

Anne Juul Pedersen (BYG•DTU)
Lisbeth M. Ottosen (BYG•DTU)
Peter Simonsen (Energi E2 A/S)
Jann Aune (MT Højgaard A/S)

Elektrokemisk fjernelse af Cd fra bioasker i pilotskala og vurdering af mulighederne for nyttiggørelse af behandlet aske i beton

PSO F&U projekt 5205

BYG•DTU
Energi E2 A/S
MT Højgaard A/S

Rapport
BYG • DTU
R-130
2006

ISSN 1601-2917
ISBN 87-7877-200-1

Elektrokemisk fjernelse af Cd fra bioasker i pilotskala og vurdering af mulighederne for nyttiggørelse af behandlet aske i beton

PSO F&U projekt 5205

Anne Juul Pedersen, BYG•DTU

Lisbeth M. Ottosen, BYG•DTU

Peter Simonsen, Energi E2 A/S

Jann Aune, MT Højgaard A/S



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

2006

Forord

Hosliggende rapport formidler resultaterne fra PSO-projektet: ”Elektrokemisk fjernelse af Cd fra bioasker i pilotskala og vurdering af mulighederne for nyttiggørelse af behandlet aske i beton” (PSO-F&U 5205).

Projektet blev gennemført i perioden 01.05.2005 – 31.01.2006, og partnerne var BYG•DTU, Energi E2 A/S og MT Højgaard A/S, med BYG•DTU som den primært udførende part. Projektets formål var at demonstrere den elektrodialytiske rensningsmetode i pilotskala med henblik på en parameter-evaluering samt undersøge slutanvendelsesmulighederne for den rensede aske.

Projektet var en direkte fortsættelse af det tidligere PSO-projekt: ”Elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker” (PSO-3206).

Projektet, der havde et samlet budget på 460.000 kr., var finansieret af Energinet.dk og projektpartnerne.

Projektgruppen bestod af:

Anne J. Pedersen, BYG•DTU (nøglemedarbejder)

Lisbeth M. Ottosen, BYG•DTU (projektleder)

Peter Simonsen, Energi E2 A/S (faglig projektleder)

Jann Aune, MT Højgaard A/S (faglig projektleder)

Projektansvarlig virksomhed:

BYG•DTU

Danmarks Tekniske Universitet

Brovej, Bygning 118

2800 Kgs. Lyngby

Sammendrag

Elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker er blevet demonstreret i pilotskala, og de rensede askers slutanvendelsespotentialer ved hhv. tilbageførsel som gødning eller nyttiggørelse i beton er blevet undersøgt.

Der er gennemført i alt 5 rensningsforsøg på hhv. halmflyveaske og flyveaske fra samfyring af træ og fuelolie. I løbet af disse rensningsforsøg er processen trinvis blevet opskaleret fra en elektrodeafstand på 35 cm og et samlet volumen på 300 L askeopslæmning til 245 cm elektrodeafstand, et samlet volumen på 2,1 m³ og anvendelse af op til 6 ”opkoncentreringskamre”. Askemængderne, der blev rensede på, udgjorde – før evt. forvask – mellem 8,4 og 82,5 kg tørvægt. De første 4 rensningsforsøg blev foretaget på halmflyveaske, mens det 5. forsøg indeholdt både halmflyveaske og samfyringsaske.

Demonstrationsforsøgene har på mange måder bekræftet de resultater, der blev opnået ved rensning i mindre skala i projekt PSO FU 3206, som nærværende projekt var en direkte fortsættelse af. Det er således demonstreret, at elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker er mulig også i større skala end laboratorie- og bench-skala, idet det er lykkedes at rense halmaske ned til under grænseværdien for nyttiggørelse. Endvidere er der kommet nye erfaringer, såsom at valget af materialer til anlægget er vigtigt for at undgå problemer med f.eks. korrosion pga. det skrappe kemiske miljø. Anvendelsen af opkoncentreringskamre viste sig at være en god ide mht. at få separeret cadmium fra askeopslæmningen, men for at kompensere for en forsinket ”forsuring” af asken, når der anvendes opsamlingskamre, bør asken pH-justeres med syre før og evt. under rensningen.

Askernes blev analyseret før og efter rensning med henblik på nyttiggørelse enten i beton eller ved tilbageførsel til jordbruget som gødning. Det blev fundet, at gødningsværdien i rensede aske generelt er lavere end i den rå aske, men at de fjernede næringsstoffer – primært kalium – sandsynligvis kan genindvindes og nyttiggøres. Med henblik på nyttiggørelse i beton blev det fundet, at den elektrokemiske rensning generelt reducerede koncentrationen af potentielt skadelige stoffer såsom chlorid, sulfat, fosfat og tungmetaller, og at rensede aske på denne baggrund syntes mere egnet til nyttiggørelse i beton sammenlignet med ubehandlet aske.

Mørtelprøver indeholdende forskellige koncentrationer af rensede og urensede aske blev fremstillet og trykstyrketestet for at vurdere, om askerne kunne erstatte cement i beton på samme måde, som der i dag anvendes kulflyveaske. Resultaterne fra trykstyrketestene viste, at bioaskerne umiddelbart ikke kunne leve op til kravene for ”pozzulan-reaktivitet”, idet trykstyrken af mørtelprøver med aske tilsat var væsentligt lavere end trykstyrken af referencemørtler. Dette var uafhængigt af, om askerne var elektrodialytisk rensede eller ej. Samfyringsasken havde dog lidt bedre trykstyrkeegenskaber end halmflyveasken og vil muligvis kunne anvendes i lave koncentrationer. Det foreslås at undersøge, om askerne i stedet kan finde anvendelse som erstatning for f.eks. sandfraktionen i beton, da dette ikke kræver ”pozzulan-reaktivitet”.

På baggrund af demonstrationsforsøgene og de tilhørende undersøgelser af askernes slutanvendelsesmuligheder er det vurderet, at den elektrodialytiske rensningsmetode har teknisk og økonomisk potentialer til rensning i fuldskala, især i forhold til halmasker, der efterfølgende kan tilbageføres til landbruget. Hvad angår samfyringsasker afhænger det økonomiske potentialer i højere grad af, at der findes reelle slutanvendelsesmuligheder for den rensede aske – f.eks. som erstatning for sand i beton.

English Summary

Electrochemical removal of cadmium from bio ashes has been demonstrated in pilot scale, and the remediated ashes have been evaluated for possible reuse as either fertilizers, or in concrete products.

5 remediation experiments have been completed, using straw combustion fly ash or fly ash from co-combustion of wood and fuel oil. During these remediation experiments the process has been up-scaled stepwise, from an initial distance between the electrodes of 35 cm and a tank volume of 300 L ash suspension, to a final electrode distance of 245 cm, a total tank volume of 2.1 m³, and inclusion of up to 6 “concentration-units”. The ash volumes to be remediated made up to between 8.4 and 82.5 kg dry matter, prior to eventual pre-wash. The first four remediation experiments were made with straw combustion fly ash, the fifth contained both straw combustion fly ash and co-combustion fly ash, in separate compartments.

The demonstration experiments have in many ways confirmed the results obtained in smaller scale in the previous project PSO FU 3206. It is demonstrated that electrochemical removal of cadmium from bio ashes is possible also in larger scale than laboratory scale and bench scale, as final concentrations of cadmium below the regulatory limits for recycling of straw ashes have been reached. Furthermore, new findings such as the importance of choosing more acid resistant materials for the plant have showed up. The use of concentration units contributed positively to the separation of cadmium from the ash suspension, but when using concentration units the “natural” acidification of the ash during the remediation process is delayed, and thus it is recommended to add acid to the ash before and eventually during the remediation process to decrease pH more rapidly.

The ashes were analyzed before and after remediation for evaluation of the potential of reusing the ashes in concrete products, or recycle them as fertilizers. It was found that the fertilizing value generally was lowered in the treated ashes, but it was also expected that the removed fertilizing elements – such as potassium – can be recovered and recycled. With respect to reuse in concrete it was found that the electrochemical treatment generally reduced the concentration of potentially deleterious elements such as chloride, sulphate, phosphate and heavy metals in the ashes, and on the basis of these findings it was expected that electrochemically treated bio ash is more suitable for reuse in concrete compared to the untreated ash.

Mortar samples containing different concentrations of treated and untreated ash were made, and after curing, the compressive strength of the samples was tested in order to evaluate whether the ashes can be used as a substitute for cement in concrete, as coal fly ashes are already used today. The results from the tests revealed that the bio ashes are not directly applicable, since the compressive strength (which is an indication of “pozzulan-reactivity”) of the samples containing bio ash was significantly lower than was the case with reference samples without addition of ash, no matter if the ash had been electrochemically treated or not. The co-combustion fly ash, though, was performing a little better compared to the straw fly ash and may be applicable in low concentrations. It is suggested to examine whether the ashes may be applicable as a substitute for e.g. the sand fraction in concrete instead, since no pozzulan-reactivity is then needed.

On the basis of the demonstration experiments and the related ash examinations, the electrodialytic remediation method is estimated to be technically and economically beneficial for full scale treatment of bio ashes, at least when it comes to straw ashes, which can subsequently be recycled. With respect to co-combustion ashes, the economical potential of the method depends on the reusing potential for the treated ash – e.g. as a substitute for sand in concrete.

Indholdsfortegnelse

Forord.....	1
Sammendrag.....	2
English Summary	3
Indholdsfortegnelse.....	4
Bilagsfortegnelse.....	4
Indledning	5
Baggrund.....	5
Bioasker: Mængder og genanvendelsesmuligheder.....	5
Elektrodialytisk rensning af bioasker.....	6
Metodebeskrivelse	8
Projektets faser.....	8
Pilotanlægget.....	8
Forsøgsasker.....	9
Analytiske metoder	13
Beskrivelse af rensningsforsøgene (fase 1).....	13
Opstart og indledende modificering af pilotanlægget.....	13
Rensningsforsøg 1.....	14
Rensningsforsøg 2.....	15
Rensningsforsøg 3.....	16
Rensningsforsøg 4.....	16
Rensningsforsøg 5.....	17
Fremstilling og test af mørtelprøver (fase 2)	18
Resultater og diskussion.....	20
Fase 1. Rensningsforsøg	20
Forsøg 1 til 3	21
Forsøg 4.....	23
Forsøg 5.....	26
Karakteristik af de rensede asker	26
Driftsmæssige erfaringer med pilotanlægget – problemer og afhjælpning.....	28
Overvejelser omkring yderligere optimering af procesparametre	28
Fase 2. Aktivitetsindex (trykstyrkeprøvning)	29
Økonomiske overvejelser.....	30
Halmaske.....	30
Samfyringsaske	33
Konklusion og perspektivering	34
Referencer	35

Bilagsfortegnelse

Bilag 1.	Kopi af poster præsenteret på PSO-dagen den 30. august 2005
Bilag 2.	Kopi af poster præsenteret på ”14th European Biomass Conference”, Paris, 17. – 21. oktober 2005
Bilag 3.	Kopi af paper præsenteret på ”14th European Biomass Conference”, Paris, 17. – 21. oktober 2005 (trykkes i conferenceproceedings).

Indledning

Det blev i det forudgående projekt PSO FU3206 "Elektrokemisk fjernelse af Cd fra bioasker" vist, at det vha. den elektrodialytiske rensemetode er muligt at nedbringe koncentrationen af Cd i forskellige bioasker til under grænseværdierne for nyttiggørelse.

Nærværende projekt er en direkte fortsættelse af dette arbejde, idet formålet er at opskalere den elektrodialytiske metode til pilotskala med henblik på en parameterevaluering, dels mht. selve behandlingsprocessen, dels mht. slutanvendelsen af behandlede asker i f.eks. beton.

På DTU forefindes et 3 m³ pilotskala-anlæg til elektrodialytisk rensning. Dette anlæg, der tidligere har været brugt i forbindelse med elektrodialytisk rensning af trykimprægneret træ, anvendes efter en indledende modificering til rensningsforsøg på forskellige bioasker i nærværende projekt. Ved at arbejde i pilotskala opstår muligheden for dels at vurdere de væsentligste parametres indflydelse på økonomien i metoden, og dels fremskaffes der nok aske til efterfølgende at kunne teste kvalitet og anvendelsesmuligheder.

I takt med at biomasse og andre miljøvenlige energikilder i disse år vinder frem i den danske energisektor på bekostning af kul, er det særligt relevant at undersøge, om de behandlede asker kan erstatte kulflyveaske i beton. Kulflyveaske har igennem mange år været anvendt som erstatning for en del af cementen i beton, idet det pga. sin puzzolan-reaktivitet er med til at øge betonen styrke. I nærværende projekt vil der blive foretaget en indledende test af, om de aktuelle bioasker (rensede og urensede) har lignende egenskaber. Dette gøres ved at teste trykstyrken af mørtelprøver fremstillet med forskellige koncentrationer af aske.

Endelig vurderes gødningsværdien i de rensede asker med henblik på tilbageførsel til landbruget.

Baggrund

Bioasker: Mængder og genanvendelsesmuligheder

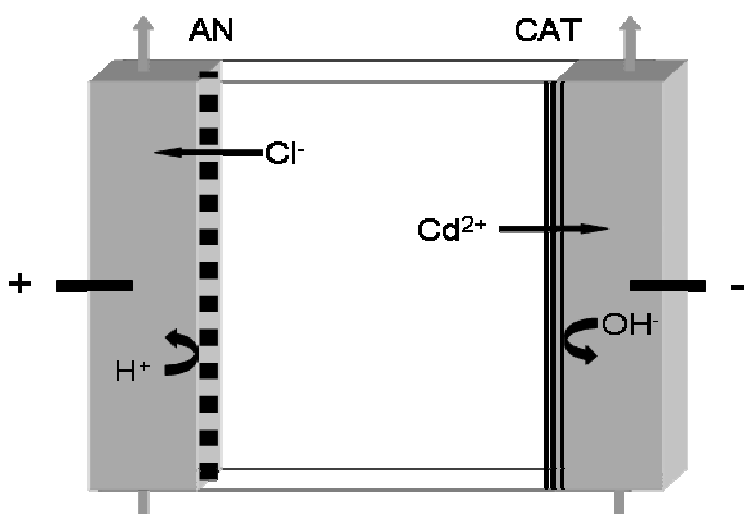
Det er estimeret, at den årlige produktion af bioasker på danske kraft- og varmekværker i år 2000 udgjorde ca. 28.000 t halmaske og 3000 – 4000 t træaske, og med implementeringen af Energi 21 forventes disse mængder at stige til op imod det dobbelte frem mod 2012 (Hansen, 2004). Det vurderes, at omkring 20.000 t halmaske p.t. bliver tilbageført til markerne, mens de resterende 8.000 t deponeres. Hvad angår træaskerne bliver alt i dag deponeret. Mens en del af den aske, der i dag deponeres, på kort sigt formentlig også vil kunne tilbageføres, forventes det, at omkring 2.700 t halmaske pr. år (hvoraf det meste er flyveaske) fortsat vil skulle enten deponeres eller renses pga. for høj cadmiumkoncentration (Hansen, 2004). For træasker er udsigterne mere usikre – de fleste bundasker vil nok på længere sigt kunne tilbageføres til skovene, mens flyveaskefraktionerne fortsat vil kræve enten rensning eller deponering pga. for højt cadmiumindhold (Hansen, 2004).

Der er altså et akut behov for behandling af mindst 2.700 t halmaske og (anslået) omkring samme mængde træaske. Derudover er der i de senere år endvidere fremkommet stigende mængder af asker fra samfyring af biobrændsler og fossilt brændsel. Disse asker må med den nuværende lovgivning ikke tilbageføres til jorden og bliver derfor deponeret. Alternative muligheder for nyttiggørelse – f.eks. i beton – er derfor særligt relevante for disse asker.

Elektrodialytisk rensning af bioasker

Elektrodialytisk rensning er en teknik, der er baseret på princippet om at ioner i en opløsning vil vandre i et elektrisk felt. Metoden blev oprindeligt udviklet til rensning af tungmetallforurenede jord (Ottosen et al., 1997), men er i de senere år blevet videreudviklet til rensning af andre finkornede materialer også, f.eks. flyveaske og havnesedimenter (Pedersen et al., 2004; Pedersen, 2003; Ferreira et al., 2005; Nystrøm et al., 2005).

Grundprincippet i elektrodialytisk rensning er illustreret i Figur 1. Den elektrodialytiske celle består i sin enkleste form af tre kamre: To elektrodekamre og et midterkammer (afsaltningsskammer). Elektrodekamrene (hvor der cirkuleres elektrolytopløsninger) er adskilt fra afsaltningsskammeret af ionbyttermembraner, der er anbragt som vist på Figur 1. Det forurenede materiale, f.eks. flyveaske, opslemmes i en væskefase (som regel vand eller syre) og anbringes i afsaltningsskammeret. Når der påtrykkes en elektrisk jævnstrøm vil ionerne i væskefasen begynde at vandre (elektro-migrere) i det elektriske felt, enten mod anoden (+) eller mod katoden (-) afhængig af deres ladning. Som resultat heraf udrenses ionerne fra afsaltningsskammeret og opkoncentreres i elektrodekamrene, hvorfra de kan genindvindes ved konventionelle metoder, f.eks. fældning. Brugen af ionbyttermembraner sikrer, idet disse kun tillader passage af enten positivt ladede ioner (kationbyttermembraner) eller negativt ladede ioner (anionbyttermembraner), at ioner fra afsaltningsskammeret kan passere ud i elektrodekamrene, mens ioner med modsat ladning fra elektrodekamrene forhindres i at trænge ind i afsaltningsskammeret.

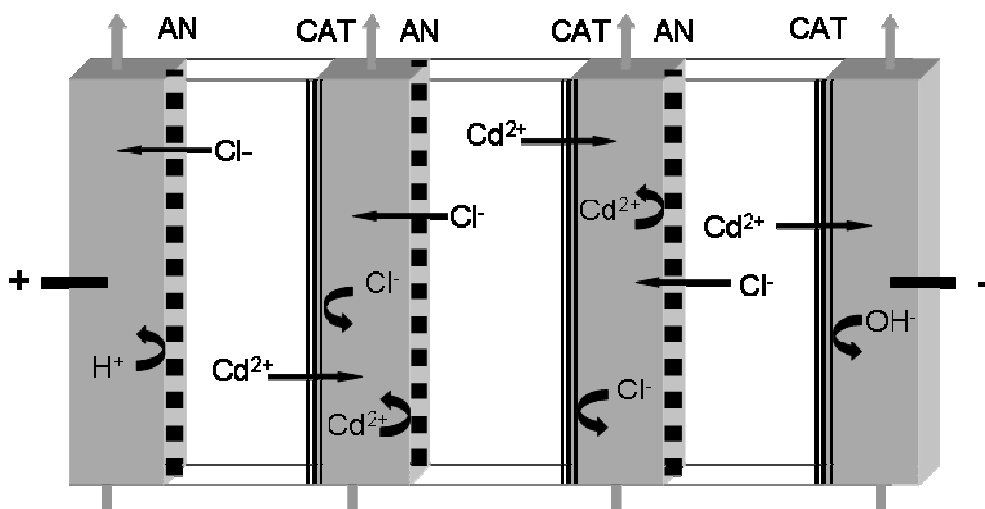


Figur 1. Det elektrodialytiske rensningsprincip. AN: Anionbyttermembran. CAT: Kationbyttermembran.

Ved elektroderne foregår elektrodeprocesser, bl.a. elektrolyse af vand. Dette resulterer i dannelse af syre (H⁺) samt ilt (O₂(g)) ved anoden og base (OH⁻) samt brint (H₂(g)) ved katoden. For at holde en nogenlunde konstant pH (~ 2) i elektrolytterne er det derfor nødvendigt at måle og justeres pH i elektrolytterne jævnlige under elektrodialytisk rensning. Typisk vil det være nødvendigt at tilsætte syre til katolytten stort set dagligt for at modvirke en ellers voldsom pH stigning. De dannede gasser fjernes ved cirkulation af elektrolytterne, idet reservoir-dunkene er åbne til atmosfæren.

Mens elektrodialytisk rensning af jord oprindeligt foregik på en stationær, vandmættet jordprøve (Ottosen et al., 1997), anvendes ved rensning af f.eks. flyveaske og havnesediment en tyndere, omrørt opslæmning (Pedersen, 2003; Nystrøm et al., 2005), da dette har vist sig at give bedre rensning og færre operationelle problemer end det stationære system (Pedersen, 2003).

Den elektrodialytiske celle kan udbygges ved at indsætte ekstra ”opkoncentreringskamre” – en slags passive elektrodekamre, der har til formål at mindske den afstand, ionerne i afsaltningskammeret skal elektro-migrere, før de er fjernet fra opslæmningen (udrenset). Når der indsættes opkoncentreringskamre betyder det samtidig, at afsaltningskammeret bliver delt op i flere separate dele. Princippet med ekstra opkoncentreringskamre i elektrodialysecellen er illustreret i Figur 2.



Figur 2. Elektrodialytisk rensningscelle med to opkoncentreringskamre foruden de to elektrodekamre indsat. Herved bliver afsaltningskammeret delt i tre separate afsaltningskamre. AN: Anionbyttermembran. CAT: Kationbyttermembran.

Erfaringsmæssigt sker der en forsuring af det forurenede medium under den elektrodialytiske rensningsproces. Ved rensning i det stationære system (jord), resulterer denne forsuring i udvikling af en ”sur front”, der langsomt bevæger sig gennem jorden fra anodesiden mod katoden (Ottosen et al., 1997; Ottosen et al., 2000), mens det ved rensning i et omrørt system (f.eks. flyveaske) er hele opslæmningen, der gradvis bliver mere og mere sur (ideelt opblandet system). Forsuringen menes primært at være forårsaget af vandsplitning ved anionbyttermembranen som resultat af at en materialspecifik grænsestrøm er overskredet (Ottosen et al., 2000; Nystrøm et al., 2005), men noget af syren kan også tænkes at stamme fra anolytten, da anionbyttermembraner ikke er 100 % ideelle. Forsuringen er sædvanligvis en fordel, idet de fleste tungmetaller mobiliseres ved lav pH.

I PSO F&U 3206 blev der fundet en tydelig sammenhæng mellem pH værdien i askeopslæmningen og cadmiumfjernelsen ved elektrodialytisk rensning af forskellige bioasker – pH skulle ned på omkring 2 før askerne var rensede tilfredsstillende (Pedersen et al., 2004). Dette skete i løbet af 2 – 4 døgn i de bedste rensningsforsøg på halmaske, mens det tog noget længere tid med en langt mere basisk træaske.

Metodebeskrivelse

Projektets faser

Nærværende projekt - ”Elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker i pilotskala og vurdering af mulighederne for nyttiggørelse af behandlet aske i beton” - bestod af tre faser:

Fase 1. Modificering af eksisterende pilotanlæg til elektrodialytisk rensning samt rensningsforsøg i pilotskala med henblik på fastlæggelse af designparametre til rensning i fuldskala.

Fase 2. Evaluering af slutanvendelsesmulighederne for den rensede aske. Analyse af gødningsværdien (kvælstof, kalium og fosfor) samt indledende test af, om den behandlede aske kan indarbejdes i beton.

Fase 3. Afrapportering og formidling af resultater.

Der blev gennemført i alt 5 rensningsforsøg i pilotanlægget. I løbet af denne forsøgsrække blev elektrodeafstanden trinvis øget fra ca. 35 cm til ca. 245 cm (opskalering af rensningen), ligesom der blev varieret på en række andre rensningsparametre undervejs, alt efter hvordan rensningen forløb. De væsentligste variable omfatter følgende:

Halmflyveaske fra AVV2:

- Rensning med og uden forvask af asken (fjernelse af salte)
- Omrøringsmetode
- Genbrug af væskefasen i askekammeret
- Aske vasket i henholdsvis varmt og koldt vand
- L/S (liquid-to-solid) forhold ved forvasken
- Askemængde
- Elektrodeafstand og opsamlingskamre
- Indledende pH justering af asken

Samfyringsaske fra AVV2:

- Indledende pH justering af asken

I fase 2 blev der støbt en række mørtelprøver, indeholdende hhv. rensset og urensset aske, og disse blev efterfølgende testet mht. trykstyrkeegenskaber i forhold til referencemørtler, idet der blev taget udgangspunkt i Dansk Standard DS 196-1 (måling af aktivitetsindex). Endelig blev gødningsværdien i askerne (indholdet af kalium, kvælstof og fosfor) målt med henblik på mulig tilbageførsel til landbruget.

Pilotanlægget

Pilotanlægget, der er opstillet på DTU's forsøgsområde ved bygning 120, stammer fra et tidligere projekt (EU LIFE projekt LIFE00 ENV/000/369), hvor det har været brugt til elektrodialytisk rensning af trykimprægneret affaldstræ (flis) (Pedersen et al., 2005). Pilotanlægget er konstrueret således, at det er muligt at opskalere rensningen trinvis - fra ca. 300 L til ca. 3 m³ - ved at variere afstanden mellem elektrodeenhederne, noget, der ikke var muligt ved bench-skala forsøgene i forbindelse med PSO 3206. Samtidig er det muligt at indsætte ”opkoncentreringskamre” for hver 35 cm.

Brugen af opkoncentreringskamre - og dermed også opdeling af anlægget i flere separate afsaltningskamre - gør det samtidig muligt at teste f.eks. flere forskellige asketyper eller forskelligt L/S forhold i det samme forsøg, idet der ikke nødvendigvis behøver at være samme askemængde eller -type i hver af de separate afsaltningskamre.

Et billede af et rensningsforsøg i pilotanlægget er vist på Figur 3.



Figur 3: Rensningsforsøg med halmaske i pilotanlægget. Elektrodeafstanden er ca. 140 cm, og der er indsat 3 opsamlingskamre.

Forsøgsasker

Der indgik to forskellige forsøgsasker i projektet, dels en halmflyveaske fra Avedøreværkets bioke-del, dels en flyveaske fra samfyring af træpiller og fuelolie, også fra Avedøreværket (multibrænd-selskedlen, AVV2). Halmasken blev udtaget i to omgange (to forskellige "batches"), da den første udtagning på 9 spande á ca. 2,5 kg hver ikke var nok til alle forsøg. Den efterfølgende udtagning (batch 2) var en hel bigbag (flere hundrede kg), der blev leveret til DTU. Samfyringsasken blev leveret i en portion på 10 spande á 7 – 8 kg (meget højere massefylde end halmasken). Til askeka-rakteriseringen blev der udtaget en række delprøver, bl.a. fra både top og bund af bigbaggen, såle-des at askernes homogenitet også kunne vurderes.

Karakteriseringsresultater for de to asker er opsummeret i Tabel 1, sammen med de tilhørende grænseværdier fra "Bioaskebekendtgørelsen" (Miljø- og Energiministeriet, 2000), samt "DS/EN 450 Flyash for concrete", og disse er efterfølgende diskuteret i forhold til slutanvendelsesmulighederne for askerne (tilbageførsel til landbrugsjord eller nyttiggørelse i beton).

I Tabel 2 er de tilsvarende karakteriseringsresultater for den halmaske, samfyringsaske og træaske, der indgik i PSO 3206 opsummeret, idet forskelle og ligheder i forhold til de "nye" aske hermed kan sammenlignes direkte.

Tabel 1. Karakteristik af de to forsøgsasker samt grænseværdier i henhold til hhv. "Bioaskebekendtgørelsen" og typiske værdier for kulflyveaske (Hasholt og Mathiesen, 2002) samt maksimalt tilladelige i henhold til "DS/EN 450 Flyash for concrete".

	Målte værdier gennemsnit ± standardafvigelse		Grænseværdier iht. "Bioaskebekendtgørelsen"	Flyveaske til beton. Typisk værdi / (max)
	Halmaske	Samfyringsaske		
Cd (mg/kg)	25,4 ± 5,8 (bigbag) 14,2 ± 0,5 (spande)	25 ± 7,0	5 / 2,5 / 0,5 (halm)* 15 / 8 / 0,5 (træ)*	< 10
pH (1 M KCl)	5,9 ± 0,02 (bigbag) 5,5 (spande)	12,0 ± 0,2		
Glødetab (%)	0,34 ± 0,06	0,12 ± 0,02		3,4 / (5,0)
Ledningsevne (mS/cm)	144, 4 ± 0,4	82,3 ± 5,0		
Ni (mg/kg)	36,6 ± 5,32	707 ± 23	30 (60)	100
Cr (mg/kg)	76,5 ± 9,7	145 ± 4	100	137
Zn (mg/kg)	342 ± 100	-		181
Pb (mg/kg)	16,7 ± 9,1	-	120	34
Cu (mg/kg)	80,5 ± 11,1	-		77
Cl ⁻ (%)	25,9 ± 0,4	0,003 ± 0,0002		0,004 / (0,10)
SO ₄ ²⁻ (%)	15,2 ± 0,3	5,0 ± 0,3		0,65 / (3) Som SO ₃
PO ₄ ³⁻ (g/kg)	22,1 ± 19,2	0,0 ± 0,0		0,34
NO ₃ ⁻ (mg/kg)	2000 ± 3500	9,1 ± 1,3		
K (g/kg)	414 ± 141	280 ± 11		0,65 Som K ₂ O

* I "Bioaskebekendtgørelsen" inddeles halmaske og træaske i tre forskellige kategorier hver, således at aske, der overholder den laveste grænseværdi for cadmium (0,5 mg Cd/kg for begge aske) må udbringes i større mængder pr. areal, end askerne i de næste kategorier. Aske, der ikke kan overholde selv den højeste grænseværdi (hhv. 5 mg Cd/kg for halmaske og 15 mg/Cd/kg for træaske) må slet ikke udbringes, men skal renses eller deponeres.

Det ses af Tabel 1 at de to batches med halmaske varierer noget fra hinanden hvad angår cadmiumindhold (hhv. 25 og 14 mg Cd/kg), men de var i øvrigt hver især rimeligt homogene (ingen signifikant forskel mellem top og bund i bigbaggen), og sammenlignelige med den i PSO 3206 anvendte halmaske, der også stammede fra AVV's biokedel (se Tabel 2).

Samfyringsasken er til gengæld temmelig forskellig fra samfyringsasken fra PSO 3206, bl.a. er både pH og Cd-indholdet højere, mens indholdet af Ni til gengæld er meget lavere. Den minder faktisk mere om den "rene" træaske fra PSO 3206 end om samfyringsasken, hvilket tilskrives, at forholdet mellem indfyret træ og olie er anderledes (mere træ i forhold til olie i den "nye" samfyringsaske). Den aktuelle samfyringsaske er fremkommet ved en fyring med ca. 11 kg/s træpiller, ca. 1,5 kg/s tung fuelolie og ca. 4 kg/s naturgas.

Tabel 2. Karakteriseringsdata for udvalgte bioasker, der indgik i PSO 3206 (fra Pedersen et al., 2004).

	Gennemsnit ± standardafvigelse		
	Halmaske (PSO 3206)	Samfyringsaske (PSO 3206)	Træflis aske (PSO 3206)
Cd (mg/kg)	18,0 ± 0,6	8,8 ± 0,4	12,1 ± 0,6
pH	5,5 ± 0,0	3,7 ± 0,0	13,3 ± 0,0
Vandindhold (%)	0,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Glødetab (%)	8,0 ± 0,2	12,4 ± 1,1	2,2 ± 0,1
Ni (mg/kg)	15,0 ± 1,4	10.900 ± 180	77,0 ± 1,8
Zn (mg/kg)	572 ± 11	1331 ± 29	800 ± 6
Pb (mg/kg)	92,7 ± 3,9	74,0 ± 4,0	102 ± 2
Cu (mg/kg)	79,0 ± 0,7	137 ± 5	303 ± 3
Mn (mg/kg)	75,0	4828	10.150
Fe (g/kg)	2,0 ± 0,1	16,0 ± 0,5	3,8 ± 0,5
Ca (g/kg)	2,7 ± 0,1	9,5 ± 1,4	112 ± 3,6
Cl (%)	20	0,7	3,2
K (g/kg)	485 ± 12	49 ± 3	323 ± 0

Slutanvendelsesmulighed 1: Tilbageførsel til landbruget:

Den aktuelle halmaske overskrider grænseværdien for Cd 3-5 gange, idet den højest tilladelige koncentration ved tilbageførsel til landbruget er 5 mg/kg ifølge "Bioaskebekendtgørelsen" (se Tabel 1). Det er derfor helt nødvendigt med en rensning af denne aske, hvis den skal tilbageføres til landbrugsjorden. Samfyringsasken overskrider tilsvarende den højest tilladelige grænseværdi for træasker (15 mg Cd/kg) med ca. 67 %, men må med den nuværende lovgivning på området under ingen omstændigheder tilbageføres pga. samfyringen med fossile brændsler. Desuden overskrider samfyringsasken også Bioaskebekendtgørelsens grænseværdier for både nikkel og chrom i bioasker, idet disse er hhv. 60 mg Ni/kg og 100 mg Cr/kg (Tabel 1).

Niveauet for Cr og Ni i "rene" træ-flyveasker (cyklonasker) fra danske fjernvarmeverker er i andre undersøgelser fundet til at ligge på 20 – 50 mg Cr/kg og 27 – 55 mg Ni/kg (Hansen, 2004), og det antages derfor, at den forhøjede koncentration af disse to tungmetaller i nærværende samfyringsaske kan tilskrives det fossile brændsel (fuelolie). Det må af samme grund antages, at der ligeledes kan være forhøjede koncentrationer af vanadium i denne aske. Det har ikke været muligt at foretage analyser for vanadium i nærværende projekt.

Gødningsværdien, vurderet på baggrund af indholdet af kvælstof (nitrat), fosfat, kalium og sulfat, ses at være betydeligt større i halmasken sammenlignet med samfyringsasken. For begge asker gælder dog, at kvælstofindholdet (her målt som indholdet af vandopløseligt nitrat) er meget begrænset, hvilket er helt i overensstemmelse med det generelle billede for bioasker. Kvælstof tilbageholdes nemlig i modsætning til de øvrige næringsstoffer ikke i asken ved forbrænding, men frigives på gasform som frit kvælstof (N_2), hvorfor det ved tilbageførsel af bioasker som gødning i praksis er nødvendigt at supplere med ekstra kvælstof.

Slutanvendelsesmulighed 2: Nyttiggørelse i beton:

Halmasken har et ekstremt stort indhold af vandopløseligt chlorid – mere end 25 % - mens samfyringsasken kun indeholder 0,003 %. Et stort chloridindhold er problematisk i forhold til genanvendelse af asken i beton, idet det kan føre til bl.a. korrosion af armeringsjern. Der må derfor som hovedregel ikke være mere end 0,1 % chlorid i (kul)flyveaske, der skal anvendes som erstatning for cement. Den rå halmflyveaske må alene af denne grund betragtes som uegnet til nyttiggørelse i beton, mens samfyringsasken derimod opfylder kravene hvad angår chlorid. Da chloriden er vandopløselig er det dog ikke usandsynligt, at behandlet halmaske (vasket og/eller elektrodialytisk rensset) kan opfylde kravene. Dette vil blive undersøgt nærmere i nærværende projekt.

Chloridindholdet i halmasken ligger nogenlunde på niveau med, hvad der tidligere er rapporteret i halmflyveasker fra danske anlæg (30 – 35 %) (Hansen, 2004), så det må antages, at dette – høje - niveau er generelt (repræsentativt) for denne asketype. Chloridindholdet i samfyringsasken ser ud til at være end smule lavere end i ”rene” træ-flyveasker, idet der her er rapporteret om 3 – 4 % chlorid.

Begge asker opfylder kravene til glødetab ved anvendelse i beton, idet grænseværdien er max 5 %, hvorimod indholdet af sulfat-svovl (SO_4), især i halmasken, måske kan give problemer. Ved anvendelse af (kul)flyveaske i beton må indholdet af svovlsyre-anhydrid (SO_3) således ikke overstige 3,0 % på massebasis. Det forventes dog at sulfatindholdet reduceres ved vask/elektrodialytisk rensning, hvorefter den rensede halmaske kan formodes at overholde kravene. Sulfatindholdet i den behandlede aske vil derfor også blive analyseret i nærværende projekt.

Indholdet af fosfat i halmasken kan muligvis også være et problem ved anvendelse i beton, da der tidligere er rapporteret om negative effekter fra fosfat (Hasholdt og Mathiesen, 2002; Cenni et al., 2001). Ligeledes er det rapporteret, at tungmetaller kan påvirke betonens styrke negativt (Cenni et al., 2001).

Et forhøjet indhold af tungmetaller kan derudover udgøre et miljømæssigt problem, idet der er risiko for udvaskning af metallerne fra betonen til det omgivende miljø. Af Tabel 1 og 2 ses det dog, at det (ud over en lettere forhøjet Cd-koncentration) tilsyneladende kun er Ni i samfyringsasken, og muligvis Zn i bioasker generelt (jfr. Tabel 2), der ser ud til at ligge på et signifikant højere koncentrations-niveau end det, der er typisk for kulflyveasker. Både Cr og Cu ligger derimod tæt på de typiske niveauer for kulflyveaske, mens Pb-koncentrationen i nogle bioasker kan være lettere forhøjet (jfr. Tabel 2).

Endelig skal det pointeres, at overstående kemiske analyse *ikke* er en fyldestgørende dokumentation af, om askerne overholder de kemiske og fysiske krav til anvendelse i beton. Parametre som finhed og indholdet af fri calciumoxid er f.eks. ikke undersøgt.

Analytiske metoder

Koncentration af cadmium og andre metaller blev målt i syreoplukkede prøver vha. atom absorptions spektroskopi (AAS) i flamme (GBC-923) eller grafit-ovn (Perkin Elmer 5000 HGA). Syreoplukningen foregik i mikroovn (CEM MDS-2000) med koncentreret salpetersyre (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°C) inden AAS.

Indholdet af chlorid og andre anioner (sulfat, fosfat, nitrat) blev målt i vandig fase på ionchromatograf efter ekstraktion af askerne med destilleret vand (L/S = 5, 48 timers kontakt).

pH på askerne blev målt med en "Radiometer Analytical" pH-elektrode efter opslæmning i 1 M KCl (L/S = 5, 1 times kontakttid). Elektrisk ledningsevne blev målt med en ledningsevne-elektrode efter opslæmning i destilleret vand (L/S = 5, ½ times kontakttid). Vandindhold blev fundet som vægttab efter tørring ved 105°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°C.

Mørtelprøver med aske blev fremstillet af 1 del standard ABC cement (massebasis), 3 dele sø-sand (0-4 mm) og ½ del vand (v/c ratio = 0,50) i henhold til mørtelrecept fra DS/EN 196-1. Op til 25 % af cementen (på massebasis) blev erstattet med (tør) aske (rå eller rensset). Efter 35 dages hærkning under vand blev trykstyrken målt, og aktivitetsindexet, der er et mål for om den tilsatte flyveaske kan erstatte cement, blev fundet.

Beskrivelse af rensningsforsøgene (fase 1)

Opstart og indledende modificering af pilotanlægget

Pilotanlægget havde ved opstarten af nærværende projekt henstået ubrugt i ca. 1 ½ år. Der blev derfor indledningsvis foretaget en vurdering af anlæggets tilstand. En tryktest viste, at anionbyttermembranen i anodeenheden var blevet lidt utæt, og der var som følge deraf problemer med at få cirkulationspumpen i gang. Det blev derfor besluttet at skifte membranerne i begge elektrodeenheder. Membranerne i opsamlingskamrene blev ikke skiftet, da de ved inspektion blev vurderet at være i bedre stand end membranerne i elektrodeenhederne.

Elektrodeenhederne blev efter udskiftning af membranerne sat tilbage i anlægget med en afstand på 35 cm, hvilket er det mindst mulige. Denne elektrodeafstand blev fastholdt i de første 3 rensningsforsøg, herefter blev elektrodeafstanden øget trinvis i to omgange, først til 140 cm, dernæst til 245 cm, og der blev samtidig indsat opsamlingskamre for hver 35 cm.

Membranarealet i enhederne er ca. 1 m², hvilket svarer til ca. 200 x opskalering i forhold til de laboratorieceller, der blev anvendt i PSO 3206 (Pedersen et al., 2004).

De overordnede forsøgsbetingelser for de i alt 5 forskellige rensningsforsøg er beskrevet i Tabel 3, samt mere detaljeret i de følgende tekstafsnit.

Tabel 3. Oversigt over rensningsforsøg.

	Forsøg 1	Forsøg 2	Forsøg 3	Forsøg 4	Forsøg 5
Elektrodeafstand (cm)	35	35	35	140	245
Asketype	Halm	Halm	Halm	Halm	Halm og samfyring
Opsamlingskamre	0	0	0	3	6
Askekamre	1	1	1	4	7 (4 med vasket halm- aske, 3 med samfyrings- aske)
Forbehandling	Ingen	Vask, L/S 4	Vask, L/S 4	Vask, 1 / 2 step, L/S 3,3 kold/varm	Vask (halmasken, L/S ~ 5), pH justering (halm- aske og samfyringsaske)
Tørvægt (kg) før / efter forbehand- ling	8,3	10 / ~3,7	10 / ~3,7	60 (10 + 15 + 15 +15) / ~ 22,2	52,5 kg halmaske (~ 20 kg efter vask) og 30 kg samfyringsaske
Aske pH (start)	5,6	2,5 (5,6)	5,6	5,6	Efter pH-justering: Halmaske: 3,2 – 6,2 Samfyringsaske: 3,6 – 6,0
Cd konc. start (mg/kg)	14	36	28	28 - 49	Halmaske, overflade: 80 Halmaske, bundslam: 17 Samfyringsaske: 25
Cd total (mg)	116	133	104	830	1153 (403 + 750)
Tilsat vand i askekammer/- kamre (L)	300	300	300 (gen- brugt fra Forsøg 2)	1200	2100
Strømstyrke (A)	1,3 - 5,4	5,4 - 6,3	6,3 (0)	0 – 6,3	1,1 – 3,2
Spændingsfald (V)	10 - 57	19 - 33	19 – 28 (63)	17 - 63	63
Rensningstid (da- ge med strøm)	5	4	3	16	7

Rensningsforsøg 1

Det første rensningsforsøg blev igangsat med 8,37 kg ”rå” halmaske (3 spande fra batch 1) og ca. 300 l vand. Der blev cirkuleret ca. 20 L elektrolytvæske (postevand, justeret til pH < 2 med salpetersyre) i hver elektrodeenhed, og askeopslæmningen blev forsøgt holdt i konstant suspension vha. en elektrisk omrører. Strømstyrken blev sat til det maksimalt mulige (ca. 6 A), hvilket resulterede i et spændingsfald på mellem 20 og 30 V de første timer af forsøget. Næste dag var spændingen imidlertid steget til 57 V, og strømstyrken var som følge heraf faldet til 1,3 V. Samtidig var væskestanden i reservoirdunken til katodeenheden steget med 15 – 20 cm. Det viste sig ved nærmere inspektion, at disse problemer skyldtes en ophobning af gasser i katode-enheden. Problemet blev forsøgt afhjulpnet ved at lave ekstra ventilering i toppen af katodeenheden. Ved at forbinde ”ventilationshullet” med reservoir-dunken vha. en tynd gummislange, blev det samtidig sikret, at evt. elektrolytvæske, der måtte blive presset med ud af hullet ved ventileringen, blev ledt tilbage i dunken sammen med de producerede gasser. Dette system viste sig at fungere godt! Der var ikke tilsvaren-

de problemer med anodeenheden, formentlig fordi enheden var en smule utæt, og derfor kunne afgasse af sig selv.

pH i asken faldt ca. 1 enhed (fra 6,8 til 5,8) i løbet af de første 2 døgns rensning. Efter 5 døgn var pH nede på ca. 1,8, og forsøget blev stoppet. Gennem hele forsøget lugtede der kraftigt af chlor i forsøgshuset, formentlig pga. oxidation af chlorid til chlorgas på anoden. Dette selvom der var passiv udluftning i huset (en ventilationsslange med adgang til det fri) og huset i øvrigt er meget utæt. Der blev endvidere konstateret begyndende rust på nogle bolte og møtrikker på anode-enheden – på trods af at disse er fremstillet af rustfrit stål!

Asken stod til bundfældning natten over, hvorefter den blev pumpet i spilddunke vha. først dykpumpe og derefter en vandstøvsuger. De første ca. 200 L var en rimelig klar væskefase, mens de sidste ca. 80 L var sort aske-slam, der blev hældt i separate, rengjorte dunke til senere analyse og indstøbning i beton.

Rensningsforsøg 2

Til rensningsforsøg nr. 2 blev asken (10 kg i alt fra bigbaggen) vasket med vand ved $L/S = 4$ inden rensning. Dette skete ved manuel blanding af aske og postevand i et kar i to ”portioner” á 5 kg aske og 20 L vand hver, hvorefter hver portion blev hældt på en 30 – liters spilddunk. Efter et døgns bundfældning blev vandfasen dekanteret fra (ca. 30 L i alt), og aske-slammet (ca. 10 L indeholdende ca. 3,7 kg tørstof) blev overført til pilotanlægget, og der blev spædet op til ca. 300 L med frisk vand. Ved at vaske asken fjernes en stor mængde vandopløselige salte (primært KCl), hvormed det forventes, dels at rensningseffektiviteten kan forkortes, da der ikke ”spildes” strøm på at transportere salt-ioner, dels at problemerne med chlorlugt i huset kan reduceres. Op til 80-90 % af halmasken består af vandopløselige salte.

Ved dette forsøg viste det sig at start-pH i rensningskarret var noget lavere end i Forsøg 1 – ca. 2,5. Dette tilskrives syre-læk fra elektrode-enhederne, der jo kører ved $pH < 2$. Bufferkapaciteten i halmasken er meget lav, så der skal ikke ret meget syre til for at sænke pH. Forsøg 2 kørte ved en strømstyrke på ca. 6 A, og spændingen varierede mellem 19 og 33 V.

Da der i Forsøg 1 var mistanke om, at den automatiske omrøring ikke virkede optimalt (dvs. ikke kunne holde al asken i opslæmning), blev der i dette forsøg foretaget supplerende, manuel omrøring en gang dagligt. Hvis det kan vises, at det er tilstrækkeligt med omrøring en gang dagligt, vil det kunne spare udgifter til strøm og store omrøre-systemer i et fuldskala anlæg.

Der var ikke de store driftsmæssige problemer i dette forsøg, ligesom lugtgenerne (chlor) var langt mindre end i Forsøg 1. Dog fortsat problemer med udvikling af rust på stålele på og omkring anodeenheden (inklusiv omrøreren). Værktøj, bl.a. en skruetrækker og en saks, der lå i nærheden af karret, var nu også lettere angrebet.

Efter 4 døgn var pH i askekammeret nået ned på ca. 1,8, og forsøget blev stoppet. Efter bundfældning blev asken opsamlet separat på rengjorte spilddunke til senere analyser og betonforsøg (som i Forsøg 1).

Rensningsforsøg 3

Rensningsforsøg 3 blev kørt som forsøg 2, bortset fra at væskefasen i askekommeret fra Forsøg 2 blev genbrugt i stedet for at tilsætte nyt vand til askekommeret. Dette skulle vise, om det kan lade sig gøre at genbruge væskeerne uden at nedsætte rensningseffektiviteten væsentligt (hermed kan spildevandsmængderne begrænses). På den ene side er der flere ioner i den genbrugte væske (giver dårligere strømudnyttelse), men på den anden side kan man forestille sig, at syre-virkningen fra den genbrugte (og forsuredede) væske, kan speede rensningen op.

I dette forsøg anvendtes alene manuel omrøring af asken en gang dagligt, idet erfaringerne hermed fra Forsøg 2 var gode (halmasken sedimenterer meget langsomt, lovende rensningsresultater).

Forsøg 3 kørte i 3 døgn ved en strømstyrke på 6 A og en spænding på mellem 19 og 28 V. Herefter måtte det stoppes, da spændingen over anlægget pludselig var blevet meget høj (og strømmen lav), uden at ”fejlen” umiddelbart kunne findes. pH i askekommeret var da nået ned på 1,9. Det viste sig senere – i forbindelse med opsætning af forsøg 4 - at anoden var tæret. Det var sikkert dette, der var årsag til den høje spænding. Forsøget blev afsluttet som de foregående med opsamling af askeslammet på dunke.

Rensningsforsøg 4

Til rensningsforsøg nr. 4 blev anlægget opskaleret til en elektrodeafstand på 140 cm (ca. halv størrelse af det maksimalt mulige) og med 3 opsamlingskamre. Anlægget kom hermed til at rumme 4 separate askekomre med en kapacitet på ca. 300 L hver. Hermed kunne forskellige parametre undersøges på samme tid. Således sammenlignedes følgende i dette forsøg:

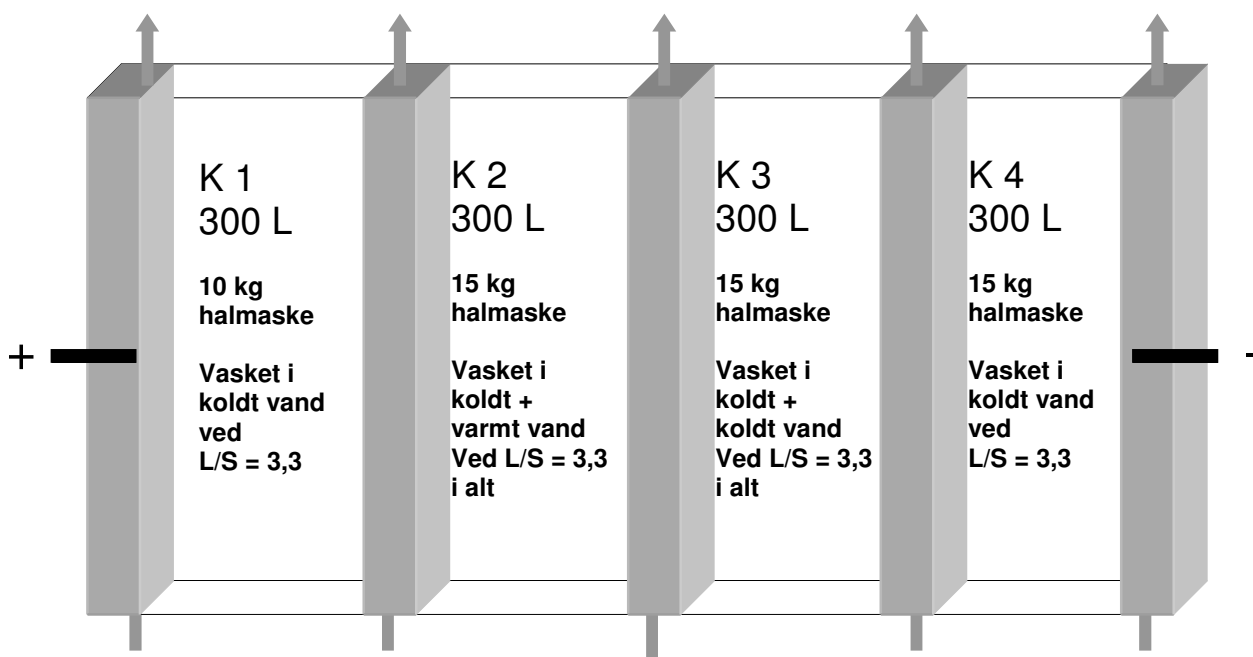
- Aske vasket i henholdsvis varmt og koldt vand. 2 x 15 kg halmaske blev først vasket i koldt vand, $L/S = 2$, derefter i enten varmt ($> 70^{\circ}\text{C}$) eller koldt vand. Samlet L/S ca. 3,3. Hypotesen var, at nogle salte (f.eks. visse kalium-sulfater) opløses bedre i varmt end i koldt vand.
- Vask i 1 eller 2 steps. 1 x 15 kg halmaske blev vasket i koldt vand ved L/S 3,3 (svarer til det samlede L/S forhold efter 2 step ved koldtvands-vasken ovenfor, og kan derfor sammenlignes direkte med denne).
- Askemængde (hhv. 10 eller 15 kg halmaske). 1 x 10 kg halmaske blev vasket i koldt vand ved L/S 3,3 i 1 step. Kan sammenlignes med ovenstående 1-step vask af 15 kg ved samme L/S .

En detailtegning af Forsøg 4 med nærmere angivelse af forsøgsbetingelserne i de hvert af de 4 askekomre findes på Figur 4.

De fire askekomre blev omrørt manuelt en gang dagligt.

Mens forsøg 1 til 3 kørte i mellem 3 og 5 dage, blev forsøg 4 kørt noget længere (16 dage effektivt – se også nedenstående diskussion). Dette skyldes dels, at forsuren af asken viste sig at gå langsomt i de askekomre, der lå længere fra anodekommeret, dels at der var en del driftsforstyrrelser undervejs. Der var således flere episoder (af timers til dages varighed), hvor der var problemer med at trække strøm over anlægget. Årsagerne til disse problemer har bl.a. været knækket anode, ophobning af gas i anodeenheden og problemer med selve strømforsyningen.

Forsøg 4 varede 5 uger i alt, men da det, jævnfør ovenstående, reelt var uden strøm i over halvdelen af denne tid, er det mere relevant at beregne den ”effektive” rensningstid – dvs. dage med strøm – ved vurdering af dette forsøg – dette var ca. 16 dage. På trods af den større elektrodeafstand og anvendelsen af opsamlingskamre, var spændingsfaldet – når ellers forsøget kørte ”optimalt” – ikke mærkbart højere end i Forsøg 2 (20 – 25 V). Dette tilskrives, at den største elektriske modstand i systemet ligger over elektrodeenhederne.



Figur 4: Detailtegning af Forsøg 4. K 1 – K 4 angiver de fire askekamre.

Forsøget blev afsluttet som de foregående med opsamling af askeslammet på dunke. Ved nedtagning blev det konstateret, at en hel del af asken i kammer 1 havde lagt sig bag ved anode-enheden, og derfor formentlig ikke har været omrørt optimalt.

Rensningsforsøg 5

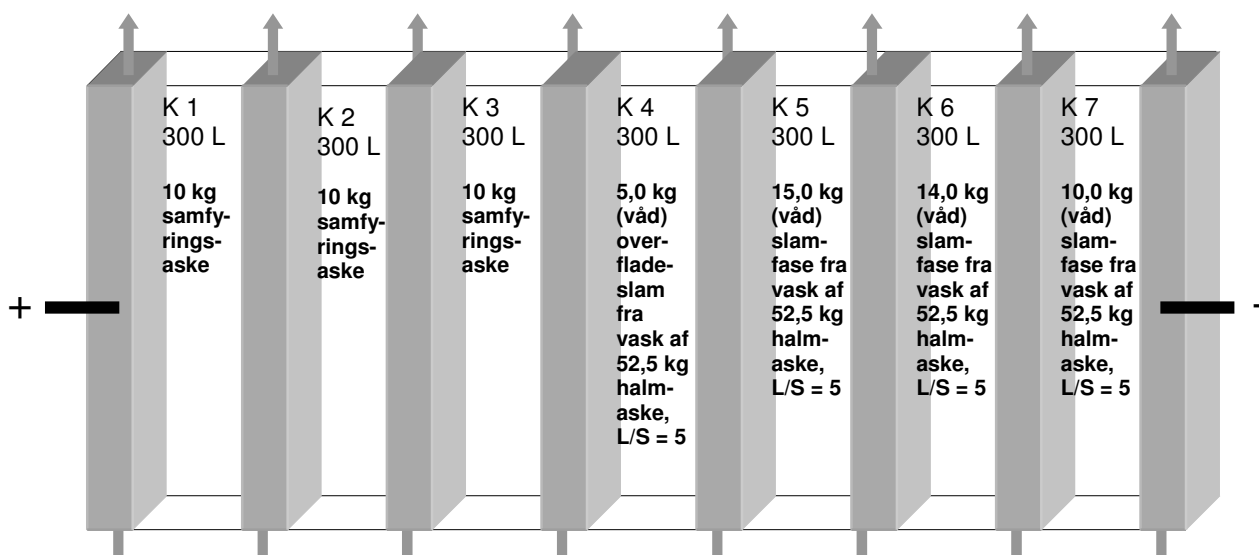
Til rensningsforsøg nr. 5 blev elektrodeafstanden øget yderligere til 245 cm, hvilket gav plads til 6 opsamlingskamre og 7 askekamre. Den samlede kapacitet i askekamrene var dermed ca. 2,1 m³. I dette forsøg, der af tidsmæssige årsager blev det sidste, kørt med både halmaske (vasket) (i 4 af kamrene) og samfyringsaske (i 3 kamre). Halmasken (52,5 kg i alt) blev til dette forsøg vasket i selve pilotanlægget, idet det blev anbragt i et af askekamrene sammen med ca. 240 L vand (L/S ~5). Dette sparede dels plads, dels lettede det arbejdsprocessen, da det så ikke var nødvendigt at omhælde aske-opslæmningen til dunke undervejs. Endelig gav det mulighed for at ”skumme” overfladeslamlaget af til separat analyse/rensning (overfladeslammet, der er ”tjæreagtigt”, er tidligere er fundet at have en relativ høj cadmiumkoncentration, og desuden indeholder det mange små stykker mere eller mindre uforbrændt halm). Efter et par døgn bundfældning blev overfladeslamlaget først skummet af, vejnet (5 kg vådvægt) og anbragt i kammer 4. Herefter blev væskefasen fjernet vha. en dykpumpe, så der kun var aske-slam tilbage i bunden af karret. Dette blev suget op i mindre portioner vha. en vandstøvsuger, og efter vejning blev det fordelt i hhv. kammer 5, 6 og 7 (hhv. 15, 14 og 10 kg på våd basis). I hver af kammer 1, 2 og 3 blev der anbragt 10 kg ”rå” samfyringsaske.

pH blev justeret ned ved tilsætning af 200 ml koncentreret HNO_3 til alle askekamre inden start. Dette resulterede i følgende start-pH værdier (som dog ikke var stabile pga. bufferkapacitet):

K 1: 5,98 K 2: 3,10 K 3: 3,57 K 4: 3,24 K 5: 3,15 K 6: 6,24 K 7: 6,42.

Omrøring af askekamrene foregik som i de foregående forsøg manuelt, en gang dagligt. Det blev i denne forbindelse observeret, at samfyringsasken – i modsætning til halmasken – sedimenterer meget hurtigt (nærmest øjeblikkeligt). Den hurtige sedimentering af samfyringsasken må antages at kunne få negativ indflydelse på rensningsresultatet. Af tidsmæssige og økonomiske årsager har det dog ikke været muligt at optimere mere på denne parameter. Blot er det erfaret, at der formentlig kan optimeres betydeligt (f.eks. ved at benytte konstant, mekanisk omrøring), og at det må antages, at det ved elektrokemisk rensning af samfyringsaske i et fuldskala-anlæg vil være nødvendig med en kraftigere og mere konstant omrøring af askekommeret end ved rensning af halmaske. Dette vil alt andet lige betyde større driftsomkostninger ved fuldskalarensning af samfyringsaske sammenlignet med halmaske.

En detailtegning af forsøget findes på Figur 5.



Figur 5: Detailtegning af Forsøg 5. K 1 – K 7 angiver de 7 askekamre.

Forsøget blev stoppet efter 7 dages rensning, og slut-prøver af askeslammet blev efter bundfældning udtaget fra bunden af de 7 kamre vha. en plastflaske.

Fremstilling og test af mørtelprøver (fase 2)

Der blev taget udgangspunkt i de danske standarder: ”DS/EN 450 Flyveaske til beton” og ”DS/EN 196-1 Metoder til prøvning af cement – del 1 styrkebestemmelse”. Der blev støbt en række mørtelprøver, hvori op til 25 % (på vægtbasis) af cementen blev erstattet med rå eller rensset aske. Efter hærkning i 35 dage blev prøverne trykstyrketestet. Forholdet (i %) mellem trykstyrken i mørtelprøver, der er fremstillet med flyveaske, og trykstyrken i mørtelprøver, der er fremstillet udelukkende

af referencecement, siger noget om *aktivets-indexet* – dvs. om flyveasken kan erstatte cement (DS/EN-196-1).

Mørtlen blev fremstillet i henhold til recept i DS/EN 196-1:2005 ”Fremstilling af standard mørtel”: 1 del (massebasis) cement (ABC cement basis), 3 dele sand (søsand 0-4 mm) og ½ del vand (vand/cement forhold = 0,50). Prøven blev blandet mekanisk med røremaskine, udstøbt i 3 cylinder-forme (d = 60 mm, h = 120 mm) og kompakteret på vibreringsbord. Efter 24 timer blev prøverne afformet, hvorefter de blev opbevaret i vand indtil styrkeprøvning. Efter 35 dages hærdning blev prøven testet til brud i mekanisk presse. Trykstyrken er herefter beregnet ud fra følgende formel:

$$R_c = \frac{F_c}{A}$$

Hvor,

R_c = trykstyrken i MPa, F_c = Trykkraften ved brud (N), A = trykarealet i mm²

Tabel 4. Mørtel-testemner

Serie	% aske tilsat	ABC-cement basis (g)	Sø-sand 0-4 mm (g)	Postevand (g)	Aske (g og type)
Reference A v/c = 0,5	0	783	2350	392	0
	0	600	1800	300	0
	0	600	1800	300	0
Reference B v/c = 4,6	0	600	1800	275	0
Rå halmaske	25	450	1800	300	150 g rå halmaske
	12,5	525	1800	300	75 g rå halmaske
	5	570	1800	300	30 g rå halmaske
Renset halm-aske	25	450	1800	500*	150 g rensed halmaske (fra Forsøg 2)
	12,5	525	1800	400*	75 g rensed halmaske (fra Forsøg 1)
	5	570	1800	340*	30 g rensed halmaske (fra Forsøg 1)
Rå samfy-ringsaske	25	450	1800	300	150 g rå samfyringsaske
	12,5	525	1800	300	75 g rå samfyringsaske
	5	570	1800	300	30 g rå samfyringsaske

*: I prøverne med rensed halmaske viste det sig nødvendigt at tilsætte ekstra vand i forhold til recepten for at opnå en tilpas konsistens af den våde mørtel (der ellers blev alt for tør – og dermed ikke bearbejdelig). Det tilskrives, at den rensede halmaske er meget vandabsorberende. Dette kan få betydning for trykstyrken, idet denne er afhængig af det ækvivalente vand/cement forhold (jo mindre tilgængeligt vand, jo højere styrke). Askens eksakte vandabsorptionsevne (forskellen mellem ovntørret og ”saturated surface dry” tilstand) er svært at måle, da materialet er ekstremt finkornet.

I henhold til DS/EN 196-1 ”Bestemmelse af aktivitetsindex” skal forholdet (i %) mellem trykstyrken i standard mørtelprismer, der er fremstillet med 75 % (w/w) referencecement + 25 % (w/w) flyveaske, og trykstyrken i standard mørtelprismer, der er fremstillet udelukkende af referencece-

ment, når de har samme alder ved prøvning, være ≥ 75 % efter 28 døgn og ≥ 85 % efter 90 døgn, hvis den testede flyveaske skal kunne erstatte cement.

Selvom disse krav er opfyldt, er det dog ikke nødvendigvis et udtryk for, at flyveasken har de rette pozzulan-egenskaber (cement-reaktivitet). F.eks. vil et højt chloridindhold i flyveasken øge trykstyrken. Og hvis flyveasken er vandabsorberende (hvilket er tilfældet med den rensede halmaske, jævnfør Tabel 4), kan det ændre på det ækvivalente vand/cement forhold. Et lavere ækvivalent v/c forhold giver større trykstyrke.

Da det umiddelbart ikke forventedes, at (de rå) asker ville kunne opfylde de ovenstående krav til aktivitetsindex (trykstyrke), blev der, ud over prøver med 25 % aske, også lavet testemner med hhv. 12,5 % og 5 % aske. En samlet oversigt over de fremstillede prøver findes i Tabel 4.

Resultater og diskussion

I dette afsnit fremstilles og diskuteres resultater og erfaringer fra hhv. fase 1 (de elektrokemiske rensningsforsøg) og fase 2 (forsøgene med nyttiggørelse af aske i beton) med henblik på en samlet vurdering af mulighederne for implementering af metoden i fuldskala (herunder økonomi).

Fase 1. Rensningsforsøg

Tabel 5: Rensningsresultater i skematisk form, Forsøg 1 – 5. K1 – K7 betegner de forskellige askekamre, regnet fra anode-siden.

	Forsøg 1	Forsøg 2	Forsøg 3	Forsøg 4	Forsøg 5
Karakteristiske rensningsparametre	Elektrodeafstand 35 cm, halmaske, 5 dage	Elektrodeafstand 35 cm, vasket halmaske, 4 dage	Elektrodeafstand 35 cm, vasket halmaske, genbrug af væskefase, 3 dage	Elektrodeafstand 140 cm, halmaske, forskellig forbehandling, 16 dage	Elektrodeafstand 245 cm, halmaske (vasket) og samfyringsaske, pH justering, 7 dage
pH i askekammer (slut)	2,06	1,83	1,90	K1: 1,50 K2: 1,65 K3: 2,72 K4: 12,26	K1: 1,9-8,7* K2: 2,5-9,6 K3: 4,7-9,4 K4: 3,4-6,1 K5: 2,5-3,1 K6: 4,9-5,3 K7: 6,4-9,7
Cd konc. i aske slut (mg/kg)	25	4,6	9,0	K1: 7,1 K2: 12,6 K3: 60 K4: 116	K1: 25,8 K2: 28,6 K3: 29,0 K4: 51,3 K5: 20,9 K6: 49,9 K7: 53,8
Massetab (%)	95,4	97	97	-	-

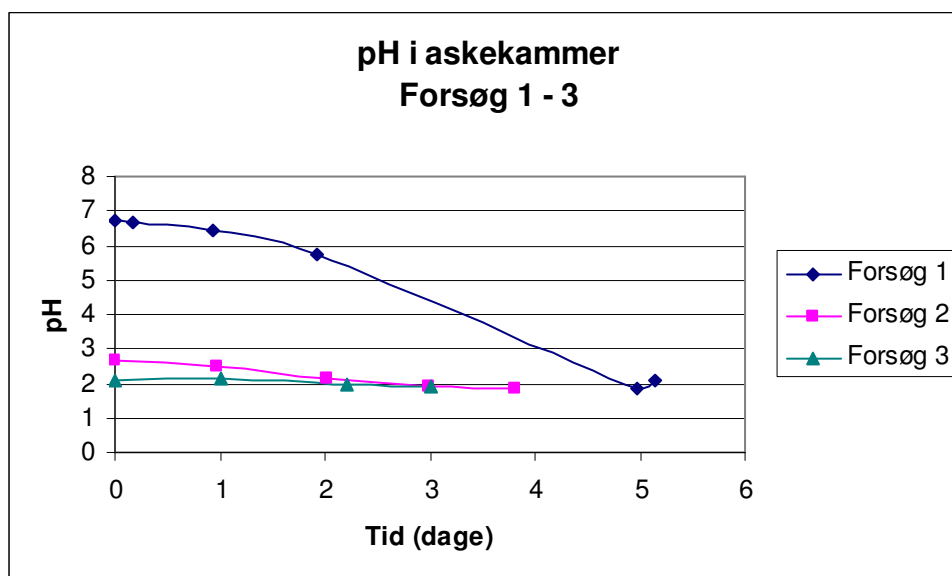
* Den lave af de opgivne pH-værdier fremkom når pH blev målt på prøver af selve væskefasen (uden askepartikler), mens den høje pH fremkom i prøver indeholdende askeslam + væskefase, efter henstand i ca. et døgn. Denne forskel viser, at aske-slammet stadig "buffer" pH opad ved afslutningen af Forsøg 5. Tilsvarende effekter blev ikke observeret i de øvrige forsøg.

I Tabel 5 er de væsentligste resultater fra de 5 rensningsforsøg opsummeret skematisk i form af slut-pH i askekammer, opnået Cd-koncentration i asken samt masse-tab. Disse overordnede resultater kommenteres kort. Herefter følger en nærmere gennemgang og diskussion af resultaterne fra de enkelte forsøg, og til sidst gives en vurdering af genanvendelsesmulighederne på baggrund af en karakteristik af de rensede asker.

Det ses ved sammenligning af Tabel 5 med Tabel 3 at cadmium-koncentrationen er blevet reduceret i forhold til startkoncentrationen i nogle forsøg (Forsøg 2, Forsøg 3, K1 - K2 i Forsøg 4, K4 i Forsøg 5), men faktisk er steget i andre (Forsøg 1, K3 - K4 i Forsøg 4, K1 - K3 og K5 - K7 i Forsøg 5). Det er lykkedes at komme under grænseværdien på 5 mg/kg for halmaske i et forsøg (Forsøg 2), mens der er opnået koncentrationer meget tæt på grænseværdien (< 10 mg/kg) i yderligere to forsøg (Forsøg 3 og K1 i Forsøg 4). Da start-koncentration af cadmium i den rå halmaske var ca. 25 mg/kg, er der således opnået en reduktion i koncentrationen på op til 80 % vha. elektrodialytisk rensning. Mængdemæssigt er der dog fjernet lang mere end 80 % cadmium, idet der samtidig er sket en vægtreduktion i asken (massetab) på op til 97 % pga. opløsning af salte og mineraler. Denne vægtreduktion er også årsagen til, at slutkoncentrationen af cadmium i askeresten i nogle forsøg er højere end startkoncentrationen. Der ser ud til at være en direkte sammenhæng mellem pH i askekamrene og rensningsgraden for cadmium, idet rensningen kun har været effektiv i de forsøg, hvor pH er kommet ned på eller under ca. 2, hvilket er helt i overensstemmelse med resultaterne fra PSO 3206 (Pedersen et al., 2004). Rensningsresultaterne for de enkelte forsøg uddybes nærmere i det følgende, hvor de også diskuteres i forhold til de varierende forsøgsbetingelser såsom forbehandling, elektrodeafstand osv.

Forsøg 1 til 3

pH-udviklingen i askekammeret som funktion af rensningstid er afbildet på Figur 6 (Forsøg 1 - 3).



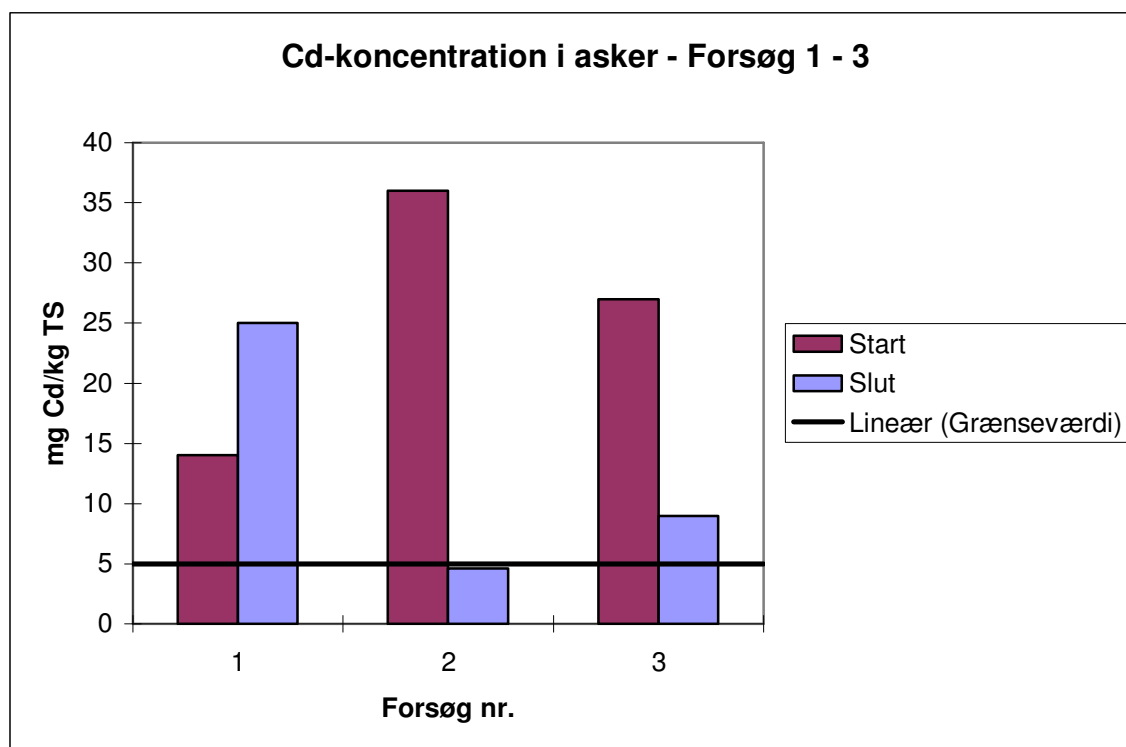
Figur 6. pH-udviklingen i askekammeret i forsøg 1 - 3.

Det ses af Figur 6, at pH i askekammeret i alle tre forsøg er faldet til omkring eller lidt under 2 ved forsøgsafslutning. Det ses dog også, at kurven tilsyneladende "flader ud" omkring denne pH værdi, for mens pH i Forsøg 1 faldt næsten 5 enheder - fra ca. 6,5 til ca. 2 i løbet af de 5 dages rensning, er

pH kun faldet mellem 0,2 og 0,8 enheder i Forsøg 2 og 3, hvor start-pH var betydeligt lavere. Det tyder på, at der er en ”buffer” omkring pH 2.

Analyser af den rensede aske fra Forsøg 1 – 3 viser slutkoncentrationer for cadmium på mellem 4,6 mg/kg TS (Forsøg 2) og 25 mg/kg TS (Forsøg 1), se Figur 7. Idet den højeste grænseværdi for Cd i halmaske er 5,0 mg/kg, er det således lykkedes at komme under grænseværdien i et af de tre første forsøg (Forsøg 2), hvilket er positivt (rensningstid 4 dage). Der er også opnået en betydelig reduktion i Cd-koncentrationen i Forsøg 3, som kørte en dag kortere (3 dage), og hvor væskefasen i askesamfundet var genbrugt fra Forsøg 2. Det skulle umiddelbart forventes, at genbrug af væskefasen ville nedsætte rensningseffektiviteten pga. et større indhold af opløste ioner. Det ser dog ud til, at denne effekt i Forsøg 3 er blevet nogenlunde opvejet af, at den genbrugte væske samtidig har haft en positiv virkning på pH (syre-virkning).

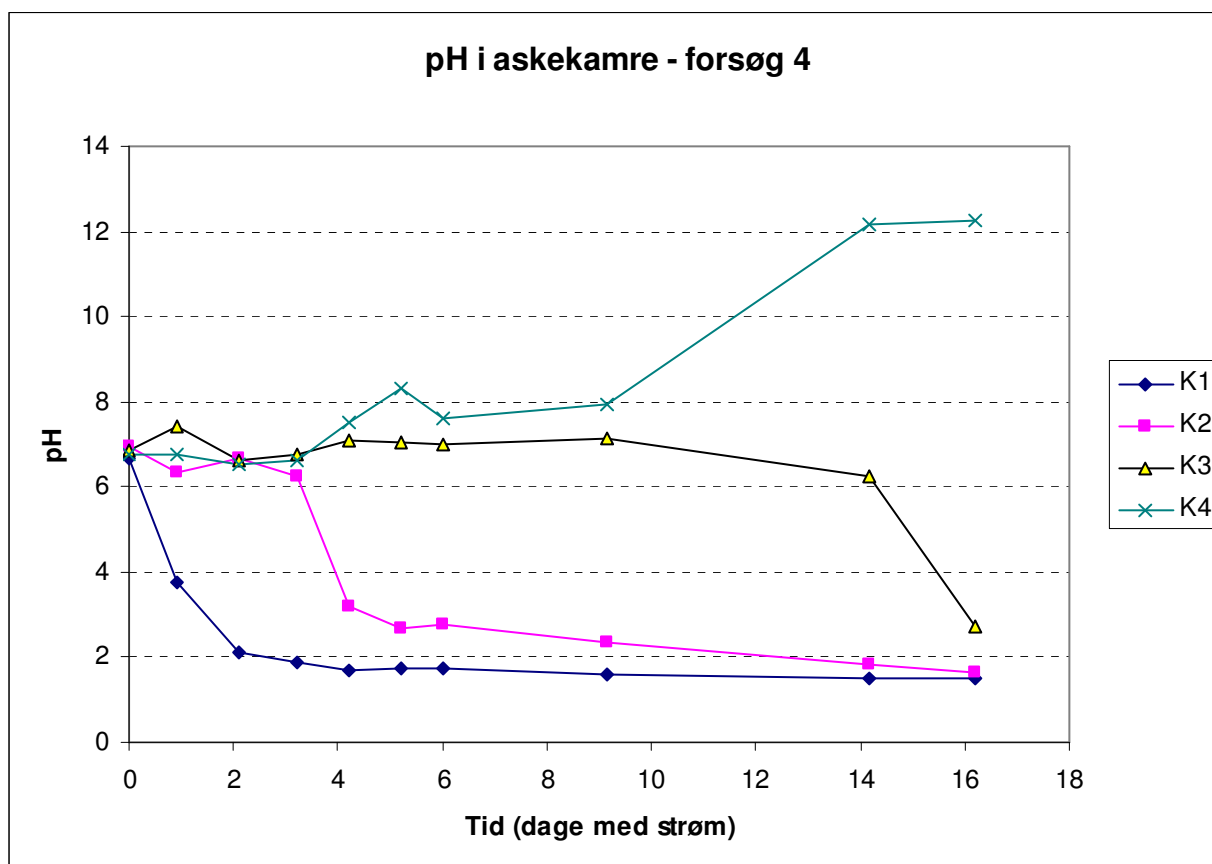
Den høje slutkoncentration i asken i Forsøg 1 kan formentlig forklares med, at den mekaniske omrøring ikke virkede godt nok mht. at holde al aske i opslæmning (underdimensioneret omrører). Det betød, at der opstod ”døde” områder i siderne af karret, hvor asken kunne bundfælde og herefter ikke længere blev blandet rundt. Denne ”inaktive” aske er derved aldrig blevet renses ordentligt. Den manglende opblanding har bevirket, at både pH og Cd-koncentration i den ”inaktive” aske har kunnet forblive høj, selvom pH i den omkringliggende væskefase er faldet til ca. 2 i løbet af forsøget. Dette, sammenholdt med at de letopløselige salte (KCl og NaCl) er gået i opløsning, da disses opløselighed er uafhængig af pH, kan forklare hvorfor slutkoncentrationen i dette forsøg endda er højere end startkoncentrationen. En anden vigtig årsag til den dårligere rensning kan være, at halmasken i dette forsøg ikke var forbehandlet (vasket). Dermed var der endnu flere opløste salte i væskefasen i forhold til i Forsøg 2 og 3.



Figur 7: Start- og slutkoncentrationer af cadmium i aske samt grænseværdi – rensningsforsøg nr. 1 – 3.

Forsøg 4

Ved afslutningen af forsøg 4 var pH i 3 af de 4 askekamre (K1 – K3) nået ned på ca. 2 (hvilket plejer at være en indikation på, at asken er rensat) – se Figur 8. pH i det 4. askekammer (K4), der var nærmest katoden, var derimod meget høj – hvilket formentlig skyldes lækage af OH^- fra katodekammeret mod slutningen af forsøget.

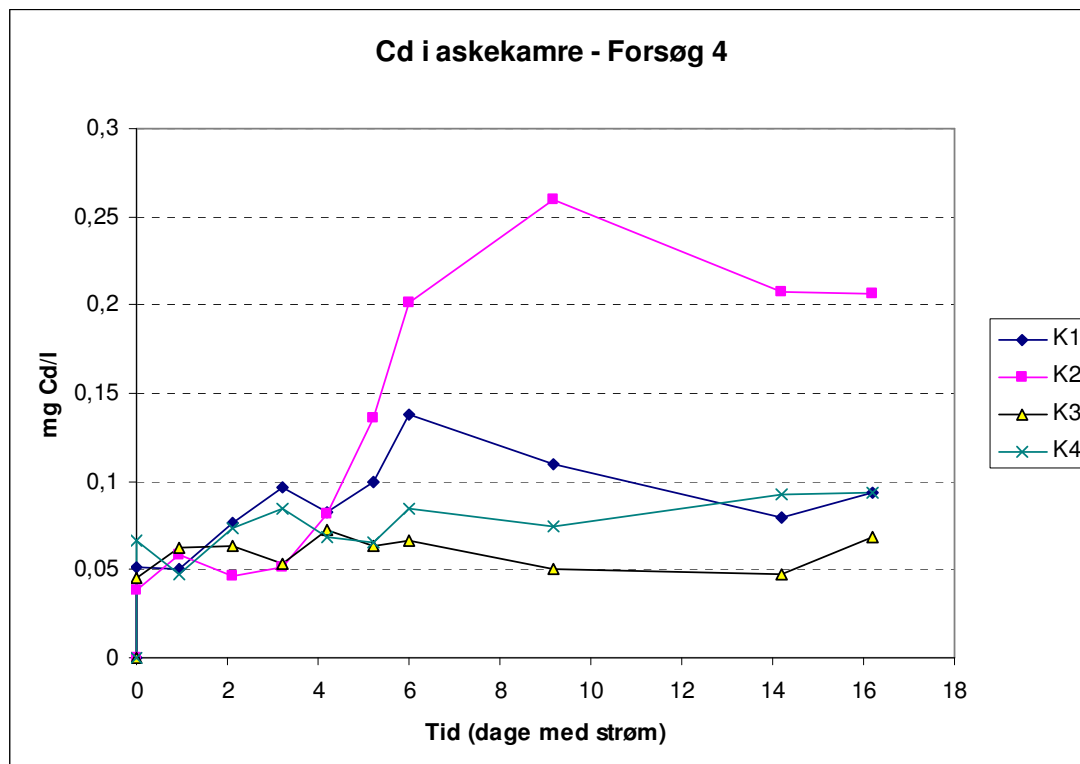


Figur 8. pH-udvikling i askekamrene i rensningsforsøg 4 (K1 er nærmest anoden).

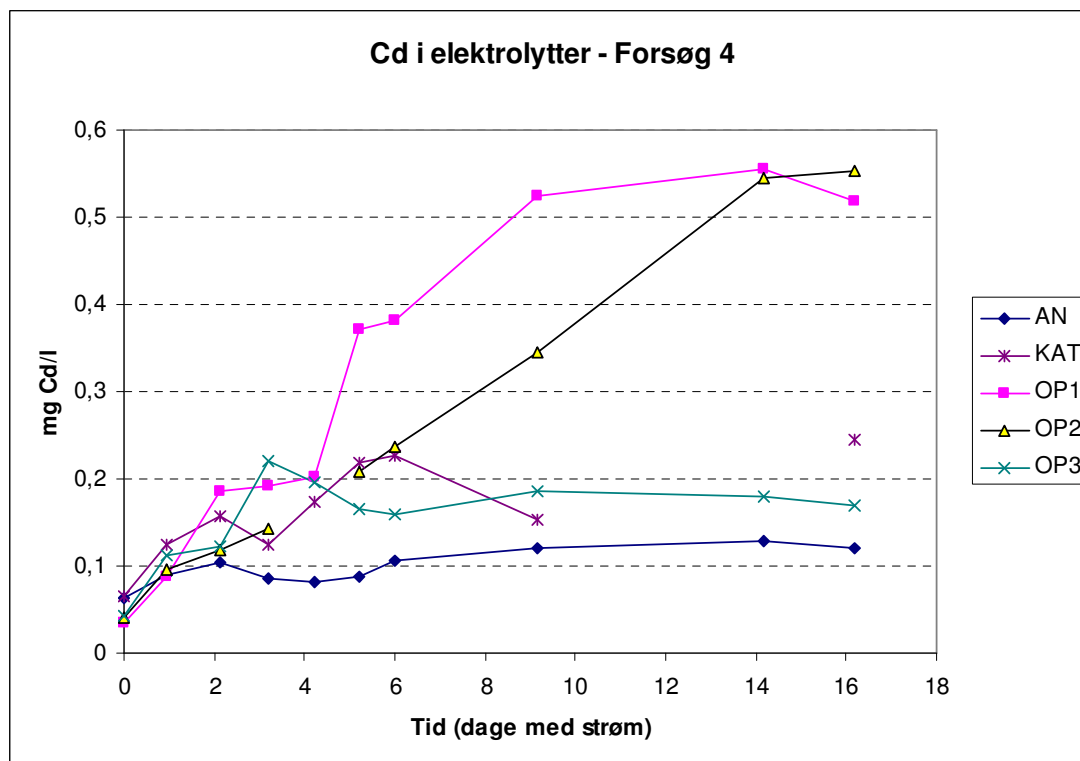
Den ”forsinkelse” i forsuren, der åbenbart sker, når der er mere end et askekammer, var ikke forventet. Det tyder på, at syreproduktionen ved anoden måske spiller en større rolle for forsuren i askekammeret end vi troede (lækage af H^+ gennem membranen). Ligeledes ser pH-udviklingen i K4) der var nærmest katoden, ud til, at basiske forhold i katolytten (pga. utilstrækkelig pH justering i perioder) kan influere på pH i det nærmeste askekammer.

I Figur 9 er koncentrationen af Cd i væskefasen i de 4 askekamre afbildet som funktion af rensningstiden. I Figur 10 er koncentrationen af Cd i elektrolytvæskerne (elektrodeenheder og op-samlingskamre) afbildet som funktion af rensningstiden.

Sammenlignes Figur 9 med Figur 8 ses der især for kammer K2 en tydelig sammenhæng mellem pH-udviklingen og koncentrationen af Cd i væsken. Cd-koncentrationen begynder at stige kraftigt samtidig med at pH falder fra ca. 6 til ca. 3 – hvilket sker efter ca. 4 dages rensning. Dette underbygger, at frigivelsen af Cd fra asken styres af faldende pH.



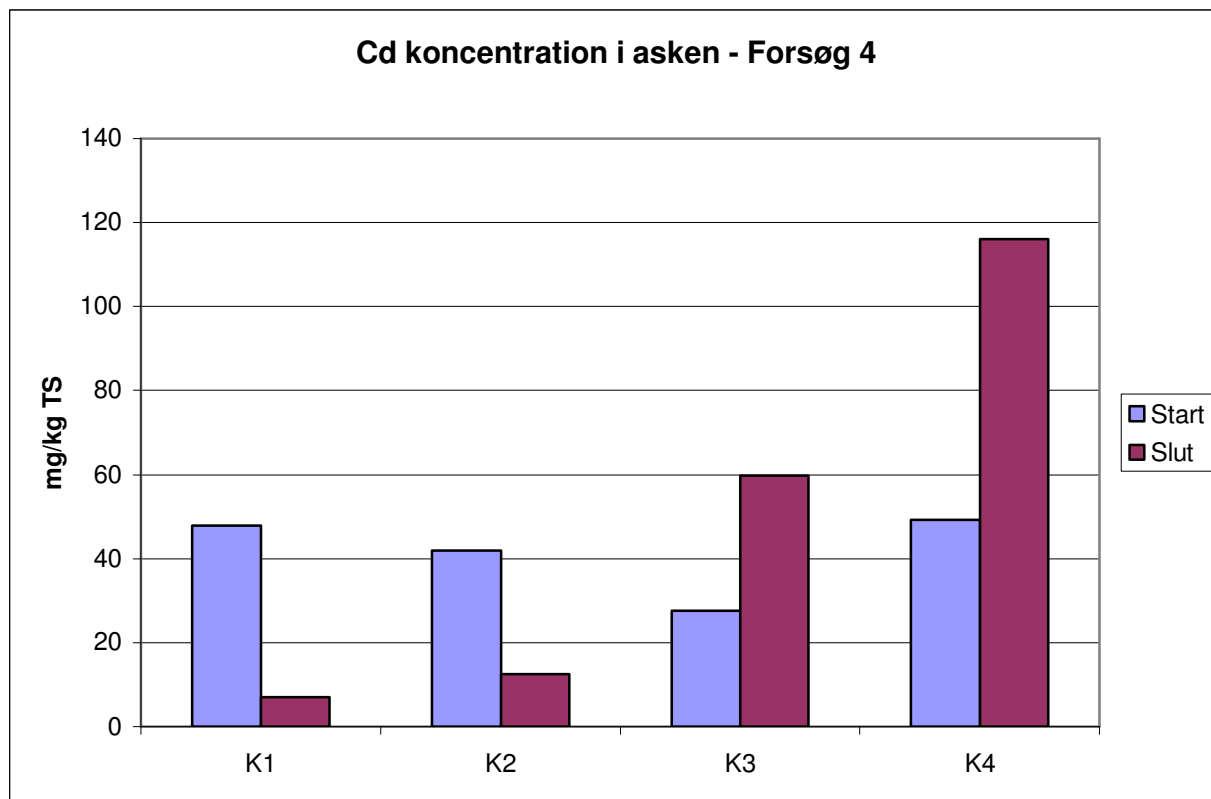
Figur 9. Koncentrationen af Cd i væskefasen i askekamrene som funktion af rensningstiden - Forsøg 4.



Figur 10. Koncentration af Cd i elektrolytvæsker (elektrodeenheder og opsamlingskamre) som funktion af rensningstiden – Forsøg 4. AN = anodekammer, KAT = katodekammer, OP1 – OP3 = opkoncentreringskamre (nummereret fra anode-siden).

Det ses af Figur 10, at koncentrationen af Cd er kraftigt stigende i især opsamlingskammer 1 og 2 (OP1 og OP2) over tid, og at OP2 er lidt "forsinket" i forholdt til OP1. Dette afspejler dels udviklingen i askekamrene (forsinket Cd frigivelse), men det understreger i høj grad også, at Cd rent faktisk udrenses til – og opkoncentreres i – opsamlingskamrene. Sammenlignes Figur 10 med Figur 9 ses det således, at slutkoncentrationen af Cd i OP1 og OP2 er mellem 2 og 10 gange så høj som slutkoncentrationen "ude" i askekamrene.

Start- og slutkoncentrationen af cadmium i asken i de fire kamre i Forsøg 4 er afbildet i Figur 11.



Figur 11. Cd koncentration i asken hhv. før og efter den elektrodialytiske rensning – Forsøg 4.

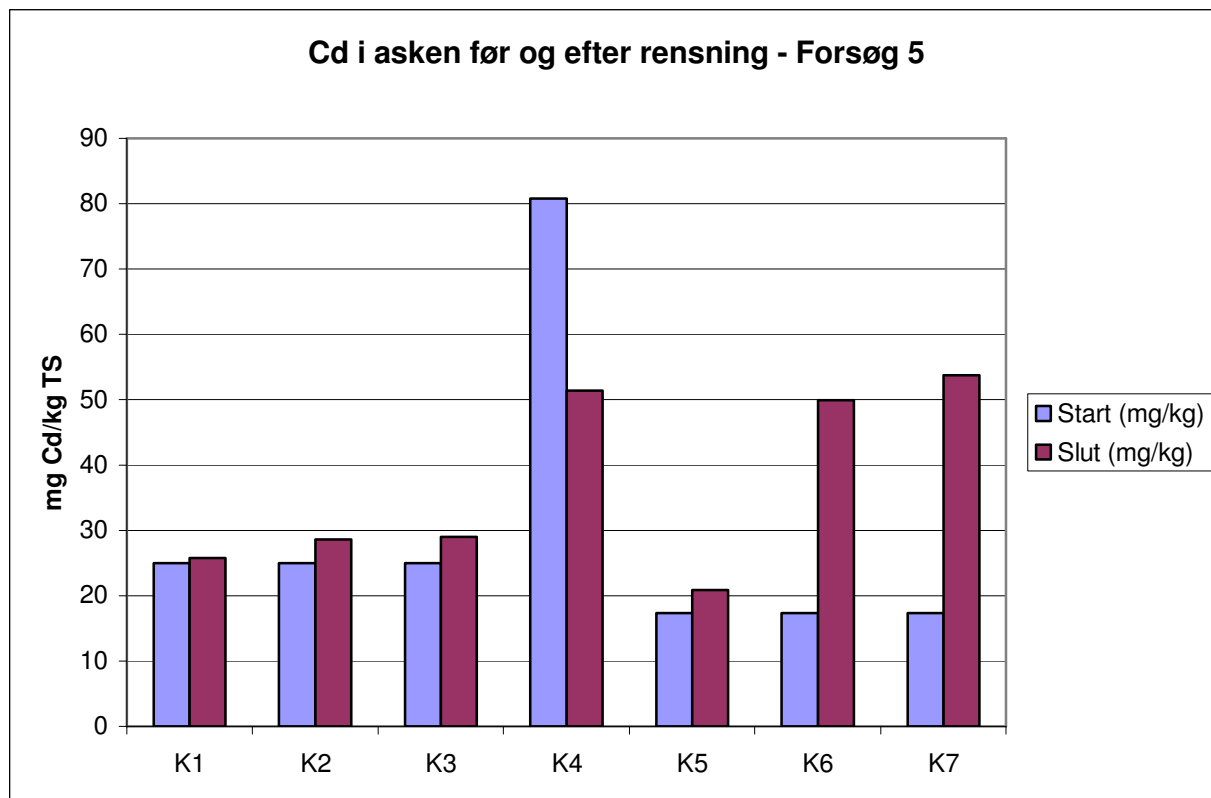
Det ses af Figur 11 at Cd-koncentrationen i asken er reduceret væsentligt i de to første askekamre, mens der er sket en opkoncentrering i kammer 3 og 4. Når dette sammenholdes med pH-udviklingen i de fire kamre (Figur 9), ses det, at der er et sammenfald mellem at pH er kommet under ca. 2 (kammer 1 og 2), og at Cd-koncentrationen i asken er faldet i forhold til startkoncentrationen. Så længe pH er over ca. 2, ses der derimod en direkte opkoncentrering af cadmium-koncentrationen i asken (kammer 3 og 4). Dette er i overensstemmelse med tidligere observationer, inklusiv resultaterne fra PSO F&U 3206 (Pedersen et al., 2004).

På baggrund af Forsøg 4 kan det konkluderes, at anvendelsen af opsamlingskamre tydeligvis fungerer efter hensigten med hensyn til at fjerne Cd fra askekamrene og opkoncentrere det i opsamlingskamrene - men at de samtidig er med til at forsinke forsuren af asken. Dette foreslås kompenseres ved at pH-justere asken med syre før og under rensningen. Grundet den forsinkede forsuren er det ikke muligt at sammenligne rensningen i de forskellige askekamre direkte, hvorfor det ikke hel-

ler ikke kan konkluderes om f.eks. forvask i varmt vand er bedre end koldt, eller om vask i to step er bedre end vask i et step (det ser dog ikke umiddelbart ud til, at der er den store forskel).

Forsøg 5

Start- og slutkoncentrationerne af Cd i askerne i de 7 kamre er afbildet i Figur 12.



Figur 12. Start- og slutkoncentrationerne af Cd i askerne i de 7 kamre i Forsøg 5.

Det ses af Figur 12 at slut-koncentrationen af Cd i askerne i de 7 kamre i Forsøg 5 i et enkelt tilfælde – K4 – er reduceret i forhold til startkoncentrationen, mens den i de øvrige kamre er enten næsten uændret (K1, K2, K3, K5) eller er steget (K6 og K7). Det erindres at K1 – K3 indeholdt samfyrringsaske, mens K4 indeholdt ”overfladeslam” fra vask af halmasken og K5 – K7 indeholdt ”bundslam” fra samme vask af halmasken. Det erindres ligeledes (jævnfør Tabel 5), at – især samfyrringsasken – stadig havde en betydelig bufferværdi ved forsøgets slutning, selvom alle askekamre ved forsøgets start var blevet tilsat 200 ml koncentreret salpetersyre for at bringe pH ned. Det er tidligere erfaret i forbindelse med pH-statiske udvaskningsforsøg, at flyveaske, der indledningsvis er meget basisk, bliver ved med at ”bufte” pH opad i lang tid, således at det kræver gentagen syretilsætning gennem flere døgn at fastholde en lavere pH-værdi (f.eks. Pedersen 2002; Pedersen & Gardner, 2003).

Karakteristik af de rensede asker

En karakteristik af hhv. rensed halmaske (fra Forsøg 1 - 3), samt af forbehandlet halmaske, er givet i Tabel 6.

Sammenlignes Tabel 6 med karakteristikken af den rå halmaske i Tabel 1, ses det først og fremmest, at chloridindholdet er langt lavere i forbehandlet og rensed aske, sammenlignet med i den rå halmaske. I rensed aske er der således mindre end 10 % af den oprindelige chloridmængde (på 25,9 %) tilbage (i vasket aske er der ca. 40 % tilbage). Dette er en vigtig konklusion i forhold til at anvende asken i beton, idet store mængder chlorid er uønskede pga. risiko for korrosion af armeringsjern. Renset halmaske er altså som udgangspunkt bedre egnet til anvendelse i beton sammenlignet med rå halmaske, når man kigger på chloridindholdet. Det overholder dog stadig ikke helt de formelle krav om højst 0,1 % chlorid.

Tabel 6: Karakteristik af rensed og forbehandlet halmaske.

	Vasket halm- aske (koldt)	Vasket halm- aske (varmt)	Askerest, Forsøg 1	Askerest, Forsøg 2	Askerest, Forsøg 3
Cd (mg/kg)	13,7	27,7	25,2	3,9	7,0
pH	5,6	5,6	1,8	1,8	1,9
Glødetab (%)	1,5	-	3,6	-	-
Cl ⁻ (%)	10,6	9,4	2,3	2,0	1,4
SO ₄ ²⁻ (%)	24,9	25,4	2,1	1,3	2,0
PO ₄ ³⁻ (g/kg)	15,0	11,3	6,2	4,2	2,5
NO ₃ ⁻ (mg/kg)	2800	0	1300	1850	5200
K (mg/kg)	310	256	31	26	134

Indholdet af sulfat er lidt højere i vasket halmaske end i rå aske (ca. 165 % af startkoncentrationen), men lavere i den rensede aske (10 – 15 % af start). Dette indikerer, at sulfatforbindelserne ikke er helt så opløselige som f.eks. chloriderne, og at det derfor indledningsvis bliver opkoncentreret i askeresten. Sulfaten kan eventuelt have værdi som gødning, mens det er uønsket ved anvendelse i beton. Fosfatindholdet i rensed aske ligger på mellem 10 og 30 % af startindholdet, mens indholdet i vasket aske er på 50 – 70 % af startværdien. Nitratinholdet er ret højt i rensed aske (65 – 260 % af start), hvilket kan tilskrives tilførsel af nitrat (fra salpetersyre) i forbindelse med rensningen.

Glødetabet i rensed halmaske (3,6 %) er ca. 10 gange højere end i den rå aske. Denne opkoncentrering modsvarer det generelle masse-tab på over 90 % i de rensede halmasker. Glødetabet overholder dog stadig kravene til anvendelse i beton (max 5 % glødetab).

Kigges på indholdet af kalium, som er det vigtigste ”gødningsstof” i halmasken ses, at koncentrationen af K i den rensede halmaske er reduceret med mellem 94 og 99,5 % i forhold til startkoncentrationen (Tabel 1). Det forventes dog, at det opløste kalium i procesvæskerne kan genindvindes og dermed også tilbageføres til markerne, hvorved ”tabet” bliver langt mindre. I vasket halmaske er K-koncentrationen 60 – 75 % af startkoncentrationen.

Det kan altså konkluderes, at gødningsværdien generelt er lavere i den rensede aske sammenlignet med rå aske, mens det til gengæld ser ud til, at rensed aske har bedre egenskaber til anvendelse i beton.

Der foreligger ikke tilsvarende data på rensed samfyringsaske, men som udgangspunkt var koncentrationen af disse i den rå samfyringsaske på et niveau, der svarede mere til kulflyveaske, og derfor formentlig ikke problematiske.

Driftsmæssige erfaringer med pilotanlægget – problemer og afhjælpning

Der blev i løbet af forsøgsperioden observeret en række driftsrelaterede problemer knyttet til pilotskala-rensningen. En beskrivelse af disse - samt afhjælpningsmuligheder - er opstillet i punktform herunder.

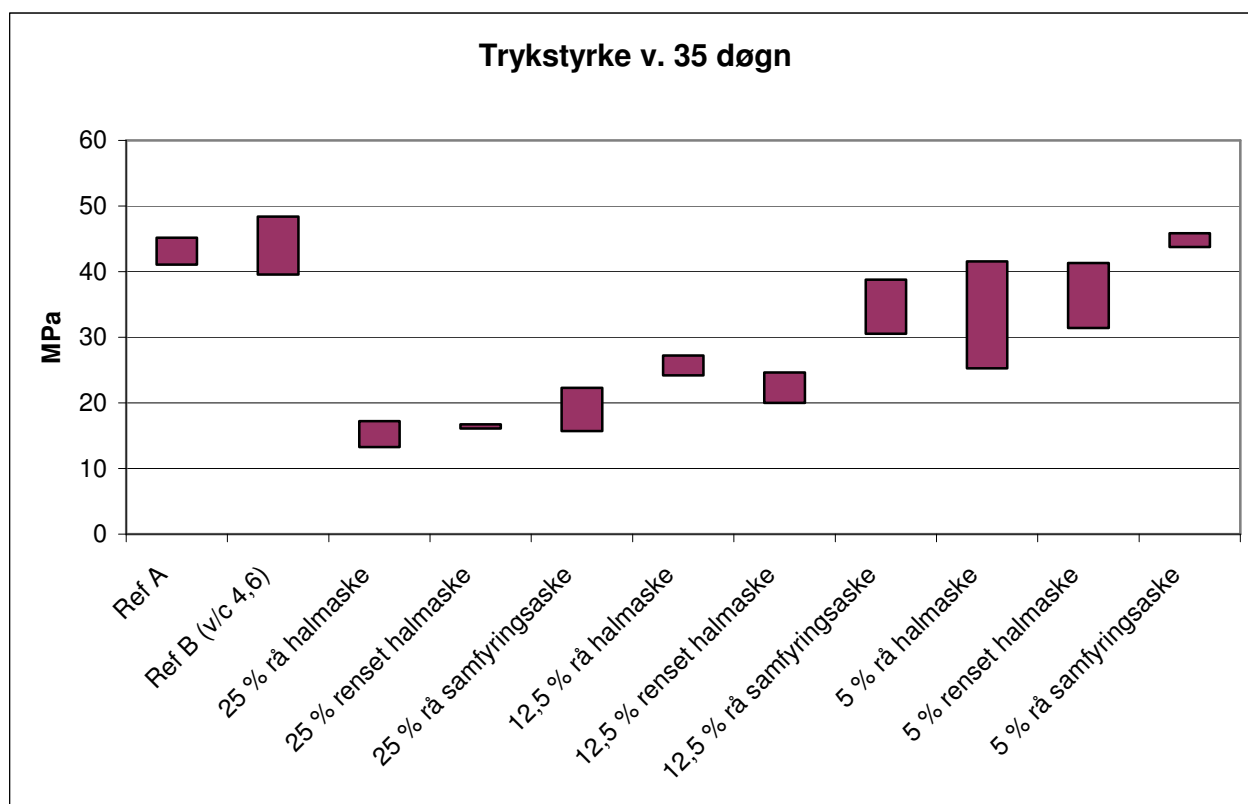
- Chlorklugt omkring forsøget. Forårsaget af elektrokemisk oxidation af chlorid, udrenset fra asken (halmasken). Problemet reduceres markant ved at "forvaske" asken, idet chloriderne er vandopløselige.
- Korrosionsproblemer i og omkring rensningsforsøget. Bolte, møtrikker (af rustfrit stål!) og værktøj angribes af rust. Problemet tilskrives den "skrappe" kombination af højt saltindhold (chlorid), lav pH og det påtrykkede elektriske felt. Problemet er mest udtalt på og omkring anode-enheden (chlorgas?), og det er udelukkende ståldele, der befinder sig over væskeoverfladen, som angribes. Dvs. at det må formodes, at der kan opnås en "beskyttelse" af de sådanne dele ved at nedsænke dem i væske. Der bør dog også overvejes alternative materialer. Det er endvidere muligt, at anvendelsen af salpetersyre til pH-justering af elektrolytter (primært katolytten) har været med til at forværre korrosionsproblemerne, idet kombinationen af salpetersyre og chlorid jo i praksis giver en fortyndet "kongevands" opløsning. Det vil derfor nok være hensigtsmæssigt at anvende en anden syre til pH-justering af katolytten. Det kunne måske være en mulighed at anvende den syre, der alligevel produceres ved anoden – dvs. at pH i katolytten justeres ned vha. syre-overskuddet fra anolytten. Dog bør det sikres, at der ikke samtidig dermed tilføres uønskede stoffer til katolytten.
- Bløde pvc-dele (slinger) på anodeenheden angribes af chlorgas, hvorved de sveller op og bliver mælkede. Afhjælpningen er den samme som ved chlorklugt – forvask af asken til fjernelse af salte. Der bør overvejes alternative materialer ved fuldskala-rensning.
- Anoden er gentagne gange gået i opløsning/knækket pga. tæring. Det indikerer, at det anvendte anode-materiale (platinbelagt titanium) ikke er "robust" nok i de sure, chlorholdige omgivelser, selvom det sælges som inert materiale. Det bør overvejes at prøve en anden leverandør eller et andet materiale (evt. tykkere end de 3 mm, der her er anvendt).
- De anvendte ionbyttermembraner fra "Membranes International" kan krympe, hvis de tørrer ud, hvorved de kan blive for små til at passe i enhederne – som dermed bliver utætte. Denne risiko kan undgås ved at samle enhederne mens membranerne er tørre. De kommer så til gengæld til at få lidt folder, når de efterfølgende gøres våde, men dette er uden negativ indflydelse på rensningen med det aktuelle design af enhederne.
- Endelig har der af og til været problemer med cirkulationen en eller flere af elektrolytterne (elektrodeenheder/opsamlingskamre), ligesom der har været mindre utætheder i nogle af disse.

Overvejelser omkring yderligere optimering af procesparametre

Der er ikke optimeret på cirkulationshastighed mm af elektrolytvæsker i elektrodekamre og opsamlingskamre. Det er dog klart, at det er nødvendigt med en konstant cirkulation af væskerne i de to elektrodeenheder, dels af hensyn til selve elektrodeprocesserne, dels for at bortlede de producerede gasser. Hvad angår opsamlingskamrene er det derimod ikke sikkert, at konstant omrøring/cirkulation er nødvendig, da disse kamre er "passive" i forhold til de elektrokemiske processer. Dette er derfor en mulig, yderligere optimeringsparameter.

Fase 2. Aktivitetsindex (trykstyrkeprøvning)

Trykstyrken af de fremstillede mørtelprøver efter 35 dages hærdning er afbildet i Figur 13.



Figur 13. Trykstyrke af mørtelprøver, megapascal (MPa) efter 35 døgn hærdning (dog 34 dage for 12,5 % rå halmaske). Resultaterne er afbildet som et interval omkring middelværdien af 3 prøveemner (6 for reference A) +/- standardafvigelsen.

Trykstyrke testene af mørtelprøver viser, at hverken rå eller rensed halmaske umiddelbart kan erstatte cement i beton, idet trykstyrken (25 % aske tilsat) kun var hhv. ca. 35 % (rå halmaske) og 38 % (rensed halmaske) af trykstyrken i referencemørtel uden aske (Figur 13). Ifølge DS/EN 196-1 skal trykstyrken være mindst 85 % efter 28 døgn og mindst 95 % efter 90 døgn hærdning. Prøverne med halv askemængde - 12,5 % - kunne heller ikke leve op til dette krav, her var trykstyrken i gennemsnit ca. 60 % for rå halmaske og ca. 52 % for den rensede. Prøverne med 5 % rå eller rensed halmaske lå på hhv. 78 og 84 % af referencen.

Der skal dog i alle prøver med rensed halmaske tages det forbehold, at det var nødvendigt at tilsætte ekstra vand ved blanding af mørtlen for at opnå en tilstrækkelig bearbejdelse (grundet askens tilsyneladende høje vandabsorptionsevne). Hvis dette reelt har øget det ækvivalente v/c forhold, kan det have medvirket til en lavere trykstyrke. Det ses dog, at der ikke umiddelbart er forskel mellem referencerne A og B, selvom reference B er lavet med et lavere v/c-forhold (4,6 i stedet for 5,0).

Rå samfyringsaske kan heller ikke umiddelbart erstatte cement i beton, idet trykstyrken af mørtelprøverne med 25 % samfyringsaske kun var ca. 44 % af trykstyrken i referenceprøverne. Ved 12,5 % samfyringsaske var resultatet noget bedre, nemlig ca. 80 % af referenceprøven, og ved 5 % tilsætning kunne der ikke længere ses forskel på trykstyrken i forhold til referenceprøverne. Så denne

aske var altså bedre end halmasken mht. at erstatte kulflyveaske i beton, selvom den stadig ikke kunne leve op til de formelle krav mht. aktivitetsindex.

Det må konkluderes, at de undersøgte bioasker generelt ikke kan erstatte cement i beton, da askerne aktivitetsindex er for lavt. Samfyringsasken kan dog muligvis bruges i små koncentrationer, da en 5 % tilsætning af denne aske ikke havde negativ indflydelse på trykstyrken af mørtel i de gennemførte tests. Det er også muligt, at askerne i stedet kan bruges som fyld – dvs. som erstatning for f.eks. sandfraktionen - i beton. Renset halmaske vil også her være at foretrække frem for rå halmaske, idet indholdet af potentielt skadelige stoffer som tungmetaller (Cd), sulfat og chlorid reduceres kraftigt ved rensning. Det ligger dog udenfor nærværende projekts fokusområder at undersøge denne alternative genanvendelsesmulighed nærmere.

Økonomiske overvejelser

Ud fra de i nærværende projekt indsamlede rensningsresultater og driftserfaringer kan der opstilles et økonomisk estimat over metodens potentiale i større skala. Dette er gjort i det følgende med udgangspunkt i halmaske, der efter rensning tilbageføres til landbruget. Efterfølgende diskuteres mulighederne mht. samfyringsaske kort.

Halmaske

Forudsætninger:

Det antages at al asken efter rensning kan afsættes som gødningsprodukt eller på anden måde nyttiggøres (fyld i beton eller lignende), således at deponering helt undgås.

Det antages ligeledes, at det ekstraherede kalium (i procesvæskerne) kan afsættes som gødning efter en opkoncentrering og konventionel rensning for tungmetaller, at procesvæskerne så vidt muligt genbruges (evt. i forbindelse med vask af asken), og at de producerede mængder af egentligt spildevand derfor holdes på et minimum. Hermed mindskes udgifterne til spildevandshåndtering.

Energiforbrug:

Der tages i første estimat udgangspunkt i rensningsforsøg 2, da der i dette blev opnået en slutkoncentration for cadmium på under grænseværdien for nyttiggørelse.

Dette forsøg indeholdt halmaske (10 kg TS inden vask, ca. 3,7 kg TS efter vask). Det blev rensset på 4 døgn. Der blev anvendt manuel omrøring (ca. 6 min pr. døgn), og ”effekten” af denne omrøring anslås til at svare til ca. 50 W, hvis det havde været en elektrisk omrører.

Faktisk energiforbrug:

Rensningsprocessen: $6 \text{ A} \times 25 \text{ V} \times 91,5 \text{ timer} =$	13,7 kWh/10 kg
Drift af pumper: $40 \text{ W} \times 91,5 \text{ h} \times 2 \text{ stk.} =$	7,32 kWh/10 kg
Omrøring (6 min/døgn) $\sim 50 \text{ W} \times 0,1 \text{ h} \times 4 =$	0,02 kWh/10 kg
I alt:	<u>21,04 kWh/10 kg</u>

Herefter kigges på energiforbruget i Forsøg 4, som var et ”opskaleret” forsøg i forhold til Forsøg 2. Der ses her bort fra, at grænseværdien ikke helt blev nået, da denne formentlig ville være nået ved bedre optimering af forsøget (syrejustering mm.).

Forsøg 4 indeholdt også halmaske (60 kg inden vask), fordelt i fire kamre. Den effektive rensningstid var ca. 16 døgn.

Faktisk energiforbrug:

Rensningsprocessen: $6 \text{ A} \times 25 \text{ V} \times 16 \times 24 \text{ h} =$	57,6 kWh/60 kg
Drift af pumper: $40 \text{ W} \times 16 \times 24 \text{ h} \times 5 \text{ stk.} =$	76,8 kWh/60 kg
Omrøring ($4 \times 6 \text{ min/døgn}$) $\sim 50 \text{ W} \times 0,4 \text{ h} \times 16 =$	0,32 kWh/60 kg

I alt: 134,72 kWh/60 kg

Endelig kigges på Forsøg 5, som var det største af de gennemførte rensningsforsøg. Her blev rensset på i alt 82,5 kg aske, heraf 52,5 kg halmaske. Rensningstiden var 7 døgn. Igen ses der bort fra, at grænseværdien ikke helt blev nået.

Faktisk energiforbrug:

Rensningsprocessen: $2 \text{ A} \times 63 \text{ V} \times 7 \times 24 \text{ h} =$	21,2 kWh/82,5 kg
Drift af pumper: $40 \text{ W} \times 7 \times 24 \text{ h} \times 8 \text{ stk.} =$	53,8 kWh/82,5 kg
Omrøring ($7 \times 6 \text{ min/døgn}$) $\sim 50 \text{ W} \times 1,1 \text{ h} \times 7 =$	0,39 kWh/82,5 kg

I alt: 75,3 kWh/82,5 kg

Omregnes ovenstående til kWh/kg aske fås et energiforbrug på mellem 0,9 og 2,2 kWh/kg aske i de tre eksempler, idet det største forsøg – Forsøg 5 – så har det laveste forbrug. Det viser, at det relative energiforbrug er faldene med stigende anlægsstørrelse (ca. 8 x opskalering af askemængden giver ca. en halvering af energiforbruget pr. kg aske). Det ses dog også af ovenstående, at rensningstiden er en meget afgørende faktor for, hvor dyr processen er. Forudsat at Forsøg 5 kunne renses på 4 døgn (ligesom Forsøg 2), kunne der således opnås yderligere næsten en halvering af energiforbruget (til 0,5 kWh/kg).

På baggrund af ovenstående resultater og antagelser estimeres energiforbruget ved rensning af halmaske i et fuldskala anlæg (rensningstid 4 døgn, anlægskapacitet 1 t). De 4 døgn rensningstid er et konservativt skøn, idet Forsøg 3 faktisk viste, at der kan opnås koncentrationer tæt på grænseværdien på bare 3 døgn.

Energiforbruget ved rensning af 1 t halmaske i fuldskala anlæg (estimat): 250 - 500 kWh/t

Idet spotprisen for el sættes til 30 øre/kWh, giver dette en eludgift på: 75 – 150 kr./t

Anlægsomkostninger:

Pilotanlægget kan rumme knap 3 m³ askeopsamlægning – eller 100 – 600 kg aske, afhængig af det anvendte L/S-forhold (i nærværende projekt er rensningen foregået ved L/S forhold på op til ca. 30, mens L/S i laboratorieskala har været på nede på 4 - 10).

Idet det antages at den gennemsnitlige rensningstid i et fuldskala anlæg er max 4 døgn, og at anlægget er i drift mindst 300 dage om året, kan der renses 75 portioner aske á x tons på et år. Da det samlede behov for rensning af halmaske i Danmark er vurderet til omkring 2.700 t/år (jf. tidligere

afsnit), skal anlægget/anlæggene kunne rumme 36 t aske. I praksis kunne man forestille sig 4 – 8 decentrale anlæg med en kapacitet på 5 – 10 t hver – eller 10 – 50 x størrelsen af nærværende pilot-anlæg (afhængig af hvilket L/S forhold, der køres med).

De reelle udgifter til udvikling og opbygning af nærværende pilotanlæg beløb sig (i 2003) til omkring ca. 225.000 kr. Heraf var lidt under ¼ - 50.000 kr. – udviklingsomkostninger i form af ekstern bistand fra Institut for Produktudvikling, mens resten var materialer (kar, enheder, pumper, strømforsyning, membraner, slanger, fittings, ledninger, elektroder mm.), fragt og opsætning. Det antages på denne baggrund at et fuldskala-anlæg vil koste mellem 2 mio. (x 10) og 10 mio. (x 50) kr. i anlægs- og udviklingsomkostninger.

Da der er behov for 4 – 8 (afhængig af størrelsen) af sådanne anlæg på landsplan, giver dette:

Anlægsomkostninger, 4 – 8 fuldskala-rensningsanlæg, inkl. opkøb af grunde, anlæg af tilkørselsveje og anden byggemodning. (estimeret): 16 – 40 mio. kr.

Eller 1,6 – 4 mio./år (+ finansieringsomkostninger) ved afskrivning over 10 år.

Dette giver en udgift pr. t aske på (2.700 t aske behandles i alt): 600-1500 kr./t.

Hertil kommer så udgifter til selve driften – kemikalier, diverse udstyr samt personale- og analyseudgifter, samt udgifter til transport til/fra behandlingsanlægget og udbringning af den rensede aske.

Driftsudgifter:

Udgifter til selve driften – kemikalier, div. engangsudstyr, vedligeholdelse, arbejds løn anslås på baggrund af erfaringerne fra indeværende projekt at beløbe sig til følgende (pr. ton aske, der renses):

Kemikalier (syre til pH regulering mv.) og engangsudstyr (plastflasker mm.): 50 kr./t.

Vedligeholdelse (det må forventes, at visse dele på anlægget skal udskiftes med jævne mellemrum pga. det aggressive kemiske miljø): 50 kr./t.

Restprodukt håndtering (spildevand) og arbejds løn: 100 kr./t.

I alt driftsudgifter: 200 kr./t.

Udgifter til transport og udbringning ved tilbageførsel til landbruget:

Ifølge Hansen (2004) ligger omkostningerne til udbringning af halmaske på landbrugsjord på mellem 15 -25 kr./t, forudsat at asken opblandes med gylle og udbringes med gyllevogn, mens det vil koste lidt mere (op til 115 kr./t) at udbringe asken med eksempelvis kalkspreader eller slamspreder.

Udbringningsudgifter: 15 – 115 kr./t.

Udgifterne til transport fra behandlingsanlægget til brugeren anslås til: 10 – 35 kr./t.

PSO projekt F&U 5205. Elektrokemisk fjernelse af Cd fra bioasker i pilotskala og vurdering af mulighederne for nyttiggørelse af behandlet aske i beton.

I alt omkostninger ved tilbageførsel til landbruget (transport og udbringning): 25 – 150 kr./t

I alt udgifter ved rensning af halmaske og tilbageførsel til landbruget: 1150 – 2500 kr./t.

Potentielle indtægter/sparede omkostninger:

Omkostningerne til deponering af aske beløber sig p.t. til 800 - 1000 kr./t., men med en forventning om at dette vil stige til op imod 3000 kr./t. i fremtiden.

Sparede deponeringsomkostninger: 800 – 3000 kr./t.

Afsætning af rensed aske samt inkl. evt. flydende gødningsprodukt til nyttiggørelse (estimeret):

Idet "salgsværdien" af kaliumgødning udvundet fra bioasker angives til 1,5 kr./kg K (Hansen, 2004), og det gennemsnitlige K-indhold i halmasker anslås til 20 %, giver dette en potentiel "gødningsværdi" på 300 kr./ton halmaske, der renses i stedet for at blive deponeret.

Gødningsværdi: 300 kr./t.

I alt indtægter ved rensning af halmaske og tilbageførsel til landbruget: 1100 – 3300 kr./t

Af ovenstående estimat ses det, at der absolut ser ud til at være økonomisk potentiale ved metoden, ikke mindst hvis deponeringsafgifterne som ventet stiger til op imod 3000 kr./t. i de kommende år. Men selv med de nuværende deponeringsomkostninger på op til 1000 kr./t., er der udsigt til, at det vil kunne betale sig at rense og tilbageføre halmaske, frem for at deponere det. Og kan rensningstiden forkortes til f.eks. 2 døgn (hvilket ikke er urealistisk med passende optimering), vil det forbedre økonomien betydeligt, idet det vil betyde en halvering af anlægsudgifterne!

Samfyringsaske

For samfyringsasken ser scenariet lidt anderledes ud. De eksperimentelle data for elektrodialytisk rensning af samfyringsaske er noget sparsomme, idet der af tidsmæssige årsager kun blev gennemført et pilot-skala rensningsforsøg på denne aske. Det antages dog, at rensningen kan gennemføres ved nogenlunde samme betingelser som ved rensning af halmaske mht. rensningstid, energibehov osv., dog med den undtagelse, at der er brug for konstant omrøring af samfyringsasken, da denne sedimenterer langt hurtigere end halmasken, ligesom der er behov for ekstra tilsætning af syre for at regulere pH ned. Endvidere vil der formentlig skulle håndteres mere spildevand, da samfyringsasken ud over Cd også indeholder andre problematiske tungmetaller (Ni, V). Hermed ser energiforbruget ud som følger (med Forsøg 5 som udgangspunkt, en omrører i hver af de 7 askekamre):

Energiforbrug:

Rensningsprocessen: $2 \text{ A} \times 63 \text{ V} \times 7 \text{ dage} \times 24 \text{ timer} =$	21,2 kWh/82,5 kg
Drift af pumper: $40 \text{ W} \times 7 \times 24 \text{ h} \times 8 \text{ stk.} =$	53,8 kWh/82,5 kg
Omrøring: $50 \text{ W} \times 7 \text{ stk.} \times 7 \times 24 \text{ h} =$	58,8 kWh/82,5 kg
 I alt:	 <u>134 kWh/82,5 kg</u>

Den konstante omrøring gør det samlede energiforbrug ca. 78 % højere, sammenlignet med halm-
aske-scenariet (75,3 kWh). Dermed må rensningsomkostningerne ved rensning af samfyringsaske i
pilotskala forventes at ligge i følgende interval (som er 78 % højere end estimeret for halmaske):

Energi-udgift (el) ved rensning af 1 t samfyringsaske i fuldskala anlæg: 134 - 167 kr./t

Den ekstra syre-udgift estimeres til: 50 kr./t.

Ekstra spildevandshåndtering (fældning af tungmetaller mm.): 50 kr./t.

I alt en forventet mer-udgift ved behandling af samfyringsaske på ca: 250 kr./t.

Eller 10 – 20 % højere end ved rensning af halmaske.

I alt udgifter til rensning af samfyringsaske: 1400 – 2750 kr./t.

Potentielle indtægter/sparede omkostninger:

De potentielt sparede omkostninger til deponering af samfyringsaske er de samme som for halm-
asken, hvorimod det er mere usikkert, hvordan og til hvilken pris den rensede aske kan afsættes.
Asken egner sig – ifølge de i dette projekt gennemførte tests - ikke som (værdifuld) erstatning for
kulflyveaske/cement i beton, og den må heller ikke må tilbageføres til landbrugs-/skovarealer. Det
må derfor antages, at den hovedsageligt skal afsættes som et billigt ”fyldprodukt” på linie med
f.eks. sand eller grus. Nettoværdien (når der modregnes transportudgifter mv.) sættes derfor til 0
kr./t. De potentielle indtægter udgør derfor udelukkende de sparede deponeringsomkostninger:

Sparede deponeringsomkostninger: 800 – 3000 kr./t.

”Salgsværdi” af rensset samfyringsaske (modregnet transportomkostninger): 0 kr./t.

I alt indtægter ved nyttiggørelse af samfyringsaske: 800 – 3000 kr./t.

Det ses af ovenstående, at den potentielle økonomiske gevinst ved rensning af samfyringsaske er
noget mindre end ved rensning af halmaske, dels pga. de forventede højere udgifter i forbindelse
med selve rensningen, dels fordi salgsværdien af den rensede aske formentlig vil være begrænset.

Konklusion og perspektivering

Elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker er blevet demonstreret i pilotskala. Der er gennem-
ført i alt 5 rensningsforsøg på hhv. halmflyveaske og flyveaske fra samfyring af træ og fuelolie. I
løbet af disse forsøg er processen trinvis blevet opskaleret fra en elektrodeafstand på 35 cm og et
samlet volumen på 300 L askeopsamløbs, til 245 cm elektrodeafstand, et samlet væskevolumen på
ca. 2,1 m³ og anvendelse af op til 6 ”opkoncentringskamre”. Askemængden, der blev rensset på,
udgjorde (før evt. ”forvask”) mellem 8,4 og 82,5 kg.

De første 4 rensningsforsøg blev foretaget på halmflyveaske, mens det femte indeholdt både samfy-
ringsaske og halmaske, fordelt i forskellige kamre.

Demonstrationsforsøgene har på mange måder bekræftet de resultater, der blev opnået ved rensning i mindre skala i PSO 3206 (Pedersen et al., 2004). Det er således blevet demonstreret, at elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker er mulig også i større skala end laboratorie- og bench-skala, idet det er lykkedes at rense halmaske ned til under grænseværdien for nyttiggørelse. Endvidere er der kommet nye erfaringer, såsom at valget af materialer til anlægget er vigtigt for at undgå problemer med f.eks. korrosion (ståldele) eller nedbrydning af bløde PVC-dele (slinger mm.) pga. det skrappe kemiske miljø. Anvendelsen af opsamlingskamre er en god ide mht. at separere Cd fra askekamrene, men for at kompensere for en forsinket ”forsuring” af asken når der anvendes opsamlingskamre, bør asken pH-justeres med syre før og evt. under rensningen.

Askerne er blevet analyseret mht. gødningsværdi og indhold af potentielt skadelige stoffer før og efter rensning med henblik på nyttiggørelse enten i beton eller ved tilbageførsel til jordbruget som gødning. Det blev fundet, at gødningsværdien i rensset aske generelt (og forventeligt) er lavere end i den rå aske, men at de fjernede næringsstoffer (primært K) sandsynligvis kan genindvindes og nyttiggøres som gødningsprodukt. Med henblik på nyttiggørelse i beton blev det fundet, at den elektrokemiske rensning generelt reducerer koncentrationen af potentielt skadelige stoffer såsom chlorid, sulfat, fosfat og tungmetaller, og at rensset aske på denne baggrund synes mere egnet til nyttiggørelse i beton sammenlignet med ubehandlet aske.

Mørtelprøver indeholdende forskellige koncentrationer af rensset og urensset aske er blevet fremstillet og trykstyrketestet for at vurdere, om askerne kan erstatte cement i beton. Resultaterne herfra tyder på, at askerne - i modsætning til kulflyveaske - ikke har den ønskede puzzolan-reaktivitet, idet trykstyrken i mørtelprøver med aske var væsentligt lavere end i referencemørtel. Dette var uafhængigt af, om asken var elektrodialytisk rensset eller ej. Det er dog muligt, at især samfyringsasken vil kunne bruges i lave koncentrationer (< 5 %), da denne havde lidt bedre trykstyrkeegenskaber end halmaske.

Det foreslås at undersøge, om rensset aske i stedet kan nyttiggøres som erstatning for f.eks. sandfraktionen i beton.

På baggrund af demonstrationsforsøgene og de tilhørende undersøgelser af den rensede aske er det vurderet, at metoden har teknisk og økonomisk potentiale til rensning i fuldskala, især i forhold til halmaske, der efter rensning kan nyttiggøres som gødning. Hvad angår samfyringsaske afhænger den økonomiske ”gevinst” af, at der findes reelle slutanvendelsesmuligheder for den rensede aske – f.eks. som erstatning for sand i beton.

Referencer

Cenni, R., Janisch, B., Spliethoff, H., Hein, K. R. G., 2001. Legislative and environmental issues on the use of ash from coal and municipal sewage sludge co-firing as construction material. Waste Management 21, 17-31.

DS/EN 450: 1994 E. Flyveaske til beton. Definitioner, krav og kvalitetsstyring. Dansk Standard, 2. udgave 1998-11-17.

DS/EN 196-1: 2005 E. Metoder til prøvning af cement. Del 1: Styrkebestemmelse. Dansk Standard, 2. udgave 2005-04-21.

PSO projekt F&U 5205. Elektrokemisk fjernelse af Cd fra bioasker i pilotskala og vurdering af mulighederne for nyttiggørelse af behandlet aske i beton.

Ferreira, C., Jensen, P., Ottosen, L., Ribeiro, A., 2005. Removal of selected heavy metals from MSW fly ash by the electrodialytic process. *Engr. Geology* 77, 339-347.

Hansen, M. T., 2004. Separation og genanvendelse af aske fra biobrændselsanlæg. dk-teknik og Miljøstyrelsen. Miljøprojekt Nr. 962 2004.

Hasholdt, M. T., Mathiesen, D., 2002. Beton med alternativ flyveaske. Rapport fra Center for Grøn Beton, Teknologisk Institut.

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

Nystrøm, G. M., Ottosen, L. M., Villumsen, A., 2005. Acidification of Harbor Sediment and Removal of Heavy Metals Induced by Water Splitting in Electrodialytic Remediation. *Separation Science and Technology* 40, 2245-2264

Ottosen, L.M., Hansen, H.K., Laursen, S., Villumsen, A., 1997. Electrodialytic Remediation of Soil Polluted with Copper from Wood preservation Industry. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1711-1715

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, 1199-1207

Pedersen, A. J.; Kristensen, I. V.; Ottosen, L. M.; Ribeiro, A. B.; Villumsen, A., 2005: Electrodialytic remediation of CCA treated waste wood in pilot scale. *Engineering Geology* 77, 331-338

Pedersen, A. J., Ottosen, L. M., Simonsen, P., Christensen, T. C., 2004. Elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker. PSO F&U Projekt 3206. Rapport BYG-DTU R-101. ISBN 87-7877-167-6

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

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

Pedersen, A. J. Electrodialytic removal of heavy metals from fly ashes. Ph.D. Thesis, Department of Civil Engineering, Technical University of Denmark, February 2002.

Bilag 1

**Kopi af poster præsenteret på PSO-dagen den 30. august 2005 i Ingeniørhuset,
København**

**Titel: Elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker i pilotskala og vurdering af
mulighederne for genanvendelse af den rensede aske i beton**

PSO F&U 5205:

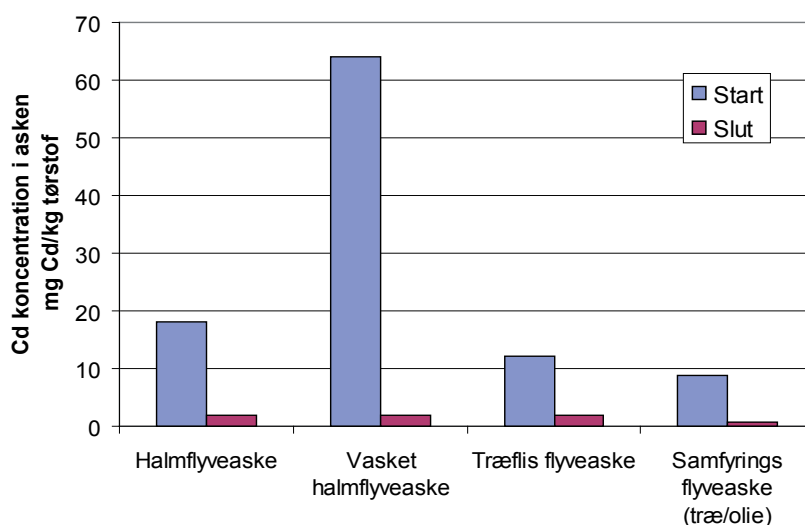
Elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker

i pilotskala og vurdering af mulighederne for genanvendelse af den rensede aske i beton

Det blev i det netop afsluttede projekt PSO F&U 3206 ”Elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker” vist, at det vha. en særlig elektrodialytisk rensemetode er muligt at nedbringe koncentrationen af cadmium i forskellige bioasker til under grænseværdierne for nyttiggørelse.

I PSO F&U 5205 opskaleres denne rensningsproces til pilotskala. Ved at arbejde i pilotskala opstår muligheden for at vurdere de væsentligste parametres indflydelse på økonomien i metoden, samtidig med at der fremskaffes nok aske til efterfølgende at kunne teste kvalitet og anvendelsesmuligheder. Den rensede aske foreslås nyttiggjort som tilsætning til beton, eller alternativt ved tilbageførsel til landbrugsjorden som gødning.

Rensningsforsøgene udføres i et 3 m³ pilotskala-anlæg, der forefindes på DTU. Anlægget er inddelt i en række sektioner, der dels gør det muligt at opskalere processen trinvis, dels åbner mulighed for at teste flere forskellige rensningsparametre på en gang.



Ovenstående figur viser cadmium-koncentrationen i forskellige bioasker før og efter elektrodialytisk rensning. Resultater fra laboratorie-skala forsøg.



Pilotanlæg til elektrodialytisk rensning. Asken opslæmmes i vand, og cadmium fjernes på ion-form vha. elektrisk strøm

Anne Juul Pedersen & Lisbeth M. Ottosen, BYG.DTU
Peter Simonsen, Energi E2 A/S
Jann Aune, MT Højgaard A/S
Kontakt: ajp@byg.dtu.dk

PSO takkes for økonomisk støtte til projektet

Bilag 2

**Kopi af poster præsenteret på ”14th European Biomass Conference & Exhibition.
Biomass for Energy, Industry and Climate Protection”, Paris, France, 17-21
October 2005**

**Titel: Electrodialytic removal of cadmium from biomass combustion fly ashes in
larger scale**

Electrodialytic removal of cadmium from biomass combustion fly ashes in larger scale

Project partners:

A. J. Pedersen*, L. M. Ottosen
Technical University of Denmark

P. Simonsen, Energi E2 A/S

J. Aune, MT Højgaard A/S

*Contact: ajp@byg.dtu.dk

Background:

Due to a high concentration of the toxic heavy metal cadmium, biomass combustion fly ash often fails to meet the Danish legislative requirements for recycling on agricultural fields. It has previously been shown that it is possible to reduce the concentration of cadmium in different bio ashes significantly by using the method electrodialytic remediation, an electrochemically assisted extraction method. In this work the potential of the electrodialytic remediation method is demonstrated in larger scale.

Materials and methods:

Three different experimental set-ups are used, ranging from bench-scale (25 L ash suspension)

to pilot scale (0.3 - 3 m³). The experimental ash is a straw combustion fly ash suspended in water. The duration of the experiments is between 4 and 10 days.

Results:

Within 4 days of remediation, cadmium concentrations below the limiting concentration of 5.0 mg Cd/kg DM for straw ash are reached.

Perspectives:

On the basis of the obtained results, the energy costs for remediation in industrial scale is estimated to approximately 35 €/ton. As the costs for disposal of ash amount to 110 – 135 €/ton, electrodialytic remediation seems to be a promising alternative to the current disposal practice.

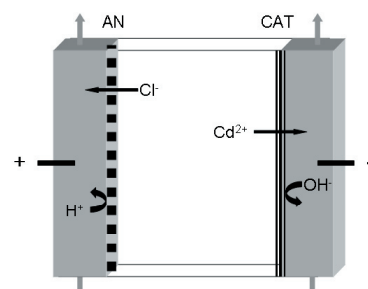


Figure 1: Basic three-compartment cell for electrodialytic remediation. The ash suspension is placed in the middle compartment (desalination compartment), which is separated from the electrode compartments by ion exchange membranes. AN = anion exchange membrane. CAT = Cation exchange membrane.

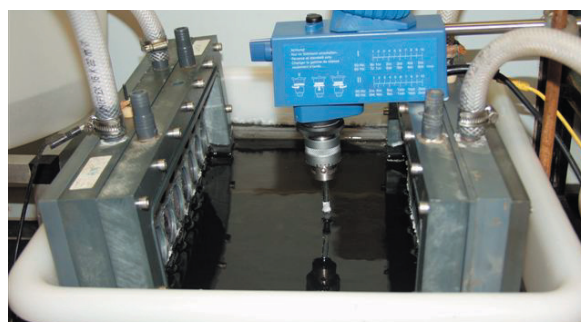


Figure 2: Bench-scale electrodialytic remediation experiment containing 25 L fly ash suspension. The electrode compartments are separate units, submerged in the fly ash suspension to be remediated. The distance between the electrode units is approximately 30 cm.



Figure 3: Pilot-scale remediation experiment. The distance between the electrode units is approximately 140 cm. For each 35 cm, a "concentration compartment" has been inserted, thus dividing the plant into 4 separate desalination compartments (ash compartments). Each desalination compartment contains app. 300 L of ash suspension.

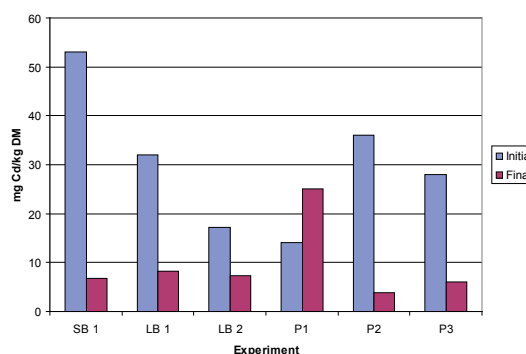


Figure 4: Concentration of Cd in the ash before and after electrodialytic remediation in different experiments. SB: Small bench scale. LB: Large bench scale. P: Pilot plant. Remediation time: 4 – 10 days.

DTU



Acknowledgements:

The authors acknowledge the PSO R&D program for financial support (PSO F&U grant 5205).

Bilag 3

**Kopi af paper præsenteret på "14th European Biomass Conference & Exhibition.
Biomass for Energy, Industry and Climate Protection", Paris, France, 17-21
October 2005**

**Titel: Electrodialytic removal of cadmium from biomass combustion fly ashes in
larger scale**

ELECTRODIALYTIC REMOVAL OF CADMIUM FROM BIOMASS COMBUSTION FLY ASHES IN LARGER SCALE

Anne Juul Pedersen^{1*}, Lisbeth M. Ottosen¹, Peter Simonsen², Jann Aune³

¹ Department of Civil Engineering, Technical University of Denmark, Building 204, DK-2800 Kgs. Lyngby, Denmark. ² Energi E2 A/S, Teglholmen, A.C. Meyers Vænge 9, DK-2450 København SV, Denmark. ³ MT Højgaard A/S, Knud Højgaards Vej 9, DK-2860 Søborg, Denmark

* Corresponding author: Tel: +45 4525 2397, Fax: +45 4588 5935, e-mail: ajp@byg.dtu.dk

ABSTRACT: Due to a high concentration of the toxic heavy metal cadmium (Cd), biomass combustion fly ash often fails to meet the Danish legislative requirements for recycling on agricultural fields. It has previously been shown that it is possible to reduce the concentration of Cd in different bio ashes significantly by using electrodialytic remediation, an electrochemically assisted extraction method. In this work the potential of the method was demonstrated in larger scale. Three different experimental set-ups were used, ranging from bench-scale (25 L ash suspension) to pilot scale (0.3 - 3 m³). The experimental ash was a straw combustion fly ash suspended in water. Within 4 days of remediation, Cd concentrations below the limiting concentration of 5.0 mg Cd/kg DM for straw ash were reached. On the basis of these results, the energy costs for remediation of ash in industrial scale have been estimated to app. 35 €/ton, thus electrodialytic remediation seems to be a reasonable alternative to disposal.

Keywords: environmental aspects biomass conversion, fly ash, heavy metals

1 INTRODUCTION

Biomass based fuels, as for instance straw and wood chips, is becoming of increasing importance in the Danish energy production in these years as a CO₂ neutral and renewable alternative to fossil fuels such as coal and oil. The only residues produced from biomass combustion are, besides eventual flue gas condensate, alkali-rich ashes, which may be recycled to the soil as fertilizers and/or liming agents. However, especially the fly ash fractions may contain elevated concentrations of the toxic heavy metal Cd, and this often hampers the recycling alternative because legislative demands for Cd content can not be met. For this reason, the majority of the fly ash fractions from biomass combustion in Denmark are currently disposed of in landfills. Thus, methods to reduce the content of Cd in the ashes should be developed in order to increase the reuse of bio ashes.

It has previously been shown that it is possible to reduce the concentration of Cd in different bio ashes significantly by using the method electrodialytic remediation, an electrochemically assisted extraction method [1].

In this work the potential of the electrodialytic remediation method is demonstrated in larger scale using three different experimental set-ups, ranging from bench scale (25 L ash suspension) to pilot scale (0.3 to 3 m³).

2 ELECTRODIALYTIC REMEDIATION

2.1 Principles

Electrodialytic remediation is a remediation technique based on the principle that ions in solution will electro-migrate in an electric field. The method was first developed for removal of heavy metals from soils.

The basic cell for electrodialytic remediation consists of three compartments, as shown in Fig. 1: Two electrode compartments and a middle compartment (desalination compartment). The electrode compartments, in which electrolyte solutions are circulated, are separated from the desalination compartment by ion exchange membranes placed the electrodialytic way. Originally, the soil was placed in the desalination compartment as stationary and

water saturated [2], but later it has been shown that for treatment of fine-grained materials as fly ash [3] and harbour sediment [4], it is beneficial to have a (stirred) suspension instead. In the case of fly ash, a high percentage of the ash consists of easily soluble particles, as alkali-chlorides, and thus the mass and volume decreases [5], which is an operational problem during treatment in the stationary cell.

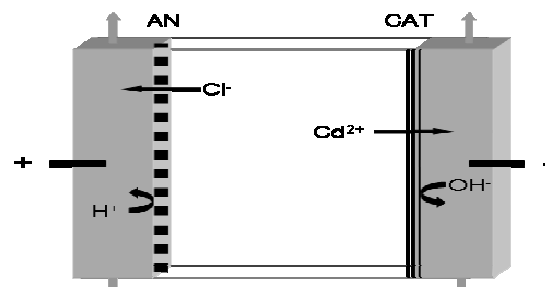


Figure 1: Basic three-compartment cell for electrodialytic remediation. AN: Anion exchange membrane. CAT: Cation exchange membrane.

When a low voltage dc current is applied, the ions in solution will electro-migrate in the electric field, either toward the anode (+) or toward the cathode (-) depending on their charge. As a result, the ions are transported out of the desalination compartment and into the electrolyte solutions at the electrodes from where they can be separated or precipitated by conventional methods. The use of ion exchange membranes ensures current efficiency by allowing ions from the desalination compartment to electro-migrate to the electrolyte solutions, but preventing ions (with opposite charge) from the electrolyte solutions from entering the desalination compartment. Both electrodes are made of inert material.

The electrodialytic remediation cell can be enlarged by introducing "concentration compartments", i.e. extra electrolyte compartments with the function of shortening the distance the ions have to electro-migrate, before they are removed from the desalination compartment(s). The principle of an electrodialytic remediation cell containing

two concentration compartments is shown in Fig. 2.

During the electrodialytic remediation process, the polluted medium (e.g. the ash suspension) becomes more and more acidic [4, 6, 7]. The acidification is supposed to be induced by water-splitting at the anion exchange membrane(s) [4, 7], although some of the acid also may originate from the anolyte, since anion exchange membranes are not 100 % ideal. The acidification process is usually advantageous since most heavy metals are mobilized at low pH.

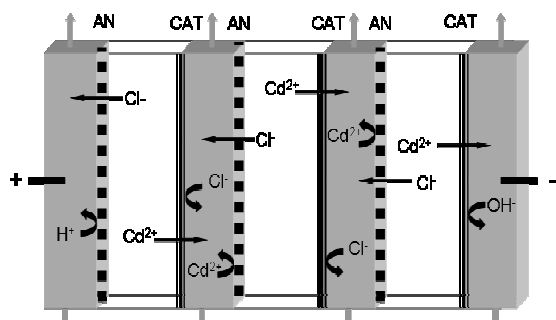


Figure 2: Electrodialytic remediation cell with two concentration compartments/three desalination compartments. AN: Anion exchange membrane. CAT: Cation exchange membrane.

3 MATERIALS AND METHODS

3.1 Apparatus

Three different experimental set-ups were used, ranging from bench-scale (25 L ash suspension) to pilot scale (0.3 - 3 m³).

The two first set-ups (small and large bench scale) are three-compartment systems similar to the Fig. 1 principle. The two electrode compartments are separate units submerged in each end of a larger tank, which also contains the ash suspension (thus acting as the desalination compartment).

The smaller bench scale set-up contains app. 25 L ash suspension, and the area of each ion exchange membrane is app. 0.1 m².

The larger bench scale set-up contains app. 800 L ash suspension, and the membrane area is app. 0.36 m².

The pilot scale set-up is designed in such a way that it allows for relatively easy adjustment of the process parameters as e.g., the distance between the electrodes. In brief, the main part of the plant is a box that is app. 3 m long, 1 m wide and 1 m high. Inside the box, there are ribs for every 35 cm, and at these ribs it is possible to insert either the electrode compartments, or, as in the Fig. 2 remediation principle, concentration compartments. The pilot plant has previously been used for electrodialytic remediation of CCA-impregnated waste wood [8].

Each 35 cm section (desalination compartment) of the pilot plant contains app. 0.3 m³ ash suspension, and the area of each ion exchange membrane is app. 1 m².

A picture of the smaller bench scale set-up is shown in Fig. 3; the pilot plant is shown in Fig. 4.

3.2 The experimental ash

The fly ash used for the experiments is a straw combustion fly ash obtained from the straw boiler at the

multi-fuelled CHP plant “Avedøre Unit 2”, which is the world’s largest straw fired boiler with a capacity of 150.000 tons annually. With an initial concentration of Cd of between 14 and 18 mg/kg DM in the ash (different batches), the limiting concentration for recycling on agricultural fields (5 mg Cd/kg DM) is exceeded by a factor of app. 3.



Figure 3: 25 L bench scale experiment. The distance between the two electrode units is approximately 30 cm.



Figure 4: The pilot plant for electrodialytic remediation. In the present experiment, the distance between the electrodes is approximately 140 cm. For each 35 cm, a concentration compartment has been inserted, thus dividing the plant into 4 separate desalination compartments containing app. 300 L ash suspension each.

The straw ash had been washed prior to remediation in some of the experiments. Washing removes soluble salts (especially KCl and K₂SO₄), which may subsequently be recycled as a fertilizing product. However, the washing also reduces the mass of the ash significantly (up to 90 % of the straw combustion fly ash consists of easily soluble salts), and thus the concentration of Cd and other heavy metals is often increased in the residual solid product from ash washing, compared to the original ash. For this reason, Cd concentrations up to 53 mg/kg DM was found in pre-washed straw ash in the present study.

3.3 Analytical

Cd concentrations were determined in aqueous phase by flame or graphite atomic absorption spectrometry (AAS). Aqueous samples were preserved with

concentrated HNO_3 (1:4) before AAS. Fly ash samples were pre-treated (at least in duplicates) by digesting 0.25 g dry ash and 10 ml concentrated HNO_3 for 30 minutes at 135 psi using microwave (CEM MDS-2000), followed by vacuum filtration through a 45 μm nucleopore filter and dilution to 50 ml. The digestion method was modified from Danish Standard DS 259 for determination of metals in soils and sediments. pH was measured in 1 M KCl at a liquid-to-solid ratio of 5 after 1 hour agitation using a Radiometer Analytical combined pH electrode. Water content was found as loss of weight after drying at 105°C. All chemicals used were of analytical grade.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Electrodialytic remediation experiments

The electrodialytic remediation experiments made comprises one experiment in the smaller bench scale plant, two experiments in the larger bench scale plant and three experiments in the pilot plant. The three pilot plant experiments described in details here were all made using only one section in the plant and an electrode distance of 35 cm, i.e. one desalination compartment and no concentration units. A fourth pilot plant experiment, which is currently running, is discussed briefly at the end of this paper; here is used three concentration compartments/four desalination compartments and an electrode distance of app. 140 cm.

The ion exchange membranes used in the bench scale experiments were obtained from Ionics, whereas the (larger) membranes used in the pilot plant were from Membranes International. In all experiments, Pan World magnetic pumps with a flow capacity of 15 L/min were used to circulate the electrolyte solutions (0.01 M NaNO_3 , acidified to pH < 2 with HNO_3). The volume of each electrolyte solution was 10 L in the smaller bench scale experiments, and app. 20 L in the larger bench scale experiments and in the pilot plant experiments. The working electrodes were platinum coated titanium wire ($\phi = 3$ mm) obtained from Permascand.

In the smaller bench scale experiment a Hewlett Packard power supply with a maximum current strength/voltage drop of 0.26 A/137 V was used to maintain a constant dc current. In the larger bench scale experiments and in the pilot plant, a stronger power supply (6.3 A/60 V) was used.

In the smaller and larger bench scale experiments the ash suspension was stirred continuously using a lab scale or industrial mixer, respectively. In the first pilot plant experiment, the same lab scale mixer as in the smaller bench scale experiment was used, but it was found to be insufficient to keep all ash particles in suspension due to the larger volume. Thus, in the subsequent pilot scale experiments the ash suspension was stirred manually once a day (preliminary laboratory scale experiments has indicated that manually mixing of the ash suspension once a day may be as good as continues stirring).

Different batches of the straw combustion fly ash was used in the work, and in all but one of the experiments, the ash had been pre-washed to remove soluble salts. For the pilot scale experiments the pre-washing was made manually by mixing 10 kg ash and 4 L tap water, let the solids precipitate and then remove the aqueous phase. For the bench scale experiments, pre-washed ash was obtained from a pilot scale demonstration plant for ash

washing, and the exact liquid-to-solid ratio for the washing process was not known. Thus initial Cd concentrations were analyzed in all ash materials used for the remediation experiments, to be able to close the mass balances.

The wanted amount of ash (or wet residue from ash washing) was added to the desalination compartment(s). When using wet residue, the exact dry matter content was not known, but by measuring the water content in a well mixed sub-sample, the approximate dry matter content could be calculated. The desalination compartment was then filled with tap water, and after initial mixing, the current was switched on.

Some experimental conditions of the electrodialytic remediation experiments are given in Table 1.

Table 1: Some experimental conditions for the electrodialytic remediation experiments.

	Experiment					
	SB 1	LB 1	LB 2	P1	P2	P3
Set-up	Small benc h scale	Large benc h scale	Large benc h scale	Pilot scale	Pilot scale	Pilot scale
Pre-washing	Yes	Yes	Yes (acid)	No	Yes	Yes
Ash pH	5.6	6.0	5.5	5.6	5.6	5.6
Cd conc. (mg/kg DM)	53	32	17,2	14	36	28
Dry mass (kg)	~0.27	~2.25	~4.65	8.3	~3.7	~3.7
Mg Cd total	14	72	80	116	133	104
Added water (L)	25	800	800	300	300	300 (reuse, P2)
Current density (A/m ²)	2.6	2.8 - 5.6	8.3	5.4	5.4 - 6.3	6.3
Voltage drop (V)	4.1 - 5.5	19 - 33	19 - 28	9.8 - 28	11 - 19	6.5 - 16
Duration (days)	6	10	6	5	4	6

Besides the different set-ups and the use of pre-washed or “fresh” fly ash, the parameters that were varied in the experiments include pre-washing at acidic conditions (experiment LB 2) and reuse of the water phase from the desalination compartment (experiment P3).

In general, the remediation experiments were run until pH had decreased to around 2, since it has been found from remediation experiments in laboratory scale that at this pH, the majority of the Cd in the ashes has been released, hence the final concentration in the ash residue is at or below the limiting concentration of 5 mg/kg DM [1].

5 RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 summarizes some results from the described electrodialytic remediation experiments. (final Cd concentration in the ashes, Cd recovery (%), mass loss, and final pH. Percentage Cd recovered is expressed as the total amount (mg) found at the end of the experiments in

the different parts of the cell (electrolyte compartment, desalination compartment, ash residue) in percentage of the calculated initial amount. The mass loss is the difference (in %) between the initial and final amount of dry matter.

Table 2: Results from electrodialytic remediation experiments. Final Cd concentration (mg Cd/kg DM), Cd recovered (%), mass loss (%), and final pH.

	Experiment					
	SB 1	LB 1	LB 2	P1	P2	P3
Final Cd conc. (mg/kg DM)	6.7	8.2	7.4	25	3.9	6.1
Cd recovery (%)	84	48	93	57	40	75
Mass loss (%)	92	93	93	95	93	85
Final pH	2.4	2.4	2.5	2.1	1.8	1.9

In Fig. 5 the distribution of Cd in the different parts of the electrodialytic cell at the end of each experiment is plotted.

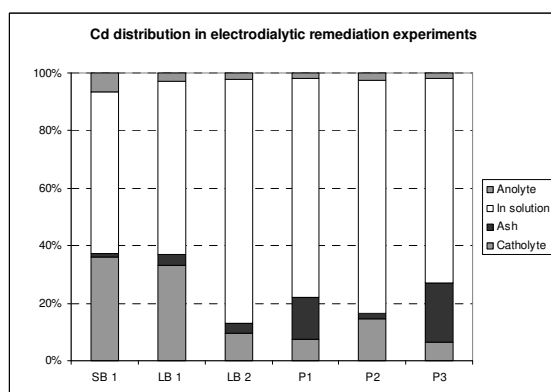


Figure 5: Cd distribution in the different electrodialytic remediation experiments. In percentage of the recovered amount.

When comparing Table 1 and 2 it is seen that – except for experiment P1 – the Cd concentration in the ash is reduced significantly in all electrodialytic remediation experiments. This is in consistence with previous results obtained in laboratory scale [1]. The reason why experiment P1 differs (here the Cd concentration is increased from 14 mg/kg DM to 25 mg/kg DM) is probably that the stirring of the ash suspension has been insufficient (as mentioned in section 4.1), combined with an increase in concentration due to mass loss. 85 – 95 % of the initial mass is dissolved.

The most successful remediation is achieved in experiment P2, where the obtained Cd concentration of 3.9 mg/kg DM is below the limiting concentration of 5 mg/kg DM. Experiment P2 is also the experiment with the shortest remediation time (4 days), underlining a successful combination of experimental conditions and process design in this experiment.

Fig. 5 reveals that after remediation, only between 1.2 and 21 % of the (recovered) Cd is retained in the ash, whereas 8.4 – 42 % has been removed to the electrolytes. The relative high amount found in solution in the

desalination compartment (56 – 85 %) covers up for a very low concentration (0.03 - 0.2 mg Cd/L) distributed in a large volume of water (up to 800 L), whereas the concentration in e.g. the catholytes amount to between 0.15 and 0.7 mg Cd/L.

Compared to the laboratory scale electrodialytic remediation experiments on straw fly ash, where Cd concentrations below limiting concentrations were obtained within 48 hours [1], the remediation process is, however, slower in the larger scale. This is probably due to a different experimental set-up in larger scale, since a direct up-scaling has not been possible (mostly for technical reasons). Whereas process parameters such as membrane area and ash content was a factor of 100 to 200 larger in experiment P2 compared to laboratory scale, the current density (A/m²) was actually lower (app. 0.5 times laboratory scale), whereas the liquid-to-solid ratio in the desalination compartment was a factor of app. 750 times higher.

On the basis of the here obtained results, the process is currently being optimized and enlarged further using the pilot plant set-up. An experiment with the use of three concentration compartments (see Fig. 3) is currently running, and the preliminary results indicate that the acidification of the ash is delayed in the “new” desalination compartments, which are not adjacent to the anode compartment. This is supposed to cause a delay in the remediation of Cd as well, since the Cd release from the ash is pH-dependent.

On the basis of the up til now obtained results, the energy costs for remediation of one ton of ash is estimated to 35 €, thus making electrodialytic remediation a reasonable alternative to disposal (110 – 135 €/ton).

6 ACKNOWLEDGEMENTS

The PSO R&D program, conducted by Energinet.dk and the Danish Energy Agency is greatly acknowledged for funding the project (PSO F&U grant 5205).

7 REFERENCES

- [1] A. J. Pedersen et al., Proceedings of the 2nd World Biomass Conference - Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Vol. II (2004) 2007-2010
- [2] L. M. Ottosen et al., Environ. Sci. Technol, 31 (1997) 1711 - 1715
- [3] A. J. Pedersen, Biomass and Bioenergy, 25 (2003) 447 – 458
- [4] G. Nystroem et al., Separation Science and Technology 40 (2005) 2245-2264
- [5] H. K. Hansen et al., J. Chem. Technol. Biotechnol., 79 (2004) 789 - 794
- [6] A. J. Pedersen, Journal of Hazardous Materials B122 (2005) 103-109
- [7] L. M. Ottosen et al., Journal of Applied Electrochemistry 30 (2000) 1199-1207
- [8] A. J. Pedersen et al., Engineering Geology, 77 (2005) 331 - 338