



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Udvinding af fosfor fra slammaske med elektrokemisk teknik

Miljøprojekt nr. 1702, 2015

Titel:

Udvinning af fosfor fra slammaske med elektrokemisk teknik

Redaktion:

Lisbet M. Ottesen, DTU Byg
Gunvor M. Kirkelund, DTU Byg
Pernille E. Jensen, DTU Byg

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2015

ISBN nr.

978-87-93352-10-0

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	5
Konklusion og sammenfatning	6
Summary and Conclusion	10
1. Introduktion	14
1.1 Formål med projekt 1 - fosforudvinding	14
1.2 Formål med projekt 2 – fuld ressourceudnyttelse	14
2. Kort sammenfatning af metoder til fosforfjernelse fra slammaske	16
2.1 Metoder under udvikling nationalt og internationalt	16
2.1.1 Termokemisk behandling	16
2.1.2 Kemisk vask af aske og efterfølgende separation	17
2.2 Elektrodialytisk separation.....	18
3. Elektrodialytisk separation anvendt til slammaske – teori og eksperimenter	19
3.1 Tidligere erfaringer med elektrodialyse og elektrokinetik til behandling af slammaske	21
3.2 Materialer og metoder	21
3.2.1 Asker til det eksperimentelle arbejde.....	21
3.2.2 Metoder til karakteristisk af asker	21
3.2.3 Ekstraktion af metaller, tungmetaller og fosfor i syre.....	22
3.3 Elektrodialytisk separation.....	23
3.3.1 Laboratorieopstilling til elektrodialytisk separation	23
3.3.2 Forsøgenes udførelse og forsøgsserier	24
3.4 Karakteristik af asker – resultater og diskussion	25
3.4.1 Kemisk sammensætning	25
3.4.2 Morfologi	27
3.4.3 Mineralogi	28
3.4.4 Kort sammenfatning over de to askers karakteristika.....	30
3.5 Syrevask.....	30
3.5.1 Bufferkapacitet og syretilsætning.....	30
3.5.2 Ekstraktion i HNO_3	31
3.5.3 Sammenligning af ekstraktion i de to syrer	37
3.5.4 Valg af syretilsætning i forbindelse med elektrodialytisk separation	37
3.6 Elektrodialytisk separation Lundtofteasken – resultater og diskussion	37
3.6.1 pH i askesuspensionen under den elektrodialytiske separation.....	37
3.6.2 Elektrodialytisk separation af Cu, Al og P fra Lundtofte-aske	39
3.7 Elektrodialytisk separation Avedøreaske – resultater og diskussion	44
3.7.1 pH i askesuspensionen under den elektrodialytiske separation.....	44
3.7.2 Elektrodialytisk separation af Cu, Al og P fra Avedøreaske	45
3.7.3 Referenceforsøg med aske suspenderet i vand	46
3.7.4 Varierende væske tørstof forhold (L:S) og syretilsætning.....	46
3.7.5 Fastholdt L:S men varierende syretilsætning	47
3.7.6 Separationsprocessen over tid.....	48
4. Kvalitet og udnyttelse af udvundet fosfor	50

4.1	Elektrodialytisk separationsforsøg i to-kammer opstilling.....	50
4.1.1	Eksperimentelt.....	50
4.1.2	Resultat fra elektrodialytisk separation.....	51
4.1.3	Vandopløselig fosfor i det producerede fosforsalt.....	52
4.1.4	Tungmetalindhold i produceret fosforsalt.....	54
5.	Vurdering af anvendelse af den behandlede aske i byggematerialer	56
5.1	Rapporterede erfaringer vedr. anvendelsesmuligheder for ubehandlet slamaske i byggematerialer	56
5.1.1	Slamaske i tegl.....	56
5.1.2	Slamaske i letklinker.....	57
5.1.3	Slamaske i cement eller beton.....	57
5.1.4	Slamaske i isoleringsprodukter	59
5.2	Morfologi og kemisk sammensætning af EDS behandlede asker	59
5.3	Indledende vurdering af anvendelsesmuligheder for den mineralske rest efter EDS i byggematerialer	60
5.3.1	Mineralsk rest efter EDS i teglsten.....	60
5.3.2	Mineralsk rest efter EDS i letklinker.....	61
5.3.3	Mineralsk rest efter EDS i beton	61
5.4	Forsøg med mineralsk rest efter EDS som cementerstatning i mørtel	62
5.4.1	Mørtelstøbninger	62
5.4.2	Resultater	62
5.5	Miljømæssige aspekter vedr. brug af mineralsk rest efter EDS i beton.....	65
5.6	Sammenfatning af anvendelsesmuligheder for den behandlede aske.....	66
6.	Håndtering af tungmetalholdige væsker fra elektrodialytisk separation	67
6.1	Udfældning på katode.....	67
6.2	Tungmetalmængder til eventuel udvinding	69
6.3	Kemisk fældning af tungmetaller fra katolyt.....	69
7.	Konklusion.....	71
	Referencer	72
Bilag 1:	Elektrodialytisk behandling – kort gennemgang af hovedresultater	75
Bilag 2:	Referenceeksperimenter.....	83
Bilag 3:	Massebalancer for EDS eksperimenter.....	84

Forord

Nærværende rapport omhandler to projekter udført på DTU Byg for Miljøstyrelsen under støtteordningen Miljøeffektiv Teknologi 2010 og 2011. Projekternes titler er (1) ”Udvikling af ny teknik til fosfor-indvinding fra aske fra forbrænding af spildevandsslam” og (2) ”Nyttiggørelse af fosfor og aske efter elektrodialytisk separation af aske fra forbrænding af spildevandsslam”

Projekterne er udført af en faglig arbejdsgruppe på DTU Byg bestående af forsker Gunvor M. Kirkelund, forsker Pernille E. Jensen og lektor Lisbeth M. Ottosen (projektleder).

Projekternes følgegruppe bestod ud over den faglige arbejdsgruppe af:

Linda Bagge, Miljøstyrelsen (formand)

Anita Rye Ottosen (Kommunekemi)

Konklusion og sammenfatning

De naturlige fosforreserver er begrænsede. Det vurderes fra forskellig side, at fosforreserverne tømmes indenfor de næste 40-100 år, såfremt minedriften ikke reduceres. Fosfor er et essentielt grundstof for alt liv og kan ikke substitueres i fødevarereproduktionen. Verdens fødevarereproduktion er således helt afhængig af tilgangen til fosfor. Fosfor er en knap ressource, som vi i højere grad end i dag må indvinde fra sekundære ressourcer, således at adgangen til fosfor kan opretholdes.

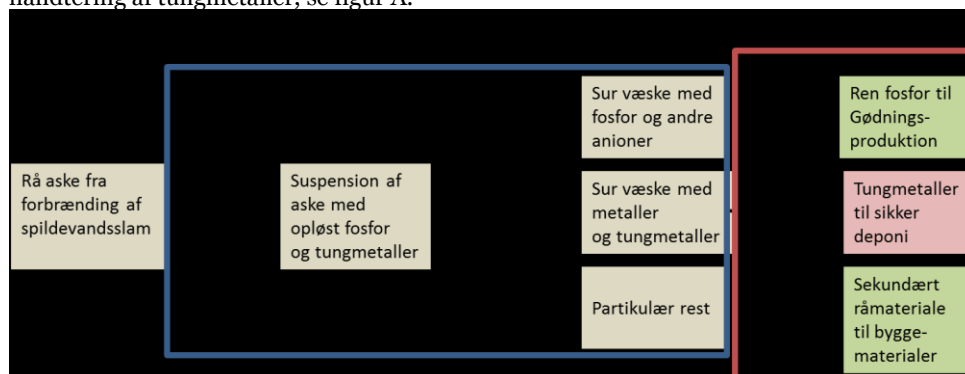
Nogle affaldstyper indeholder fosfor og kan derfor betragtes som sekundære fosforressourcer: organiske affaldstyper som spildevandsslam, gylle, kød- og benmel samt aske fra forbrænding af spildevandsslam og fiberfraktioner fra bioforgasset gylle. Det er meget væsentligt at få udviklet teknikker til udvinding af fosfor fra disse affaldsprodukter. På den måde kan fosfor holdes i det økologiske kredsløb, og ressourcen vil ikke blive tabt, som det sker i stor udstrækning i dag.

Denne rapport omhandler to på hinanden efterfølgende projekter, som sammen er fokuseret på udvikling af en ny teknik til "urban mining" af fosfor fra aske fra forbrænding af spildevandsslam (slamaske). Slamaske har typisk en høj koncentration af fosfor, 5-10% pr. vægt, og er derfor relevant som sekundær fosforressource. Fosfor er bundet hårdt i og til slamaskepartiklerne og er derfor ikke direkte plantetilgængelig. Slamaske indeholder desuden en række tungmetaller, som det er uønsket at få spredt på dyrkningsarealer. Slamasken er således ikke direkte anvendelig til spredning som fosforgødning.

Formålet med projekterne er at udvikle og teste en ny proces til separation af fosfor og tungmetaller fra slamaske. Processen bygger på elektrokinetiske principper og kaldes elektrodialytisk separation. Processen skal, når den er fuldt udviklet, muliggøre at

- fosfor oparbejdes i en form, som er anvendelig for gødningsindustrien
- tungmetaller fældes i stabile forbindelser til deponi eller udvinding
- den tungtopløselige restaske kan anvendes i byggematerialeindustrien

Projekterne er samlet første skridt i udviklingen af metoden til behandling af slamasker. Det eksperimentelle arbejde blev udført i laboratorieskala. Det første projekt omhandlede selve den elektrodialytiske separationsproces. Anvendelsesmulighederne for den oparbejdede fosfor og den partikulære rest efter udvinding af fosfor blev vurderet i det andet projekt, ligesom muligheden for håndtering af tungmetaller, se figur A.



FIGUR A: INDHOLDET I DE TO TILGRÆSENDE PROJEKTER. DET FØRSTE PROJEKT ER INDENFOR DEN BLÅ RAMME OG DET ANDET PROJEKT INDENFOR DEN RØDE.

Karakteristik af slamasker til det eksperimentelle arbejde

Det eksperimentelle arbejde med udviklingen af den elektrodialytiske separationsmetode blev udført med to danske slamasker; fra Lundtofteværket og fra Avedøreværket. De to asker er væsentligt forskellige, og en hovedårsag til forskellen ligger i, at fosfor er fældet med aluminium i slam, som forbrændes på Lundtofteværket, mens fosfor er fældet med jern i slammet, forbrændt på Avedøreværket. Denne forskel betyder, at slamasken fra Lundtofteværket indeholder en høj koncentration af aluminium (6,7 % pr. vægt), mens asken fra Avedøreværket har en høj jernkoncentration (5,8 %). Begge asker har en høj koncentration af fosfor, henholdsvis 7 % og 10 %, hvilket gør, at de to asker er potentielle sekundære ressourcer for fosfor.

Koncentrationen af tungmetaller er meget lav i begge de eksperimentelle asker, når der sammenlignes med koncentrationer, rapporteret for udenlandske slamasker. I Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 1650 af 13. december 2006 om anvendelse af affald til jordbrugsformål (slambekendtgørelsen) er det angivet, at analyseværdierne for tungmetallerne skal overholde de tørstofrelaterede eller de fosforrelaterede grænseværdier, som er angivet i tabel 1 til bekendtgørelsen. Sammenlignes tungmetalkoncentrationerne med de tørstofrelaterede grænseværdier i Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 1650 af 13. december 2006 om anvendelse af affald til jordbrugsformål er det kun cadmium, som overskrider grænseværdien i begge asker. I Avedøreaksen er nikkel koncentrationen også for høj. De fosforrelaterede grænseværdier er ikke overskredet.

Begge asker består af sammenkittede, delvist porøse krystallinske eller semi-krystallinske faser. Der blev identificeret kvarts i begge asker. Begge asker indeholdt også calciumfosfat, men den endelige mineralske struktur heraf kunne ikke bestemmes. Avedøreaksen indeholdt krystallinsk jernoxid, mens Lundtofteasken indeholdt en høj koncentration af natriumsulfat. Lundtofteasken er mere reaktiv i vand og syre end Avedøreaksen. Opløseligheden i vand var f.eks. på 21,5% vægt mod 2,7% for Avedøreaksen.

Ekstraktion af fosfor, metaller og tungmetaller med syre

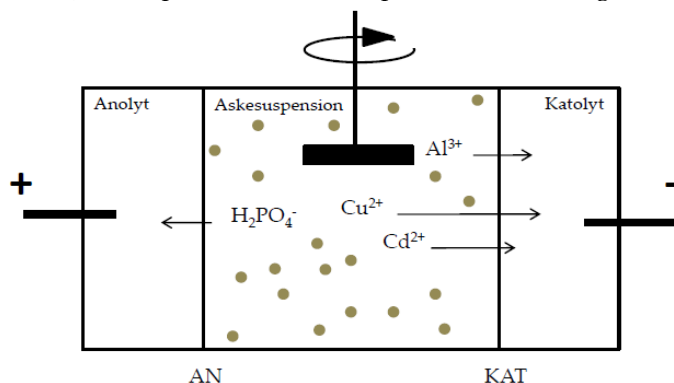
Bufferkapaciteten mod syre er højere for Lundtofteasken end for Avedøreaksen. Syreforbruget til frigivelse af fosfor er også størst for Lundtofteasken, f.eks. blev der kun frigivet ca. 1% fosfor fra Lundtofteasken i 1 M HNO₃, mens der blev frigivet ca. 80% fosfor fra Avedøreaksen.

Askesuspensionens pH skal sænkes til omkring 2, inden frigivelsen af fosfor og tungmetaller begynder fra Lundtofteasken. Frigivelsen sker generelt ved højere pH fra Avedøreaksen. Flere tungmetaller og aluminium frigives ved samme eller højere pH end fosfor fra begge asker. Dette betyder, at en syreekstraktion af fosfor fra askerne skal sammenkobles med en separation af fosfor og tungmetaller, da tungmetallerne uundgåeligt frigives i en vis udstrækning, når fosfor frigives.

Der blev ikke fundet nævneværdig forskel mellem ekstraktion af tungmetaller, fosfor og aluminium i HNO₃ og H₂SO₄ ved samme koncentration af H⁺ ioner. En væsentlig forskel mellem ekstraktion i de to syrer er dog, at der udfældes gips mellem opløste Ca²⁺ ioner fra asken og SO₄²⁻ fra svovlsyren. Denne gipsudfældning anses for fordelagtig i forbindelse med elektrodialytisk separation, idet der på den måde ikke skal anvendes strøm til at trække disse ioner ud fra askesuspensionen. En yderligere fordel ved anvendelse af svovlsyre er, at det er den billigste mineralske syre, som endda kan fremkomme som et affaldsprodukt, f.eks. fra afsvovling. Svovlsyren, som bruges i den kombinerede syreekstraktion og elektrodialytiske separation, skal ikke nødvendigvis være helt ren, og er det muligt at få syren som affaldsprodukt, bør denne mulighed udnyttes.

Elektrodialytisk separation

Den elektrodialytiske separationsproces, som er i fokus i det første projekt, bygger på elektrokemiske principper. Asken suspenderes, og der påtrykkes et elektrisk jævnstrømsfelt med elektroder, som er placeret i hver deres proceskammer (se figur B).



FIGUR B: PRINCIPPET I ELEKTRODIALYTISK SEPARATION. ASKEN SUSPENDERES OG IONER I SUSPENSIONEN TRANSPORTERES UD I ANOLYT OG KATOLYT ALT EFTER LADNING. (AN= ANIONBYTTERMEMBRAN, KAT=KATIONBYTTERMEMBRAN)

Frem for som tidligere at være en metode til at reducere mængden af farligt affald til deponi er metoden nu under videreudvikling til en separationsmetode, hvor fokus er lagt på separation og genindvinding af de ressourcer, som det partikulære affald indeholder. Metoden sigter både mod "urban mining", dvs. indvinding af anvendelige kemiske grundstoffer (primært spormetaller og gødningsstoffer) og anvendelse af den partikulære rest, således at eventuel deponering begrænser sig til den fraktion af toksiske tungmetaller, som er under udfasning i industrien, og som derfor ikke kan finde ny anvendelse.

Elektrodialytiske separationseksperimenter med begge asketyper suspenderet i vand viste, at separationsprocessen er tidskrævende på denne måde, primært fordi asken har en høj bufferkapacitet, og den forsuring, som sker under processen, er tidskrævende. Suspension af asken i H_2SO_4 umiddelbart før den elektrodialytiske separation forbedrede processen for begge asker.

Separationen forløb fint for asken fra Avedøreværket. Ved afslutningen af det bedste forsøg var hovedparten af fosfor fra asken transporteret ud i anolytten, mens hovedparten af den frigivne Al og Cu var transporteret ud i katolytten. Resten af Al og Cu var hårdt bundet i asken og blev ikke frigivet, idet der kun var en mindre mængde tilbage i væsken i midterkammeret. Ved en justering af f.eks. behandlingstid og evt. pH vurderes det, at den ønskede separation kan opnås, således at der kun vil være en ubetydelig lav koncentration af P og Al i væsken i midterkammeret.

For asken fra Lundtofteværket var separationen ikke helt så succesfuld. Frigivet Cu og andre tungmetaller blev primært transporteret mod katoden, og denne del af separationen forløb som ønsket. Den høje koncentration af Al i denne aske vanskeliggjorde en separation af P og Al, idet de ved lave pH-værdier sammen indgår i ladede komplekser. En begrænsning i brugen af Al-baseret fældningskemikalie på renseanlæg kan forbedre muligheden for en optimal separation, når det gælder asken efter forbrænding, sådan som det blev fundet med Avedøreaken (fældet med jern).

Udvikling af ny opstilling til elektrodialytisk separation

På baggrund af resultaterne fra det første projekt og sideløbende med det andet projekt blev en ny og forbedret opstilling til elektrodialytisk separation udviklet og testet. I den nye opstilling er der kun to kamre mod tidligere tre. Der placeres en elektrode i hvert af de to kamre, og asken suspenderes i anodekammeret. Ved anoden udvikles syre, når der påtrykkes et elektrisk felt, og denne syreproduktion gør, at det ikke er nødvendigt at tilsætte svovlsyre til ekstraktion af fosfor.

Kvalitet af produceret fosforsalt

Med den nye to-kammer celle blev der produceret et fosforsalt ved inddampning af væsken, hvori asken var opslæmmet. Fosfor var 92% vandopløselig i saltet, hvilket svarer til niveauet for konventionelle fosforgødninger. I bekendtgørelse nr. 1650 af 13. december 2006 om anvendelse af affald til jordbrugsformål (slambekendtgørelsen) er det angivet, at analyseværdierne for tungmetallerne skal overholde de tørstofrelaterede eller de fosforrelaterede grænseværdier, som er angivet i tabel 1 til bekendtgørelsen. Indholdet af tungmetaller overholdte de fosforrelaterede grænseværdier fra slambekendtgørelsen. Mht. cadmium var detektionsgrænsen for høj til, at det endelig kunne bestemmes, om også den tørstofrelaterede grænseværdi blev overholdt. De øvrige tungmetaller overholdt også de tørstofrelaterede grænseværdier.

Opkoncentrering af tungmetaller

Tungmetallerne blev fjernet fra askesuspensionen og ud i katolytten. En del af tungmetallerne udfælder direkte på katoden, og der fås herved en meget koncentreret form. Herfra kan de enten udvindes til industriel anvendelse eller deponeres. I takt med at f.eks. Cu priserne stiger, er det muligt, at det kan blive rentabelt at udvinde Cu. I de udførte eksperimenter med elektrodialytisk separation, blev der opkoncentreret op til 500 g Cu på katoden pr. ton aske.

Det blev vist, at en hydroxidfældning af de tungmetaller, som var på opløst form i katolytten, var effektiv, og der er således mulighed for at rense væsken ved katolytten på en simpel måde for de metaller, som ikke udfælder på katoden.

Anvendelse af partikulær rest i beton

Et litteraturstudium viste, at der er potentiale for anvendelse af ubehandlet slammaske i produktionen af forskellige byggematerialer (tegl, letklinker og beton). Anvendelsesmulighederne varierer dog meget, alt afhængig af slammaskens karakteristika, således at det ikke er muligt at tegne et generelt billede for anvendelse af slammasker. Den partikulære rest efter elektrodialytisk separation i tre-kammer cellen har et stort indhold af gips. Desuden er både den kemiske sammensætning og morfologi også ændret under behandlingen. Det blev eksperimentelt vist, at 5% af cementen i beton kan erstattes med den partikulære rest, uden at betonens styrke forringes. Ved cementerstatning er der en væsentlig miljømæssig gevinst, idet cementproduktionen samlet set står for 5% af den menneskeskabte udledning af CO₂. Der er også den gevinst, at den partikulære rest ikke skal deponeres, og at der skal bruges færre naturlige ressourcer til betonproduktionen.

Summary and Conclusion

The primary sources for phosphorous, the mines, have limited capacity. It has been estimated that there is phosphorous left in the mines only for the next 40 to 100 years if the mining activity continues as presently. Phosphorous is essential to all life and cannot be substituted in the food production. Thus the world's food production is fully dependent on the supply of phosphorous. The phosphorous mines are not emptied yet, but phosphorous is a limited resource, which we must recover from secondary resources to a higher extent than is the case today in order to maintain sufficient supply in the future.

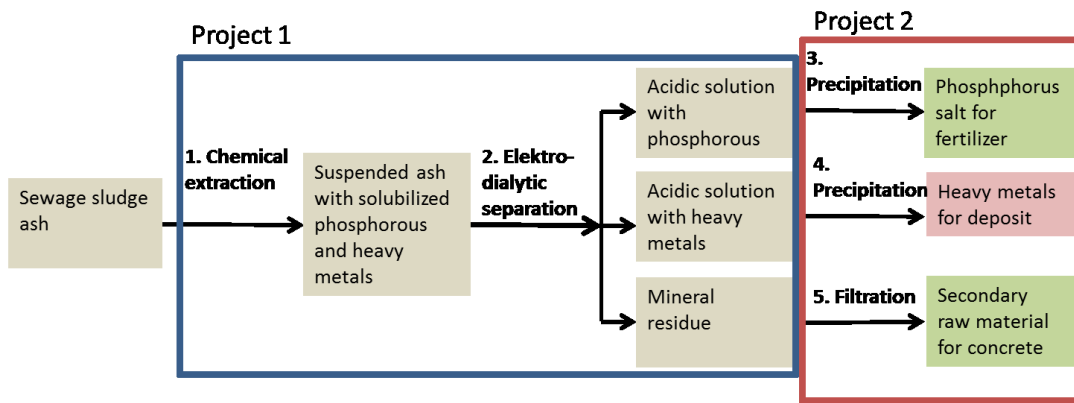
Various waste fractions contain phosphorous and can thus be regarded as secondary resources for phosphorous. Examples are organic fractions as sewage sludge, liquid manure and meat and bone meal as well as ash from incineration of sewage sludge and the fiber fractions of gasified liquid manure. It is highly important to develop methods for urban mining of phosphorous from these sources (where urban mining is defined as the process of reclaiming compounds and elements from products, buildings and waste. In this way the waste is upgraded to a secondary resource and the phosphorous reserve is not lost to such a high extent as is the case today.

This report is based on work conducted in two projects aiming at developing a method for recovery of phosphorous from sewage sludge ash (SSA). The concentration of phosphorous in SSA is generally high (5-10% mass) and is thus a relevant secondary resource for phosphorous. The phosphorous is bound very hard in the ash particles and is thus not directly available to plants. In addition SSA often contains elevated concentrations of heavy metals, which are unwanted spread at agricultural land. Thus the SSA cannot directly be used as fertilizer.

The aim of the projects was to develop and test a new process for separation of phosphorous and heavy metals from SSA. The process is based on electrochemical principles and is named electro-dialytic separation. The purpose of the process is to separate SSA into:

- A phosphorous product which can be used in the fertilizer industry
- Heavy metals transformed in stable and highly concentrated form
- A mineral residue for use in construction materials

The projects are the first phase towards development of the method for treatment of SSA. The experimental work is made in laboratory scale and is focused on the electro-dialytic separation process itself, though also the possibility for use of the recovered phosphorous and the remaining ash is evaluated theoretically as is the possibility for precipitation of heavy metals for landfilling (or use).



FIGUR A: CONTENT IN THE TWO ADJECENT PROJECTS. THE FIRST PROJECT IS MAKRED WITH THE BLUE FRAME AND THE SECOND WITH THE RED.

Characterization of AAS for the experimental work

The experimental work was performed with two Danish ashes; from Lundtofteværket and Avedøreværket. The two ashes are very different, and one of the major causes for these differences is that phosphorous was precipitated with aluminum at the Lundtofteværket whereas iron was used for the precipitation at Avedøreværket. This difference means that the SSA from Lundtofteværket has a high aluminum concentration (6.7% per weight) while the ash from Avedøreværket has a high concentration of iron (5.7%). Both ashes have a high concentration of phosphorous at 7% and 10% for the ash from Lundtofte and the ash from Avedøre, respectively, which means that these two ashes are potential secondary resources for phosphorous.

The content of heavy metals is very low in both ashes compared to what has been reported for SSA from other countries. If the concentrations are compared to the limiting values for total concentrations (in relation to use of waste at agricultural land) from The Danish EPA, it is only the Cd concentration, which exceeds these in both ashes. In the ash from Avedøreværket the Ni concentration is also too high. Neither of the phosphorous related limiting values is exceeded in the ashes.

Both ashes consist of small conglomerates with partly porous, crystalline or semi-crystalline phases. Quartz was identified in both ashes. Both ashes also contained calcium phosphates, but the precise structure of these could not be decided. The ash from Avedøreværket contained crystalline ironoxid, while the ash from Lundtofteværket contained a high concentration of sodiumsulphate.

The ash from Lundtofteværket had the highest chemical reactivity in both water and acid, e.g. about 22% of the ash per weight was dissolved in water, where only 2.7% of the Avedøreash was dissolved.

Extraction of phosphorous, metals and heavy metals in acid

The buffering capacity against acidification is higher for the ash from Lundtofteværket than for the ash from Avedøreværket. The acid demand for release of phosphorous is also highest for the ash from Lundtofte. As example, only about 1% phosphorous was released from the ash from Lundtofte in 1 M HNO₃ while in the same acid about 80% phosphorous was released from the ash from Avedøre.

The ash suspension must be acidified to a pH of about 2 before the release of phosphorous and heavy metals starts from the ash from Lundtofte. The release in general occurs at a higher pH from the ash from Avedøre. Several heavy metals and aluminum are released from the ashes at the same or higher pH than the phosphorous. This means that an acid extraction of phosphorous must be

coupled with a separation step as it cannot be avoided to release unwanted heavy metals together with the phosphorous and thus the phosphorous is not clean enough for use at agricultural land.

Whether the ashes were extracted in HNO_3 or H_2SO_4 did not cause a difference in extraction of phosphorous, heavy metals and aluminum as long as the concentration of H^+ was kept the same. An important difference between extracting in the two acids was though that gypsum (CaSO_4) was precipitated from released Ca^{2+} and SO_4^{2-} from the sulfuric acid. The gypsum precipitation is regarded advantageous in relation to electro-dialytic separation as it prevents current being wasted in carrying these two harmless ions. A further advantage can be that sulfuric acid is the cheapest mineral ash and it may be possible to get it as an industrial waste product.

Electrodialytic separation

The electro-dialytic process in focus in this project is based on electrochemical principles. The ash is suspended and an electric DC field is applied by electrodes, which are placed in separate compartments (see figure A below).

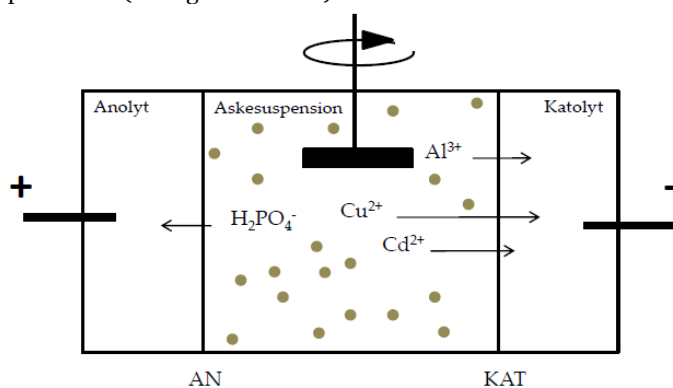


FIGURE B: THE PRINCIPLE IN ELECTRODIALYTIC SEPARATION. THE ASH IS SUSPENDED AND IONS IN THE SUSPENSION ARE TRANSPORTED INTO THE ANOLYTE AND CATOLYTE DEPENDENT ON THE CHARGE OF THE ION. (AN= ANION EXCHANGE MEMBRANE, KAT=CATION EXCHANGE MEMBRANE)

The electro-dialytic separation method is a further development of electro-dialytic remediation which had the main purpose of detoxification and reduction of waste to be disposed of. Now separation and recovery of resources from the waste is in focus. The method is aiming at urban mining, i.e. recovery of chemical elements (primary trace elements and nutrients) combined with utilization of the treated particulates, so the need for landfill is limited to the fraction of toxic heavy metals which cannot find reuse in the industry.

Preliminary experiments where the SSA was suspended in water only showed that the separation process was highly time consuming in this way (for both ashes), mainly because of the high buffering capacity of the ashes causing a slow acidification and release of target compounds. Suspending the ashes in H_2SO_4 prior to the electro-dialytic separation improved the process for both experimental ashes.

For the SSA from Avedøreværket the electro-dialytic separation went well. By the end of the best experiment the major part of the phosphorous was concentrated in the anolyte, while the major part of the released Al and Cu was transported to the catolyte. The remaining Cu and Al were bound hard in the ash and were not released, as there was only a limited concentration left in the solution in the central compartment. With little adjustment of the processing parameters (e.g. duration of treatment or pH) it is probably possible to obtain the full separation, so phosphorous and aluminum will be emptied from the central compartment.

The separation of the ash from Lundtofte was not as successful. The release and transport of Cu and other heavy metals into the catholyte went well, but aluminum and phosphorous were not separated to a sufficient extent. Due to the high aluminum concentration and the low pH these two elements formed charged complexes and did thus move together in the applied electric field. It should be investigated whether there is an optimum pH where this complex formation is avoided or if a new setup can solve the problem (such possibility is discussed in the report). Finally limitations on the use of aluminum for phosphorous precipitation at the waste water treatment plants could improve the possibility for phosphorous recovery from the ash after incineration, as it was found for the ash from Avedøre (iron used for the precipitation)

Development of new setup for electrodialytic separation

A new and improved setup for electrodialytic separation was developed on basis of results from the first project and another project conducted simultaneous to the second project. There are only two compartments in the new setup whereas the first setup had three compartments. In the two-compartment cell an electrode was placed in each compartment and the ash is suspended in water in the anode compartment. Acid is produced at the anode and subsequently the ash suspension is acidified during the treatment, thus addition of mineral acid for extraction of phosphorous is not necessary

Quality of produced phosphorous salt

A phosphorous salt was experimentally produced from the anolyte in the new two-compartment cell. It was concentrated from the solution by evaporating the liquid. The salt contained 25% phosphorous per weight and 92% of the phosphorous was water soluble which is in the same level as conventional phosphorous fertilizers. The heavy metal content in relation to phosphorous was below the limiting values.

Heavy metals stabilization from catholyte

The heavy metals were removed from the ash suspension into the catholyte in the applied electric field. A fraction of the heavy metals electro-precipitated directly at the cathode, and hereby a highly concentrated form of heavy metals was formed. From here the heavy metals can either be recovered for industrial use or deposited. The market price for e.g. copper is increasing and at a point it may be profitable to recover the copper which amounts to approximately 500 g per ton treated SSA.

It was shown that precipitation of the heavy metals in soluble form in the catholyte as hydroxides was effective and this is a simple way to concentrate this part of the heavy metals.

Use of the mineral residue in concrete

A literature survey showed that there is potential for using untreated SSA in the production of various construction materials (bricks, lightweight aggregates and concrete). The possibilities for such use though vary greatly dependent on the characteristics of the SSA, and it is not possible to foresee the use as a general pattern.

The mineral residue after electrodialytic separation in the three-compartment cell has a high content of gypsum. In addition both the chemical composition and the morphology were changed during the treatment. It was experimentally shown that 5% of the cement in concrete can be replaced with the mineral residue without decreasing the compressive strength. The environmental gain in such replacement is high as the cement production is responsible to 5% of the anthropogenic CO₂ emission. Adding to this is the reduction in use of natural resources for cement production.

1. Introduktion

Regeringens overordnede vision for affaldshåndtering er, at ingen ressourcer må gå til spilde på længere sigt. En væsentlig ressource, som tabes i dag, er fosfor. Det vurderes, at der kun er til mellem 40 til 100 års forbrug tilbage i de primære ressourcer, og desuden bliver kvaliteten af den udvundne fosfor dårligere med en stadig højere koncentration af cadmium, der er uønsket i miljøet (Miljøstyrelsen, 2010). I alt er 95% af de naturlige tilbageværende fosforreserver koncentreret i primært Marokko (77%), mens lande som Kina, Algeriet, Syrien, Sydafrika, Jordan og USA hver har mindre end 5% (Petzet & Cornel, 2011). Eftersom fosfor er et essentielt grundstof for alt liv på jorden og ikke kan substitueres i fødevarerproduktion, er verdens fødevarer sikkerhed således afhængig af viljen og kapaciteten i disse få lande til at levere den nødvendige fosfor. Fosforreserverne er endnu ikke udtømte, men fosfor er en knap ressource, og det er tid til at udvikle metoder, som muliggør indvinding af fosfor fra sekundære ressourcer. Miljøstyrelsen ønsker at få undersøgt, om fosforen i forskellige termiske behandlede organiske restfraktioner kan gøres plantetilgængelig med en forholdsvis billig metode for at sikre genindvinding af denne knappe ressource. Som vigtig sidegevinst skal der med oparbejdning af fosfor fra disse sekundære ressourcer tilstræbes, at tungmetalbelastningen, særligt cadmium, bliver reduceret.

Aske fra forbrænding af spildevandsslam (slamaske), har typisk en høj koncentration af fosfor med en masseprocent på 5-10% (Vogel & Adam, 2011). Denne asketype er derfor relevant som sekundært råmateriale til produktion af fosforgødning. Fosforen i asken er umiddelbart bundet så hårdt i og til askepartiklerne, at den ikke er direkte tilgængelig for planter, og desuden indeholder asken en række tungmetaller, som ikke ønskes spredt i miljøet. Asken kan således ikke anvendes direkte som fosforgødning, men må behandles; dels for at fraseparere de uønskede metaller og dels for at ændre fosfors kemiske form til plantetilgængelig.

Formålene med de to projekter er at udvikle en samlet løsning, således at alle ressourcer i slamasken kan anvendes; dvs. primært at fosforen kan udvindes, og tungmetallerne frasepareres, således at fosforen kan anvendes i gødningsprodukter, og den mineralske rest efter fosforudvindingen kan anvendes i beton.

1.1 Formål med projekt 1 - fosforudvinding

Formålet med projekt (1) er at udvikle og teste en ny proces til udvinding af fosfor fra forbrænding af spildevandsslam med en samtidig fjernelse af tungmetaller fra fosforproduktet.

Projektet er første skridt i udviklingen af metoden. Arbejdet udføres i laboratorieskala og er fokuseret på selve separationsprocessen.

1.2 Formål med projekt 2 – fuld ressourceudnyttelse

Formålet med projekt (2) er at vurdere de ressourcer, som er fremkommet ved anvendelse af denne proces, som blev udviklet under projekt 1:

- Bringe den under elektrodialysen udvundne fosfor på en form, som gødningsindustrien kan anvende
- Fælde de separerede tungmetaller i stabile forbindelser til deponi

- Evaluere mulighederne for anvendelse af den rensede aske i beton

I rapporten omhandler kapitlerne 2-3 fosforudvinding (Projekt 1), dels kort hvilke metoder, der er under udvikling på verdensplan og dels udviklingen af en elektrodialytisk metode, som foregik under projektet. Kapitel 4 omhandler kvaliteten af det udvundne fosforprodukt. Kapitel 5 er en vurdering af muligheden for at anvende den partikulære rest i byggematerialer. Vurderingen bygger på et litteraturstudium og forsøg med mørtelprøver. Kapitel 6 omhandler opkoncentrering af de fjernede tungmetaller, således at de kan deponeres eller evt. udvindes.

2. Kort sammenfatning af metoder til fosforfjernelse fra slammaske

2.1 Metoder under udvikling nationalt og internationalt

Forskellige metoder er under udvikling til oparbejdning af fosfor fra slammaske. Nogle af metoderne er på et tidligt udviklingsstade, mens andre er så langt, at der er opført forsøgsanlæg.

Separation af fosfor, metaller/tungmetaller og restaske er et væsentligt skridt i oparbejdning af fosfor. Franz (2008) afprøvede forskellige metoder til mekanisk separation (magnetisk separation og flotation), men ingen af metoderne kunne anbefales, primært fordi fosfor ikke ligger i adskilte partikler, men typisk i partikler sammen med de uønskede stoffer. Oparbejdningen må derfor baseres på en behandling, hvor de fosforholdige partikler opløses. Fra litteraturen kan de metoder, som er under udvikling, inddeles i to hovedgrupper: termokemisk behandling og kemisk vask. Metoderne i de to hovedgrupper beskrives kort i det følgende. En mere dybdegående gennemgang af teknikkerne kan findes i Innovationspartnerskab for anvendelse af fosfor fra spildevand og spildevandsslam (Miljøprojekt nr. 1460, 2013).

2.1.1 Termokemisk behandling

ASH DEC processen

Under et EU projekt "Sustainable and Safe Reuse of Municipal Sewage sludge (SUSAN)" (2005-2008), er der udviklet en metode til termokemisk separation af tungmetaller. Slamasken opvarmes i en roterende ovn sammen med magnesium- eller calciumchlorid. Ved ca. 1000°C dannes flygtige tungmetalchlorider, som forlader systemet med røggassen og fjernes endeligt gennem røggasrensning. Anvendelse af denne metode er ikke afhængig af slammaskens sammensætning. De tungtopløselige fosforforbindelser omdannes under den termokemiske behandling til de mere plantetilgængelige magnesium- eller calciumfosfat. ASH DEC processen er patenteret, testet i pilotskala og under implementering i Tyskland og Østrig.

Mephrec (Metallurgisches Phosphor Recycling) processen

I Tyskland har Ingitec GmbH Leipzig udviklet en proces, hvor fosfor og energi indvindes simultant fra spildevandsslam (og andre fosforrige affaldstyper). Processen bygger på forgasning. Afvandet spildevandsslam (>20% faststof) agglomereres med cement, som binder, og smeltes i en skaktovn ved temperatur på ca. 2000°C sammen med andre additiver, såsom metallurgisk kul til energiforsyning og kalksten/dolomit til slaggedannelse. Slaggen efter behandlingen indeholder calciumfosfat og kan bruges som P-gødning, idet den har lave tungmetalkoncentrationer. Tungmetallerne går på gasform eller reduceres i forbrændingsenheden og legeres med væske-/metalfasen. Den organiske fraktion af slammet forgasses og udnyttes til energiproduktion. (Petzet & Cornel, 2011). Et pilotanlæg er opført på Bergakademie Freiberg, Tyskland.

Thermphos

Det Hollandske firma, Thermphos, som producerer fosfor fra primære fosfatbjergarter, har substitueret en del af de primære ressourcer i produktionen med slamaske (målet er at substituere 20% af de primære ressourcer med slamaske). Den anvendte teknik bygger på elektrisk opvarmning. Materialet er malet til mel, granuleret med ler og sintret. Det sintrede materiale opvarmes sammen med kul til 1500°C, hvorved fosfor går på dampform. Ved den efterfølgende kondensering fås et rent fosforprodukt (Schipper et al., 2001). Thermphos kan kun anvende slamasker, som ikke indeholder store mængder af jern (molforhold P/Fe < 0,2) (Petzet & Cornel, 2011).

2.1.2 Kemisk vask af aske og efterfølgende separation

I litteraturen benyttes forskellige termer for en kemisk behandling af asken til opløsning af de fosforholdige askepartikler – leaching, vask, ekstraktion. Fælles for dem er, at de bygger på at suspendere asken i en væske, som kemisk reagerer med asken ved at opløse de fosforholdige askepartikler. Efter ekstraktionsprocessen skal fosfor og tungmetaller separeres, og flere separationsmetoder er under test i laboratorieskala.

Ekstraktion af fosfor fra slamaske med mineralske syrer er rapporteret i en række publikationer. Svovlsyre anbefales ofte, da det er den billigste af de stærke mineralske syrer (Franz, 2008 and Takahashi et al, 2001). Typisk rapporteres 66-99 % ekstraktion afhængig af primært koncentrationen og typen af syre (Donatello et al 2010a). Ekstraktion af fosfor fra slamaske med base (NaOH) er også mulig, omend tilsyneladende lidt mindre effektiv end syreekstraktion, idet op mod ca. 70% ekstraktion er opnået (Stark et al. 2006). Ekstraktionseksperimenter udført på Nord (tidligere Kommunekemi) bekræfter dette (Kommunekemi, 2008). Ekstraktion i base er yderligere kun mulig for slamasker, hvor fosfor er fældet med Al under spildevandsbehandlingen, og i tillæg er P ekstraktionen i base afhængig af askens Ca indhold (Petzet & Cornel, 2011).

Det er således muligt at opnå en høj procentvis kemisk ekstraktion af fosfor fra slamaske, men samtidig ekstraheres de uønskede stoffer også, således at resultatet er en suspension af restaske i en sur væske, hvor metaller, tungmetaller og fosfor er opløst, og en separation er nødvendig.

Separation af partikler og væske kan udføres ved filtrering, men det vanskelige er at opnå en tilstrækkelig separation af fosfor og metaller/tungmetaller fra filtratet. Franz (2008) foreslog at anvende ionbyttermateriale eller en fældning med Na₂S for at fjerne tungmetaller. Begge dele var effektive til fjernelse af Cu, Ni og Cd, som var de tungmetaller, undersøgelsen inkluderede. Takahashi et al (2001) foreslog en separation ved pH justering; først til pH 4, hvor fosfor udfældes og filtreres fra, og dernæst til 10 hvor tungmetallerne (Cu, Zn, Pb, Hg og Cd) udfældede. Ingen af studierne rapporterede resultater for fjernelse af jern og aluminium fra det fosforholdige filtrat. På Nord (tidligere Kommunekemi) har der også været arbejdet med en metode til separation af fosfor og tungmetaller ved udfældning efter en svovlsyreopløsning af de fosforholdige partikler. Der blev opnået gode resultater med metoden, men de direkte omkostninger ved processen overskred den profit, der kunne opnås ved at sælge den producerede fosfor (Kommunekemi, 2008)

På DTU Byg er en separationsmetode til oparbejdning af partikulært, tungmetalholdigt affald under udvikling – elektrodialytisk separation (EDS). Metoden er beskrevet i næste afsnit. I dette projekt kombineres den elektrodialytiske metode med en syreekstraktion, og den kombinerede metode udvikles og testes i laboratorieskala til behandling af slamaske, således at fosfor og tungmetaller adskilles ved en opkoncentrering i forskellige procesvæsker.

2.2 Elektrodialytisk separation

På DTU Byg er en elektrodialytisk separationsmetode til oparbejdning af partikulært affald under udvikling. Metoden bygger på elektrokemiske principper. Udviklingen startede i begyndelsen af 1990erne som en metode til rensning af tungmetalforurenede jord og blev patenteret i ”Method and apparatus for cleaning products containing heavy metals” (Arne Villumsen, 1994). En oversigt over de partikulære affaldsprodukter, incl. forurenede jord, hvor metoden har været testet til tungmetalfjernelse, findes i bilag 1. Det primære formål med disse tests har været at reducere de aktuelle affaldsmængder til deponi ved at fjerne tungmetaller, således at koncentrationerne i materialet har kunnet overholde de gældende grænseværdier, men den seneste forskning har også inkluderet anvendelsesmuligheder for det behandlede, partikulære materiale.

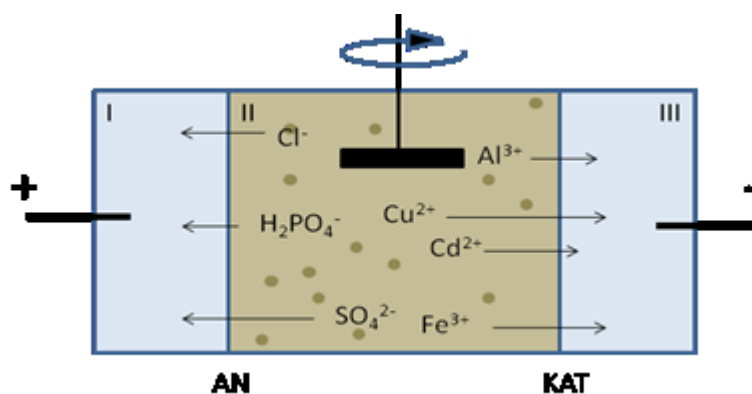
Under projektet ”Tungmetaller – Affaldsforbrænding” (finansieret af Den Europæiske Fond for Regionaludvikling) blev der designet og opført et pilotanlæg til fjernelse af den mobile fraktion af tungmetaller fra røggasrensningsprodukter fra affaldsforbrænding (Jensen et al, 2010). Anlægget er designet til en kontinuert behandling af suspenderet aske. Delvist sideløbende med dette projekt om slamasker udføres et andet projekt støttet af Miljøstyrelsen, hvor erfaringerne med pilotanlægget og røggasrensningsprodukter øges, og metodens robusthed vurderes.

Frem for som tidligere at være en metode til at reducere mængden af farligt affald til deponi er metoden nu under videreudvikling til en separationsmetode, hvor der fokuseres på genindvinding af de ressourcer, som det partikulære affald indeholder. Metoden sigter både mod ”urban mining”, dvs. indvinding af anvendelige kemiske grundstoffer (primært spormetaller og gødningsstoffer), og anvendelse af den partikulære rest, således at eventuel deponering begrænser sig til den fraktion af toksiske tungmetaller, som er under udfasning i industrien, og som derfor ikke kan finde ny anvendelse.

3. Elektrodialytisk separation anvendt til slammaske – teori og eksperimenter

I forbindelse med asker fra forbrænding af spildevandsslam testes elektrodialytisk separation (EDS) til at fraseparere tungmetaller, jern og aluminium fra fosfor, således at den oparbejdede fosfor opnår en renhed, som muliggør anvendelse i gødningsindustrien. Under processen adskilles fosforressourcen og tungmetaller også fra den tungtopløselige, partikulære restmaske. Metoden bygger på elektrokinetiske principper, hvor ioner i en væske transporteres mod elektroderne i et påtrykt elektrisk felt. Det er derfor meget afgørende, at de grundstoffer, der skal separeres, er på ionform eller frigives til ionform under processen.

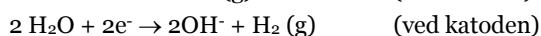
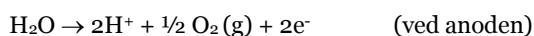
Det testede princip til elektrodialytisk separationen af fosfor og tungmetaller fra slammaske ses på Figur 1. Asken suspenderes i en væske i det midterste kammer (II), og suspensionen adskilles fra procesvæskerne ved elektroderne med ionbyttermembraner. Mellem anolyt (væsken ved anoden) (I) og askesuspension placeres en anionbyttermembran, og mellem katolyt (væsken ved katoden) (III) og askesuspension placeres en kationbyttermembran. Anionbyttermembranen og kationbyttermembranen lader kun henholdsvis negative og positive ioner passere. Placeres membranerne som vist på Figur 1, betyder det, at det midterste kammer er det kammer, som afsaltes (desalination compartment i konventionel elektrodialyse), dvs. det kammer hvorfra ionerne fjernes, mens elektrodekammerne er opkoncentringskammer, hvor ionerne fra det midterste kammer transporteres til. Ioner fjernes således i henhold til deres ladning fra askesuspensionen og ud i et af elektrodekammerne under den elektrodialytiske proces.



FIGUR 1: PRINCIPPET I ELEKTRODIALYTISK SEPARATION. ASKEN ER SUSPENDERET I DET MIDTERSTE KAMMER (II). POSITIVE IONER TRANSPORTERES UD I PROCESVÆSKEN VED DEN NEGATIVE ELEKTRODE OG OMVENDT. (AN = ANIONBYTTERMEMBRAN, KAT = KATIONBYTTERMEMBRAN)

Ved elektroderne foregår de såkaldte elektrodeprocesser, hvilket er processer, som transformerer den elektronbårne strøm i elektroderne til ionbåret strøm i væsken. Ved anoden sker der altid

oxidationsprocesser, mens det er reduktionsprocesser, som foregår ved katoden. Hvilke elektrodeprocesser, der sker, afhænger af det påtrykte potentiale, kemiske forbindelser i væsken samt elektrodematerialet. Elektrolyse af vand er væsentlige elektrodeprocesser, som foregår i elektrodialytisk separation:



På grund af elektrolysen vil pH i anolytten falde, medens pH stiger i katolytten.

Suspensionen i det midterste kammer forsures under den elektrodialytiske proces, primært fordi katolytten kontinuert holdes sur ved tilsætning af syre for at undgå udfældninger af diverse metalhydroxider i og på kationbytermembranen. En sådan udfældning vil øge den elektriske modstand betydeligt og kan i yderste konsekvens betyde, at strømpassage ikke er mulig. Når katolytten er sur, kan H^+ ioner frit udbyttes med andre kationer i midterkammeret. Så længe der er en pH forskel mellem de to kamre, vil denne udbytning ske, uanset om der er påtrykt et elektrisk felt over cellen. Herved forsures askesuspensionen.

I dette projekt undersøges det, om det er mest hensigtsmæssigt at suspendere asken i vand eller svovlsyre. Ved suspension af asken i base, er succesen for P ekstraktionen meget afhængig af asketypen (Petzet & Cornel, 2011), og da det ønskes at udvikle en robust metode til indvinding af P fra slammaske, fravælges base på denne baggrund som en mulighed.

For andre asketyper har det vist sig, at den største tungmetalfjernelse ved elektrodialyse blev opnået ved suspension i destilleret vand (f.eks. Pedersen 2002), hvor det eksperimentelle arbejde omfattede flyveaske fra affaldsforbrænding og træaske. Formålet med behandlingen af slamasken er imidlertid ikke kun fjernelse af tungmetaller, men en fraseparering af fosfor til brug i gødningsindustrien, og derfor skal langt hovedparten af de fosforholdige askepartikler opløses, således at ressourcen udnyttes mest optimalt. En forsuring af askesuspension vil som ovenfor beskrevet ske under den elektrodialytiske behandling, men det kan være nødvendigt at suspendere asken i syre for at opnå en tilstrækkelig opløsning af de fosforholdige askepartikler for at få en overskuelig tidsramme for separationen. Kemisk ekstraktion af fosfor fra forskellige slamasker med mineralske syrer er rapporteret i litteraturen, og da svovlsyre er den billigste af de mineralske syrer, er det oftest den syre, som foreslås anvendt (f.eks. Donatello 2009; Takahashi et al. 2001 og Franz, 2008). Det er også en suspension i svovlsyre i forbindelse med den elektrodialytiske separation, som testes i denne rapport.

Den præcise speciering af fosfor i væsken efter den kemiske ekstraktion er vanskelig at forudsige pga. sammensætningen af de mange andre opløste ioner i væsken og den komplekse fosforkemi. Ved en normal syre-base reaktion afgiver fosforsyre en H^+ ion og bliver til H_2PO_4^- , og derfor forventes det, at fosfor primært vil findes i negativt ladede forbindelser, som vil vandre mod den positive elektrode. Efter syrevask af asken med svovlsyre vil der forventeligt udfældes gips (kalciumsulfat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ved en reaktion mellem Ca^{2+} ioner, opløst fra asken, og den tilsatte (SO_4^{2-}). Hvis der tilsættes en højere koncentration af svovlsyre til asken ved ekstraktionen, end der kan udfældes som gips (og eventuelle andre sulfat-salte), vil der være en rest af SO_4^{2-} , som i så fald transporteres mod den positive elektrode, ligesom Cl^- , som kommer fra opløselige chlorider i råasken. Opløste tungmetaller bl.a. Cd, Cu, Zn og Ni vil primært være positive ioner med en ladning på +2 og vil derfor transporteres mod den negative elektrode, ligesom også Al^{3+} og Fe^{3+} . Ved endt separation vil fosfat, chlorid og eventuelt sulfat således være opkoncentreret i kammer I, metaller og tungmetaller i kammer III, medens det partikulære materiale forbliver suspenderet i kammer II, men her i en væske med lav ionkoncentration.

3.1.1 Tidligere erfaringer med elektrodialyse og elektrokinetik til behandling af slammaske

Elektrodialytisk separation blev testet direkte på slammaske fra Lundtofteværket i laboratorieskala med det formål at fjerne Cd, som var det eneste tungmetal, der overskred den tørstofrelaterede grænseværdi (Pazos et al, 2010). Det var muligt at fjerne Cd fra asken fra en startkoncentration på 2,1 mg Cd/kg tørstof til 0,76 mg Cd/kg tørstof. Der eksisterer ikke en grænseværdi for slammaske i forbindelse med spredning på landbrugsjord, men grænseværdien for spredning af slam ligger på 0,8 mg/kg tørstof, og efter den elektrodialytiske behandling var Cd koncentrationen i slammasken således under denne værdi. Hovedparten af fosfor var stadig i asken efter behandlingen, men sandsynligvis ikke på en form, som er tilgængelig for planter, og derfor er asken af den grund ikke egnet til spredning som fosforkilde til afgrøder.

Der har også tidligere været udført laboratorieeksperimenter med elektrodialytisk fjernelse af Cd direkte fra en suspension af spildevandsslam i vand (Jacobsen et al. 2004, Ottosen et al. 2007). Forsøg blev udført med slam fra to forskellige værker, og fra begge var det muligt at fjerne Cd til under grænseværdien for spredning på landbrugsjord. En mulighed kunne således være at fjerne tungmetaller fra spildevandsslammet inden forbrændingen, så en separation efter syrevask ikke er nødvendig, men ved denne strategi er det meget store mængder af materiale, som skal behandles med den elektrodialytiske teknik, og det forekommer ikke umiddelbart rentabelt.

Internationalt har der kun været arbejdet med fosforindvinding fra slammasker med elektrokinetik i Tyskland (Bavarian Environmental Agency – projektet EPHOS). De første eksperimenter blev udført på vandmættet aske i stationære laboratorieceller (ingen omrøring i askekammeret) og uden ionbyttermembraner (Sturm et al. 2010). Her blev indvundet under 1% af den fosfor, som var i slammasken. I et forsøg, hvor ionbyttermembraner blev anvendt omkring elektroderne i et stationært setup, blev der genvundet 0,2% af fosforen fra asken (Sturm et al. 2010). Det blev klart, at dette setup med stationær aske ikke gav tilfredsstillende resultat, og derfor blev DTUs elektrodialytiske celle testet og med et bedre resultat, idet der blev indvundet op til 60% fosfor (Sturm et al. 2011). Eventuel fraseparering af tungmetaller blev ikke rapporteret.

3.2 Materialer og metoder

3.2.1 Asker til det eksperimentelle arbejde

To danske asker fra forbrænding af spildevandsslam blev valgt til det eksperimentelle arbejde:

- Aske fra Avedøreværket
- Aske fra Lundtofteværket (Mølleåværket)

De to asker er forskellige i sammensætning, fordi fosfor fældes med aluminium på Lundtofteværket og med jernchloridsulfat (handelsnavn KEMIRA PIX-118) på Avedøreværket. Asken fra Lundtofteværket blev udtaget i 2009 og asken fra Avedøreværket blev udtaget i 2011.

3.2.2 Metoder til karakteristik af asker

3.2.2.1 Fysiske og kemiske analyser

Askerne blev tørret i varmeskab ved 105°C i 24 timer, og vandindholdet blev beregnet som vand over tørstof. De kemiske analyser blev udført på tørret aske.

Koncentrationer af forskellige elementer blev målt på ICP efter prøveforberedelse som det er foreskrevet i Dansk Standard DS259 "Vandundersøgelse - Bestemmelse af metaller i vand, jord, slam og sedimenter - Almene principper og retningslinjer for bestemmelse ved atomabsorptionsspektrofotometri i flamme". I en autoklave opvarmes 1,0 g tør aske i 20 ml 1:1 HNO₃ ved 200 kPa (120°C) i 30 min. Suspensionen filtreres gennem 0,45 µm filterpapir under vakuum og filtratet fortyndes til 100 ml inden analyse på ICP.

Til analyse af vandopløselige nitrater, chlorider og sulfater blev 10 g tør aske suspenderet i 25 ml destilleret vand og holdt i suspension i 24 timer. Efter filtrering blev koncentrationer af Cl^- , NO_3^- og SO_4^{2-} målt i filtratet på ionchromatograf.

pH og ledningsevne i asken blev målt på en suspension af 10 g tør aske og 25 ml destilleret vand. Efter 1 time på rystebordet blev pH og ledningsevne målt direkte i suspensionen med elektroder.

Indholdet af organisk stof blev bestemt som vægttabet ved udglødning ved 550°C i 30 min.

Kornstørrelsesfordelingen blev bestemt med laserdiffraktometer

Opløselighed i vand blev vurderet ved følgende procedure: 50 g tør aske blev suspenderet i 500 ml destilleret vand, efter bundfældning blev det meste af vandet dekanteret fra, og der blev tilsat nye 500 ml destilleret vand. Dette blev gentaget, så asken i alt blev vasket tre gange i 500 ml destilleret vand. Til sidst blev askesuspensionen filteret, asken tørret og vejjet. Fra Lundtofte-asken var der sorte partikler, som flød ovenpå vandet ved første vask. Disse partikler blev opsamlet, tørret og vejjet.

Gasudvikling ved suspension i 10% HNO_3 blev målt en volumetrisk calcimeter metode.

3.2.2.2 Morfologi og askemineralogi

Askepartiklernes morfologi blev studeret med Scanning Elektron Mikroskop (SEM). Analyserne blev udført ved 15 kV med large field detektor og X-ray cone. Til denne analyse blev askepartikler samlet op på et stykke karbon-tape og placeret i SEM prøvekommeret uden yderligere prøveforberedelse. Fordelingen af grundstoffer blev undersøgt med SEM-EDX.

De to askers mineralogi blev studeret med røntgendiffraktion (XRD) med det formål at identificere de primære krystallinske faser. Det anvendte instrument var et "PANanalytical X'Pert Pro". Analyserne blev udført ved 45 mA og 40 kV under $\text{Cu K}\alpha$ stråling med en 2θ X' Celerator detektor. Prøverne blev scannet i intervallet $4-100$ 2θ .

3.2.3 Ekstraktion af metaller, tungmetaller og fosfor i syre

3.2.3.1 HNO_3 – pH og frigivelse af fosfor og metaller

For at vurdere frigivelsen af forskellige kemiske grundstoffer (P, Al, Fe, Na, K, Mg, Mn, Cu og Zn) fra asken som funktion af pH i en suspension, blev der udført ekstraktionsforsøg med 5,0 g tør aske (tørret ved 105°C i 24 timer) og 25 ml af HNO_3 af forskellig styrke. De syrekoncentrationer, som blev anvendt var: 0,01 M; 0,05 M; 0,08 M; 0,1 M; 0,3 M; 0,5 M; 0,7 M; 1,0 M og 1,5 M HNO_3 . Som reference blev der udført en tilsvarende ekstraktion i destilleret vand. Alle ekstraktioner blev udført som dobbeltbestemmelse.

Asken var suspenderet i salpetersyre i 1 uge (holdt i suspension på rystebord), hvorefter der blev målt pH med en pH elektrode umiddelbart efter en sedimentation af askepartiklerne. Suspensionerne blev herefter filtreret gennem $0,45\ \mu\text{m}$ filterpapir under vakuum. Filtratet blev analyseret på ICP (P, Al, Fe, Cu, Zn, Cd, Fe, Ni, Pb, Mg, Na og K).

3.2.3.2 H_2SO_4 – ekstraktionstid, syrekoncentration

Der blev også udført serier med ekstraktion i svovlsyre. Der blev udført ekstraktioner i H_2SO_4 med varierende koncentrationer, med forskellige væske:tørstof forhold (L:S) samt forskellige tidsrum (2 timer eller 1 uge). Alle ekstraktioner er udført i 50 ml svovlsyre og i dobbeltbestemmelse. En oversigt over ekstraktioner med H_2SO_4 ses i Tabel 1.

Asken blev holdt suspenderet i syren i det angivne tidsrum på et rystebord. Ledningsevne og pH blev målt direkte i suspensionen, hvorefter suspensionerne blev filtreret gennem 0,45 µm filterpapir under vakuum og konserveret med HNO₃ i autoklave. Filtratet blev analyseret på ICP.

Enkelte askeprøver fra filterpapiret blev gemt til SEM-EDX analyse. Askeprøvens morfologi og kortlægning af grundstoffer blev udført på disse frafilterede askeprøver med SEM-EDX (efter lufttørring i stinkskab).

Prøve	Aske (g)	Konc. H ₂ SO ₄ (M)	Væske:tørstof (g:ml)	Tid
1	25	0,08	2	2 timer
2	10		5	
3	5		10	
4	2,5		20	
5	25	0,19	2	2 timer
6	10		5	
7	5		10	
8	2,5		20	
9	25	0,38	2	2 timer
10	10		5	
11	5		10	
12	2,5		20	
13	25	0,19	2	1 uge
14	10		5	
15	5		10	
16	2,5		20	

TABEL 1: OVERSIGT OVER FORSØG MED KEMISK EKSTRAKTION FRA ASKE I H₂SO₄

3.3 Elektrodialytisk separation

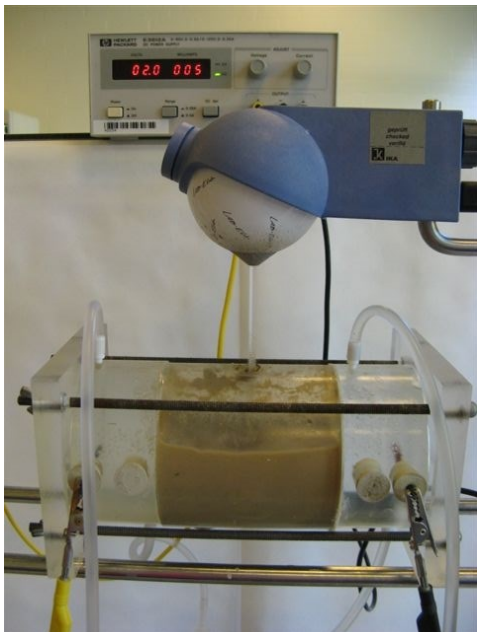
3.3.1 Laboratorieopstilling til elektrodialytisk separation

En cylindrisk laboratoriecelle af PVC blev anvendt til de elektrodialytiske separationsforsøg (Figur 2). Cellen består af tre kamre som skitseret på Figur 1. Det midterste kammer er 10,0 cm langt og de to yderste kamre (elektrodekamrene) er 5,0 cm lange. Cellens indre diameter er 8,0 cm.

I det midterste kammer er asken suspenderet i svovlsyre (referenceforsøg i destilleret vand). Under behandlingen holdes asken i suspension ved omrøring. En HETO motor (med omdrejningshastighed på ca. 1300 rpm) blev placeret over cellen, monteret med en glaspind og en plasticflap (5,5 cm · 0,5 cm). Oprøreren (plasticflappen) blev ført ned i suspensionen gennem et hul (1 cm i diameter) øverst i det midterste kammer. Hullet omkring glaspinden blev ikke lukket.

De to yderste kamre i cellen var elektrodekamre. Elektroderne var begge inerte elektroder af platinbelagt titanium fra Permascand. De var placeret i gummipropper, som sørgede for, at det hul på 1 cm i diameter, hvori elektroderne blev placeret, var tæt. Procesvæskerne (anolyt og katolyt) blev cirkuleret hver for sig mellem kammer og en standflaske. Procesvæskerne var 0,5 l af 0,01 M NaNO₃ med pH justeret til 2 med HNO₃. Forsøgene blev alle kørt med konstant strømstyrke, og den ønskede strømstyrke blev påtrykt elektroderne med en Hewlett Packard E3612A strømforsyning.

De tre kamre i cellen blev adskilt af ionbyttermembraner fra Ionics. Mellem det midterste kammer og anolytten var en anionbyttermembran (anion 2204 SZRA B02249C) og mellem det midterste kammer og katolytten var en kationbyttermembran (cation CR67 HUYN 12116B).



FIGUR 2 LABORATORIECELLE TIL ELEKTRODIALYTISK SEPARATION. ASKEN HOLDES I SUSPENSION MED EN OMRØRER MEDENS DET ELEKTRISKE FELT PÅTRYKES.

3.3.2 Forsøgenes udførelse og forsøgsserier

Alle forsøg blev udført ved konstant strømstyrke, og variationen i spænding mellem elektroderne blev fulgt ved én daglig aflæsning. Hver dag blev der udtaget prøver fra midterkammeret til måling af pH og ledningsevne. Prøverne blev hældt tilbage i kammeret efter analysen. Ligeledes blev der taget prøver fra anolyt og katolyt til måling af pH. Også disse prøver blev hældt tilbage i kammeret efter analysen. Når pH i katolytten steg til over 2, blev der tilsat HNO_3 , således at pH kom til at ligge mellem 1 og 2.

Der blev udført i alt 17 elektrodialytiske separationsforsøg under det første projekt. Tabel 2 og Tabel 3 giver en oversigt over de forskellige forsøgsparametre, der har været i forsøgene med henholdsvis Lundtofteaske og Avedøreaske. For hver aske blev der udført forsøg med forskellige væske:tørstof forhold (L:S), svovlsyrekoncentrationer i midterkammeret og forsøgstider. For hver aske blev der udført referenceforsøg, hvor asken blev suspenderet i destilleret vand.

Eksp.	Væske i M	Aske (g)	Væske:Tørstof	Strømstyrke (mA)	Varighed (døgn)
LA	Dest.vand	50	7	40	14
EDS I					
LB	0.19 M H ₂ SO ₄	50	7	50	3
LC	0.19 M H ₂ SO ₄	50	7	50	7
LD	0.19 M H ₂ SO ₄	50	7	50	10
LE	0.19 M H ₂ SO ₄	50	7	50	15
LF	0.19 M H ₂ SO ₄	50	7	50	23
EDS II					
LG	0.38 M H ₂ SO ₄	35	10	50	3
LH	0.38 M H ₂ SO ₄	35	10	50	7
LI	0.38 M H ₂ SO ₄	35	10	50	10
LJ	0.38 M H ₂ SO ₄	35	10	50	14

TABEL 2: OVERSIGT OVER ELEKTRODIALYTISKE SEPARATIONSFORSØG UDFØRT MED LUNDTOFTEASKE

Eksp.	Væske i M	Aske (g)	Væske:Tørstof	Strømstyrke (mA)	Varighed (døgn)
AA	Dest.vand	50	7	40 ^A	14
AB	Dest.vand	50	7	30 ^B	14
AC	0.19 M H ₂ SO ₄	17.5	20	50	7
AD	0.19 M H ₂ SO ₄	35	10	50	7
AE	0.19 M H ₂ SO ₄	70	5	50	7
AF	0.19 M H ₂ SO ₄	17.5	20	50	14
AG	0.38 M H ₂ SO ₄	35	10	50	7

TABEL 3: OVERSIGT OVER ELEKTRODIALYTISKE SEPARATIONSFORSØG MED AVEDØREASKE (A DET VAR IKKE MULIGT AT OPRETHOLDE EN STRØMSTYRKE PÅ 40 MA GENNEM HELE FORSØGET. B FORSØGET BLEV SAT OP 1 DØGN FØR STRØMMEN BLEV SLUTTET)

3.4 Karakteristik af asker – resultater og diskussion

3.4.1 Kemisk sammensætning

Koncentrationerne af forskellige macroelementer og tungmetaller, pH, ledningsevne, glødetab, gasudvikling i reaktion med salpetersyre, vandopløselige anioner og kornstørrelsesfordeling for de to asker ses i Tabel 4.

	Lundtofte-aske	Avedøre-aske
pH (H ₂ O)	10,0 ± 0,02	10,3 ± 0,3
Ledningsevne (mS/cm)	32,4 ± 1,1	1,69 ± 0,04
Glødetab (550°C)	5,7 ± 0,06	0,19 ± 0,02
Opløselighed i vand (%)	21,5	2,7
Gasudvikling (ml gas/g)	23,9 ± 0,5	2,0 ± 0,2
P (g/kg)	69,9 ± 2,7	99,0 ± 1,3
Na (g/kg)	69,0 ± 1,9	3,7 ± 0,3
Al (g/kg)	67,0 ± 3,0	19,7 ± 0,6
Fe (g/kg)	15,7 ± 0,9	58,1 ± 1,3
K (g/kg)	5,0 ± 0,01	5,4 ± 0,01
Mg (g/kg)	4,2 ± 0,3	11,8 ± 1,5
Zn (g/kg)	1,7 ± 0,01	2,0 ± 0,1
Cu (mg/kg)	540 ± 8	690 ± 22
Mn (mg/kg)	280 ± 4	710 ± 360
Pb (mg/kg)	85 ± 1,4	112 ± 1
Cr (mg/kg)	43 ± 1,0	79 ± 1
Ni (mg/kg)	29 ± 0,8	72 ± 1
Cd (mg/kg)	2,5 ± 0,1	4,7 ± 0,04
Vandopløseligt Cl ⁻ (mg/kg)	2550 ± 880	29 ± 0,7
Vandopløseligt NO ₃ ⁻ (mg/kg)	510 ± 3	4,4 ± 0,2
Vandopløseligt SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	22.100 ± 3400	4490 ± 120
Kornstørrelse d ₁₀ (µm)	17	22
Kornstørrelse d ₅₀ (µm)	115	110
Kornstørrelse d ₉₀ (µm)	280	300
Kornstørrelse d ₁₀₀ (µm)	450	550

TABEL 4: KARAKTERISTIK AF DE TO ASKER

Begge asker er basiske med pH på ca. 10, men ud over dette har de to asker meget forskellige karakteristika.

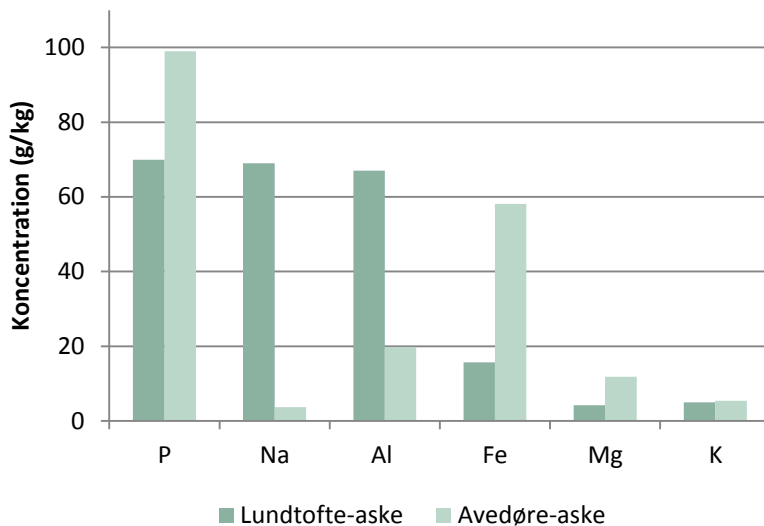
Glødetabet er meget lavt i Avedøreasken (0,2%), hvilket viser en god forbrænding. Glødetabet i Avedøreasken er lavere end glødetabet i samtlige af 7 engelske slamaske, som blev karakteriseret i (Donatello, 2009). I de engelske slamasker lå glødetabet mellem 0,9 og 2,1%. Glødetabet i Lundtofteasken er højere (5,7%), hvilket kan indikere, at forbrændingen ikke har været optimal på det tidspunkt, hvor askeprøven blev udtaget (en god forbrænding er almindeligvis vist ved et glødetab på under 4%) (Donatello, 2009). Under ekstraktionsforsøgene med Lundtofteasken blev det dog observeret, at små sorte partikler flød oven på væskefasen. Dette kan være aktivt kul fra røggasrensningen, og det kan være årsagen til det relativt høje glødetab, som i så fald ikke er relateret til forbrændingen. Vægtmæssigt viste det sig, at disse partikler udgjorde ca. 6%, da de blev frasepareret mekanisk, hvilket svarer fint overens med glødetabet.

Lundtofteasken er betydelig mere reaktiv i vand og syre end Avedøreasken, hvilket ses af, at opløseligheden i vand er næsten 10 gange højere. Ledningsevnen målt i en askesuspension i vand er ligeledes meget højere (ca. 20 gange), og gasudviklingen ved reaktion med syre er mere end 10 gange højere.

Koncentrationerne af forskellige makroelementer i de to asker er grafisk illustreret på Figur 3. Det ses, at der er ret stor variation mellem de to asker. Fælles for dem er dog, at de indeholder en høj koncentration af fosfor, 7% og 10%, hvilket gør de to asker til potentielle sekundære ressourcer for fosfor.

Den høje Al koncentration i Lundtofteasken og den høje Fe koncentration i Avedøreasken afspejler de kemikalier, som blev anvendt til fældning af fosfor under spildevandsrensningen.

Na koncentrationen i Lundtofteasken er meget høj i forhold til koncentrationen i Avedøreasken. Den høje Na koncentration i Lundtofteasken stammer fra natriumbicarbonat, som anvendes til røggasneutralisering. Den høje opløselighed af Lundtofteasken er afspejlet i høje koncentrationer af vandopløseligt chlorid og sulfat i sammenligning med Avedøreasken.



FIGUR 3: KONCENTRATIONER AF FORSKELLIGE MAKROELEMENTER I DE TO ASKER

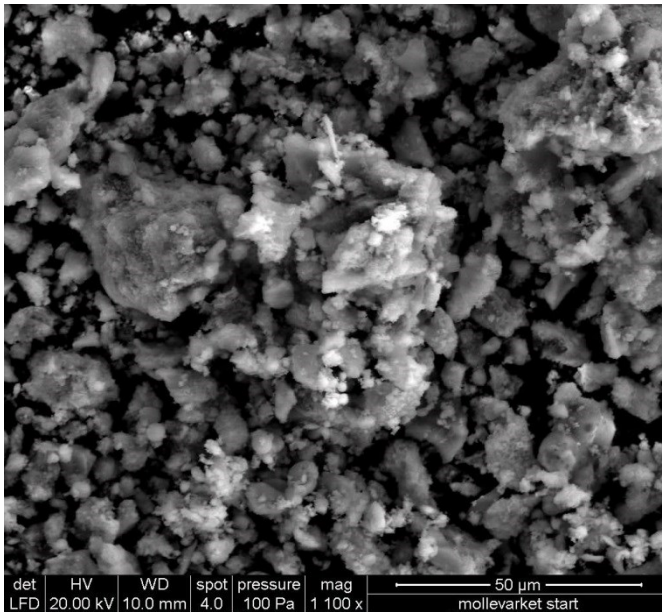
Indholdet af de målte tungmetaller (i relation til tørstof) er, jf. tabel 4, lidt højere i Avedøreasken end i Lundtofteasken, men koncentrationerne er lave i begge asker. Cyr et al (2007) indsamlede data for en række forskellige slamasker fra litteraturen. Koncentrationen af alle tungmetaller (Tabel 4) i de to danske asker er langt under middelkoncentrationerne fra de 17, der var inkluderet i litteraturstudiet. Koncentrationerne i de to danske asker ligger tæt på de minimumsværdier, som Cyr et al (2007) rapporterede, og koncentrationen af Cd i Lundtofteasken og Ni i begge asker ligger endda under den mindste værdi.

Sammenlignes tungmetalkoncentrationerne fra Tabel 4 med tørstofrelaterede grænseværdier i Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 1650 af 13. december om anvendelse af affald til jordbrugsformål, ses det, at det kun er Cd, som overskrider grænseværdien for begge asker. Grænseværdien for Cd er 0,8 mg/kg TS. I Avedøreasken er Ni koncentrationen på 72 mg/kg også for høj, idet grænseværdien er på 30 mg/kg TS. Generelt må det dog siges, at de to danske slamaskers indhold af tungmetaller er lavt.

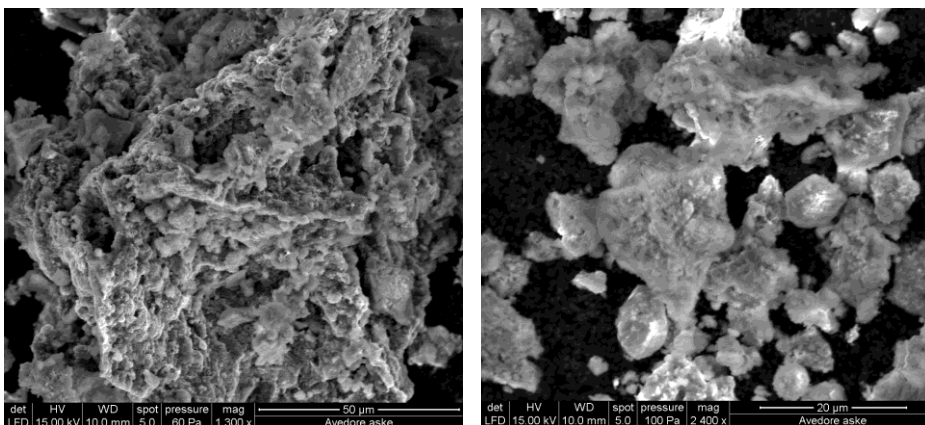
3.4.2 Morfologi

Askernes kornstørrelsen er i Tabel 4 angivet med de fire diametre d_{10} , d_{50} , d_{90} og d_{100} , dvs. de diametre, hvor henholdsvis 10, 50, 90 og 100% af askepartiklerne er mindre. Det ses, at volumenprocenten af små partikler er størst i Lundtofteasken (d_{10} er mindre), mens der er flest partikler i den største andel i Avedøreasken (d_{90} og d_{100} er størst her). Sammenlignes med litteraturen, hvor d_{50} ofte angives, ligger disse asker indenfor det almindeligt rapporterede (se f.eks. Biswas, 2009 og Donatello, 2010)

Figur 4 og Figur 5 er SEM billeder af de to asker. Den forholdsvis store variation i kornstørrelse for begge asker ses tydeligt. Variationen er størst for Avedøreasken. Der er indsat to billeder med askepartikler i forskellige størrelser (a) en del af en stor partikel (>100 μm) og (b) en gruppe af mindre partikler (mellem ca. 1 μm og 20 μm).



FIGUR 4: SEM BILLEDE AF LUNDTOFTEASKE



FIGUR 5: SEM BILLEDER AF AVEDØREASKE (A) AF EN AF DE STØRRE PARTIKLER OG (B) EN GRUPPE SMÅ PARTIKLER

Partiklernes form er generelt irregulær. Partiklernes overflade viser, at askepartiklerne består af sammenkittede krystallinske eller semi-krystallinske dele. Dette ses tydeligst på den store Avedøreaske partikel (Figur 5a), og denne partikel ser også ud til at have en åben struktur i det sammenkittede områder, dvs. den er delvis porøs. Askepartiklerne minder meget om de engelske slamaskepartikler, der blev vist med SEM billeder i (Donatello, 2009).

3.4.3 Mineralogi

Fra SEM billederne forventes det, at asken består af både krystallinske og amorfe dele. Elemental mapping er udført for de partikeloverflader, som er vist på Figur 4 og Figur 5. For Lundtofteasken er O, P, Fe og Al fordelt over partikeloverfladerne, og disse elementer er ikke koncentreret i afgrænsede områder, sådan som Si, S, Na og Cl er det. K og Ca er en mellemting. De er fordelt over alle partikeloverflader, men der er også få afgrænsede områder med højere koncentration. For askepartiklerne fra Avedøreasken gælder det, at alle elementerne O, P, Na, Mg, Al, K, Ca, og Fe ligger fordelt ud over partikeloverfladerne. Si er primært i afgrænsede områder. Det samme gælder for S i den store partikel, mens S er jævnt fordelt over de små partikler. På baggrund af dette kan

det konkluderes, at det er nødvendigt at opløse askepartiklerne for at kunne separere fosfor fra metaller. Da fosfor er spredt ud over de fleste askepartikler, er det ikke muligt at foretage separationen ved simpel partikelseparation, som det også blev fundet i Cyr et al. 2007 for andre slamasker.

Tolkningen af mønstrene i røntgendiffraktogrammerne viste forskelle i de primære krystallinske faser i de to asker (Tabel 5). Askerne havde dog det til fælles, at de begge havde en stor amorf fraktion, som det også kunne vurderes ud fra SEM-EDX analysen. Størrelsen af den amorfe fase blev ikke bestemt, men det er typisk rapporteret, at den amorfe indhold udgør 40-74% af slamasker (Cyr et al. 2007).

MINERAL	KEMISK FORMEL	AVEDØRE- ASKE	LUNDTOFTE-ASKE
SILICIUMOXID (KVARTS)	SiO ₂	X	X
JERNOXID	Fe ₂ O ₃	X	
NATRIUMSULFAT	Na ₂ SO ₄		X
CALCIUMFOSFAT	HCA ₆ FE ₆ P ₆ O ₂₅ ·10H ₂ O	(X)	
	CA ₁₈ MG ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄	(X)	(X)
	B-CA ₃ (PO ₄) ₂	(X)	(X)

TABEL 5: MINERALOGI I DE TO SLAMASKER. (X - IDENTIFICEREDE FASER, (X) – FORESLÅET MINERAL

Kvarts (SiO₂) blev identificeret i begge asker, og i litteraturen er der generelt overensstemmelse om, at der er kvarts i slamasker (e.g. Cyr et al. 2007). Jernoxid blev identificeret i Avedøreasken, hvilket også er en forbindelse, som er identificeret i flere udenlandske slamasker (Cyr et al. 2007, Donatello et al 2010). På Avedøreværket fældes fosfor med jern, og måske viser tilstedeværelsen af store mængder jernoxid, at asken stammer fra slam, hvor Fe har været anvendt til fosforfældning. Aluminiumfosfater blev ikke identificeret i Lundtofteasken med XRD. Det på trods af, at SEM-EDX analysen indikerede tilstedeværelse af sådanne mineraler, da der er fuldstændig overlap mellem P og Al. Med XRD er det kun krystallinske faser, som identificeres, og det er muligt, at aluminiumfosfater udgør noget af den amorfe fase. Aluminiumfosfat er tidligere blevet identificeret i en anden slamaske (Biswas 2009).

I Lundtofteasken blev natriumsulfat identificeret som krystallinsk fase. Natriumsulfat er ikke tidligere rapporteret i slamasker, men at mineralet eksisterer i Lundtofteasken, understøttes af SEM-EDX analysen, hvor der er tydeligt overlap mellem Na og S. Koncentrationerne af Na⁺ og SO₄²⁻ var også høje (Tabel 4). Na⁺ koncentrationen er dog i overskud i forhold til SO₄²⁻, og det er således ikke alt Na, som findes som natriumsulfat.

EDX analysen indikerede calciumfosfater, men de kemiske formler kunne ikke identificeres tydeligt, og de formler, som er angivet i Tabel 5, er derfor behæftet med nogen usikkerhed. Ca₃(PO₄)₂ er tidligere blevet identificeret i slamaske (Donatello 2010). I Avedøreasken kan det dog med sikkerhed siges, at fosfor forekommer i mineraler med både jern og calcium, men denne kombination blev ikke fundet i Lundtofteasken.

Den semi-kvantitative metode, Reference Intensity Ratio (RIR), som er baseret på diffraktionsenergien af en given fase i sammenligning med aluminium blev anvendt til at vurdere massefordelingen af de primære krystallinske faser i de to asker. Massefordelingerne var:

- Quartz > calciumfosfat > natriumsulfat (Lundtofteaske)
- Quartz > calciumfosfat > jernoxid (Avedøreaske)

3.4.4 Kort sammenfatning over de to askers karakteristika

Askerne har en høj koncentration af fosfor, henholdsvis 7% og 10% for asken fra Lundtofteværket og Avedøreværket, hvilket gør de to asker til potentielle sekundære fosforressourcer.

På de to værker anvendes forskellige kemikalier til fældning af fosfor under spildevandsrensningen, hvilket afspejler sig i forskellige karakteristika for de to slamasker. På Avedøreværket anvendes jernholdige, og på Lundtofte rensningsanlæg anvendes aluminiumholdige fældningskemikalier. I slamaskerne fra de to værker er der således henholdsvis en høj koncentration af Fe og Al.

Koncentrationen af tungmetaller er lav i begge asker i forhold til koncentrationer, rapporteret for udenlandske slamasker. I forhold til Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 1650 af 13. december om anvendelse af affald til jordbrugsformål er Cd koncentrationen for høj i askerne. I Avedøreasken overskrides også Ni koncentrationen. Koncentrationerne af de øvrige tungmetaller er under grænseværdien.

Lundtofteasken er mere reaktiv i vand og syre end Avedøreasken. Opløseligheden i vand var f.eks. på 21,5% vægt mod 2,7% for Avedøreasken.

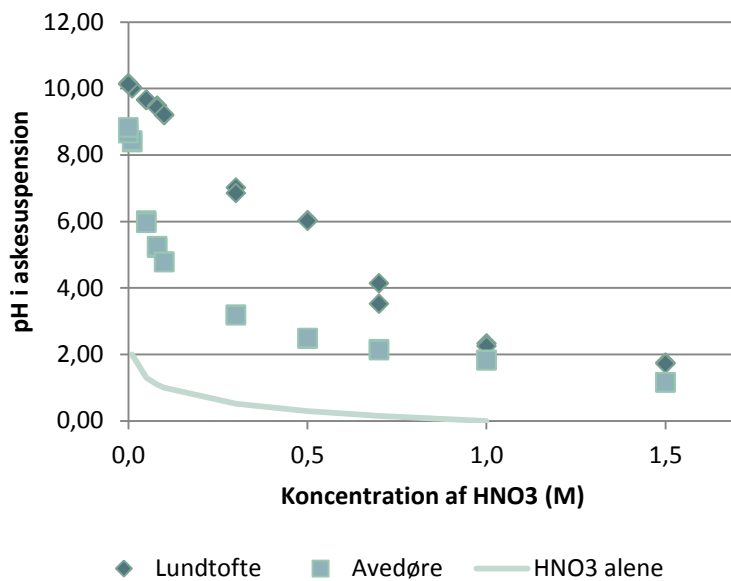
Askerne består af sammenkittede krystallinske eller semi-krystallinske faser. Der blev identificeret kvarts i begge asker. Begge asker indeholdt også calciumfosfat, men den endelige mineralske struktur er ikke bestemt. Avedøreasken indeholdt også krystallinsk jernoxid, medens Lundtofteasken indeholdt natriumsulfat.

3.5 Syrevask

3.5.1 Bufferkapacitet og syretilsætning

Frigivelsen af fosfor og tungmetaller fra slamaske er pH afhængig, og frigivelsen stiger generelt med faldende pH (Donatello 2009). Askens bufferkapacitet er afgørende for syreforbruget til forsuring af en suspension af slamaske. De to eksperimentelle asker er basiske (Tabel 4), og for at vurdere bufferkapacitet og syreforbrug blev der udført ekstraktionsforsøg.

I Figur 6 er pH i askesuspensioner væske-tørstof forholdet (L:S) (L:S = 5) vist som funktion af koncentrationen af HNO_3 , hvori asken er suspenderet. Til sammenligning ses pH i den rene syre. Det ses, at begge asker virker neutraliserende på syren. Lundtofteasken har en højere bufferkapacitet end Avedøreasken, hvilket passer fint med den højere reaktivitet (Tabel 4). Askernes syreforbrug til opnåelse af bestemt pH i en askesuspension kan bestemmes ud fra figur 6.



FIGUR 6: PH I ASKESUSPENSIONER VED FORSKELLIGE KONCENTRATIONER AF SALPETERSYRE

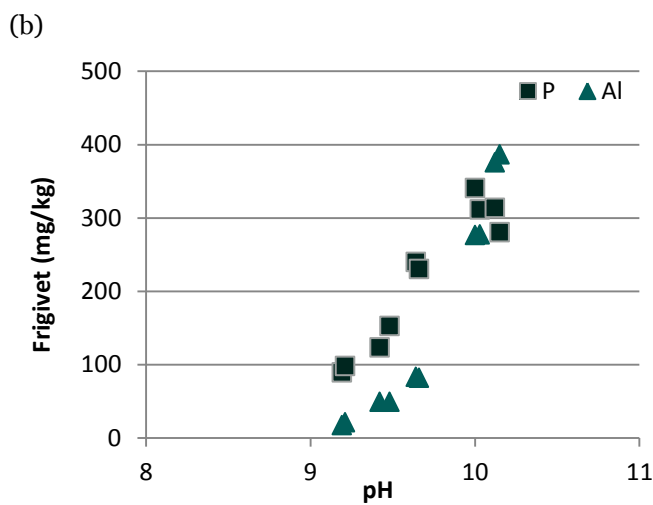
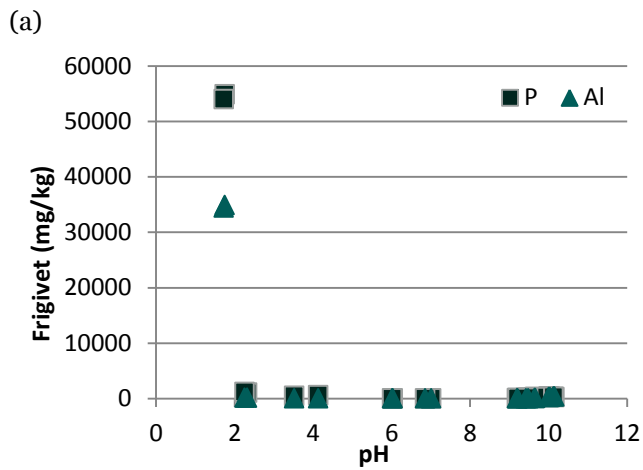
3.5.2 Ekstraktion i HNO₃

3.5.2.1 Lundtofteaske

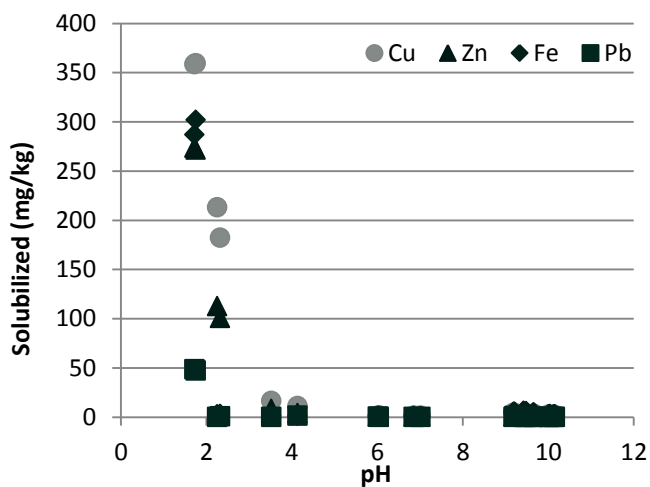
På Figur 7 og Figur 8 ses den frigivne mængde af forskellige elementer som funktion af pH for Lundtofteasken. I forbindelse med syrevask af slamasker er det oftest svovlsyre, som foreslås. Til at undersøge forskellige grundstoffers frigivelse som funktion af pH er det dog nødvendigt at anvende HNO₃ og ikke H₂SO₄, da der kan forekomme udfældninger mellem forskellige kationer og sulfat, når H₂SO₄ anvendes, og herved vil frigivelse af disse give et forkert billede.

Figur 7 viser frigivelsen af P og Al til ionform i væskefasen, og Figur 8 viser frigivelsen af Fe, Cu, Zn og Pb. Der blev frigivet mindre end 15 mg/kg af Cd og Ni fra asken i det undersøgte pH interval. Disse elementer er ikke vist på figurerne, men også her er der tendens til en større frigivelse med faldende pH.

I Lundtofteasken var partiklerne med Na vandopløselige i stor udstrækning, idet frigivelsen af Na var ca. 68 g/kg uanset pH, og det svarer til den totale koncentration af Na, som var 69 g/kg (Tabel 4).



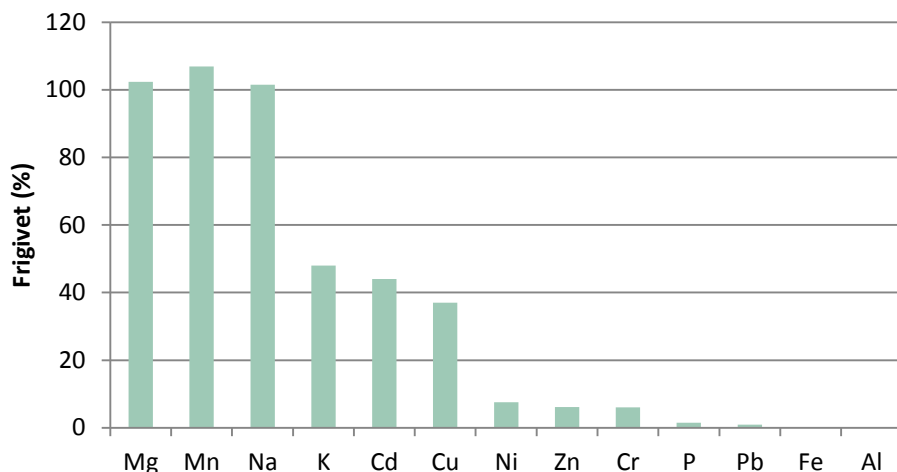
FIGUR 7: FRIGIVELSE AF P OG AL FRA LUNDTOFTEASKEN SOM FUNKTION AF PH (A) HELE DET UNDERSØGTE PH INTERVAL OG (B) FOR PH OVER 9



FIGUR 8: FRIGIVET CU, ZN, FE OG PB FRA LUNDTOFTEASKEN SOM FUNKTION AF PH (GRUNDSTOFFER MED HØJE KONCENTRATIONER FRIGIVET)

Bortset fra Na udviste frigivelsen af alle de andre undersøgte grundstoffer en pH afhængighed, hvor den største frigivelse blev fundet ved laveste pH. For Al og P var der yderligere en mindre frigivelse ved de mest basiske værdier (figur 7(b)), hvilket ikke var tilfældet for Avedøreasken. Ved de neutrale pH værdier 6-7 blev der frigivet mindre end 20 mg/kg af begge disse elementer.

Den procentvise frigivelse af en række grundstoffer fra Lundtofteasken ved ekstraktionen i 1,0 M HNO₃ ses på Figur 9. Harmløse grundstoffer (Mg, Mn, Na og K) frigives med størst procentdel, herefter kommer tungmetallerne (Cd, Cu, Ni, Zn og Cr), mens P, Fe og Al frigives med under 1% ved denne styrke af syren. Dette billede viser, at det ikke er muligt at få frigivet fosfor fra Lundtofteasken ved syreekstraktion uden samtidig at få frigivet tungmetaller, idet tungmetallerne frigives ved højere pH end P.



FIGUR 9: LUNDTOFTEASKE. DEN PROCENTVISE FRIGIVELSE AF ELEMENTER VED EKSTRAKTION I 1,0 M HNO₃ (PH I SUSPENSIONEN VAR 2,3)

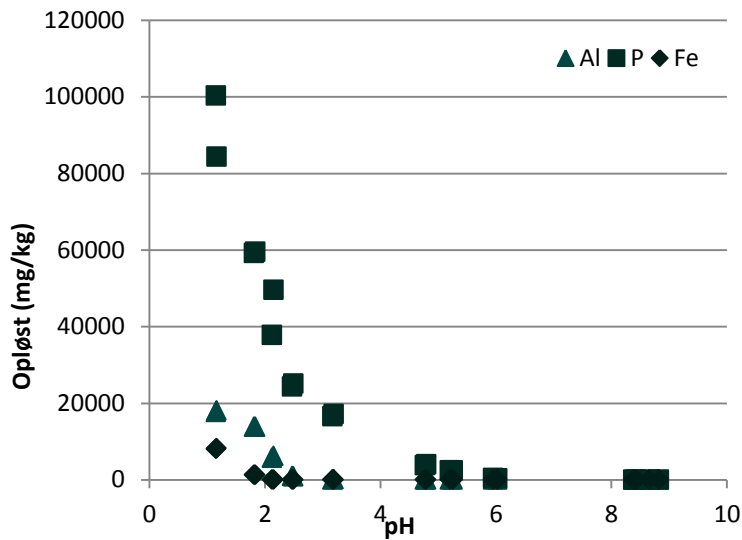
3.5.2.2 Avedøreaske

På Figur 10 og Figur 11 ses den frigivne mængde af forskellige grundstoffer som funktion af pH for Avedøreasken.

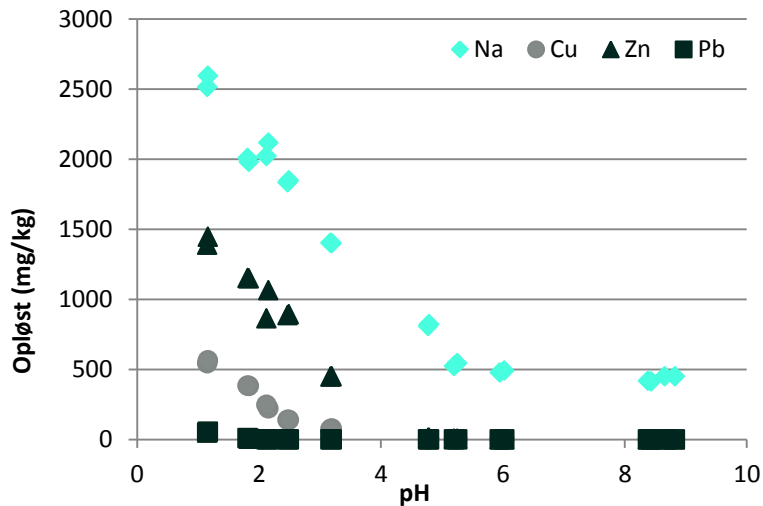
Som for Lundtofteasken blev der frigivet de højeste koncentrationer for P og Al, og for fosfor går frigivelsen mod 100% i 1,5 M HNO₃. Frigivelsen af Fe var lav i forhold til Al i ekstraktionerne med Avedøreaske på trods af det høje indhold. Ved XRD analysen blev der fundet jernoxid (Fe₂O₃) (Tabel 5), og dette mineral er uopløseligt i syre (Donatello, 2009), hvilket kan forklare den lave Fe frigivelse.

Modsat Lundtofteasken, er frigivelsen af Na afhængig af pH i Avedøreasken. Na blev fundet ved XRD at ligge som opløseligt Na₂SO₄ i Lundtofteasken, mens mineralogien vedr. Na ikke kunne bestemmes i Avedøreasken (koncentrationen var meget lavere). Kun en mindre del af Na (ca. 500 mg/kg) i Avedøreasken er ikke bundet på en måde, hvor frigivelsen er pH afhængig.

Zn frigives ved et højere pH (ca. 4) end Cu (ca. 3), som igen frigives ved et højere pH end Pb (ca. 1,5). I Lundtofteasken var dette billede også lidt anderledes, idet Cu og Zn frigivelsen startede ved samme pH (ca. 3) fra denne aske, hvilket tyder på, at Zn er bundet på forskellige måder i de to asker.

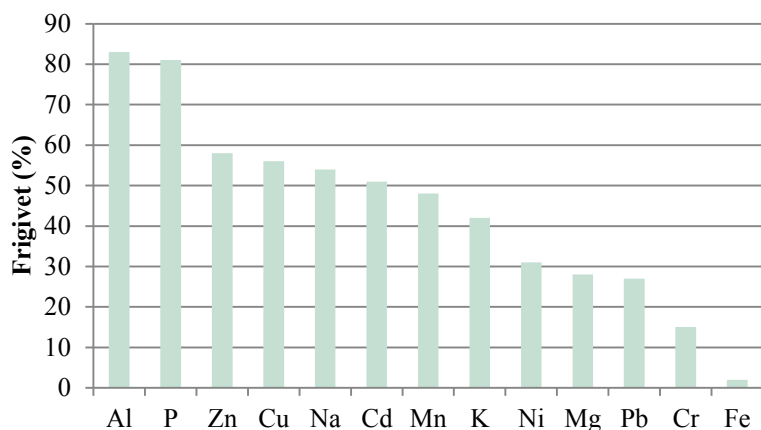


FIGUR 10: OPLØST AL, FE OG P FRA AVEDØRE-ASKEN SOM FUNKTION AF PH.



FIGUR 11: OPLØST NA, CU, ZN OG PB FRA AVEDØRE-ASKEN VED FORSKELLIG PH

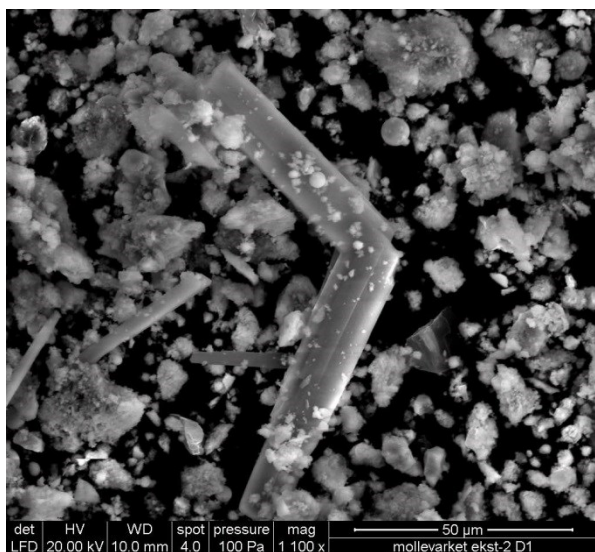
Den procentvise frigivelse af en række grundstoffer fra Avedøreasken ved ekstraktionen i 1,0 M HNO_3 ses på Figur 12. Helt generelt frigives større procentdele af elementerne ved sammenligning med Lundtofteasken (Figur 9). Med til denne sammenligning hører, at bufferkapaciteten er størst for Lundtofteasken, således at pH i suspensionen med 1,0 M HNO_3 er 2,3 mod 1,8 i suspensionen med Avedøreasken. Da frigivelsen af de fleste grundstoffer er pH afhængig, kan der således også generelt forventes en større frigivelse fra Avedøreasken ved samme syrekonzentration. Fra Lundtofteasken blev der frigivet under 1% af både P og Al. I Avedøreasken er det modsat, her ligger P og Al som de, der frigives i størst procentdel (mere end 80%). I det hele taget er der stor forskel på rækkefølgen af den procentvise frigivelse af grundstoffer fra de to asker i 1,0 M HNO_3 .



FIGUR 12: AVEDØREASKE. DEN PROCENTVISE FRIGIVELSE AF ELEMENTER VED EKSTRAKTION I 1,0 M HNO₃ (PH I SUSPENSIONEN VAR 1,8)

3.5.2.3 Ekstraktion i H₂SO₄

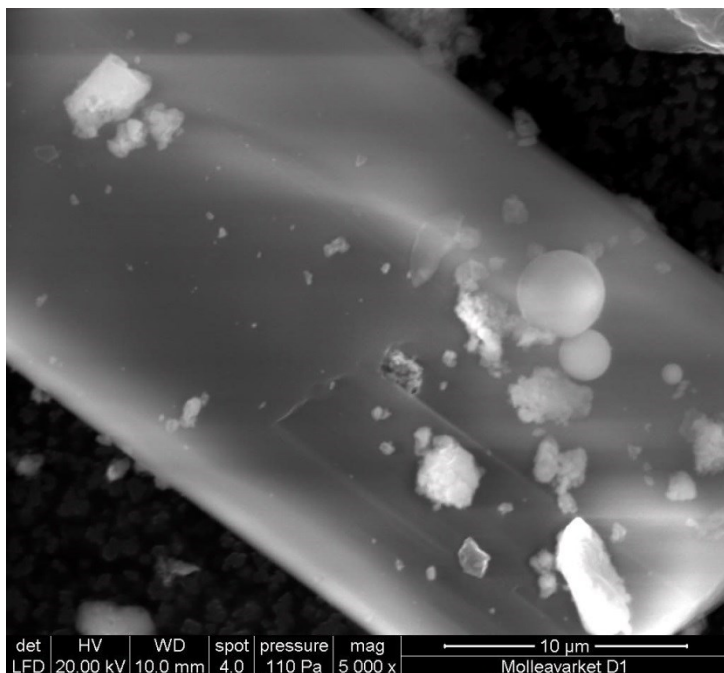
Kemisk ekstraktion i H₂SO₄ ved forskellige koncentrationer, L:S forhold og ekstraktionstid (2 timer og 1 uge) blev udført (se Tabel 1) (Ottosen et al 2013). Det forventes, at udfældning af især gips (CaSO₄ 2H₂O) vil forekomme, når askerne ekstraheres i H₂SO₄. Med SEM-EDX blev askernes morfologi og tilstedeværelse af gips efter ekstraktion H₂SO₄ undersøgt, og gipskrystaller blev identificeret. Et eksempel ses på Figur 13, hvor den lange, knækkede krystal og de mindre splinter alle består af Ca, S og O, hvilket identificerer gips (den aktuelle ekstraktion blev udført med L:S 20 og i 0,08 M H₂SO₄).



FIGUR 13: SEM BILLEDE AF LUNDTOFTEASKEN EFTER EKSTRAKTION MED SVOVLSYRE. DEN STORE, LANGE OG GLATTE KRYSTAL ER GIPS, LIGESOM DE SMÅ SPLINTER ER DET.

Overfladen af en gipskrystal blev undersøgt med høj forstørrelse (Figur 14). EDX analysen for denne krystal verificerer, at krystallen med overvæjende sandsynlighed er gips, da den består af S, Ca og O. Krystallens overflade fremstår helt glat og klart afgrænset. Umiddelbart ser det ud til, at de små partikler, der er foran krystallen ligger ovenpå og ikke som indbyggede i krystallens overflade. Partiklernes størrelse er under 5 μm. Der er både sfæriske partikler og partikler, som har en mere irregulær form. Uanset formen på partiklerne er det grundstofferne O, Al og P, som blev

identificeret i overfladen med SEM-EDX. Tidligere er aluminiumfosfat (AlPO_4) blevet identificeret i spildevandsslam (Cyr 2007), og det er muligt, at det er denne forbindelse, som også er til stede her. En enkelt af de små partikler består af Si og O, og det er sandsynligvis en kvartspartikel.



FIGUR 14: SEM BILLEDE AF OVERFLADEN PÅ EN GIPSKRYSTAL (FORSØG AD). DER LIGGER SMÅ SPHFERISKE PARTIKLER OG PARTIKLER MED EN RU OVERFLADE PÅ KRYSTALLEN.

3.5.2.4 Ekstraktionstid

Der blev udført to serier med kemiske ekstraktioner med forskellige L:S i 0,19 M H_2SO_4 , hvor den eneste parameter, som varierede, var ekstraktionstiden. I den ene serie var ekstraktionstiden 2 timer, mens den i den anden var 1 uge (se Tabel 1). Forsøgstiden på 2 timer blev valgt, fordi Donatello (2009) ved ekstraktioner med engelske slamasker havde fundet 2 timer som værende det optimale, idet desorptionskinetikken herefter blev fundet langsommere. I (Ottosen et al 2013) ses udviklingen i askesuspensionernes pH mellem de to ekstraktionstider samt frigivelsen af Cu, Al og P. Sammenfattende kan det siges, at ved en syrevask foregår der stadigvæk kemiske reaktioner i begge asker efter 2 timer.

Der frigives P fra alle ekstraktioner, hvor suspensionen er sur, men det gælder også, at den opløste P mængde falder mellem 2 timer og 1 uge. For Al ses det samme billede med undtagelse af suspensionen med den laveste pH på 2. Det er muligt, at P og Al sammen udfælder over tid. Ved den elektrodialytiske separation suspenderes asken i svovlsyre, og det elektriske felt påtrykkes umiddelbart efter. Hvorvidt det, at fosfor udfældes igen over tid, kommer til at få indflydelse på separationsprocessen, er ikke muligt at give et entydigt svar på, idet når det elektriske felt påtrykkes, fjernes opløste ioner fra suspensionen, og ligevægten forskydes således mod, at flere ioner frigives fra asken. Der er således to modsat rettede effekter, som spiller ind. En genudfældning af fosfor, som det blev set fra ekstraktionsforsøget og en øget opløsning som resultat af det elektriske felt.

3.5.2.5 Koncentration af H₂SO₄ og L:S

Tre serier med forskellige koncentrationer af H₂SO₄ (0,08 M, 0,19 M, og 0,38 M) blev udført. Indenfor hver serie blev L:S varieret mellem 2,5 og 20 (se Tabel 1), se (Ottosen et al 2013). Donatello (2009) fandt, at P frigivelsen var meget afhængig af L:S (ved konstant syretilsætning dvs. stærkere syrer er benyttet ved lavere L:S). Ved L:S på 5 blev der frigivet ca. 25% P mens der ved L:S på 15 og 20 blev frigivet mere end 80%. Også Al viste afhængighed af L:S, dog i mindre grad. Der er ingen tegn på, at tilsvarende gælder for de to asker i denne undersøgelse. Det er syretilsætningen (mol H⁺ pr kg aske), som har den altafgørende betydning for frigivelsen af Cu, Al og P indenfor det undersøgte interval (L:S fra 2,5 til 20).

3.5.3 Sammenligning af ekstraktion i de to syrer

For at sammenligne den kemiske ekstraktion i HNO₃ og H₂SO₄ er det nødvendigt, at sammenligningen sker på basis af mængden af tilsatte brintioner og ikke syrekoncentrationen, da der er dobbelt så mange mol brintioner i 1 mol H₂SO₄ end i 1 mol ved HNO₃. I dette projekt anvendes termen "syretilsætning", som er mol H⁺ pr. kg aske. Der er ved samme syretilsætning ikke afgørende forskel på den ekstraherede mængde af P, Al eller Cu, hvad enten der anvendes svovlsyre eller salpetersyre (Ottoen et al. 2013).

3.5.4 Valg af syretilsætning i forbindelse med elektrodialytisk separation

Svovlsyre vælges til den kombinerede syreextraktion og elektrodialytiske separation (EDS), idet svovlsyre er den billigste mineralske syre. Det er yderligere en fordel, at der ved brug af svovlsyre udfældes gips, da der således ikke anvendes strøm til at transportere Ca²⁺ og SO₄⁻ ud fra suspensionen.

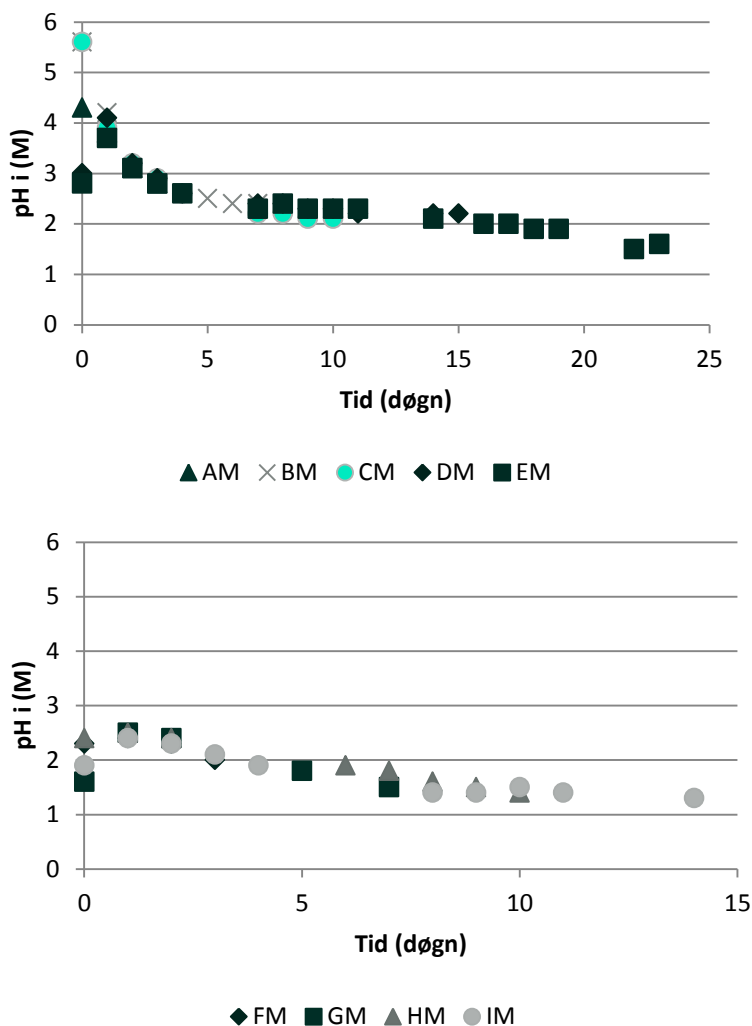
3.6 Elektrodialytisk separation Lundtofteasken – resultater og diskussion

Der er udført 2 serier af EDS eksperimenter med Lundtofteasken. Det, som primært adskiller serierne er, at koncentrationen af svovlsyre er forskellig (Tabel 2).

Hver serie indeholder forsøg, som kun adskiller sig ved den tid, hvori forsøget er kørt. I den ene serie (EDS I) er 50 g aske suspenderet i 350 ml 0,19 M H₂SO₄, og i den anden serie (EDS II) er 35 g aske suspenderet i 350 ml 0,38 M H₂SO₄. De to serier er således kørt ved syretilsætninger på henholdsvis 2,7 mol H⁺/kg og 7,6 mol H⁺/kg, hvilket svarer til en syretilsætning lige før frigivelsen af Cu, Al og P, og en syretilsætning, hvor hovedparten er frigivet, jævnfør Figur 7. Det er relevant at undersøge begge situationer, fordi det tidligere er vist under elektrodialytisk behandling af andre materialer, at en syretilsætning til det partikulære materiale, som skal behandles elektrodialytisk, ikke nødvendigvis giver en bedre fjernelse af de elementer, der er i fokus. Grunden til dette er, at tilsætning af syre giver en meget højere ledningsevne i suspensionen, bl.a. fra H⁺ ionen selv samt mod-ionen i syren. Disse letmobile ioner konkurrerer med de ioner, som separationen er sigtet mod, således at transporttallet for de ioner, som ønskes fjernet, bliver meget lavt (transporttallet for en bestemt type ion udtrykker hvor stor en del af strømmen, som er båret af netop denne). Et referenceeksperiment udført med Lundtofteasken suspenderet i destilleret vand viste dog, at bufferkapaciteten af asken er så høj, at det er meget tidskrævende at udføre elektrodialytisk separation på en suspension af Lundtofteaske i vand (bilag 2). Tilsætning af syre forventes at afkorte den nødvendige tid til den elektrodialytiske separation, men hvor stor en syretilsætning, der giver det bedste resultat, må undersøges eksperimentelt.

3.6.1 pH i askesuspensionen under den elektrodialytiske separation

Fra ekstraktionsforsøgene blev betydningen af askesuspensionens pH for frigivelsen af både tungmetaller og fosfor understreget. Under EDS forsøgene blev pH løbende målt direkte i askesuspensionen. På Figur 15 ses pH i midterkammeret over tid for forsøgene i de to forsøgsserier.



FIGUR 15: PH-UDVIKLINGEN I ASKESUSPENSIONEN I EDS FORSØGSSERIE I OG II MED LUNDTOFTE-ASKE

For begge forsøgsserier gælder det, at pH udviklingen i askesuspensionen følger samme mønster forsøgene imellem. Det er kun pH i startprøverne, som udtages kort tid efter, at strømmen er sluttet. Det varierer nævneværdigt, og det ligger sandsynligvis i, at det præcise tidspunkt for udtagning af denne prøve varierede lidt i forhold til, hvornår asken blev suspenderet i syre i midterkammeret, og strømmen sluttet.

Ved forsøgenes afslutning blev pH målt på asken, og her varierede pH mellem 2,7 og 3,2 for alle de 17 udførte forsøg (incl. forsøget med destilleret vand, hvor askens pH var 3,2).

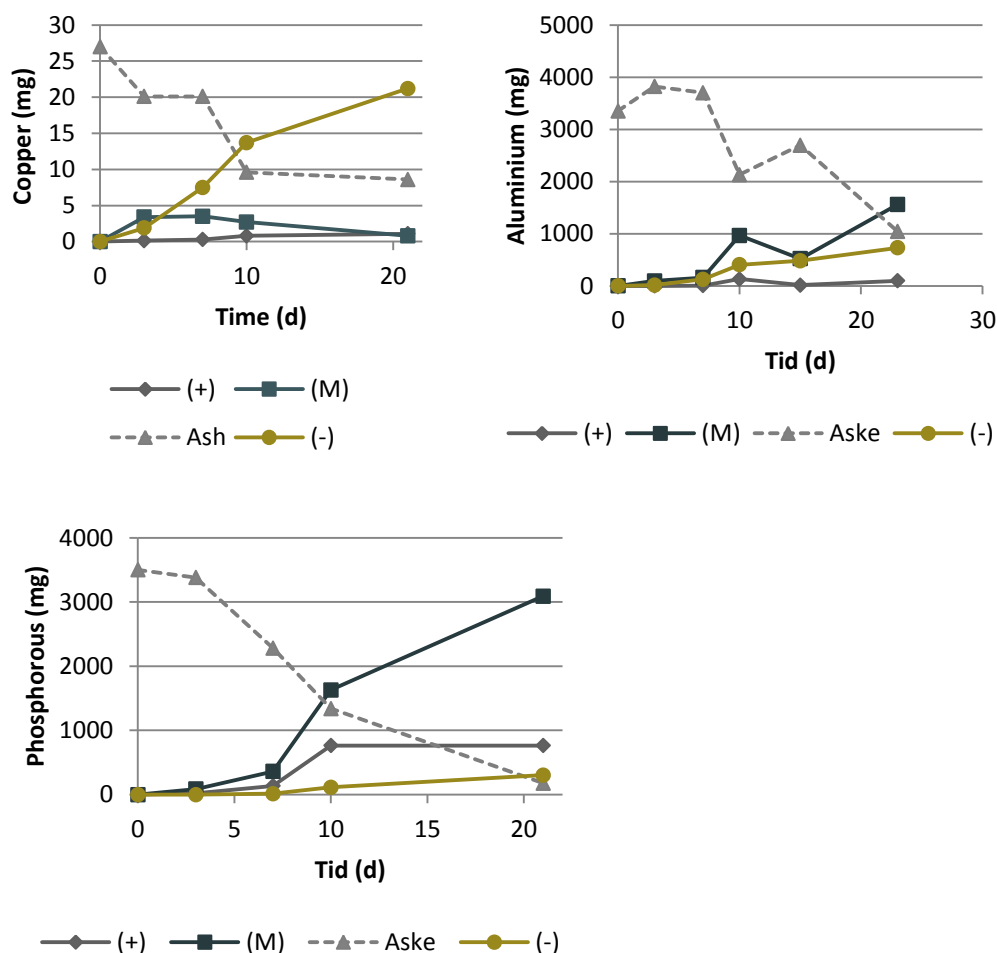
I serien med en syretilsætning på 7,6 mol H⁺/kg (EDS II) er pH i midterkammeret som forventet lavere ved starten af forsøgene end i forsøgene med syretilsætningen på 2,7 mol H⁺/kg (EDS I). I begge forsøgsserier ses det dog, at pH falder over tid, præcis som det er set ved elektrodialytisk behandling af andre partikulære materialer. Faldet i pH skyldes en kombination af ionbytning over kationbytttermembranen mellem H⁺ ioner fra katolytten og andre ioner i (M) samt vandsplitning på anionbytttermembranen. Faldet i pH er med til at frigive en stigende mængde af Cu, Al og P og således gøre dem mobile for elektromigration.

3.6.2 Elektrodialytisk separation af Cu, Al og P fra Lundtofte-aske

I denne rapport er det valgt, foruden fosfor, at fokusere på Cu som repræsentant for tungmetallerne og endelig på Al, som er med til at give de to asker så forskellige egenskaber.

Sammenholdes fordelingen af Cu, Al eller P i cellen ved afslutningen af de forskellige forsøg i hver forsøgsserie, kan forløbet af separationen vurderes, idet de forskellige forsøg havde forskellig varighed. På Figur 16 og Figur 17 ses fordelingen af disse kemiske grundstoffer over tid i cellen, dvs. i anodesiden (+), i asken, i væsken i midterkammeret (M) og i katodesiden (-). Anodeside og katodeside inkluderer summen af massen på elektrode, i væske og i membran i den pågældende side.

Figur 16 og Figur 17 er lavet ud fra de to serier af forsøg EDS I og EDS II. Tilsammen viser de fire punkter til hvert tidspunkt fordelingen af det aktuelle element ved afslutningen af det eksperiment, som varede netop det tidsrum. Slamasken er ikke fuldstændig homogen, og det betyder, at der er variationer i den totale mængde af et element, når de lægges sammen til de enkelte tidspunkter, dvs. massebalancerne varierer mellem forsøgene (se også bilag 3). Variationen er dog indenfor det forventelige for et inhomogent produkt som aske. Nogle af graferne er takkede, hvilket til dels afspejler, at det er resultater fra forskellige forsøg, men også at pH i elektrolytterne ikke var indstillet på præcis samme værdi ved prøvetagningen.



FIGUR 16: FORSØGSSERIE EDS I (STARTSYRETILSÆTNING 2,7 MOL H+/KG). MÆNGDE AF (A) CU, (B) AL OG (C) P I ANODESIDE, ASKE, VÆSKE I M OG KATODESIDE SOM FUNKTION AF TID

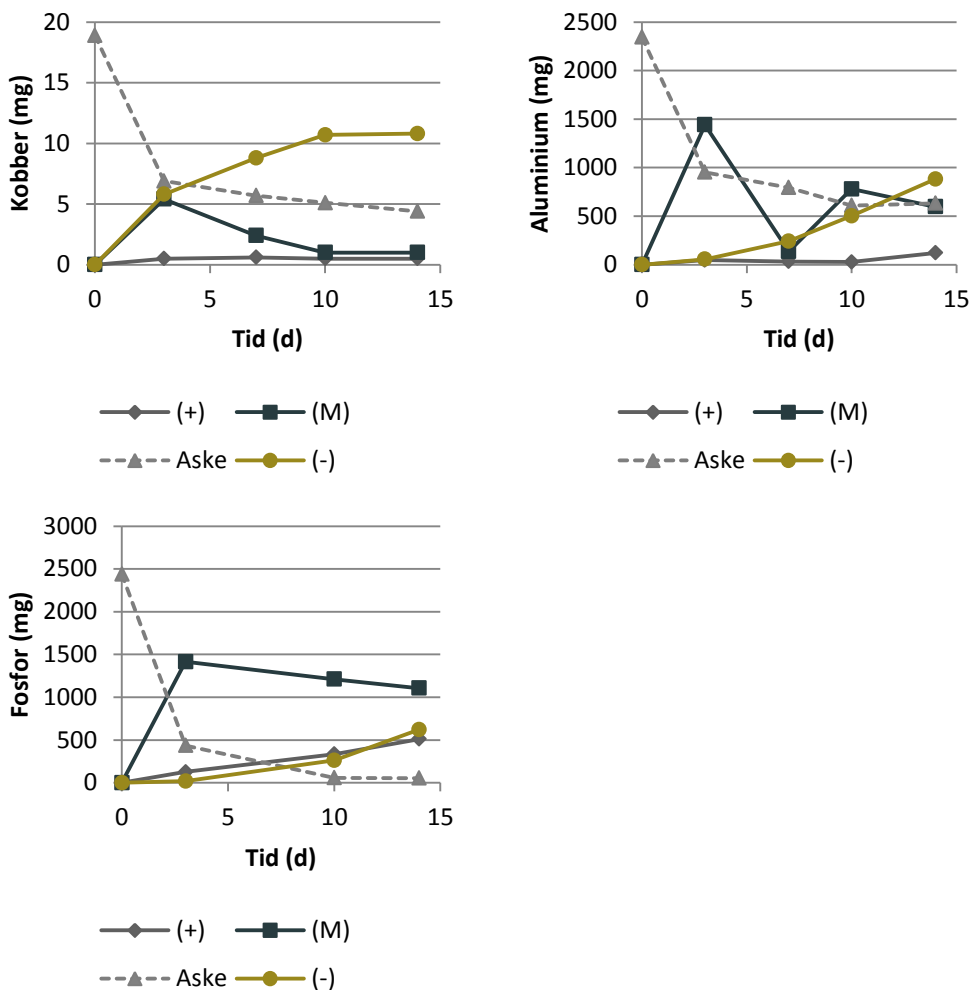
På Figur 16 ses resultaterne fra forsøgsserie EDS I med syretilsætningen 2,7 mol H⁺/kg. Separationen af de tre kemiske elementer forløb forskelligt. I løbet af de første tre døgn er der frigivet Cu fra asken, og transporten af Cu mod katoden er begyndt. Der er dog også opløst Cu i midterkammeret efter 3 døgn. Der er ikke opløst Al fra asken efter 3 døgn. Der er opløst P efter tre døgn, men kun en lille procentdel, som stadig er i opløsning i midterkammeret. Forskellen i separationen af de tre elementer er bestemt af pH i askesuspensionen i (M). Efter 3 døgn er pH lige under 3 (Figur 15), og ved denne pH værdi blev der frigivet ca. 20% Cu og 10% P, mens der ikke er frigivet Al under de kemiske ekstraktions (Ottosen et al 2013).

Forløbet i separationen af Cu fra midterkammeret er som ønsket under forsøgsserie EDS I (Figur 16). Cu frigives fra asken i løbet af de første 10 døgn og fjernes med næsten lige så stor hastighed mod katoden. Der er dog også Cu opløst i (M) i denne periode, men efter 15 døgn er separationsprocessen for Cu løbet til ende (den frigivne Cu findes i katodesiden). Langt hovedparten af den frigivne Cu er fjernet mod katolytten. Restmængden af Cu, som er hårdt bundet i asken, ændres ikke nævneværdigt mellem de to længste forsøg i serien.

For Al forløber separationen ikke så optimalt, som det er tilfældet for Cu. Der går 7 døgn, før frigivelsen fra asken begynder, og herefter forbliver hovedparten af den frigivne mængde i (M) og bliver ikke transporteret mod katoden i tilstrækkelig grad indenfor de 23 døgn, som det længste eksperiment varede. Kun 21% Al blev separeret fra (M), hvorimod 45% stadig var opløst her. Koncentrationen af Al i asken var ca. 50 g/kg efter 23 døgn. At koncentrationen i asken er så høj, trods det, at hovedparten er gået i opløsning, skyldes, at Al ikke er indeholdt i de lettest opløselige askepartikler.

Billedet for P ligner en del billedet for Al, dog med den undtagelse, at en større procentdel af P frigives fra asken, end det var tilfælde for Al. Frigivelsen fra asken sker ikke fra forsøgets start, og når frigivelsen kommer, forbliver det meste opløst i (M) og transporteres ikke mod (+) i tilstrækkelig grad. For fosfor er der fire specieringstrin, som skal tages i betragtning: H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ og PO₄³⁻. De hertil hørende syrekonstanter (pK_a, 298 K) er 2,12; 7,2, og 12. Ved pH under 2 vil fosfor således primært være i suspensionen som fosforsyre, som ikke bærer nogen ladning, og som derfor ikke transporteres i det påtrykte elektriske felt. Dette kan være forklaringen på, at den frigivne fosfor ikke transporteres ud fra midterkammeret under den elektrodialytiske separation (pH ligger lige omkring 2 i suspensionen i midterkammeret efter ca. 5 døgn).

Syretilsætningen øges til den næste forsøgsserie (EDS II), således at denne forsøgsserie adskiller sig fra forsøgsserie EDS I ved, at syretilsætningen umiddelbart før den elektrodialytiske separation var knap tre gange højere (7,6 mol H⁺/kg aske). Resultaterne fra forsøgsserie EDS II ses på Figur 17.



FIGUR 17: FORSØGSSERIE EDS II (STARTSYRETI LSÆTNING 7,6 MOL H⁺/KG). MÆNGDE AF (A) CU, (B) AL OG (C) P I ANODESIDE, ASKE, VÆSKE I M OG KATODESIDE SOM FUNKTION AF TID

Også ved denne høje syretilsætning på 7,6 mol H⁺/kg aske forløber separationen af Cu fint, og efter ca. 10 døgn er separationen løbet til ende (der frigives ikke mere Cu fra asken, og den mængde, som er frigivet, er transporteret til katodesiden).

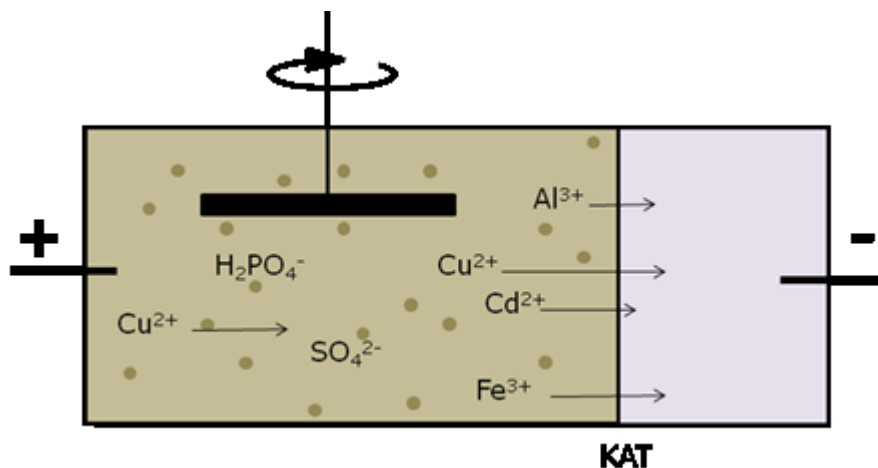
For Al er separationen efter 14 døgn bedre her, end det var tilfældet efter 23 døgn i forsøgsserie EDS I, og Al fjernelsen mod katoden er i positiv udvikling, omend ikke forløbet til ende efter 14 døgn, som det længste forsøg i denne serie varede. Den bedre fjernelse af Al kan skyldes det lavere pH i de længste af forsøgene i denne serie.

Fosforseparationen er derimod ikke forløbet som ønsket, idet hovedparten af P er i midterkammeret, selv i det længste forsøg. Der er transporteret ca. lige meget mod katode og anode, så der er ikke tale om den ønskede separation her. Fosfor danner positivt ladede komplekser med f.eks. Al (så som AlHPO₄⁺), og det kan være grunden til, at P er transporteret mod katoden. Det bør undersøges, om dannelsen af sådanne komplekser kan undgås ved en pH justering.

Den oprindelige idé med et trekammersystem til adskillelse af fosfor fra tungmetaller og metaller (Figur 2) var ikke tilstrækkelig effektiv med de procesparametre, som blev testet under disse to forsøgsserier med Lundtofteasken. Det primære problem var, at fosfor ikke blev transporteret ud i anolytten i så stor udstrækning som ønsket, sandsynligvis fordi fosfor ligger i uladede forbindelser ved lavt pH (H₃PO₄) og således ikke er mobil for elektromigration. Fosfor blev i lige stor

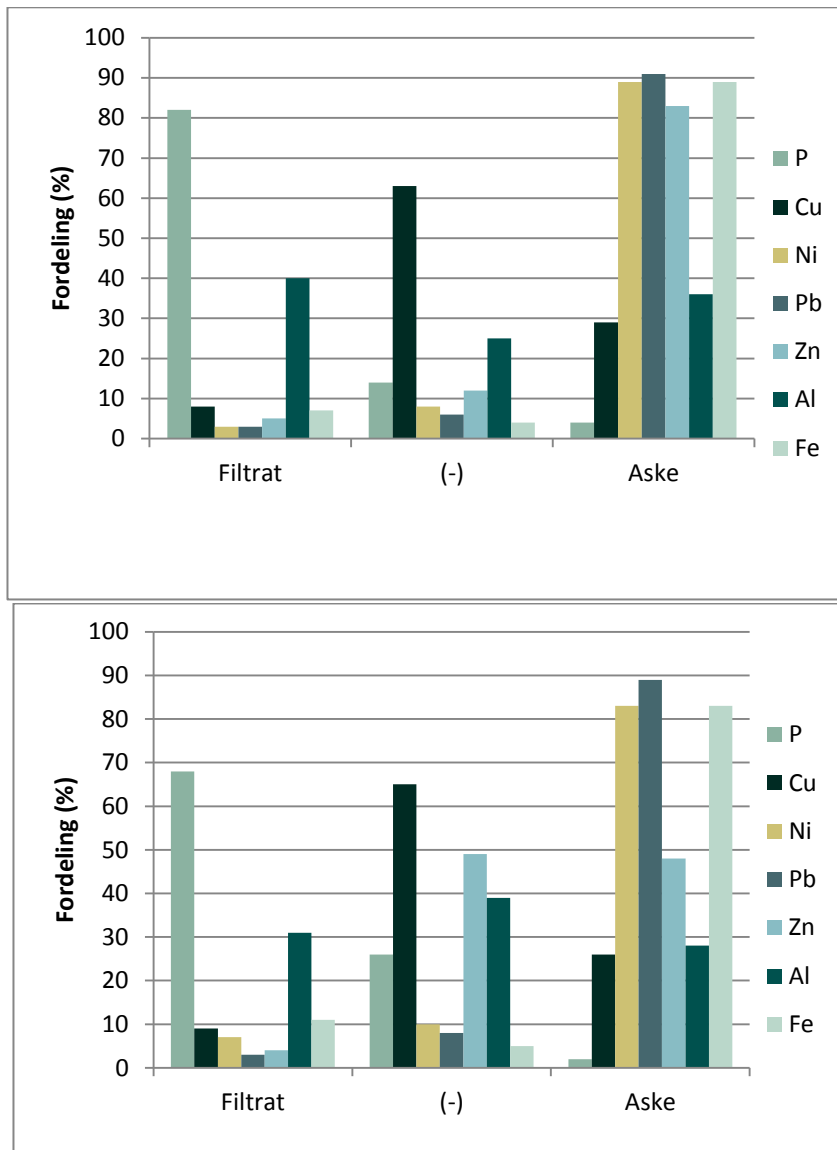
udstrækning transporteret mod katode og anode ved den højeste syretilsætning, men denne separation forløb bedre ved den lavere syretilsætning. Det er muligt, at der dannes positivt ladede komplekser mellem fosfor og aluminium ved meget lavt pH. Der er to forhold, som taler for, at pH øges i midterkammeret til f.eks. 3, efter at fosfor er frigivet ved ca. pH 2. En pH optimering og justering i askesuspensionen under separationen bør testes.

Metalkationerne, repræsenteret ved Al og Cu i Figur 16 og Figur 17, blev fjernet succesfuldt mod katoden. Et nyt og mere simpelt setup til elektrodialytisk separation af Lundtofteasken kan således være en mulighed (illustreret på Figur 18). Ved dette nye setup til elektrodialytisk separation har behandlingen to trin: (1) Metalkationerne frasepareres askesuspensionen ud i katolytten ved elektrodialyse, og (2) askesuspensionen filtreres. Ved brugen af to-kammer cellen til elektrodialytisk separation og en efterfølgende filtrering af restaske fås tre fraktioner til efterfølgende behandling: Filtrat (hvor P er opkoncentreret), katolyt (hvor tungmetaller og metaller er opkoncentreret) samt den frafiltrerede mineralske rest. I forhold til den oprindelige idé med tre-kammer celle er der en væskefase mindre at håndtere, så også på den måde er det nye setup mere hensigtsmæssig. I September 2013 er der indsendt en patentansøgning på to-kammer systemet på figur 18.



FIGUR 18: NYT DESIGN AF CELLE TIL FRASEPARERING AF METALLER OG TUNGMETALLER FRA SLAMASKE

Hvis forsøgsresultaterne fra serie EDS II behandles, som om forsøgene er blevet kørt i en celle som på Figur 18, dvs. sammenblanding af anolyt og askesuspension, kan det give en overordnet vurdering af, hvor godt denne separation kunne være forløbet. Med baggrund i resultaterne fra forsøg LI og LJ (de to forsøg, som gav de bedste resultater), hvor en sammenblanding af anolyt og askesuspension i midterkammeret udføres (teoretisk), fås den fordeling af P, tungmetallerne Cu, Ni, Pb og Zn samt metallerne Fe og Al i en to-kammer celle, som er vist på Figur 19.



FIGUR 19: FORDELINGEN AF FOSFOR, FORSKELLIGE TUNGMETALLER SAMT FE OG AL EFTER ELEKTRODIALYTISK SEPARATION I TO-KAMMER CELLE (VURDERET UD FRA FORSØG LI OG LJ)

Figur 19 viser, at mere end 95% af den oprindelige fosfor frigives fra asken under begge forsøg, og hovedparten findes i filtratet (henholdsvis 82 og 68%). Tungmetallerne findes alle med mindre end 5% i filtratet sammen med fosfor. Ni og Pb er primært tilbage i asken, kobber og Zn er både i katolyt og aske. Filtratet indeholder en del Al (henholdsvis 40 og 31% af den oprindelige mængde i asken). Det er denne Al mængde, som gør, at fuldstændig separation af fosfor fra de oprindelige uønskede elementer ikke er opnået.

Den eneste parameter, som er forskellig mellem eksperiment LI og LJ, er den tid, hvor separationsforsøget er kørt. Eksperiment LI varede 10 døgn, mens LJ varede 14 døgn. I forhold til filtratets koncentration af P og Al er der mindre Al i det længste af forsøgene (LJ), men samtidig er der også blevet fjernet P fra filtratet, hvilket er uønsket. Det er således ikke løsningen blot at lade separationsprocessen foregå over en endnu længere periode. Der bør også foretages en pH optimering i askesuspensionen, således at Al er positivt ladet og derved kan transporteres effektivt ud i katolytten i det påtrykte elektriske felt.

3.7 Elektrodialytisk separation Avedøreaske – resultater og diskussion

Med Avedøreasken er der udført i alt 7 elektrodialytiske separationsforsøg i tre-kammercellen (jævnfør Tabel 3).

De første to forsøg (AA og AB) blev udført som referenceforsøg, hvor asken var suspenderet i destilleret vand. I forsøg AA blev strømmen sluttet umiddelbart efter, at asken var suspenderet i det midterste kammer, og den påtrykte strømstyrke var 40 mA. Imidlertid var det ikke muligt at opretholde denne strømstyrke i de 14 døgn, forsøget varede. Dette skyldtes en meget lav ledningsevne i midterkammeret (under 0,1 mS/cm efter 24 timer). For at holde en konstant strømstyrke gennem hele forsøget, blev strømstyrken valgt lavere for forsøg AB (30 mA), og desuden blev asken suspenderet i destilleret vand 24 timer, før strømmen blev sluttet. Ændringerne sikrede, at der kunne påtrykkes 30 mA under hele forsøg AB.

Forsøgene AC til AE varede alle i 7 døgn. De blev alle udført med asken suspenderet i 0,19 M H₂SO₄, men med forskellige L:S forhold (20, 10 og 5), dvs. forskellige syretilsætninger. Forsøg AF havde samme forsøgsparametre som forsøg AC, men varede i 14 døgn mod 7 døgn for AC. Det sidste forsøg AG blev udført med en dobbelt så stærk svovlsyre (0,38 M H₂SO₄) som de øvrige forsøg, men med en syretilsætning som svarer til AC (der var suspenderet dobbelt så meget aske i AG).

Syretilsætningen til de forskellige elektrodialytiske separationsforsøg med Avedøreasken er angivet i Tabel 6. Syretilsætningen på 1,9 mol H⁺/kg aske svarer til en syretilsætning, hvor en meget lille del af Cu, Al og P er frigivet fra asken, mens syretilsætningen på 7,6 mol H⁺/kg aske svarer til en syretilsætning, hvor der ikke frigives signifikant mere af de tre elementer, selvom syretilsætningen øges yderligere (jævnfør Ottosen et al 2013)

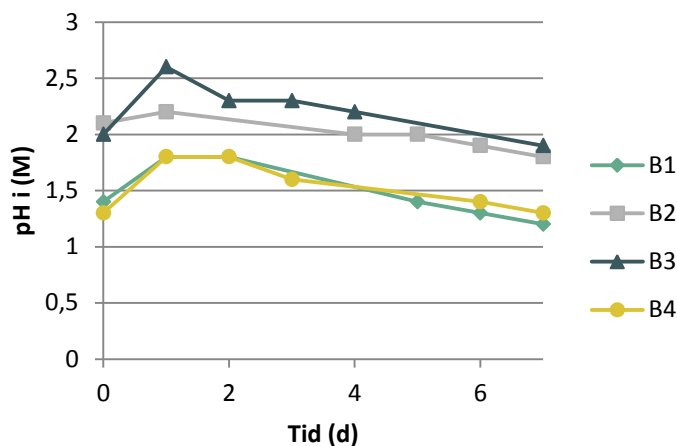
	AC	AD	AE	AF	AG
Syretilsætning (mol H⁺/kg aske)	7,6	3,8	1,9	7,6	7,6

TABEL 6: SYREILSÆTNINGEN TIL FORSØGENE MED AVEDØRE-ASKE

3.7.1 pH i askesuspensionen under den elektrodialytiske separation

pH for askesuspensionen i midterkammeret under EDS forsøgene med Avedøreaske og svovlsyre er vist på Figur 20. Fra figuren samt tabel 6 og 7 ses:

- I. pH falder i askesuspensionen i det første døgn af eksperiment AB, selvom der ikke var påtrykt et elektrisk felt. pH faldt fra 10,2 til 4,1 i denne periode, og det skyldes primært udveksling af H⁺ ioner over kationbyttermembranen, som var placeret mellem elektrodekammer og midterkammer.
- II. For de tre forsøg (AC, AF og AG) med den højeste syretilsætning på 7,6 mol H⁺/kg aske ligger pH udviklingen meget ens. Det betyder, at det er syretilsætningen, som har størst betydning for pH og ikke L:S.
- III. Jo højere syretilsætning jo lavere bliver pH, og den rækkefølge forbliver intakt gennem den uge, de fleste forsøg varede.



FIGUR 20: PH-UDVIKLINGEN I ASKESUSPENSIONEN UNDER DE ELEKTRODIALYTISKE SEPARATIONS FORSØG MED AVEDØRE-ASKE

Ved forsøgenes afslutning blev der målt pH på de behandlede asker, og resultaterne ses i Tabel 7. Askernes pH reflekterer fint, at askesuspensionen var blevet meget sur (mellem 1,3 og 2,1) ved forsøgenes afslutning. For de to forsøg med destilleret vand (AA og AB) var slut pH for asken lidt højere end i de resterende forsøg, hvor asken var suspenderet i svovlsyre. Dette er et udtryk for, at bufferkapaciteten for asken ikke blev opbrugt af den forsuring, som foregik under EDS for forsøgene med asken suspenderet i destilleret vand.

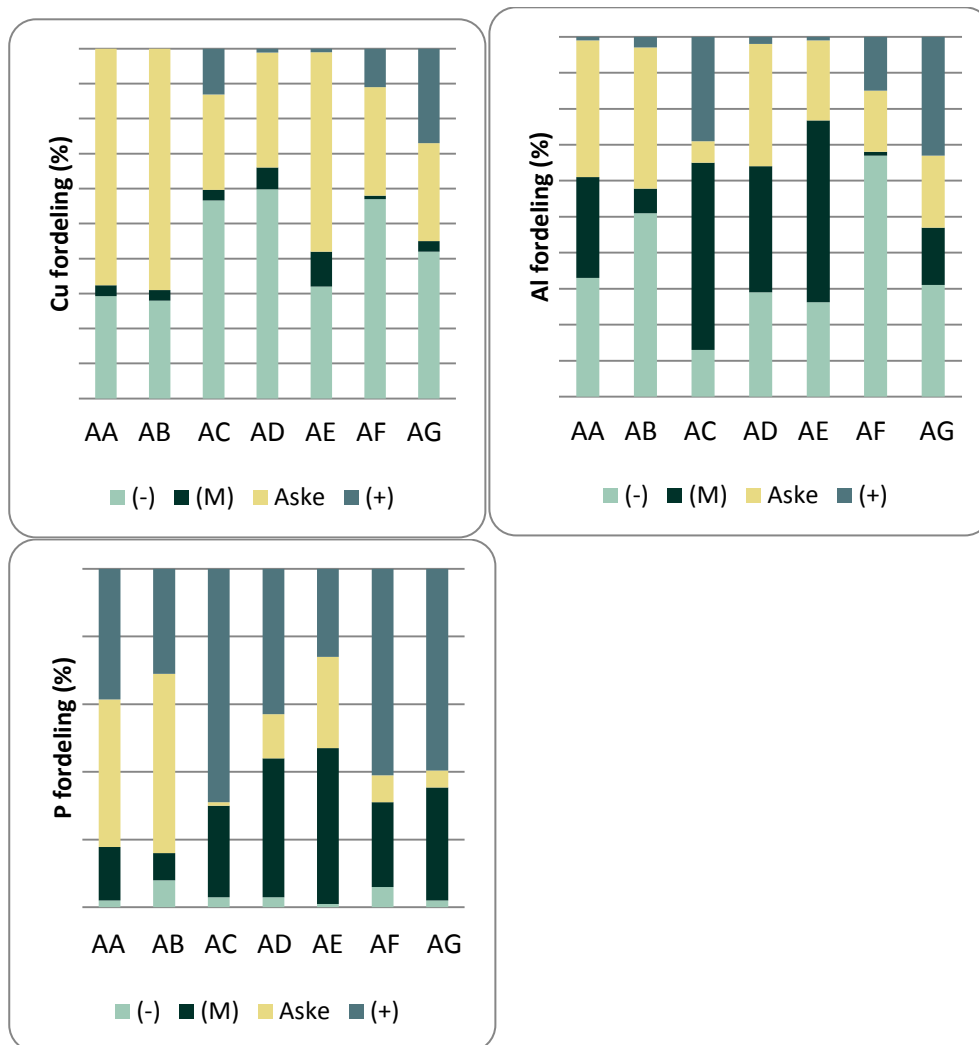
	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG
Aske pH efter behandling	3,9	4,0	3,5	3,4	3,6	na	3,5

TABEL 7: AVEDØRE-ASKE. PH I ASKERNE VED FORSØGENES AFSLUTNING (NA = IKKE ANALYSERET DA DER VAR MEGET LIDT ASKE TILBAGE EFTER FORSØGET)

3.7.2 Elektrodialytisk separation af Cu, Al og P fra Avedøreaske

Koncentrationen af Fe var forholdsvis høj i Avedøreasken, men eftersom mere end 90 % Fe stadig var bundet i asken efter EDS, er det valgt at fokusere på Al separationen i stedet. Selvom koncentrationen af Al er meget lavere end i Lundtofteaksen, er det alligevel separationen af Al fra fosfor, som er den største tekniske udfordring ved Avedøreasken. Kobber blev igen valgt til at repræsentere tungmetallerne.

Fordelingen af de tre grundstoffer Cu, Al og P ved afslutningen af de syv elektrodialytiske separationsforsøg med Avedøreaske ses på Figur 21. Fordelingen er angivet i procent, og relaterer sig til den mængde af det aktuelle grundstof, som blev fundet i alle dele af forsøget (aske, procesvæsker, membraner og elektroder) ved forsøgets afslutning. Notationen (-) er summen af den procentvise mængde af det aktuelle grundstof, som var udfældet på katoden, i kationbytter membranen og opløst i katolytten. (M) er den procentvise mængde af grundstoffet, som er opløst i væsken i midterkammeret. (Aske) er den procentvise del af grundstoffet, som ikke er frigivet fra asken, og (+) er den procentvise mængde, som blev fundet i anionbyttermembranen og i anolytten.



FIGUR 21: FORDELINGEN AF CU, AL OG P I PROCESVÆSKER OG ASKE VED AFSLUTNINGEN AF DE ELEKTRODILAYTISKE SEPARATIONSFORSØG MED AVEDØREASKE

Helt overordnet for alle separationsforsøgene ses det fra Figur 21, at den Cu og Al mængde, som er frigivet fra asken, primært er transporteret mod katoden, medens P primært er transporteret mod anoden, præcis som det var ønsket.

3.7.3 Referenceforsøg med aske suspenderet i vand

I de to forsøg, hvor asken var suspenderet i destilleret vand (AA og AB), var der ikke frigivet tilstrækkeligt med fosfor til en effektiv fosforudvinding, idet der stadig var 40-50% P tilbage i asken efter 14 dages elektrodialyse. Da formålet med processen var at separere fosfor fra aske og metaller, og da disse forsøg allerede havde været i 14 døgn, blev det fundet nødvendigt at suspendere asken i svovlsyre under den elektrodialytiske separation, for at opnå en høj fosforudvinding indenfor en rimelig tidsramme.

3.7.4 Varierende væske tørstof forhold (L:S) og syretilsætning

Forskellen i forsøgsparametre for forsøgene AC, AD og AE er mængden af aske, hvilket betyder, at L:S og syretilsætning varierer (idet det er 0,19 M H₂SO₄, som er anvendt i hvert af disse tre forsøg). Det ses af Figur 21, at den højeste syretilsætning (AC, AF og AG) har været tilstrækkelig til at få frigivet langt hovedparten af P fra asken.

Helt så entydigt er billedet ikke for Cu og Al. For Cu er der ca. 30% tilbage i asken ved de to højeste syretilsætninger, og det modsvarer, at der ved selv meget høje syretilsætninger ved kemisk

ekstraktion er ca. 40% Cu, som forbliver i asken. Der er således ca. 1/3 af Cu i Avedøreasken, som er hårdt bundet i asken.

I de tre forsøg (AC, AF og AG) er der transporteret mere end 15 % Al mod anoden, og det er netop de tre forsøg med den højeste syretilsætning. Dette er i overensstemmelse med det, som blev fundet for Lundtofteasken, og det tyder på, at en høj syretilsætning giver dette uønskede resultat.

Indledende geokemisk modellering tyder på, at den positivt ladede forbindelse AlHPO_4^+ kan forklare fænomenet, idet det er en forbindelse, som får stigende vægt ved meget lave pH værdier.

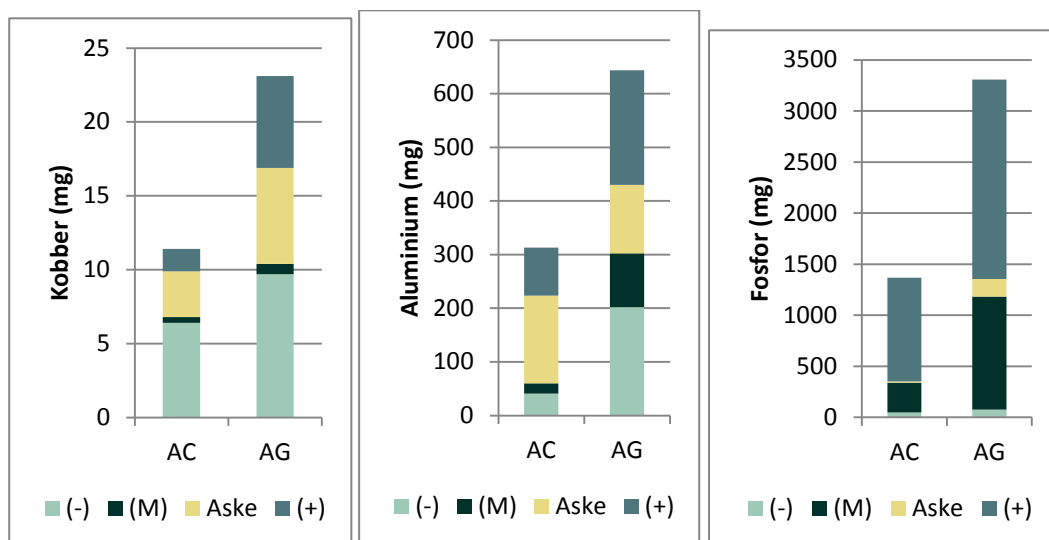
Det er interessant at se hvor meget mere af de tre metaller, som frigives fra asken under EDS i sammenligning med den mængde, som ekstraheres med syre alene. Ved en syretilsætning på 1,9 mol H^+ /kg aske blev der ved den kemiske ekstraktion frigivet ca. 15% Cu, og under det EDS forøg med denne syretilsætning (AE) blev der frigivet godt 40%. Der frigives således betydelig mere Cu ved kombinationen af kemisk ekstraktion og EDS end ved kemisk ekstraktion alene. Tilsvarende gælder for Al. Ved kemisk ekstraktion alene frigives ca. 10 % ved syretilsætningen 1,9 mol H^+ /kg aske, mens der ved den kombinerede behandling frigives 70-80%. For fosfor er det 10-15% for kemisk ekstraktion og ca. 70% for den kombinerede teknik. Der frigives således store mængder af alle tre grundstoffer under EDS, hvilket betyder, at syreforbruget er mindre ved elektrodialytisk separation end ved syrevask alene.

3.7.5 Fastholdt L:S men varierende syretilsætning

Forsøg AC og AF er kørt med samme syretilsætning men med en dobbelt så stor askemængde i forsøg AF. Sammenlignes resultaterne for de to forsøg (Figur 21), ses det, at den procentvise fordeling for fosfor er forholdsvis ens, mens der er transporteret en større procentdel af kobber mod anoden i forsøg AG, hvilket er uønsket, da det er en forurening af den udvundne fosfor. Af Al er der procentvis transporteret lige meget mod anoden i de to forsøg. I forsøg AG er der transporteret procentvis mere Al mod katoden, end det er tilfældet i forsøg AC. På Figur 22 vises de samme forsøgsresultater, men angivet som mængder i stedet for procent, og heraf ses det, at der er transporteret mængdemæssigt mere af alle de tre grundstoffer mod både anode og katode i det forsøg med mest aske (AG). Strømstyrken og forsøgstiden var den samme i de to eksperimenter, hvilket betyder, at ladningstransporten har været den samme. Transporttallet for de tre grundstoffer har således været størst i forsøg AG, hvor der også var flest tilgængelige ioner pga. den større mængde aske.

Der er kun en mindre mængde frigivet Cu tilbage i væsken i midterkammeret ved forsøgenes afslutning, så de frigivne Cu ioner er hurtigt transporteret ud i elektrodekammerne. Separationen er forløbet bedst i forsøg AC, idet der er en mindre procentdel Cu, som er transporteret mod anoden her. For Al ses det, at der er transporteret mere mod anoden end katoden i forsøg AC, medens det er ca. lige meget til begge elektrodekamre i forsøg AG. Det er uønsket at transportere Al mod anoden, hvor også P opkoncentreres, idet det P produkt, som skal produceres herfra, således kommer til at indeholde Al. Der bør eksperimenteres med pH kontrol i midterkammeret, som tidligere beskrevet for at undgå at Al indgår i negativt ladede komplekser.

Fosforseparationen er forløbet fint for begge eksperimenter. Det er meget små mængder, som er transporteret mod katoden, medens en stor del er transporteret mod anoden i især eksperiment AC (ca. 70 %).



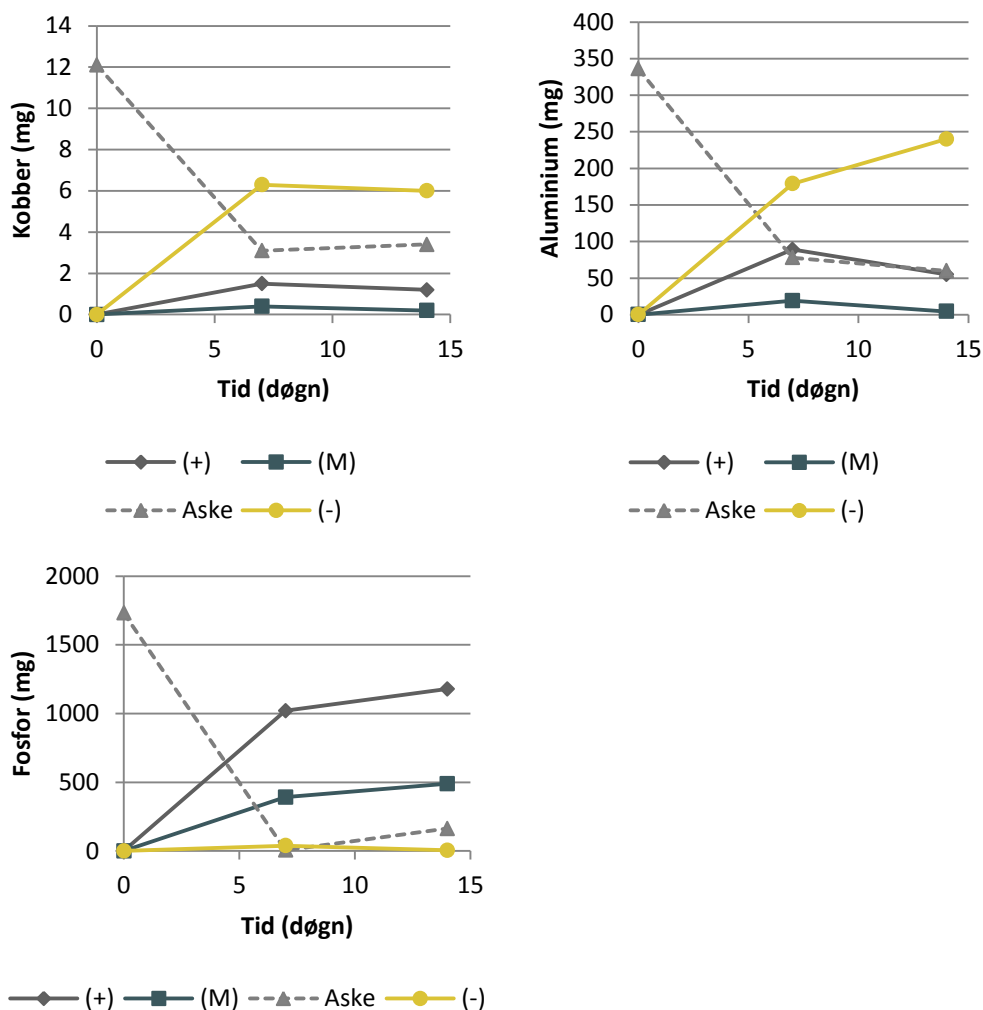
FIGUR 22: FORDELINGEN AF CU, AL OG P (ANGIVET I MÆNGDER) I FORSØG AC OG AG (MED AVEDØREASKE), SOM KUN VARIERER I L:S

3.7.6 Separationsprocessen over tid

Forsøg AC med den højeste syretilsætning gav den højeste P frigivelse, men samtidig en relativ dårlig separation af Cu og Al, idet begge blev fundet i anodekammeret. Det blev besluttet at udføre et forsøg med samme procesparametre som forsøg AC, men over dobbelt så lang tid (14 døgn). Dette forsøg er AF. Fordelingen (mængde) af Cu, Al og P som funktion af tid (forsøg AC og AF) ses på Figur 23.

Separationen af Cu er afsluttet i løbet af den første uge, medens Al også transporteres ud i katolytten i løbet af anden uge og med samme hastighed. Det, som sker i anden uge, er at der frigives mere Al fra asken, fordi pH ligger på et lidt lavere niveau (se Figur 20), og denne frigivne mængde af Al transporteres direkte ud i katolytten. For fosfor er processen også gået i stå efter den første uge. Der transporteres ikke nævneværdig mere fosfor ud i anolytten i løbet af anden uge. Det betyder, at den resterende, frigivne fosfor må ligge i uladede komplekser f.eks. H_3PO_4 . For at opnå en højere mobilitet af fosfor i det elektriske felt, er det sandsynligvis nødvendigt at hæve pH i askesuspensionen til f.eks. 3, således at $H_2PO_4^-$ vil være den dominerende form for fosfor, samtidig med, at væsken stadig er så sur, at Cu og Al forventes på ionform og altså mobile.

Samlet viser separationsresultatet, som ses på Figur 23, at der er potentiale i metoden til behandling af aske fra avedøreværket. Hovedparten af fosfor findes i anolytten, medens hovedparten af både Cu og Al findes i katolytten.



FIGUR 23: AVEDØREASKE. FORSØGSSERIE MED STARTSYRETILSÆTNING PÅ 11,4 MOL H⁺/KG). MÆNGDE AF (A) CU, (B) AL OG (C) P I ANODESIDE, ASKE, VÆSKE I M OG KATODESIDE SOM FUNKTION AF TID

I de næste kapitler vurderes de to fraseparerede ressourcer: fosfor og partikulært materiale. Eksperimenter udføres for at bringe fosfor fra opløst form i væsken fra EDS til fast form, som kan anvendes direkte eller i produktion af gødning. Anvendelsen af den mineralske rest (efter ekstraktion af tungmetaller og fosfor) som råstof i betonproduktion vurderes ligeledes gennem eksperimentelt arbejde.

Væsken med tungmetaller fra EDS behandles. Tungmetalkoncentrationen i de danske slamaske er sandsynligvis for lav til, at en genindvinding af tungmetallerne til industriel anvendelse kan blive rentabel, og derfor sigter denne behandling mod at opkoncentrere tungmetallerne på fast form til deponi, og væsken skal være så ren, at den kan genbruges i separationsprocessen.

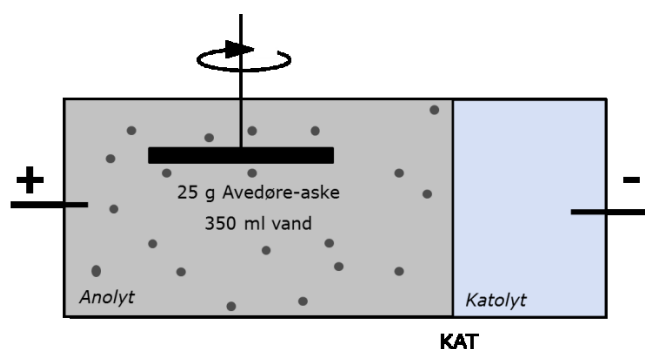
4. Kvalitet og udnyttelse af udvundet fosfor

Imellem og delvist sideløbende med det andet af de to teknologiprojekter, som denne rapport omhandler, er der blevet indsendt en patentansøgning på den nye to-kammer elektrodialytiske separations teknologi, som blev beskrevet på figur 18. Der er udført eksperimenter med teknologien, og i dette kapitel beskrives det fosforprodukt, som er fremkommet efter separation af fosfor og tungmetaller med to-kammer teknologien.

4.1 Elektrodialytisk separationsforsøg i to-kammer opstilling

4.1.1 Eksperimentelt

Tre ens forsøg blev udført i to-kammer laboratorieopstillingen, som er vist på figur 24. I katolytten var opslemmet 25 g aske fra Avedøreværket i 350 ml destilleret vand. Anolytten er 0,1 M NaNO_3 med pH justeret til 2 med HNO_3 . Forsøgene kørte i 10 døgn med konstant strøm på 50 mA.



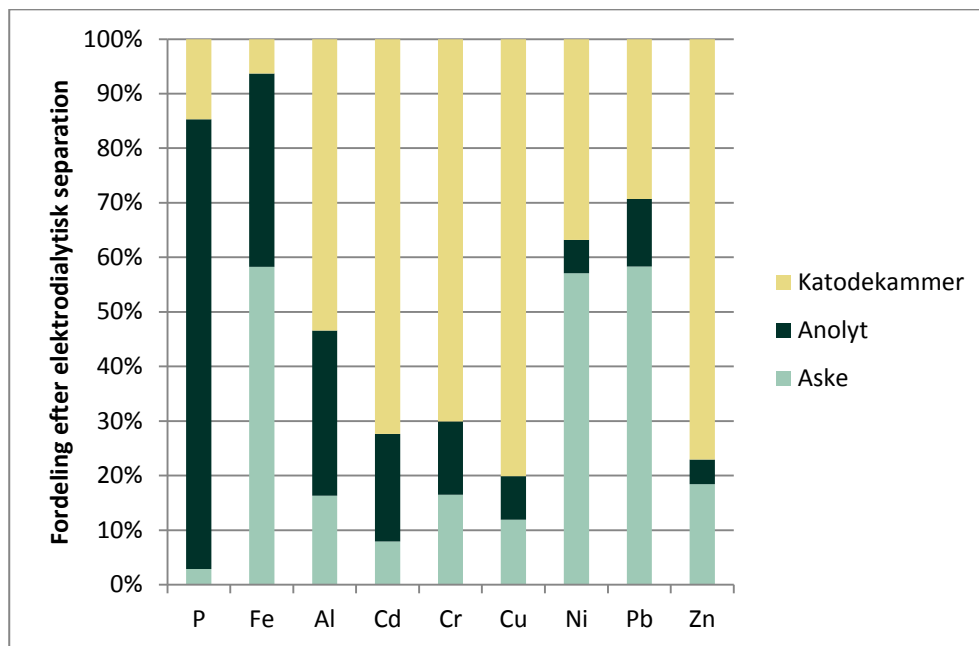
FIGUR 24: OPSTILLINGEN TIL ELEKTRODIALYTISK SEPARATION, SOM ER ANVENDT TIL PRODUKTION AF FOSFORSALT. SALTET ER FREMKOMMET VED FILTERING OG INDDAMPNING AF ANOLYTEN VED SEPARATIONENS AFSLUTNING.

Fordelingen af P, Fe, Al, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb og Zn i væsker, aske, membran og på katode blev fundet ved forsøgsafslutning. Katolytten blev filteret. Der var udfældet en stor klump på katoden ved elektroprecipitation, dvs. at de elementer, som sidder her, er reduceret på katoden, og metalioner er hermed transformeret til metallisk form. Katoden blev behandlet med syre, således at det kunne analyseres hvilke kemiske grundstoffer, der var udfældet. Endelig blev også kationbyttermembranen behandlet med syre, for at måle koncentrationerne i den.

Efter filtrering blev anolytten inddampet ved 50°C . De krystaller, som fremkom ved inddampning, blev analyseret med SEM-EDX. Krystallerne blev behandlet efter forskriften i DS259, hvorved total koncentrationerne af undersøgelsens kemiske grundstoffer blev fundet. Den begrænsede mængde af salt, som blev inddampet, nødvendiggjorde at nedsætte den mængde salt, som blev behandlet fra 1,0 g angivet i DS259 til 0,1 g. Endelig blev vandopløseligheden af de samme elementer fra inddampede krystaller målt ved ekstraktion i destilleret vand.

4.1.2 Resultat fra elektrodialytisk separation

Fordelingen af de analyserede grundstoffer efter EDS i to-kammer cellen er vist på figur 25. Den fraktion, som kaldes katodekammer, er summen af elementet fundet i katolyt, på katode og i kationbyttermembran. Anolyt dækker over koncentrationen i væsken efter filtrering af askesuspensionen, og endelig er andelen, som er blevet i asken, angivet.



FIGUR 25 FORDELINGEN AF DE FORSKELLIGE GRUNDSTOFFER I ASKE, ANOLYT OG KATODEKAMMER (KATOLYT, KATODE OG KATIONBYTTERMENBRAN) VED AFSLUTNINGEN AF ELEKTRODIALYTISK SEPARATION I TO-KAMMERCELLE.

Det ses af figur 25 at mere end 95% P er ekstraheret fra asken, og at mere end 80% af den totale fosformængde er i anolytten ved forsøgets afslutning. Hovedparten af samtlige ekstraherede tungmetaller og Al er transporteret ud i katodekammeret. Mellem 50 og 60% af Ni og Pb er stadigvæk bundet i asken efter separationen, mens mindre end 20% af de øvrige tungmetaller er i asken. Separationen af fosfor og tungmetaller var således succesfuld.

DS259 giver ikke en totalopløsning af jernoxider (Ottosen et al. 2013). For en analyse med Avedøre-asken var det kun ca. halvdelen af Fe i asken, som blev fundet ved DS259 i forhold til en XRF analyse. Derfor bør det noteres, at der er mere Fe i asken efter EDS end angivet i figur 25.

4.1.3 Vandopløselig fosfor i det producerede fosforsalt

Krystaller af det producerede fosforsalt ses på figur 26.



FIGUR 26: FOSFORKRISTALLER INDDAMPET EFTER FOSFORUDVINDING MED EDS

Totalkoncentrationerne af de analyserede makroelementer i det udfældede salt er vist i tabel 8. Tabellen viser også den vandopløselige koncentration samt den procentdel af totalkoncentrationen, som udgøres af den vandopløselige del.

	P (g/kg)	Al (g/kg)	Fe (g/kg)	Ca (g/kg)
Total koncentration	244	18,7	2,2	55,4
Vandopløselig	224	11,3	1,5	53,5
Vandopløselig andel (%)	92	60	66	97

TABEL 8: MAKROELEMENTER I UDFÆLDET SALT. TOTALKONCENTRATION, VANDOPLØSELIG KONCENTRATION OG DEN PROCENTDEL DEN VANDOPLØSELIGE FRAKTION UDGØR AF TOTALKONCENTRATIONEN.

Vandopløseligheden for konventionelle fosforgødninger ligger på 82-100% (Ottosen A.R., 2012), og vandopløseligheden for det producerede fosforsalt ligger med 92% indenfor dette interval.

I våde fosforgødninger findes fosfor primært på to kemiske former, som begge er vandopløselige: fosforsyre (H_3PO_4) og calciumdihydrogen fosfat ($Ca(H_2PO_4)_2$). Ved tørring ved høje temperaturer ændres disse fosforforbindelser delvist til de tungtopløselige forbindelser calciumfosfat $Ca_3(PO_4)_2$ og calciumhydrogenfosfat ($CaHPO_4$) (Ottosen A.R., 2012). Eksperimentelt blev det vist i (Ottosen A.R., 2012), at en tørring ved temperaturen $50^\circ C$ gav et fosforprodukt med vandopløselighed på 85%, medens en tørring ved $90^\circ C$ reducerede vandopløseligheden til 57%. Det var med den baggrund, at det blev valgt at tørre ved lav temperatur ($50^\circ C$) i dette projekt. At tørre ved lav temperatur er mere tidskrævende end at tørre ved høj temperatur, og disse parametre må optimeres samlet. En yderligere parameter, med betydning for den overordnede økonomi i tørreprocessen, er koncentrationen af fosfor i den væske, som inddampes. I de laboratorieforsøg, der er udført med elektrodialytisk separation var koncentrationen 5,4 g P/l inden inddampning, men i en kontinuert proces, vil denne koncentration blive højere, og dette er yderligere en faktor, som skal medtages i optimeringen.

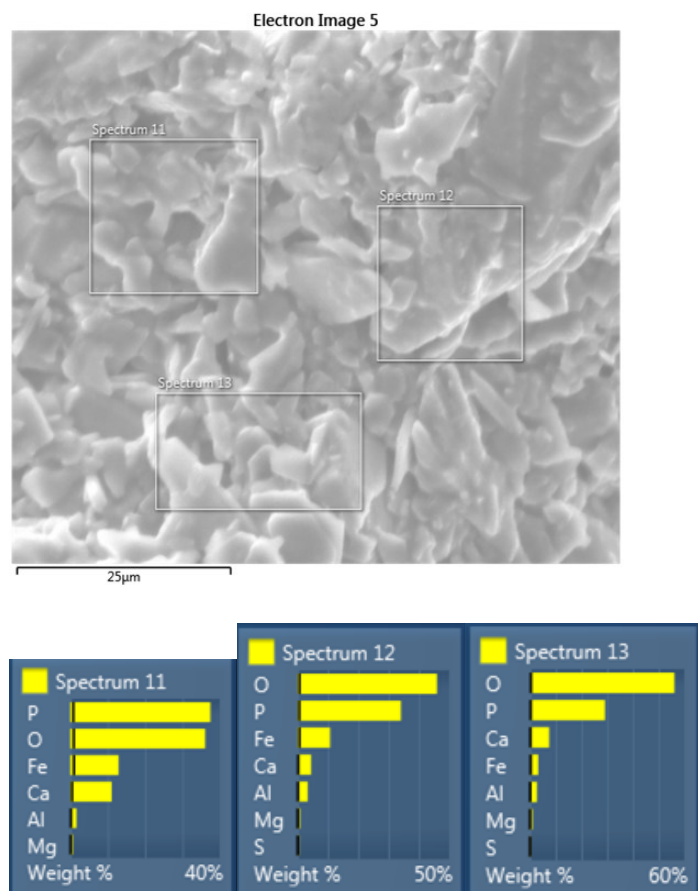
Jern- og aluminiumfosfat er tungtopløselige forbindelser, som potentielt kan udfælde fra opløsningen. Da henholdsvis 66% og 60% af Fe og Al er på en opløselig form (tabel 8), kan kun 30-40% være udfældet som de tungtopløselige fosfater i det producerede salt. Da koncentrationen af Fe og Al yderligere er meget lav i forhold til fosforkoncentrationen, er det en mindre del af fosfor, som

kan være bundet i disse tungtopløselige forbindelser. På molbasis er der totalt kun 9% Al og 0,5% Fe i forhold til P i saltet, så det maksimale mulige tab af vandopløselig fosfor til jern og aluminiumfosfat vil være lige under 10%.

Molforholdet mellem Ca og P i saltet er 0,17, men eftersom både Ca og P har en meget høj vandopløselighed (Ca på 97%), kan det kun være en ubetydelig del af P, som er udfældet som tungtopløselig calciumfosfat (hvis noget). Calciumdihydrogenfosfat er en mere sandsynlig forbindelse, idet den er vandopløselig.

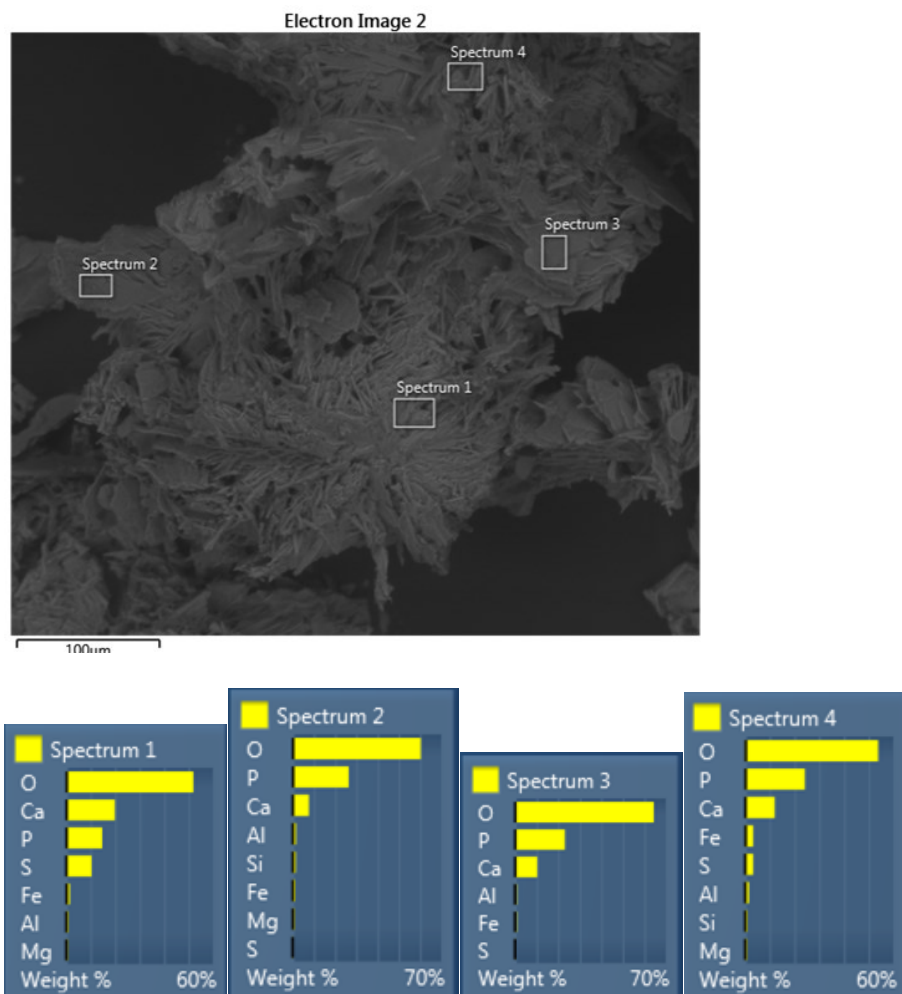
Der blev udført en SEM-EDX analyse på det producerede salt. Formålet med undersøgelsen var dels at undersøge, om der var signifikant forskel på den kemiske sammensætning af synlige afgrænsede krystaller (ca. 0,5 mm) og krystaller, som ikke var synligt afgrænset, men som dækkede bunden af petriskålen som et lag. Et andet formål var at verificere, at de makroelementer, som blev analyseret og angivet i tabel 8, er de væsentligste mængdemæssigt.

SEM-EDX billede af de ikke synligt afgrænsede krystaller så typisk ud som det eksempel, der er givet i figur 27. Elementanalyserne for de angivne arealer er givet under figuren. Elementanalyserne er ikke præcise analyser, idet en sådan analyse generelt er behæftet med usikkerhed for elementer mindre end F (som ilt), men de giver et indtryk af hvilke makroelementer, der er i det pågældende område. Analysen viste, at de makroelementer (P, Ca, Fe, Al), som blev analyseret og angivet i tabel 8, er de væsentligste. Derudover ses det af figur 27, at det er de samme væsentligste makroelementer, som er identificeret i de forskellige delområder. Der er en angivelse af tilstedeværelse af Mg i alle delområder og S i de to af dem, begge i lavere koncentrationer end de 4 elementer, som blev valgt til analysen vist i tabel 8.



FIGUR 27; SEM BILLEDE AF IKKE SYNLIGT AFGRÆNSEDE SALTKRYSTALLER. ELEMENTANALYSERNE UNDER BILLEDET HENVISER TIL DE TRE DELOMRÅDER PÅ SEM-EDX BILLEDET

Resultatet fra SEM-EDX undersøgelsen af større og synligt afgrænsede saltkrystaller er vist på figur 28. Det ses, at de tilstedeværende makroelementer er i overensstemmelse med de, som er fundet i saltet, hvor der ikke kunne identificeres krystalgrænser. Umiddelbart fremstår saltet således homogent sammensat, uanset om der er tale om de klart afgrænsede saltkrystaller eller krystaller uden klar afgrænsning.



FIGUR 28: SEM BILLEDE AF SYNLIGT AFGRÆNSET SALTKRISTAL. ELEMENTANALYSERNE UNDER BILLEDET HENVISER TIL DE FIRE DELOMRÅDER PÅ SEM-EDX BILLEDET.

4.1.4 Tungmetalindhold i produceret fosforsalt

Totalkoncentrationerne af tungmetaller i det udfældede salt er vist i tabel 9 (fremkommet efter DS259). Tabellen viser også den vandopløselige koncentration, samt den procentdel af totalkoncentrationen, som udgøres af den vandopløselige del.

I bekendtgørelsen nr. 1650 af 13. december 2006 om anvendelse af affald til jordbrugsformål (slambekendtgørelsen) er det angivet, at affald, der skal anvendes til jordbrugsformål, skal overholde de grænseværdier for tungmetaller og miljøfremmede stoffer, som er angivet i bilag 2 til bekendtgørelsen, og affaldet må ikke indeholde væsentlige mængder af andre miljøskadelige stoffer. Der er fastsat grænseværdier for Cd, Hg, Pb, Ni, Cr, Zn, Cu og As (sidstnævnte gælder for anvendelse i private havebrug). Bekendtgørelsen indeholder for tungmetallerne - Cd, Hg, Pb og Ni - både en tørstofrelateret og en fosforrelateret grænseværdi. Grænseværdierne for tungmetallerne i denne undersøgelse er givet i tabel 9.

	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Total koncentration	<1	248	13,9	<1	91	460
Vandopløselig	<1	240	0	<1	22	430
Vandopløselig andel (%)	-	97	0	-	24	94
Tørstofrelateret grænseværdi	0,8	1000	100	30	120	4000
Fosforrelateret grænseværdi	100	-	-	2500	10000	-
Fosforrelaterede koncentrationer	<4	-	-	<4	370	-

TABEL 9: TUNGMETALLER I UDFÆLDET SALT. TOTALKONCENTRATION, VANDOPLØSELIG KONCENTRATION OG DEN PROCENTDEL, DEN VANDOPLØSELIGE FRAKTION UDGØR AF TOTALKONCENTRATIONEN. (<1 ANGIVER AT DER IKKE VAR MÅLBAR KONCENTRATION, OG DERFOR ANGIVES DETEKTIONSGRÆNSEN)

Cu og Zn ligger i opløselige forbindelser i saltet, idet vandopløseligheden udgør henholdsvis 97 og 94% af totalkoncentrationen. Det samme billede gør sig ikke gældende for Cr og Pb. De udfældede forbindelser med Cr er ikke målbart opløselige, medens kun 22% af Pb forbindelserne er vandopløselige.

Koncentrationerne af Cd og Ni i fosforsaltet var under detektionsgrænsen (1 mg/kg). Det betyder desværre, at det ikke kan konkluderes, om den tørstofrelaterede grænseværdi for Cd på 0,8 mg/kg er overholdt. For Ni er den tørstofrelaterede grænseværdi på 30 mg/kg klart overholdt. Det samme gælder de øvrige tungmetaller. De fosforrelaterede koncentrationer i saltet er langt under grænseværdierne for alle de relevante tungmetaller.

5. Vurdering af anvendelse af den behandlede aske i byggematerialer

I dette kapitel kortlægges de i litteraturen beskrevne forsøg med nyttiggørelse af slamaske i byggematerialer. På baggrund af kortlægningen vurderes muligheden for at anvende EDS behandlede slamaske i byggematerialer. Hvis den EDS behandlede aske kan anvendes, vil det ikke være nødvendigt at deponere den behandlede aske, og herved er der både en miljømæssig gevinst (mindre til deponi og mindre forbrug af naturlige ressourcer) og en betydelig økonomisk gevinst.

Indenfor nyttiggørelse af slamaske i byggematerialer har forskningen været fokuseret på at erstatte sand, ler eller cement med spildevandsaske i produktionsprocessen (Donatello 2009). Denne forskning har været rettet mod slamasker med de karakteristika, som den har direkte fra forbrændingsanlægget altså uden foregående udvinding af fosfor. Formålet har primært været at finde anvendelse for dette affaldsprodukt for på den måde at mindske behovet for deponi i losseplads. I forbindelse med slamaske som cementerstatning er det også et formål at nedbringe cementproduktionen, som står for ca. 5% af den menneskeskabte CO₂ emission.

I det følgende beskrives kort de publicerede undersøgelser, som omhandler forskellige muligheder for anvendelse af slamaske. Fokus er i første omgang lagt på egenskaberne af de producerede materialer, hvorefter de miljømæssige konsekvenser af tungmetalindholdet diskuteres. Formålet er at optimere de tests, som udføres med de EDS behandlede slamasker. Derfor karakteriseres disse asker, og det vurderes på baggrund heraf, hvor den EDS behandlede aske kan anvendes. Endelig fokuseres der på anvendelse af disse asker som cementerstatning i beton gennem eksperimentelt arbejde.

5.1 Rapporterede erfaringer vedr. anvendelsesmuligheder for ubehandlet slamaske i byggematerialer

5.1.1 Slamasker i tegl

Tegl produceres af ler og et inert materiale (oftest kvarts som sand). Leret giver plasticitet under formgivningen af de ubrændte sten, mens det inerte materiale giver formstabilitet under og efter brændingen.

I Japan har teglsten, baseret på slamaske, været produceret og anvendt siden 1995. Disse teglstene er baseret 100% på slamaske som råmateriale (Okuno og Takahashi, 1997). Teglstenene anvendes primært til udendørs belægning på fortove og pladser. Det er nødvendigt at overfladebehandle disse sten, fordi de er så porøse, at de ellers får et så højt vandindhold, at de bliver mosbegrøede og skifter farve pga. udvaskning af calciumcarbonat. For at kunne finde anvendelse i de Japanske teglsten skal slamasken overholde tre nøglekarakteristika: (I) gennemsnitskornstørrelsen skal være mindre end 30 µm, (II) der skal være mindre end 1% organisk stof og (III) koncentrationen af CaO skal være mindre end 15% (Okuno og Takahashi, 1997).

Muligheden for delvist at erstatte ler med slamaske i produktionen af teglsten er også testet. Erstatning af 5% ler med slamaske gav gode resultater i engelske forsøg (Anderson, 2002) i forhold til den brændte teglstens egenskaber. Det høje indhold af opløselige salte i slamasken gav dog saltudfældninger på teglstenens overflade, men det kan undgås rent praktisk ved tilsætning af f.eks. bariumpcarbonat inden tørringsprocessen (Anderson, 2002). Iblanding af slamaske i ler til produktion af glaserede, keramiske kakler blev testet (Lin et al, 2008). Dette studium viste i lighed med de japanske teglsten i (Okuno og Takahashi, 1997) en større vandoptagelse i kaklen ved forøget mængde af slamaske, men denne øgede vandoptagelse kunne undertrykkes gennem glasering. Wiebusch og Seyfried (1997) testede fire forskellige tyske slamasker som erstatning for mellem 10% og 40% ler i teglproduktion, og en væsentlig konklusion var, at det var meget varierende, hvordan teglens kvalitet blev påvirket af de forskellige asker. Det, at forskellige slamasker påvirker teglsten så forskelligt, betyder, at det er vanskeligt at komme med helt generelle udsagn om slamaskes anvendelighed i teglproduktion.

Indholdet af Fe og Ca i forskellige slamasker blev fundet at have modsat rettet indflydelse på tegl, hvor en fraktion af leret var substitueret med slamaske. Asker med højt jernindhold øgede trykstyrken, mens et højt Ca indhold mindskede trykstyrken (Wiebusch and Seyfried, 1997). For glaserede kakler (Lin et al. 2008) blev en svagere bøjningsstyrke med stigende indhold af slamaske fundet.

De tests, som er rapporteret i litteraturen, viser samlet set, at det ikke er muligt at komme med en generel vurdering af anvendeligheden af slamaske i tegl, men at muligheden foreligger, og at det er nødvendigt at teste den aktuelle aske. Der blev gennem flere undersøgelser set en øget vandoptagelse under brug af tegl, produceret med slamaske, end med standard tegl. Denne øgede vandoptagelse kan være begrænsende for, hvor tegl med slamaske kan anvendes.

5.1.2 Slamaske i letklinker

Letklinker (danske handelsnavne Leca og Fibo) anvendes som frie aggregater som kapillarbrydende lag eller kan bruges som tilslag i letklinkerbeton. Letklinker produceres af plastisk ler, som ved høje temperaturer brændes og ekspanderer i en roterovn. Ved ekspansionen indkapsles mange luftlommer i materialet, hvilket giver en høj porøsitet. Overfladen af et letklinkeraggregat er en keramisk væg af brændt ler.

Cheeseman og Virdi (2005) udførte succesfulde eksperimenter med produktion af letklinker fra slamaske blandet med enten ler (1-16%) eller 1% organisk binder. Styrke og densitet for letklinker med slamaske var sammenlignelige med en engelsk letklinker, som er i handlen. Vandabsorptionen var mindre for slamaske-letklinkerne, hvilket er en positiv egenskab. Cheeseman og Virdi (2005) vurderede på baggrund af disse forsøg, at der er signifikant potentiale i at bruge slamaske til letklinkerproduktion, dels for at undgå deponi af asken, og dels fordi slamasken på sigt er lettere tilgængelig end det naturlige råmateriale, som må transporteres over længere afstande.

Der er kun rapporteret test med en enkelt slamaske, og der kan derfor ikke siges noget generelt omkring muligheden for denne type af nyttiggørelse, men den pågældende undersøgelse gav et så lovende resultat, at muligheden bør undersøges.

5.1.3 Slamaske i cement eller beton

Beton består af tilslag og et hydraulisk bindemiddel. Tilslaget er sand og sten (samt evt. inert filler), og bindemidlet (cementpasta) dannes ved en reaktion mellem vand og mineralske bindemidler, hvoraf Portlandcement er det vigtigste. Portlandcement anvendes ofte i kombination med andre mineralske pulvere som f.eks. flyveaske, mikrosilica, pulveriseret kalksten eller formalet højovnsslagge (Geiker og Nielsen, 2008).

Cement produceres fra kalkbjergarter, ler, kvartssand og gips. Materialerne sintres sammen til kugler (cementklinker) under høj temperatur (1400-1500°C), som består af tricalciumsilikat ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), dicalciumsilikat ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), tricalciumaluminat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) og tetracalciumaluminaferrit ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Cementklinkerne formales og tilsættes gips for at styre cementens tidlige reaktion med vand.

Selvom slamasker indeholder de samme elementer som cementklinker, er slamasken ikke umiddelbart anvendelig til fremstilling af cementklinker, fordi indholdet af særligt P_2O_5 og Fe_2O_3 er for højt, mens indholdet af CaO er for lavt (Donatello, 2009). Slammaske, der i små mængder blandes i andre materialer, kan give tilfredsstillende faseændringer efter forbrænding (Lin & Lin 2005), og eco-cement, hvor op til 20% af klinkermaterialerne erstattes med slammaske og andre asketyper, har vist tilfredsstillende hydratiseringsegenskaber (Lin & Lin 2005).

En anden mulighed for brug af slammaske kan være at blande den i cement som puzzollan. Puzzolaner er ikke bindemidler i sig selv, men de er i stand til at reagere med $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og danne stabile reaktionsprodukter af hydratiserede kalciumsilikater (Nielsen, A., 2008). Donatello (2009) testede ved forskellige standardprocedurer den puzzolane aktivitet af en enkelt type slammaske og nåede frem til helt modvisende resultater. Med den ene metode var konklusionen, at slamasken udviste gode puzzolane egenskaber, mens resultatet med en anden metode var, at slamasken ikke havde puzzolane egenskaber. Overordnet stiller Donatello (2009) spørgsmålstejn ved, om slammaske kan markedsføres som et puzzolant materiale.

Donatello (2009) og Chang et al. (2010) fandt begge, at nedknusning af slammaske til meget fine partikler øgede den puzzolane egenskab. Donatello (2009) demonstrerede, at slamasken var en dårlig erstatning for cement, medmindre den blev malet til en middelpartikelstørrelse på $10\ \mu\text{m}$. Med malet slammaske kunne mere end 20% cementerstatning ikke anbefales. Ottosen et al. 2013 viste, at ved at anvende 5% formalet slammaske som cementerstatning kunne mørtelprøver opnå en højere trykstyrke end den tilsvarende mørtelprøve uden slammaske.

Litteraturen giver ikke et entydigt billede af slamaskens effekt på det færdige produkt, når asken anvendes som tilsætning til mørtel eller cement, hvilket til dels kan tillægges forskellige slamaskers varierende karakteristika (Chang et al. 2010). At tilsætning af slamasken har betydning for den nystøbte betons egenskaber, er der dog enighed om. Monzo et al. (2003) fandt, at slammaske reducerer bearbejdigheden af frisk mørtel og forlænger afbindingstiden for cement, og disse konklusioner bakkes op af Chang et al. (2010). Begge forhold kan være problematiske i forhold til betonen på byggepladsen, og Monzo et al. (2003) anbefalede at tilsætte et plastificeringsmiddel for at opveje den negative effekt fra slamasken. Et af problemerne med asken i forhold til den friske beton er, at askepartiklerne er delvist porøse og suger vand (Chang et al. 2010). Det betyder, at det er vanskeligt at styre det altafgørende vandmængde, som er tilgængelig for cementhydratisering. Er vandmængden ikke som planlagt, får betonen ikke de egenskaber, som var planlagt.

I Danmark blev anvendelse af slammaske i beton undersøgt i Center for Grøn Beton, Teknologisk Institut (Hasholt & Mathiesen, 2002), og her blev det understreget, at slammaske kan anvendes i beton, hvis betonen opfylder kravene i DS 481 – men at slamasken samtidig kun kan anvendes som ”øvrige andre tilsætninger” og ikke som flyveaske, da asken ikke er omfattet af DS/EN 450. Forsøg blev udført med substitution af flyveaske fra kraftværker med forskellige slamasker og i forskellig grad. Betonen med slammaske havde generelt gode mekaniske egenskaber, om end det tydede på, at beton med slammaske havde tendens til en lidt lavere styrkeudvikling. Årsagen blev ikke klarlagt, men hypotesen var, at slamaskens indhold af fosfor i form af P_2O_5 hæmmede cementens hydratisering.

5.1.4 Slammaske i isoleringsprodukter

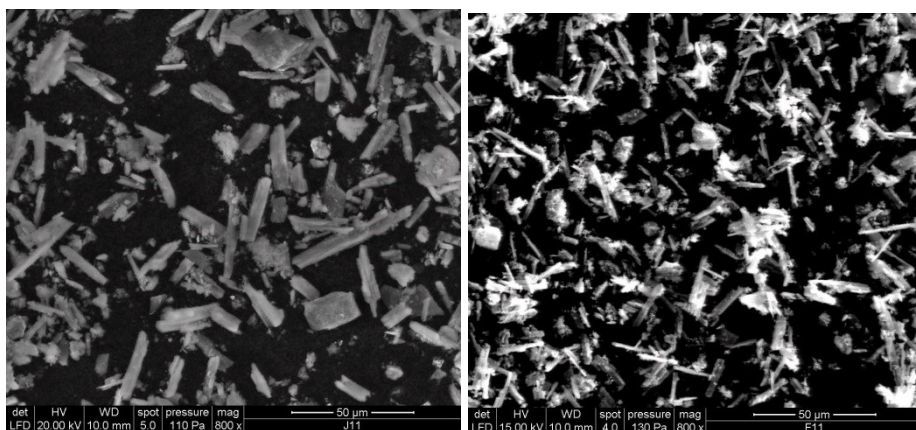
Aske fra spildevandsslam anvendes i produktionen hos Rockwool.

5.2 Morfologi og kemisk sammensætning af EDS behandlede asker

For at kunne vurdere muligheden for anvendelse af EDS behandlet slammaske undersøges morfologien og den kemiske sammensætning af askepartiklerne.

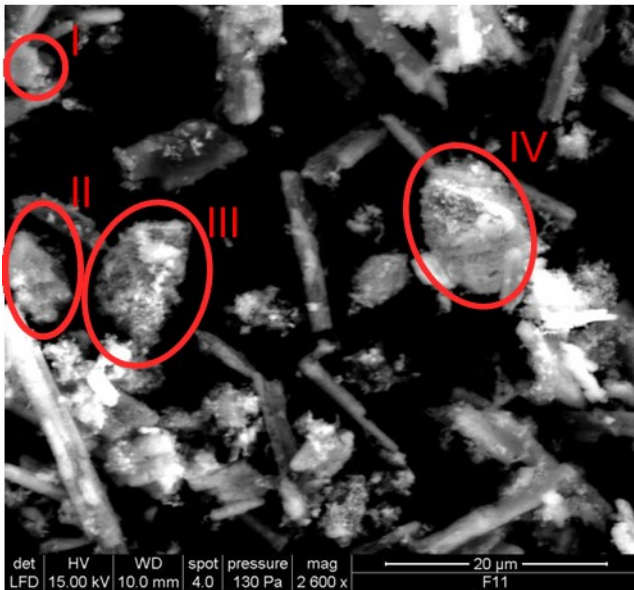
Under syreekstraktion med svovlsyre og efterfølgende elektrodialytisk separation opløses en del af de oprindelige askepartikler samtidig med, at der udfældes CaSO_4 (gips). Partikelsammensætningen ændres således væsentligt under behandlingen. Mængdemæssigt sker der også en betydelig ændring. I forhold til den mængde af aske, der blev behandlet i EDS eksperimenterne, LI og AG, var der en vægtreduktion på henholdsvis 41% og 52% under forsøgene, hvilket betyder, at der fra begge asker var en større mængde af askepartikler i opløsning, end der blev udfældet som gips.

Morfologien af den behandlede aske fra forsøg LI og AG blev undersøgt i SEM (figur 29). I forhold til de ubehandlede asker (Figur 4 og Figur 5) ses det, at der under behandlingen er fremkommet mange, lange og afgrænsede partikler. Disse partikler er gipskrystaller. Mellem gipskrystallerne ligger små partikler med mere irregulære former. Konglomeraterne, som var karakteristiske for den ubehandlede aske, genfindes ikke efter behandlingen. Askepartiklerne forekommer generelt mindre efter EDS end før.



FIGUR 29: SEM BILLEDE AF DEN BEHANDLEDE RESTASKE FRA FORSØG LI (LUNDTOFTEASKE) OG FORSØG AG (AVEDØREASKE)

Figur 30 viser et udsnit af den mineralske rest fra forsøg AD. Alle de lange krystaller indeholder S, O og Ca og er gipskrystaller. De irregulære partiklers sammensætning varierer mere. På figur 30 er markeret 4 partikler, som er forskellige i elementsammensætning. Partikel (I) indeholder kun Si og O og antages at være kvarts. Partikel (II) indeholder Al og O og antages at være Al_2O_3 . Partikel (III) indeholder Al, Si og O. Partikel (IV) indeholder Fe, O og Si og er repræsentativ for hovedparten af de andre partikler med irregulære former, som primært består af disse tre grundstoffer.



FIGUR 30: DEN MINERALSKE REST EFTER FORSØG AD. ALLE DE LANGE KRYSTALLER ER GIPS, MENS SAMMENSÆTNINGEN AF DE MERE IRREGULÆRE PARTIKLER VARIERER, (I) ER KVARTS, (II) INDEHOLDER AL OG O, (III) INDEHOLDER AL, SI OG O OG (IV) INDEHOLDER FE, SI OG O.

5.3 Indledende vurdering af anvendelsesmuligheder for den mineralske rest efter EDS i byggematerialer

Partikelsammensætningen for de to eksperimentelle asker (Lundtofteaske og Avedøreaske) ændrede sig signifikant under den kombinerede syreekstraktion i svovlsyre og elektrodialytiske behandling (kap. 5.2). Derfor kan de resultater, der er fundet i litteraturen med anvendelse af slamaske, som blev opsummeret i kap. 2, ikke overføres direkte. I det følgende diskuteres anvendelsesmulighederne for den partikulære rest efter EDS på baggrund af beskrevne karakteristika og de rapporterede data for ubehandlede slamasker.

5.3.1 Mineralsk rest efter EDS i teglsten

I kapitel 5.1.1. blev de erfaringer, som er fundet i litteraturen med anvendelse af slamaske i teglsten beskrevet. I forhold til anvendelse af den mineralske rest i teglsten er der følgende væsentlige forhold i relation til Okuno og Takahashi, 1997: (I) Gennemsnitskornstørrelsen skal være mindre end 30 µm, og middelskornstørrelsen på den mineralske rest blev vurderet mindre efter behandlingen, mens den mineralske rest til gengæld indeholdt større gipskrystaller. (II) Der skal være mindre end 1% organisk stof, og der var inden behandlingen af Lundtofteasken et indhold af organisk stof på over 1%, men de organiske partikler flød ovenpå vandet ved suspension og er nemme at sortere fra. Avedøreasken opfyldte inden den elektrodialytiske behandling kravet om under 1% organisk stof. Det vurderes, at den mineralske rest kan anvendes ud fra dette kriterium i begge tilfælde. (III) Koncentrationen af CaO skal være mindre end 15% og her kendes indholdet i den mineralske rest ikke.

Wiebusch and Seyfried, 1997 fandt, at asker med højt jernindhold øgede trykstyrken, mens et højt Ca indhold mindskede trykstyrken. Den mineralske rest har et ret højt indhold af jern (højest er indholdet dog i den mineralske rest fra Avedøreaske). Indholdet af Ca er imidlertid også meget højt i den mineralske rest fra EDS i 3-kammercellen (primært bundet i gipskrystaller), hvorimod det forventes at være meget lavere i den mineralske rest efter EDS i to-kammer cellen, da opløst Ca vil blive transporteret ud i katolytten.

I henhold til kravet fra Anderson, 2002, om et lavt opløseligt saltindhold er indholdet af opløselige salte reduceret kraftigt under EDS, og der forventes ikke at opstå problemer med saltudblomstring på de producerede teglsten.

Det er vanskeligt teoretisk at vurdere kvaliteten af den mineralske rest i forhold til anvendelse som delvis erstatning af ler i teglproduktion. Der er dog ikke i forhold til ovenstående umiddelbart noget, som tyder på, at den ikke kan anvendes. Den mineralske rest efter EDS i to-kammer systemet anses dog for mest egnet, da den vil indeholde mindst Ca.

5.3.2 Mineralsk rest efter EDS i letklinker

Hvorvidt den mineralske rest efter EDS kan anvendes i produktionen af letklinker, må testes.

5.3.3 Mineralsk rest efter EDS i beton

I dette kapitel sammenholdes karakteristika for den mineralske rest med de forhold, som blev opstillet i kap. 5.1.3 med betydning for anvendelse af slamaske i beton.

Indholdet af P_2O_5 i den mineralske rest er meget lille i forhold til den oprindelige slamaske. Dette kan vise sig positivt i forhold til betonens styrke, idet det var hypotesen, at denne forbindelse kunne medføre en ringere styrke i betonen (Hasholt & Mathiesen, 2002).

De porøse partikler, konglomeraterne, i slamasken ser ud til i nogen udstrækning at være opløst under EDS. Det betyder, at den mineralske rest suger mindre vand, hvilket gør doseringen af vand under betonstøbningen nemmere at håndtere. Dette er meget væsentligt både i forhold til den flydende betons egenskaber og den hærdede betons styrke.

Den mineralske rest efter EDS i 3-kammercellen, hvor svovlsyre er tilsat under behandlingen, indeholder en stor mængde af gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Gips tilsættes industrielt til almindelig Portland cement for at forhindre en hurtig hærdeproces og forbedre styrken, når betonen blandes. Den gips, som findes i svovlsyrevasket slamaske, kunne også forventes at forlænge hærdeprocessen og hermed afbindingstiden. Donatello (2009) syrevaskede slamaske med H_2SO_4 og sammenlignede eksperimentelt brugen af den syrevaskede aske med ubehandlet slamaske i mørtel. Overraskende blev der fundet en øget styrkeudvikling i de prøver, som var syrevaskede, i sammenligning med mørtelprøverne med ubehandlet aske, på trods af det høje gipsindhold, som skulle give den modsatte effekt. Effekten var entydig for de syv forskellige slamasker, som indgik i undersøgelsen. Det uventede resultat blev tilskrevet, at koncentrationen af fosfat er reduceret betydeligt. En syrevasket slamaske formodes at minde en del om den mineralske rest efter EDS i 3-kammer cellen.

I tilfælde af at den mineralske rest kan anvendes som delvis cementerstatning i beton, vil der være væsentlige miljøgevinster. Kan den mineralske rest anvendes, vil den gå fra at være et affaldsprodukt til en ressource. Den mineralske rest vil yderligere kunne mindske presset på naturlige ressourcer til fremstilling af cement. Den største miljøgevinst vil være en mindre CO_2 udledning. Cementproduktion står i dag for ca. 5% af den menneskeskabte globale emission. Såfremt den behandlede aske kan anvendes som cementerstatning, kan denne emission nedsættes tilsvarende. Det vælges i dette projekt at teste den mineralske rest som delvis cementerstatning frem for som erstatning for ler i tegl, da miljøgevinsten er størst, og det yderligere virker mest lovende på baggrund af litteraturstudiet.

5.4 Forsøg med mineralsk rest efter EDS som cementerstatning i mørtel

Til vurdering af et materiales anvendelighed som cementerstatning i beton er det oftest mørtelprøver, som støbes og styrketestes. Mørtel består af cement, sand og vand. Beton har de samme grundelementer som mørtel, men i beton er der yderligere iblandet tilslagene sten og grus. I de betontyper, som almindeligvis anvendes i byggeriet, er tilslagene stærkere end cementpastaen, og derfor vil trykstyrken af mørtelprøver kunne relateres til beton, idet cementpastaen i begge tilfælde er den svageste fase i den hærdede prøve. Mørtelprøver anvendes til tests af trykstyrken, fordi der skal bruges mindre af det materiale, som skal testes, idet homogent blandede mørtelprøver kan have et betydeligt mindre volumen end beton.

5.4.1 Mørtelstøbninger

Procedure og blanderecepter for mørtelstøbning og trykstyrketests var fra DS/EN 196-1. Blanderecepten, der blev taget udgangspunkt i, var således: 450 g ordinær Portlandcement, 1350 g sand og 225 ml vand. Referenceprøver blev støbt præcis efter forskrifterne i DS/EN 196-1, og i prøverne med den mineralske rest blev en procentdel af cementen (pr. vægt) erstattet med EDS behandlet slammaske. Da nogle af partiklerne i den mineralske rest er porøse (se figur 5a), suger de vand, og til nogle af mørtelblandingerne med den mineralske rest måtte der tilsættes mindre mængder af ekstra blandevand for at opretholde den samme konsistens som referenceprøven for den våde mørtel. Den ekstra vandmængde blev tilsat direkte i blandeskålen under blandingen.

Formen til mørtelprøverne bestod af tre horisontale rum, således at tre mørtelprøver blev støbt samtidig med hver blanderecept. Hver mørtelprøve havde målene 40 x 40 mm i tværsnitsareal og en længde på 160 mm. Mørtelprøverne blev taget ud af formen efter 24 timer og hærdede videre horisontalt i et vandbad. Temperaturen i vandbadet var 23-25°C, hvilket er lidt højere end de 20 ± 1°, som foreskrives i standarden.

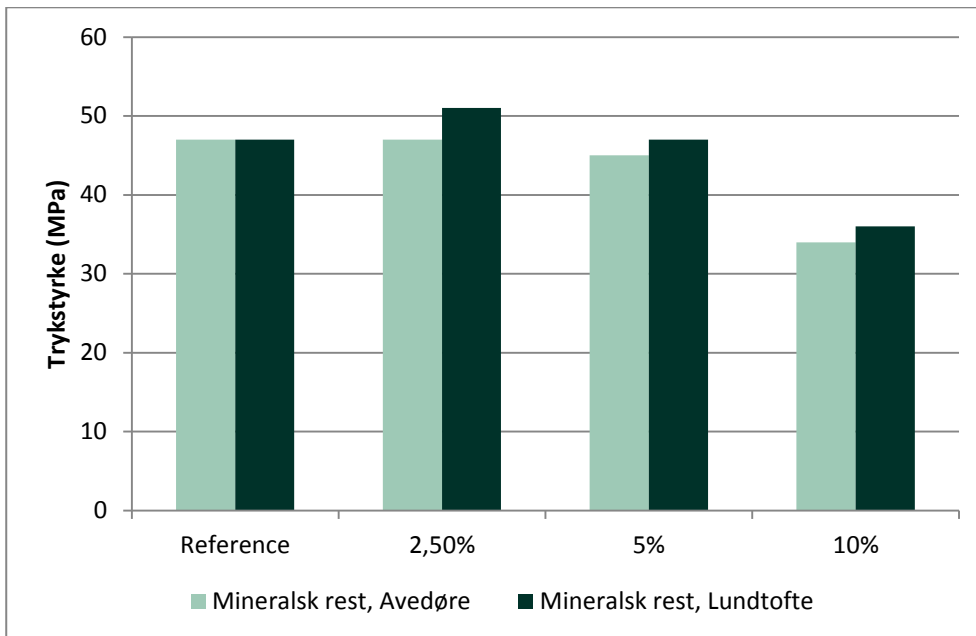
Tabel 10 viser de forskellige mørtelprøver, som er støbt og tryktestet med den oprindelige slammaske og den mineralske rest. Hver tryktest indeholder 6 trykprøvninger; en fra hver ende af de tre ens mørtelprøver. Resultaterne er baseret på middelværdier af de resultater, der er angivet i kapitel 6. Den anvendte mineralske rest var fremstillet i en benchkalaopstilling svarende til laboratorieopstillingen med tre kamre (figur 1) og med tilsætning af svovlsyre til askesuspensionen.

Cementmængde erstattet	Hærdetid (døgn)	Lundtofte slammaske	Lundtofte mineralsk rest	Avedøre slammaske	Avedøre mineralsk rest
0% Reference	7, 14, 18				
2,5%	7, 14, 28		x		X
5,0 %	7	x	x	X	X
10%	7	x	x	X	X

TABEL 10: OVERSIGT OVER TRYKTESTEDE MØRTELPRØVER.

5.4.2 Resultater

Trykstyrken af mørtelprøverne afhænger i høj grad af hvor stor en procentdel af cementen, der erstattes med den mineralske rest (figur 31). Trykstyrken falder med stigende procentdel af cementerstatning i begge tilfælde. En cementerstatning på 2,5% og 5% giver en mørtel med styrke, som er sammenlignelig med referenceprøven uden mineralsk rest, men erstattes 10% cement, falder trykstyrken betydeligt (fra 47 MPa til 34-35 MPa). Trykstyrken af mørtelprøven med mineralsk rest fra Lundtofteasken har for alle mørtelblandinger en lidt højere trykstyrke end blandingerne med mineralsk rest fra Avedøreasken. Dette kan skyldes, at Lundtofteasken har en finere kornstørrelse, som giver en bedre pakning af kornene i mørtlen.



FIGUR 31: TRYKSTYRKE AF MØRTELPRØVER MED FORSKELLIGE PROCENTDELE CEMENT ERSTATTET MED MINERALSK REST EFTER EDS

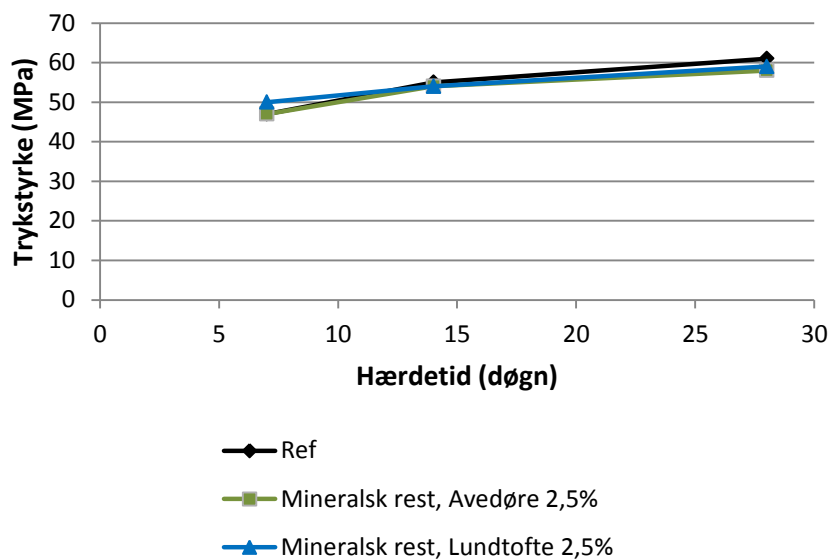
Avedøreasken indeholder en høj koncentration af jernoxid, som ikke mobiliseres og ikke fjernes under EDS. Den mineralske rest er derfor stadigvæk karakteristisk rustrød efter EDS. Den røde farve slår igennem til mørtelprøverne, hvilket ses på figur 32. En referenceprøven ses længst til venstre, og i de næste tre prøver er 2,5%, 5% og 10% cement erstattet med den mineralske rest. Prøverne på billedet er våde og farveforskellen er mindre for tørre prøver, om end stadigvæk markant.



FIGUR 32: MØRTELPRØVER. FRA VENSTRE EN REFERENCEPRØVE OG HEREFTER MØRTELPRØVER MED 2,5%; 5% OG 10% CEMENT ERSTATTET MED MINERALSK REST FRA AVEDØREASKE

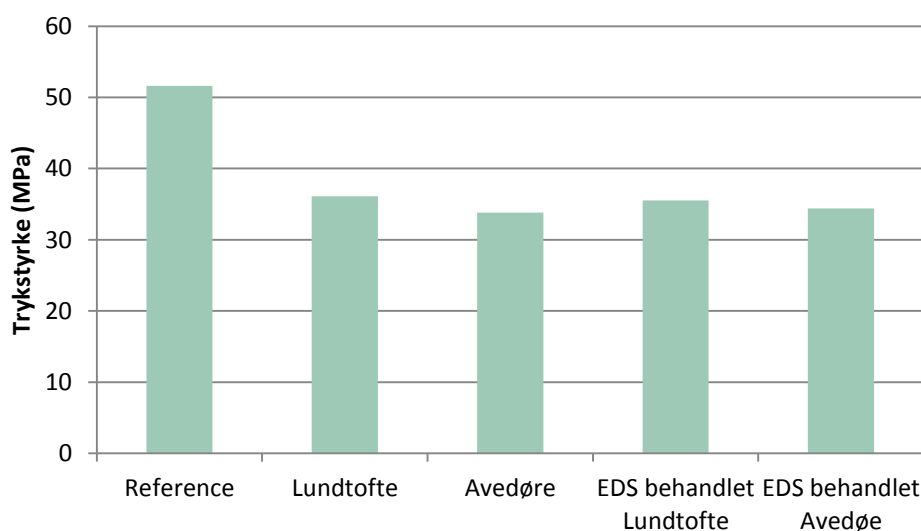
Som beskrevet i afsnit 5.3.3. kan det høje indhold af gips i den mineralske rest efter EDS i 3-kammer opstillingen give en langsommere styrkeudvikling, og derfor undersøges trykstyrken som funktion af hærdetid (figur 33). Det blev valgt at lave denne undersøgelse for 2,5% cementsubstituent, idet disse prøver havde samme trykstyrke som referencen efter 7 døgn, og eventuelle forskelle ville fremtræde umiddelbart. Udviklingen i trykstyrke ligger meget tæt på hinanden for de tre mørtelprøver. Der kan være en tendens til, at referenceprøven har en højere styrkeudvikling over tid, da trykstyrken for denne ligger over trykstyrken for mørtlerne med

mineralsk rest, hvilket kan skyldes det høje gipsindhold i den mineralske rest, da gips er kendt for at give en længere hærdetid (se 5.3.3).



FIGUR 33: TRYKSTYRKEUDVIKLINGEN OVER 28 DØGN FOR REFERENCE OG MØRTELPRØVER MED 2,5% CEMENT ERSTATTET MED MINERALSKE REST EFTER EDS

Der er ikke nævneværdig forskel på trykstyrken af mørtelprøver med slammaske direkte fra forbrændingsanlægget og mineralsk rest efter EDS, se figur 34, hvor trykstyrken for mørtelprøver (7 døgn) med 10% cementerstatning vises. Det er tidligere vist, at en formaling af slamasken inden anvendelse som cementerstatning giver betydelig højere styrker (Ottosen et al. 2013). Uden formaling af asken kan kun 5% cement erstattes med slammaske, uden at det går ud over mørtelprøvens styrke, præcis som for den mineralske rest (figur 33). Det er muligt, at den mineralske rests anvendelighed som cementerstatning også kan forbedres ved formaling.



FIGUR 34: TRYKSTYRKE AF 7-DØGNS MØRTELPRØVER HVOR 10% AF CEMENTEN ER ERSTATTET MED SLAMMASKE ELLER MINERALSKE REST EFTER EDS

5.5 Miljømæssige aspekter vedr. brug af mineralsk rest efter EDS i beton

Nyttiggørelse af forskellige asker i byggematerialer er et aktivt forskningsområde, og der findes gennem eksperimentelt arbejde ofte potentiale for nyttiggørelse ud fra et materialeteknisk synspunkt såsom styrke, men leaching af tungmetaller fra byggematerialet hindrer oftest anvendelsen (Ferreira et al. 2003).

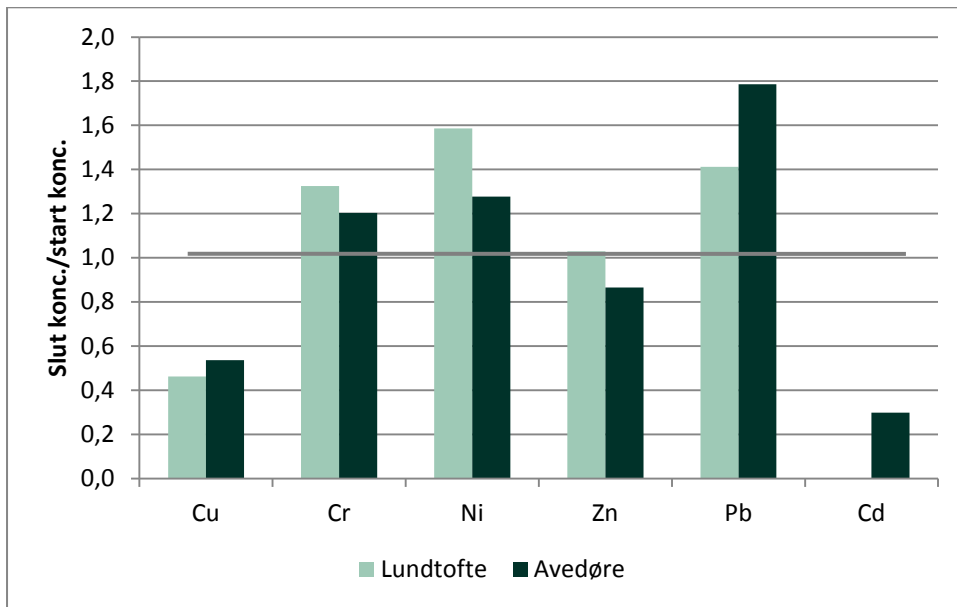
Totalkoncentrationer af udvalgte tungmetaller i de mineralske rester fra forsøg LI (tabel 2) og AC (tabel 3) og startkoncentrationerne for de to ubehandlede asker er vist i tabel 11. Til sammenligning vises koncentrationerne af de samme tungmetaller i kulaske, som anvendes i betonproduktionen i dag samt tørstofbaserede grænseværdier i affaldsprodukter, som ønskes anvendt til jordbrugsformål.

	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
LI	250	57	46	1750	120	>1
AC	370	95	92	1730	200	1,4
Lundtofteaske	540	43	29	1700	85	2,5
Avedøreaske	690	79	72	2000	112	4,7
Kulaske*	77	137	100	181	34	<10
MST (2009)	1000	100	30	4000	120	0,8

TABEL 11: TØRSTOFRELATEREDE KONCENTRATIONER AF UDVALGTE TUNGMETALLER I BEHANDLET ASKE FRA FORSØG LI OG AC, UBEHANDLET ASKE, KULASKE (*FRA HASHOLT ET AL. 2002B) SAMT GRÆNSEVÆRDIER TIL JORDBRUGSFØRMÅL (MST 2009)

Der er mere Cr og Ni i kulaske, end der er slamaske og mineralsk rest efter EDS fra de to værker. For Cd er det opgivet, at der er mindre end 10 mg/kg i kulaske, og det er der også i både slamaske og mineralsk rest, men en nærmere sammenligning omkring dette kan ikke foretages på baggrund af nærværende data. Koncentrationerne af Cu, Zn og Pb er alle højere i slamaske og mineralsk rest end i kulasken. Zn koncentrationen er ca. 10 gange højere, medens Pb og Cu koncentrationerne er mellem 3 og 6 gange højere. Tungmetalkoncentrationerne er dog generelt lave, og koncentrationerne af Cu, Cr og Zn ligger under grænseværdierne for anvendelse til jordbrugsformål. Ni og Cd koncentrationerne i den mineralske rest fra Avedøreaske samt Cd koncentrationen i den mineralske rest fra Lundtofteaske overskrider de tørstofrelaterede grænseværdier for anvendelse til jordbrugsformål.

Det ses i tabel 11, at koncentrationen af nogle tungmetaller stiger under EDS, mens koncentrationen af andre falder. På figur 35 vises koncentrationsforhold mellem mineralsk rest og slamaske. Når forholdet er under 1, betyder det, at koncentrationen i den mineralske rest er lavere end i slamasken, mens et forhold over 1 betyder det modsatte. Der er gået en væsentlig procentdel af asken i opløsning under EDS, og de tungmetaller, som er hårdest bundet, opkoncentreres i den mineralske rest ved denne proces.



FIGUR 35: FORHØDET MELLEM TUNGMETALKONCENTRATIONER I BEHANDLET OG UBEHANDLET ASKE

Resultatet fra figur 35 korrelerer generelt godt med de resultater for den procentvise ekstraktion i 1.0 M HNO_3 , som blev vist på Figur 9 og Figur 12. Cr, Ni og Pb er hårdest bundet i slamasken. Totalkoncentrationen af nogle af tungmetallerne er således steget i asken under den elektrodialytiske behandling. Imidlertid forventes det, at de tungmetaller, som er tilbage, er hårdt bundet, og at de ikke er tilbøjelige til at leache, hvilket kan give en mere miljømæssig sikker brug af den mineralske rest i byggematerialer end udgangssagen, hvor de nemmere udvaskelige fraktioner af tungmetaller er i asken.

5.6 Sammenfatning af anvendelsesmuligheder for den behandlede aske

Fra litteraturen er det fundet, at der kan være anvendelse af slamaske i produktionen af forskellige byggematerialer. Det er dog også fundet, at anvendelsesmulighederne varierer meget alt afhængig af slamaskens karakteristika, således at det ikke er muligt at tegne et billede for slamasker generelt. Den mineralske rest efter EDS i 3-kammercellen har et stort indhold af gips, som er udfældet under separationsprocessen. Det er derfor nødvendigt at vurdere anvendelsen af den mineralske rest særskilt og gennem eksperimentelt arbejde. Gennem mørtelstøbninger blev det fundet, at der er potentiale i at anvende den mineralske rest som cementerstatning i beton. I mørtelprøverne kunne ca. 5% af cementen erstattes, uden at det gik ud over trykstyrken. Til forskellige formål (f.eks. gulve) er det ikke nødvendigt med beton med høj trykstyrke, og til sådanne formål kunne mere cement potentielt erstattes med mineralsk rest end de 5%.

Under separationsprocessen er der fjernet tungmetaller fra asken. Imidlertid er totalkoncentrationen af Cr, Ni og Pb steget under behandlingen, fordi disse generelt er bundet hårdt i asken, og således forbliver i asken, mens en række af de lettere opløselige partikler er gået i opløsning. Til gengæld forventes det, at der vil leache færre tungmetaller fra den mineralske rest, idet de tungmetaller, som var letmobile i den oprindelige aske, er fjernet, sådan som det gør sig gældende for røggasrensingsprodukter fra affaldsforbrænding (Jensen et al. 2010).

6. Håndtering af tungmetalholdige væsker fra elektrodialytisk separation

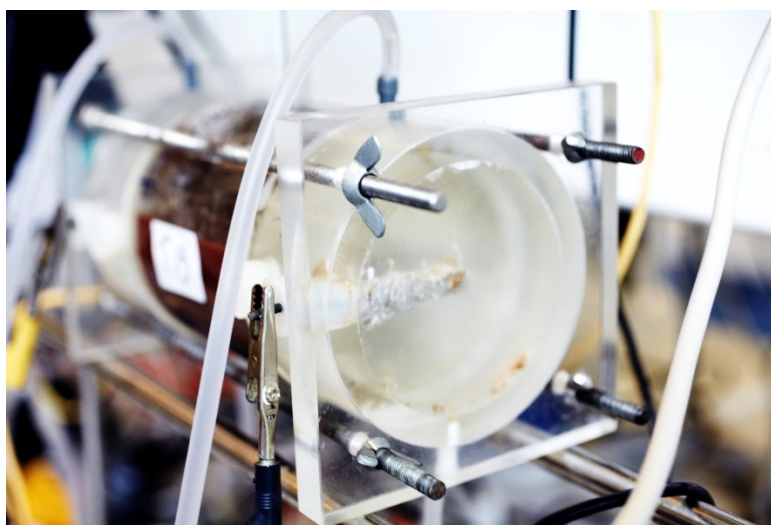
Under den elektrodialytiske separation transporteres tungmetallerne ud i katolytten ved den negative elektrode i det påtrykte elektriske felt. Dette gælder både for tre- og to-kammeropstillinger (figur 1 og figur 18). Opskaleres processen til en kontinuert proces, vil tungmetallerne opkoncentreres i dette kammer, og det er nødvendigt at finde en måde til sikker håndtering af disse toksiske elementer.

6.1 Udfældning på katode

Elektrodeprocessen ved katoden er altid en reduktionsproces. Foruden elektrolyse af vand (se kap. 3) kan metalkationer reduceres til metallisk form efter reaktionen:

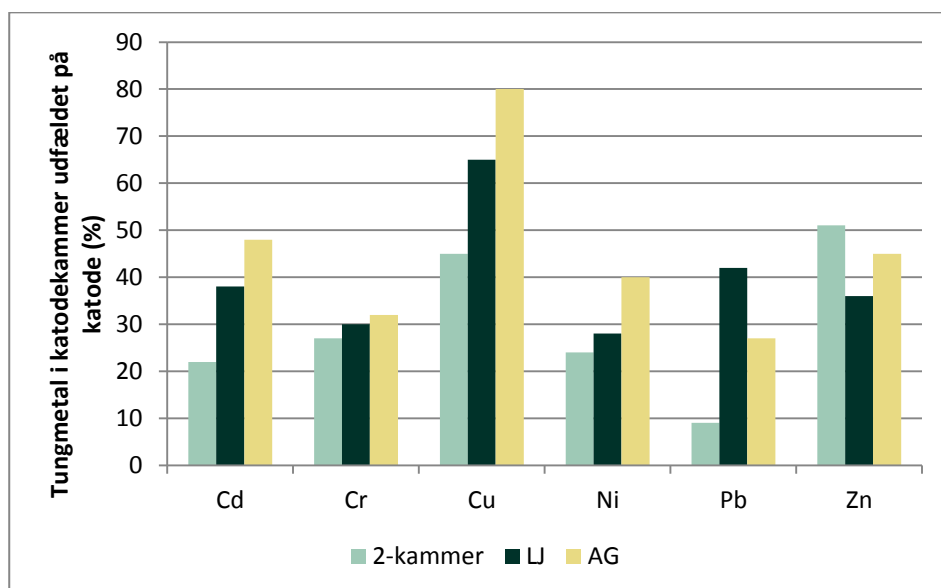


Ved denne reduktion af metalioner vil de sætte sig på katoden. Figur 36 viser et foto af en katode ved afslutningen af et elektrodialytisk separationsforsøg med Avedøreaske. Udfældningen på katoden er det gråhvide som stikker vandret ind i katodekammeret, og som ses gennem endepladen. Ved forsøgets start er katoden en stang med en diameter på 3 mm og ved afslutningen er katoden ca. 1 cm i diameter.



FIGUR 36: GENNEM ENDEPLADEN SES UDFÆLDNINGER PÅ KATODEN VED AFSLUTNINGEN AF ET ELEKTRODIALYTISK SEPARATIONSFORSØG.

Udfældningen på katoden kan opløses i 5 M HNO₃, hvorved massen af de forskellige tungmetaller i udfældningen kan bestemmes. Andelen af tungmetaller udfældet på katoden ud af den samlede masse af tungmetaller, som var transporteret ud i katodekammeret, ses for tre udvalgte EDS eksperimenter på figur 37. De tre eksperimenter er LJ (tabel 2), AG (tabel 3) og eksperimentet i to-kammer celle (kap 4.1.1).



FIGUR 37: ANDELEN AF DE FJERNEDE TUNGMETALLER, SOM ER UDFÆLDET PÅ KATODEN VED AFSLUTNINGEN AF TRE FORSKELLIGE EDS EKSPERIMENTER.

Det ses af figur 37, at udfældningen på katoden indeholdt alle de undersøgte tungmetaller. Kobber er det af tungmetallerne, hvor den største procentdel udfældede, og det er en generel tendens, som er fundet for elektrodialytisk behandling af forskellige partikulære affaldsprodukter og forurenet jord.

Foruden tungmetallerne blev der udfældet 30-55% af den Al, som under eksperimenterne blev transporteret til katodekammeret.

Reduktionen af tungmetalkationer (udfældning på katoden) afhænger af forskellige faktorer, såsom koncentration af det enkelte tungmetal samt koncentrationerne af øvrige elementer. Generelt udfældes mere tungmetal ved højere koncentrationer, medens det ved lave koncentrationer vil være en mindre mængde, som udfældes. Det påtrykte elektriske potentiale er også en væsentlig faktor, og der er et optimum potentiale for de enkelte tungmetaller, hvilket dog ikke betyder, at det enkelte tungmetal kun udfældes her, blot at processen er mest effektiv. Endelig har omrøringshastigheden betydning for udfældningens form.

Der er aldrig observeret problemer med strømoverførslen over katodens overflade, selvom udfældningerne kan blive meget store. Havde der været problemer, ville resultatet have været en øget elektrisk modstand mellem katode og katolyt, hvilket igen ville have betydet et øget energiforbrug til processen. Det, at der ikke er problemer med strømoverførslen, betyder, at det er muligt at udnytte denne opkoncentrering af tungmetaller på katoden under EDS. Opkoncentreringen sker uden yderligere tilførsel af kemikalier og energi. Systemet kan designes, således at katoden kan tages ud og erstattes af en ny, når udfældning af en vis mængde er opnået. Hvorvidt tungmetallerne kan separeres herfra til industrielt brug, vil komme an på bl.a. den totale mængde og udviklingen i markedsprisen for tungmetallerne.

6.2 Tungmetalmængder til eventuel udvinding

De koncentrationer af tungmetaller, som er fundet i katolytten (på katode og opløste i væsken), er lave, selvom det er her tungmetallerne transporteres til under EDS. Alligevel bliver ret store mængder af især Cu og Zn frasepareret mod katoden pr. ton behandlet aske (se tabel 12), og under et egentlig fuldskaalanlæg forventes opkoncentreringen at være mere effektiv end i laboratorieskala pga. mindre volumen katolyt pr. asketørstof. Mængderne i 2-kammer cellen er størst (tabel 12), men forskellen ligger ikke kun i en mere effektiv fraseparering af tungmetaller, startkoncentrationerne i det batch, som disse forsøg blev udført på, var også højere.

	Cu (g/ton)	Cr (g/ton)	Ni (g/ton)	Zn (g/ton)	Pb (g/ton)	Cd (g/ton)
LI	311	1	2	149	5	1
AC	366	23	9	389	7	2
2-kammer	643	60	15	1590	35	2

TABEL 12: MÆNGDEN AF FORSKELLIGE TUNGMETALLER FUNDET I KATOLYTTEEN PR. TON BEHANDLET ASKE (BEREGNET FRA LABORATORIEFORSØGENE LI, AC OG 2-KAMMER CELLE)

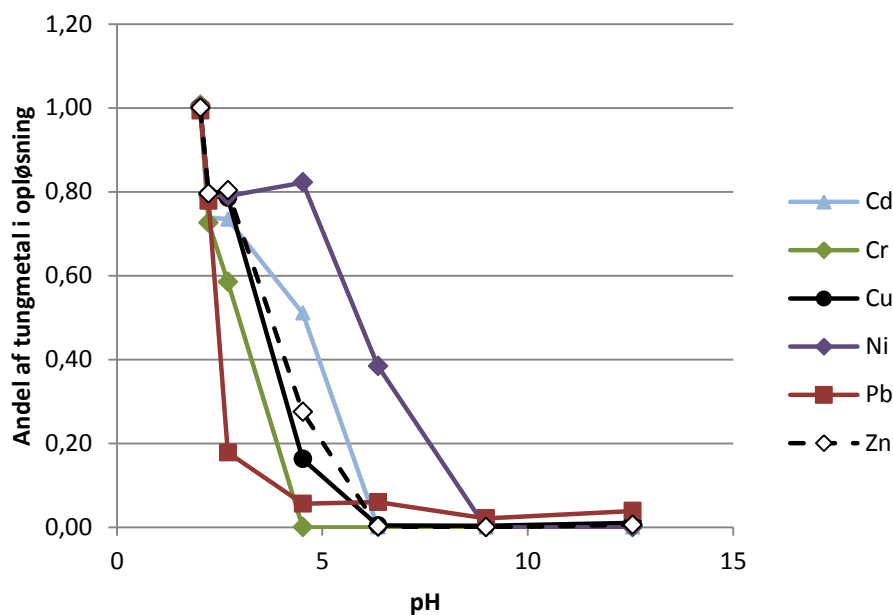
6.3 Kemisk fældning af tungmetaller fra katolyt

Katolytten recirkuleres i katodekammeret under processen, og hermed holdes tungmetallerne i systemet. Selvom den mængde, som udfælder på katoden, kan fjernes fra systemet i meget opkoncentreret form, vil der være behov for at kunne udskifte og rense katolytten for tungmetaller f.eks. hvis koncentrationen af andre ioner bliver for høj. Dette ville kunne forårsage f.eks. saltudfældninger i slanger.

Tungmetallerne kan opkoncentreres fra katolytten ved en kemisk fældning i stabile forbindelser, således at de kan deponeres sikkert og leaching undgås. Konventionelt er det mest almindelige hydroxidfældning eller sulfidfældning (Fu & Wang 2011). Tungmetallerne fældes som henholdsvis tungtopløselige hydroxider eller sulfider (sidstnævnte giver de mest stabile forbindelser), og fældningsprodukterne separeres fra væsken ved sedimentation eller filtrering (Fu & Wang 2011).

Der er udført hydroxidfældning af tungmetaller fra katolytten fra to-kammerforsøg (kapitel 4.4.1). Proceduren var, at der blev udtaget en række 10 ml prøver fra katolytten, som blev tilsat 3 ml KOH af varierende koncentration (fra 0,01 M til 1,0 M). En blindprøve med tilsætning af destilleret vand blev udført som reference. Alle prøver blev udført i dobbeltbestemmelse. Efter 24 timer blev pH målt i prøven, den blev filtreret, og tungmetalkoncentrationerne blev målt i væskefasen.

Resultatet fra hydroxidfældningen ses på figur 38, hvor den andel af de aktuelle tungmetaller, som er tilbage i væskefasen, vises som funktion af prøvens pH. Det er middelværdien af dobbeltbestemmelsen for hvert pH, som vises. Der var god overensstemmelse mellem dobbeltbestemmelserne.



FIGUR 38: HYDROXIDFÆLDNING AF TUNGMETALLER I KATOLYT. ANDEL AF TUNGMETALLER I VÆSKEFASEN SOM FUNKTION AF PH (SOM ER JUSTERET MED KOH).

Det ses af figur 38, at alle tungmetaller er udfældet, når pH er blevet hævet fra ca. 2 (som er det pH katolytten optimalt har under EDS) til neutral. Bly udfælder først, men som det ses på figuren, er der ca. 5% Pb, som bliver i opløsning. Pb koncentrationen var fra start 0,44 mg/l og ved pH 9 var koncentrationen 0,02 mg/l. Ni koncentrationen var også lav fra start (0,54 mg/l), men her var der en ikke målbar koncentration ved pH 9 (dvs. < 0,01 mg/l). Ni var det af de undersøgte tungmetaller, som udfældede ved det højeste pH. Generelt må siges, at hydroxidudfældning af tungmetaller fra katolytten var succesfuld.

Under elektrodialytisk separation vil elektrolyse af vand ved katoden forårsage en pH stigning i katolytten (se kap. 3). Under separationen tilsættes der syre for at holde katolytten sur, således at tungmetallerne ikke udfælder i og på kationbyttemembranen. Det kan muligvis være fordelagtigt at udnytte denne pH stigning fra elektrolyse, når katolytten skal renses for tungmetaller, idet dette kan betyde formindsket kemikalieforbrug.

7. Konklusion

Fosfor er en knap ressource fra de primære kilder og for at opretholde den fødevareproduktion, vi har i dag, bliver det nødvendigt at genindvinde fosfor fra sekundære ressourcer. Gennem to projekter, som samlet er afrapporteret her, blev slamasker fra Avedøreværket og fra Lundtofteværket undersøgt. De er begge potentielle sekundære kilder til fosfor, da de begge indeholder høje koncentrationer af fosfor (henholdsvis 10 og 7% pr. vægt). Slammaske kan ikke spredes direkte på landbrugsjord fordi den ofte har for højt indhold af tungmetaller, og fordi fosfor er bundet så hårdt i asken, at den ikke er direkte plantetilgængelig.

Elektrodialytisk separation af fosfor fra tungmetaller og aske blev testet. Separationen forløb som ønsket for Avedøreasken, dvs. fosfor blev opkoncentreret primært i en procesvæske mens tungmetaller og andre metaller blev opkoncentreret i en anden procesvæske. For Lundtofteasken var separation af aluminium og fosfor ikke helt så succesfuld (denne aske har en meget høj koncentration af aluminium fordi det bruges som fældningskemikalie i spildevandsrensingsanlægget). Det er dog muligt, at separationen kan opnås ved en justering af procesparametre. En anden mulighed kan være at skifte til fosforfældning med jern i stedet for med aluminium ved spildevandsbehandlingen, sådan som det gøres på Avedøreværket. Det er nemmere at separere fosfor fra asken og kemikalieforbruget er mindre, når fældningen er baseret på jern.

Hovedsigtet med den elektrodialytiske separation er at få fosfor fra slammaske tilbage til det økologiske kredsløb som gødning. Eksperimentelt blev det vist, at det ved inddampning af den fosforholdige væske efter den elektrodialytiske separation var muligt at producere et fosforsalt med 92% vandopløselighed. Cd koncentrationen var lav i fosforsaltet og under detektionsgrænsen på 1 mg/kg, men idet den tørstofrelaterede grænseværdi i slambekendtgørelsen er 0,8 mg/kg, vides det ikke med sikkerhed, om denne grænseværdi er overholdt. Den fosforrelaterede Cd koncentration var langt under grænseværdien. Indholdet af de øvrige tungmetaller (Cu, Cr, Ni, Pb og Zn) i fosforsaltet var alle langt under grænseværdierne fra slambekendtgørelsen (både de tørstofrelaterede og de fosforrelaterede grænseværdier).

Tungmetallerne transporteres ud i katolytten (væske ved katoden) under processen, og her udfælder en væsentlig del af dem direkte på katoden. Dvs. de findes på en meget koncentreret form, og dette kan evt. anvendes under håndteringen af disse tungmetaller. Idet tungmetallerne findes på en meget koncentreret form, kan udvinding være en mulighed. Det blev eksperimentelt vist, at den fraktion af tungmetallerne, som er tilbage i katolytten, kan fældes effektivt ved at hæve pH til det neutrale til svagt basiske område. Der er potentiale for at anvende den mineralske rest efter elektrodialytiske separation som cementerstatning i beton. Op til 5% cement kan erstattes med den mineralske rest, uden at trykstyrken forringes. Indholdet af Cd og Ni i den mineralske rest er højere end det tilladelige ved anvendelse til jordbrugsformål, men Ni indholdet er lavere end i kulaske, som allerede anvendes i beton. Koncentrationen af de øvrige tungmetaller er under grænseværdien for anvendelse til jordbrugsformål.

Elektrodialytisk separation kan muliggøre fuld ressourceudnyttelse af slammaske. Det er muligt at udvinde fosfor, således at produktet bliver et vandopløseligt fosforsalt med lav tungmetalkoncentration. Tungmetallerne opkoncentreres på katoden, hvorfra udvinding kan være en mulighed, og den behandlede aske har potentiale som cementerstatning i beton.

Referencer

Anderson, M. Encouraging prospects for recycling incinerated sewage sludge ash (ISS) into clay-based building products. *Journal of chemical Technology and Biotechnology*, **2002**, 77: 352-360

Astrup, T. De vigtigste grundstoffer i affaldet. Power points fra DAKOFA F&U møde 3. marts 2010 (http://www.dakofa.dk/Publikationer/Netvaerk/F_og_U/100303/Astrup_DTU_grundstoffer.pdf)

Bayerisches Landesamt für Umwelt (2010) Elektrokinetische Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche - EPHOS

Biswas B.K.; Inoue, K.; Harada, H.; Ohto, K.; Kawakita, H. Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *Journal of Environmental Sciences* **2009**, 21: 1753-1760

Chang, F.C.; Lin, J.D.; Tsai, C.C.; Wnag, K.S. Study on cement mortar and concrete made with sewage sludge ash. *Water Science & Technology*, **2010**, 62(7): 1689-1693

Cheeseman, C.R., Viridi, G.S. Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash. *Resources, Conservation and Recycling*, **2005**, 45: 18-30

Cornel, P., Schaum, C. Phosphorous recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Science & Technology*, **2009**, 59: 1069-1076

Cyr, M., Coutand, M., Clastres, P. Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, **2007**, 37: 1278-1289

Donatello, S.; Freeman-Pask, A.; Tyrer, M.; Cheeseman, C.R. Effect of milling and acid washing on the pozzolanic activity of incinerator sewage sludge ash. *Cement & Concrete Composites*, **2010a**, 32: 54-61

Donatello, S., Tong, D., Cheeseman, C.R. Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA) *Waste Management*, **2010b**, 30: 1634-1642

Donatello, S. (2009) Characteristics of incinerated sewage sludge ashes: Potential for phosphate extraction and re-use as a pozzolanic material in construction products. PhD Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, Imperial College London

Ferreira, C; Ribriro, A; Ottosen, L. Possible applications for municipal solid waste fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, B96: 201-216

Franz, M. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Management*, **2008**, 28: 1809-1818

Fu, F.; Wang, Q. Review. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92: 407-418

- Geiker, M.R., Nielsen, A. (2008) Beton. Kap. D5 i Materialebogen. Eds. Dam, H.C.; Gerward, L.; Lindemark, T.; Nielsen, A. Sørensen, O.T. Nyt Teknisk Forlag
- Hasholt, M.T.; Mathiesen, D. (2002) Center for Grøn Beton. Beton med slammaske. Teknologisk Institut, Beton, Dec. 2002a
- Hasholt, M.T.; Berrig, A.; Mathiesen, D. Anvisning for Grøn Beton. Teknologisk Institut, december 2002b
- Huang and Shenker. Water-Soluble and Solid-State Speciation of Phosphorus in Stabilized Sewage Sludge. *J. Environ. Qual.* **2004**, 33:1895–1903
- Hong, K.-J., Tarutani, N., Shinya, Y., Kajiuchi, T. Study on the recovery of phosphorous from waste-activated sludge incinerator ash. *Journal of Environmental Science and Health*, **2005**, 40: 617-631
- Jakobsen, M.R.; Fritt-Rasmussen, J.; Nielsen, S.; Ottosen, L.M. Electrodialytic removal of cadmium from wastewater sludge. *Journal of Hazardous Materials*, **2004**, 106B, 127-132
- Jensen, P.E.; Kirkelund, L.M.; Ottosen, L.M.; Christensen, I.V.; Pedersen, A.J. Opgradering af farligt røggasaffald. *Dansk Kemi*, **2010**, 91(4), 16-19
- Kommunekemi (2008). Working up phosphate from ashes. ForskEL project no. 2008-1-0111 (Bilag 3. Recycling phosphate from sewage sludge ashes)
- Lin, K.L.; Chiag, K.Y.; Lin, D.F. Hydration characteristics of waste sludge ash that is reused in eco-cement clinkers. *Cement and Concrete Research*, **2005**, 35: 1999-2007
- Lin, D.F.; Chang, W.C.; Yuan, C.; Luo, H.L. Production and characterization of glazed tiles containing incinerated sewage sludge. *Waste Management*, 2008, 28(3): 502-508
- Lin, K.L.; Lin, D.F. Hydration characteristics of waste sludge ash utilized as raw cement material. *Cement and Concrete Research*, **2005**, 35: 1074-1081
- Miljøstyrelsen (2009) Vejledning fra Miljøstyrelsen. Anvendelse af affald til jordbrugsformål
- Miljøstyrelsen (2010) Forbedret ressourceudnyttelse af fosfor fra aske ved forbrænding af udvalgte organiske affaldsfraktioner. Baggrundsnotat til 1. annoncerunde i 2010 om tilskud til miljøeffektiv teknologi. 16. april 2010
- Miljøstyrelsen (2013) Innovationspartnerskab for anvendelse af fosfor fra spildevand og spildevandsslam fra spildevandsforsyninger. Miljøprojekt nr. 1460, 2013
- Monzo, J.; Paya, J.; Borrachero, M.V. & Girbes, I. Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars. *Waste Management*, **2003**, 23(4): 373-381
- Nielsen, A. (2008) Uorganiske bindemidler. Kap D4 i Materialebogen. Eds. Dam, H.C.; Gerward, L.; Lindemark, T.; Nielsen, A. Sørensen, O.T. Nyt Teknisk Forlag
- Okuno, N, Takahashi, S. Full scale application of manufacturing bricks from sewage. *Water Science and Technology*, **1997**, 36(11): 243-250
- Oliver, B.G., Carey, J.H. Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Water Research*, **1976**, 10: 1077-1081

- Ottosen, A.R. (2012) Tørring og pelletering af gødning fra fosforholdige asker. Miljøprojekt nr. 1428. Miljøstyrelsen
- Ottosen, L.M.; Kirkelund, G.M.; Jensen, P.E. (2013) Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. *Chemosphere*, 91(7), 963-969
- Ottosen, L.M.; Pedersen, A.J.; Hansen, H.K.; Ribeiro, A.B. (2007) Screening the possibility for removing Cadmium and other heavy metals from wastewater sludge and bio-ashes by an electro-dialytic method *Electrochimica Acta* **52**(10), 3420-3426
- Pazos, M.; Kirkelund, G.M.; Ottosen, L.M. Electro-dialytic treatment for metal removal from sewage sludge ash from fluidized bed combustion. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 176: 1073-1078
- Pedersen, A.J. (2002) Elektro-dialytic removal of heavy metals from fly ashes. PhD afhandling, DTU Byg, Danmarks Tekniske Universitet
- Petzet, S.; Cornel, P. Towards a complete recycling of phosphorous in wastewater treatment – options in Germany. *Water Science & Technology*, **2011**, 64(1): 29-35
- Schipper; W.J.; Klapwijk, A.; Potjer, .; Rulkens, W.H.; Temmink, B.G.; Kiestra, F.D.G.; Lijmbach, C.M. Phosphate recycling in the phosphorous industry. *Environmental Tachnology* **2001**, 22(11), 1337
- Stark, K.; Plaza, E.; Hultman, B. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. *Chemosphere*, **2006**, 62: 827-832
- Sturm, G., Weigand, H., Marb C., Weiß, W., Huwe, B. Electrokinetic phosphorus recovery from packed beds of sewage sludge ash: yield and energy demand. *Journal of Applied Electrochemistry* **2010**, 40:1069–1078
- Sturm, G., Weigand, H., Marb C., Weiß, W., Huwe, B. Electrokinetic vs. Electro-dialytic recovery of phosphorous from sewage sludge ash. Book of extended abstracts from EREM 2011 – 10th Symposium on Electrokinetic Remediation. Utrecht, The Netherlands, July 17-20, 2011, 214-216
- Takahashi, M.; Kato, S.; Shima, H.; Sarai, E.; Ichioka, T.; Hatyakawa, S.; Miyajiri. Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge. *Chemosphere*, **2001**, 44: 23-29
- Villumsen, A. Patent US6458277B1/EP0760718B1
- Vogel, C.; Adam, C. Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with gaseous hydrochloric acid. *Environmental Science & Technology*, **2011**, 45: 7445-7450
- VSJ (2011) <http://www.vsj.dk/jern-og-metal/prisudviklingen-pa-kobber.html> (besøgt 13.09.11)
- Wiebusch, B; Seyfried, C.F. Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry. *Water Science and Technology*, **1997**, 36(11): 251-258

Bilag 1: Elektrolytisk behandling – kort gennemgang af hovedresultater

Den elektrolytiske metode bygger på elektrokemiske principper og er patenteret i "Method and apparatus for cleaning products containing heavy metals" (Arne Villumsen, 1994)

Udviklingen startede i 1992 med en metode til fjernelse af tungmetaller fra forurenede jord. Metoden blev her anvendt på fugtig til vandmættet jord i stationær opstilling. I starten af 2000 blev metoden udvidet mod en kontinuert proces, idet et nu er partikulære suspensioner, som behandles. Metoden udvikles mod en generel anvendelighed til en lang række problematiske, tungmetalholdige partikulære affaldsprodukter.

Langt hovedparten af forskningen er foregået på DTU, men der har været et udbytterigt internationalt samarbejde, primært med forskningsgrupper ledet af Alexandra B. Ribeiro (Portugal) og Henrik K. Hansen (Chile).

Jord

Den elektrolytiske metode blev oprindeligt udviklet til fjernelse af tungmetaller fra jord, og forskningen foregik i en lang årrække som et samarbejde mellem DTU og AS Bioteknisk Jordrens (samarbejdet sluttede da DSV overtog AS Bioteknisk Jordrens). Først blev metoden udviklet til behandling af fugtig, stationær jord med sigte mod en in-situ eller on-site metode. I laboratorieskala blev det vist, at det er muligt at fjerne Cu til ikke målbar koncentration med metoden, men der er en sammenhæng mellem behandlingstid og rensningsgrad, og det er meget tidskrævende at opnå så høj rensningsgrad, og derfor var sigtet med udviklingen at reducere koncentrationen til under de danske grænseværdier.

Metoden er til dels afhængig af jordtype og sammensætning af tungmetaller. Karbonatholdige jordtyper med høj bufferkapacitet overfor syre renses langsommere end jorde med lav bufferkapacitet. En del forskning har fundet sted for at finde additiver til jorden med en hastigere rensning af disse jorde. Træimpregneringsjord med Cu, Cr og As er også vanskelig at rense pga. forureningskomponenternes forskellige kemiske egenskaber. Der er også fundet additiv til rensning af denne jordtype.

Der blev opført og testet forskellige pilotanlæg på DTU og hos AS Bioteknisk Jordrens. Det var muligt at rense jorden i større skala, men processen var langsom (halve til hele år), hvis ikke elektroderne sad tæt (max. 30 cm).

Omkring 2001 blev det i laboratorieskala testet, hvorvidt finfraktionen af jorden (evt. efter jordvask) kunne behandles i det omrørte system, og det viste sig at være meget effektivt og hurtigt for en lang række tungmetaller. I en omrørt celle er det endvidere meget nemmere at justere f.eks. pH eller tilsætte additiver til jorden, hvis det findes nødvendigt. I langt de fleste tilfælde vil det dog være tilstrækkeligt at suspendere finfraktionen i vand og udnytte den forsuring, der automatisk sker under processen. Eksempler på rensningsprocenter for en 10 dages behandling er 79% As, 92% Cd, 55% Cr, 96% Cu, 52% Ni 53% Pb og 88% Zn. Der er også udført test på en Hg forurenede jord, men her blev der ikke fjernet noget – i dette tilfælde med metallisk Hg er et additiv nødvendigt.

AS Bioteknisk Jordrens, forskningsprojekt (1994-2000) herunder 1 helt finansieret PhD projekt (1997-2001), delvis finansiering af PhD projekt (1992-1995), samt delfinansiering af erhvervsforsker PhD projekt (1993-1995)
Portugisisk finansieret PhD projekt (1995-1998)
ATV, PhD projekt (medfinansiering)
Miljøstyrelsen, teknologiprojekter (1994 og 2002)

DTU, to PhD projekter, 1992-1995 samt 2001-2005

Havnesediment

Elektrodialytisk tungmetalfjernelse fra havnesedimenter suspenderet i vand. Tungmetallerne Zn, Cd og Pb kan effektivt fjernes fra fire forskellige havnesedimenter (alle, som har været undersøgt). Kobbers mobilitet er mindre, men der fjernes typisk 50% Cu under den elektrodialytiske behandling.

DTU, PhD projekt, 2001-2004

Spildevandsslam

Udført laboratorieeksperimenter i omrørt celle med slam fra to forskellige værker (suspenderet i vand). Fra begge var det muligt at fjerne Cd til under grænseværdien for spredning på landbrugsjord.

Studerterprojekter, 2004

Imprægneret affaldstræ

Elektrodialytisk fjernelse af Cu, Cr og As fra imprægneret affaldstræ neddelt til træflis. Fokus på additiver til fjernelse af Cu og Cr som skønnes mindst mobile. Bedste resultater med indledende iblødsætning i fosfor- og oxalsyre. I laboratoriet fjernes 92% Cu og 83% Cr i et forsøg med 70 g træ. As er ikke målt. Mulighed for direkte genanvendelse af procesvæsker til imprægnering undersøges, men det vurderes, at der er brug for en grad af optimering, før dette vil være muligt.

EU Life, pilotforsøg. Opskalering af laboratorieforsøg beskrevet ovenfor. Et anlæg til behandling af op til 2 m³ træ blev designet, og forsøg med 100-470 kg imprægneret træ som træflis blev udført. Forsøg med 100 kg gav samme rensningsgrad som i laboratoriet. 87% Cu, 81% Cr og mere end 95% As blev fjernet. Større opskalering gav dårligere rensningsgrad, sandsynligvis fordi der var for langt mellem elektroderne.

Nordisk Industrifond, håndtering af CCA i Norden. Formål var at udvikle et elektrodialytisk redskab til genindvinding af CCA fra imprægneret affaldstræ, således at imprægneret træ fastholdes som attraktivt byggemateriale. Der blev udført forsøg med rensning af træflis i bench skala og aske fra forbrænding af imprægneret træ i laboratorieskala. Bedste resultater ved rensning af træflis var ved brug af fosforsyre og citronsyre som additiver, hvor 89% Cu, 67% Cr og mere end 85% As blev fjernet.

Portugisisk samarbejdspartner (gruppen ledes af Alexandra Ribeiro, New University of Lisbon) modellerer processen til CCA fjernelse. Eksperimentelt er udført indledende undersøgelser med behandling af kreosotimprægneret træ i Portugal, og det har vist sig muligt at fjerne en række af de komponenter, der udgør kreosot, medens nogle af forbindelserne ikke var mobile.

DTU, del af PhD projekt, 2001-2004

Nordisk Industrifond, innovationsprojekt, 2001-2002

EU Life, pilotforsøg, 2001-2003

Portugisisk forskning finansieret og udført i Portugal (2000-2010)

Aske fra forbrænding af imprægneret træ

I et elektrodialytisk forsøg med svensk aske fra forbrænding af CCA imprægneret affaldstræ (blanding af bund og flyveaske) var 92% As fjernet efter kun fem dage. Samtidig blev der fjernet 30% Cu og 5% Cr. Det vurderes at Cu og Cr er indbygget i askens matrixstruktur, og at asken kan genbruges som malm i kobberindvinding.

Nordisk Industrifond (2001-2002)
EU LIFE (2001.2003)

Flyveaske fra affaldsforbrænding

Fokus på reduktion af totalindhold af tungmetaller. Laboratorieforsøg (op til 1 kg aske/forsøg). Tilsætning af en blanding af ammoniumcitrat og ammoniak fremmer fjernelsen; men bevirker, at udvaskningen af metallerne i den behandlede RGA er øget i forhold til udvaskningen fra den oprindelige. Et system, hvor RGA suspenderes i en omrørt reaktor fremmer fjernelsesprocessen frem for et stationært system. Elektrodialyse af RGA i et omrørt suspenderet system giver bedre resultater end simpel vask af RGA ved samme L/S og med samme reagens. Bedste fjernelse: 80% Cd og Cu, 40% Cr og 20% Pb efter elektrodialyse i omrørt system med tilsat ammoniumcitrat og ammoniak og opholdstid omkring 10 uger.

DTU PhD projekt, 1999-2002

Røggasprodukt fra affaldsforbrænding

De to PhD projekter med fokus på totalindhold af tungmetaller. Laboratorieforsøg (op til 1 kg/forsøg). Omrørt, suspenderet system bedst. Glykonat giver lovende ekstraktionsresultater ved simpel vask; men ikke tilsvarende gode resultater i kombination med elektrodialyse. Vask af den semi-tørre RGA inden elektrodialyse fremmer tungmetalfjernelsen signifikant. Bedste fjernelse: 66% Zn, 88% Cd, 44% Cu og 26% Pb efter vask og efterfølgende elektrodialyse i omrørt system med glykonat og opholdstid 2 uger. Der er adskillige anvendelsesmuligheder for RGA – særligt hvis udvaskningen af tungmetaller kan reduceres. Disse inkluderer: cement, beton, keramik, glas, vejbygning.

EU Mål2: Fokus på udvaskning af tungmetaller. Pilotskala (10 kg/forsøg). Preliminære forsøg i bench-skala viste, at det ikke giver nogen entydig fordel at vaske den semitørre RGA før elektrodialyse i dette setup. Udvasning reduceres en smule for Pb og Zn; men til gengæld stiger den for Cd og Cu. Samtidig produceres væsentligt mere væskeaffald, og energiforbruget er stort set identisk. Et anlæg til elektrodialyse af RGA i suspension med design tæt opad konventionel elektrodialyse blev designet og konstrueret. Bedste leaching reduktion: 100,0% As, 93,8% Cu, 99,6% Pb, 90,8% Zn. Leaching steg til gengæld med 300% for Cr. Zn men især Pb overskrider dog stadig grænseværdierne for kategori 3 ifølge BEK nr. 655 af 27/6/2000, som der målsættes efter. Resultaterne er opnået efter elektrodialyse i vandig suspension med opholdstid på 2 timer. Energiforbrug 340 kWh/ton.

Proof-of-concept: Fokus på udvaskning af tungmetaller. Pilotskala (10 kg/forsøg). Nogle ændringer af anlægget blev foretaget med forbedret teknisk funktion til følge. Forsøg blev kørt under forskellige forsøgsbetingelser. En væsentligt forbedret leaching reduktion blev opnået ved forudgående karbonisering, således at både Zn og Pb nu også overholder grænseværdierne for kategori 3 ifølge BEK nr. 655 af 27/6/2000. Potentialet for genanvendelse som erstatningsstof i betonproduktion blev påvist. Det blev vurderet, at der er god mulighed for kommercialisering; men at der indledningsvis bør søges yderligere forsknings- og udviklingsmidler til den videre udvikling af teknologien.

To portugisisk finansierede PhD projekter, 2002-2005 samt 2004-2008
EU Mål 2 program (2007)
Proof-of-concept projekt, DTU (2008-2009)

Bioasker

Elektrokemisk fjernelse af cadmium fra bioasker er blevet demonstreret i pilotskala, og de rensede askers slutanvendelsespotentiale ved hhv. tilbageførsel som gødning eller nyttiggørelse i beton er blevet undersøgt. For halmaske blev en Cd-koncentration på under grænseværdien opnået.

PSO, to forskningsprojekter, 2003-2004 samt 2005-2006

Aske fra afbrænding af spildevandsslam

Forsøg med enkelt aske i omrørt celle. Asken suspenderet i vand. Cd kan fjernes fra aske fra forbrænding af spildevandsslam fra 2,1 mg/kg til under de ønskede 0,8 mg/kg

Spansk post doc. (finansieret fra Spanien) 2009

Mineaffald

Her er hovedparten af arbejdet udført i stationære laboratorieceller. Mineaffaldet har indeholdt høje koncentrationer af Pb, Zn og især Cu. Koncentrationen af alle tre tungmetaller kan reduceres.

Forskning finansieret og udført i Chile (2004-2010)

Udvalgte referencer

Jord

- Ottosen, L.M. Electrokinetic Remediation of Heavy Metal Polluted Soil. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, Nr. 67, 1994
- Ottosen, L.M. Electrokinetic Remediation. Application to Soils Polluted from Wood Preservation. Ph.D. thesis 1995. Department of Geology and Geotechnical Engineering & Department of Physical Chemistry, DTU
- Hansen, H.K. Practical and Theoretical Aspects Concerning the Use of Ion Exchange Membranes and Resins in Electrokinetic Remediation. Ph.D. thesis 1995. Department of Geology and Geotechnical Engineering & Department of Physical Chemistry, DTU
- Jespersen, R.D. Elektrokinetisk jordrensning, Erhvervsforsker PhD, 1996
- Hansen, H.K.; Ottosen, L.M.; Kliem, B.K.; Villumsen, A. Electrokinetic Remediation of Soils Polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn. *J. Chem. Tech. Biotech.* **70**, 67-73, 1997
- Ottosen, L.M.; Hansen, H.K.; Laursen, S.; Villumsen, A. Electrodialytic Remediation of Soil Polluted with Copper from Wood Preservation Industry. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1711-1715, 1997
- Hansen, H.K.; Ottosen, L.M.; Laursen, S.; Villumsen, A. Electrochemical Analysis of Ion Exchange Membranes with Respect to a Possible Use in Electrodialytic Decontamination of Soil Polluted with Heavy Metals. *Separation Sci. Technol.* **32**(15) 2425-2444, 1997
- Ribeiro, A.B. The Use of Electrodialytic Remediation Technique for Removal of Selected heavy metals and metalloids from Soil. PhD Thesis. New University of Lisbon, 1998
- Hansen, H.K., Ottosen, L.M., Hansen, L.; Kliem, B.K.; Villumsen, A.; Bech-Nielsen, G. Electrodialytic Remediation of Soil Polluted with Heavy Metals. Key Parameters for Optimization of the Process. *Trans IchemE* **77**(A), 218-222, 1999
- Ottosen, L.M.; Hansen, H.K.; Hansen, C.B. Water Splitting at Ion-Exchange Membranes and Potential Differences in Soil during Electrodialytic Soil Remediation. *Journal of Applied Electrochemistry.* **30**, 1199-1207, 2000
- Thoeming, J.; Kliem, B.K.; Ottosen, L.M. Electrochemically Enhanced Oxidation Reactions in Sandy Soil Polluted with Mercury. *The Science of the Total Environment*, **261**(1-3), 137-147, 2000
- Ottosen, L.M.; Hansen, H.K.; Villumsen, A.; Bech-Nielsen, G. Electrodialytic Remediation of an Arsenic and Copper Polluted Soil. Continuous Addition of Ammonia During the Process. *Environmental Technology.* **21**, 1421-1428, 2000
- Ottosen, L.M.; Villumsen, A. Elektrodialytisk rensning af jord fra træimpregneringsgrunde. Miljøprojekt nr. 262, Miljøstyrelsen 2001 (In Danish)
- Kliem, B.K. Bonding of Heavy Metals in Soil. PhD Thesis, Department of Chemistry, DTU, 2001
- Ottosen, L.M.; Eriksson, T.; Hansen, H.K.; Ribeiro, A.B. Effects from different types of construction

- refuse in the soil on electro-dialytic remediation *Journal of Hazardous Materials*, **B91**, 205-219, 2002
- Ottosen, L.M.; Hansen, H.K.; Ribeiro, A.B.; Villumsen, A. Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils. *Journal of Hazardous Materials*, **85/3**, 291-299, 2001
- Ottosen, L.M.; Pedersen, A.J.; Ribeiro, A.B.; Hansen, H.K. Case study on the strategy and application of enhancement solutions to improve remediation of soils contaminated with Cu, Pb and Zn by means of electro-dialysis. *Engineering Geology* **77**, 317-329, 2005
- Ottosen, L.M.; Christensen, I.V.; Pedersen, A.J.; Villumsen, A. (2005) Electro-dialytic Remediation of Heavy Metal Polluted soil. Chapter 21 in *Environmental Chemistry. Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*. Eds. E. Lichtfouse; J. Schwarzbauer, D. Robert. Springer.
- Ottosen, L.M.; Jensen, P.E. (2005) Electro-remediation of heavy metal polluted soil. Page 264-288 in *Soil and Sediment Remediation. Mechanisms, Technologies and applications*. Eds. P. Lens; T. Grotenhuis; H. Tabak. Integrated Environmental Technology Series. IWA Publishing
- Ottosen, L.M.; Lepkova, K.; Kubal, M. (2006) Comparison of electro-dialytic removal of Cu from spiked kaolinite, spiked soil and industrially polluted soil. *Journal of Hazardous Materials*, **137(1)**, 113-120
- Jensen, P.E.; Ottosen, L.M.; Ferreira, C. (2006) Kinetics of Electro-dialytic Extraction of Pb and Soil Cations from Contaminated Soil Fines in Suspension, *Journal of Hazardous Materials* **138(3)**, 493-499
- Jensen, P.E. Application of Microbial Products to Promote Electro-dialytic Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil. PhD Thesis, Department of Civil Engineering, DTU, 2005
- Jensen, P.E., Ottosen, L., Harmon, T.C. (2007) The Effect of Soil Type on the Electro-dialytic Remediation of Lead-Contaminated Soil, *Environmental Engineering Science*, **24(2)**, 234-244
- Jensen, P.E.; Ottosen, L.M.; Ferreira, C. (2007) Electro-dialytic Remediation of Pb-Polluted Soil Fines (<63 µm) in Suspension: Influence of current strength and L/S *Electrochimica Acta* **52(10)**, 3412-3419
- Jensen, P.E., Ahring, B.K., Ottosen, L.M. (2007) Organic acid enhanced electro-dialytic extraction of Pb from contaminated soil fines in suspension. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **82(10)**, 920-928
- Ottosen, L.M., Hansen, H.K., Jensen, P.E. (2008) *Electrokinetic removal of heavy metals* in Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater Eds K.Reddy and C. Cameselle. John Wiley & Sons, Inc. In press
- Ottosen, L.M., Jensen, P.E., Hansen, H.K., Ribeiro, A.B.; Allard, B. (2009) Electro-dialytic remediation of soil slurry - removal of Cu, Cr and As. *Separation Science and Technology*, **44(10)**, 2245 - 2268

Havnesediment

- Nystrøm, G.M.; Ottosen, L.M.; Villumsen, A. The use of sequential extraction to evaluate the remediation potential of heavy metals from contaminated harbour sediment. *Journal de Physique IV*, **107**, 975-978, 2003
- Nystrøm G.M.; Ottosen L.M.; Villumsen A. **Test of experimental set-ups for electro-dialytic removal of Cu, Zn, Pb and Cd from different contaminated harbour sediments.** *Engineering Geology* **77**, 349-357, 2005
- Nystrøm G.M.; Ottosen L.M.; Villumsen A. Electro-dialytic Removal of Cu, Zn, Pb and Cd from Harbour Sediment: Influences of Changing Experimental Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **39(8)**, 2906-2911, 2005
- Nystrøm G.M.; Ottosen L.M.; Villumsen A. Acidification of Harbor Sediment and Removal of Heavy Metals Induced by Water Splitting in Electro-dialytic Remediation. *Separation Science and Technology* **49(11)**, 2245-2264, 2005
- Nystrøm G. M.; Pedersen, A.J.; Ottosen, L.M.; Villumsen, A. (2006) The use of desorbing agents in

electrodialytic remediation of harbour sediment. *Science of the Total Environment*, **357**, 25-37

Nystrøm, G.M. Electrolytic Removal of Heavy Metals from Contaminated Harbour Sediments. PhD Thesis, Department of Civil Engineering, DTU, 2005

Ottosen, L.M., Nystrøm, G.M., Jensen, P.E., Villumsen, A. (2007) Electrolytic extraction of Cd and Cu from sediment from Sisimiut Harbour, Greenland. *Journal of Hazardous Materials* **140**(1), 271-279

Kirkelund, G.M.; Ottosen, L.M.; Villumsen, A. (2009) Electrolytic remediation of harbour sediment in suspension-Evaluation of effects induced by changes in stirring velocity and current density on heavy metal removal and pH. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 685-690

Kirkelund, G.M., Ottosen, L.M.; Villumsen, A. (2010). Investigations of Cu, Pb and Zn partitioning by sequential extraction in harbour sediments after electrolytic remediation. *Chemosphere*, **79**, 997-1002

Spildevandsslam

Jakobsen, M.R.; Fritt-Rasmussen, J.; Nielsen, S.; Ottosen, L.M. Electrolytic removal of cadmium from wastewater sludge. *Journal of Hazardous Materials*, **106B**, 127-132, 2004

Ottosen, L.M.; Pedersen, A.J.; Hansen, H.K.; Ribeiro, A.B. (2007) Screening the possibility for removing Cadmium and other heavy metals from wastewater sludge and bio-ashes by an electrolytic method *Electrochimica Acta* **52**(10), 3420-3426

Impregneret affaldstræ

Ribeiro, A.B. Mateus, E.P., Ottosen, L.M., Bech-Nielsen, G. Electrolytic Removal of Cu, Cr and As from CCA Treated Timber Waste. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 784-788, 2000

Velizarova, E.; Ribeiro, A.B.; Ottosen, L.M. A Comparative Study on Cr, Cu and As Removal from CCA-treated wood waste by dialytic and electrolytic processes. *Journal of Hazardous Materials*, **B94**, 147-160, 2002

Ottosen, L.M.; Christensen, I.V. Elektrokemisk genindvinding af CCA fra træ. Afsluttende rapport for projekt 00098 Nordisk Industrifond, 2002 (In Danish)

Velizarova, E.; Ribeiro, A.B.; Mateus, E.; Ottosen, L.M. Effect of different extracting solutions on the electrolytic remediation of CCA-treated wood waste Part I. Behaviour of Cu and Cr. *Journal of Hazardous Materials*. **B107**, 103-113, 2004

Christensen, I.V. Electrolytic Remediation of CCA-Treated Waste Wood. PhD Thesis, Department of Civil Engineering, DTU, 2004

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

Moreira, E.E.; Ribeiro, A.B.; Mateus, E.P.; Mexia, J.T.; Ottosen, L.M. Regressional modeling of electrolytic removal of Cu, Cr and As from CCA treated timber waste. *Wood Science and Technol.* **39**(4), 291-309, 2005

Christensen, I.V.; Ottosen, L.M.; Melcher, E., Schmitt, U. Determination of the distribution of copper and chromium in partly remediated CCA-treated pine wood using SEM and EDX analyses. *Wood Research journal*, **50**(3), 2005

Christensen, I.C.; Ottosen, L.M.; Ribeiro, A.B.; Villumsen, A. (2005) Electrolytic Removal of Cu, Cr and As from Treated Wood. Chapter 22 in *Environmental Chemistry.Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*. Eds. E. Lichtfouse; J. Schwarzbauer, D. Robert. Springer.

Christensen, I.V.; Pedersen, A.J.; Ottosen, L.M.; Ribeiro, A. (2006) Electrolytic remediation of CCA-treated waste wood in a 2 m² pilot plant. *Science of the Total Environment*, **364**, 45-54

- Christensen, I.V.; Ottosen, L.M.; Pedersen, A.J. (2005) Electrodialytic remediation of CCA-treated wood and residues from thermal treatment. Page 427-445 in *Environmental Impacts of Treated Wood*. Eds. T. Townsend and H. Solo-Gabriele. CRC Press (Boca Raton, Florida).
- Ribeiro, A.B.; Rodriguez-Maroto, J.M.; Mateus, E.P.; Velizarova, E.; Ottosen, L.M. (2007) Modeling of electro-dialytic and dialytic removal of Cr, Cu and As from CCA-treated wood chips. *Chemosphere*. **66**(9), 1716-1726
- Moreira, E.E., Mexia, J.T. Ribeiro, A.B., Mateus, E. Ottosen, L.M. (2005) Regression Modelling of electro-dialytic removal of Cu, Cr and As from CCA treated timber waste: Application to wood chips. *Biometrical Letters*, **42**, 11-23

Aske fra forbrænding af imprægneret træ

- Ottosen, L.M.; Pedersen, A.J.; Kristensen, I.V.; Ribeiro, A.B. Removal of arsenic from toxic ash after combustion of impregnated wood. *Journal de Physique IV*, **107**, 993-996, 2003
- Ottosen, L.M.; Pedersen, A.J.; Christensen, I.V. Characterization of residues from thermal treatment of treated wood and extraction of Cu, Cr, As and Zn. *Wood Science and Technology*. **39**(2), 87-98, 2005
- Christensen, I.V.; Ottosen, L.M.; Pedersen, A.J. (2005) Electrodialytic remediation of CCA-treated wood and residues from thermal treatment. Page 427-445 in *Environmental Impacts of Treated Wood*. Eds. T. Townsend and H. Solo-Gabriele. CRC Press (Boca Raton, Florida).
- Pedersen, A. J., Ottosen L. M. Elemental analysis of ash residue from combustion of CCA treated waste wood before and after electro-dialytic extraction. *Chemosphere* **65**, 110-116

Ren flyveaske fra affaldsforbrænding

- Pedersen, A.J. Electrolytic Removal of Heavy Metals from Fly Ashes. PhD Thesis, Department of Civil Engineering, DTU, 2002
- Pedersen A.J.; Ottosen, L.M.; Villumsen, A. Electro-dialytic removal of heavy metals from different fly ashes. Influence of heavy metal speciation in the ashes. *Journal of Hazardous Materials*, **B100**, 65-78, 2003
- Pedersen, A.J.; Ottosen, L.M.; Villumsen, A. Electro-dialytic Removal of Heavy Metals from Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash using Ammonium Citrate as Assisting Agent. *J.of Hazardous Materials* **122**(1-2), 103-109, 2005
- Ottosen, L.M.; Lima, A.T.; Pedersen, A.J.; Ribeiro, A.B. (2006) Electro-dialytic Extraction of Cu, Pb and Cl from MSWI Fly Ash Suspended in Water. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **81**, 553-559

Røggasprodukt fra affaldsforbrænding

- Ferreira, C.; Jensen, P.E.; Ottosen, L.M.; Ribeiro, A.B. Removal of selected heavy metals from MSW fly ash by the electro-dialytic process. *Engineering Geology*. **77**, 339-347, 2005
- Ferreira, C.; Ribeiro, A.B.; Ottosen, L.M. Effect of Major Constituents of MSW Fly Ash During Electro-dialytic Remediation of Heavy Metals. *Separation Science and Technology*, **40**(10), 2007-2020, 2005
- Ferreira, C.D. Removal of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash by an electro-dialytic process., PhD Thesis, Department of Civil Engineering, DTU, 2005
- Ferreira, C.D.; Jensen, P.E.; Ottosen, L.M.; Ribeiro, A.B. (2008) Preliminary treatment of MSW fly ash as a way of improving electro-dialytic remediation. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **43**, 837-843
- Lima, A.T.M. Fly Ashes Contaminants Removal – The Electrolytic Process Potentialities. PhD Thesis New University of Lisbon, 2008
- Jensen, P.E.; Ferreira, C.M.D.; Hansen, H.K.; Rype, J.U.; Ottosen, L.M.; Villumsen, A. (2010). Electroremediation of air pollution control residues in a continuous reactor. *J Appl Electrochem*, **40**(6), 1173
- Kirkelund, G.M.; Jensen P.E.; Villumsen, A.; Ottosen, L.M. (2010) Test of electro-dialytic upgrading of MSWI APC residue in pilot scale: focus on reduced metal and salt leaching. *Journal of Applied Electrochemistry*, **40**, 1049-1060

Bioasker

- Pedersen A.J.; Ottosen, L.M.; Villumsen, A. Electrodialytic removal of heavy metals from different fly ashes. Influence of heavy metal speciation in the ashes. *Journal of Hazardous Materials*, **B100**, 65-78, 2003
- Hansen, H.K.; Ottosen, L.M.; Villumsen, A. Electrodialytic removal of cadmium from straw combustion fly ash. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79**, 789-794, 2004
- Ottosen, L.M.; Pedersen, A.J.; Hansen, H.K.; Ribeiro, A.B. (2007) Screening the possibility for removing Cadmium and other heavy metals from wastewater sludge and bio-ashes by an electrochemical method *Electrochimica Acta* **52**(10), 3420-3426
- Lima, A.T. Ottosen, L.M.; Ribeiro, A.B., Hansen, H.K. (2008) Electrodialytic removal of Cd from straw ash in a pilot plant. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **43**, 844-851
- Lima, A.T., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B. (2009) Electroremediation of straw and co-combustion ash under acidic conditions. *Journal of Hazardous Materials* **161**(2-3), 1003-1009

Aske fra forbrænding af spildevandsslam

- Pazos, M.; Kirkelund, G.M.; Ottosen, L.M.. (2010). Electrodialytic treatment for metal removal from sewage sludge ash from fluidized bed combustion. *Journal of Hazardous Materials*, **176**(1-3), 1073-1078

Mineaffald

- Hansen, H.K.; Rojo, A.; Rodriguez, D.; Ottosen, L.M. Electrodialytic remediation of copper mine tailings. *Journal of Hazardous Materials*. **B117**, 179-183, 2005
- Rojo, A.; Hansen, H.K.; Ottosen, L.M. (2006) Electrodialytic remediation of copper mine tailings: Comparing different operational conditions. *Minerals Engineering*, **19**, 500-504
- Hansen, H.K., Adriano, R., Ottosen, L.M. (2007) Electrokinetic remediation of copper mine tailings *Electrochimica Acta*, **52**(19), 3355-3359
- Hansen, H.K., Ribeiro, A.B., Eduardo, M., Ottosen, L.M. (2007) Diagnostic analysis of electroanalysis in mine tailing materials. *Electrochimica Acta*, **52**(19), 3406-3411
- Hansen, H.K.; Rojo, A. Pino, D., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B. (2008) Electrodialytic remediation of suspended mine tailings. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **43**, 832-836

Flere medier

- Ottosen, L.M.; Kristensen, I.V.; Pedersen, A.J.; Hansen, H.K.; Villumsen, A.; Ribeiro, A.B. Electrodialytic removal of heavy metals from different solid waste products. *Separation Science and Technology*, **38**(6), 1269-1289, 2003

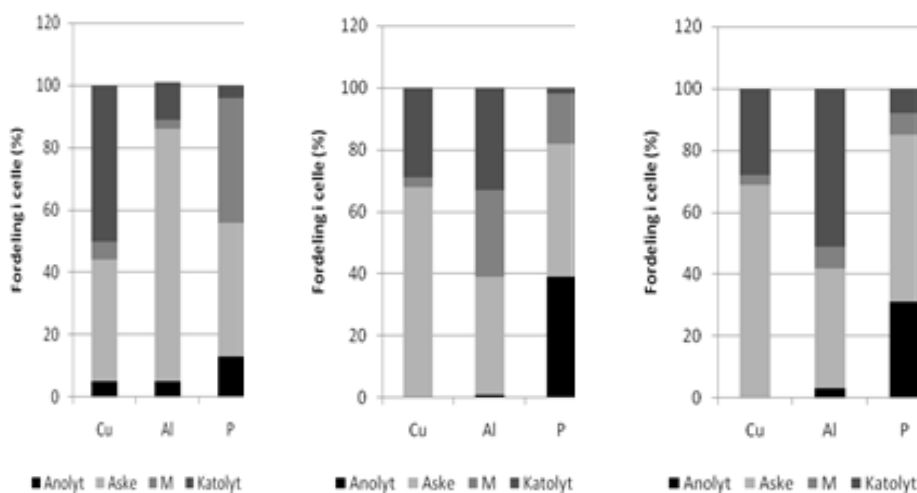
Bilag 2: Referenceeksperimenter

Der blev udført elektrodialytiske separationseksperimenter med både Lundtofteasken og Avedøreasken, hvor asken blev suspenderet i destilleret vand. Disse eksperimenter er referenceeksperimenter.

Et eksperiment med hver aske blev udført ved at påtrykke 40 mA over askesuspensionen i 14 døgn (eksperimenterne LA og AA). L/S forholdet var 7 i disse eksperimenter. Det viste sig ikke muligt at opretholde den planlagte strømstyrke, idet ledningsevnen i askesuspensionen faldt til et meget lavt niveau. Dette blev der rettet op på i et nyt forsøg med Avedøreasken (eksperiment AB), her var strømstyrken lavere (30 mA), og inden strømmen blev påtrykt, var asken suspenderet i vand i 24 timer. I dette eksperiment blev strømstyrken opretholdt.

Askesuspensionen blev forsuret under den elektrodialytiske separationsproces, og ved afslutning af forsøgene var aske-pH: LA 3,2; AA 3,9 og AB 4,0.

Fordelingen af Cu, Al og P i procesvæsker og aske ved afslutningen af referenceforsøgene ses på Figur 2.24.



FIGUR 2.24: FORDELINGEN AF CU, AL OG P I CELLEN VED AFSLUTNINGEN AF REFERENCEFORSØGENE AL, AA OG AB

Det første, som bemærkes er, at der efter de 14 dage, disse forsøg varede stadigvæk er bundet en stor andel af fosfor i asken, hvilket betyder, at pH ikke er blevet lav nok til ekstraktion af fosfor, og således ikke til at separationen kan forløbe. I Avedøreasken er en stor andel af den frigivne fosfor dog transporteret mod anoden, som ønsket. En stor andel af kobber er i asken, men den frigivne Cu er transporteret effektivt mod katoden. Langt hovedparten af aluminium er stadig i asken i referenceforsøget med Lundtofteasken (AL), og det interessant er her at se, at der er frigivet en betydelig større procentdel af fosfor end aluminium. Den mængde af aluminium, som er frigivet fra Avedøreasken (AA og AB) er transporteret mod katoden, som ønsket, og kun en mindre del mod anoden.

Bilag 3: Massebalancer for EDS eksperimenter

Massebalancer for de elektrodialytiske separationsforsøg kan ses af Tabel 8 og Tabel 9.

Massebalancen beregnes som den forskellen i massen for et kemisk grundstof ved afslutningen af et forsøg (summen fra procesvæsker, membraner, elektroder og aske) og massen i asken fra start.

Massebalancer for inhomogene materialer som slamaske kan variere, idet det ikke altid er f.eks. en repræsentativ startprøve, som udtages, i forhold til den askeportion, som anvendes i forsøget (analyserne er destruktive). Massebalancer skal bruges, når f.eks. eksperimenter sammenlignes.

Eksperiment	Cu (%)	Al (%)	P (%)
AM	80	97	90*
BM	103	118	100
CM	120	118	112
DM	99	109	112
EM	112	111	112
FM	118	102	126
GM	98	108	84
HM	101	62	-
IM	92	82	80
JM	89	97	97

TABEL 8: MASSEBALANCER FOR ELECTRODIALYTISKE SEPARATIONSFORSØG MED LUNDTOFTEASKE FOR CU, AL OG P (*KATOLYT IKKE MÅLT)

Eksperiment	Cu (%)	Al (%)	P (%)
AA	86	91	104
AB	82	101	118
AC	94	91	85
AD	90	79	88
AE	88	99	103
AF	63	107	113
AG	96	105	98

TABEL 9: MASSEBALANCER FOR ELECTRODIALYTISKE SEPARATIONSFORSØG MED AVEDØREASKE FOR CU, AL OG P

Udvinding af fosfor fra slammaske med elektrokemisk teknik

Projektet fokuserer på udvikling af en ny teknik til udvinding af fosfor fra aske fra forbrænding af spildevandsslam fra henholdsvis Avedøre og Lundtofte renseanlæg. Processen bygger på elektrokinetiske principper og kaldes for elektrodialytisk separation.

Første del af projektet vedrører udvikling og afprøvning af den elektrodialytiske separationsproces, og den anden del omhandler vurdering af anvendelsesmulighederne for den oparbejdede fosfor og den partikulære rest efter udvinding af fosforen.

Rapporten viser, at den afprøvede separationsproces virker og at den er klar til at blive afprøvet som i et pilotskalaforøg. Dette vil ske i et nyt projekt, som udføres af Krüger i samarbejde med DTU Byg og rensningsanlæggene Lynetten og Avedøre (nu Biofos).



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk