

Fjernelse af tungmetaller fra røggasrensningssprodukter fra affaldsforbrænding



**Center for Arktisk Teknologi
Institut for Byggeri og Anlæg**

Rapport 2008

Skrevet af Pernille Erland Jensen
DTU Byg-Rapport SR-08-07 (DK)
ISSN: 1601-8605
12 2008

Fælleskommunal
affaldsbehandling
for Lolland-Falster



SYDTEK

Partnere:
Fonden for Syd-Tek
DTU
I/S REFA



Fjernelse af tungmetaller fra røggasrensningss- produkter fra affaldsforbrænding

Teknisk rapport
Pernille Erland Jensen, ARTEK, DTU



Støttet af EU's regionalfondsmidler under mål-2
programmet for Lolland, Falster og Møn

Danmarks Tekniske Univeritet
Juni 2008

Indhold

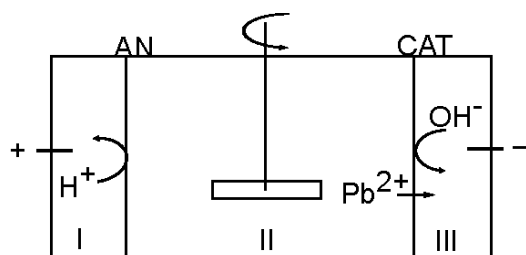
Indhold	5
1. Indledning	6
2. Fase 1 forundersøgelser	6
2.1. Indledende design af pilot-anlæg	7
2.2. Teknologi leverandører	10
3. Fase 2 forundersøgelser	11
3.1. Kornstørrelsesfordeling	11
3.2. Forsøgsopsætning	11
3.3. Hydraulisk og mekanisk testning	14
3.4. Elektrodialyse med 2% RGP suspension	16
3.4.1. Elektrodialysforsøg 1	16
3.4.2. Elektrodialyse forsøg 2	17
3.4.3. Diskussion og konklusion	19
4. Fase 3 forundersøgelser	19
4.1. Resultater	19
5. Pilotanlæg	26
5.1. Planlægning og opbygning	26
5.2. Forsøgskørsler	29
5.3. Resultater	29
6. Dimensionering af prototype/endeligt anlæg	29
7. Konklusioner	29
8. Kilder	30

1. Indledning

Røggas rensningsprodukter (RGP) fra affaldsforbrænding består af flyveaske og i tilfælde af tørre og semi-tørre røggasrensningssystemer også reaktionsprodukter fra disse. REFA I/S producerer 8-10 tons RGP (tør) om dagen, mens Vestforbrænding, som er Danmarks største affaldsforbrændingsselskab, producerer omkring 40 tons (våd) om dagen. Den totale danske produktion ligger på omkring 90.000 tons RGP om året. Det er forbudt at deponere asken i Danmark af miljømæssige årsager. Dansk aske deponeres i dag i Norge i et nedlagt kalkbrud på øen Langøya eller i Tyskland i nedlagte saltminer. Der har været forsket i forskellige metoder til stabilisering af askerne, således at de ville kunne deponeres uden risiko for udvaskning til grundvandet; men der er ikke fundet nogen metode, der accepteres af de danske myndigheder. Vaskemetoder (ekstraktion af tungmetaller i vand eller syre) kombineret med stabilisering med jernoxider eller kuldioxid har været under udvikling i Danmark. Stabiliseringen har imidlertid ikke medført at produkterne bliver egnede til genanvendelse, hvorfor metoderne ikke implementeres. Det unikke ved den elektrodialytiske metode er, at metoden tillader behandling kontinuert på stedet og åbner for genanvendelse både af enkeltkomponenter og det endelige opgraderede produkt.

2. Fase 1 forundersøgelser

Der blev i det første stadie af projektet gennemført en række forsøg med RGP fra forskellige affaldsforbrændingsanlæg (REFA, Nykøbing Falster; KAVO, Kalundborg og Sisimiut, Grønland) i de traditionelle laboratorieceller, som er blevet benyttet ved tidligere arbejder med elektrodialytisk rensning af flyveaske fra affaldsforbrænding (f.eks. Ferreira 2005 og Pedersen 2003). Resultaterne af forsøg med de to danske RGP lignede tidligere resultater, hvorimod der opstod betydelige praktiske problemer med asken fra Sisimiut, som på mange punkter adskilte sig fra de to danske asker. Blandt andet har denne aske en langt mindre massefylde; men derudover skummer den ved opblanding med vand til stor gene for den praktiske gennemførelse af rensningen. Disse første forsøg blev udført i traditionelle laboratorieopsætninger, som også blev anvendt i de tidligere undersøgelser (Ferreira, 2005 og Pedersen, 2003), se (figur 1).

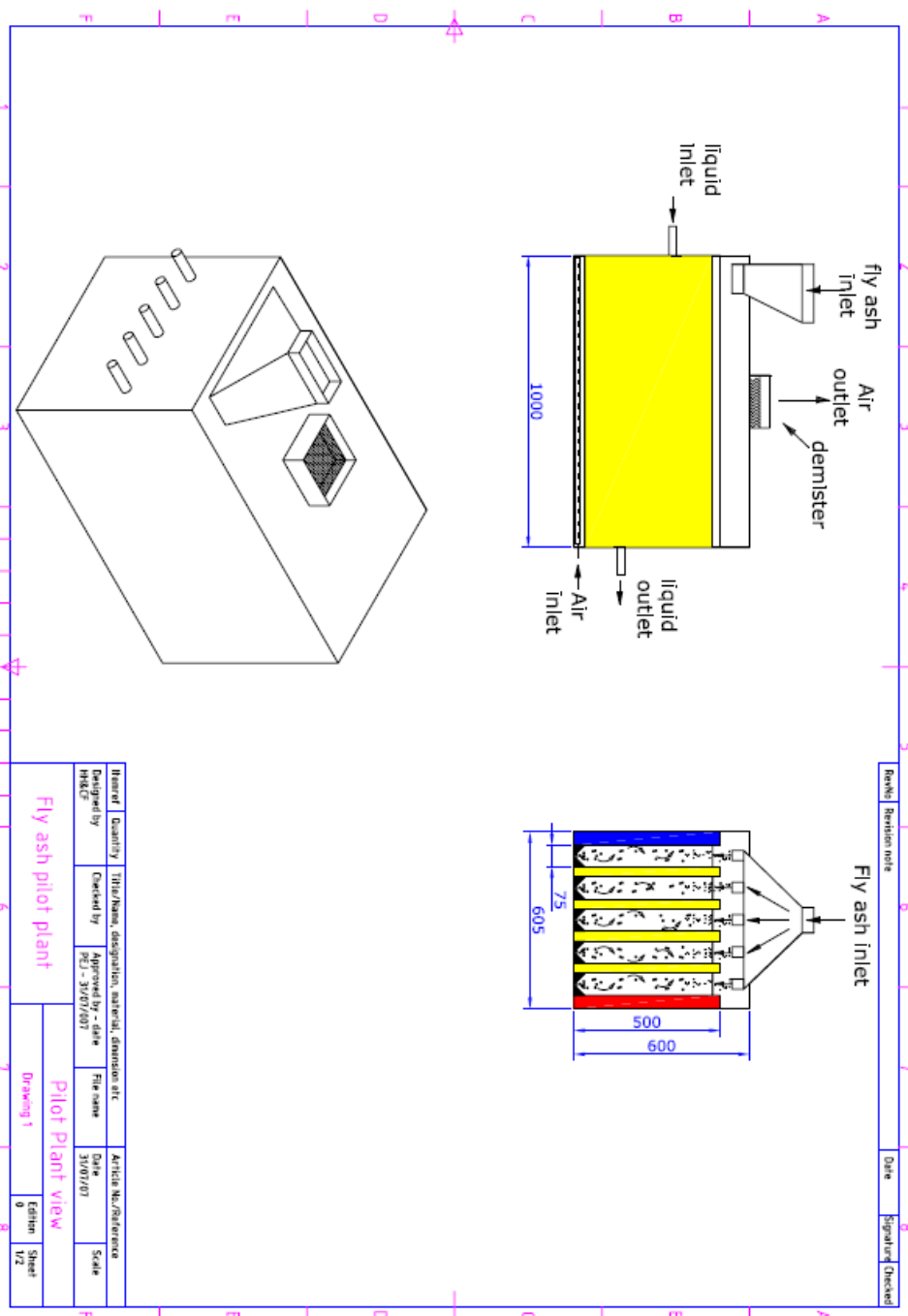


Figur 1 - Traditionel laboratorieopstilling til undersøgelse af elektrodialytisk rensning af flyveaske. AN = anionbyttermembran, CAT = kationbyttermembran, + = anode, - = katode.

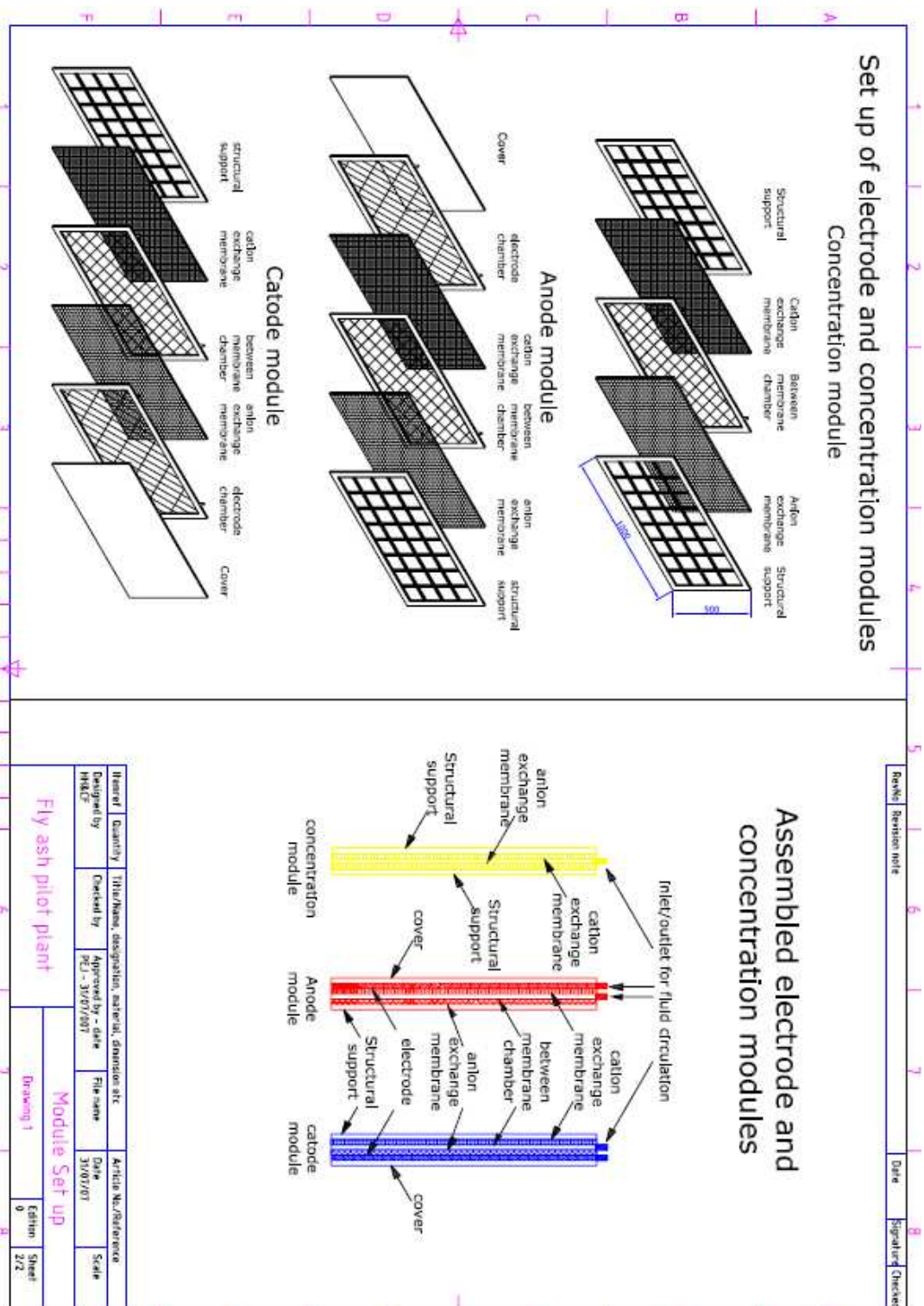
Efter disse forsøg blev det valgt kun at arbejde videre med REFA's RGP. Eftersom et mål med projektet var at designe et hensigtsmæssigt pilotanlæg til rensning af RGP ved elektrodialyse, blev der herefter fokuseret på designet af pilotanlægget og søgen efter mulige leverandører af pilotanlæg.

2.1. Indledende design af pilot-anlæg

Der blev arbejdet på et optimalt design af anlægget som oplæg til kontakten til potentielle leverandører. De indledende skitser til et anlæg ses i figur 3 og 4. Figur 3 viser en reaktionstank, hvori asken introduceres. Afstanden mellem membranerne tænkes minimeret så meget som muligt, således at anlægget tilnærmes konventionel elektrodialyseteknik. Der er indlagt mulighed for lufttilførsel i bunden af tanken med det formål at holde RGP i suspension.



Figur 2 - Første skitser til design af pilotanlæg. Der er lagt vægt på direkte introduktion af RGP (her benævnt "fly ash") i reaktionskammeret, samtidig med at afstanden mellem membranerne er minimeret.



Figur 3 - Detaljeret sketch af membranenhederne som de var tænkt i den indledende fase af projektet.

2.2. Teknologi leverandører

I forbindelse med klarlægningen af, hvem der ville kunne bygge et pilotanlæg til elektrodialytisk (ED) rensning af røggasrensningsrestprodukt, blev følgende danske og udenlandske firmaer med kompetence på elektrodialyse-området kontaktet:

GE Waters (ex-Ionics, USA, Dansk repræsentant: Esben Sørensen)
Beroplan (Tyskland)
FumaTech (Tyskland)
PCA (Tyskland)
Membranes International (USA)
Mega (Tjekkiet)
JURAG Separation (Danmark)
MEMBRANE srl (Italien)

Firmaerne blev præsenteret for den indledende principskitse af anlægget og/eller generelle karakteristika ved projektet. Af de kontaktede firmaer, vendte følgende tilbage med svar:

GE Waters: Esben Sørensen blev efterfølgende ringet op men sagen lå i England (GE Waters europæiske hovedkvarter). Det blev aftalt, at GE Waters skulle vende tilbage, med besked om de ville kunne levere anlægget eller dele deraf (membraner, ED enheder mm.). GE Waters vendte efter adskillige forespørgsler aldrig tilbage.

Beroplan: Virkede indledningsvis interesserede. Bad om yderligere oplysninger om projektet og pilotanlægget, og disse oplysninger blev sendt. Efterfølgende er der ikke kommet svar fra Beroplan selv efter en "rykker".

FumaTech: Virkede interesserede i emnet, da de tidligere selv havde prøvet at få finansiering til et demonstrations ED anlæg til rensning af flyveaske (RGP) fra affaldsforbrænding fra EU (1992). Dette var imidlertid ikke lykkedes, og virksomheden havde besluttet ikke at forfølge emnet yderligere, da de havde mistanke om at RGP ville destruere membranerne hurtigt på grund af slid. Siden har de udviklet mere robuste membraner, og virkede interesserede i at sælge membraner men ikke bygge et helt anlæg.

Mega: Modtog vores forespørgsel, og virkede interesserede. De vendte tilbage med information om deres billige og umiddelbart ganske robuste ionbyttermembraner. Var ikke interesserede i at levere et pilotanlæg.

JURAG Separation: Et møde blev holdt hos JURAG, hvor de fremlagde deres erfaringer med at behandle væsker med højt tørstofindhold i ED anlæg (til fødevarer og medicinalindustrien). Generelt kunne siges, at erfaringerne var positive. Jurag havde udviklet specialdesignede membranenheder til behandling af fermenteringsvæsker med højt tørstofindhold. Derfor blev det overvejet, om det oprindeligt udtænkte princip til pilotanlægget, hvor lufttilførsel skulle holde partiklerne i opslæmning, skulle ændres. Hvis en tilstrækkelig høj pumpehastighed kunne benyttes, ville partiklerne holdes i opslæmning på den måde. Hvis det var tilfældet, ville kommercielt tilgængelige enheder kunne bruges, hvilket minimerer omkostningerne og leveringstid. JURAG ville være interesserede i indledningsvis at gennemføre en test i et mindre anlæg, af om røggasrensningsrestprodukt ville kunne pumpes igennem et konventionelt ED anlæg, og om tungmetaller ville kunne trækkes ud med strøm. JURAG udvikler ikke selv ionbyttermembraner, og disse skulle derfor købes eksternt.

Konklusion: Det blev på baggrund af ovennævnte tilbagemeldinger besluttet, at få JURAG Separation til at bygge anlægget:

- De havde som eneste elektrodialyse specialist kompetence indenfor ED pilot/fuld skala anlæg for behandling af væske med højt tørstofindhold.

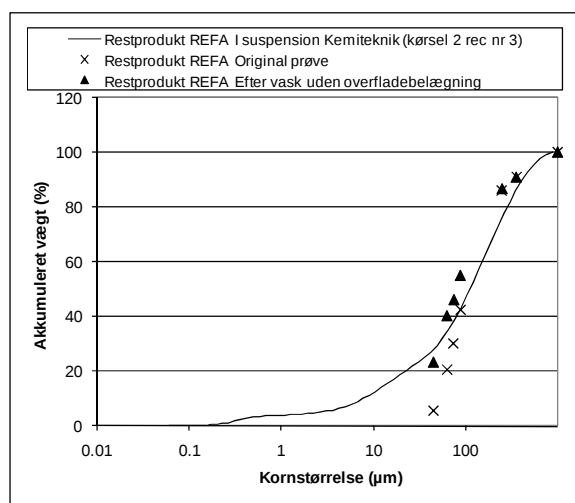
- JURAG ville foretage en indledende test af, om restproduktet vil kunne pumpes igennem et konventionelt ED anlæg
- Prisen for et anlæg ville kunne ligge indenfor budgettets rammer
- Firmaet ligger i Københavnsområdet (Allerød), hvilket gør et samarbejde klart nemmere end hvis det var et udenlandsk firma

3. Fase 2 forundersøgelser

Fase 2 forundersøgelserne skulle undersøge hvorvidt Jurag's specialdesignede membranenheder kan behandle en suspension af flyveaske samt teste to forskellige membranopsætninger for at klarlægge hvilken opsætning, der giver den bedste oprensning af tungmetaller fra flyveasken. Projektet skulle gerne munde ud i en solid teknisk løsning, der kan konstrueres og implementeres i pilotskala hos REFA.

3.1. Kornstørrelsesfordeling

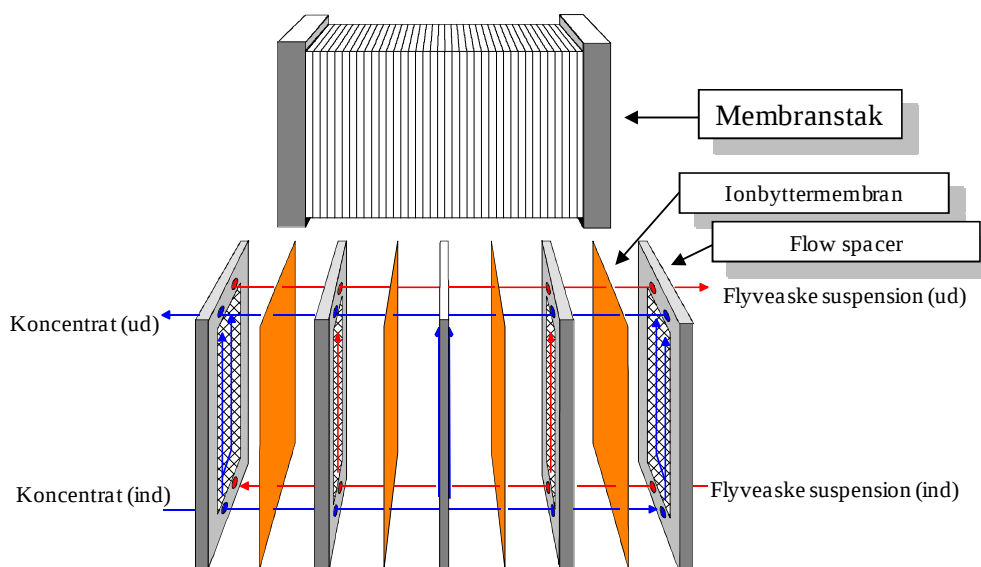
Det første, der blev undersøgt var kornstørrelsesfordelingen af REFA's RGP. Dette blev gjort for at bekræfte/afkræfte om Jurag's eksisterende spacere, ville kunne benyttes til RGP. Kornstørrelsesfordelingen af REFA's RGP blev analyseret på laserdiffraktometer i vandig opløsning for at være sikker på, at kornene kan komme igennem de 2 mm minifold huller i suspensionsspacerne. Figur 4 viser resultatet af en repræsentativ analyse. Kornstørrelsen er < 1mm med 90 % mindre end 400µm, så der burde ikke være nogen problemer med at partiklerne kan transporteres i de eksisterende spacere.



Figur 4 - Kornstørrelsesanalyse af REFA's RGP. Den ubrudte linje viser resultater opnået med laserdiffraktometer i vandig opløsning. X er resultater for sigteanalyse lavet på original tør prøve. ▲ er resultater for sigteanalyse lavet på vasket, tørret RGP.

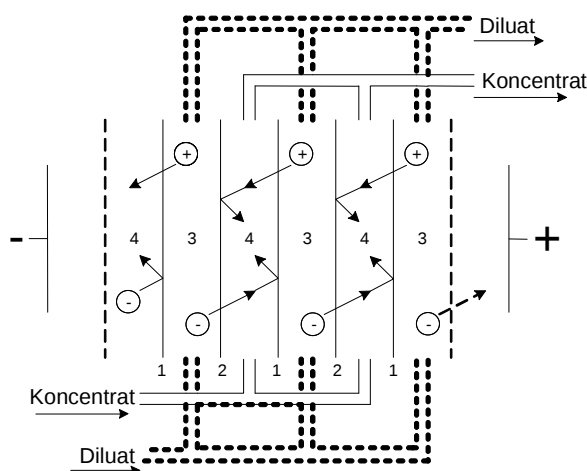
3.2. Forsøgsopsætning

Elektrodialyse udstyret, som blev brugt til disse forsøg består af et plade-og-ramme (plate-and-frame) modul som vist i figur 5.



Figur 5 - Principskitse af elektrodialysestak samlet (øverst) og skilt ad (nederst). Orange: ionbyttermembraner. Røde pile: konzentratflow, blå pile diluatflow.

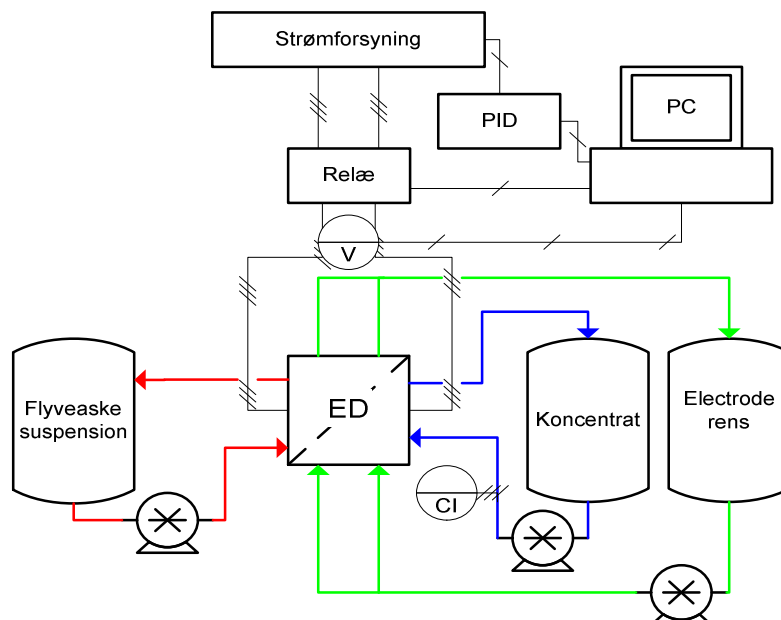
Stakken til eksperimenterne indeholder op til 6 cellepar (gentagne enheder) og hver enhed har et aktivt overfladeareal på 273 cm². Hver membran skal dog være 20x30 cm. Spacerne er hhv. 2 mm (dialysat/konzentrat) og 4 mm (suspension) i tykkelse og indløbsåbningerne i suspensionsspacerne er 2 mm, hvilket ikke skulle give problemer med partikelstørrelsen af flyveasken (< 400µm). Disse tortuous-path flow spacere er derfor specielt egnede til at arbejde med opløsninger med partikulært materiale i modsætning til traditionelle elektrodialyse spacere, der typisk ikke tillader partikulært materiale. En strømforsyning, der kan levere op til 40A-72V, tilfører membranstakken et jævnstrømfelt på tværs af stakken, der påtrykker den spænding, der hjælper tungmetallerne til at blive frigivet og transporteret fra flyveasken over i enten en koncenteringsopløsning eller et syredialysat. Ionbyttermembranerne er skiftevis en kationbytter- og en anionbyttermembran (se figur 6), og resultatet bliver en afsaltning af flyveaske suspensionen. Tungmetaller samt andre kationer og anioner fra suspensionen opsamles i Konzentratopløsningen.



Figur 6 - Princippet i elektrodialyse stakke. I hvert andetkammer flyder diluatet (flyveaske suspensionen) og i hvert andet kammer flyder koncentratet. I strømfeltet bliver ioner transporteret over membraner fra diluatet ind i koncentratet. Membranerne forhindrer ionerne i at bevæges sig videre ind i det næste diluatkammer. På den måde opkoncentreres stoffer, som optræder med elektrisk ladning i væskesuspensionen i koncentratet.

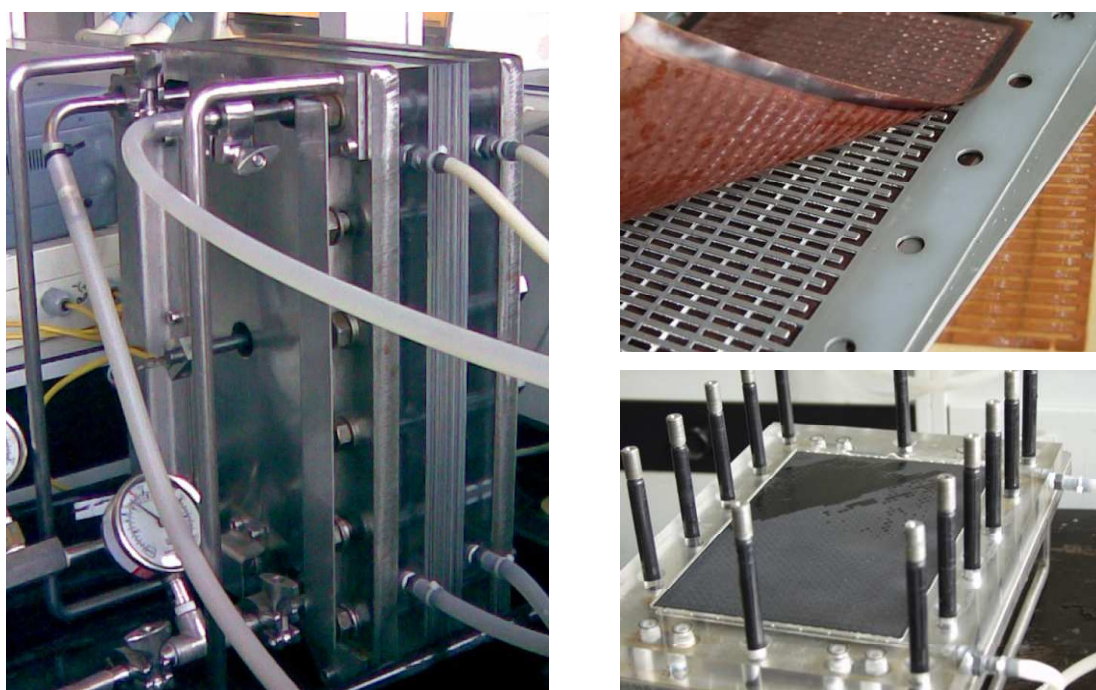
Der kan muligvis opstå membranfouling af flyveaskepartikler, der sætter sig og blokerer ionbyttermembranerne, eller "membranscaling", dvs. udfældning af divalente kationer (og tungmetaller) i membranoverfladen, især ved basiske pH værdier. Elektrodialyse Membranstakken sættes op med 6 cellepar (anionbytter- og kationbyttermembraner). 2 liter flyveaske suspension benyttes som føde opløsning i afsaltningskredsløbet, og 2 liter 0,01M salpetersyre benyttes som startopløsning for koncentreringskredsløbet. Procesparametre som strømstyrke, flowhastigheder og prøveudtagnings-frekvens og omfang vil blive fastlagt i løbet af det første forsøg, der primært skal evaluere udstyrets evne til at løse opgaven med at ekstrahere og opsamle tungmetaller fra flyveasken. Evt. vil forsøget vise, at det er nødvendigt at forsøge med en alternativ opstilling (REED), hvis der er problemer med fouling eller scaling. En evaluering af resultaterne vil hjælpe projektstyregruppen til at beslutte sig for opsætningen mht. videre forsøg og procesparametre som strømstyrke og varighed, hvor det vil være relevant at undersøge grænserne for hvor langt ned det er muligt at bringe indholdet af tungmetaller, samt et overslag på energiforbruget i forbindelse med opsamlingen.

Figur 7 viser den planlagte forsøgsopsætning. Det røde kredsløb repræsenterer fortyndingskredsløbet, hvor flyveaske suspensionen afsaltes; det blå kredsløb repræsenterer koncentreringskredsløbet, hvor tungmetallerne opsamles, og det grønne viser kredsløbet med Elektroderens. En Konduktivitetsmåler kan sættes på koncentratkredsløbet, der kan måle om ledningsevnen stiger, hvilket indikerer hvorvidt der fortsat forgår en afsaltnings. Det elektriske kredsløb indeholder en strømforsyning med et relæ, der kan benyttes til strømvendinger (til REED forsøg), samt en PID controller, der indsamler data som strømstyrke, spænding, og konduktivitet på en tilknyttet PC.



Figur 7 - Forsøgsopsætning for fase 2 forundersøgelser.

En 0,1M HNO₃ opløsning blev cirkuleret i koncentrationskamrene. Koncentratet blev opsamlet i en glasflaske og recirkuleret med pumpe gennem stakken. Elektrolytvæsken bestod af cirka 3L destilleret vand tilsat 50 ml koncentreret HNO₃. Elektrolytvæsken fra både anode og katodekamre blev opsamlet i en flaske og recirkuleret i systemet. Under forsøgene blev der sat jævnstrøms spænding over cellen, og strømstyrke og spænding blev monitoreret automatisk. Ledningsevne og pH i de forskellige opløsninger samt trykket over stakken blev målt jævnligt. Figur 8 viser fotos af celle, elektroder og spacer benyttet til forsøgene.



Figur 8 - Laboratorieskala elektrodialysestak brugt til flyveaske rensning. Fra venstre, med uret: (a) samlet stak; (b) spacer og membran; (c); åben stak, med synlig elektrodeplade.

3.3. Hydraulisk og mekanisk testning

Indledningsvist blev det mekaniske og hydrauliske system testet ved at pumpe RGP-suspension gennem systemet mens elektrolyt- og koncentratvæskerne også cirkuleredes, som det ville foregå under normal operation. Der blev ikke sat strøm over stakken. Tabel 1 giver en oversigt over de forsøg, som blev gennemført, samt de vigtigste observationer:

Test	% tørstof	Sigtning af RGP'en	Observation
A	10	nej	Systemet blev tilstoppet efter kort tid (trykket steg)
B	1	ja (710 µm)	Virkede fint, ingen tilstopning observeret.
C	2	ja (710 µm)	Virkede fint, ingen tilstopning observeret

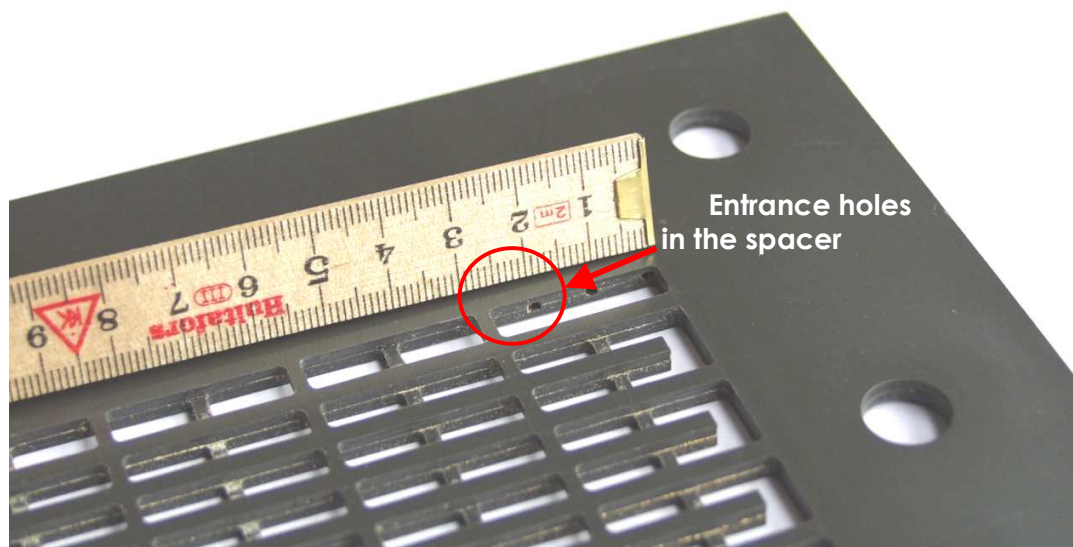
D	3	ja (710 μm)	Trykket steg og flowet blev reduceret til halvdelen af flowet i forsøg B og C.
----------	----------	--	--

Tabel 1 - Mekanisk og hydraulisk test af laboratorie skala elektrodialysestak med RGP.

Som det ses af tabel 1 fik 10 % RGP suspensionen systemet til at stoppe til i løbet af kort tid. Derfor blev flyveasken sigtet gennem en 710 μm sigte for at sikre at absolut ingen partikler var for store til at komme gennem spacerens manifold huller. Den sigtede RGP blev anvendt i de tre øvrige eksperimenter, som viste, at systemet på trods af sigtningen ikke kunne tage højere tørstofprocent end 2. Figur 9 viser de to RGP fraktioner efter sigtning. Til venstre ses fraktionen større end 710 μm , som repræsenterer 2,63 % i vægt. Til højre ses den fraktion af RGP, som faldt gennem sigten (<710 μm). En cirkel og en pil markerer en enkelt partikel, som er større end 5 mm. I en kornstørrelsesanalyse udgør partikler over 1 mm en negligerbar fraktion både fordi der er ganske få, og fordi de store partikler har en meget lille massefylde. På trods af dette vil en enkelt af disse partikler kunne tilstoppe systemet idet manifold hullerne er 2 mm (se figur 10). Derfor vil det være uundgåeligt at sigte RGP'en hvis denne type system skal anvendes. Til trods for sigtningen ses det imidlertid i forsøg D, at trykket stiger og systemet tilstoppes allerede med 3 % RGP. For at undgå dette blev det besluttet at gennemføre indledende forsøg til verificering af metoden med 2 % RGP suspension.



Figur 9 - Sigtet flyveaske. Til venstre fraktionen >710 μm og til højre fraktionen mindre end <710 μm . En partikel større end 5 mm er markeret.



Figur 10 - Detaljeret gengivelse af spacer med 2 mm manifold huller til cirkulation af RGP suspensionen.

3.4. Elektrodialyse med 2 % RGP suspension

Der blev gennemført to forsøg med 2 % RGP suspension. I første forsøg blev 2L destilleret vand blande med 40 gram RGP <710um. I andet forsøg blev RGP'en vasket først med henblik på at fjerne de opløselige salte inden elektrodialysen.

3.4.1. Elektrodialyseforsøg 1

pH, volumen og ledningsevne i væskerne i løbet af forsøg 1 ses i tabel 2. Volumen massebalancen ses i tabel 3. Omtrent 2 liter blev tilsat til konzentratet under eksperimentet. Dette blev gjort fordi væsken blev trukket over membranerne fra konzentratet til RGP suspensionen, - sandsynligvis på grund af det osmotiske tryk, der opstår når saltene i RGP suspensionen opløses.

RGP suspension				Konzentrat		
tid (timer)	pH	ledningsevne (mS/cm)	volumen (ml)	pH	ledningsevne (mS/cm)	volumen (ml)
0	12		2760	-	2,9	2240
3	6			2	5,8	1740
3,5	5			-	6,3	1440
22	2	18,83		2	18,3	3690
27,5	1,77	19,5	3450	2	17,4	3690

Tabel 2 – Eksperimentelle data for test 1.

	RGP	K	TOTAL
Start (ml)	2760	2240	5000
Tilsat i løbet af eksperiment (ml)	-	2000	2000
Slut (ml)	3450	3690	7140

Tabel 3 – Volumen massebalance i forsøg 1 (RGP = RGP-suspension; K = Konzentrat).

Der blev udtaget prøver (15 ml) ved start slut samt i løbet af forsøget til analyse for tungmetallerne bly, kadmium, zink og kobber. Resultaterne kan ses i tabel 4. Tungmetalkoncentrationen øges under elektrodialysen i RGP suspensionen, som forventet pga. Den udvaskning, der foregår fra RGP idet pH sænkes fra 12 til 2. Tungmetalkoncentrationen stiger også i koncentratet, idet de transporteres over membranerne fra RGP. Ved afslutningen af forsøg 1 var der stadig en høj koncentration af tungmetaller i RGP suspension. Hvis rensningstiden blev forlænget forventes det, at denne koncentration ville reduceres.

	tid (timer)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)
RGP suspension	0	0	3,09	0,14	2,81
	3	0,42	0,70	0,21	-
	22,5	0,53	5,26	2,52	53,8
	27,5	0,51	5,16	2,56	46,5
Koncentrat	0	0	0	0	0,34
	3	0	0,87	1,95	2,83
	22,5	0,25	5,08	4,22	14,9
	27,5	0,29	5,77	4,72	10,3

Tabel 4 – Kadmium koncentration i flyveaske suspension og koncentrationskammeret i forsøg 1.

Tørstof tungmetalkoncentrationen i RGP før og efter rensning er vist i tabel 5. Tørstofkoncentrationen for kadmium, bly og zink var reduceret mens den for kobber var steget. Selv om det ikke var muligt at eftervise i dette forsøg, forventes det at > 50 % af RGP er bragt i opløsning. Dette betyder, at tungmetaller som hovedsagligt er bundet i den ikke-opløselige del af RGP kan øges i koncentration, som det ses for kobber. På den anden side forventes det, at tungmetaller, hvis koncentration er steget efter rensning hvor de har været udsat for pH < 2 er stærkt bundet og ikke vil udvaskes i de regulerende udvaskningstests. Dermed udgør de ikke nogen miljørisiko.

	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Start	74,8 ± 1,7	1249 ± 22	369 ± 4	4906 ± 1038
Slut	< DG	976 ± 78	698 ± 53	2012 ± 141

Tabel 5 – Tungmetalkoncentrationen (tørstofkoncentration) før og efter rensning (DG – detektionsgrænse)

3.4.2. Elektrodialyse forsøg 2

Forsøg 2 blev gjort med forvasket RGP. Prøven blev forberedt ved at 40g RGP med 2L destilleret vand og ryste i 6 timer, herefter blev pH målt til pH= 12,2. Prøven blev centrifugeret ved 3500 omdrejninger i minuttet i 15 minutter og væsken blev bevaret til senere analyse. Yderligere 100 ml destilleret vand blev introduceret i centrifugeglasset, der blev rørt og centrifugeret igen under samme betingelser. Væskefasen blev hældt sammen med den tidligere dekanterede. Volumen af vaske vand blev registreret og væsken blev analyseret for tungmetaller. Den tilbageværende RGP blev blandet med 1,1 liter destilleret vand, og denne suspension blev benyttet i forsøg 2. Analyseresultaterne for zink i vaskevandet ses i tabel 6. Kobber, bly og kadmium lå under detektionsgrænse.

Zn	Volumen	Zn udvasket
----	---------	-------------

(ppm)	ml	mg	mg/kg of RGP
4.5	3240	14,7	367

Tabel 6 – Zink i vaskevandet ved vask med destilleret vand.

Modstanden i forsøg 2 var langt højere end i forsøg 1 på grund af den reducerede koncentration af opløselige salte. De eksperimentelle data for forsøg 2 kan ses i tabel 7.

Tid		RGP suspension		Koncentrat			Elektrolyt	
(timer)	pH	Ledningsevne (mS/cm)	volumen (ml)	pH	Ledningsevne (mS/cm)	volumen (ml)	pH	volumen (ml)
0	12	1,463	1360	-	3,6	2340	-	Ca. 2000
1,5		3,5	-	-	1,8	-	-	-
3,5		4,1	-	-	1	-	-	-
5,5		4,5	-	-	0,7	-	-	-
27	6,3	0,927	1160	6,5	3,9	1940	6	Ca. 2000

Tabel 7 – Eksperimentelle data forsøg 2.

Forsøgsresultaterne viser modsat forventet at ledningsevnen under elektrodialysen faldt i koncentratet og steg i RGP suspensionen i de første timer. To ting kan være årsag til dette:

- (1) Enten blev der byttet om på kamrene således af RGP suspensionen i virkeligheden blev cirkuleret i koncentrationskamrene og omvendt.
- (2) Grænsespændingen for ionbyttermembranerne blev overskredet på grund af den lave ledningsevne, hvorfor der blev produceret OH^- på overfladen af kationbyttermembranerne. Dette kunne lede til udfældning af hydroxider i koncentratet. I RGP suspensionen kunne stigningen i ledningsevnen i så fald forklares ved opløsningen af RGP på grund af fald i pH.

Tabel 8 viser zink resultaterne for forsøg 2. Igen lå koncentrationerne for de øvrige metaller under detektionsgrænsen. Resultaterne er konsistente med ledningsevne data idet zink koncentrationen steg i RGP suspensionen mens den faldt i koncentrat og elektrolyt.

Zn	Tid (timer)	Zn (ppm)
RGP suspension	0	0,1
	27	1,1
Koncentrat	0	0,8
	27	0
Elektrolyt	0	0,3
	27	0

Tabel 8 – Zink analyse af væsker ved start og slutning af forsøg 2.

3.4.3. Diskussion og konklusion

Med det udstyr der var til rådighed var det kun muligt at køre elektrodialysen med en maksimum RGP koncentration på 2 %. Det er ikke realistisk at køre hverken et pilotanlæg eller et fuldskalaanlæg ved så lav koncentration, da vandforbruget vil blive uforholdsmæssigt stort ligesom de volumener der skal håndteres og sidenhen afvandes vil være uoverskuelige. Det er derfor nødvendigt at ændre anlægget således at der kan køres med højere tørstofkoncentration: Helst op til 10 % RGP. Det blev derfor besluttet at fremstille nye spacer til RGP suspensionen med større manifold huller og gennemføre en ny runde forundersøgelser med disse.

Ved afslutningen af test 1 var der fortsat høje tungmetalkoncentrationer i RGP suspensionen. Det er derfor nødvendigt at vaske RGP'en inden elektrodialyse, øge rensningstiden eller kontrollere pH.

4. Fase 3 forundersøgelser

I fase 3 blev der fortsat gennemført forsøg med REFA RGP sigtet gennem 710 μm sigte. Forsøgsopstillingen var magen til opstilligne i fase 2 bortset fra at der blev brugt specialfremstillede akryl spacer med 3 mm manifold huller. I stedet for 6 cellepar blev benyttet 2 cellepar hver med et overflade membranareal på 530 cm^2 . Der blev lavet 4 forsøg efter planen i tabel 9:

Forsøg	Betingelser
3	200g RGP (sigtet gennem 0,710 mm) i 2 L destilleret vand. 0.1M HNO_3 som start koncentrat. Start volumen: 2L flyveaske, 2L koncentrat, 2180 mL start elektrolyt.
4	Kørt på samme vis som test 3 bortset fra at asken er vasket først: 200 g aske i et bægerglas fyldt op til 2L med destilleret vand. Omrørt i 18 timer, centrifugeret ved 3000 rpm og væskefase hældt fra (analyseret som vask). Der er desuden tilsat mere syre til elektrolytvæsken.
5	Kørt på samme vis som test 4 bortset fra at pH er justeret til 10 under vask. 200 g aske i et bægerglas fyldt op til 2L med destilleret vand og 60mL 1:1 HNO_3 . Omrørt i 18 timer, centrifugeret 15 min ved 3000 rpm og væskefase hældt fra (analyseret som vask). pH målt til 10.62
6	Kørt på samme vis som test 4 bortset fra at pH er justeret til 10 under vask, til pH 7 ved forsøg start og til pH 2 under forsøg med 7 M HNO_3 . 200 g aske i et bægerglas fyldt op til 2L med 60mL 1:1 HNO_3 og destilleret vand. Omrørt i 18 timer, centrifugeret 15 min ved 3000 rpm og væskefase hældt fra (analyseret som vask).

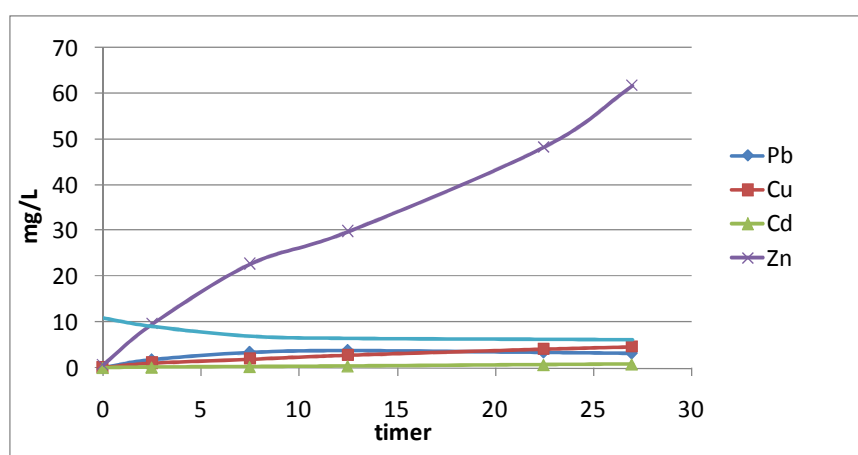
Tabel 9 – Forsøgsbetingelser i de fire fase 3 forsøg.

Forsøg 3 er kørt med rå RGP, forsøg 4 er kørt med RGP vasket i destilleret vand, forsøg 5 er kørt med RGP vasket med syre ved pH 10, forsøg 6 er kørt med RGP vasket ved pH 10 og derefter syrebehandlet ned til pH 2 under elektrodialysen.

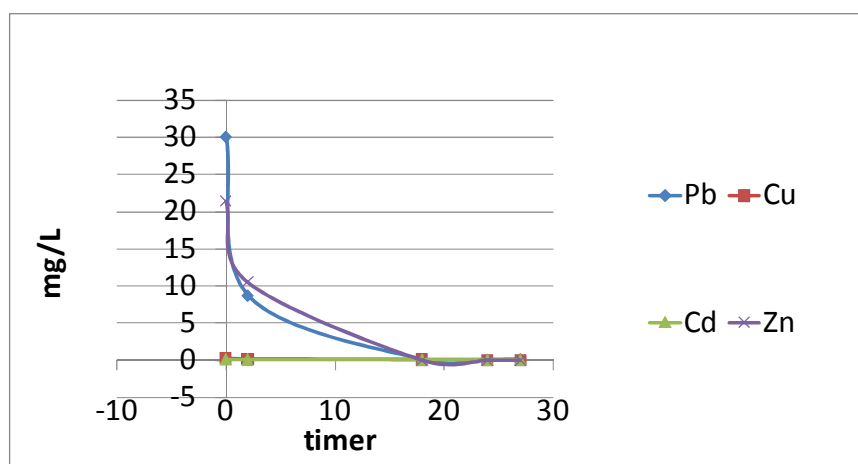
4.1. Resultater

Figur 11-15 viser de vigtigste trends i fjernelsen af tungmetaller fra RGP under elektrodialysen. I alle forsøg stiger tungmetal koncentrationen i koncentratet under rensningen (figur 11 og 12-15), Trenden er nogenlunde ens i alle forsøg: zink koncentrationen stiger kraftigt gennem hele forsøgsperioden mens de øvrige metalkoncentrationer primært stiger i den første del af forsøget og derefter stagnerer koncentrationerne. Den kraftige stigning i zink koncentrationen i forhold til de øvrige metaller skyldes, at der er væsentligt højere zink koncentrationer i RGP. Koncentrationerne stiger mindre i forsøg 4 i forhold til forsøg 3; sandsynligvis fordi en

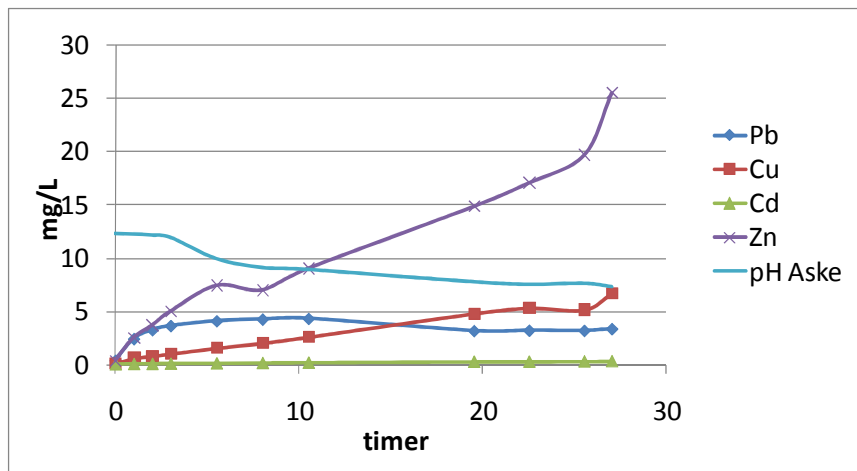
del af de mobile metaller allerede er blevet udvasket med vaskevandet. Til gengæld er koncentrationen nogenlunde ens i forsøg 3 og 5. I forsøg 5 er udvaskning af tungmetallerne ved vask i vid udstrækning undgået ved justering af pH. I forsøg 6 øges udvaskningen markant på grund af den lave pH. Figur 12 viser et eksempel på tungmetalkoncentrationen i RGP suspensionen fra forsøg 3. Her faldt koncentrationen af alle metaller kraftigt. I forsøg 4 var det kun bly-koncentrationen, der faldt mens de øvrige steg. I forsøg 5 var tungmetalkoncentrationen i suspensionen meget lav gennem hele forsøgsperioden og i forsøg 6 steg koncentrationen for bly og kobber mens den faldt for cadmium og zink. Dette komplicerede mønster viser, hvor central pH er for rensningen, ligesom det er tvetydigt hvorvidt det er en fordel at vaske RGP inden rensning. Energiforbruget under test 3, 4 og 5 ses i figur 16-18. Heraf fremgår det, at ganske vist falder strømforbruget i forsøgene hvor RGP er vasket i forhold til forsøg 3 med rå RGP; men til gengæld stiger spændingen tilsvarende hvilket giver et stort set identisk energiforbrug i de tre forsøg.



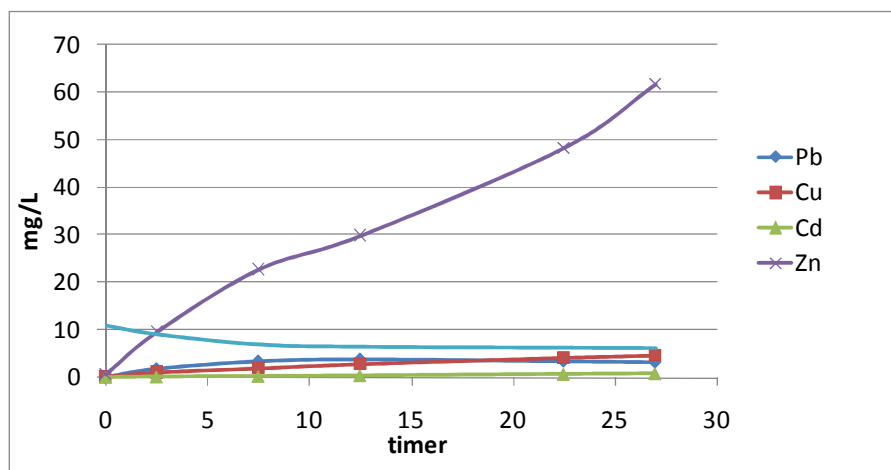
Figur 11 – udvikling i tungmetalkoncentrationerne i konzentratet under forsøg 3



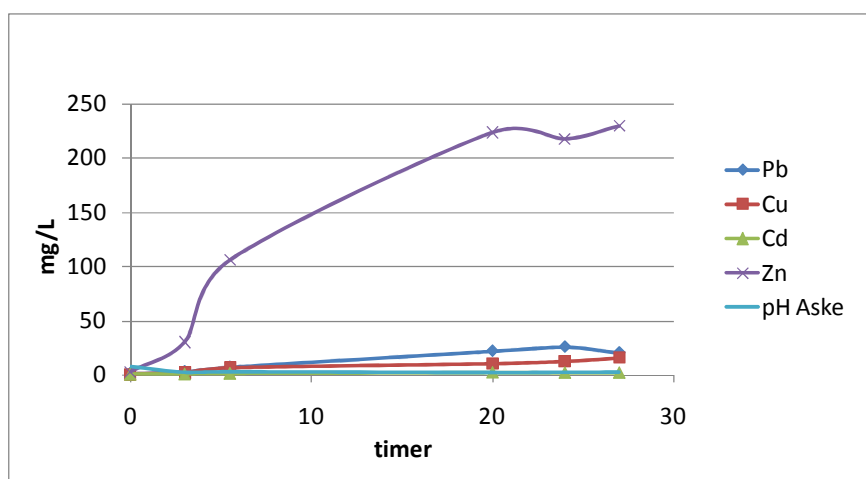
Figur 12 – udvikling i tungmetalkoncentrationen i RGP suspensionen under forsøg 3



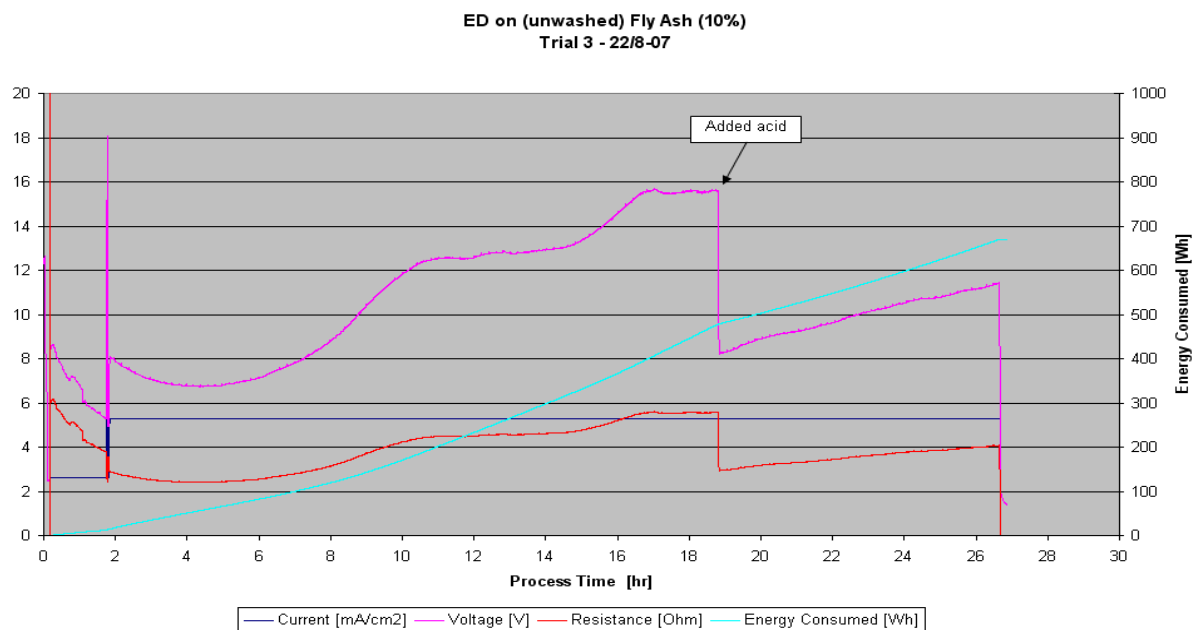
Figur 13 udvikling i tungmetalkoncentrationerne i koncentratet under forsøg 4



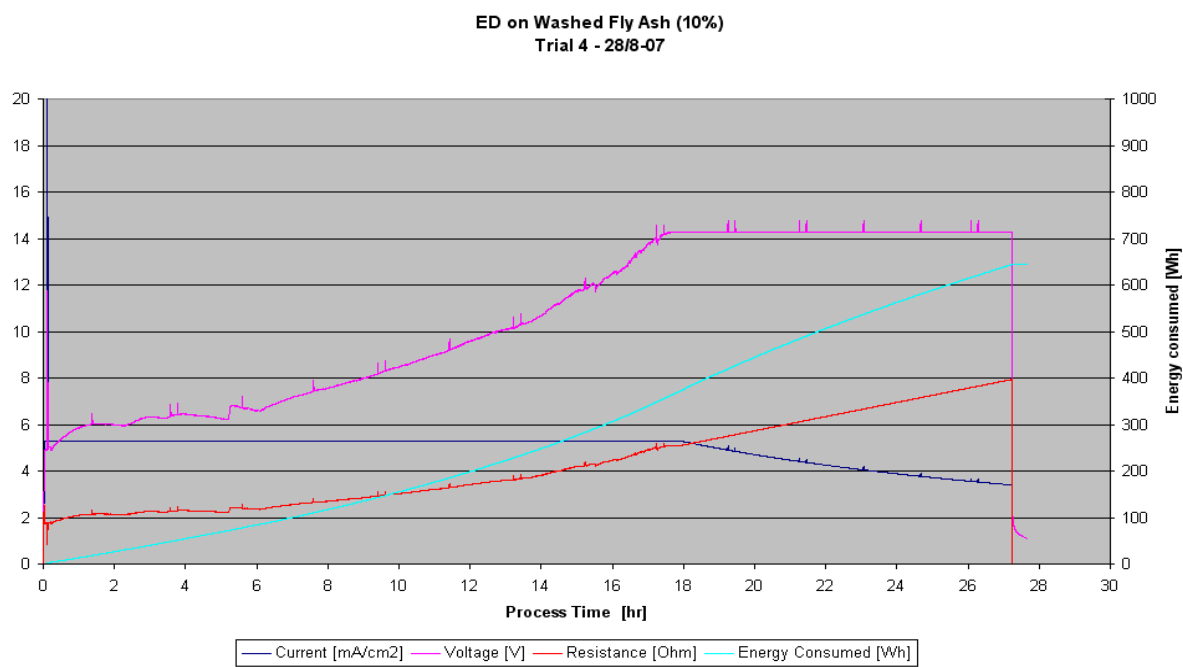
Figur 14 udvikling i tungmetalkoncentrationerne i koncentratet under forsøg 5



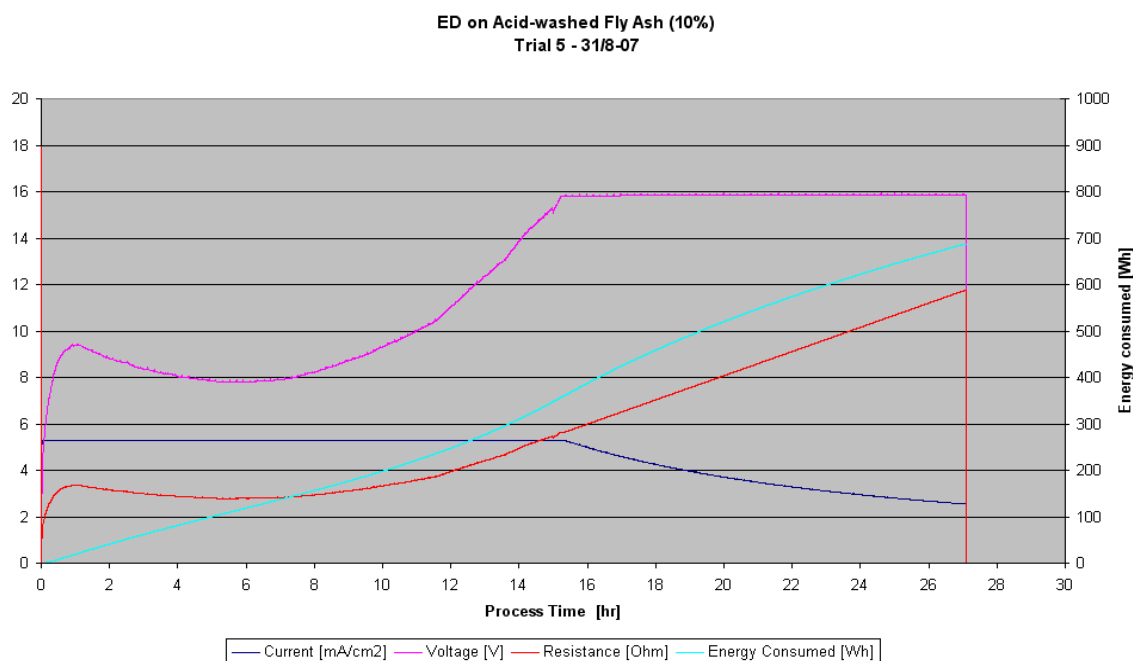
Figur 15 udvikling i tungmetalkoncentrationerne i koncentratet under forsøg 6



Figur 16 – Energiforbrug under rensning, forsøg 3.



Figur 17 – Energiforbrug under rensning, forsøg 4.



Figur 17 – Energiforbrug under rensning, forsøg 6.

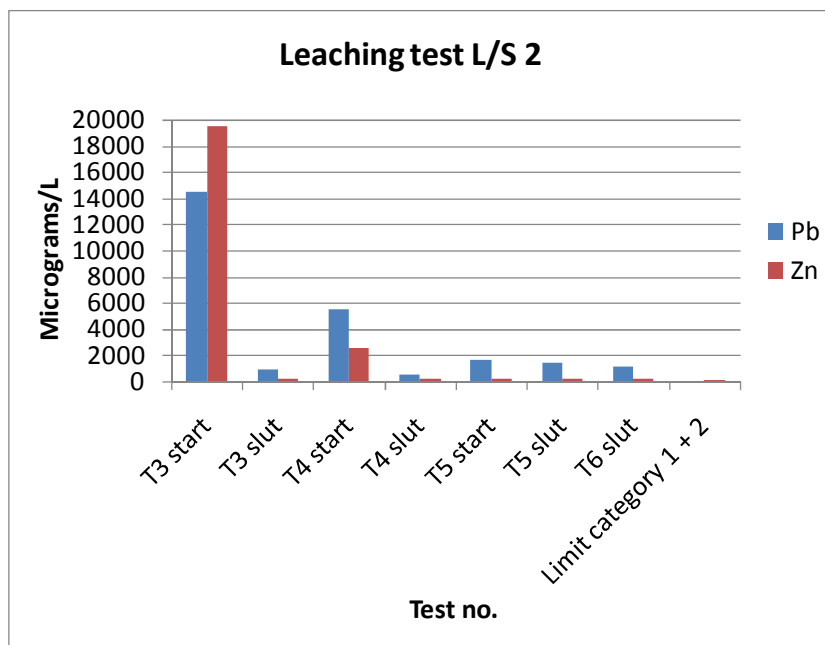
Resultaterne af massebalancer (% tungmetal fundet i systemet efter rensning i forhold til inden), samt mængder fjernet ved de forskellige procestrin vises i tabel 10. Af denne tabel ses det, at der bliver fjernet en del bly ved vask med vand; mens der med pH-justeret vask kun bliver fjernet små mængder. En hel del fjernes ved rensning af alle metaller; men bortset fra forsøg 6, hvor pH sænkes til 2, er det faktisk i forsøget uden vask at rensningen er mest effektiv. Bemærkelsesværdigt er det, at der i samtlige forsøg findes meget store mængder tungmetal i skyllevandet, som altså er det vand, stakken bliver skyllet igennem med efter endt elektrodialyse. Dette er højst mærkværdigt idet der jo er meget lave koncentrationer i suspensionsvæsken. En mulig forklaring kan være, at metallerne udfælder på membranerne, hvor der er en meget skarp pH-profil. Dette var årsagen til at det blev besluttet at køre forsøg 6 ved pH 2, idet det ansås for umuligt at tungmetallerne kan udfælde når pH i hele systemet er så lav. Forsøg 6 viste imidlertid fortsat store mængder af samtlige metaller i skyllevandet.

Figur 18 og 19 viser resultater af udvaskningstest på RGP før og efter elektrodialyse. Disse resultater er meget centrale idet det er udvaskningstest, der er afgørende for hvordan affald kategoriseres i affaldssystemet, og hvorvidt der kan opnås tilladelse til genbrug. Det kan ses af figur 18 at udvaskningen af bly og zink reduceres markant ved elektrodialytisk behandling. Det bedste resultat opnås efter forsøg 4, altså forsøget, hvor der er vasket med vand. Ved pH-justeret vask, kan der opnås tæt ved samme reduktion i udvaskning blot ved vask, altså uden elektrodialyse. Der er ikke langt til grænseværdien for kategori 2 affald er nået; men kravet er dog ikke helt opfyldt. For kobber og kadmium (figur 19) opnås det bedste resultat efter forsøg 6, dvs. med rensning ved lav pH. Her opfylder kadmium kravene mens kobber endnu mangler en reduktion.

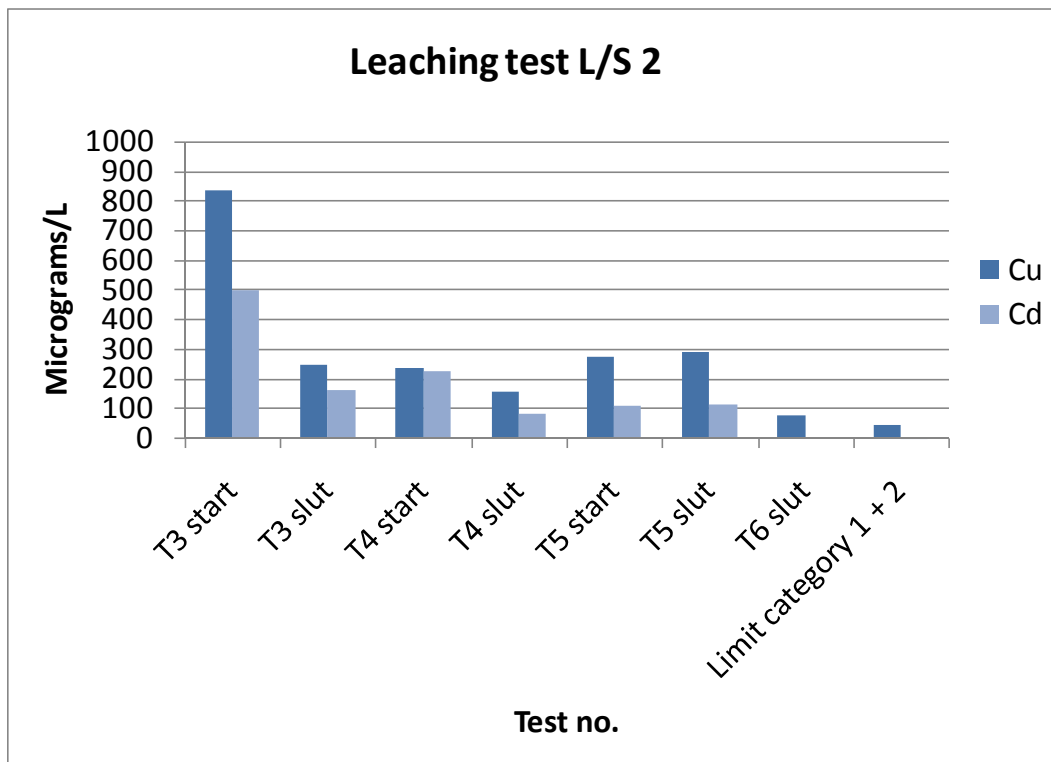
Test	Parameter	Pb	Cu	Cd	Zn
T3	Massebalance (%)	71	104	80	79

	% fjernet ved rensning	19	40	18	16
	heraf i suspensionsvæske	0	0	0	0
	heraf i skyllevand	12	14	14	13
T4	Massebalance (%)	108	100	81	71
	% fjernet ved vask	19	0	1	1
	% fjernet ved rensning	7	19	10	8
	% fjernet i alt	26	19	11	9
	heraf i suspensionsvæske	0	0	1	0
	heraf i skyllevand	4	5	6	5
T5	Massebalance (%)	80	87	76	51
	% fjernet ved vask	1	0	1	0
	% fjernet ved rensning	14	21	24	9
	% fjernet i alt	15	21	25	9
	heraf i suspensionsvæske	0	0	2	0
	heraf i skyllevand	11	10	11	0
T6	Massebalance (%)	66	89	67	65
	% fjernet ved vask	1	0	2	0
	% fjernet ved rensning	36	51	47	49
	% fjernet i alt	37	51	49	49
	heraf i suspensionsvæske (%)	0	0	1	1
	heraf i skyllevand (%)	20	13	23	18

Tabel 10 – Forsøgsresultater fra forsøg 3-6.

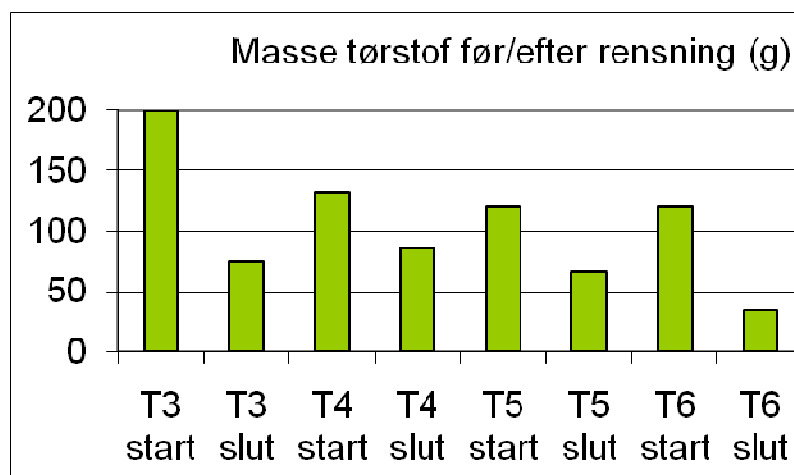


Figur 18 – Udvaskning af bly og zink med vasketest ved L/S 2.



Figur 19 – Udvaskning af kobber og cadmium med vasketest ved L/S 2.

Figur 20 viser massebalancen for selve RGP tørstoffet under elektrodialysen. Først og fremmest viser figuren, at en forholdsvis stor andel af RGP går i opløsning under behandling. Cirka 1/3 går i opløsning under vask – mere hvis der vaskes med syre end hvis der blot benyttes vand. Yderligere cirka 1/3 går i opløsning under elektrodialysen. Dog markant mere når elektrodialysen foregår ved lav pH (forsøg 6).



Figur 20 – tørstofbevaring under elektrodialyseforsøg

4.2. Diskussion og konklusion

Forsøgene med de specialbyggede spacere viste, at det er muligt at holde RGP i suspension ved at pumpe selve pumpningen gennem stakken. Implementering af fluid bed vil derfor være unødvendigt hvis formålet var udelukkende at holde RGP i suspension. Overførslen af tungmetaller fra RGP opløsning til koncentrat forløber som ønsket, og der er en betydelig reduktion i udvaskningen af tungmetaller fra det behandlede RGP. Der er imidlertid problemer med udfældning af tungmetaller et eller andet sted i systemet, som bør undersøges nærmere og afhjælpes. Resultaterne viser ingen tydelig afklaring af, om det er fordelagtigt at vaske RGP inden elektrodialytisk behandling. Yderligere forsøg med optimering af strømstyrke/spænding bør foretages for at afklare dette, ligesom det vil spille en rolle om genindvindingen af tungmetaller bliver nemmere hvis tungmetaller og salte separeres.

5. Pilotanlæg

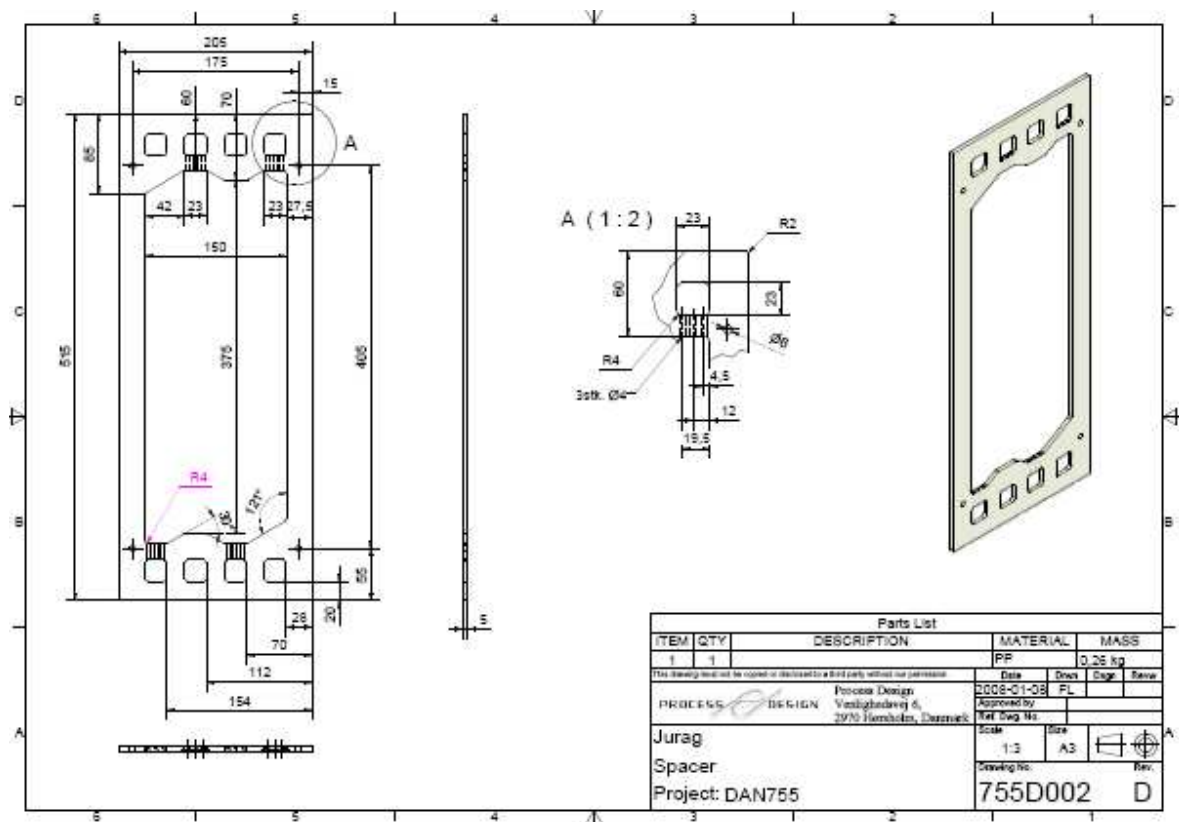
På baggrund af forsøgsdataene blev et pilotanlæg designet og konstrueret i samarbejde med Jurag separation efter samme principper som forsøgsopstillingen til fase 3 forundersøgelse.

5.1. Planlægning og opbygning

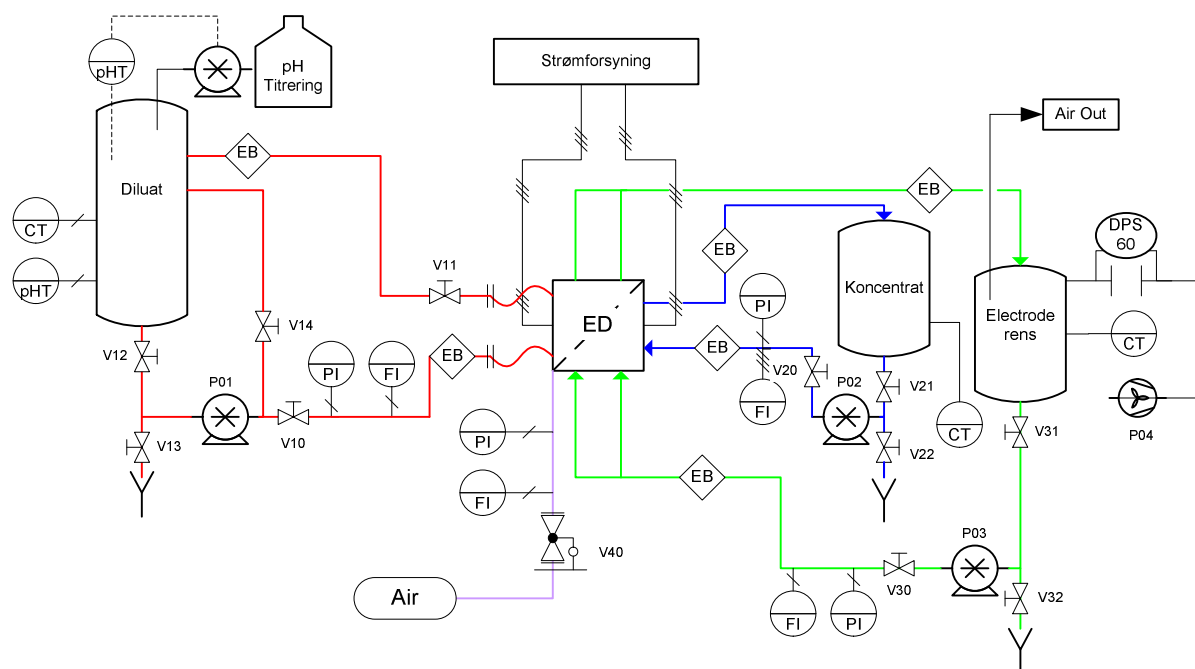
Anlæggets udformning fremgår af figur 21. Anlægget består af en elektrodialysestak med 50 cellepar, en RGP suspensionstank (diluat) en koncentrat tank, en elektrolyttank samt rør og pumper til forbindelse af disse. For nærmere detaljer se venligst manual til betjening af elektrodialyseanlæg (i bilag). Figur 22 viser en skitse af de specialdesignede spacere til RGP suspensionen



Figur 21- Principskitse for pilot elektro-dialyse anlæg



Figur 22 – Skitse af specialdesignede spacere til RGP suspensionen.



Figur 23 – Procesdiagram for elektrodialyse pilotanlægget.

Figur 23 viser procesdiagrammet for pilot elektrodialyse anlægget. Anlægget er konstrueret, leveret og testet.

5.2. Forsøgskørsler

Der er kørt to forsøgskørsler med anlægget. Første forsøgskørsel viste problemer med omrøring i RGP-tanken, som herefter blev udskiftet. Der har desuden været behov for at tætnes stakken yderligere inden anlægget var fuldt funktionsdygtigt.

5.3. Resultater

Leaching resultaterne fra testkørsel 2, som er kørt med 10kg rå RGP i 100L postevand, vises nedenfor i tabel 11. Energiforbruget var 3.4 kWh og forsøget varede i 17 timer, hvoraf der kun foregik en egentlig rensning i de cirka 5 timer. En nødvendig opholdstid på 1-2 timer kan derfor estimeres ud fra dette forsøg. Af tabellen ses det, at udvaskningen af arsen, kobber, bly og zink markant reduceres efter elektrodialyse, hvorimod udvaskningen af krom øges. Muligvis fordi der sker en oxidation af Cr(III).

Element	Start (µg/l)	Slut (µg/l)	Grænseværdi kategori 3 (µg/l)
As	18	0	50
Cr	41	164	500
Cu	1744	109	2000
Pb	309 500	1378	100
Zn	9260	857	1500

Tabel 11 – Udvasning af elementer ved L/S 2 før og efter elektrodialytisk rensning i pilotanlæg.

6. Dimensionering af prototype/endeligt anlæg

Der er udfærdiget en markedsanalyse samt en beskrivelse af hvordan teknologien bedst opskales til fuldskala anlæg. Økonomi og virkningsgrad giver grund til optimisme, og der arbejdes videre med udvikling af teknologi og anlæg. Blandt andet arbejdes der p.t. på ansøgning om yderligere IP rettigheder, hvorfor adgang til markedsanalyse og beskrivelse af opskalering kun kan gives ved forudgående accept af fortrolighedsaftale med DTU.

7. Konklusioner

Det kan konkluderes, at der ikke umiddelbart er belæg for at benytte fluidbed systemet i forbindelse med elektrodialytisk rensning af RGP. En langt simplere løsning er det, at holde RGP suspenderet ved hjælp af selve flowet i suspensionen, dvs. pumpningen gennem stakken. Med 3 mm manifold huller er det muligt at cirkulere RGP i en elektrodialysestak. Til gengæld kan det lade sig gøre at arbejde med anlæg som ligger langt tættere op ad konventionelle elektrodialyseanlæg end først forventet. Dette giver fordele i og med at membranarealet kan blive større og der er bedre muligheder i forhold til at finde leveringsdygtige teknologileverandører. Der er tvetydige resultater i forhold til hvor vidt det er fordelagtigt at vaske RGP før rensning eller ej, og dette bør

undersøges yderligere. Strømforbruget bliver ganske vist større når asken ikke er vasket; men modstanden over stakken stiger tilsvarende hvilket giver et øget energiforbrug.

Forsøgene viser at der er risiko for, at store mængder tungmetal vil sætte sig i membranstakken i stedet for at opkoncentreres i konzentratet. Dette giver risiko for at der foregår scaling af membranerne med nedsat effektivitet af processen til følge. Dette skal undersøges nærmere og undgås ved det rette membranvalg.

Der opnås en betydelig reduktion i udvaskningen af tungmetaller under elektrodialyse, hvilket giver grund til at tro at metoden kan anvendes til at opgradere RGP til et mindre farligt affaldsprodukt, som eventuelt kan genanvendes.

8. Kilder

Ferreira, Célia Maria Dias (2005) Removal of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash by an electrodialytic process, PhD-thesis, DTU Byg, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.

Pedersen, Anne Juul (2003) Electrodialytic Removal of Heavy Metals from Fly Ashes, PhD-thesis, DTU Byg, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.

Det er forbudt at deponere røggas rensningsprodukter (RGP) fra affaldsforbrænding i Danmark af miljømæssige årsager. Dansk RGP deponeres derfor i dag i Norge eller i Tyskland. I dette arbejde undersøges muligheden for at anvende den elektrodialytiske metode til rensning af RGP, således at der opnås en reduktion i udvaskningen af tungmetaller.

Resultaterne giver grund til at tro, at metoden kan anvendes til at opgradere RGP til et mindre farligt affaldsprodukt, som eventuelt kan genanvendes.

Center for Arktisk Teknologi
Institut for Byggeri og Anlæg
Danmarks Tekniske Universitet

Kemitorvet, Bygning 204
2800 Kgs. Lyngby
Tlf. 45 25 21 63/45 25 21 65

www.artek.byg.dtu.dk