshastigheden betydeligt. Dette kan forklares med, at der ikke skal bruges strøm på at sænke pH værdien fra neutral til ca. 3, som er den pH værdi hvor cadmium begynder at desorbere fra asken. På denne måde "spares" ca. et døgns rensningstid. Dette er illustreret yderligere på figur 24, hvor cadmium koncentrationen i elektrolytterne samt pH i asken som funktion af rensningstiden er afbildet for de to forsøg.



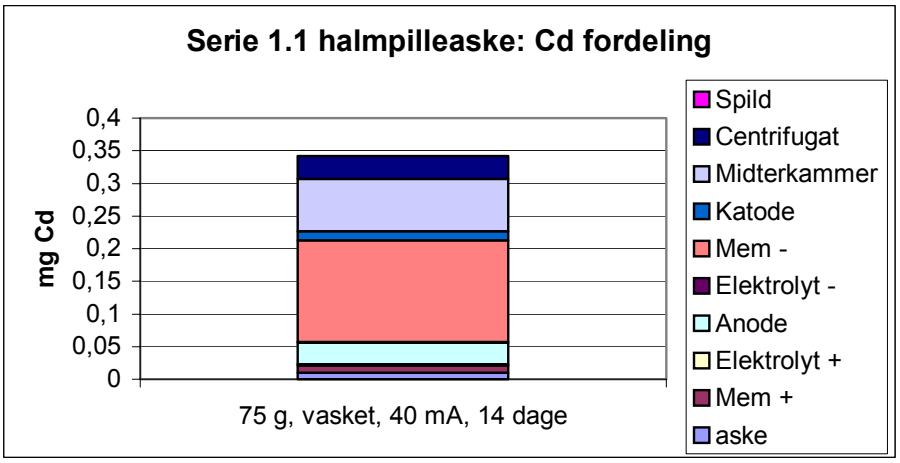
Figur 24: Cd i elektrolytter og pH i aske i forsøg med og uden syretitrering. Serie 2.6 askepot

Det ses af figur 24, at cadmium begynder at kunne måles i katolytten, når pH kommer under ca. 2,5. Dette sker efter mellem 22 og 24 timers rensning i forsøget med titrering, men først efter næsten 48 timer i forsøget uden titrering.



Figur 25: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 2.7 askepot

Det ses af figur 25, at procentvis mere cadmium er udrenset til anolytten (+) i rensningsforsøget med den grove askefraktion, men at de to forsøg ellers er ret ens. Slutkoncentrationerne i askerne er også næsten ens, nemlig hhv. 7,5 mg/kg og 5,9 mg/kg (tabel 12). Da også startkoncentrationerne var ret ens, hhv. 53 og 58 mg/kg (tabel 8), må det konkluderes, at der ikke er markant forskel på de to kornstørrelsesfraktioner hvad angår potentialet for elektrodialytisk rensning.



Figur 26: Fordeling af Cd i cellerne efter rensning. Serie 1.1 halmpilleaske

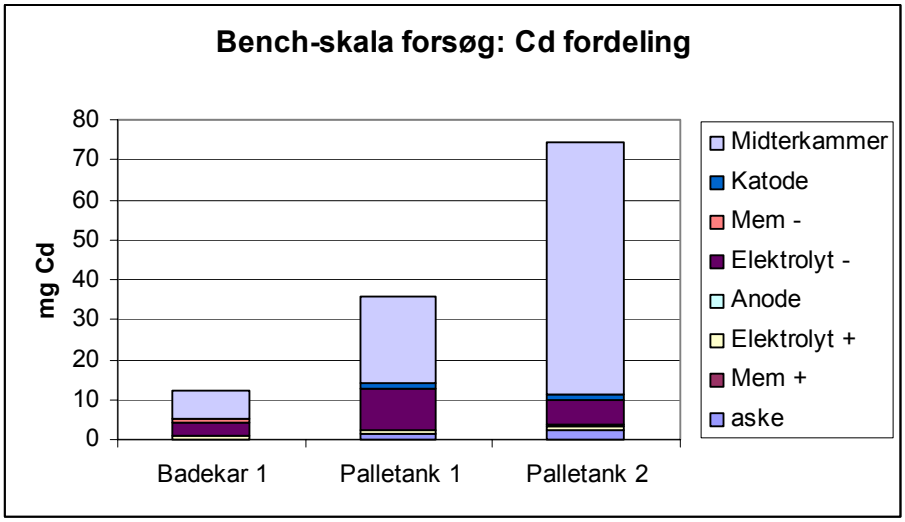
Serie 1.1 halmpilleaske (75 g, vasket, 13 dage, 40 mA): Det ses af figur 26 at en meget stor del af det fjernede cadmium efter rensning findes i membranen i katodesiden (Mem -) samt på elektroderne. Det skal dog bemærkes, at der - pga. mangel på nye ionbyttermembraner i en periode - i dette forsøg blev anvendt brugte ionbyttermembraner, og at den store cadmiummængde i (-) membranen

derfor kan være en rest fra det tidligere rensningsforsøg, hvor cadmium koncentrationerne var betydeligt højere (askepot aske). Denne mistanke om "forurening" understøttes af, at genfindingsprocenten for cadmium i dette forsøg er høj – over 200 % (tabel 13). Forsøget accepteres dog alligevel, idet det har vist, at koncentrationen af cadmium i asken er kommet ned, hvilket er det væsentligste i nærværende sammenhæng. Det skal for god ordens skyld bemærkes, at der i alle øvrige rensningsforsøg i nærværende projekt er brugt helt nye ionbyttermembraner til hvert laboratorieskala forsøg.

Slutkoncentrationen af cadmium i halmpilleasken efter dette rensningsforsøg var kun 0,29 mg Cd/kg TS (tabel 13), hvilket er den laveste slutkoncentration, der hidtil er opnået – af samtlige asker. Den rensede halmaske kan dermed overholde kravene til selv den strengeste kategori for halmasker, nemlig kategori H3 (< 0,5 mg Cd/kg) (tabel 1). Startkoncentrationen var dog også lav, nemlig 2,28 mg Cd/kg TS, hvilket faktisk er lavt nok til at opfylde kravene i den næst strengeste kategori, H2 (0,5 – 2,5 mg/kg) (tabel 1).

Ved forsøgets slutning var pH i asken ca. 4 (tabel 13), hvilket er ret højt, sammenlignet med de øvrige rensningsforsøg. Fra figur 6 ses det dog, at cadmium begynder at desorbere allerede ved pH < ca.6, hvilket kan forklare at asken er renset trods den relativt høje pH værdi.

Bench-skala forsøg

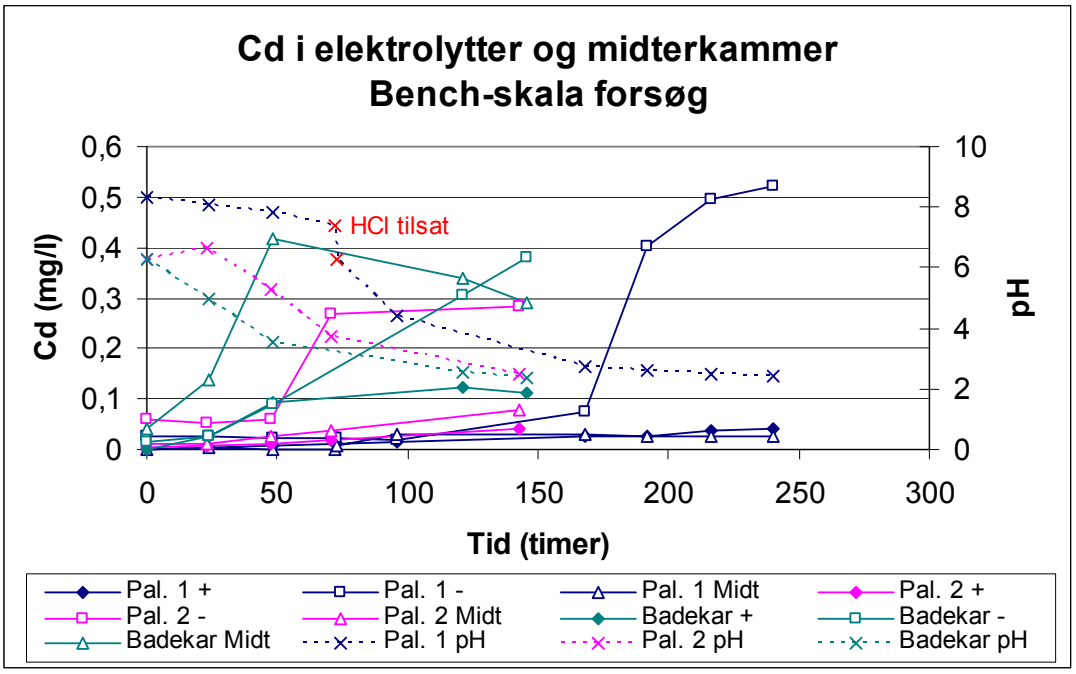


Figur 27: Fordeling af Cd i bench-skala forsøg. Slutmængden af Cd asken i "palletank" forsøgene er estimeret, da det ikke var muligt at opsamle al asken ved forsøgenes slutning (og derfor ikke mulig at "lukke" massebalancen). Der var dog tilsyneladende en noget dårligere genfinding af Cd i "Palletank 1" sammenlignet med "Palletank 2" (se evt. tabel 14).

Bench-skala forsøg: Det ses af figur 27, at hovedparten af cadmium efter rensning findes i opløsning i midterkammeret i alle tre bench-skala forsøg, men at der også er en stor del i elektrolytterne, især katolytten (-). Den ret store andel cadmium i midterkammeret hænger sammen med den store samlede væskemængde i midterkammeret i disse forsøg (hhv. ca. 25 l i badekarforsøget og ca. 800 l i palletank forsøgene). Disse væskemængder svarer til et L/S (liquid/solid) forhold på mellem 90 og 160, sammenlignet med L/S forhold på typisk 4 - 13 i laboratorieskala. Mængden af cadmium, der er tilbage i asken, er meget lille (< 3 % af den samlede mængde cadmium), og koncentrationen i

askeresten er tilsvarende faldet til meget tæt på grænseværdien (se tabel 14). Slutkoncentrationen af cadmium i asken blev målt til mellem 7,0 og 8,2 mg Cd/kg (tabel 14) i disse forsøg, mens grænseværdien er 5,0 mg/kg (tabel 1).

Koncentrationen af cadmium i opløsning i elektrolytterne og i midterkammeret samt pH i midterkammeret i de tre bench-skala forsøg er afbildet i figur 28. Koncentrationen af cadmium i selve asken i de to "palletank" forsøg i stikprøver udtaget til forskellige tider er afbildet i figur 29.

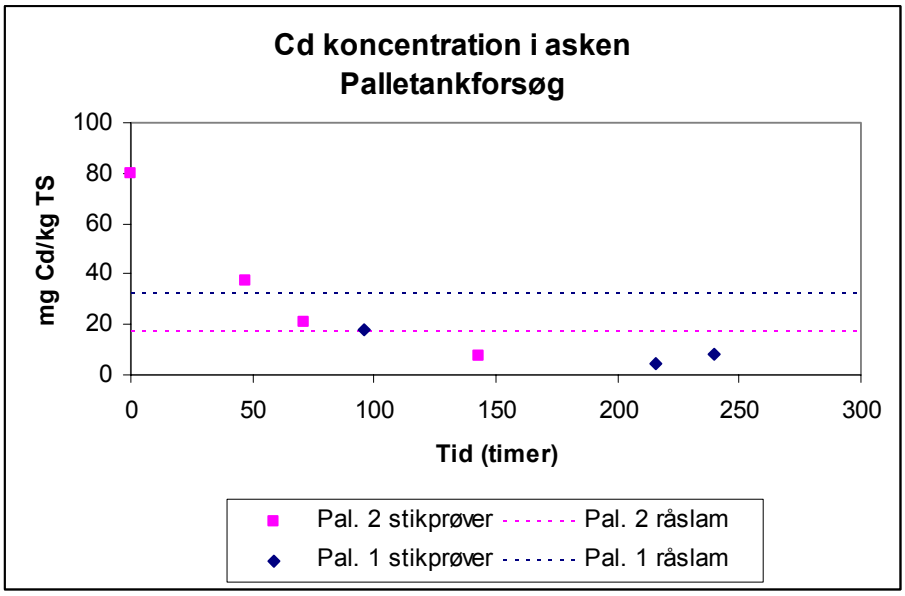


Figur 28: Udvikling i aske-pH og Cd-koncentrationer i bench-skala forsøg. Der blev efter 3 døgns rensning tilsat ca. 300 ml 5 M HCl til askeopslæmningen i "Palletank 1" forsøget, fordi pH (som det ses) var meget høj.

I de to palletank forsøg blev der observeret en initial stigning i pH-værdien i asken (se figur 28) – noget der ikke er set tilsvarende i laboratorieskala. I "palletank 1" forsøget var pH i askeopslæmningen således helt oppe på 8,3, da strømmen blev tændt efter 3 døgns "ligevægt" mellem askeslam og postevand (med omrøring på). Dette var højere end start-pH i såvel askeslammet (pH = 6,0) som postevandet (pH 7,8), hvilket naturligvis virker meget mærkeligt. Det antages, at denne pH-stigning må skyldes nogle kemiske reaktioner i opslæmningen (mineralopløsning eller lignende), som er forårsaget af at asken blandes med meget store mængder postevand og udsætte for kraftig omrøring, som det er tilfældet i især "palletank" forsøgsopstillingen. *Det var af denne årsag, at der efter 3 døgn blev tilsat ca. 300 ml 5 M HCl til midterkammeret i "palletank 1".*

I "palletank 2" forsøget (hvor strømmen blev tændt umiddelbart efter sammenblanding af askeslam og postevand) steg pH også lidt i løbet af det første døgn – fra 6,3 til 6,7 - selv om der var strøm på i denne tid (pH i askeslammet var 5,5 inden sammenblanding med postevand).

Som tidligere nævnt kan det meget store L/S forhold i bench-skala forsøgene også være medvirkende til, at forsuringen - især i palletank forsøgene – har svært ved at komme i gang.



Figur 29: Koncentrationen af Cd i asken som funktion af rensningstiden i "palletank" forsøg. "Råslam" henviser til koncentrationen af Cd i aske-slammet inden opblanding med postevand i palletanken.

Det ses endvidere af figur 28, at pH falder noget hurtigere i forsøget med den pH-justerede aske ("palletank 2") i forhold til "palletank 1", hvilket tyder på, at pH-justeringen har "nedbrudt" den bufferkapacitet, der blev set i det første palletank-forsøg, hvor asken ikke var pH-justeret. De to forsøg kan dog ikke sammenlignes direkte mht. rensningstid, idet det andet forsøg jo kørte ved højere strømstyrke end det første. Forsøgene kan dog sammenlignes ud fra ladningsforbruget (mol) i stedet, idet ladningsforbruget er et mål for, hvor mange ioner, der er blevet flyttet i de respektive forsøg (strømmen bæres af ioner i væskefasen). Ladningsforbruget i de to palletankforsøg er beregnet i tabel 15 ud fra nedenstående formel (a):

(a): $Q_{tot} = \frac{\Delta I \times \Delta t}{F}$, hvor F = Faraday's konstant (96.485), I er strømstyrken (A) og t er tiden (s)

Tabel 15: Ladningsforbrug i de to palletank forsøg:

Ladningsforbrug	Q_{tot} (mol)
Palletank 1	16,6
Palletank 2	16,1

Det ses af tabel 15, at ud fra ladningsforbruget var de to palletank-forsøg næsten ens (kun 3 % forskel). Da Cd koncentrationen i slutasken også var stort set ens i de to "palletank" forsøg, har de to forsøg med andre ord renset praktisk taget lige godt. Det erindres i denne sammenhæng, at der i det første forsøg blev tilsat 300 ml 5 M HCl efter 3 dage, fordi pH blev ved med at være meget høj, mens asken i forsøg 2 var blevet pH-justeret inden rensningsforsøget i forbindelse med vask i "Askepot" anlægget. Det ser dermed ud til, at de to slags "syre-justering" har haft samme effekt på det samlede rensningsforløb. Det er med andre ord lige meget, om syren tilsættes før eller under

processen. Det kan dog ikke udelukkes, at tidsfaktoren også har haft betydning, idet rensningstiden jo var på hhv. 10 og 6 dage i de to forsøg.

Start-pH i den rå aske-opslæmning til "Palletank 2" forsøget var trods pH-justeringen i "Askepot" anlægget stadig temmelig høj (5,5 – se tabel 7), hvilket som tidligere nævnt formentlig skyldes opblanding med en vis mængde ikke pH-justeret aske i lagertanken. Hvis start-pH havde været nede på de 4,0 – 4,5 som det oprindelig var intentionen, kunne der formentlig være skåret 2-3 døgn af rensningstiden i dette forsøg, jævnfør figur 28.

Samlet diskussion

Karakteriseringsresultater og vurdering af rensningsmulighederne for de forskellige asker på baggrund af Fase 1

Karakteriseringen af askerne viste, at disse var temmelig forskellige mht. flere vigtige parametre. pH var forholdsvis lav i både halmasken (5,5), samfyringsasken (3,7) og askepot asken (5,7), mens træflis asken og halmpilleasken var meget basiske (hhv. pH 13,3 og pH 10,8). Endvidere sås der forskelle i bl.a. desorptionsforholdene for cadmium. Cadmium desorberede ved en lavere pH værdi i askepot asken sammenlignet med de øvrige asker, hvilket formentlig kan tilskrives, at de lettest opløselige fraktioner af cadmium allerede var fjernet i denne aske som følge af vaskeprocessen i forbindelse med "Askepot" anlægget.

pH spillede en meget vigtig rolle for udrensningen af cadmium i alle asker. Under den elektrodialytiske rensning faldt askernes pH værdi markant som følge af vandsplitning ved anionbyttermembranen og/eller passage af H^+-ioner fra elektrolytterne. Denne effekt så ud til at være hovedansvarlig for mobiliseringen af cadmium i de rensningsforsøg, hvor den eneste tilsætning til asken var vand. Især ved rensning af træflisasken så det ud til, at rensningen først begyndte når pH i asken var blevet tilpas lav.

For alle 5 asker gjaldt det, at det lykkedes at komme under grænseværdierne for genanvendelse til jordbrugsformål i et eller flere af de indledende rensningsforsøg. Rensningspotentialet må derfor siges at være lovende for alle asker, selvom der var forskel på, hvor hurtigt rensningen forløb.

Rensningsprocessen var især effektiv til askepot asken, hvilket tilskrives dels en ret lav start-pH, men også det faktum, at de fleste opløselige salte allerede var fjernet fra denne aske, og at der derfor ikke skulle spildes strøm på at udrense disse.

Optimering af rensningen (Fase 2)

Resultaterne fra Fase 2 viste, at det fremmer rensningen at "vaske" de let opløselige salte ud af asken inden selve rensningen. Mht. "Askepot" asken kunne dette gøres blot ved at centrifugere opslæmningen, bortdekantere væskefasen og tilsætte frisk vand i stedet. Med halmasken var det lidt vanskeligere, idet asken havde svært ved at bundfælde selv efter gentagne centrifugeringer. Forbedringen i rensningen efter vask skyldes antagelig, at der var færre "harmløse" ioner i opløsning, der kunne blive ladningsbærere i stedet for cadmium. Ekstra vask gav kun marginal forbedring af rensningen på askepot asken og er ikke undersøgt på halmasken. Uden vask udrensedes en stor del af

cadmium til anoden - formentlig som negativt ladede chlorid-komplekser. Efter vask gik det meste mod katoden – som Cd^{2+}.

At det fremmer rensningsprocessen at vaske de opløselige salte ud af asken inden start understreger, at den elektrodialytiske rensningsproces især er god til "efterbehandling". Det er dermed en god ide at kombinere elektrodialytisk rensning med en vaskeproces som f.eks. "Askepot". Herved fjernes opløste salte og en mængde cadmium først ved simpel (og billig) vask, hvorefter elektrodialysen bruges til at efterbehandle det – ofte cadmiumberigede – restprodukt, som det ellers ville kræve store mængder syre og vaskevand at rense yderligere ved simpel vask.

Askemængden var en anden optimeringsparameter, som viste sig at have stor betydning for rensningshastigheden. Der sås i visse tilfælde en nærmest lineær sammenhæng mellem askemængden og rensningshastigheden, idet en halvering af askemængden førte til omtrent halveret rensningstid i det undersøgte område.

Derimod havde ændring af strømstyrken mere begrænset effekt. Den optimale strømstyrke i laboratorieforsøgene så ud til at ligge omkring 1,2 mA/cm^2 (60 mA). Ved højere strømstyrker var rensningen stort set uændret eller endda dårligere i forhold til dette niveau.

pH-justering af asken i form af en begrænset syretilsætning øgede rensningshastigheden, idet askens bufferkapacitet således kunne overvindes hurtigere. Det viste sig dog at være meget vigtigt ikke at tilsætte for meget syre, idet det nedsatte strømeffektiviteten (fjernelsen af cadmium fra midterkammeret) hvis der kom et for stort bidrag af opløste ioner (fra syren) i opslæmningen.

Der blev i så godt som alle forsøg observeret en meget tydelig sammenhæng mellem rensningsprocessens forløb og pH-udviklingen i asken, og forsuring af asken under rensningen må derfor vurderes at være den enkeltparameter af størst betydning for rensningen. Da forsuringen tilsyneladende er forårsaget af vandsplitning i anionbyttermembranen må det betyde, at det snarere er forholdet mellem membranarealet og askemængden end nogen anden parameter, der er styrende for rensningshastigheden. Der bør derfor tilstræbes et så stort relativt membranareal som muligt. De mest succesfulde rensningsresultater i nærværende projekt (rensning på ca. 24 timer) blev opnået med 200 ml askepot opslæmning (ca. 15 % TS) og et membranareal på 50 cm^2, hvilket giver et tørstof/membranareal på ca. 0,6 g/cm^2 (6 kg/m^2)

Opskalering til bench-skala (Fase 3)

I fase 3 blev rensningsprocessen opskaleret i to omgange (hhv. et "badekar" og to "palletank" forsøg). Disse forsøg viste lovende resultater, selvom rensningen foregik lidt langsommere end under de mest optimale forhold i laboratorieskala. Der blev opnået Cd koncentrationer meget tæt på grænseværdien i alle tre forsøg, dette i løbet af 6 – 10 dages rensning. Metoden har dermed demonstreret sit potentiale også i lidt større skala (især i betragtning af, at de benyttede bench-skala opstillinger ikke tillod et særligt stort membranareal).

Den langsommere rensning i bench-skala sammenlignet med laboratorieforsøgene tilskrives det langt højere L/S-forhold, som tilsyneladende hæmmer forsuringen af asken.

Konklusion perspektiver

Økonomiske overvejelser - Estimerede omkostninger til rensning af 1 ton aske

Beregninger:

Den oprindelige mængde aske i forhold til tørstofmængden i "Askepot" estimeres på baggrund af cadmium koncentrationen.:

> *Askepot, finfraktion, indeholder 53 – 62 mg Cd/kg tørstof. I den rå halmaske er koncentrationen 18 mg Cd/kg TS. Dvs. askepot asken er opkoncentreret med en faktor ca. 3.*

Badekar-forsøg:

"Badekar" rensningsforsøget indeholdt 1,8 l slamfase fra askepot, finfraktion (batch 2). Tørstofprocenten i slammet var ca. 15 %. Omregnet til oprindelig askemængde (jævnfør ovennævnte opkoncentreringsfaktor) giver dette ca. 0,84 kg oprindelig aske. Strømforbruget til rensning af 1 ton aske kan herefter estimeres på baggrund af det faktiske strømforbrug, idet det antages, at rensningsresultaterne kan overføres direkte til et opskaleret anlæg.

Faktisk strømforbrug til rensning i "Badekar 1" forsøget:
0,26 A x 5 V x 6 døgn x 24 timer = 0,187 kWh/0,84 kg ~ 222 kWh/tons

Drift af pumper: 2 x 40 W x 6 døgn x 24 timer =11,5 kWh
Omrører: 70 W x 6 døgn x 24 timer =10,1 kWh

Palletank-forsøg:

"Palletank 2" forsøget indeholdt 15 l opslæmning med et tørstofindhold på 31 %, hvilket svarer til ca. 4,5 kg tørstof. Omregnet til oprindelig aske er dette ca. 15 kg.

Faktisk strømforbrug til rensning i "Palletank 2" forsøget:
3 A x 23 V x 6 døgn x 24 timer = 9,94 kWh ~ 666 kWh/tons

Drift af pumper: 2 x 40 W x 6 døgn x 24 timer =11,5 kWh
Omrører: 0,57 kW x 6 døgn x 24 timer = 82 kWh

Det ses, at det estimerede strømforbrug til selve rensningsprocessen i bench-skala forsøgene ligger på mellem 222 og 666 kWh/ton oprindelig aske, hvilket giver et gennemsnit på ca. 450 kWh/ton aske.

Det ses af udregningerne, at det faktiske energiforbrug til drift af pumper og omrørere langt overstiger energiforbruget til selve rensningen i begge forsøg. Imidlertid vil energiforbruget til drift af pumper og omrørere ikke stige forholdsmæssigt ved yderligere opskalering af processen, idet begge dele var kraftigt overdimensionerede i nærværende bench-skala forsøg. Den anvendte omrører i "palletank" forsøgene er således stor nok til at omrøre minimum et ton opslæmmet aske af gangen (erfaringer fra "Askepot"). Ligeledes har tidligere erfaringer med elektrodialytisk rensning af trykimprægneret træ i pilotskala vist, at de i nærværende bench-skala forsøg anvendte pumper var store nok til rensning af i hvert fald op til 0,5 tons træflis af gangen (EU projekt LIFE00 ENV/000/369).

Det estimeres på denne baggrund, at energiforbruget til pumper og omrørere ved rensning i fuldskala maksimalt vil ligge i samme størrelsesorden som energiforbruget til selve rensningsprocessen, dvs. højst 450 kWh/tons.

Med en kostpris på ca. 30 øre/kWh giver ovenstående en samlet el-udgift til rensning på omkring 270 kr./ton.

Idet omkostningerne til bortskaffelse og deponering af aske i øjeblikket ligger på omkring 800 – 1000 kr./ton og forventes at stige til i værste fald ca. 3000 kr./tons inden for den nærmeste fremtid, er der ud fra en cost-benefit betragtning minimum ca. 500 kr. tilbage til dækning af de øvrige omkostninger forbundet med rensning - afskrivning af anlæg, forbrug af kemikalier, arbejdsløn til operatører samt eventuelle transportudgifter.

Den elektrodialytiske rensningsmetode ser på denne baggrund bestemt ud til at kunne blive et konkurrencedygtigt alternativ til den nuværende deponeringspraksis.

Forslag til design og dimensionering af fuldskala-anlæg

Ud fra ovenstående økonomiske betragtninger vurderes den elektrodialytiske rensningsmetode at have potentiale til rensning i fuldskala. Processen bør kombineres med en forudgående vaske- og pH-justeringsproces – som f.eks. "Askepot" processen – hvor salte og de lettest opløselige fraktioner af cadmium kan fjernes billigt og hurtigt, således at der ikke skal spildes tid og strøm på dette under den elektrodialytiske rensning.

Et fuldskala-anlæg bør designes således, at membranarealet bliver størst muligt i forhold til askemængden. Dette foreslås gjort ved f.eks. at anvende stavelektroder, der placeres med få cm mellemrum i procestanken. En stav-elektrode med en diameter på 2 cm og en længde på 1 m har et membranareal på 0,063 m^2. Ved en afstand på 2 cm mellem hver elektrode vil der på denne måde kunne opnås et membranareal på ca. 37,5 m^2 pr. m^3 tankvolumen. Da de mest succesfulde rensningsresultater i laboratorieskala (rensning på ca. 24 timer) blev kørt ved et tørstof/membranareal på ca. 0,6 g/cm^2 (6 kg/m^2), vil det med den foreslåede stavelektrode-opsætning svare til en askemængde på op til 200 kg/m^3 i et fuldskala anlæg med en opholdstid på 24 timer. Dette er bestemt en realistisk mængde, idet der så kan opereres med L/S forhold på omkring 5, hvilket er tæt på de L/S–forhold, der blev opereret med i laboratorieskala i nærværende projekt. (Bench-skala forsøgene i nærværende projekt indikerede, at L/S forholdet ikke må blive for stort, da det tilsyneladende kan virke hæmmende for forsuringsprocessen).

Der er formentlig intet til hinder for at lave processen kontinuert, idet en vis form for omrøring eller fluidisering af askeopslæmningen under alle omstændigheder er nødvendig.

Det anbefales at afprøve den elektrodialytiske rensningsproces i pilotskala. Forsøg i pilotskala vil dels kunne vise hvorvidt det er muligt at opnå endnu kortere opholdstider, dels kunne bruges til at få fastlagt det mest optimale tørstof/membranareal forhold i forhold til dimensioneringen af et fuldskala-anlæg.

Referencer

Chandler, A. G.; Eighmy, T. T.; Hartlen, J.; Hjelmar, O.; Kosson, D.; Sawell, S.; van der Sloot, H. A.; Vehlow, J. (1997): Municipal solid waste incinerator residues. *Studies in Environmental Science 67*, Elsevier B. V., Amsterdam, 1997, 974 pp.

Dahl, J. 2000: Chemistry and behaviour of environmentally relevant metals in biomass combustion and thermal treatment processes. *Ph.D. dissertation. Fakultät für Maschinenbau, Techniche Universität Graz*, Graz, march 2000

dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ, 1999: Elektrokinetisk rensning af aske - fase 1: resultater af rensningsforsøg med halm- og træaske og vurdering af metodens egnethed. *Energistyrelsens journalnr. 51161/97-0053*. dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ, december 1999.

Evans, J.; Williams, P. T. (2000): Heavy metal adsorption onto flyash in waste incineration flue gases. *Trans. IChemE,* 78(B) (2000) 40-46.

Hansen, H. K.; Pedersen, A. J.; Ottosen, L. M.; Villumsen, A. (2000): Speciation and mobility of cadmium in straw and wood combustion fly ash. *Chemosphere,* 45 (2000) 123-128.

Hansen, L. (2000): Treatment of aqueous solutions polluted with heavy metals in connection with electrodialytic soil remediation. *Ph.d. afhandling*, Institut for Geologi og Geoteknik & Institut for Kemi, DTU, 2000.

Kofstad, P. (1992): Uorganisk kjemi. En innføring i grunnstoffernes kjemi, *3. udgave, Tano 1992*

Miljø-og Energiministeriet (2000): Bekendtgørelse om anvendelse af aske fra forgasning og forbrænding af biomasse og biomasseaffald til jordbrugsformål, *BEK 39, 20/01/2000*

Narodoslawski, M.; Obernberger, I. (1996): From waste to raw material – the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals. *Journal of hazardous Materials*, 50 (1996) 157-168.

Obernberger, I. (1998): Decentralized biomass combustion: State of the art and future development. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 14, No. 1, 1998, pp. 33-56.

Obernberger, I; Dahl, J. (1998): Fractionated heavy metal separation and ash utilization in biomass combustion and gasification plants. *Technical University of Graz, Department of Chemical Engineering, Contract JOR3-CT95-0001, Final publishable report*, June 30 1998.

Obernberger, I.; Biedermann, F. Widmann, W.; Riedl, R. (1997): Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 12, No. 3, 1997: 211-224

Ottosen, L. M.; Laursen, S.; Sloth, P. (1995): Electrokinetic removal of heavy metals from fly ash. *Rapport. Fysisk-Kemisk Institut & Institut for Geologi og Geoteknik*, Danmarks Tekniske Universitet, Marts 1995.

Ottosen, L. M.; Hansen, H. K.; Hansen, C. B. (2000): Water splitting at ion-exchange membranes and potential differences in soil during electrodialytic soil remediation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000): 1199-1207.

Ottosen, L.M., Kristensen, I.V., Pedersen, A.J., Hansen, H.K., Villumsen, A. (2003): Electrodialytic Removal of Heavy Metals from Different Solid Waste Products, *Separation Science and Technology*, 38(6), 2003, 1269 – 1289

Pedersen, A. J. (2002a): Electrodialytic removal of heavy metals from fly ashes. Ph.D. dissertation. Department of Civil Engineering, Technical University of Denmark 2002.

Pedersen, A. J. (2003): Characterization and electrodialytic treatment of wood combustion fly ash for the removal of cadmium. *Biomass & Bioenergy*, 25 (2003) 447 - 458

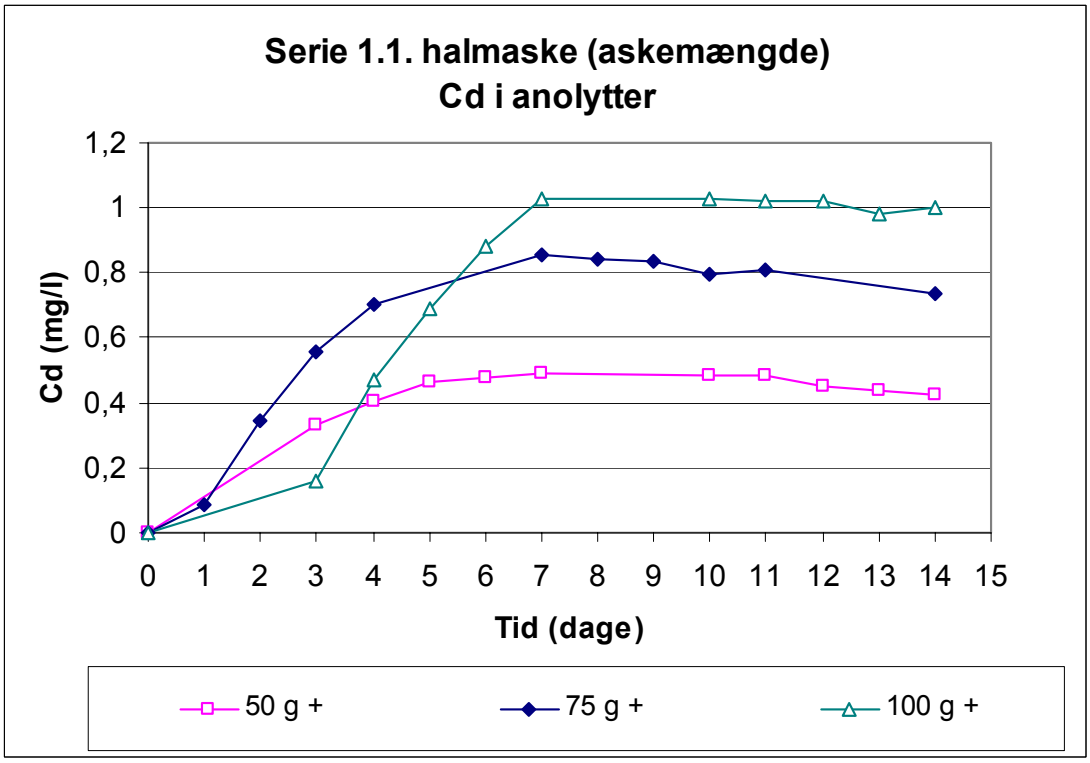
Pedersen, A.J.; Gardner, K.H. (2003): Characterization of municipal solid waste incineration fly ash before and after electrodialytic treatment. *Journal de Physique IV,* 107 (2003) 1029-1032

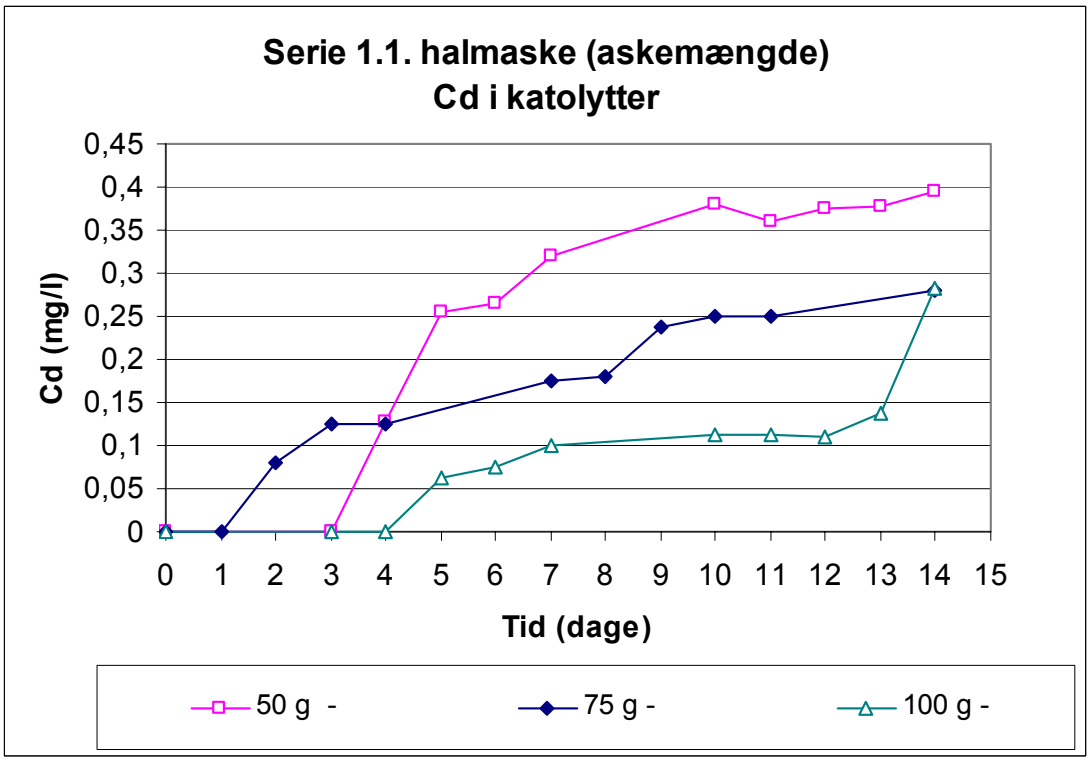
Pedersen, A. J., Ottosen, L. M., Villumsen, A. (2003): Electrodialytic removal of heavy metals from different fly ashes. Influence of heavy metal speciation in the ashes. *Journal of Hazardous Materials*, B100 (2003) 65-78.

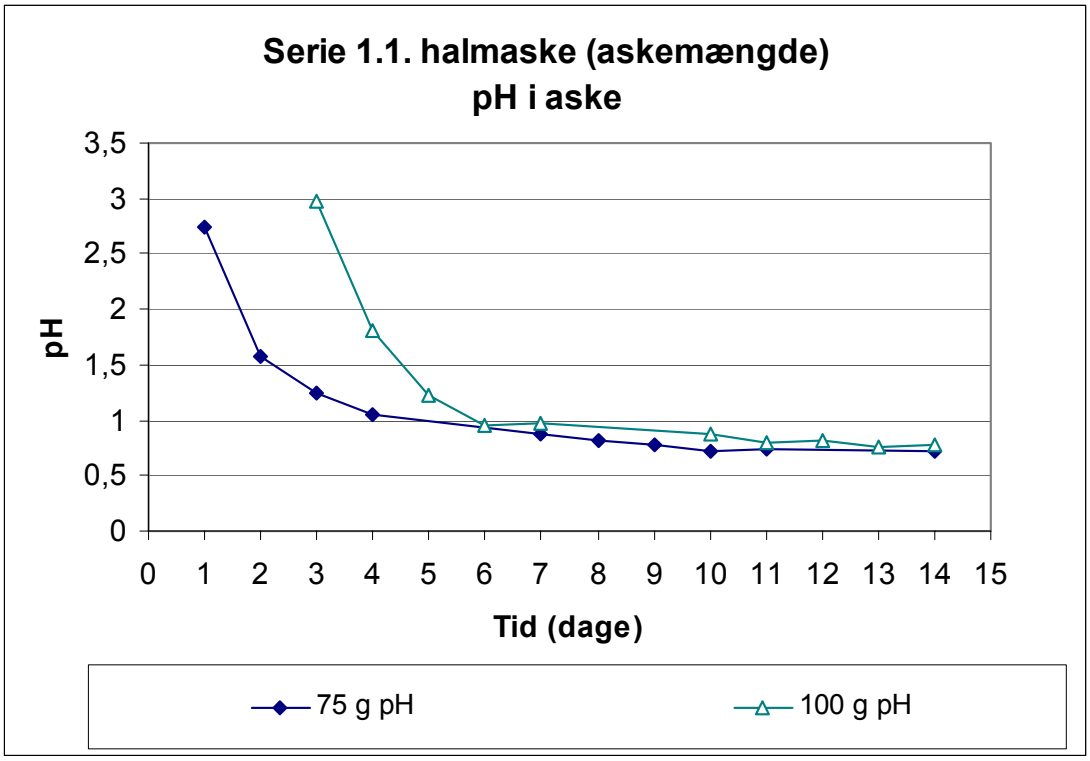
Pedersen, A. J (2002b).: Evaluation of Assisting Agents for Electrodialytic Removal of Cd, Pb, Zn, Cu and Cr from MSWI Fly Ash. *Journal of Hazardous Materials*, B95 (2002) 185-198.

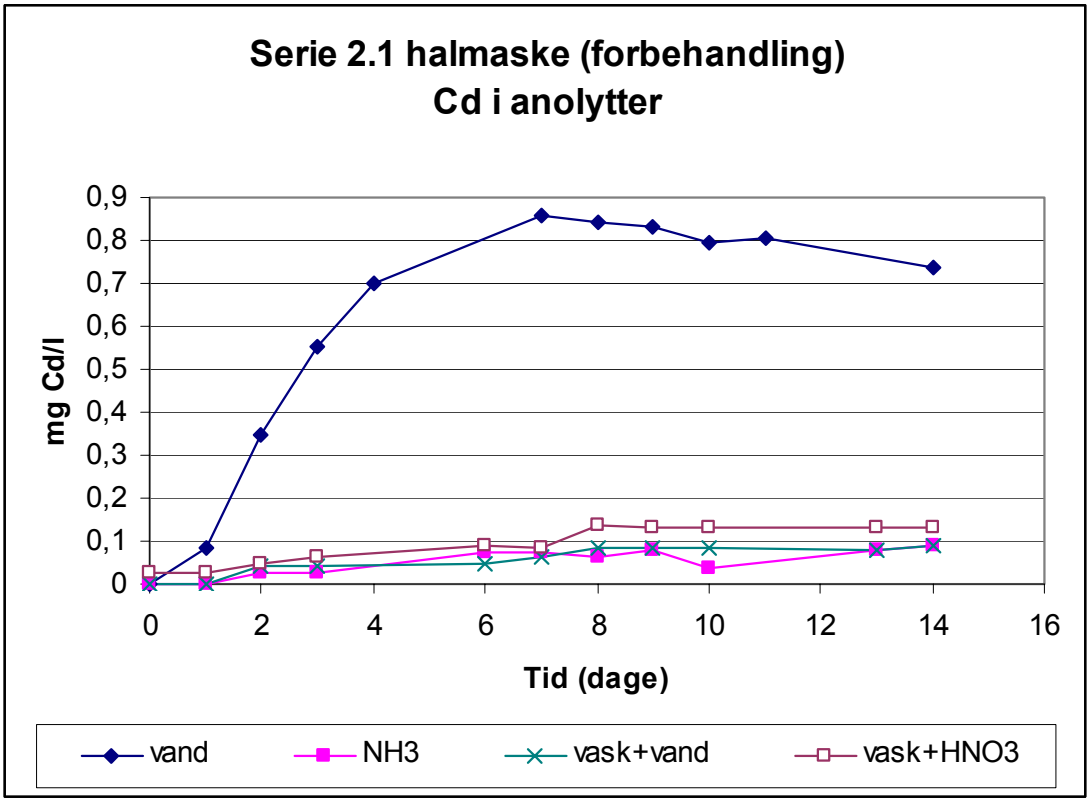
Steenari, B. M.; Schelander, S.; Lindquist, O. (1999): Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12 MW CFB – a comparative study. *Fuel*, 78 (1999) 249-258

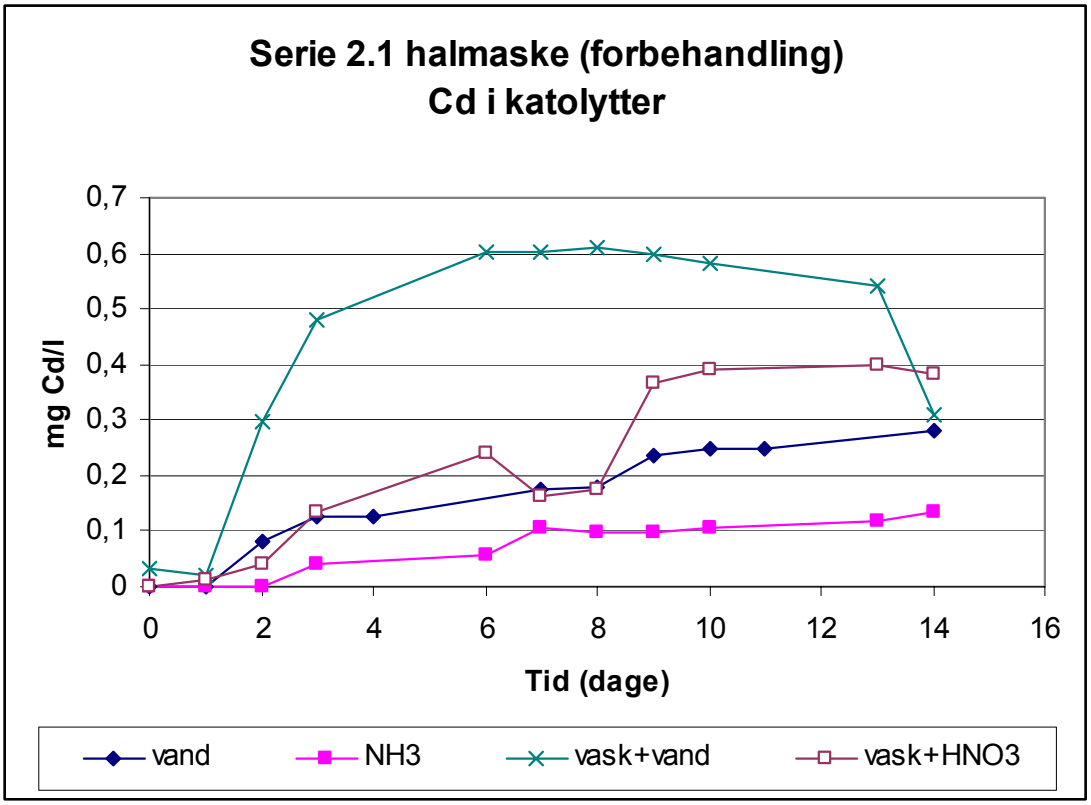
Wang, K.-S.; Chiang, K-Y.; Lin, K-L.; Sun, C.-J. (2001): Effects of a water extraction process on heavy metal behaviour in municipal solid waste incinerator fly ash. *Hydrometallurgy*, 62 (2001) 73-81

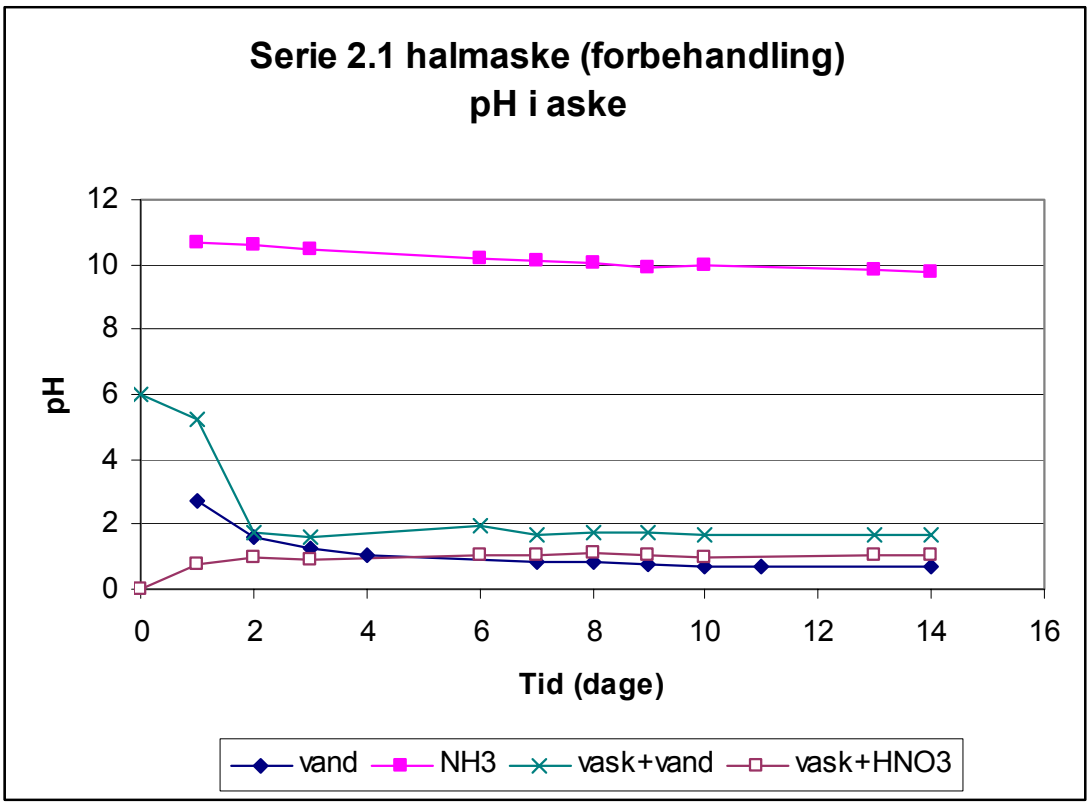

Serie 1.1. halmaske (askemængde)
Cd i anolytter
Cd (mg/l)
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Tid (dage)
50 g +
75 g +
100 g +

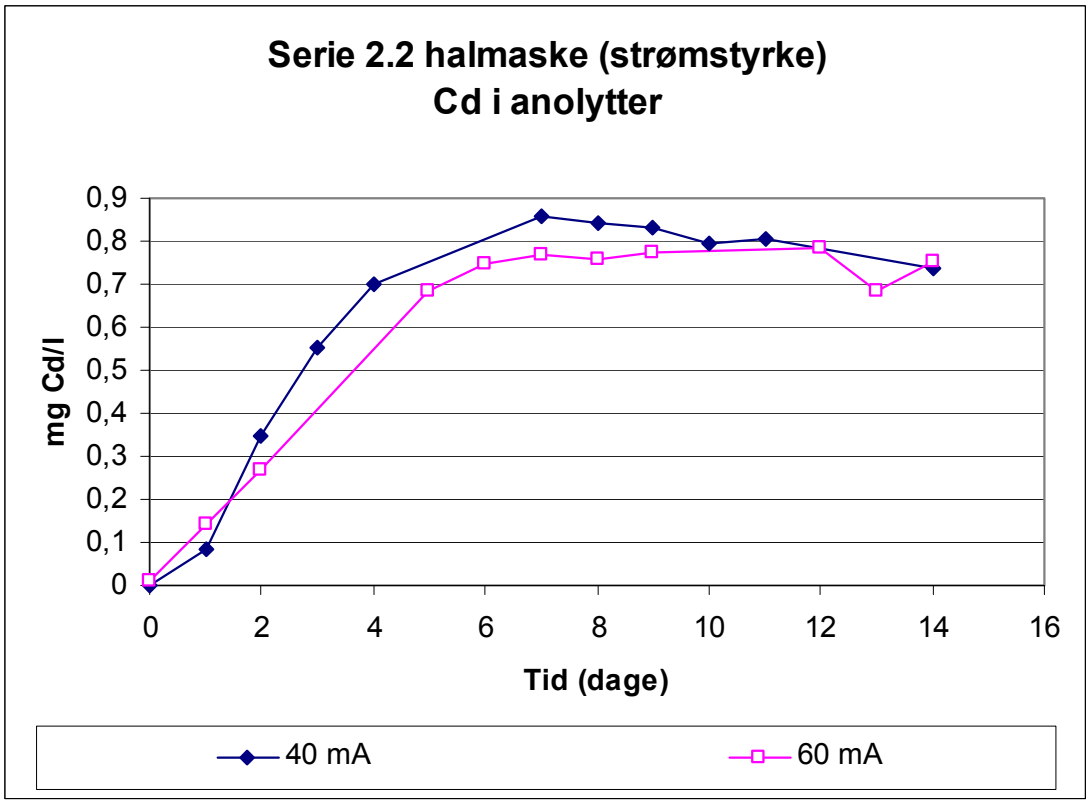

Serie 1.1. halmaske (askemængde)
Cd i katolytter
Cd (mg/l)
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Tid (dage)
50 g -
75 g -
100 g -

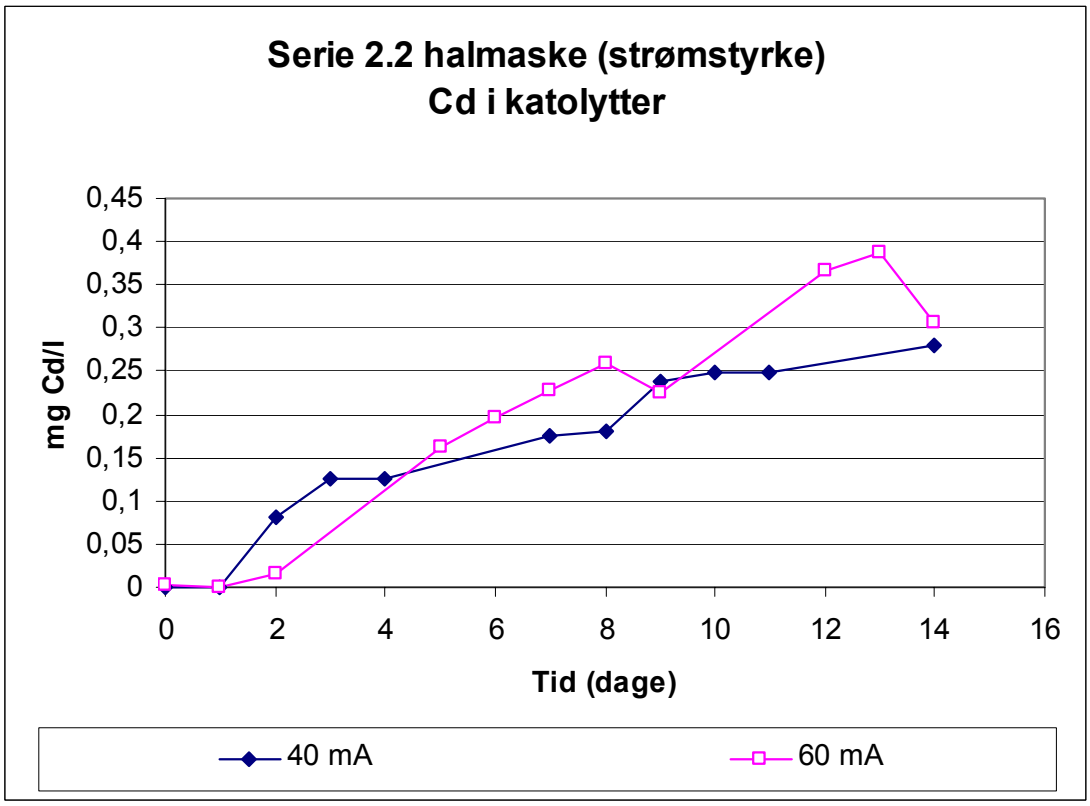

Serie 1.1. halmaske (askemængde)
pH i aske
pH
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Tid (dage)
75 g pH
100 g pH

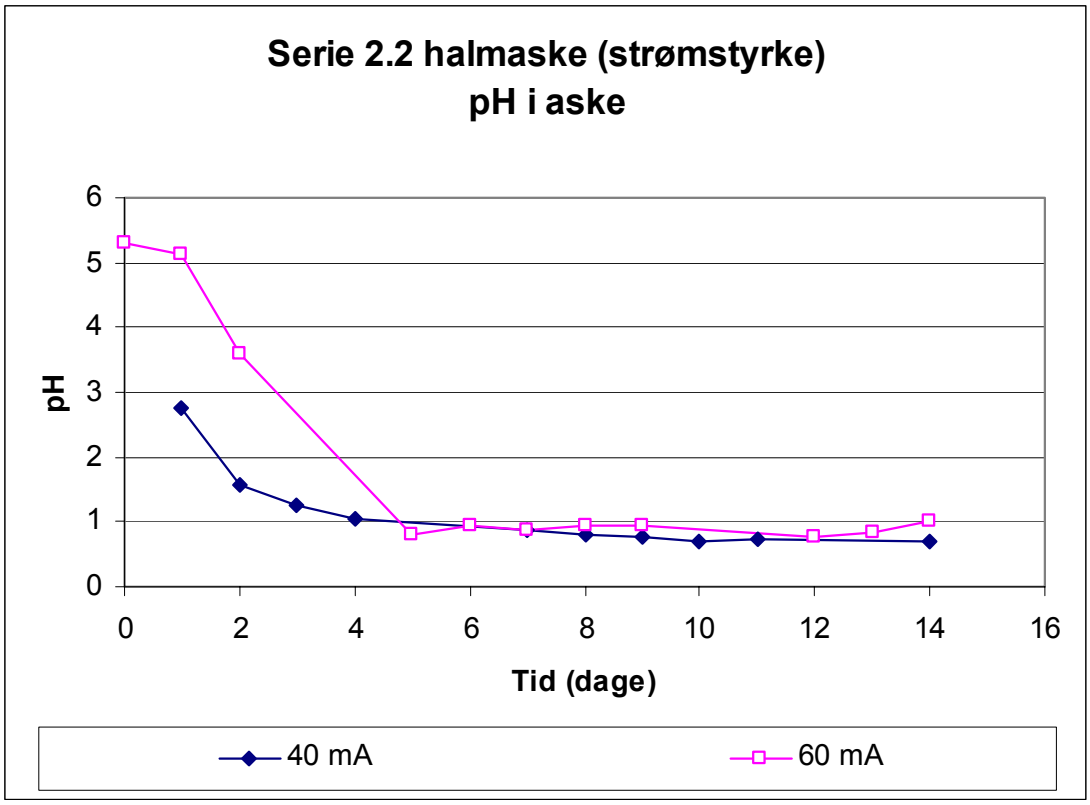

Serie 2.1 halmaske (forbehandling)
Cd i anolytter
mg Cd/l
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0 2 4 6 8 10 12 14 16
Tid (dage)
vand
NH3
vask+vand
vask+HNO3

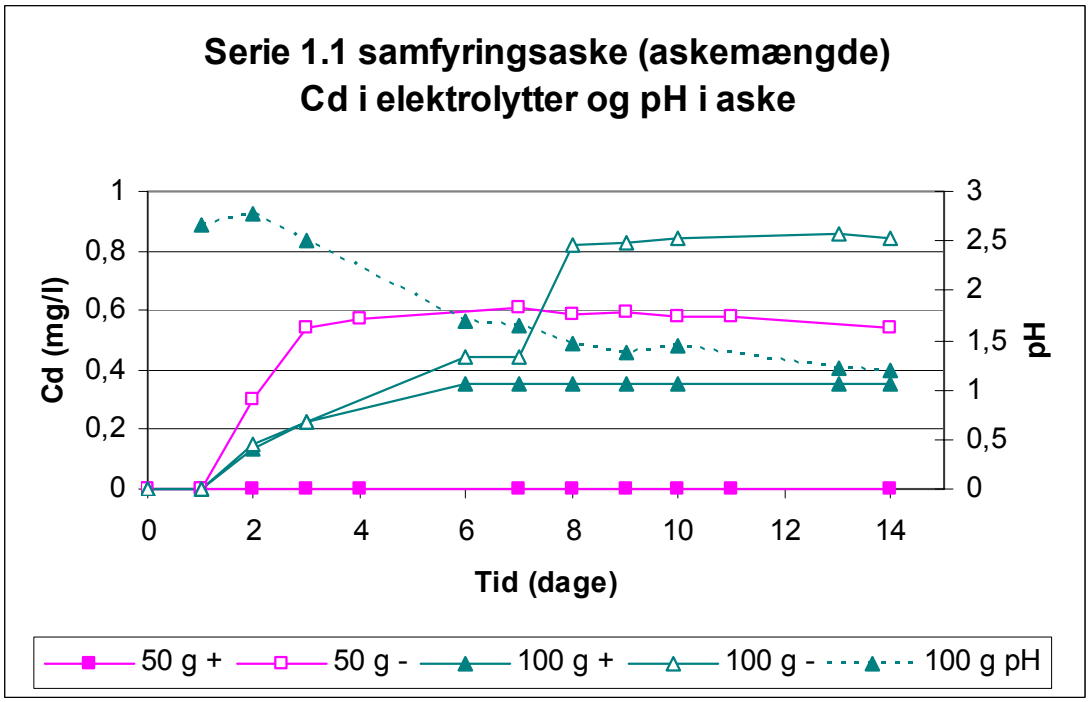

Serie 2.1 halmaske (forbehandling)
Cd i katolytter
mg Cd/l
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Tid (dage)
vand
NH3
vask+vand
vask+HNO3

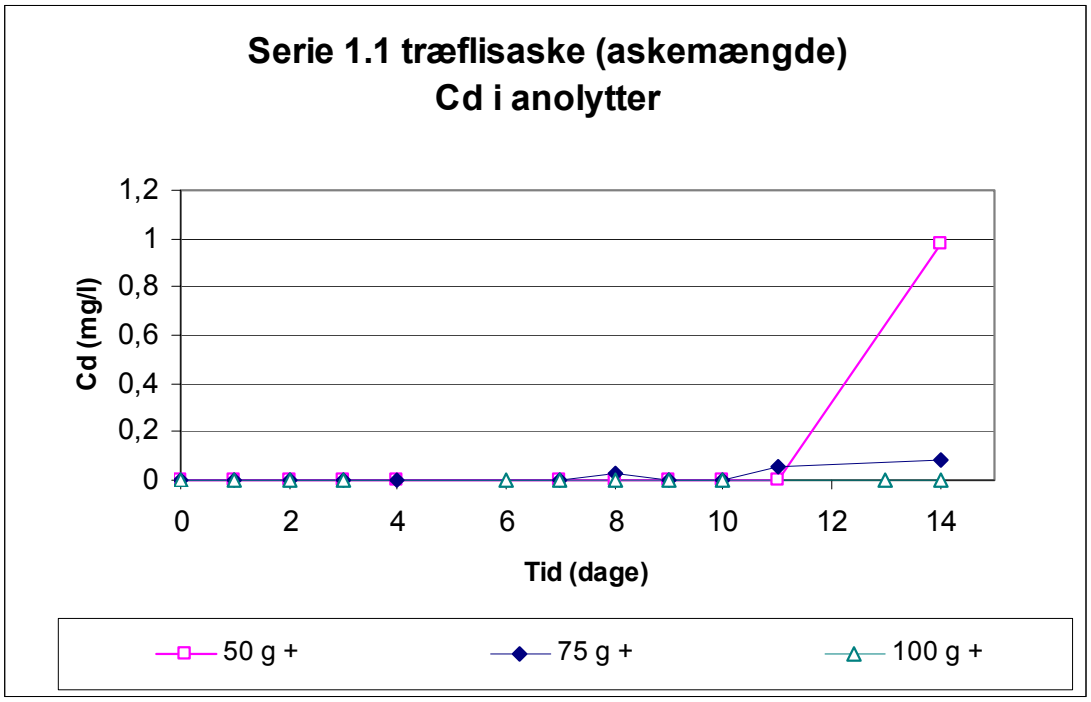

Serie 2.1 halmaske (forbehandling)
pH i aske
pH
12
10
8
6
4
2
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Tid (dage)
vand
NH3
vask+vand
vask+HNO3

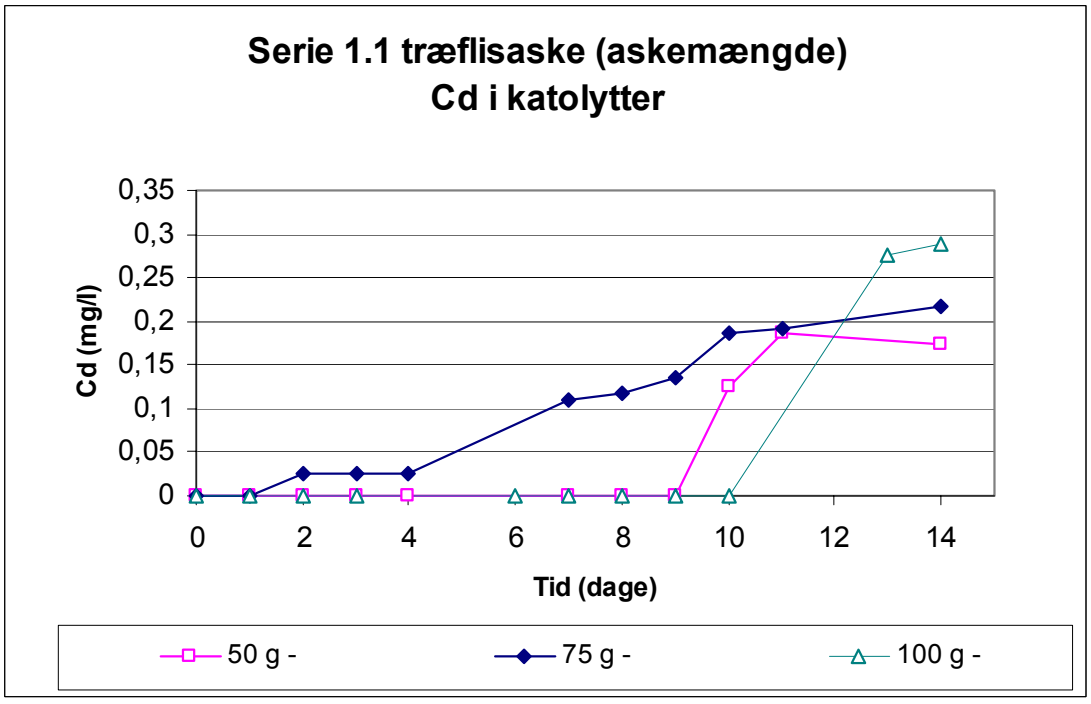

Serie 2.2 halmaske (strømstyrke)
Cd i anolytter
mg Cd/l
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Tid (dage)
40 mA
60 mA

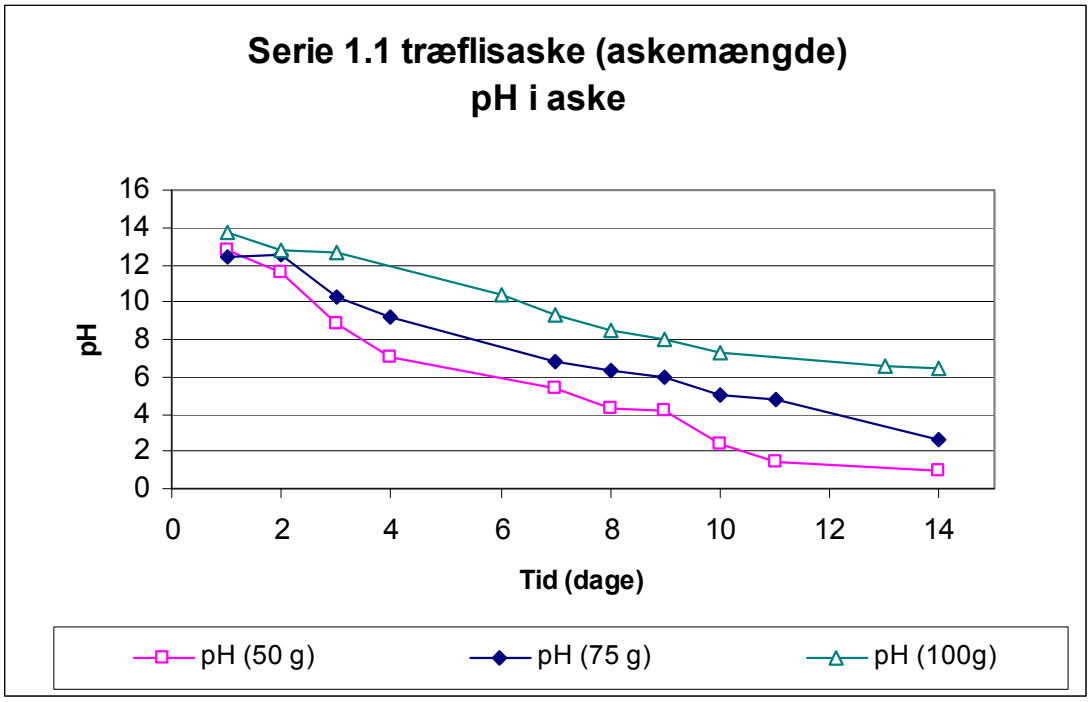

Serie 2.2 halmaske (strømstyrke)
Cd i katolytter
mg Cd/l
0,45
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Tid (dage)
40 mA
60 mA

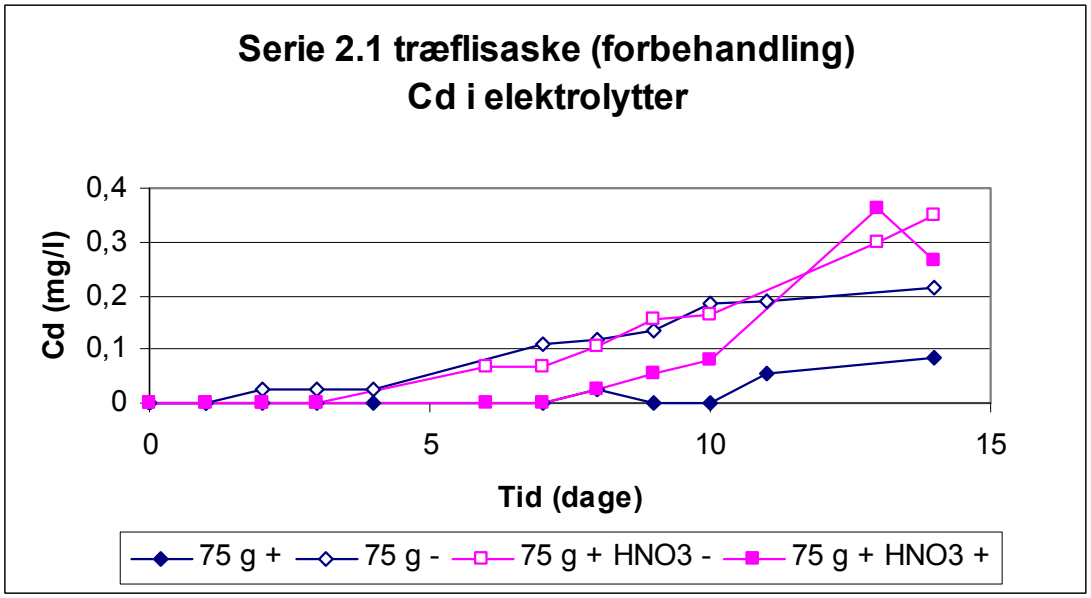

Serie 2.2 halmaske (strømstyrke)
pH i aske
pH
Tid (dage)
40 mA
60 mA

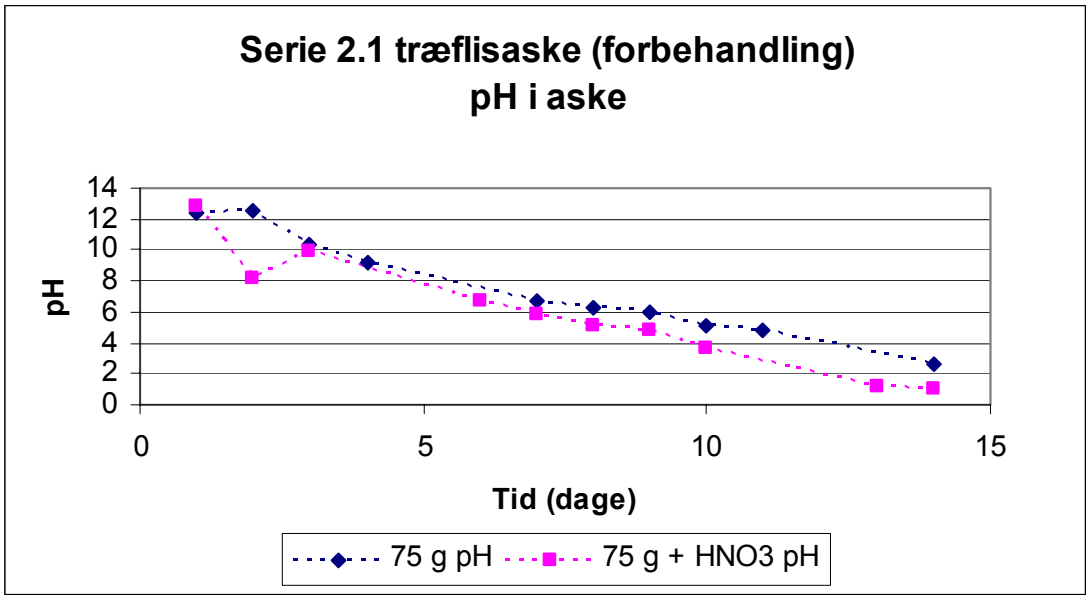

Serie 1.1 samfyringsaske (askemængde)
Cd i elektrolytter og pH i aske
Cd (mg/l)
pH
Tid (dage)
50 g +
50 g -
100 g +
100 g -
100 g pH

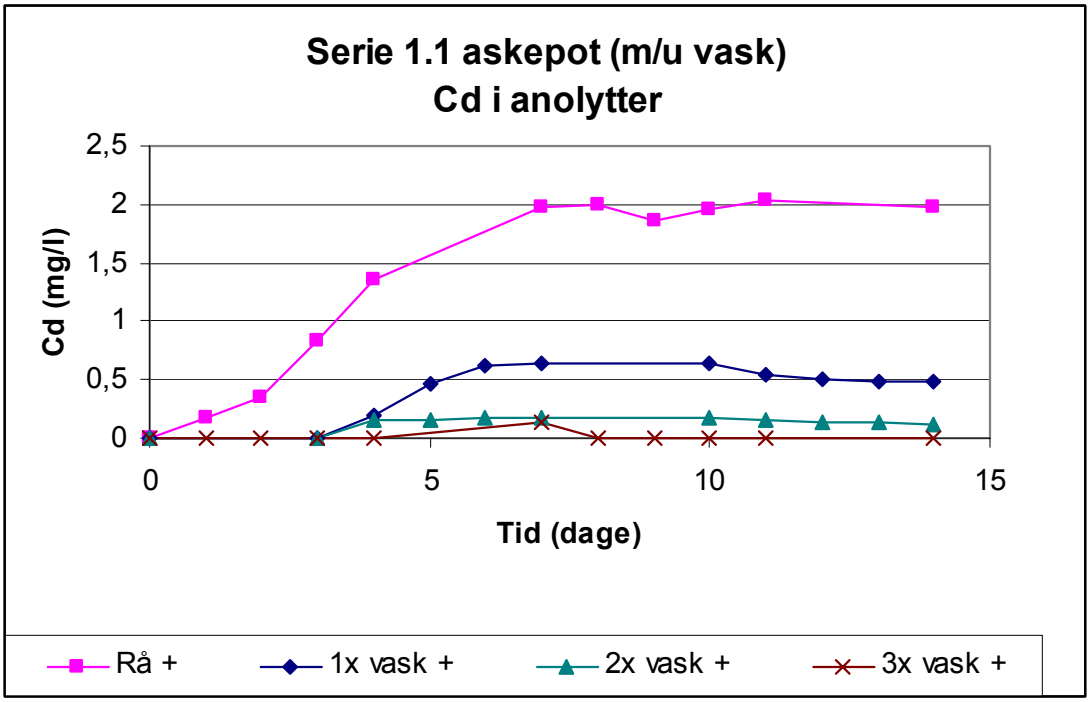

Serie 1.1 træflisaske (askemængde)
Cd i anolytter
Cd (mg/l)
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
2
4
6
8
10
12
14
Tid (dage)
50 g +
75 g +
100 g +

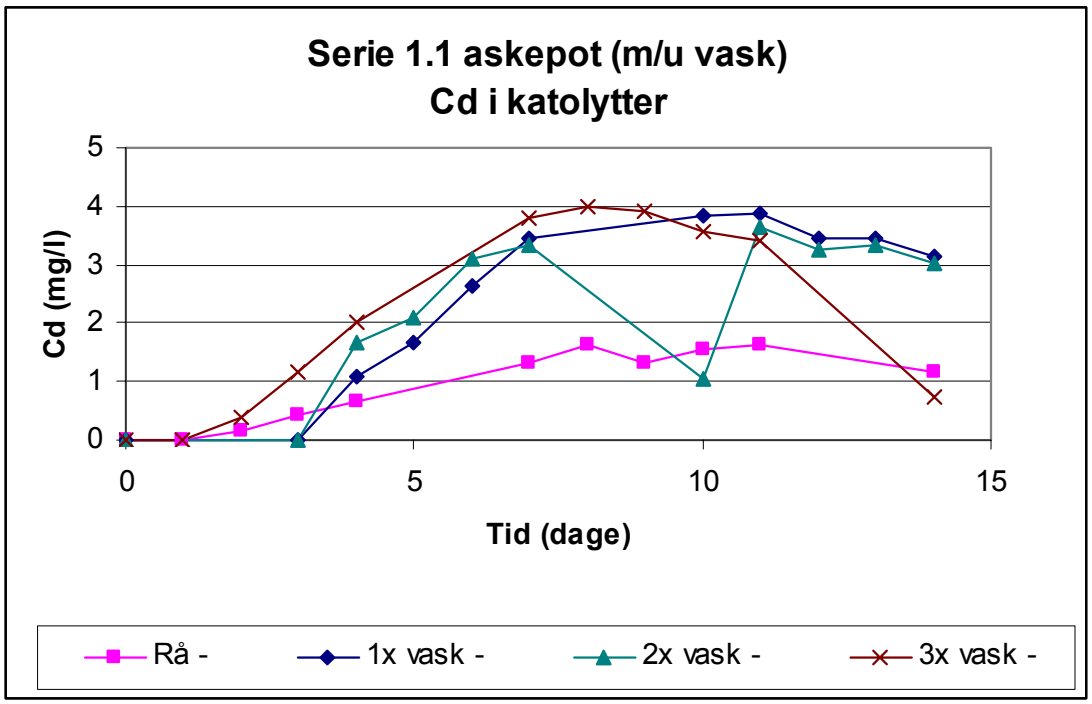

Serie 1.1 træflisaske (askemængde)
Cd i katolytter
Cd (mg/l)
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
0
2
4
6
8
10
12
14
Tid (dage)
50 g -
75 g -
100 g -

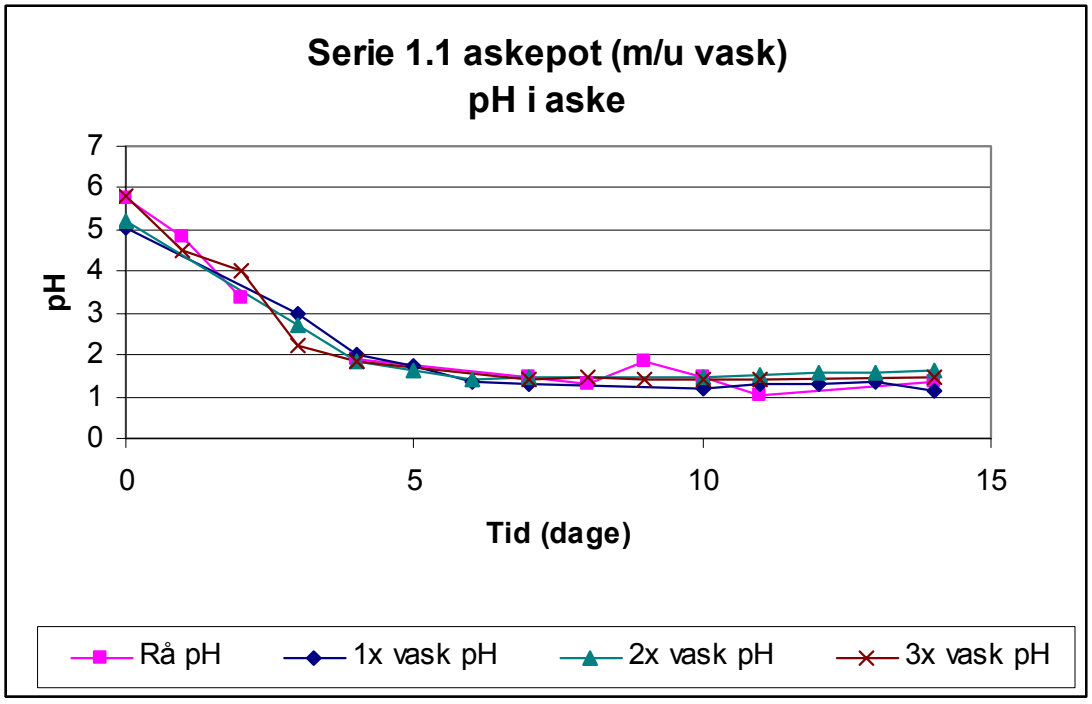

Serie 1.1 træflisaske (askemængde)
pH i aske
pH
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0
2
4
6
8
10
12
14
Tid (dage)
pH (50 g)
pH (75 g)
pH (100g)

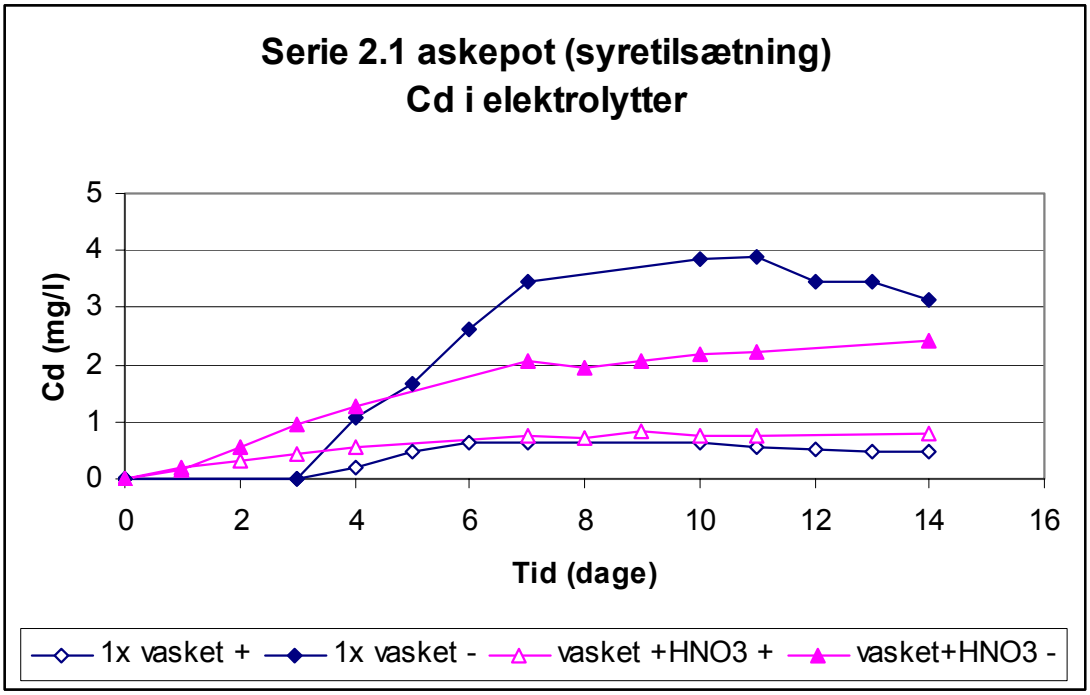

Serie 2.1 træflisaske (forbehandling)
Cd i elektrolytter
Cd (mg/l)
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
5
10
15
Tid (dage)
75 g +
75 g -
75 g + HNO3 -
75 g + HNO3 +

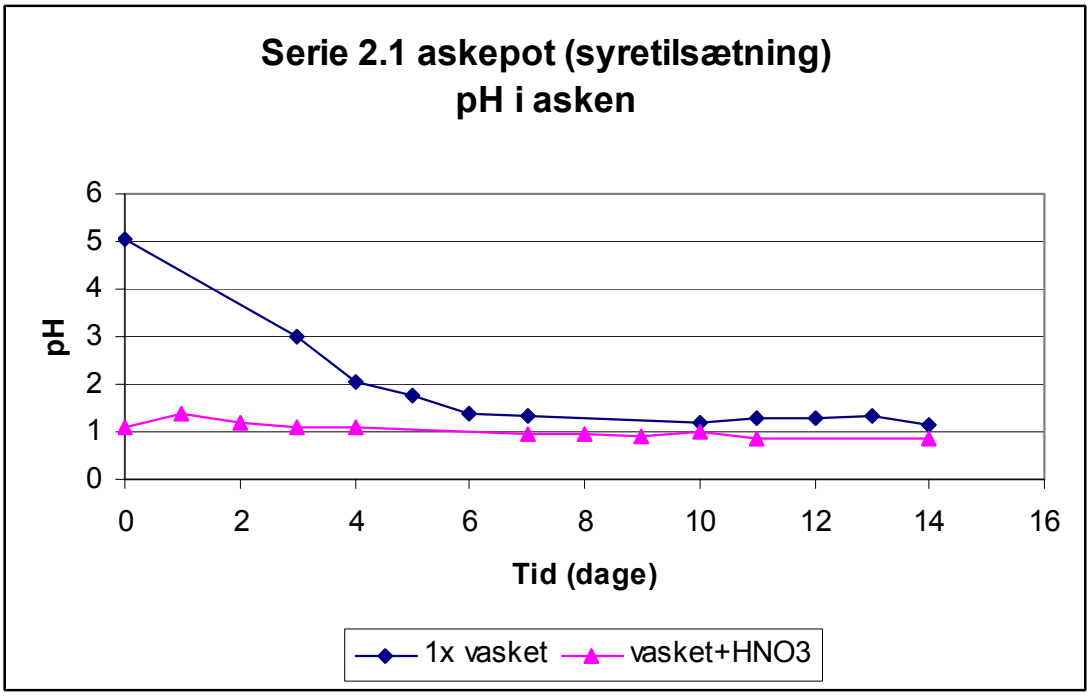

Serie 2.1 træflisaske (forbehandling)
pH i aske
pH
14
12
10
8
6
4
2
0
0
5
10
15
Tid (dage)
75 g pH
75 g + HNO3 pH

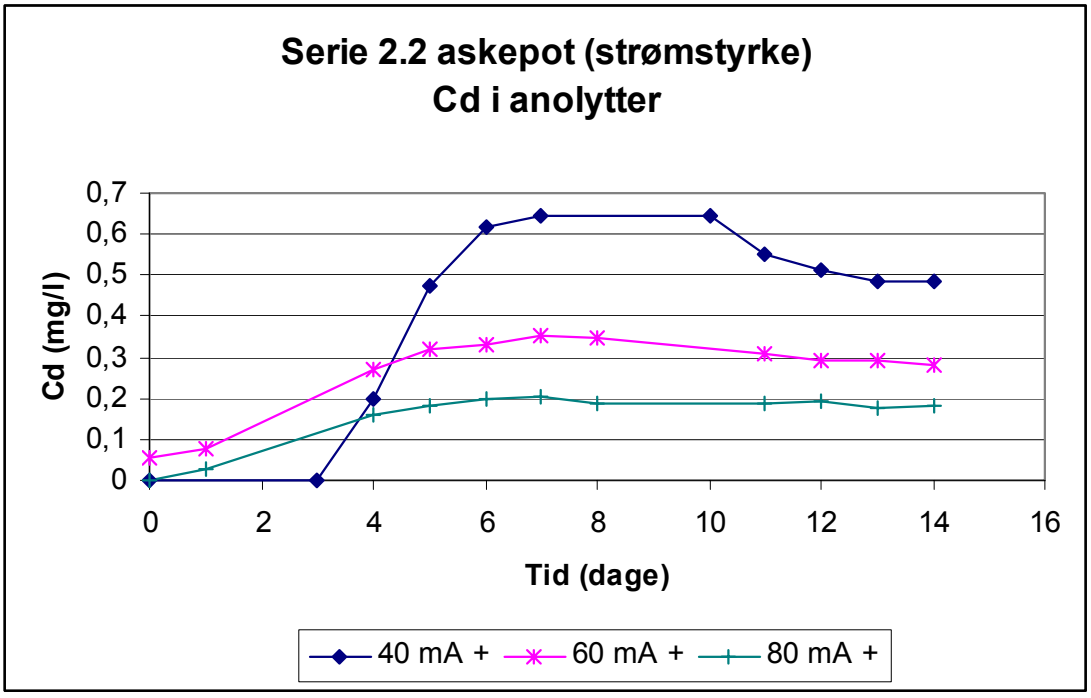

Serie 1.1 askepot (m/u vask)
Cd i anolytter
Cd (mg/l)
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0
5
10
15
Tid (dage)
Rå +
1x vask +
2x vask +
3x vask +

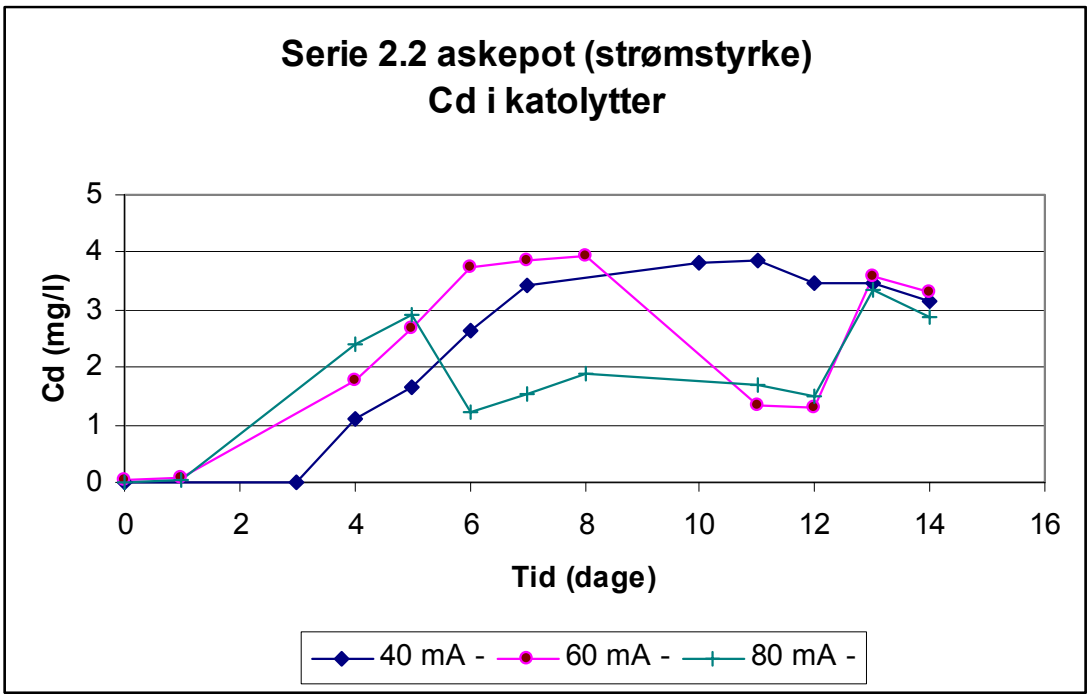

Serie 1.1 askepot (m/u vask)
Cd i katolytter
Cd (mg/l)
0
1
2
3
4
5
0
5
10
15
Tid (dage)
Rå -
1x vask -
2x vask -
3x vask -

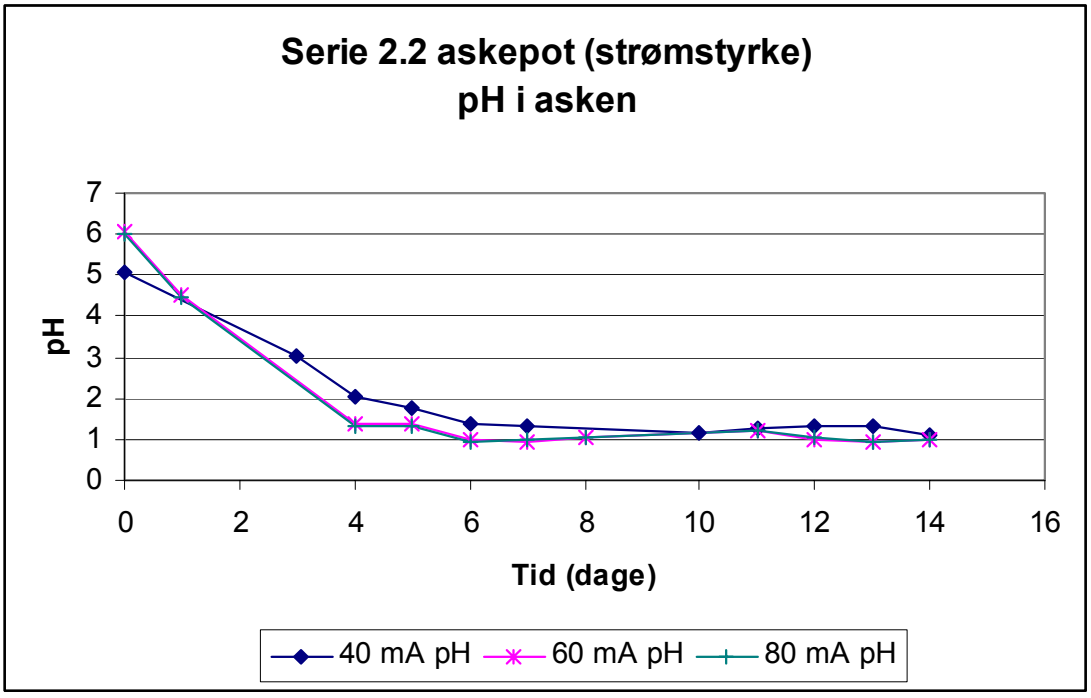

Serie 1.1 askepot (m/u vask)
pH i aske
pH
0
1
2
3
4
5
6
7
0
5
10
15
Tid (dage)
Rå pH
1x vask pH
2x vask pH
3x vask pH

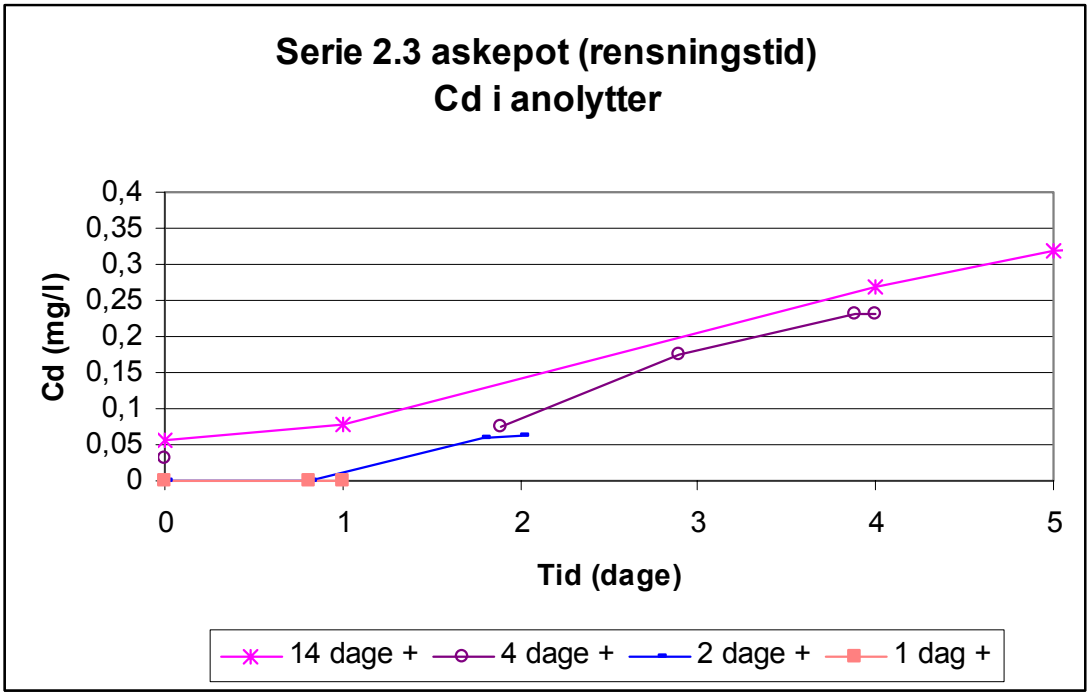

Serie 2.1 askepot (syretilsætning)
Cd i elektrolytter
Cd (mg/l)
0
1
2
3
4
5
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Tid (dage)
1x vasket +
1x vasket -
vasket +HNO3 +
vasket+HNO3 -

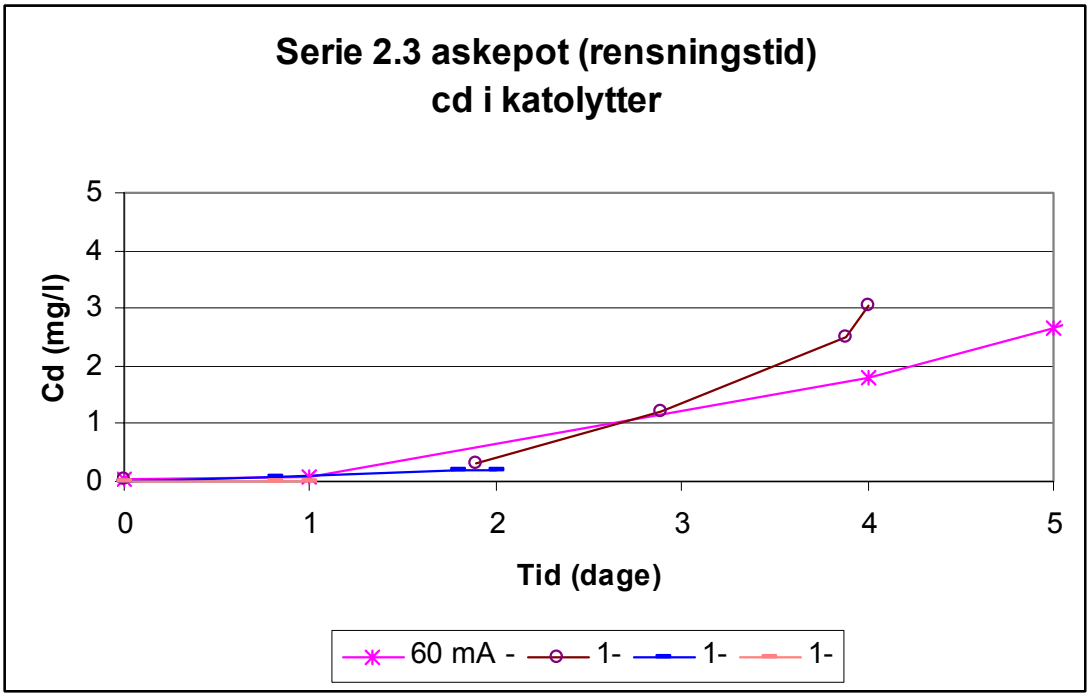

Serie 2.1 askepot (syretilsætning)
pH i asken
pH
0
1
2
3
4
5
6
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Tid (dage)
1x vasket
vasket+HNO3

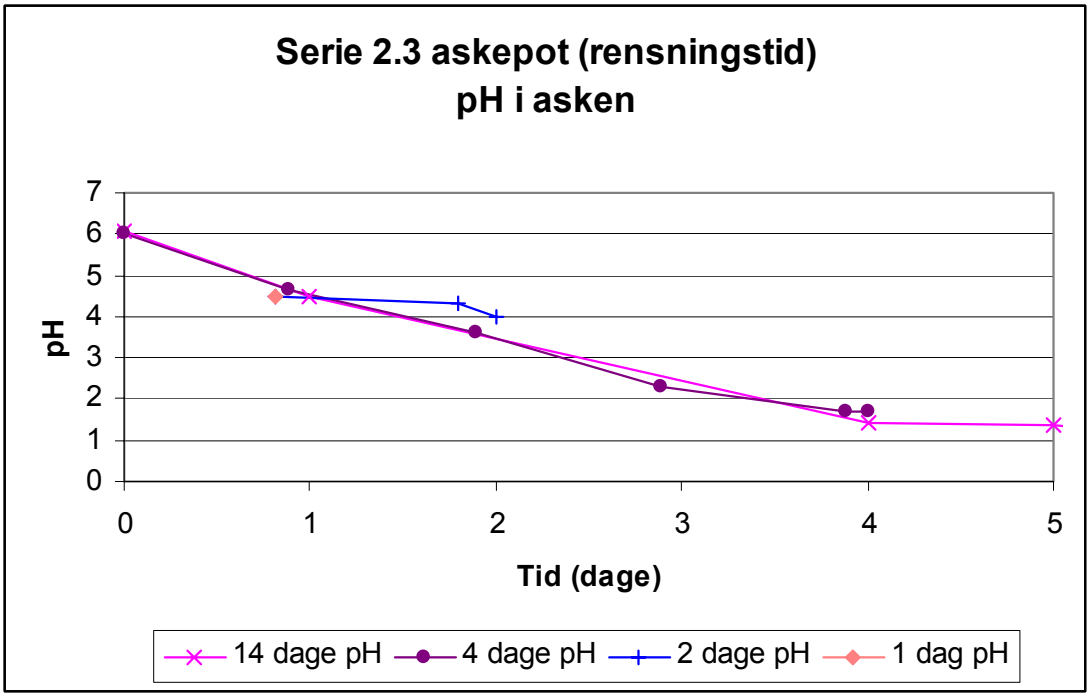

Serie 2.2 askepot (strømstyrke)
Cd i anolytter
Cd (mg/l)
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Tid (dage)
40 mA +
60 mA +
80 mA +

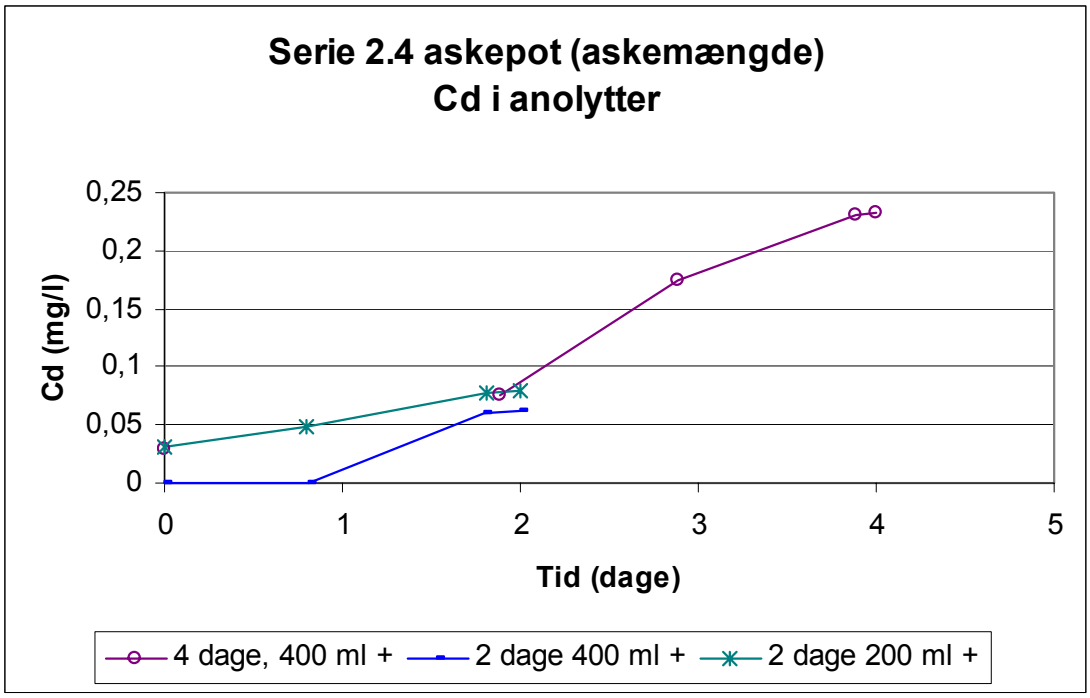

Serie 2.2 askepot (strømstyrke)
Cd i katolytter
Cd (mg/l)
5
4
3
2
1
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Tid (dage)
40 mA -
60 mA -
80 mA -

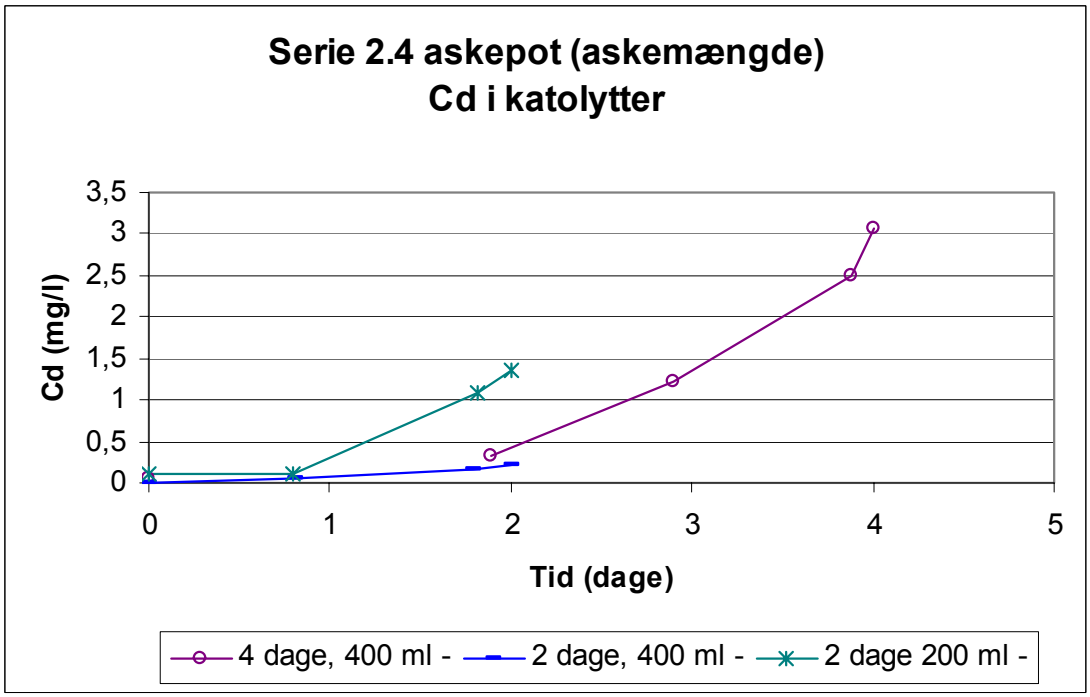

Serie 2.2 askepot (strømstyrke)
pH i asken
pH
Tid (dage)
40 mA pH
60 mA pH
80 mA pH

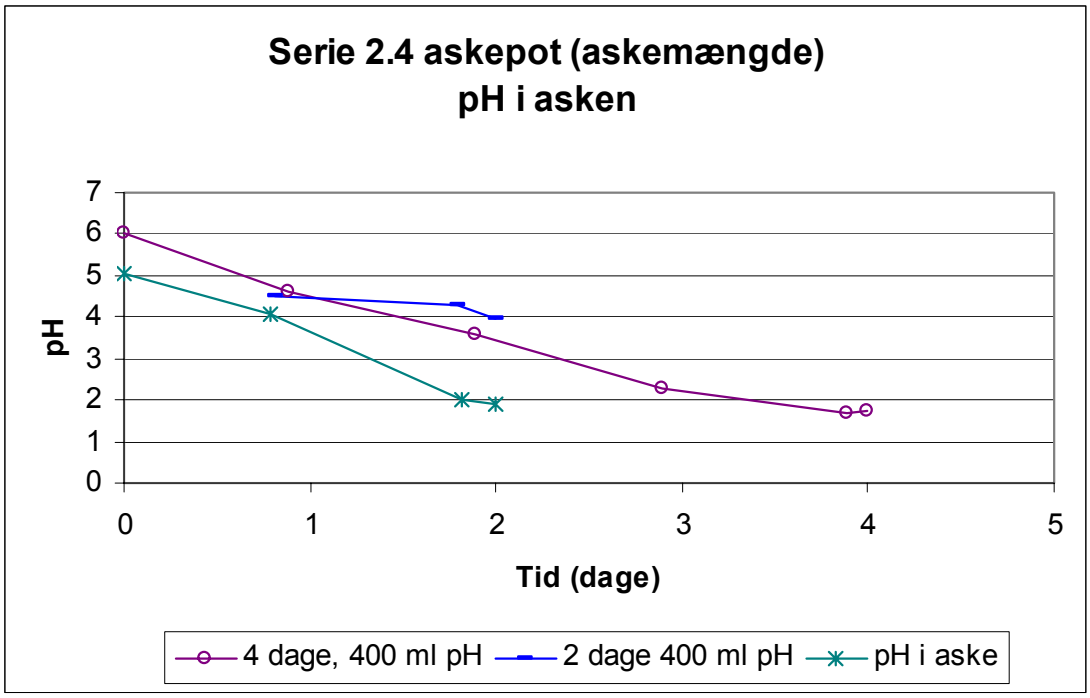

Serie 2.3 askepot (rensningstid)
Cd i anolytter
Cd (mg/l)
Tid (dage)
14 dage +
4 dage +
2 dage +
1 dag +

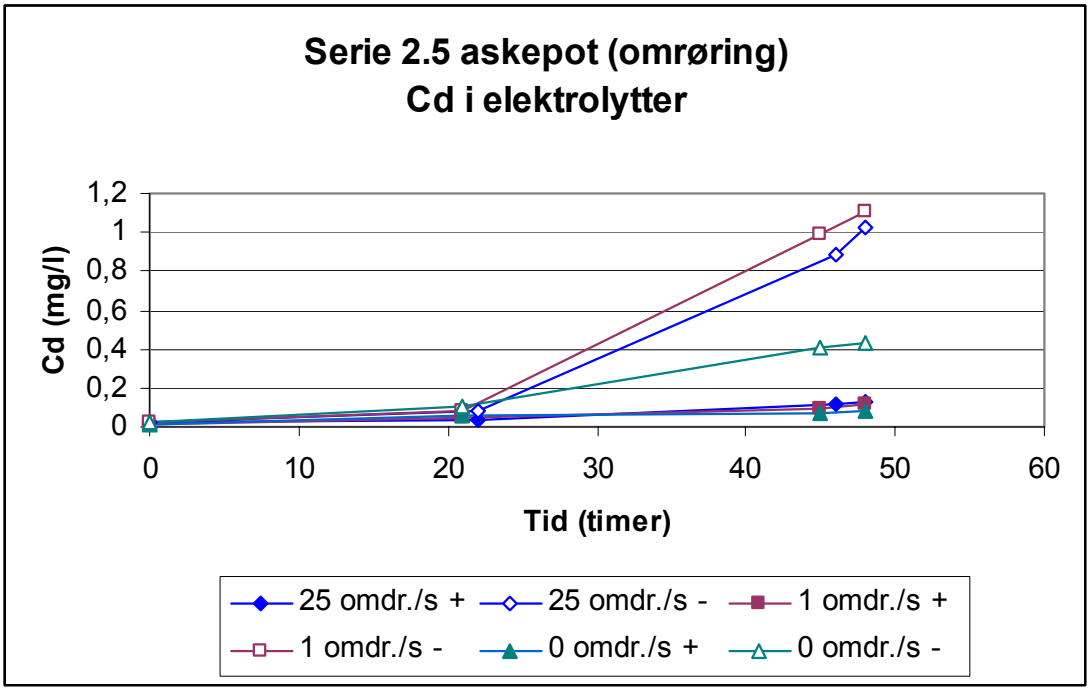

Serie 2.3 askepot (rensningstid)
cd i katolytter
Cd (mg/l)
0
1
2
3
4
5
Tid (dage)
60 mA -
1-
1-
1-

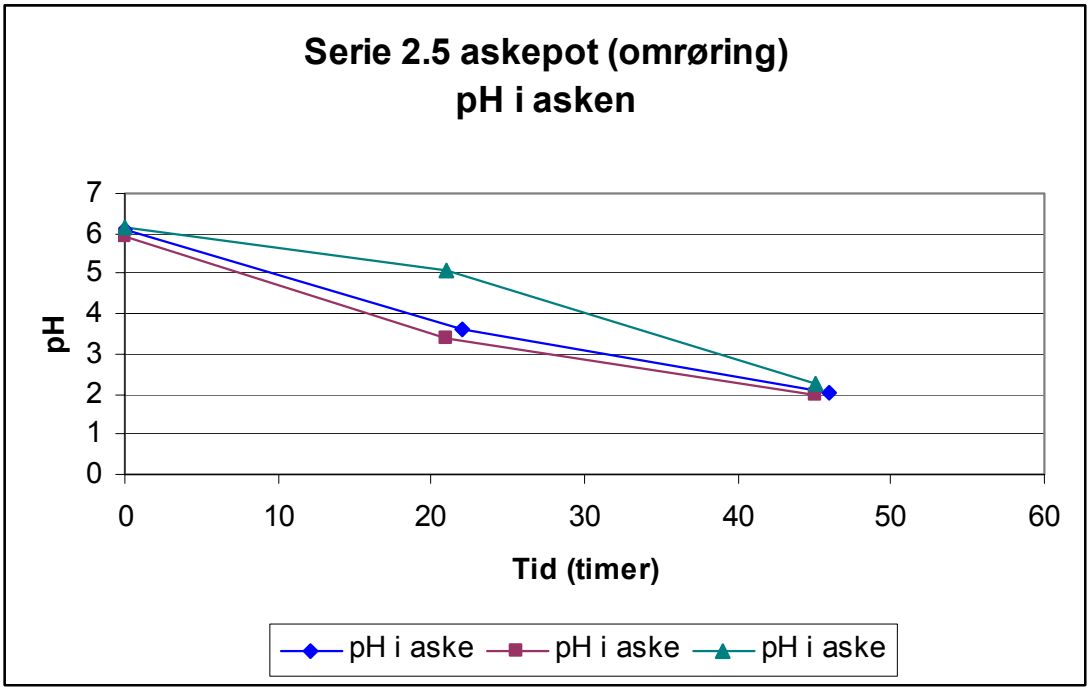

Serie 2.3 askepot (rensningstid)
pH i asken
pH
0
1
2
3
4
5
6
7
Tid (dage)
14 dage pH
4 dage pH
2 dage pH
1 dag pH

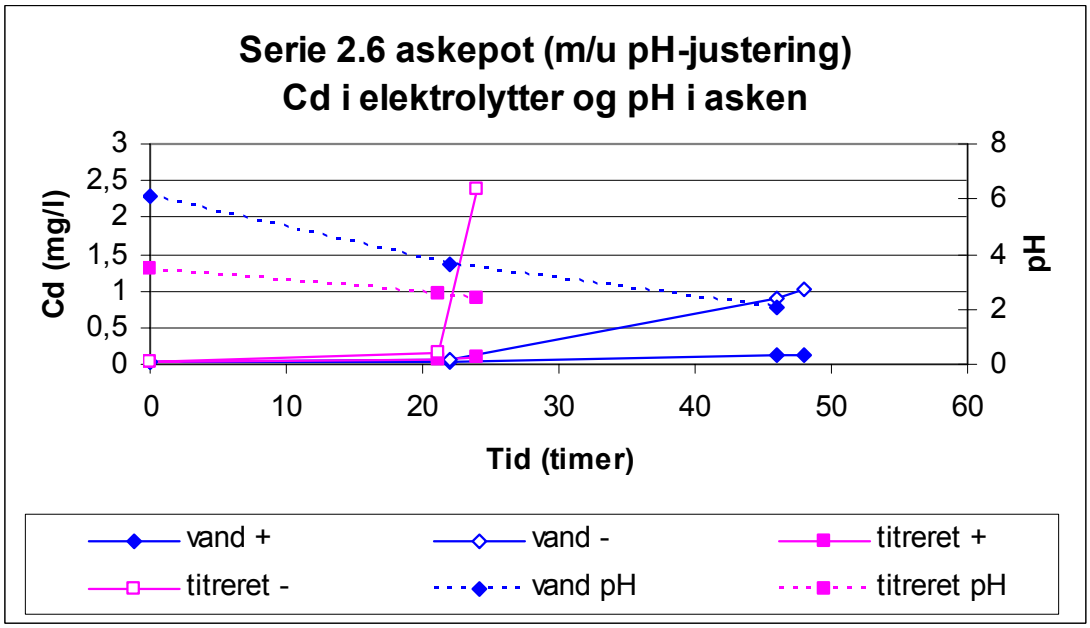

Serie 2.4 askepot (askemængde)
Cd i anolytter
Cd (mg/l)
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
0
1
2
3
4
5
Tid (dage)
4 dage, 400 ml +
2 dage 400 ml +
2 dage 200 ml +

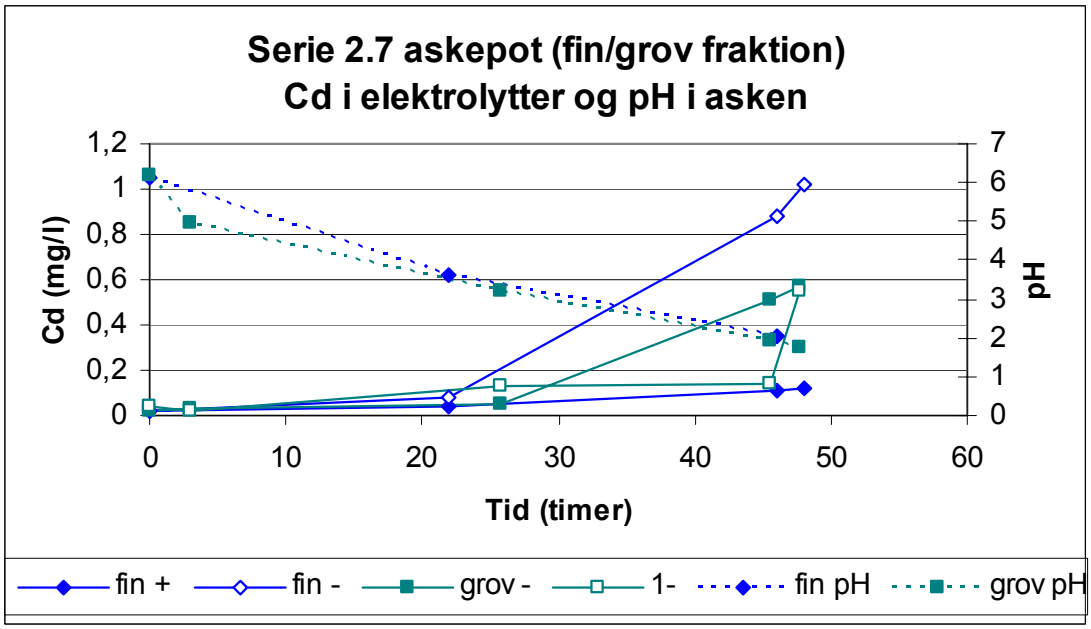

Serie 2.4 askepot (askemængde)
Cd i katolytter
Cd (mg/l)
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0
1
2
3
4
5
Tid (dage)
4 dage, 400 ml -
2 dage, 400 ml -
2 dage 200 ml -

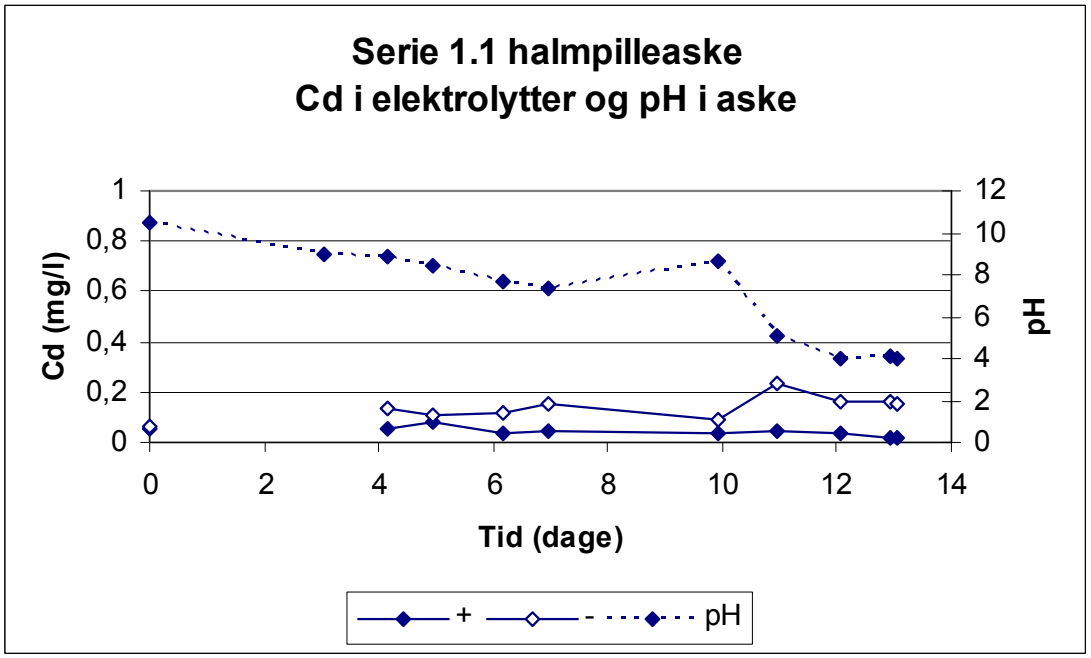

Serie 2.4 askepot (askemængde)
pH i asken
pH
Tid (dage)
4 dage, 400 ml pH
2 dage 400 ml pH
pH i aske

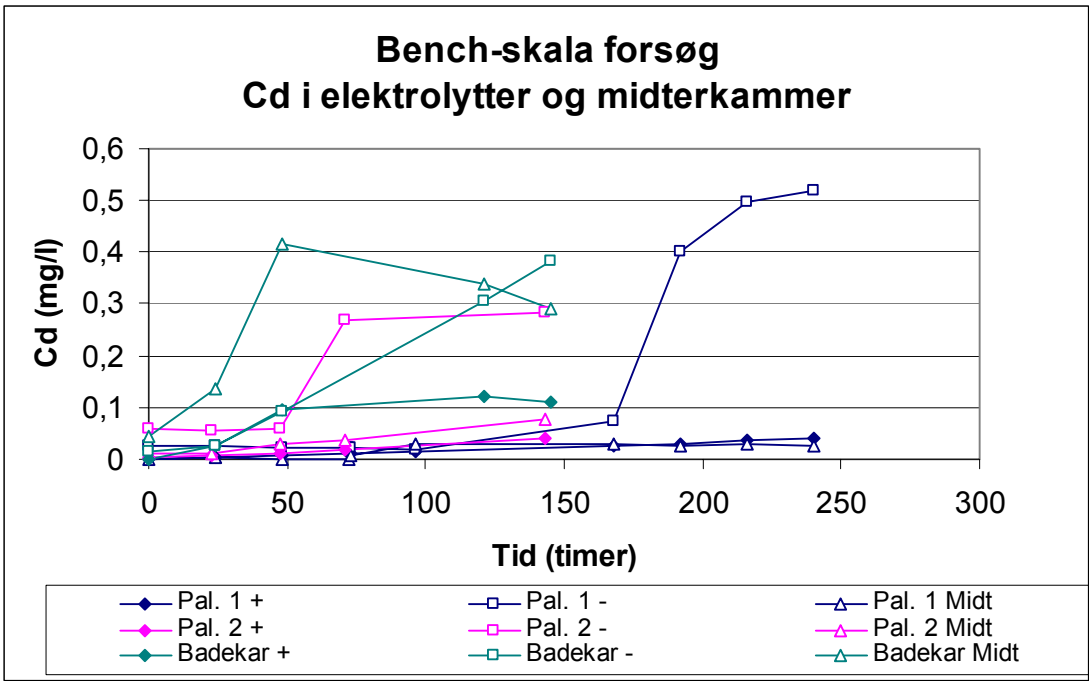

Serie 2.5 askepot (omrøring)
Cd i elektrolytter
Cd (mg/l)
Tid (timer)
25 omdr./s +
25 omdr./s -
1 omdr./s +
1 omdr./s -
0 omdr./s +
0 omdr./s -

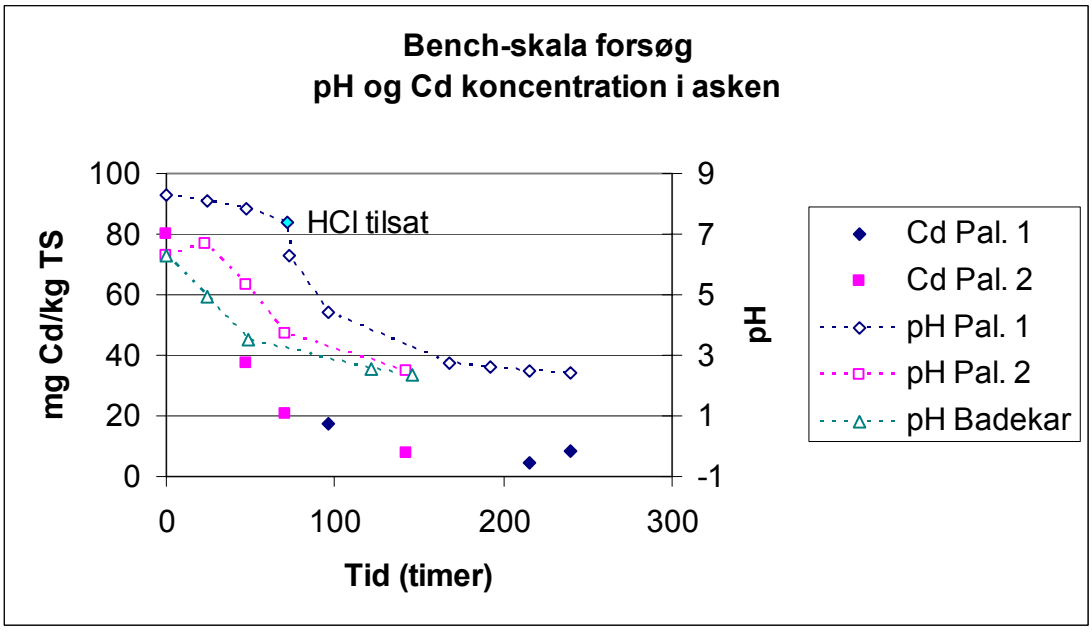

Serie 2.5 askepot (omrøring)
pH i asken
pH
Tid (timer)
pH i aske
pH i aske
pH i aske


Serie 2.6 askepot (m/u pH-justering)
Cd i elektrolytter og pH i asken
Cd (mg/l)
pH
Tid (timer)
vand +
vand -
titreret +
titreret -
vand pH
titreret pH


Serie 2.7 askepot (fin/grov fraktion)
Cd i elektrolytter og pH i asken
Cd (mg/l)
pH
Tid (timer)
fin +
fin -
grov -
1-
fin pH
grov pH


Serie 1.1 halmpilleaske
Cd i elektrolytter og pH i aske
Cd (mg/l)
pH
Tid (dage)
+
-
pH


Bench-skala forsøg
Cd i elektrolytter og midterkammer
Cd (mg/l)
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
50
100
150
200
250
300
Tid (timer)
Pal. 1 +
Pal. 1 -
Pal. 1 Midt
Pal. 2 +
Pal. 2 -
Pal. 2 Midt
Badekar +
Badekar -
Badekar Midt


Bench-skala forsøg
pH og Cd koncentration i asken
mg Cd/kg TS
100
80
60
40
20
0
HCl tilsat
9
7
5
3
1
-1
pH
0
100
200
300
Tid (timer)
Cd Pal. 1
Cd Pal. 2
pH Pal. 1
pH Pal. 2
pH Badekar