

Behandling og oparbejdning af aske fra CCA-imprægneret træ

Steen Vestervang
Kommunekemi A/S

Flemming Dahl
Wilson Engineering A/S

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.

Indhold

FORORD	5
SAMMENDRAG	7
SUMMARY	9
1 INDLEDNING	11
1.1 FORMÅL	11
1.2 BAGGRUND	11
2 FORSØGS- OG AFPRØVNINGSARBEJDE	13
2.1 FORSØGSPROGRAM	13
2.1.1 <i>Ekstraktion med uorganiske syrer</i>	13
2.1.2 <i>Varm alkalisk ekstraktion</i>	13
2.1.3 <i>Anvendt forgasningsaske</i>	14
2.2 EKSTRAKTION MED UORGANISKE SYRER	14
2.2.1 <i>Forsøg i lille laboratorieskala</i>	14
2.3 VARM ALKALISK EKSTRAKTION	15
2.3.1 <i>Forsøg i lille laboratorieskala</i>	16
2.3.2 <i>Afprøvning i stor laboratorieskala</i>	18
2.3.3 <i>Supplerende ekstraktionsforsøg</i>	19
2.3.4 <i>Afprøvning i pilotskala</i>	22
3 SKITSEPROJEKT	33
3.1 BESKRIVELSE AF BEHANDLINGSANLÆGGET	33
3.1.1 <i>Generel proces baggrund</i>	33
3.1.2 <i>Procesbeskrivelse</i>	33
3.2 FORELØBIGE ANLÆGSSPECIFIKATIONER	35
3.2.1 <i>Sigtning og granulering af aske</i>	35
3.2.2 <i>Blanding af aske og kemikalier</i>	35
3.2.3 <i>Ovnproces</i>	35
3.2.4 <i>Findeling af ovnsediment</i>	36
3.2.5 <i>Ekstraktion og separation</i>	36
3.2.6 <i>Arsenfældning og separation</i>	36
3.2.7 <i>Chromfældning og separation</i>	36
3.2.8 <i>Fluoridfældning og separation</i>	37
3.2.9 <i>Andet udstyr</i>	37
3.3 FORBRUG AF KEMIKALIER OG ENERGI	37
3.4 BYGNINGER OG FACILITETER	38
3.5 ØKONOMI	38
4 KONKLUSIONER	41
4.1 HOVEDKONKLUSION	41
4.2 DELKONKLUSIONER	41
4.2.1 <i>Kemiske analyser</i>	41
4.2.2 <i>Ovnprocessen</i>	42
4.2.3 <i>Ekstraktion</i>	42
4.2.4 <i>Arsenfældning</i>	42
4.2.5 <i>Chromfældning</i>	43
4.2.6 <i>Fluoridfældning</i>	43

Forord

Denne rapport beskriver resultaterne af projektet "Behandling og oparbejdning af aske fra trykimprægneret træ". Projektet er delvist finansieret af midler fra Udviklingsordningen under Program for renere produkter m.v.

Projektet er udført i perioden oktober 2001 - august 2004 af Kommunekemi a/s ved cand. scient. Steen Vestervang i samarbejde med Wilson Engineering A/S ved civilingeniør Flemming Dahl. Endvidere har det russiske firma ERG Engineering Company ved Sergey Karpov medvirket i projektet.

Projektet har været fulgt af en følgegruppe bestående af:

Tonny Christensen (formand), Miljøstyrelsen
Michael Nørgård, Collstrop – Dansk Træimprægnering A/S
Lisbeth Ottosen, BYG-DTU
Peter Harder, Arbejdstilsynet
Ole Kristensen, Kommunekemi a/s

Sammendrag

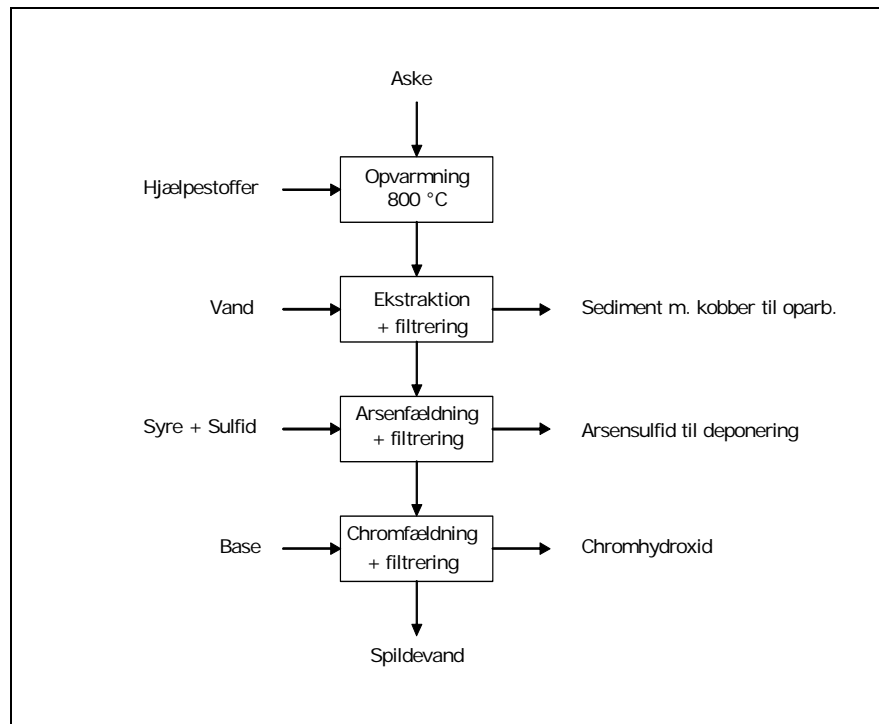
Formålet med projektet har været at udvikle en metode samt bestemme omkostningerne ved oparbejdning af kobber, chrom og arsen i aske fra forgasning af CCA-imprægneret træ.

Mængden af CCA-imprægneret træ til bortskaffelse forventes i regeringens affaldsstrategi 2005-2008 at stige til omkring 100.000 tons pr. år i 2010. Kommunekemi a/s har udviklet en metode til forgasning af CCA-imprægneret træ. Herved dannes bl.a. en uorganisk aske med kobber, chrom og arsen, hvor det ønskes at oparbejde metallerne, således at kobber og chrom kan genanvendes, mens arsen stabiliseres på en form egnet til deponering.

I forbindelse med oparbejdning af asken har det været undersøgt, om den kunne oparbejdes i metalindustrien, men dette er ikke umiddelbart muligt på grund af den specielle metalkombination.

I nærværende projekt er undersøgt to forskellige metoder til ekstraktion af metallerne fra asken: Ekstraktion med uorganiske syrer og varm alkalisk ekstraktion.

Ekstraktion med uorganiske syrer blev opgivet, da de indledende laboratorieforsøg viste at effektiviteten var meget lav. Derimod viste den varme alkaliske ekstraktion sig at være en lovende metode, og princippet i metoden fremgår af følgende figur.



Principdiagram for varm alkalisk ekstraktion

Asken blandes med hjælpestoffer og opvarmes til 800 °C i 1 time, hvorefter chrom og arsen ekstraheres fra blandingen med vand, mens kobber forbliver uopløst i sedimentet. Efter filtrering kan kobberet oparbejdes fra sedimentet på et kobberværk, mens arsen i ekstraktet fældes og frafiltreres som stabile arsensulfid-forbindelser, der kan deponeres. Dernæst kan chrom udfældes fra ekstraktet som chromhydroxid, der eventuelt kan omdannes til chromsulfat inden afsætning.

Der er under projektarbejdet udført følgende forsøg og afprøvninger:

1. Forsøg i lille laboratorieskala
2. Afprøvning i stor laboratorieskala
3. Supplerende ekstraktionsforsøg i ovn
4. Afprøvning i pilotskala

Til sidst er der udarbejdet et skitseprojekt for et produktionsanlæg, hvor også økonomien i et anlæg er vurderet.

Konklusioner

Undersøgelserne viste, at det er muligt at behandle og oparbejde aske fra forgasning af CCA-imprægneret træ ved en alkalisk ekstraktion af chrom og arsen. Kobber tilbageholdes i restproduktet, hvorfra det kan oparbejdes på et kobberværk.

Der blev afdækket en række tekniske problemer, der gør at processen kræver et forholdsvis kompliceret anlæg. Dette betyder, at de direkte driftsudgifter excl. afskrivning og forrentning er vurderet til ca. 9.000 kr. pr tons aske.

Undersøgelserne viste endvidere, at det er meget vanskeligt at analysere aske og sediment, fordi især chrom er meget hårdt bundet. Forskellige analysemetoder er undersøgt, og på baggrund heraf anbefales oplukning af prøverne med flussyre, og efterfølgende analyse ved ICP eller AAS.

Derudover lykkedes det at fastlægge og optimere forskellige procesparametre for ovnprocessen, ekstraktionen samt arsen- og chromfældningen.

Forsøg med ekstraktion af metallerne med syre viste, at dette ikke er en effektiv metode, da kun det kun var muligt at ekstrahere omkring 40 % arsen, 40% kobber og højst 7% chrom.

Undersøgelserne viste endvidere, at indholdet af jord og sand i det imprægnerede affaldstræ til behandling har stor betydning, da det efter forgasningen vil udgøre en stor del i askefraktionen. Store mængder jord og sand i asken vanskeliggør og fordyrer oparbejdningen af asken, hvorfor det er vigtigt i så høj grad som muligt at friholde affaldstræet for jord og sand.

Summary

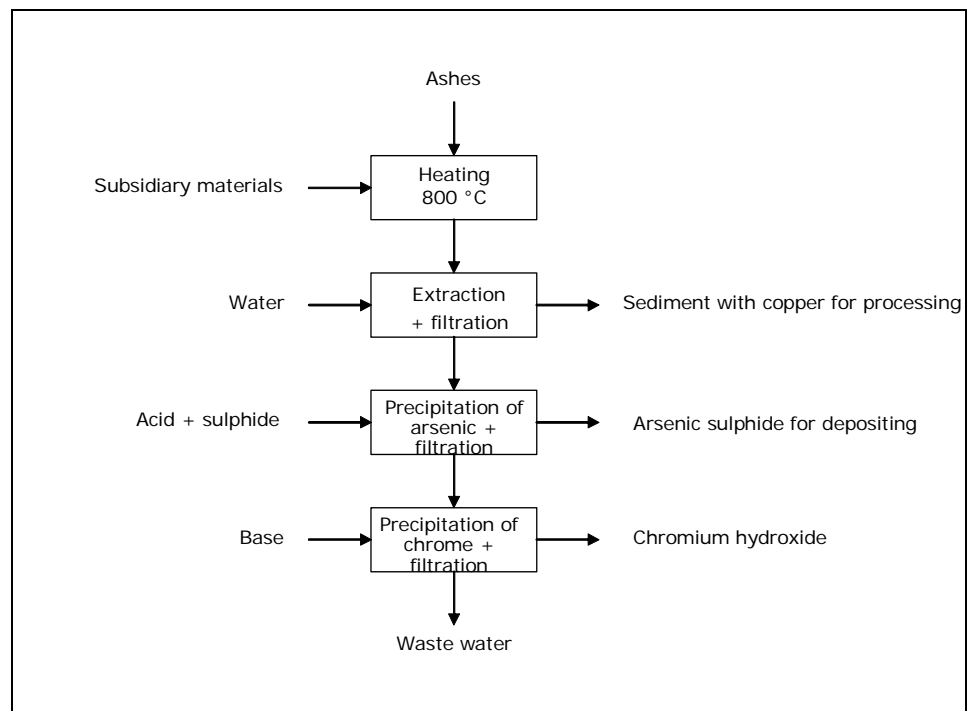
The purpose of the project was to develop a method and examine the costs in connection with processing of copper, chromium and arsenic in the ashes from the gasification of CCA-pressure-treated wood.

According to the waste strategy of the government in Denmark for 2005-2008, the quantity of CCA-pressure-treated wood for disposal is expected to rise to approximately 100,000 tonnes annually in 2010. Kommunekemi a/s has developed a method for gasification of CCA-pressure-treated wood. During the process, inorganic ashes are generated, containing among other things copper, chromium and arsenic. The aim is to process ashes and extract the copper and chromium for recycling and stabilize the arsenic so it is suitable for depositing.

In connection with processing of the ashes, we investigated whether the ashes could be processed within the metal industries. This was, however, not possible due to the special metal combination.

In the present project, two different methods for extraction of the metals from the ashes were investigated: Extraction with inorganic acids and hot alkaline extraction.

Extraction with inorganic acids was dropped, as the initiating laboratory experiments showed a very low effect. On the other hand hot alkaline extraction turned out to be a promising method, and the principle of the method appears from the below figure.



Principle for hot alkaline extraction

The ashes are mixed with subsidiary materials and heated to 800 °C for 1 hour, where after chromium and arsenic are extracted from the compound by water, while the copper remains undissolved in the sediment. After filtration, the copper can be processed from the sediment at a copper works, while the arsenic in the extract is precipitated and filtered off as stable arsenic sulphide compounds, ready for depositing. Thereafter chromium can be precipitated from the extract as chromium hydroxide that can be converted into chromium sulphate and sold.

During the project work we have carried out the following tests and experiments:

1. Tests at small laboratory scale
2. Tests at large laboratory scale
3. Supplementing extraction tests in kiln
4. Tests at pilot scale

Finally we worked out a pilot project for a production plant, including a financial assessment of the plant.

Conclusions

The investigations showed that it is possible to treat and process ashes from gasification of CCA-pressure-treated wood by alkaline extraction of chromium and arsenic. The copper is retained in the residue, ready to be processed at a copper works.

A series of technical problems were revealed during the investigations, meaning the process requires comparatively complicated plant. The direct operating expenses exclusive of depreciation and interest payment were assessed at about DKK 9,000 per tonne of ashes.

The investigations also showed that it is very difficult to analyse ashes and sediment as especially chromium is very strongly bound. Different analysis methods were examined and on the basis of these, it is recommended to open the tests using hydrofluoric acid and subsequently arrange analyses at ICP or AAS.

In addition we succeeded in establishing and optimizing various process parameters for the kiln process, the extraction and the precipitations of the arsenic and the chromium.

Tests of extraction of the metals by using acid showed that this is not an effective method, as it is only possible to extract app. 40% of arsenic, 40% of copper and not more than 7% of chromium.

Furthermore the investigations demonstrated that the contents of soil and sand in the impregnated wood for treatment are of great significance. These substances make up a great part in the ash fraction after the gasification. Large quantities of soil and sand in the ashes will make it more difficult and expensive to process the ashes. It is therefore important to keep the wood clear of soil and sand as far as possible.

1 Indledning

1.1 Formål

Kommunekemi a/s har udviklet en metode til forgasning af CCA-imprægneret træ. Asken fra forgasningen indeholder kobber, chrom og arsen, og formålet med nærværende projekt har været at færdigudvikle en metode, således at kobber og chrom fra asken kan genvindes i videst muligt omfang, mens arsen isoleres og stabiliseres med henblik på deponering.

Det har ligeledes været formålet at bestemme omkostningerne ved genvinding af metallerne fra asken.

1.2 Baggrund

I regeringens affaldsstrategi 2005-2008 skønnes det, at der siden 60'erne er ophobet ca. 4 mio. tons imprægneret træ, og at der i 2010 er behov for bortskaffelse af omkring 100.000 tons imprægneret træ.

CCA-midler, der indeholder kobber, chrom og arsen, har frem til 1989 været det dominerende middel til trykimprægnering, og den akkumulerede mængde CCA-træ skønnes til ca. 1,7 mio. tons (Miljøstyrelsens arbejdsrapport nr. 57/1997). Regnes med et gennemsnitligt indhold i træet af kobber på 0,2 %, chrom på 0,3 % og arsen på 0,4% er i CCA-imprægneret træ akkumuleret 3.400 tons kobber, 5.100 tons chrom og 6.900 tons arsen.

Kobber og chrom er dels giftige tungmetaller i miljøet dels vigtige ressourcer som bør genvindes. Arsen er giftigt i miljøet, og har i dag ikke nogen stor betydning som ressource, da eksempelvis brugen til trykimprægneret træ er forbudt i Danmark.

Siden april 2001 har alt imprægneret træ skulle bortskaffes ved deponering, bortset fra kreosotimprægneret træ, der kan forbrændes i godkendte anlæg. Ved deponering opnås der ikke udnyttelse af den energi der er i træet, ligesom metalressourcerne mistes.

Kommunekemi a/s har udviklet en metode hvor CCA-imprægneret træ behandles ved forgasning. Forgasningen er en forbrænding ved ilt underskud, og herved dannes der en brændbar gas samt forskellige tjæreprodukter. Herudover dannes en uorganisk aske. Forsøg har vist at ca. 80 % af arsenet i træet fordamper med gassen og tjæren, mens de resterende 20 % arsen og praktisk taget 100% af kobberet og chromet findes i asken.

Den producerede gas kan efter rensning anvendes i en gasturbine eller gasmotor til produktion af el og varme. Ligeledes kan energiindholdet i tjæren efter rensning udnyttes. Der er udviklet rensningsmetoder, således at arsen isoleres som et produkt egnet til deponering i specialdeponier.

Med hensyn til oparbejdning af metallerne i asken har forskellige principper for oparbejdning været undersøgt:

1. Elektrodialyse
2. Pyrometallurgi
3. Hydrometallurgi

Danmarks Tekniske Universitet har for Kommunekemi gennemført forsøg med at ekstrahere metallerne fra asken ved hjælp af elektrodialyse. Metoden har været anvendt til at ekstraktion af metaller fra bl.a. forurenede jord, og det var derfor sandsynligt, at den også kunne anvendes til ekstraktion af metaller fra forgasningsasken. Imidlertid viste det sig, at metallerne var meget hårdt bundet i asken, hvilket gjorde ekstraktionen meget langvarig eller næsten umulig. Elektrodialyse vurderes derfor ikke at være egnet til at oparbejde metallerne fra forgasningsaske.

En lang række metaloparbejdningsfirmaer (både pyro- og hydrometallurgiske) i Europa er blevet kontaktet for at høre, om de kunne aftage asken til oparbejdning. På grund af den specielle metalkombination har de fleste firmaer meldt tilbage, at de ikke kan håndtere asken. Den mest positive tilbagemelding var fra stålværkernes forsøgscenter Mefos ved Luleå i Sverige.

Der er gennemført en række forsøg med termisk oparbejdning hos Mefos, men det er kun muligt at genanvende kobber ved metoden og chrom vil gå tabt. Arsen renses fra røggassen ved hjælp af et filter, og kan herefter deponeres.

Flere værker kan modtage asken til oparbejdning af kobber, såfremt arsenindholdet er under 1%. Dette kan ikke overholdes for asken, og desuden vil chrom-indholdet også i dette tilfælde tabes.

Wilson Engineering og det russiske firma ERG har gennemført to slags indledende laboratorieforsøg med ekstraktion af metaller i aske fra trykimprægneret træ.

I det ene tilfælde blev anvendt en vandig ekstraktion med uorganiske syrer. Ved denne metode viste det sig at arsen og kobber kunne ekstraheres 90-95 %, mens chrom kun kunne ekstraheres 50-60 %.

I det andet tilfælde blev anvendt en alkalisk ekstraktion ved 900 °C. Her sker der en fuldstændig ekstraktion af chrom og arsen, mens kobber forbliver uopløst i asken. Efterfølgende er det muligt at adskille chrom og arsen, således at chrom kan genanvendes, mens arsen kan stabiliseres og deponeres. Kobberindholdet i asken kan oparbejdes på et kobberværk.

På baggrund af de lovende resultater fra de indledende laboratorieforsøg med oparbejdning af metaller fra asken blev det, med tilskud fra Miljøstyrelsen, besluttet at igangsætte et udviklingsprojekt, hvor den vandige syreekstraktion og den varme alkaliske ekstraktion blev undersøgt i detaljer. Nærværende rapport beskriver resultaterne af disse undersøgelser.

2 Forsøgs- og afprøvningsarbejde

2.1 Forsøgsprogram

Der er gennemført undersøgelser af to forskellige metoder til ekstraktion af metaller fra forgasningsaske fra trykimprægneret træ; ekstraktion med uorganiske syrer og varm alkalisk ekstraktion.

2.1.1 Ekstraktion med uorganiske syrer

Metoden var på forhånd afprøvet i laboratorieskala med en række forskellige uorganiske syrer i forskellige koncentrationer og ved forskellige temperaturer.

På baggrund af disse forundersøgelser blev der planlagt følgende forsøgsserier:

1. Forsøg i lille laboratorieskala, hvor ekstraktionsprocessen skulle optimeres, og indledende fældnings- og oparbejdningsprocesser skulle afprøves.
2. Afprøvning af den optimerede proces i stor laboratorieskala, hvor delprocesser skulle optimeres.
3. Afprøvning af processen i pilotskala.
4. Udarbejdning af skitseprojekt til et behandlingsanlæg med en kapacitet på 500 tons aske pr. år.

Forsøgene med den sure ekstraktion blev udført i forventning om, at metoden var enkel og billig, men hvor der til gengæld ikke var en 100 % ekstraktion af metallerne. Imidlertid viste det sig under forsøgene i lille laboratorieskala, at metoden var mindre effektiv end forventet. Samtidig viste den varme alkaliske ekstraktion lovende resultater, og det blev derfor på et følgegruppemøde besluttet at bruge ressourcerne på denne metode, hvorfor afprøvning i stor laboratorieskala, afprøvning i pilotskala og skitseprojekteringen ikke er gennemført for den sure ekstraktion.

2.1.2 Varm alkalisk ekstraktion

Metoden var på forhånd afprøvet i både lille og stor laboratorieskala, men der var behov for yderligere at simplificere metoden gennem en minimering af kemikalieforbruget og forbedring af oprensningsprocesserne.

Der var planlagt følgende forsøgsserier:

1. Forsøg i lille laboratorieskala, hvor ekstraktionsprocessen skulle optimeres ved at anvende forskellige kemikalier i varierende mængde og under varierende temperatur og opholdstid.

2. Afprøvning af den optimerede proces i stor laboratorieskala, hvor delprocesser skulle optimeres.
3. Afprøvning af processen i pilotskala. Herunder ekstraktion i ovn ved 900 °C, vandig ekstraktion af saltsmelten samt oparbejdning af metaller.
4. Udarbejdning af skitseprojekt for anlæg til 500 tons aske pr. år.

2.1.3 Anvendt forgasningsaske

Den forgasningsaske der er anvendt til forsøgene er fremkommet ved forgasning af CCA-imprægnerede lysmaster blandet med andet trykimprægneret affaldstræ.

Forgasningen er sket på en 600kW modstrømsforgasser på Kommunekemi i efteråret 2001. Det var karakteristisk for det anvendte træ, at det havde et højt indhold af aske, hvilket skyldes et stort indhold af grus og jord. Dette betyder at askens koncentration af metaller bliver forholdsvis lille, fordi asken bliver fortyndet af grus- og jordpartiklerne.

Ved etablering af en forgasningsproces til imprægneret træ bør man tage hensyn til dette, og fjerne grus og jord fra træet inden forgasningen, således at man får en så høj metalkoncentration som muligt i asken.

Analyse af asken viste sig at være problematisk fordi især chrom er meget hårdt bundet. Oplukning af asken ved hjælp flussyre eller analyse ved røntgenfluorescens kan tage højde for dette. På baggrund af en række analyser blev det vurderet at oplukning med flussyre og efterfølgende analyse ved ICP gav de mest pålidelige resultater.

Metalindholdet i asken kunne således ved flussyreoplukning og ICP-analyse bestemmes til et niveau på:

Arsen	4.500 mg/kg
Chrom	10.500 mg/kg
Kobber	5.500 mg/kg

2.2 Ekstraktion med uorganiske syrer

2.2.1 Forsøg i lille laboratorieskala

Forsøgene er udført af det russiske firma ERG i deres laboratorium i Skt. Petersborg.

2.2.1.1 *Fremgangsmåde*

Der er gennemført forsøg med metalekstraktion fra asken med flere forskellige ekstraktionsvæsker og i flere forskellige forhold mellem asken og væsken.

- Destilleret vand i forholdet 1:1½ (aske:vand)
- Svovlsyre i forholdet 1:1, 1:5 og 1:10
- Saltsyre i forholdet 1:1, 1:5 og 1:10
- Salpetersyre i forholdet 1:1, 1:5 og 1:10
- Natriumhydroxid 0,5M og 1,0M i forholdet 1:10

- Natriumcarbonat 0,5M og 1,0M i forholdet 1:10
- Jernchlorid 0,5M i forholdet 1:10

Der er ekstraheret i 24 timer, hvorefter opslemningen er filtreret. Filtratet er analyseret og asken er tørret ved 105 °C. Herefter er asken udvasket med vand (pH 7) og vand tilsat salpetersyre (pH 4). I begge tilfælde i forholdet 1:10.

2.2.1.2 Resultater

De væsentligste resultater af ekstraktionsforsøgene fremgår af tabel 2.1

Ekstraktionsmiddel	aske:væske		% ekstraktion		
			As	Cr	Cu
Destilleret vand	1:1½		1	2	0
Svovlsyre	1:1		26	4	24
	1:5		41	3	16
	1:10		41	3	13
Saltsyre	1:1		25	7	38
	1:5		41	3	16
	1:10		41	3	10
Salpetersyre	1:1		25	3	36
Natriumhydroxid	0,5M	1:10	3	2	0
	1,0M	1:10	10	2	0
Natriumcarbonat	0,5M	1:10	15	3	0
	0,1M	1:10	1	3	0
Jernchlorid	0,5M	1:10	30	2	13

Tabel 2.1 Resultater af ekstraktionsforsøg. Tabellen viser den procentvise andel af metallerne der er ekstraheret fra asken ved anvendelse af forskellige ekstraktionsmidler.

2.2.1.3 Diskussion

Resultaterne viser at den bedste ekstraktion af metallerne fra asken sker med svovlsyre eller saltsyre i et aske:væske-forhold på 1:5. Arsen er generelt lettest at ekstrahere, mens chrom kun vanskeligt lader sig ekstrahere. Den højeste opnåede arsen-ekstraktion er imidlertid kun omkring 40 %, og for chrom er det ikke lykkedes at ekstrahere mere end maksimalt 7 %.

Det kan altså konkluderes at metallerne, og især chrom, er meget hårdt bundet i asken, og kun vanskeligt lader sig ekstrahere med de anvendte væsker.

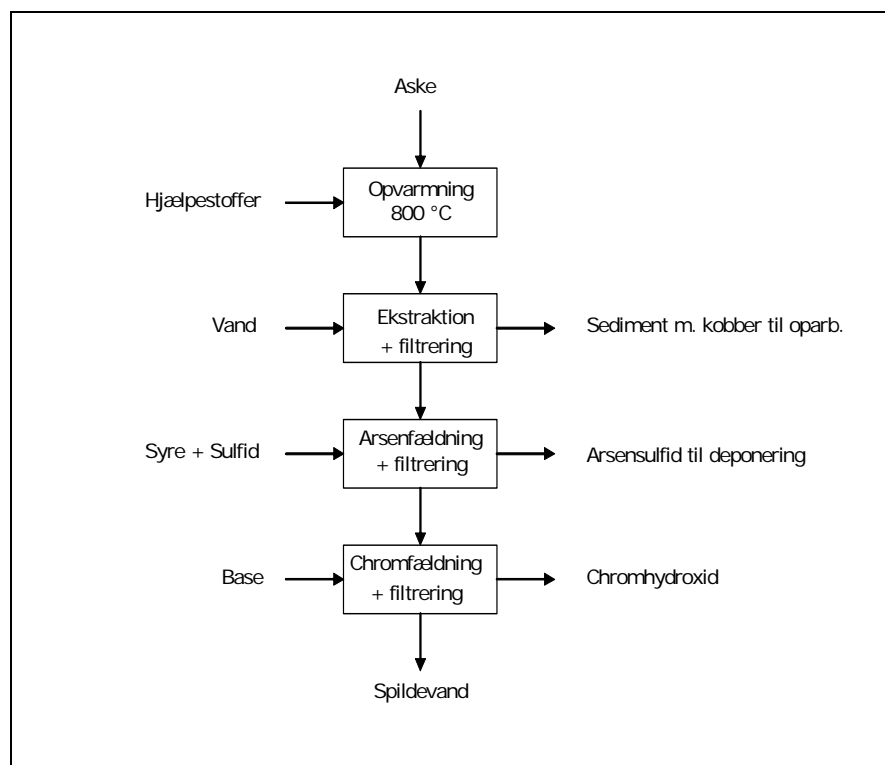
De opnåede ekstraktionsprocenter må betegnes som utilfredsstillende i forbindelse med en oparbejdningsproces, og på den baggrund blev det af følgegruppen besluttet ikke at arbejde videre med disse processer.

2.3 Varm alkalisk ekstraktion

Princippet i metoden er en alkalisk ekstraktion af arsen og chrom ved iblanding af hjælpestoffer i asken og opvarmning i ovn, og efterfølgende ekstraktion med vand. Se figur 2.1. Herved opløses arsen og chrom, og kan ved filtrering adskilles fra kobber, der forbliver uopløst i sedimentet. Kobberet kan herefter oparbejdes fra sedimentet på kobberværker.

Fra ekstraktet fældes og frafiltreres arsen som stabile arsensulfid-forbindelser, ved tilsætning af sulfid og syre. Samtidig reduceres den opløste chrom(VI) til chrom(III), og kan efter frafiltrering af arsen fældes som chromhydroxid ved tilsætning af natronlud. Arsensulfidforbindelserne er stabile og er derfor egnede til deponering, mens chromhydroxid kan afsættes til genanvendelse.

Teorien bag processerne er nærmere beskrevet i afsnit 2.3.4 Afprøvning i pilot skala.



Figur 2.1 Principdiagram for varm alkalisk ekstraktion.

2.3.1 Forsøg i lille laboratorieskala

Forsøgene er i foråret 2002 udført af det russiske firma ERG i deres laboratorium i Skt. Petersborg. Forsøgene bygger videre på de indledende forsøg som ERG har gennemført for Kommunekemi inden igangsættelse af nærværende projekt.

2.3.1.1 Fremgangsmåde og resultater

Formålet med forsøgene i lille laboratorieskala har været at undersøge effektiviteten af ekstraktionen i ovnen ved at variere forskellige parametre. Den efterfølgende fældning af arsen og chrom er ikke undersøgt på dette stadie, da det er gængs kemi, der anvendes.

Der er til hvert af forsøgene anvendt 2 gram aske, og følgende parametre er undersøgt:

Betydningen af temperatur i ovn.

Prøver med 2 g aske blandet med 3 hjælpestoffer i forholdet 2:1:1, blev indenfor 2 timer varmet op til 400, 500, 600, 700, 750 og 800 °C, og efterfølgende blev ekstraheret med vand. Prøverne blev beskrevet ud fra visuelle observationer.

Ud fra disse observationer kunne ses, at der først fra 750 °C og opefter blev dannet en ensartet blanding, der let kunne ekstraheres med vand.

Betydningen af opvarmnings- og opholdstid i ovn.

10 prøver med 2 g aske og reagenser i ens forhold blev placeret i en kold ovn. Ovnene blev tændt og nåede en temperatur på 750 °C på 1 time. Efter yderligere 30 minutter blev en prøve taget ud, og de resterende prøver blev taget ud med en for hver 30 minutter. Der er ekstraheret med vand, og ekstraktet er analyseret for arsen og chrom.

Resultaterne viste, at der ved opholdstider på over 4 timer var mindre arsen og chrom i ekstraktet.

3 prøver blev placeret i en forvarmet ovn på henholdsvis 250, 420 og 560 °C, og opvarmet til 750 °C i 30 minutter. Der blev ekstraheret med vand, og ekstraktet blev analyseret for arsen og chrom.

Resultaterne viste ikke forskel i den ekstraherede mængde arsen og chrom.

3 prøver blev placeret i en forvarmet ovn ved 720 °C i henholdsvis 30, 45 og 60 minutter. Der blev ekstraheret med vand og analyseret for arsen og chrom. Resultaterne viste ikke forskel ved de forskellige opholdstider.

Betydningen af forholdet mellem askemængde og mængde reagenser.

6 prøver blev blandet med reagenser i forholdene (aske: reagens): 1:4, 1:3, 1:2, 1:1½, 1:1, 1:0. Prøverne blev placeret i en kold ovn og opvarmet til 720 °C.

Den totale opholdstid var 3 timer. Prøverne blev efter afkøling ekstraheret med vand og ekstrakterne analyseret for arsen og chrom.

Resultaterne viste, at ekstraktionen var størst og mest ensartet ved en kemikalietsætning på 1,5 gange askemængden eller mere.

Reproducerbarhed.

6 prøver med reagenser blev placeret i en kold ovn og opvarmet til 730 °C i totalt 3 timer. Efter afkøling blev prøverne ekstraheret med vand og ekstraktet blev analyseret for arsen og chrom.

Resultaterne viste en standardafvigelse på 8 % for arsen og 15 % for chrom.

Fire ens serier med aske-reagensforhold på henholdsvis 1:4; 1:3, 1:2, 1:1½ og 1:1 blev opvarmet til 700 °C i 1 time, og ekstraheret med vand. Herefter blev analyseret for arsen og chrom i ekstraktet.

Resultaterne viste god overensstemmelse med resultaterne i de indledende tests.

2.3.1.2 Diskussion

Ud fra resultaterne blev konkluderet, at den optimale temperatur er 750 °C, og at en opholdstid på 30-60 minutter er tilstrækkelig ved denne temperatur. Opvarmning i mere end 4 timer reducerer mængden af arsen og chrom i ekstraktet, muligvis på grund af tab af arsen og chrom via aerosoler og skum der forsvinder fra diglen.

Resultaterne viser endvidere at det er muligt at sætte en kold digel ind i en forvarmet ovn, og at forholdet mellem aske og reagenser kan reduceres til 1:1½.

Ved undersøgelse af reproducerbarheden blev det fundet at processen er effektiv ved en temperatur på 700 °C i 1 time, og et forhold mellem aske og reagens på 1:1½.

2.3.2 Afprøvning i stor laboratorieskala

Afprøvningen er gennemført i Kommunekemi's udviklingslaboratorium i løbet af september 2002. Ved afprøvningen har repræsentanter fra ERG, Wilson Engineering og Kommunekemi været til stede.

2.3.2.1 *Frengangsmåde*

Formålet med afprøvningen i stor laboratorieskala har været at eftervise de procesparametre, der blev fundet ved forsøgene i lille laboratorieskala samt at eftervise at det er muligt at fælde og isolere arsen og chrom fra ekstraktet hver for sig. Endelig skulle der opstilles en massebalance for forsøgene.

Der blev først gennemført en række indledende forsøg med 4 forskellige slags aske med varierende indhold af metaller for at undersøge, hvilken betydning variationen i askerne har på processen. Dernæst er der med aske fra den samme batch gennemført 8 demonstrationsforsøg, hvor forskellige procesparametre er varieret.

Ved de indledende forsøg er der anvendt 20 g aske og reagenser i forholdet 1:1½. Der er anvendt en temperatur på 800 °C og en opholdstid på 1 time. Ved demonstrationsforsøgene er til hvert forsøg anvendt 50 g aske fra den samme batch, blandet med reagenser i forholdet 1:1½. Der er anvendt en temperatur på 800 °C, men ovnsens starttemperatur er varieret fra 400 – 600 °C. Opholdstiden ved 800 °C er varieret fra 30 – 40 minutter. Endelig er vandmængden brugt til ekstraktion varieret fra 150 – 200 ml.

Der er gennemført analyser af askerne, ekstrakterne samt sedimenterne. Sedimenterne er analyseret ved oplukning med HNO₃ og H₂O₂ og efterfølgende AAS-analyse, og 3 udvalgte sediment er desuden analyseret ved røntgenteknik.

AAS-analyser er udført af Kommunekemi's laboratorium, mens røntgenanalyser er udført af Teknologisk Institut.

2.3.2.2 *Resultater*

Indledende forsøg.

Metalindholdet i de anvendte asker er analyseret ved både atomabsorption (AAS) og ved røntgenteknik. De to analysemetoder giver forskellige resultater. Specielt for chrom er der stor forskel, idet røntgenteknik viser et indhold der er mellem 6 og 16 gange højere end ved AAS. For arsen er forskellen kun mellem 1,3 og 1,4 gange større ved røntgenteknik.

Desuden viser resultaterne at der - især for arsen - er stor variation i indholdet i askerne.

På baggrund af røntgenanalyser af askerne og AAS-analyser af ekstrakterne ses ekstraktionsprocenter for arsen på 35 – 75 %, mens den for chrom er mellem 25 og 200 %

Demonstrationsforsøg

Demonstrationsforsøgene viste en ekstraktion af chrom på 70-80 % mens den for arsen var 45 – 75 % For kobber var ekstraktionen 0,1-0,2 % svarende til, at kobber forbliver i sedimentet. Ekstraktionen er beregnet som forholdet mellem indholdet i asken (analyseret ved AAS) og indholdet i ekstraktet.

Sammenligning af sedimentanalyser ved AAS og røntgenteknik viser også her store forskelle for især chromindholdet. For arsen er der bedre overensstemmelse.

Ud fra resultaterne for indholdet i sedimenterne, analyseret ved henholdsvis AAS og røntgenteknik, og indholdet i ekstrakterne kan ekstraktion beregnes. Resultaterne fremgår af tabel 2.2.

Parameter	Analyseteknik	Ekstraktion
Arsen	Syreoplukning og AAS	45 – 70 %
	Røntgen-teknik	45 – 65 %
Chrom	Syreoplukning og AAS	70 – 80 %
	Røntgen-teknik	25 – 30 %

Tabel 2.2 Resultater af ekstraktionsforsøg. Tabellen viser den procentvise andel af metallerne, der er ekstraheret fra asken.

Derudover viste demonstrationsforsøgene, at det er muligt at fælde og separere arsen og chrom effektivt fra ekstraktet.

2.3.2.3 Diskussion

Forsøgene afslørede, at det er vanskeligt at analysere asken og sedimenterne, idet der især for chrom var stor forskel ved analyse med henholdsvis AAS og røntgenteknik. Ved analyse ved AAS skal prøven først lukkes op, så metallerne bringes i opløsning. Dette kan være kritisk hvis metallerne er meget hårdt bundet, og dette kan være tilfældet for chrom. Herved vil resultaterne vise for lavt indhold af metaller. Ved anvendelse af røntgenteknik måles der direkte på prøven, men ved denne teknik kan der være andre problemer, da den matrix der måles på kan have indflydelse på resultatet. Det er således umiddelbart vanskeligt, at afgøre hvilke resultater der er de korrekte.

Den forholdsvis lave ekstraktion der ses ved demonstrationsforsøgene kan muligvis tilskrives at opholdstiden i ovnen kun har været 30-40 minutter. En længere opholdstid giver muligvis en bedre ekstraktion.

2.3.3 Supplerende ekstraktionsforsøg

På grund af vanskelighederne ved analyse af aske og sediment og den forholdsvis lave ekstraktionseffektivitet der blev opnået under forsøgene i stor laboratorieskala, blev det besluttet at undersøge ekstraktionsprocessen nærmere. For at få en komplet oplukning af aske- og sedimentprøver blev her anvendt flussyreoplukning.

Disse forsøg er udført af Kommunekemi i oktober og december 2003.

2.3.3.1 Fremgangsmåde

I første forsøgsserie er opholdstiden og temperaturen i ovnen varieret. Der er udtaget en passende portion aske, der er homogeniseret, således at den anvendte aske i de forskellige forsøg er så ensartet som muligt. Dernæst er udtaget 550 g aske, der er blandet grundigt med 825 g reagenser (1:1½). Til hvert forsøg er anvendt 100 g blanding med 40 g aske i porcelænsskåle. Opholdstiden er varieret med 15, 30, 60, 120 og 180 minutter, og temperaturen med 800 og 850 °C. Der er lavet dobbeltbestemmelse på prøverne ved 15 og 30 minutter. Alle prøver er for hver temperatur indsat samtidig i forvarmet ovn, og umiddelbart efter indsættelse af prøverne faldt temperaturen. Opholdstiden er regnet fra det øjeblik, hvor ovnen igen er oppe på den ønskede temperatur.

Efter den ønskede opholdstid er prøverne efter afkøling ekstraheret med DI-vand og filtreret. Herefter er sedimentet skyllet ved DI-vand og tørret.

I anden forsøgsserie er forholdet mellem aske og reagens varieret. Der er anvendt aske fra den samme homogeniserede portion som i første forsøgsserie, og der er lavet tre blandinger i forholdene 1:1½, 1:2 og 1:2½. Der er lavet dobbeltbestemmelse for hvert blandingsforhold. Til hvert forsøg er anvendt en mængde blanding, der svarer til 40 g aske. Temperaturen var 800 °C og opholdstiden 60 minutter. Efter afkøling er prøverne ekstraheret med DI-vand og sedimentet er skyllet og tørret.

Analyser

Tre prøver af den homogeniserede aske er oplukket med flussyre og analyseret ved ICP. Ligeledes er sedimentet fra første forsøgsserie, 800 °C og alle sedimentet fra anden forsøgsserie oplukket med flussyre. For alle prøverne gjaldt at alt synligt prøvemateriale blev opløst med flussyreoplukningen. Udvalgte skyllevand og alle ekstrakterne er analyseret ved AAS eller ICP.

I anden forsøgsrække er de tømte skåle ekstraheret i vand i 24 timer. Ekstrakt, skyllevand og "skåleekstrakt" er for de enkelte forsøg blandet i de rette forhold og analyseret ved ICP under et.

Analyserne er dels udført af Kommunekemi's laboratorium dels af AnalyTech Miljølaboratorium ApS.

2.3.3.2 Resultater

Første forsøgsserie

På baggrund af indholdet af arsen, chrom og kobber i asken og i ekstraktet er den relative ekstraktion beregnet. Se tabel 2.3.

	800 °C			850 °C		
	% ekstraheret			% ekstraheret		
Opholdstid	As	Cr	Cu	As	Cr	Cu
15 min.	52	30	0	48	37	0
30 min.	57	19	0	40	40	0
60 min.	59	53	0	25	40	0
120 min.	60	55	0	20	42	0
180 min.	57	68	0	9	37	0

Tabel 2.3 Procentvis ekstraktion af metaller ved forskellige opholdstider og temperaturer beregnet som andel af metaller fra asken fundet i ekstraktet + skyllevand.

Massebalancer for forsøgene udført ved 800 °C viser at 20-23 % af arsenet genfindes i sedimentet, og som det fremgår ovenover ekstraheres 52-60 %. Der er stadig 20-28 % af arsenet, der ikke kan gøres rede for i denne balance.

Ved 800 °C genfindes 21-51 % af chromet i sedimentet, og indholdet i sedimentet falder med stigende opholdstid. I ekstraktet findes 19-68 %. Der er stadig 11-34 % af chromet, der kan ikke gøres rede for i denne balance.

Indholdet af kobber i ekstraktet er under detektionsgrænsen på 0,02 mg/l, hvorfor der ekstraheres 0 % I sedimentet findes 71-81 %. Der er stadig 19-29 % af kobberet, der ikke kan gøres rede for i denne balance.

Anden forsøgsserie.

På baggrund af metalindhold i ekstrakter og skyllevand er den relative ekstraktion beregnet. Se tabel 2.4.

Aske:Reagens	% ekstraktion		
	As	Cr	Cu
1:1½	76	10	0
1:2	83	11	0
1:2½	82	10	0

Tabel 2.4 Procentvis ekstraktion af metaller ved forskellige forhold mellem aske og reagens, beregnet som andel af metaller fra asken fundet i ekstrakter + skyllevand. Temperaturen var 800 °C og opholdstiden 60 minutter.

Massebalancerne viser at 15-22 % af arsenet findes i sedimentet, og at kun 0-3 % kan der ikke gøres rede for.

32-49 % af chromet genfindes i sedimentet, og der kan ikke gøres rede for 40-67 % af chromet. Der ekstraheres kun 10-11 % chrom.

Indholdet af kobber i ekstrakter og skyllevand er under detektionsgrænsen, som i dette tilfælde var 0,004 mg/l. Dvs. 0 % ekstraheres. I sedimentet genfindes 79-100 % af kobberet, og der kan således ikke gøres rede for 0-21 % af kobberet.

2.3.3.3 Diskussion

Variation af opholdstid, temperatur og blandingsforhold.

Ved 800 °C ses ingen markant forskel i arsenekstraktionen ved de forskellige opholdstider. Derimod ses ved 850 °C en faldende ekstraktion med stigende opholdstid, hvilket muligvis dækker over et tab af arsen fra blandingen på grund af fordampning.

Ved 800 °C ses en markant stigningen i ekstraktionen af chrom ved opholdstider på 60 minutter og op. Ved 850 °C er der ingen væsentlig forskel i chromekstraktionen.

En øget mængde reagens i forhold til askemængden øger ikke markant den mængde metaller, der kan ekstraheres.

Kobber ekstraheres ikke ved de anvendte temperaturer og opholdstider.

På baggrund af resultaterne må konkluderes, at teknisk og økonomisk er den optimale temperatur 800 °C, opholdstiden 60 minutter og blandingsforholdet mellem aske og reagens 1:1½.

Massebalancer.

I første forsøgsserie kunne der ikke gøres rede for 20-28 af arsenet, 11-34 % af chromet og 19-29 % af kobberet. En forklaring herpå kan være at en del af metallerne binder sig til porcelænsskålene, og derfor kun vanskeligt lader sig ekstrahere.

I anden forsøgsserie blev de tømte skåle derfor ekstraheret i vand i 24 timer, og indholdet i dette ekstrakt blev indregnet. Dette gav en meget fin arsenbalance og en forbedret kobberbalance. Men i denne forsøgsrække kunne ikke redegøres for 40-60 % af chromet. Porcelænet var stadig gulfarvet efter ekstraktionen, hvilket kan skyldes at chromet bindes så hårdt til porcelænet, at det ikke kan ekstraheres med vand. Hvis dette er tilfældet, må ekstraktionen i et produktionsanlæg forventes at blive bedre, da chrom ikke må forventes at binde sig diglerne på samme måde, fordi der benyttes indlæg i diglerne.

Ekstraktionseffektivitet.

Ved en temperatur på 800 °C, en opholdstid på 60 minutter og et blandingsforhold på 1:1½ kan i bedste fald regnes med ekstraktion af omkring 75 % arsen og omkring 50 % chrom. I anden forsøgsrække var chromekstraktionen kun 10 %, hvilket der ikke umiddelbart kan gives nogen forklaring på. Kobber ekstraheres ikke, men tilbageholdes - som ventet - effektivt i sedimentet.

Forsøgene bekræfter, at det er vanskeligt at ekstrahere chrom fra asken, fordi det er så hårdt bundet efter forgasningen.

Den hårde binding af chrom gør det også vanskeligt at analysere asken og sedimenterne, men det vurderes, at oplukning med flussyre giver en komplet oplukning og dermed pålidelige analyseresultater.

2.3.4 Afprøvning i pilotskala

Afprøvningen er gennemført i Kommunekemi's forsøgshal i to serier i henholdsvis maj og december 2003. Første serie er gennemført af ERG, Wilson Engineering og Kommunekemi i fællesskab, mens anden serie er gennemført af Wilson Engineering og Kommunekemi i fællesskab.

2.3.4.1 Fremgangsmåde

Kun den varme alkaliske proces er afprøvet i pilotskala. Det var planen at anvende en askemængde på 1-10 kg, hvilket er 25-250 gange mere end ved de store laboratorieforsøg. Ved at benytte de indhøstede erfaringer fra laboratorieforsøgene kunne omfanget af de mere tidskrævende pilotforsøg begrænses.

Følgende forhold blev undersøgt ved pilotforsøgene:

1. Forbehandling af asken og blanding af aske og kemikalier
2. Behandling af aske og kemikalieblanding i en muffelovn ved ca. 800 °C.
3. Vandig ekstraktion af den størknede saltmasse fra ovnen.
4. Filtrering af den vandige ekstrakt.

5. Fældning af arsen og reduktion af chrom(VI) til chrom(III).
6. Filtrering af vask af arsenbundfald.
7. Fældning af chrom som $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
8. Filtrering, vask og tørring af $\text{Cr}(\text{OH})_2$ bundfald samt genopløsning i svovlsyre.
9. Fældning af fluorid som CaF_2 .
10. Filtrering, vask og tørring af CaF_2 bundfald.

Her skal knyttes nogle kommentarer til de enkelte processer.

Det er vigtigt, at asken findeles før varmemprocessen i ovnen, og at store partikler (søm, sten ol.) fjernes først i en sigte. Det er også vigtigt, at aske og kemikaliepulver blandes omhyggeligt før ovnprocessen. Dette sikres ved at blande komponenterne i en betonblandemaskine.

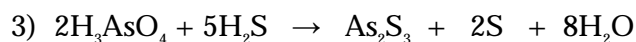
Ved de første ovnforsøg blev anvendt en speciel fremstillet keramisk digel på 4,5 liter. Den kunne rumme 1 kg aske + 1,5 kg kemikalieblanding. Det keramiske materiale var valgt af Hasle Isomax ud fra forudgående test, og det var tilsyneladende kemisk modstandsdygtig over for saltsmelten i ovnen. Til gengæld opstod der spændingsbrud på flere af diglerne efter flere ganges brug i ovnen. Derfor blev der senere fremstillet en ny og større digel med en udformning, som skulle forhindre spændingsbrud.

Ekstraktion af ovnmassen foregår i en reaktionsbeholder med mekanisk omrører. Der kan ekstraheres med postevand eller tyndt vaskevand fra et tidligere forsøg. Ekstraktionsprocessen er en batchproces, der foregår i en 90 liter reaktionstank. Bundfald og vand kan efter ekstraktionen separeres på et vacuum filter eller i en kammerfilterpresse (5 kamre á 1 liter kammervolumen). Når ekstraktionsvæsken er fjernet, vaskes bundfaldet med flere portioner rent vand for at fjerne saltrester. Efter vask af bundfaldet kan dette tørres i en tørreovn ved 105 °C.

Arsen bundfældes som arsensulfid i sur væske (pH = 1,5-2,5). Arsen kan bundfældes som enten trivalent eller pentavalent sulfid:



Vi kan også forvente udfældning af fri svovl efter reaktionsskemaet:



Ved ansyringen af det alkaliske ekstrakt udvikles kraftige dampe af NO_x og chrom reduceres samtidigt til chrom(III). På grund af det reducerende miljø vil vi primært forvente trivalent arsen. I den sure opløsning doseres H_2S fra trykflaske med passende hastighed. I første forsøg blev udsugningsvæsken fra fældningsreaktoren vasket i en scrubber med brintperoxid, der omdannede svovlbrinte til svovlsyre. I andet forsøg blev der etableret en lukket fældningsreaktor, hvor svovlbrinten blev recirkuleret. Fremover foreslås, at sulfid tilsættes som Na_2S , da det er enklere at håndtere og styre. Bundfaldet fra arsenfældningen frasepareres, afvandes og vaskes i vacuumfilter eller filterpresse og tørres i tørreskab.

Efter fraseparering af arsenbundfaldet overføres ekstraktet til en ny reaktor (90 liter), hvor chrom bundfældes som chromhydroxid ved tilsætning af natronlud til pH = 8,5.



Det grønne chromhydroxid kan herefter separeres fra væsken ved bundfældning efterfulgt af afvanding i filterpressen. Filterkagerne kan eventuelt opløses i svovlsyre efter udvaskning af salte, og den udvundne opløsning af chromisulfat kan f.eks. anvendes til garvning af læder.

Ekstrakt og vaskevand fra chromfældning indeholder store mængder fluorid, som kan fjernes ved tilsætning af hydratkalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dette medfører en effektiv udfældning af calciumfluorid (CaF_2), der kan genanvendes i ovnprocessen.

Billeder af pilotanlægget er vist i bilag 1.

2.3.4.2 Resultater

Der er gennemført to forsøgsserier. I serie 1 er der behandlet 13,2 kg aske i ovnen af flere omgange, mens der i forsøg 2 er behandlet 13 kg aske i ovnen af flere omgange. Den samlede saltmasse fra ovnen er ekstraheret samlet i hver af de to serier for sig, hvorefter ekstrakterne er behandlet som beskrevet ovenfor.

Forsøgsserie 1:

Ovnprocessen:

I første forsøgsserie har vi blandet "ovnmassen" fra ca. 14 digler og ekstraheret den samlet i en 90 liter ekstraktionsbeholder. Procestiden i ovnen har været 60 minutter ved 800 °C, idet man som starttidspunkt bruger det tidspunkt, hvor ovntemperaturen har nået 800 °C. Bemærk, at ovntemperaturen falder en del, når man tager en digel ud og sætter en ny ind.

Ekstraktion:

Ovnmassen er ikke blevet findelt mekanisk, før den størknede masse blev overført til ekstraktionsbeholderen. Ekstraktionen er udført på et stort vacuumfilter (D = 40 cm, filterflade = 1256 cm²). Resultaterne fra ekstraktion og udvaskning fremgår af efterfølgende tabel 2.5.

Parameter	Ekstrakt	Vask 1	Vask 2	Vask 3	Vask 1-5	Vask 6
Aske, kg	13.2					
Kemikalier, kg	19.8					
Rumfang, Liter	38	5	10	10	45	8
pH	12.31	11.77	11.87	11.52	11.41	10.28
Ledn- evne, mS/cm	118.2	50.9	53.8	34.6	32.3	6.86
Cr(VI) (HI), mg/l	596	82	86	40	32	0
Cr(total) (AAS), mg/l	610	91	100	37	42	2
Fluorid (HI), mg/l	8200	7250	8600	2650	4600	1140
Arsen, (AAS), mg/l	460	130	130	60	70	5.7
Jern, opl., (AAS) mg/l	< 3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
Kobber (AAS)	< 2					
Sulfat (AT), mg/l	1010					

HI = Måling med Hanna fotometer

AAS = Analyse med atom absorption spektroskopi eller ICP.

AT = standard lab-analyse lavet af AnalyTech Miljølaboratorium

KK = standard lab-analyse lavet af Kommunekemis laboratorium

Tabel 2.5 Resultater på ekstrakt og vaskevand fra forsøgsserie 1. Vaskevandet er opsamlet fraktioner. Vask 1-5 er en blanding af fraktionerne 1 til 5.

Arsenfældning:

Kun en del af ekstraktet blev anvendt til arsenfældning, da der ikke var plads i reaktoren til hele mængden, fordi der skulle tilsættes meget store mængder saltsyre for at få pH ned på ca. 1,0. Under ansyringen kom kraftig NO_x udvikling, og ved denne reduktion blev også chrom(VI) reduceret til chrom(III). Den resulterende væske på 70 liter havde følgende sammensætning før svovlbrintetilsætningen:

pH = 1,13

Arsen = 185

Chrom = 245 mg/l

Fluorid = 3300 mg/l

Sulfat = 406 mg/l

Ved tilsætning af svovlbrinte blev der løbende dannet et gulligt bundfald, der formodes at være en blanding af arsensulfid og frit svovl. Overskydende svovlbrinte blev absorberet i scrubberen og omdannet til svovlsyre. Det dannede gule bundfald var ikke særlig villigt til at sedimentere. Vi konstaterede ved et lille lab-test, at opvarmning af væsken fremmede sedimentationen. I pilotskala sedimenterede de gule partikler efter et par dages henstand, og tyndslammet kunne aftappes fra reaktoren og gemmes til senere afvanding, når der blev dannet noget mere arsenslam ved næste forsøg.

Chromfældning:

Den sure overfladevæske fra arsenfældningen blev efterfølgende anvendt til chromfældning ved pH = 8,5. En dekanteret prøve fra chromfældningen blev analyseret til:

Chrom = 0,37 mg/l

Fluorid = 2000 mg/l

Sulfat = 2280

Der blev dannet 10 liter tyndslam med et total indhold af suspenderet stof på 221 g. Det kan sammenholdes med, at der teoretisk dannes 25 g chromhydroxid ud fra en udfældet chrommængde på 12,6 g, der var til stede i væsken før fældning.

Fluoridfældning

Væsken havde følgende sammensætning før fluoridfældningen:

Fluorid = 2000 mg/l

Sulfat = 2280

Ved fældningen blev der dannet 229 g suspenderet stof, hvilket skal sammenholdes med, at der ved udfældning af alt fluorid (97,1 g) dannes 199 g calciumfluorid – altså lidt mindre, end den mængde bundfald, som vi har målt.

I væsken efter fluoridfældningen blev der målt et fluoridindhold på 19 mg/l i en filtreret prøve, hvilket stort set svarer til, hvad man kan forvente.

Forsøgsserie 2:

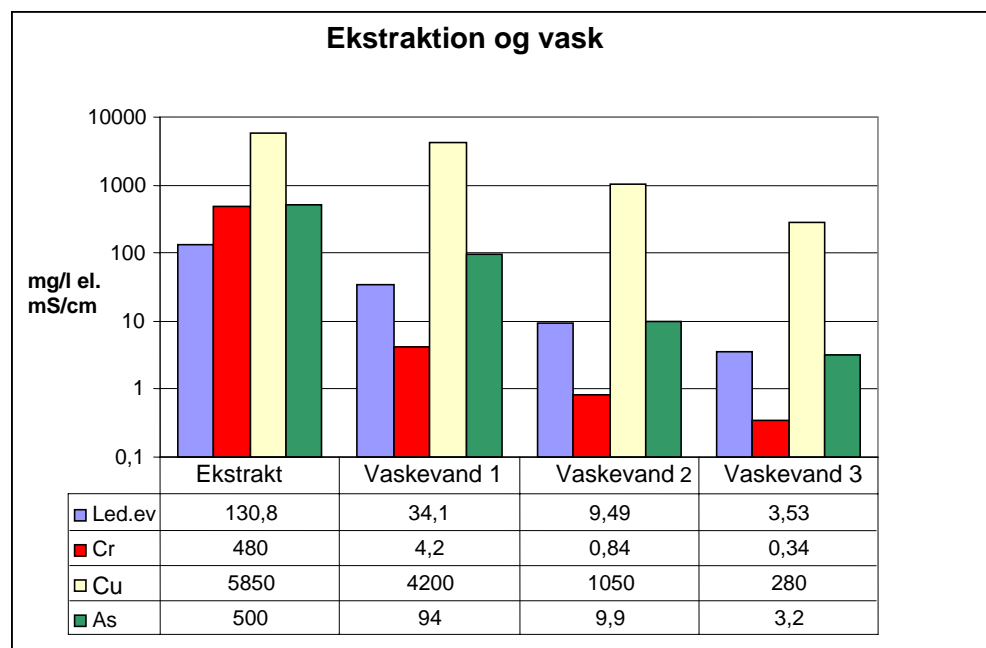
Ekstrakt og sediment fra forsøgsserie 2 er opdelt i to dele, hvoraf den ene portion (svarende til 10 kg aske) er filtreret og vasket på vacuumfilteret, mens den anden portion (svarende 3 kg aske) er filtreret og vasket i filterpressen. Resultaterne fremgår af tabel 2.6 og 2.7.

Parameter	Ekstrakt	Vask 1	Vask 2	Vask 3
Aske, kg	10			
Kemikalier, kg	15			
Rumfang, Liter	50	30	10	10
pH	11,96	11,69	11,22	10,55
Ledningsevne, mS/cm	130,8	34,1	9,49	3,53
Chrom-6 (HI), mg/l	641			
Chrom, total (AAS), mg/l	480	4,2	0,84	0,34
Fluorid (HI), mg/l	5850	4200	1050	280
Arsen, (AAS), mg/l	500	94	9,9	3,2
Jern, opløselig, (AAS) mg/l	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Kobber (AAS)	0,13			

Tabel 2.6 Resultater fra ekstraktion efter separation og vask i vacuum filter. AAS-analyser udført af Kommunekemis laboratorium.

Parameter	Extract	Vask, 1 L	Vask, 5 L	Vask, 7 L	Vask, 10L	Vask, 12 L
Aske, kg	3					
Kemikalier, kg	4,5					
Rumfang, Liter	1,38					
pH	12,59	11,46	11,13	11,02	10,94	10,94
Ledningsevne, mS/cm		77,1	40	24,2	18,03	9,65
Chrom-6 (HI), mg/l	1770					
Chrom, total (AAS), mg/l	1400	110	54	17	12	11
Fluorid (HI), mg/l	3010	5950	3650	1480	1280	1440
Arsen, (AAS), mg/l	540	360	140	61	50	56
Jern, opløselig, (AAS) mg/l	< 3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Kobber (AAS)	< 2					

Tabel 2.7 Resultater fra ekstraktion efter separation og vask i filterpresse. Vaskevandsprøverne er udtaget efter gennemløb af det opgivne antal liter. AAS-analyser er udført af Kommunekemi's laboratorium.



Figur 2.2 Resultater fra forsøgsserie 2 (vakuumfilter). Ledningsevnen i mS/cm samt indhold af metaller i mg/l i ekstraktet og 3 hold vaskevand er vist.

Vi har forsøgt at lave en massebalance for chrom, kobber, arsen og jern ved dette forsøg, men det har i praksis vist sig meget vanskeligt at lave korrekte analyser af aske og sediment, da specielt chrom er meget kraftigt bundet i de faste stoffer. Ved massebalancen vil vi forvente, at mængden af et bestemt stof i asken svarer til samme mængde af det pågældende stof i ekstrakt og sediment fra ekstraktionen. Dette vil i alt fald gælde, hvis ikke stoffet forsvinder ved ovnprocessen.

Baseret på analyser udført af ERG genfandt vi stort set de samme mængder efter ekstraktionen, som der oprindeligt havde været i asken. Se tabel 2.8.

	Arsen	Chrom	Kobber	Jern
I asken, mg/kg	5.000	4.200	4.200	25.500
I asken	100 %	100 %	100 %	100 %
I ekstraktet	61,4 %	65,9 %	0 %	0 %
I kobbersedimentet	30,0 %	25,0 %	89,3%	88,2 %
Aske - genfindning	8,6 %	9,1 %	10,7 %	11,8 %

Tabel 2.8 Massebalance baseret på analyser udført af ERG.

Arsenfældning:

Der blev tilledt svovlbrinte i 3 timer, og luften i reaktoren blev cirkuleret under hele forsøget, idet luften blev anvendt til omrøring i reaktoren. Fældningen blev gennemført ved pH = 1,41 og koncentrationen af opløst arsen faldt under forsøget som det fremgår af tabel 2.9:

Prøvetagningsdata	As, mg/l (AAS)
Før fældning	410
Efter 65 minutters fældning + filtrering ved prøvetagning	228
Efter 123 minutters fældning + filtrering ved prøvetagning	160
Efter 180 minutters fældning + filtrering ved prøvetagning	146
Efter 3 timers fældning + 20 timers henstand + filtrering	10.1

Tabel 2.9 Resultater fra arsenfældningsforsøg.

Analyse af 3,5 liter tyndslamsprøve fra arsenfældning:

Arsen = 17,15 g
 Total svovl = 18,66 g
 Suspenderet stof = 68,25 g

Udgangsopløsningen indeholder 20 g arsen, og vi har altså fundet 86 g arsen udfældet i slammet. Summen af arsen og total svovl i slammet er kun 35,8 g, hvor vi til sammenligning har målt et indhold af suspenderet stof på 68,25 g – altså næsten det dobbelte. Det har ikke været muligt at få analyseret indholdet af frit svovl, men vi kan se, at der vil være ca. 1/3 af svovlet som frit svovl, hvis resten er bundet som As_2S_3 . Det skal endelig noteres, at der er tilsat 325 g H_2S (målt som væggtab af stålflaske) svarende til 306 g svovl. Det er langt mere, end vi har fundet som frit svovl i slammet. En del af dette svovl vil findes som opløst sulfid og sulfat i væsken.

Chromfældning:

Ved chromfældningen blev 49,0 liter filtrat fra arsenfældningen neutraliseret med natronlud fra pH = 2,37 til pH = ca. 8,5. Analyseresultater før og efter fældning fremgår af efterfølgende tabel 2.10.

Prøve	pH	F, mg/l	As, mg/l	Cr, mg/l	SO ₄ , mg/l
Før fældning (dekanteret)	2,37	1900	10,1	371	2640
Efter fældning (dekanteret)	8,27	1900		2,7	2640

Tabel 2.10 Analyseresultater før og efter fældning på arsen filtrat.

Ved fældningen blev der dannet 5,0 liter tyndslam, som er analyseret til:

Suspenderet stof = 134 g
 Chrom = 19,2 g
 Chromhydroxid (beregnet) = 38,0 g

Chromhydroxid udgør overraskende kun 28 % af det fundne slamtørstof (SS).

2.3.4.3 Diskussion

Vi konstaterede ved forsøgene, at det var meget vigtigt at findele asken grundigt før ovnprocessen samt blande aske og kemikalier effektivt for at opnå den bedst mulige ekstraktion af chrom, kobber og arsen fra asken.

De forholdsvis små digler på 4,5 liter var en flaskehals ved forsøgene, idet man skulle behandle 10 digler i ovnen, før man havde materiale nok til at gennemføre én ekstraktion. Det tog lang tid, da der maksimalt kunne være 2 digler i ovnen ad gangen. Hvis man gør diglen større, vil det tage længere tid, at få blandingen op på procestemperaturen inde i midten, og det vil forlænge hele procestiden i ovnen. Dette forhold skal nøjere vurderes ved design af en fuldskala løsning.

To metoder til separation og sedimentvask efter ekstraktionen blev afprøvet, og begge fungerede tilfredsstillende. Vi forventer dog, at en filterpresse forberedt til vask af filterkager vil være den bedste og billigste metode i et fuldskala anlæg.

Ved sedimentvasken konstaterer man en hurtig udvaskning af chrom, mens arsen og andre salte udvaskes noget langsommere. Det ser ud til, at udvaskningen i vacuumfilteret er mere effektiv end filterpressen, men det skyldes sandsynligvis, at der kom "gennembrud" i en filterkage, så en del af vaskevandet løb direkte igennem filteret uden at vaskevandet blev anvendt til vask af filterkagerne.

Arsenfældningen er den mest problematiske proces af alle de våde processer i pilotanlægget. Der er store korrosionsproblemer i væsken ved den lave pH-værdi og det høje fluoridindhold, hvilket kræver en særlig pH-elektrode og et specielt omrøringssystem. Endvidere er det vanskeligt at styre svovlbrintedoseringsen og undgå svovlbrinteafgivelse til omgivelserne. Disse forhold var ikke optimale i det første forsøg, hvor vi doserede alt for meget svovlbrinte, idet overskuddet blev suget ud og vasket i en scrubber, hvor svovlbrinten blev omdannet til svovlsyre.

Før det andet forsøg blev arsen-reaktoren bygget totalt om. Reaktoren blev helt lukket med en kontrolleret afgang af luft via en vandlås, der sikrede et overtryk i reaktoren på 25-35 cm VS. Dosering af svovlbrinte skete i luftfasen

i reaktoren, og al luft blev suget ud og tilledt i reaktoren bund gennem et dyse-system, der sørgede for en god indblanding og en effektiv omrøring i reaktoren.

På trods af alle disse foranstaltninger konstaterede vi små mængder fint gult pulver ved de mest udsatte gennemføringer i reaktoren, så helt tæt har reaktoren åbenbart ikke været, selv om man ikke direkte kunne lugte svovlbrinte omkring reaktoren. Faktum er imidlertid, at der blev tilsat ca. 15 gange mere svovlbrinte end vi bagefter kunne måle som total svovl i det udfældede slam. Derfor er det planen fremover at tilsætte sulfid som natriumsulfid, hvilket langt bedre kan kontrolleres. Det vil også gøre hele systemet enklere og billigere i sin opbygning.

Ved forsøgene konstaterede vi, at selve udfældningen af arsensulfid ikke er momentan i løbet af de tre timer, hvor der blev doseret svovlbrinte. Vi kunne måle, at der skete en kraftig efterfældning ved henstand over de næste 20 timer, hvor man nåede ned på en restkoncentration af opløseligt arsen på 10 mg/l, hvor man under doseringen lå på ca. 150 mg/l. Det skal sammenholdes med en startkoncentration på 410 mg/l.

Der blev ikke foretaget afvandingsforsøg med arsen slam, da vi havde for lille mængde til at fylde et kammer i filterpressen. Vi anser dog denne proces som en rutine, der ikke vil volde de store problemer.

Udfældning af chrom som chromhydroxid ved neutralisering med natronlud er en velkendt proces, som forløber fint ved $\text{pH} = 7-9$. Vi har valgt at køre ved $\text{pH} = 8,0-8,5$ hvor fældningen erfaringsmæssigt er meget effektiv. I første forsøg nåede vi et tilfredsstillende lavt restindhold af opløst chrom på 0,37 mg/l. Det første bundfald indeholdt dog også noget brunt jernhydroxid, som med stor sandsynlighed stammer fra tæring af den omrøreksel, som blev anvendt i arsen reaktoren i første forsøg. Vi fik da heller ingen brun farve i det andet forsøg, hvor der blev anvendt luftomrøring i arsen reaktoren.

I andet fældningsforsøg var fældningen knap så effektiv, og vi gentog den derfor efter fornyet omrøring af det bundfældede slam og ekstra dosering af natronlud. Vi opnåede herved et restindhold af opløst chrom på 2,7 mg/l, som er acceptabel, selv om det ikke er helt så godt som forventet.

Der blev ikke foretaget afvandingsforsøg med chromhydroxid slam, da vi havde for lille mængde til at fylde et kammer i filterpressen. Vi anser dog denne proces som en rutine, der ikke vil volde de store problemer. Vi fik derfor heller ikke gennemført noget genopløsningsforsøg af filterkagen i svovlsyre for at fremstille en chromisulfat opløsning. Heller ikke denne proces forventes at give problemer, da vi har praktiske erfaringer med denne proces i anden sammenhæng.

Oprindeligt havde vi forventet at skulle fjerne sulfat ved fældning som gips, før vi kunne fælde fluorid med hydratkalk som CaF_2 . Det ser dog ud til ikke at være nødvendigt, hvis vi kunne nøjes med at dosere tæt ved den støkiometriske mængde af kalk til fældning af calciumfluorid. Vi kan nemlig godt acceptere en lille forurening af gips i det udfældede calciumfluorid, som skal genbruges i ovnprocessen.

Vi har kun gennemført én fluoridfældning, og den gik helt efter bogen ved $\text{pH} = 11,5$ hvor vi opnåede et restindhold af opløseligt fluorid på ca. 20 mg/l. Det

er normalt, hvad man kan forvente ved en fluoridfældning. I første omgang blev der doseret CaO direkte, men det var ikke effektivt nok, og derfor blev der efterfølgende doseret en læsket opløsning af CaO, og den reagerer noget hurtigere og mere effektivt. I praksis må det påregnes, at spildevandet fra fluoridfældning skal neutraliseres med saltsyre, før det kan udledes til kloak.

Mængden af tørstof i fluorid slammet var lidt højere end forventet ud fra fluoridindholdet, hvilket formentlig skyldes en mindre udfældning af gips. Fluoridfældning bør fremover styres således, at der kun doseres den nødvendige mængde (støkiometrisk mængde) til fældning af calciumfluorid for at minimere gipsudfældningen. Calciumfluorid er nemlig tungere opløseligt end gips, og derfor kan man minimere gipsudfældningen på den måde.

Der blev ikke foretaget afvandingsforsøg med calcium slam, da vi havde for lille mængde til at fylde et kammer i filterpressen. Vi anser dog denne proces som en rutine, der ikke vil volde de store problemer. Heller ikke tørring af filterkagerne vil være noget problem.

3 Skitseprojekt

3.1 Beskrivelse af behandlingsanlægget

3.1.1 Generel proces baggrund

Ved gasificering af CCA trykimprægneret træ kan vi forvente ca. 2% aske med 6-7 % kobber, 4-5 % chrom og ca. 1 % arsen. Kommunekemi overvejer at etablere et gasificeringsanlæg til behandling af 25.000 tons trykimprægneret træ pr. år, hvilket vil generere 500 tons aske. På baggrund af de gennemførte laboratorieforsøg og pilotforsøg vil vi her præsentere et skitseprojekt for et anlæg, der kan behandle denne askemængde.

Processen er baseret på udvinding og separation af kobber, chrom og arsen fra asken, så kobber kan udnyttes på et metalværk, chrom kan anvendes i en industriel proces, mens arsen omdannes til et inert affald, der kan deponeres. Processen starter med en varm alkalisk proces ved 800 °C, hvorefter arsen og chrom kan ekstraheres med vand, mens kobber forbliver i sedimentet fra ekstraktionen. I sedimentet er kobber blandet med andre stoffer fra det trykimprægnede træ – først og fremmest jern, zink og silikater.

3.1.2 Procesbeskrivelse

Processen fremgår af det forenklede flow-sheet i bilag 2.

Forbehandling af aske:

Asken skal først sigtes for at fjerne store partikler og fremmedlegemer. Herefter skal den findeles til små partikler af hensyn til den efterfølgende kemiske reaktion i ovnen. Endelig skal den blandes med en passende mængde kemikalier, så man kan få frigjort arsen og chrom ved en varm oplukningsproces, så disse stoffer efterfølgende kan ekstraheres med vand og viderebehandles.

Ovnprocessen:

Ovnprocessen skal foregå ved 800 °C i minimum 60 minutter. Der skal herudover anvendes tid til læsning og tømning af ovnen samt til opvarmning af aske og kemikalier fra stuetemperatur til processtemperaturen. Derfor må aske- og kemikalieblandingen ikke have for store dimensioner. Vi forestiller os en tunnelovn med kontinuert gennemløb, hvor aske- og kemikalieblandingen opbevares på en slags bakker i et tyndt lag, så det hurtigt bliver varmet op og er lette at fylde og tømme.

Ekstraktion af ovnsediment:

Efter ovnprocessen skal ovnsedimentet granuleres og ekstraheres med vand. I stedet for postevand kan man med fordel anvende brugt vaskevand fra tidligere produktion. Ekstraktionen foregår først i en reaktor med kraftig mekanisk omrører, hvorefter hele reaktorens indhold afvandes i en filterpresse. Filtratet sendes videre i systemet til udvinding af arsen og chrom. Efter fjernelse af filtratet skal filterkagerne vaskes med vand for at fjerne rester af chrom og arsen samt store mængder salte. Mængden af vaskevand kan passende afstemmes med filtratmængden, så man kan genbruge dette "tynde" vaskevand til en senere ekstraktionsproces for på den måde at øge genvindingsgraden af

arsen og chrom samt minimere vandforbruget og den udledte spildevandsmængde.

Behandling af kobbersediment:

Efter ekstraktion og vask af filterkagerne opnås nogle halvtørre filterkager, som formentlig med fordel kan tørres i et slamtørringsanlæg før aflevering til metalværk i Tyskland. Der er derfor indkalkuleret et slamtørringsanlæg i skitseprojektet.

Arsenfældning:

Arsen udfældes som arsensulfid ved lav pH. Under ansyningen af væsken sker der straks en reduktion af chrom(VI) til chrom(III), før sulfditilsætning påbegyndes, og der udvikles samtidig en del NO_x som må fjernes på passende forsvarlig vis. Sulfid planlægges tilsat som natriumsulfid i en lukket reaktor for at undgå afgivelse af svovlbrinte til omgivelserne. Et luftcirkulationssystem i reaktoren sørger for omrøring og effektiv udnyttelse af den dannede svovlbrinte.

Da sulfidfældningen ikke er momentan, må man forvente ca. 1 døgn total reaktionstid, før man har opnået en fuldstændig arsenfældning og en god sedimentation af arsensulfid partikler.

Afvanding, vask og tørring af arsenslam:

Først frasepareres arsenslammet som tyndslam i reaktoren. Herefter afvandes slammet i en filterpresse, hvor også slammet vaskes med postevand. Sluttelig tørres arsenslammet i et slamtørringsanlæg, så der er mindst muligt af dette affald til deponering i Tyskland.

Chromfældning:

Chrom udfældes som chromhydroxid i det blandede filtrat og vaskevand fra arsenslamafvandingen. Chrom udfældes effektivt som chromhydroxid ved en pH-værdi på 8,0-8,5.

Afvanding og vask af chromhydroxid slam:

Først frasepareres chromslammet som tyndslam i reaktoren efter polymertil-sætning og sedimentation. Dernæst afvandes slammet i en filterpresse, og sluttelig vaskes filterkagen med en passende mængde postevand.

Genopløsning af chromisulfat:

De halvtørre filterkager opløses efter afvandingen i svovlsyre ved $\text{pH} = 2$. Herved kan opnås en ret koncentreret opløsning af chromisulfat (med 40-50 g chrom pr. liter), der kan anvendes i industrien, f.eks. til garvning.

Fældning af calciumfluorid:

Fluorid udfældes som calciumfluorid (CaF_2) i filtrat og vaskevand fra chromslamafvandingen ved dosering af hydratkalk i lille overskud, så fluorid udfældes næsten komplet, mens sulfat stort set forbliver i opløsning. Fældningen vil foregå ved $\text{pH} = 11-12$, men hydratkalkdoseringen er bestemt af fluordindholdet og rumfanget af denne væske.

Separering, vask og tørring af calciumfluorid:

Først frasepareres fluoridslammet som tyndslam i reaktoren. Herefter afvandes dette tyndslam i en filterpresse, hvor filterkagerne sluttelig vaskes med postevand. De vaskede og halvtørre filterkager tørres til sidst i et slamtørringsanlæg, hvorefter de kan genbruges i ovnprocessen.

Neutralisering og udledning af spildevand:

Filtrat og vaskevand fra fluoridfældning indeholder ikke flere farlige stoffer, men da pH ligger mellem 11 og 12, skal spildevandet neutraliseres med saltsyre før udledning til kloak. Dette foregår i en kontinuert reaktor med automatisk pH-styring.

3.2 Foreløbige anlægsspecifikationer

Vi vil her kort præsentere det vigtigste udstyr i den foreslåede løsning.

Vi går ud fra følgende designdata:

Behandlingskapacitet:	500 tons aske pr. år
Chrom i asken:	4,5 % svarende til 22,5 tons/år
Arsen i asken:	1 % svarende til 5,0 tons/år
Kobber i asken:	6,5 % svarende til 32,5 tons/år
Arbejdstid:	8 timer/dag i 220 dage pr. år.

Alle designdata er indlagt i et regneark, der udregner mængder og delmængder i alle procestrin. Ved ændrede forudsætninger kan konsekvenserne for alle delprocesser derfor hurtigt beregnes.

3.2.1 Sigtning og granulering af aske

Kapacitet: Minimum 2273 kg aske pr. dag (i snit: 284 kg/h)

Det vigtigste udstyr er:

- Diverse skrue-conveyere til pulver transport
- Grov si
- Hammermølle
- Lagertank

3.2.2 Blanding af aske og kemikalier

Kapacitet:	Kemikaliedosering:	Min. 3409 kg/dag
	Askedosering:	Min. 2273 kg/dag

Det vigtigste udstyr er:

- Siloer til kemikalier
- Doseringssystemer for kemikalier
- Doseringssystem for aske
- Skruemixer til pulverblanding
- Vejecelle til doseringskontrol i pulvermixer
- Lagertanke

3.2.3 Ovnproces

Kapacitet: Min. 5682 kg blanding pr. dag

Det vigtigste udstyr er:

- 50 stålbakker á 50 liter
- Påfyldningssystem til stålbakker
- Tunnelovn med to parallelle baner
- Aftapnings- og tømningssystem for stålbakker
- Lagertanke

3.2.4 Findeling af ovnsediment

Kapacitet: 4545 kg ovnsediment pr. dag

Det vigtigste udstyr er:

- Skrueconveyere til transport af fast stof
- Hammermølle
- Lagertanke

3.2.5 Ekstraktion og separation

Kapacitet: 4545 kg findelt ovnsediment pr. dag

Det vigtigste udstyr er:

- Skrue-conveyere til transport af fast stof
- Ekstraktionstank med mekanisk omrører
- Pumper
- Lagertanke
- Membran filterpresse

3.2.6 Arsenfældning og separation

Kapacitet: 5682 liter ekstrakt pr. dag med 23 kg arsen og 102 kg chrom

Det vigtigste udstyr er:

- Lukket arsen reaktor med pH-meter og interne luftcirkulation
- Diverse transportpumper
- Diverse doseringspumper
- Membran filterpresse til arsenslam
- Slamtørringsanlæg til arsen filterkager
- Lagertanke

3.2.7 Chromfældning og separation

Kapacitet: 8355 liter væske pr. dag fra arsenprocessen

Det vigtigste udstyr er:

- Chromreaktor med pH-meter og mekanisk omrører
- Transportpumper
- Doseringspumper
- Membranfilterpresse til chromhydroxidslam
- Speciel reaktor til opløsning af chromhydroxid filterkager
- Skrueconveyer til transport af filterkager
- Lagertanke

3.2.8 Fluoridfældning og separation

Kapacitet: 9080 liter væske pr. dag fra chromprocessen

Det vigtigste udstyr er:

- Fluorid fældningsreaktor med pH-meter og mekanisk omrører
- Transportpumper
- Doseringssystem for hydratkalk
- Membran filterpresse til calciumfluorid slam
- Slamtørringsanlæg til calciumfluorid filterkager
- Lagertanke

3.2.9 Andet udstyr

Her skal nævnes andet vigtigt udstyr og materialer til brug for et komplet anlæg:

- Strømforsyningsskab
- Elektrisk kontrolpanel
- Rør og fittings
- Elektriske kabler, el-komponenter og tilbehør
- Stativer og platforme
- Kompressor
- Øvrige kemikalietanke, som ikke er medtaget ovenfor

3.3 Forbrug af kemikalier og energi

Kemikalieforbruget og det estimerede energiforbrug for det skitserede behandlingsanlæg er anført i tabellerne 3.1 og 3.2.

Kemikalietype	Formel	Forbrug, kg/år	kr/kg	kr/yr
Kemikalier til ovnprocessen		750.000		1.593.750
Saltsyre, 30 %	HCl	720.726	0,92	663.068
Natriumhydrogensulfid	NaHS, 2H ₂ O	15.400	5,00	77.000
27,65 % natronlud	NaOH	193.625	1,02	197.498
96 % Svovlsyre	H ₂ SO ₄	33.000	1,20	39.600
Hydratkalk	Ca(OH) ₂	80.156	0,85	68.133
Polymer, anionisk	Polyacrylamid	41	40,00	1.640
Total:		1.792.948		2.640.688

Tabel 3.1 Oversigt over kemikalieforbrug og priser til et anlæg til behandling af 500 tons aske pr. år. Bemærk, at et af ovnkemikalier genvindes ved processen og kun skal købes ind i begrænset omfang.

Forbrugskilde	total kWh/år
Motorer	104.000
Lys (skønnet)	76.000
Slamtørring	23.000
El-forbrug total	203.000
Ovn (naturgas)	792.000

Tabel 3.2 Oversigt over energiforbrug til et anlæg til behandling af 500 tons aske pr. år.

3.4 Bygninger og faciliteter

Til behandlingsanlægget skal bruges en råbygning på 750 m² med følgende mål:

Længde = 30 m, Bredde = 25 m, Højde = 8 m

Det anbefales at der etableres et udendørs sikkerhedsbassin på 100 m² og der skal i øvrigt være en del udendørs plads til opstilling af kemikaliesiloer samt til oplagring af aske, kemikalier, affaldsprodukter og genbrugsprodukter.

3.5 Økonomi

Den totale investering er estimeret nedenfor.

Investering i procesudstyr

Sigtning og granulering af aske:	472.560 kr
Blanding af aske og kemikalier:	748.560 kr
Ovnprocessen:	2.078.160 kr
Findeling af ovnsediment:	365.760 kr
Ekstraktion og separation:	2.263.259 kr
Arsenfældning og separation:	624.419 kr
Chromfældning og separation:	713.850 kr
Fluoridfældning og separation:	1.246.400 kr
Andet udstyr og materialer til installation:	3.896.400 kr
Total:	12.409.884 kr

Installationsarbejde: 350 dage á 4000 kr	1.400.000 kr
Projektering og supervision: 1000 ingeniørtimer á 650 kr	<u>650.000 kr</u>
Total anlæg excl. bygning:	<u>14.459.884 kr</u>

Investering i bygning:

750 m ² bygning á 4500 kr:	3.400.000 kr
100 m ² sikkerhedsbassin:	425.000 kr
Lys, VVS og opvarmning	300.000 kr
Projektering:	<u>300.000 kr</u>
Bygning total:	<u>4.425.000 kr</u>

Driftsudgifter

Proceskemikalier:	2.640.688 kr
Elektricitet, 203.000 kWh á 0,50 kr/kWh	101.500 kr
Naturgas til ovnprocessen, 792.000 kWh = 74.000 m ³ á 2,00 kr	148.000 kr
2 mand på fuld tid	550.000 kr
Kobberaffald: 800 tons á 1400 kr	1.120.000 kr
Arsenaffald: 27 tons á 2250 kr	<u>60.750 kr</u>
Totale driftsudgifter pr. år:	<u>4.620.938 kr</u>

Salg af 22,5 tons chrom som chromisulfat til garvning vil indbringe et mindre beløb, som ikke er modregnet I ovenstående driftsbudget. Sættes værdien af chrom til 6 kr/kg, vil det indbringe 135.000 kr årligt.

4 Konklusioner

4.1 Hovedkonklusion

Som et samlet resultat af undersøgelserne kan vi konkludere, at det er muligt at behandle og oparbejde aske fra forgasning af trykimprægneret træ ved en varm alkalisk proces efterfulgt af vandige ekstraktioner, udvaskninger og fældninger. Ved processen kan man oparbejde både kobber, chrom og arsen til produkter, der kan genanvendes. Af økonomiske og politiske hensyn har vi dog valgt:

- at separere og udfælde arsen som et stabilt fast affald, der kan depone-res i saltminer i Tyskland
- at omdanne chrom til et brugbart produkt – f.eks. chromsulfat
- at oprense det kobberholdige restsedimentet, så det kan anvendes til omsmelting på metalværker i Tyskland

Undersøgelserne har dog også afdækket en række tekniske problemer, der kræver et forholdsvis kompliceret anlæg for at gennemføre processen i fuld skala med en behandlingskapacitet på 500 tons aske pr. år. Det medfører blandt andet, at både investering og driftsudgifter bliver relativ høje. De direkte driftsudgifter excl. afskrivning og forrentning af investeringen er kalkuleret til ca. 9.000 kr pr. ton aske.

Undersøgelsen omfatter også test af en syre ekstraktion af asken, men denne proces blev opgivet til fordel for den varme alkaliske ekstraktion, da de indledende forsøg viste, at det ikke var muligt at opnå en tilstrækkelig effektiv ekstraktion af metallerne fra asken. Det var specielt problematisk at få ekstraheret chrom fra asken.

4.2 Delkonklusioner

4.2.1 Kemiske analyser

Det viste sig undervejs, at det var meget problematisk at få ”korrekte” analyseresultater på de faste prøver (aske, ovnsediment og kobbersediment). Flere metoder blev anvendt:

- Direkte analyse af fast stof ved røntgenfluorescens teknik
- Oplukning med salpetersyre (+ brintperoxid) og analyse ved AAS
- Oplukning i flussyre og analyse ved ICP

Ved røntgen analysen opnås tilsyneladende alt for store analyseværdier for chrom, mens kobber og arsen bestemmelser kun er lidt højere, end hvad der opnås med andre analysemetoder. Oplukning med salpetersyre (eventuelt tilsat lidt brintperoxid) og efterfølgende AAS-analyse giver tilsyneladende alt for lavt chromindhold, mens genfindning af arsen og kobber er bedre. Ved grundig oplukning med salpetersyre og brintperoxid er genfindingen af chrom dog noget bedre. Kun ved oplukning i flussyre og efterfølgende ICP-analyser

har vi fået tilfredsstillende resultater for chrom, og denne metode må anbefales fremover til analyse denne type faste stoffer.

De fejlbehæftede analyseresultater har kostet en del ekstra forsøg, indtil vi fandt frem til at uforklarlige massebalancer i et vist omfang skyldtes fejlbehæftede analyseresultater.

4.2.2 Ovnprocessen

Specielt pilotforsøgene afslørede, at der skulle foretages en effektiv forbehandling (sigtning og formaling) af asken, før man kunne blande asken med kemikalier og sætte det i ovnen.

Selve ovnprocessen bør vare 60 minutter ved 800 °C. Kortere såvel som længere opholdstid kan give et sediment, som ikke kan ekstraheres tilstrækkelig godt. For kort opholdstid vil specielt medføre for lav chromekstraktion.

Valg af digelmateriale spiller en særlig rolle ved processen. Ved laboratorieforsøgene hos ERG er anvendt en lille nikkeldigel, men da den gradvis går i opløsning er det ikke nogen brugbar praktisk løsning, da det vil tilføre ovnsedimentet en del nikkelforurening. Ved laboratorieforsøg hos Kommunekemi er anvendt porcelænsskåle, men de reagerer tilsyneladende med vores kemikalieblanding, hvorved nogle af metallerne optages af porcelænet og derved forsvinder fra vores forsøg (massebalancen stemmer ikke). Ved pilotforsøgene er anvendt en speciel varme- og kemikaliebestandig keramisk digel, som ifølge indledende reaktionstest er nogenlunde bestandig over for kemikalieblandingen.

Vi nåede efterhånden frem til, at en fuldskala løsning skal benytte en slags stålbakker med indlæg af fibermatte, der kasseres efter brug. Bakken skal have lav fyldhøjde, så aske-kemikalie blandingen hurtigt bliver gennemvarm, når den sættes i ovnen.

4.2.3 Ekstraktion

Ekstraktion bør i praksis foregå med vaskevand fra en tidligere ekstraktionsproces. Det er vigtigt af sedimentet fra ovnen først findeles for at opnå den bedste mulige ekstraktion. Efter ekstraktionen vaskes med postevand, hvorefter sediment isoleres og afvandes i et vacuum filter eller en filterpresse. Ved pilotforsøgene viste filterpressen sig at være meget velegnet, men i et storskala anlæg bør filterpressen være en såkaldt membran filterpresse, der er særlig velegnet til vask af filterkagen.

4.2.4 Arsenfældning

Ved laboratorieforsøgene blev arsen fældet med svovlbrinte ved lav pH, og overskydende svovlbrinte blev absorberet på kobberscrap. Denne teknik blev også først testet i pilotanlægget, idet svovlbrinten her blev fjernet i en scrubber. Processen var dog ikke særlig effektiv og store mængder svovlbrinte gik tabt, og der var voldsomme korrosionsproblemer i reaktoren.

Derfor blev reaktoren ombygget til en lukket reaktor med recirkulation af svovlbrinteholdig luft, hvilket samtidig gav omrøring i reaktoren. Samtidig blev den først anvendte glaselektrode erstattet med en pH-elektrode, der kunne klare den stærke flussyreholdige opløsning. Der var ingen udsugning af svovlbrinteholdig luft fra reaktoren, der blev drevet med et lille overtryk, idet afgangsrøret var lukket med en vandlås. Med disse ændringer gik forsøget meget bedre. Det blev konstateret, at reduktion af chrom(VI) til chrom(III) skete før dosering af svovlbrinte, og det er derfor vores plan, at processen fremover skal benytte natriumsulfid i stedet for svovlbrinte som sulfidkilde, da det er både billigere og lettere at styre.

Arsenbundfaldet skal sluttelig afvandes i en filterpresse, hvorefter filterkagerne skal tørres. Disse to rutinemæssige processer blev dog ikke afprøvet, da der ikke var bundfald nok til rådighed.

4.2.5 Chromfældning

Chrom fældes i filtrat og vaskevand fra arsen separationen. Processen forløbet ukompliceret ved fældning med natronlud ved pH = 8,5 og efterfølgende flokkulering med polymer og sedimentation.

Chromhydroxid skal efterfølgende afvandes i en filterpresse og genopløses i svovlsyre, men disse to processer blev ikke afprøvet, da der ikke var nok chromhydroxid til rådighed. Processerne er dog standard processer, der ikke forventes at give problemer at gennemføre.

4.2.6 Fluoridfældning

Filtrat og vaskevand fra separation af chrom indeholder store mængder fluorid. Dette fluorid fældes som calciumfluorid ved tilsætning af læsket kalk til pH = ca. 11. Fældningen var lige så effektiv som forventet, og resultatet viste, at man kunne undgå først at fjerne sulfat, da der var en meget begrænset udfældning af gips. Det er en simplificering af processen i forhold til vore forventninger.

Calciumfluorid skal efter fældningen afvandes i en filterpresse og tørres, før det kan genanvendes i ovnprocessen. Der var dog ikke nok bundfald, så vi kunne få afprøvet disse rutinemæssige processer i pilotskala.