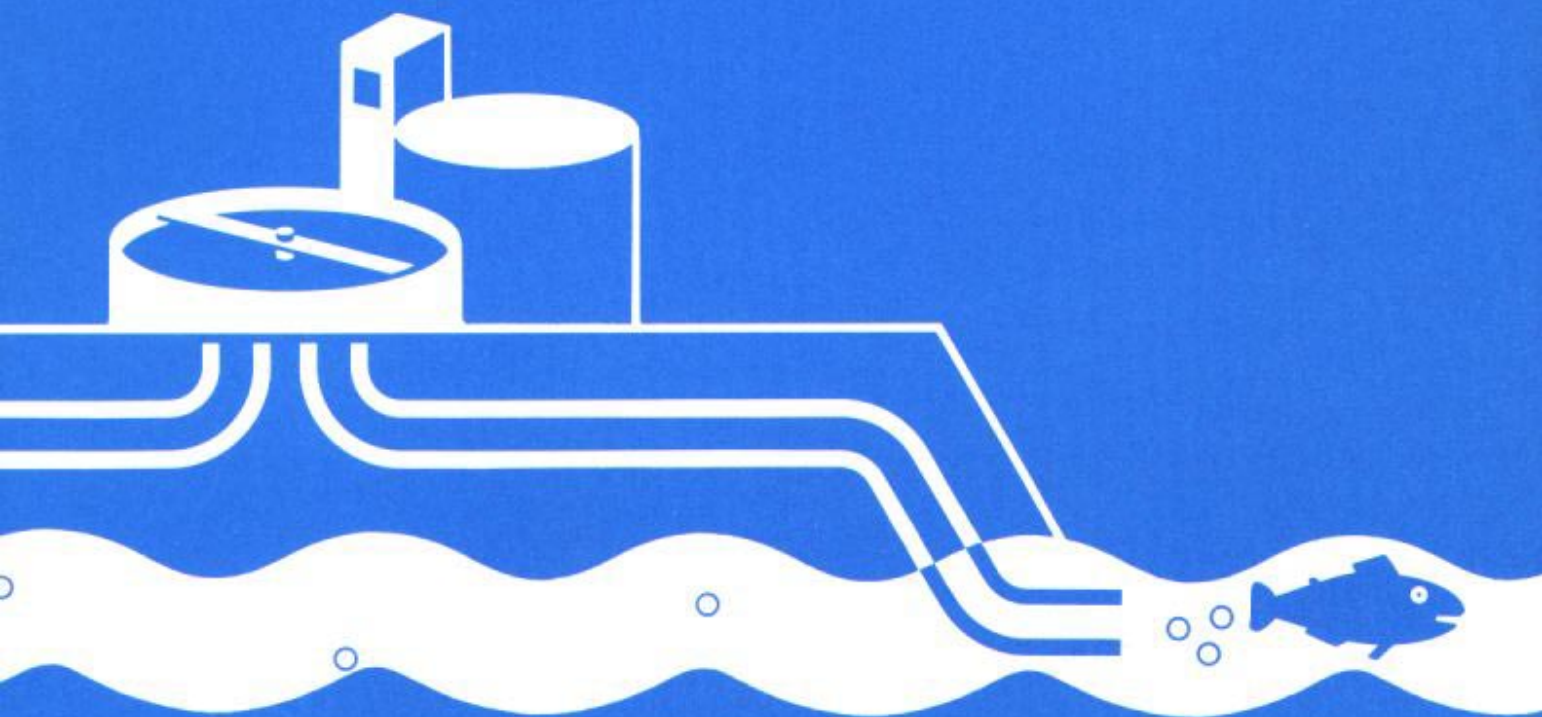


Spildevandsforskning fra Miljøstyrelsen

Nr. 10 1990

Fjernelse af tungmetaller fra spildevandsslam



Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Spildevandsforskning fra Miljøstyrelsen

Nr. 10 1990

Fjernelse af tungmetaller fra spildevandsslam

Birger Lund A/S, Rådgivende ingeniører

Danmarks Farmaceutiske Højskole,
Institut A, (Miljøkemi)

**Miljøministeriet
Miljøstyrelsen**

Om spildevandsforskning

Miljøstyrelsen har med baggrund i en særlig programbevilling i perioden 1988-91, med rådgivning fra Vandrensningsrådet, igangsat en række forskningsprojekter på spildevandsområdet.

Disse projekter er tæt koordineret med en række tilsvarende projekter, igangsat af Teknologirådet under Industri- og Handelsstyrelsen.

Miljøstyrelsens projekter offentliggøres i denne serie om spildevandsforskning. De øvrige offentliggjorte rapporter er anført på omslagets næstsidste side.

Det bemærkes, at offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at indholdet er udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter, men styrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt bidrag til den videnopbygning, der også skulle være et led i gennemførelsen af Vandmiljøplanen.

<u>Indhold</u>	<u>side</u>
<u>Sammenfatning og rekommandationer.</u>	5
<u>Forord.</u>	7
<u>1. Projektets baggrund og formål.</u>	9
<u>2. Projektets målsætning og forsøgsplan.</u>	10
<u>3. Problemets kvantitative aspekter.</u>	12
<u>4. Teoretiske overvejelser vedrørende metodens brugbarhed, valg af pH, ligand og temperatur.</u>	14
4.1 Metodens afhængighed af pH.	15
4.2 Metodens afhængighed af temperatur.	20
<u>5. Resultaterne af laboratorieundersøgelses fase 1 og 2.</u>	22
<u>6. Teoretiske overvejelser vedrørende regenerering af kompleksbinder og opkoncentrering af de fjernede tungmetaller.</u>	28
<u>7. Resultatet af laboratorieundersøgelses fase 3 og 4.</u>	31
7.1 Udfældning og genvinding af EDTA.	31
7.2 Metodens effektivitet på andre tungmetaller.	34
<u>8. Driftsøkonomi og massebalance for processen.</u>	36
<u>9. Diskussion og perspektivering af resultaterne.</u>	39
9.1 Effekt på typisk spildevandsslam.	39
9.2 Flowsheet for metoden.	41
9.3 Metodens anvendelse på havneslam.	43
9.4 Metodens anvendelse på kompost.	44
9.5 Miljø- og arbejdsmiljømæssig vurdering af metoden.	45
9.6 anbefalinger.	46
<u>10. Investeringskalkule for et pilotanlæg.</u>	48
<u>11. Økonomiske beregninger for et fuldskaalanlæg.</u>	50
<u>12. Konklusion.</u>	52
<u>13. Kilder.</u>	54

Sammenfatning og rekommandationer.

Fjernelse af tungmetal fra slam	Nærværende rapport dækker resultaterne af en laboratorieundersøgelse, der har haft til formål at belyse mulighederne for at fjerne tungmetaller fra kommunalt spildevandsslam ved at anvende ekstraktion med såkaldte kompleksbindere eller ligander. Det har været et vigtigt led i undersøgelsen at finde frem til muligheder for at regenerere kompleksbinderen og at få det fjernede tungmetal i så koncentreret en form som muligt.
Ekstraktion	
Kompleksbinding	Ved undersøgelsen er det fundet, at det er muligt at fjerne tungmetaller fra slam med en rimelig god effektivitet ved at anvende EDTA som kompleksbinder ved pH 3,0-5,5. Det kan påregnes, at ca. 45% af slammet fra kommunale renseanlæg i Danmark efter den seneste bekendtgørelse om anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål m.v. (kilde 1) ikke kan anbringes på landbrugsjord på grund af for højt tungmetalindhold.
Landbrugsanvendelse	Resultaterne viser, at alle disse 45% med stor sandsynlighed kan udbringes på landbrugsjord, efter anvendelse af den her undersøgte metode til ekstraktion af tungmetaller.
63-95% effektivitet.	Metoden har vist effektiviteter for de aktuelle tungmetaller på 63-95% : 66% for cadmium, 69% for krom, 76% for bly, 80-90% for kobber, mangan og kviksølv og 95% for nikkel. Effektiviteterne for jern og zink var kun respektive 56% og 44%, men disse to metaller betragtes ikke som store problemer i denne sammenhæng. Derimod er det vigtigt, at der kan udvises gode effektiviteter for (i rækkefølge efter vigtighed) bly, cadmium, kviksølv og nikkel.
Genbrug af kemikalier	Undersøgelsen har desuden vist, at det er muligt at regenerere kompleksbinderen. Ekstraktionsvæsken underkastes en kemisk fældning og ionbytning, hvorved tungmetallerne fjernes, og væsken kan genanvendes. Det betyder i følge undersøgelserne, at kompleksbinderen, EDTA, kan genanvendes for 90%'s vedkommende. Ved udfældningen af tungmetallerne fremkommer et slamprodukt. For hver m ³ behandlet spildevandsslam udgør det nye tungmetalholdige slamprodukt ca. 3 liter med 25% tørstofindhold.
Teoretisk underbygget	Den fundne metodik understøttes af teoretiske overvejelser og beregninger, som er præsenteret i rapportens kapitel 4 og 6.

Behandlingspris ca. 60 kr/ton	Kemikalieforbruget for processen er opgjort. Det er på grundlag heraf fundet, at driftsudgifterne er ca. 60 kr pr m ³ slam med 5% tørstof. Om- trentlige investeringsomkostninger til et pilot- anlæg, der behandler 1 m ³ pr time og til et fuldskalaanlæg, der behandler 10 m ³ pr time, er ligeledes gennemført.
	Alt i alt tyder de økonomiske beregninger på, at denne behandlingsform ligger under eller inden- for de økonomiske rammer, der kendetegner alter- native metoder til viderebehandling af slam med højt tungmetalindhold, d.v.s. deponering på kon- trolleret losseplads eller forbrænding.
Havneslam	Projektets formål er, at undersøge mulighederne for tungmetalfjernelse fra kommunalt spildevandsslam. Imidlertid har det også været muligt at foretage foreløbige undersøgelser for havne- slam og kompost. Det har vist sig, at det også er muligt at anvende metoden på havneslam.
	For havneslam giver dette særligt interessante perspektiver, fordi havneslam sædvanligvis er meget tungmetalbelastet. Undersøgelser på havne- slam fra Kolding viste, at der kunne opnås ef- fektiviteter, der var større end for spildevandsslam. Der måtte dog anvendes lidt større koncentrationer af kompleksbinderen.
Meget betydelig reduktion	Resultaterne tyder på, at det er muligt at redu- cere tungmetalindholdet i havneslam til koncen- trationer, der tillader deponering på landbrugs- arealer eller klapning efter behandlingen. Be- handlingen vil dog være lidt dyrere end for kom- munalt spildevandsslam på grund af det lidt større kemikalieforbrug.
Miljømæssig vur- dering	Metoden må betragtes som en ren teknologi. Processen medfører ingen luft- eller støjforure- ning. Udledningen af overskydende vand vil ikke føre til spredning af tungmetaller.
Arbejdsmiljø	Arbejdsmil- jømæssigt vurderes anlægget ikke at ville med- føre problemer.
Pilotforsøg anbe- fales	På baggrund af de samlede resultater, må det an- befales, at der arbejdes videre med metoden - først og fremmest ved at gennemføre pilotforsøg. På grund af det akutte og store behov for tung- metalfjernelse fra havneslam, kan det anbefales at udføre pilotforsøgene med dette materiale. Da problemet omkring havneslam er internationalt, vil en videreudvikling af metoden med henblik på en kommercialisering af denne give gode mulig- heder for eksport.

Forord.

Financiering	Denne rapport præsenterer de resultater, der er opnået ved en laboratorieundersøgelse af mulighederne for at fjerne tungmetaller fra kommunalt spildevandsslam. Undersøgelsen er finansieret ligeligt af Vandrensningsrådet i Miljøstyrelsen og Industri- og Handelsstyrelsen.
Projektets deltagere	Projektet har været baseret på et tæt samarbejde mellem Birger Lund A/S ved Birger Lund og Danmarks Farmaceutiske Højskole, Institut A, Miljøkemi ved Sven Erik Jørgensen. Projektgruppen har bestået af Birger Lund og Per Nielsen, begge Birger Lund A/S, rådgivende ingeniører og Henning Hjuler og Sven Erik Jørgensen, begge Danmarks Farmaceutiske Højskole.
Styregruppe	Styregruppen for projektet har bestået af Jørgen Hildebrandt, AFAV, Henning Lynge Jørgensen, Puritek A/S, Sven Erik Jørgensen, Danmarks Farmaceutiske Højskole, Birger Lund, Birger Lund A/S, Lars Kamp Nielsen, Ferskvandsbiologisk Laboratorium, Københavns Universitet, Peter Skat Nielsen, Afløbskontoret, Københavns Kommune og Jens Øllgaard, G.R. Øllgaard A/S, rådgivende ingeniørfirma. Desuden deltog Per Nielsen og Henning Hjuler i alle styregruppemøder. Styregruppen har ydet værdifuld rådgivning under arbejdet, hvilket projektgruppen udtrykker taknemmelighed for. Især bør det fremhæves, at styregruppens medvirken har været særdeles værdifuld i forbindelse med fastlæggelse af processens økonomi.

1. Projektets baggrund og formål.

Stigende slam-
mængder

I følge vandmiljøhandlingsplanen kan der forventes en udvidelse i såvel kapacitet som i effektivitet af spildevandsrensningen på de kommunale rensningsanlæg (kilde 2). Dette vil medføre en væsentlig stigning i slammængderne fra de kommunale rensningsanlæg.

Fornuftig res-
sourcemæssig
bortskaffelse

Hermed forøges et allerede eksisterende problem med bortskaffelse af slam (kilde 3). Slammet kan forbrændes eller deponeres på kontrolleret losseplads. Den mest tiltalende løsning ud fra et økologisk og ressourcemæssigt synspunkt er dog udspreddning på landbrugsjord. Imidlertid indeholder slammet tungmetaller, som kan forhindre, at denne metode kan tages i anvendelse. Det skyldes, at de gældende grænseværdier (kilde 4) for det maksimale tungmetallindhold overskrides. Hertil kommer at:

Kemisk fældning

1) Anvendelse af kemisk fældning, som vil blive introduceret på væsentligt flere rensningsanlæg i de kommende år, må forventes at medføre forhøjede tungmetalkoncentrationer i slammet.

Skærpede tungme-
talkrav

2) Der allerede er fremsat skærpede krav, og der må i de kommende år forventes yderligere skærpede krav til tungmetalkoncentrationen for det slam, der kan deponeres på landbrugsarealer.

Det er derfor af stor interesse at undersøge mulighederne for at fjerne tungmetaller fra slam, således at indholdet bliver så lavt, at slammet kan udspreddes på landbrugsarealer.

Laboratorieunder-
søgelser

Nærværende projekt har til formål i laboratorieskala at undersøge en metode, der bygger på ekstraktion af tungmetaller fra slam ved hjælp af et kompleksbindende kemikalium. Desuden at undersøge mulighederne for at genvinde kompleksbinderen og at opsamle de fjernede tungmetaller i så koncentreret form som muligt med henblik på at lette deponeringen eller eventuelt at genanvende dem.

Forundersøgelser

Det er tidligere fundet (kilde 5), at det er muligt at fjerne tungmetaller fra slam taget fra Farum rensningsanlæg i Staunsholt med en effektivitet på ca. 75% for cadmium og 70% for bly. Imidlertid skulle der være gode muligheder for at variere en række procesvariable med henblik på at optimere processen, hvilket netop har været et af projektets hovedformål.

2. Projektets målsætning og forsøgsplan.

Procesoptimering	Det er projektets målsætning at undersøge ekstraktion af tungmetaller fra slam i laboratorieskala med henblik på at optimere processen. Det vil sige, at effektiviteten af ekstraktionen og genvindingen skal fastlægges som funktion af processens fysisk-kemiske variable. Projektets målsætning har derfor været at forsøge at besvare følgende spørgsmål:
Målsætning	1) Hvilke kompleksbindere er mest velegnede til fjernelse af tungmetaller fra fast-fase bestående af fortrinsvis organisk materiale (slam m.v.)? 2) Hvilken pH-værdi er optimal for tungmetalfjernelsen? 3) Hvilken temperatur er optimal for tungmetalfjernelsen? 4) Hvad betyder slammets forbehandling for processens effektivitet? Er det nødvendigt at foretage en forbehandling af slammet, for at kunne opnå en acceptabel effektivitet? I bekræftende fald hvilken? 5) Hvad er den optimale koncentration af kompleksbinderen? Selvsagt vil det for regenereringen (se nedenfor), være en fordel at anvende så lille et volumen som muligt. 6) Hvad er det optimale antal trin, der bør anvendes ved ekstraktion? 7) Hvilke muligheder er der for at regenerere ekstraktionsvæsken d.v.s. kompleksbinderen og samtidig i videst muligt omfang opkoncentrere det ekstraherede tungmetal? I den forbindelse bør følgende muligheder afprøves: A: Fjernelse af tungmetallerne fra ekstraktionsvæsken på en tungmetalselektiv ionbytter. B: Udfældning af tungmetaller som sulfid eller hydroxid. C: Udkrystallisation af tungmetallerne som sulfid eller hydroxid. D: Udfældning af kompleksbinderen. E: Kombination af A-D.
Bly og cadmium som model	De anførte spørgsmål 1-7 besvares ved at anvende bly og cadmium som modelstoffer. Ud fra modelstofferne foretages en optimering af metoden. Derefter undersøges det, hvilke effektiviteter, der kan opnås for de andre tungmetaller, når der benyttes de optimale konditioner for fjernelse af bly og cadmium.

Når bly og cadmium benyttes som modelstoffer, skyldes det, at netop disse to tungmetaller almindeligvis giver de største problemer i forbindelse med deponering af slam. Det er de to tungmetaller, der forekommer i størst koncentration i slam i forhold til deres giftighed.

Teknisk og økonomisk vurdering

Besvarelse af disse spørgsmål kræver omfattende laboratoriestudier, hvor resultaterne også kan anvendes til en teknisk-økonomisk vurdering af mulighederne for at anvende processen i praksis.

Denne vurdering vil omfatte følgende punkter:

- 1) Beregning af massebalance for anvendelse af metoden i pilot- og fuldskala.
- 2) Økonomiske beregninger for etablering af et pilotprojekt efter metoden.
- 3) Økonomiske beregninger for etablering af et fuldskala anlæg.
- 4) Sammenligning mellem økonomien for denne løsning og andre relevante løsningsmodeller til bortskaffelse af tungmetalbelastet slam.

Spildevandsslam

Undersøgelsen har omfattet ekstraktion af tungmetaller fra kommunalt spildevandsslam.

Havneslam og kompost

Herudover er det undersøgt, hvilken effektivitet metoden har ved anvendelse på havneslam og kompost. Dette ligger uden for projektets egentlige målsætning. Det har dog været nærliggende at afprøve metoden også på disse to typer af tungmetalkontamineret affald med henblik på en bredere anvendelse af metoden i praksis. Disse resultater vil blive behandlet i rapportens kapitel 9, hvor de praktiske muligheder, som metoden byder i disse tilfælde, også vil blive diskuteret.

I praksis har arbejdet med at besvare de rejste spørgsmål forløbet i 4 faser. Disse er nærmere beskrevet i kapitel 5.

3. Problemets kvantitative aspekter.

Ny bekendtgørelse

P-relaterede grænseværdier

I henhold til den nye bekendtgørelse om anvendelse af affaldsstoffer i jordbruget, vil der blive fastlagt grænser for det maksimale indhold af tungmetal. Grænseværdierne fastlægges relativt til hhv. tørstofindholdet og fosforindholdet. Mindst et af disse sæt tørstof- eller fosforrelaterede grænseværdier skal overholdes, for at slammet kan anvendes på landbrugsjord (kilde 1). Da grænserne i forhold til fosforindholdet må anses for de mindst restriktive, anvendes disse som udgangspunkt i forbindelse med nærværende overvejelser.

I tabel 1 er vist de fastsatte grænser for indholdet af tungmetal i forhold til fosforindholdet efter den omtalte bekendtgørelse. I samme tabel er de absolutte koncentrationer angivet. Disse er under forudsætning af en gennemsnitlig fosforkoncentration på 1,9% af tørstoffet og en lidt lav, men ikke urealistisk lav fosforkoncentration på 1,0% af tørstoffet.

Tungmetal	mg/kg total P	mg/kg TS ved 1,9% P	mg/kg TS ved 1,0% P
Cd	200	3,8	2,0
Hg	200	3,8	2,0
Pb	10 000	190	100
Ni	2 500	42,5	25
Cr	5 000	95	50
Zn	200 000	3800	2000
Cu	50 000	950	500

Tabel 1.

Grænseværdier for tungmetal i slam, der kan udbringes på landbrugsarealer (kilde 1). For et fosforindhold på hhv. 1,9% og 1% P er der beregnet det maksimalt tilladte tungmetalindhold.

Problemet er bly, cadmium og nikkel

Problemerne med at overholde disse grænseværdier koncentrerer sig fortrinsvis om bly, cadmium og nikkel samt i en vis udstrækning kviksølv. Ud fra Miljøstyrelsens opgørelse forventes det, at ca. 55% af den samlede slammængde kan overholde kravene, men der bliver altså 45% af slammet, som ikke kan deponeres på landbrugsarealer (kilde 3).

45% uegnet til
landbrugsanvend-
else idag

Formodentlig vil det være en fordel, at en væsentlig del af de 45% kan deponeres på landbrugsarealer, såvel fra et genanvendelses- som et økonomisk perspektiv. Flere undersøgelser peger på, at landbrugsanvendelsen er den billigste bortskaffelsesmetode (kilde 6 og 7).

117.000 t/år

Den samlede slamproduktion fra kommunale rensningsanlæg efter gennemførelse af vandmiljøplanen er beregnet til ca. 260.000 t. 45% heraf er 117.000 t. Det vil derfor ikke være urealistisk at påregne, at tungmetalfjernelse efter en metode med rimelig økonomi kan blive aktuel for en størrelsesorden af et halvt hundrede tusinde tons slam.

4. Teoretiske overvejelser vedrørende metodens brugbarhed, valg af pH, ligand og temperatur.

Ekstraktion med kompleksbinder

Den ekstraktionsvæske, der opstår som følge af ekstraktion af slam med kompleksbinder, har en meget kompliceret sammensætning. Det er derfor ikke muligt at foretage teoretiske beregninger af en ekstraktionseffektivitet på forhånd - i alle tilfælde ikke sådanne beregninger, der kan give en mere nøjagtig beskrivelse.

Alligevel kan det være hensigtsmæssigt at foretage teoretiske beregninger. Dette for at få et første groft billede af mulighederne for at ekstrahere tungmetaller med forskellige kompleksbindere som funktion af pH.

Teoretisk beregning som skøn

Som det fremgår af ovenstående, må sådanne beregninger kun anvendes som foreløbige skøn, der selvsagt skal følges op af praktiske forsøg. De foreløbige skøn kan kun anvendes til at give relative mål for mulighederne herunder hvilke pH-intervaller, der først og fremmest bør anvendes ved en undersøgelsesrække, og hvilke kompleksbindere, det er mest hensigtsmæssigt at undersøge.

Ligevægtskonstanter

Teoretiske beregninger af mulighederne for at ekstrahere tungmetaller med kompleksbindere bygger på en beregning af den såkaldte konditionelle ligevægtskonstant. Den almindelige dannelseskonstant K , d.v.s. massevirkningskonstanten for dannelse af et kompleks, kendes for en række kombinationer af tungmetalioner (TM) og ligander (L) (kompleksbindere):



$$K = (TML) / (TM) * (L) \quad (2)$$

Stoffernes side-reaktioner

Imidlertid kan både ligand og tungmetal udføre sidereaktioner. Liganden er ofte en korresponderende base til en syre og kan derfor optage en eller flere hydrogenioner. Tungmetallet kan danne komplekser med andre ioner end liganden for eksempel med kloridionen eller hydroxidionen. Det kan også blive udfældet som hydroxid eller sulfid. Kompleksdannelse mellem tungmetalionen og andre ligander betyder sædvanligvis større opløselighed og derfor bedre ekstraktion. Huminsyre og fulvinsyre, der findes i enhver jordtype og kompost, danner således rimelig stærke komplekser med bly og cadmium:

Pb - huminsyre $\log K = 8,35$
 Cd - huminsyre $\log K = 6,25$
 Pb - fulvinsyre $\log K = 4,0$
 Cd - fulvinsyre $\log K = 3,6$

Konditionel ligevægtskonstant Det er muligt at tage hensyn til sidereaktioner ved at anvende den såkaldte konditionelle ligevægtskonstant, K^* , i stedet for dannelseskonstanten, K . Princippet er følgende:

Sidereaktionskoefficienter Både for metalionens og ligandens sidereaktioner beregnes sidereaktionskoefficienter, β , der er defineret som (med tungmetallet som eksempel):

$$\beta_{TM} = (TM')/(TM), \quad (3)$$

hvor TM' repræsenterer samtlige de former, tungmetallet kan optræde på, hvorimod TM angiver tungmetalionen i den form, hvori den reagerer med kompleksbinderen, der anvendes til ekstraktion. K^* er dannelseskonstanten, men med anvendelse af totalconcentrationerne, TM' og L' i stedet for TM og L .

K^* er som det ses K multipliceret med β for TM og for L :

$$K^* = K \beta_{TM} * \beta_L \quad (4)$$

Koncentrations- og pH-afhængig Da sidereaktionerne er afhængige af koncentrationen af de stoffer, TM og L kan danne sidereaktion med, bliver β og dermed K^* naturligvis afhængig af konditionerne for eksempel pH - deraf navnet "den konditionelle ligevægtskonstant".

Navnet antyder klart, at den naturligvis kun kan benyttes under de angivne konditioner. K^* bliver dermed ikke en konstant, men en funktion af pH og koncentrationen af andre stoffer eller ioner, der kan danne sidereaktioner.

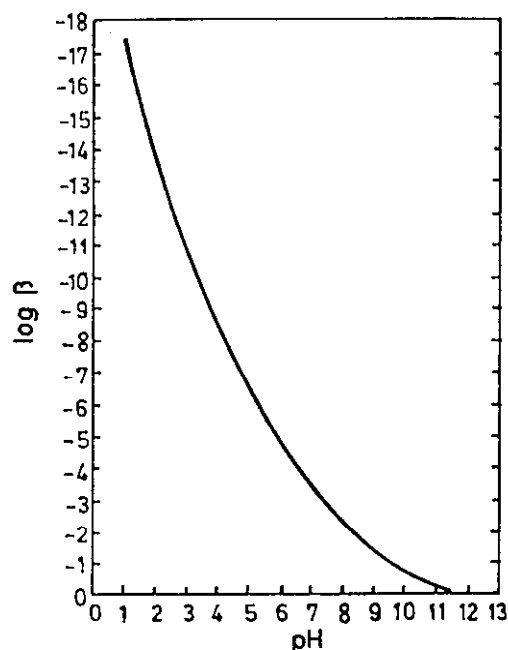
4.1 Metodens afhængighed af pH.

pH-afhængighed For at sammenligne mulighederne for at ekstrahere med forskellige kompleksbindere ved forskellige pH-værdier er K^* beregnet som funktion af pH for følgende tilfælde og med følgende forudsætninger:

Forudsætninger

- 1) L er EDTA (ethylendiamintetraacetat), NTA (nitrilotriacetat) eller hydrogentsulfat.
- 2) L danner sidereaktioner, men kun mulighederne for syre-base reaktioner medtages i beregningerne. β som $f(pH)$ er vist for EDTA på fig. 1.

- 3) Dannelse af komplekse hydroxo-metalioner medtages som eneste sidereaktioner for tungmetalionerne.



Figur 1.

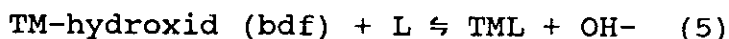
Sidereaktionskoefficienten β som funktion af pH for kompleksbinderen EDTA.

Beregning af sidereaktion

Beregningerne er gennemført med et hertil udviklet computerprogram. Det beregner, de respektive β - værdier ved forskellige pH-værdier ud fra ligevægtskonstanterne for sidereaktionerne. Herefter indsættes disse i ligning (4) til beregning af K^* ved den pågældende pH-værdi.

Maximal opløselighed

Herefter er det beregnet, hvilken koncentration af komplekset mellem ligand-metalion, der kan opnås, såfremt der anvendes et overskud på 10% af liganden. Denne størrelse benævnes TML-max. TML-max vil svare til den bedste ekstraktionseffektivitet, som kan opnås ved den pågældende pH-værdi. Disse beregninger foretages på ligevægten:



Den koncentration, der beregnes i dette tilfælde, er selvsagt en teoretisk koncentration, der giver et indtryk af de bedste konditioner for opløselighed af tungmetallerne. I praksis der-

imod vil koncentrationen af TML naturligvis kun svare til koncentrationen af liganden. Støkiometrien skal jo også være i orden.

De ligevægtskonstanter, der har været anvendt til disse beregninger fremgår af tabel 2.

Figurerne 2-4 viser resultaterne af beregningerne. Disse figurer viser K^* og $\log (TML\text{-max})$ som funktion af pH for de tre valgte ligander og metallerne cadmium og bly.

EDTA bedste kompleksbinder

Resultaterne i figur 2-4 viser, at EDTA bør foretrækkes som kompleksbinder, da den giver de største værdier af $\log K^*$ og $\log TML$. Dette svarer til, at opløseligheden (muligheden for at flytte metalionerne fra den faste fase og ud i ekstraktionsvæsken) af tungmetallerne derved bliver størst.

pH 3-5,5 er optimal

Det ses endvidere, at en pH-værdi i intervallet 3-5,5 giver de bedste konditioner for ekstraktion, og at det ikke er væsentligt hvilken pH-værdi, der vælges i dette interval. Der er imidlertid i disse beregninger ikke taget hensyn til, at EDTA udfælder som syre ved lavt pH. Når her til føjes, at en lavere pH-værdi vil kræve tilsætning af syre, må det formodes, at en pH-værdi omkring 5,0 er at foretrække med EDTA som ekstraktionsmiddel.

Beregninger har desuden også været gennemført for ehtylendiamin, hydrogenthiocyanat og pyrofosfat. Alle disse tre ligander gav dårligere resultat end for EDTA og NTA og delvis også dårligere resultat end for hydrogenthiosulfat.

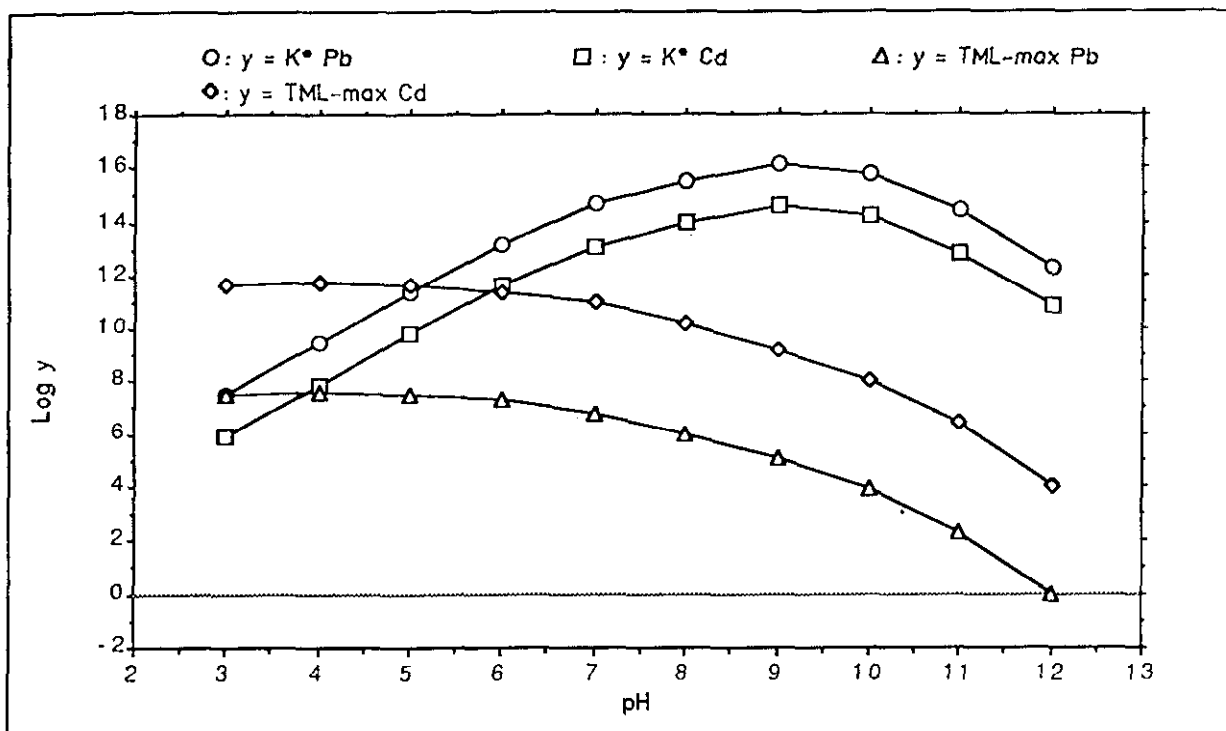
Proces	TM	L	log K
TML dannelse	Cd	EDTA	16,5
	Pb	EDTA	18,0
TML og TML ₂ dannelse	Cd	NTA	9,8 og 14,6
TML dannelse	Pb	NTA	11,4
TML, TML ₂ TML ₃ , TML ₄	Cd	hydrogen-thiosulfat	2,8-4,6-6,4-7,1
	Pb	hydrogen-thiosulfat	2,4 4,9 6,2 6,2
Hydroxid-bundfald	Cd	hydroxid	-14,3 *)
	Pb	hydroxid	-19,8 *)
Fraspaltning af hydrogen-ioner ')	H+	EDTA	-2,0/-2,7 -6,6 -10,2
	H+	NTA	-0,8,-1,8 -2,5,-9,7
	H+	hydrogen-thiosulfat	-0,6 -1,6
Dannelse af hydroxokomplekser	Cd	OH-	4,1-7,7 10,3-12,2
	Pb	OH-	6,3-10,9 13,3-31,7

*) Opløselighedsprodukt

') Dissociationskoefficienter

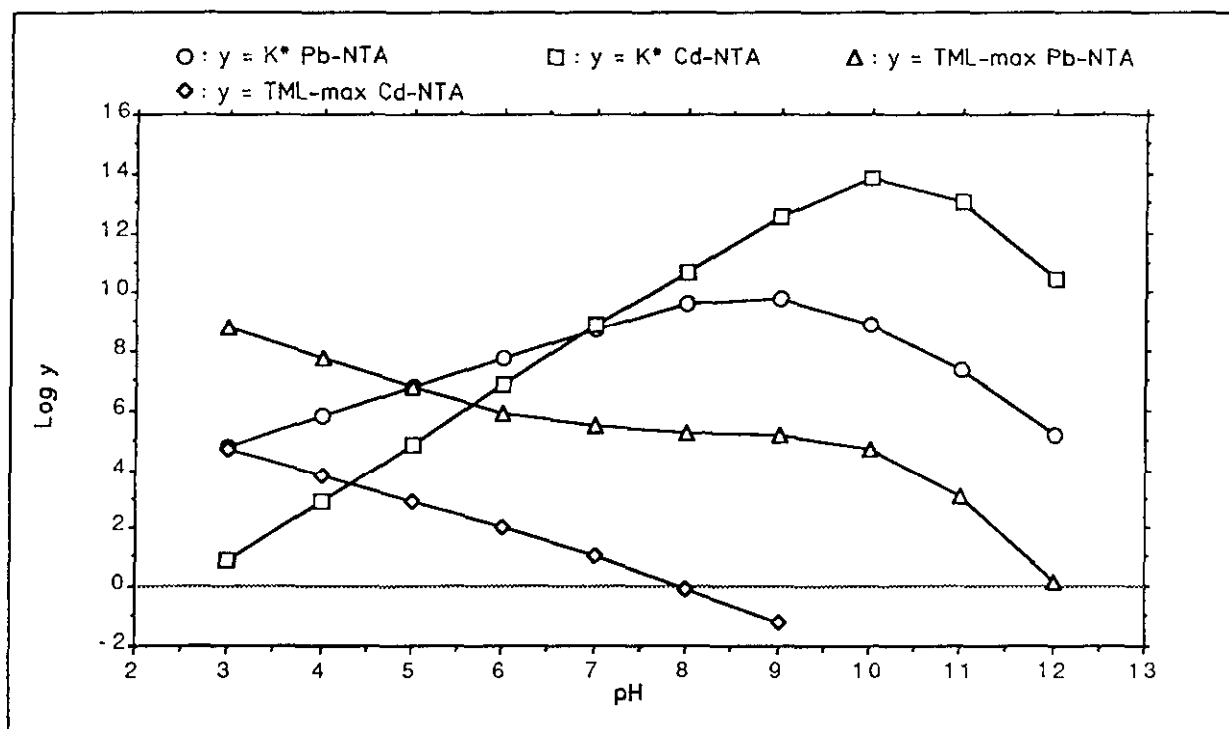
Tabel 2.

Ligevægtskonstanter for relevante processer ved beregning af K*.



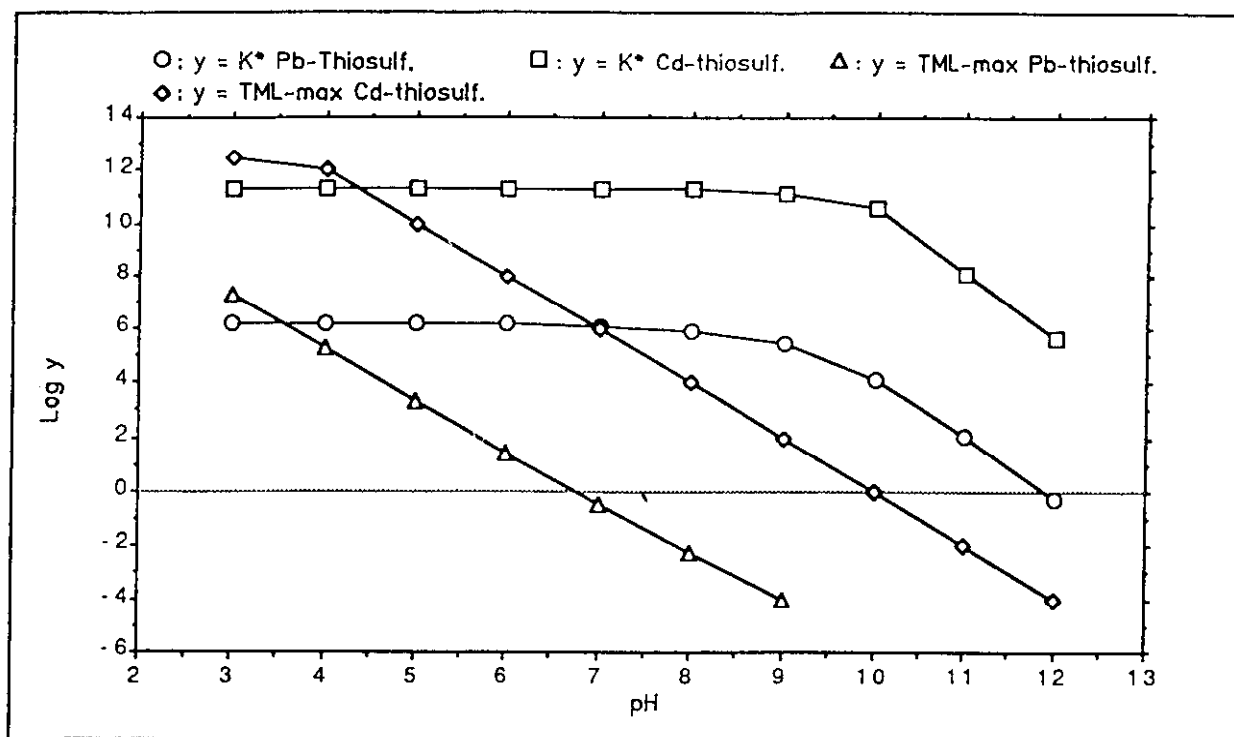
Figur 2.

Log K^* og TML-max som funktion af pH. TM=Pb og Cd. L=EDTA. De respektive kurvesignaturer er angivet over diagrammet.



Figur 3.

Log K^* og TML-max som funktion af pH. TM=Pb og Cd. L=NTA. De respektive kurvesignaturer er angivet over diagrammet.



Figur 4.

Log K^* og TML-max som funktion af pH. TM=Pb og Cd. L=thiosulfat. De respektive kurvesignaturer er angivet over diagrammet.

4.2 Metodens afhængighed af temperatur.

Optimal temperatur

Teoretiske overvejelser vedrørende den optimale temperatur kan også foretages. Der anvendes relationen mellem den fri energi og ligevægtskonstanten, K:

$$\Delta G^0 = - R \cdot T \cdot \ln K \quad (6)$$

Energimæssig fordelagtig proces

Her er ΔG^0 den fri energi for overgang fra normalomstændigheder (alle koncentrationer er 1 M) til ligevægt. Denne størrelse er relativt stor og negativ for dannelse af EDTA-komplekser med bly og cadmium, hvilket også svarer til, at K er stor = god kompleksdannelse. Processen for kompleksdannelse foregår altså frivilligt og med stor forskydning af ligevægten til fordel for dannelse af metalion - ligand komplekset.

Ringe temperaturafhængighed

Dens afhængighed af temperaturen kan findes af følgende ligning:

$$G = H - T \cdot S, \quad (7)$$

hvor H er enthalpien, T er den absolutte tempe-

ratur (grader K) og S er entropien. Forudsættes det, at H og S er uafhængige af temperaturen, hvilket passer med god tilnærmelse, kan denne ligning anvendes til at finde den fri dannelsesenergi G som funktion af temperaturen T. For dannelse af hhv. Cd-EDTA og Pb-EDTA komplekserne er ligningerne:

$$\text{Cd-EDTA: } G = - 9100 - T \cdot 44 \quad (8)$$

$$\text{Pb-EDTA: } G = - 13200 - T \cdot 38 \quad (9)$$

Det ses af disse relationer, at en forøgelse med en grad Kelvin kun giver en lidt større negativ fri dannelsesenergi. Det må derfor formodes, at gevinsten ved at øge temperaturen er ret besked- en sammenlignet med udgifterne til opvarmning.

5. Resultaterne af laboratorieundersøgelse- fase 1 og 2.

Procesoptimering i laboratoriet I månederne fra maj til oktober 1989 (inclusive) undersøgtes mulighederne for at ekstrahere tungmetaller fra forskellige typer af slam. Denne periode dækker undersøgelse-
fases fase 1 og 2. Processens effektivitet som funktion af de procesvariable, der kunne varieres på, undersøgtes her med henblik på at opnå optimale konditioner for ekstraktionsprocessen.

Formålet med fase 1 Fase 1 af undersøgelsen dækker perioden mellem 1. maj og 1. september. I denne periode blev det forsøgt at afdække svaret på følgende fire spørgsmål fra forsøgsplanen:

- 1) Hvilken kompleksbinder (ligand) er mest velegnet? Til undersøgelserne anvendes thiosulfat, EDTA og pyrophosphat.
- 2) Hvilken pH-værdi er optimal?
- 3) Hvilken temperatur er optimal?
- 4) Hvad er den optimale koncentration af kompleksbinderen?

Forsøgsmateriale Til undersøgelserne i fase 1 er foruden slam også anvendt kompost. Dette skyldes, at kompost, til de forsøg der har til formål at finde den optimale kombination af procesvariable, lige så godt kan anvendes hertil som slam. Desuden er kompostens indhold af tungmetaller (det er AFAV-kompost, kilde 8) ret veldefineret og passende højt. AFAV-komposten indeholder endelig en hel del slam fra de tilsluttede kommuners rensningsanlæg.

Resultater De opnåede resultater er opsummeret nedenfor i 4 punkter:

EDTA bedste kompleksbinder 1) EDTA er signifikant bedre end pyrofosfat og thiosulfat.

Dette resultat er fundet på basis af ekstraktion med de tre kompleksbindere ved tre forskellige pH-værdier. Der er således sikkerhed for, at der er fundet den rette kombination af pH og kompleksbinder. Det skal bemærkes, at hver ekstraktion er gentaget 5-6 gange for at opnå en god statistisk sikkerhed.

pH 4-5 optimal 2) En pH-værdi på 4-5 synes optimal.

En lidt større effektivitet (nogle få procent) kan eventuelt opnås ved en lavere pH-værdi. Selv

om den lidt større effektivitet var signifikant, hvad den ikke er, ville den øgede effektivitet ikke kunne ophæve ulemperne ved at arbejde ved lavere pH-værdi, med mindre det i forbindelse med den videre behandling af ekstraktionsvæsken ville være aktuelt at sænke pH yderligere - se nedenfor i forbindelse med undersøgelsen af mulighederne for at regenerere ekstraktionsmidlet og fjerne (opkoncentrere) tungmetallerne fra ekstraktionsvæsken.

pH-værdien opnås ved EDTA-doseringen

I øvrigt fremkommer den skitserede pH-værdi på 4-5 ved tilsætning af EDTA, som i sig selv er sur. Det er således ikke nødvendigt at foretage en egentlig pH-justering. Dette resultat bygger på 5-6 forskellige ekstraktioner ved hver pH-værdi med hver af de tre ekstraktionsvæsker.

Stuetemperatur bedst

3) Der er ingen fordel ved at arbejde ved forhøjet temperatur under ekstraktionen.

Dette resultat bygger på to forskellige ekstraktioner ved 3 forskellige temperaturer: 20⁰ C, 40⁰ C og 100⁰ C.

Optimal EDTA-koncentration på 20 m mol

4) En 20 m mol opløsning af EDTA er optimal, d.v.s. at yderligere ekstraktion ikke opnås ved en øget koncentration.

En 20 m mol EDTA-opløsning modsvarer ca. 6 g EDTA pr kg slam.

Det har også været muligt at tilsætte EDTA tørt, hvorved der spares "volumen". Dette resultat bygger på to forskellige ekstraktioner ved 7 forskellige koncentrationer i intervallet 0-30 m mol + "tør" ekstraktion både for EDTA og for pyrofosfat.

Resultaterne er sammenstillede i en samletabel - tabel 3. For at lette oversigten er kun medtaget resultaterne for EDTA med optimal koncentration og ved optimal pH.

Af resultaterne fremgår det, at anvendelse af EDTA bør foretrækkes, at man med fordel kan anvende det tørt og ved den pH-værdi, som fremkommer ved tilsætning af denne kompleksbinder, d.v.s. 4-5.

Evt. syretilsætning

Hvis der opnås en væsentlig afvigende pH-værdi, må det dog bestemt overvejes af anvende tilsætning af syre. Der er ingen fordel ved at anvende varm ekstraktion.

Større effektivitet jo mere omsat materialet er

Anvendes disse konditioner opnås der en acceptabel effektivitet af ekstraktionen. Det gælder dog ikke for slam, der kun er behandlet i ringe

grad. Der fås et klart faldende resultat, når man går fra slam, der har været behandlet anaerobt over længere tid eller kompost til luftet slam og videre til råslam.

Alle de i tabel 3 viste resultater bygger på 5-6 gentagelser for at få en vurdering af usikkerheden. Dette har vist sig nødvendigt, fordi slammets indhold af tungmetaller varierer relativt meget.

Yderligere behandling af slammet

Resultaterne peger klart på nødvendigheden af at forbehandle slammet på en eller anden måde. Dette var netop formålet med forsøgsplanens fase 2.

Medium	Konditioner	Metal	Udgangskoncen. (ppm)	Effektivitet i %
Kompost	EDTA, 20 ⁰ C våd 20 mmol	Pb	100-200	69
Kompost	EDTA, 20 ⁰ C våd 20 mmol	Cd	1,3-2,6	67
Kompost	EDTA, 20 ⁰ C tør sv.t. 10 mmol	Pb	100-200	73
Kompost	do	Cd	1,3-2,6	65
Farum slamkage	do	Pb	54-109	64
Farum slamkage	do	Cd	1,1-3,4	57
Lynetten råslam	do	Pb	gennemsnit:337	11
Lynetten råslam	do	Cd	do:7,1	3,5
Avedøre	do	Pb	do:255	20
Avedøre	do	Cd	do:12,2	9,3

Tabel 3.

Sammenstilling af de vigtigste resultater fra fase 1. Effektiviteten af ekstraktion i % (tabellens højre kolonne) viser værdier, der ligger under det forventede, jvf. kapitel 3. Koncentrationerne er angivet i ppm (mg/kg TS).

Forbehandling

Fase 2 af laboratorieundersøgelsen har fokuseret på mulighederne for at forbehandle slam med henblik på at opnå langt bedre resultater for slam end de, der blev opnået i fase 1. Disse undersøgelser blev gennemført i løbet af september og oktober 1989.

Formål med fase 2 De to spørgsmål, der ønskedes besvaret, kan formuleres således:

- 1) Er det muligt at forbehandle slam, således at acceptable ekstraktionseffektiviteter kan opnås? - I bekræftende fald hvilken forbehandlingsmetode er mest velegnet?
- 2) Kan der opnås bedre ekstraktionseffektivitet ved at anvende to eller flere ekstraktions-trin?

Prøve	n	eff. Pb%	+/-	eff. Cd%	+/-
A. EFTER BELUFTNING I 1-2 TIMER					
Lyngby	6	82,7	2,4	63,5	2,6
Lyngby 2.trin*)	6	1,8	0,9	3,6	2,0
Avedøre	6	86,3	2,9	64,2	2,5
Lynetten	6	65,7	5,2	64,7	4,8
Silke- borg	3	64,7	4,0	63,3	3,1
B. OXIDATION MED HYDROGENPEROXID					
Lyngby	7	83,2	3,0	65,7	1,4
Avedøre	7	85,7	4,0	69,5	4,8
Lynetten	7	66,0	3,5	63,3	7,3

Tabel 4.

Ekstraktionseffektiviteten for bly og cadmium i forskellige slamtyper. Der er anvendt to typer iltning: A: beluftning i 1-2 timer med atmosfærisk luft og B: kemisk oxidation med hydrogenperoxid. n angiver antallet af gentagelser, medens +/- angiver standardafvigelsen på effektiviteten. *) angiver resultatet, når yderligere en ekstraktion udføres.

I tabel 4 er de opnåede resultater vedrørende punkterne 1) og 2) samlet i en summarisk oversigtsform. Det skal bemærkes, at standardafvigelsen og antallet af undersøgelser, der ligger bag resultaterne, er anført.

Beluftning af
slammet

Det kan på grundlag af de opnåede resultater fastslås, at det er muligt efter en kortere luftning (1-2 timer) at ekstrahere tilstrækkeligt store mængder tungmetal til, at processen bliver interessant for tungmetalfjernelse fra slam. Det skyldes, at indholdet af tungmetal i slammet reduceres tilstrækkelig til, at selv højt belastet slam kan anvendes på landbrugsarealer efter behandlingen jvf. diskussionen i kapitel 8.

Kemisk oxidering
som alternativ

I stedet for luftning kan der anvendes tilsætning af et oxidationsmiddel. I tabel 4 er medtaget resultater, der er opnået ved at anvende oxidation med hydrogenperoxid. Endvidere har det været prøvet at anvende kaliumpermanganat som oxidationsmiddel på Lyngby slam med udmærket resultat. Det vil være økonomiske beregninger, der afgør, om det vil være relevant at anvende hydrogenperoxid eller beluftning i et anlæg i større skala.

Slam fra Frederikssund rensningsanlæg er også undersøgt. Koncentrationerne af tungmetal var dog for små til at se en signifikant forskel før og efter ekstraktion. Resultaterne er vist i tabel 5.

Prøve	pH ekstr.	Pb start ppm *)	Cd start ppm *)
Lyngby	4,0	11	0,16
Avedøre	3,9	14,3	0,56
Lynetten	4,0	15,9	0,23
Silkeborg	4,0	3,3	0,13
Frederikssund	4,0	<0,25	0,05

*) på våd basis.

Tabel 5.

Analysedata for de anvendte slamtyper samt ekstraktionkonditioner for de i tabel 4 nævnte resultater.

Yderligere ekstraktion øger ikke effektiviteten

Ligeledes kan det fastslås, at der kun kan fjernes så lidt tungmetal ved yderligere ekstraktionstrin, at dette ikke vil være lønsomt, jvf. tabel 4.

Tabel 5 viser de analytiske data for de slamtyper, der har været anvendt til denne fase af laboratorieundersøgelserne.

6. Teoretiske overvejelser vedrørende regenerering af kompleksbinder og opkoncentrering af de fjernede tungmetaller.

På grundlag af laboratorieundersøgelserne i fase 1 og 2 kan det fastslås, at det er muligt at fjerne tungmetaller med god effektivitet, forudsat at slammet underkastes en oxidation, inden ekstraktionen finder sted. Der anvendes EDTA ved pH ca. 5 og ved stuetemperatur.

Regenerering af EDTA

Det er imidlertid af stor vigtighed for processens praktiske anvendelighed, at kunne regenerere kompleksbinderen i det mindste i en vis udstrækning da:

- 1) Kemikalieomkostningerne til processen derved mindskes betydeligt.
- 2) Kompleksbinderens spredning i miljøet mindskes jvf. diskussionen i kapitel 8 vedrørende dette problem.

Opkoncentrering af ekstraherede tungmetaller

Herudover er det selvsagt vigtigt, at kunne opkoncentrere de fjernede tungmetaller, således at deponeringsproblemet mindskes mest muligt. Mulighed for indvinding af metaller fra tungmetallrigt slam skal heller ikke udelukkes.

Teoretisk kan der i forbindelse med disse problemer opstilles følgende muligheder:

- A. Tungmetallernes sulfider er tungtopløselige selv ved relativ lav pH.
- B. Tungmetallerne har tungtopløselige hydroxider. Der må påregnes en pH-værdi på 8-10 for at foretage denne udfældning.
- C. EDTA udfældes som syre (ethylendiamintetraeddikesyre) ved lav pH-værdi for eksempel 0,5-2,0.
- D. Tungmetalioner kan fjernes på metalselektive ionbyttere.

Løsningsmuligheder

Disse muligheder giver følgende løsningsmodeller:

1. Tungmetallerne fjernes på ionbytter og opløsningen genanvendes.
2. Tungmetallerne udfældes som hydroxid eller sulfid og opløsningen genanvendes.
3. Tungmetallerne fjernes både på ionbytter og ved udfældning og opløsningen genanvendes.
4. EDTA udfældes ved lav pH og genanvendes som fast stof/EDTA-slam. Opløsningen, der indeholder tungmetallerne, udfældes med henblik på at opkoncentrere tungmetallerne.

5. Som 4 men efterfulgt af en ionbytning for at fjerne det sidste tungmetal.

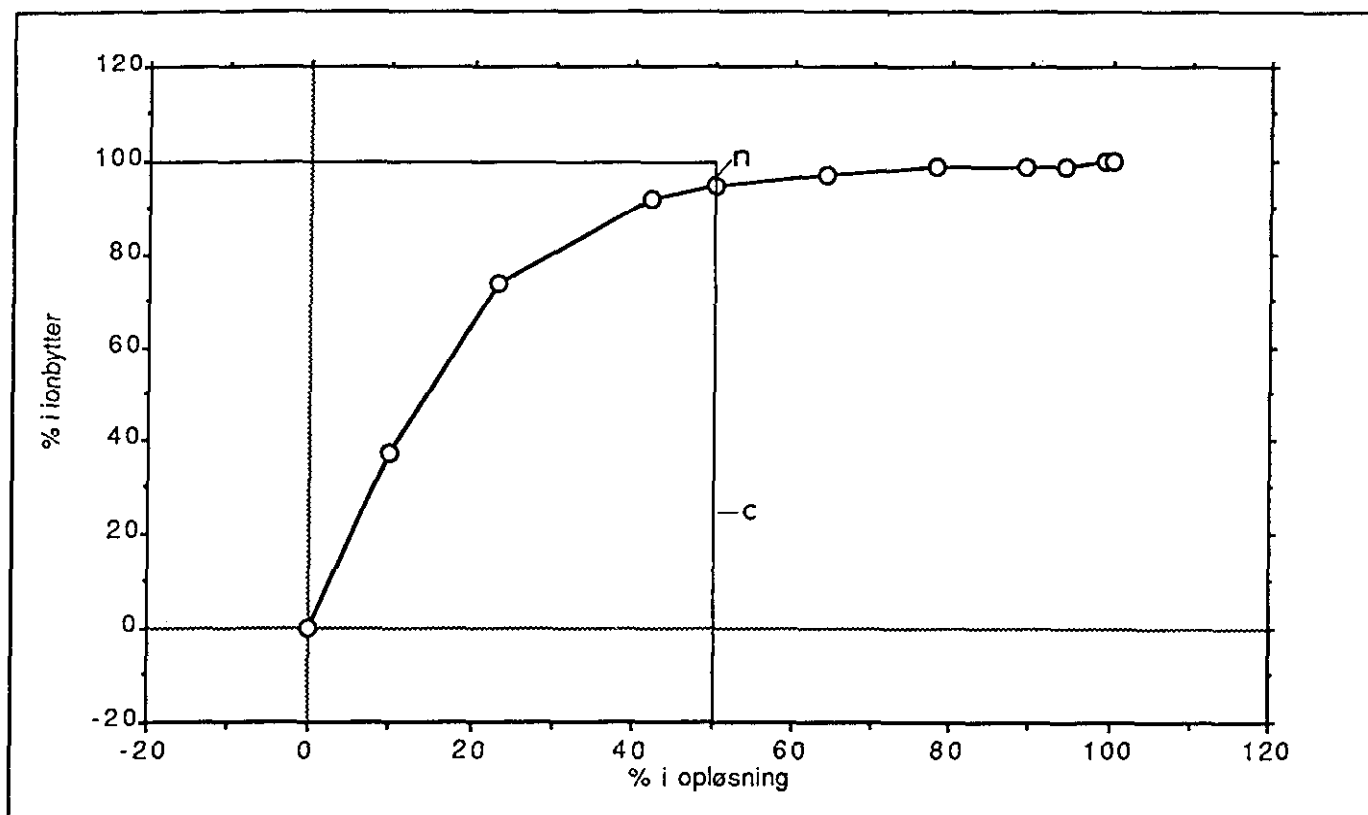
Da ekstraktionsvæsken med de ekstraherede metaller har en meget kompleks sammensætning, er det ikke muligt at foretage teoretiske beregninger, der med sikkerhed kan holde.

Teoretisk vurdering ikke mulig

Det kan fastslås, at opløselighedsprodukterne ved de foreslåede udfældninger er tilstrækkeligt små til, at de skitserede løsninger bør kunne anvendes. Hvilken af løsningerne der er mest hensigtsmæssig eller optimal at anvende, kan ikke afgøres teoretisk. Det vil kræve laboratorieundersøgelser at afgøre hvilken af de 5 ovennævnte muligheder, der bør satses på.

Praktiske undersøgelser nødvendige

Som selektiv ionbytter kan foreslås "Ionex" (kilde 9). Det er en relativ billig barkbaseret ionbytter, der har selektivitetskoefficienter ved 50% i opløsning på 18-40 for de relevante tungmetaller d.v.s. Cd, Pb, Hg, Ni, Cr, Sn og Cu ved udbytning med hydrogen- eller natriumioner.



Figur 5.

Ligevægtsdiagram for barkionbytterens udveksling mellem cadmium og natriumioner. Selektivitetskoefficienten ved 50% i opløsningen findes som c/n .

Figur 5 illustrerer, hvorledes det er muligt at finde selektiviteten udfra et ligevægtsdiagram, der afbilder % i opløsningen mod % i ionbytteren ved udveksling mellem to ioner for eksempel en tungmetalion og natriumioner.

Ionbytteren er relativ billig. Derfor er det muligt, at det ikke kan betale sig at eluere den, men blot at skifte den ud ved mætning. Det kan overvejes at brænde den efter brug, eller at aflevere den på Kommunekemi. I det første tilfælde vil tungmetallerne kunne genfindes i slaggen eller flyveaksen, hvilket må erindres ved vurdering af hvilken metode, der bør vælges.

I det tilfælde, hvor ionbytteren anvendes til at opsamle det allersidste tungmetal jvf. løsningsmodel 3 og 5, vil der formodentlig være tale om meget små mængder ionbytter, der skal brændes eller deponeres. Forureningsproblemet vurderes derfor at være ret beskedent, sammenlignet med de problemer, der knytter sig til det tungmetallholdige slam, som udfældes fra ekstraktionsopløsningen.

7. Resultatet af laboratorieundersøgelsernes fase 3 og 4.

Afprøvning af teoretiske løsninger

Disse to faser har omfattet henholdsvis undersøgelser af regenerering af kompleksbinder og opkoncentrering af tungmetallerne og undersøgelse af ekstraktionseffektiviteter for andre tungmetaller end bly og cadmium.

De i kapitel 6 anførte løsningsmodeller for regenerering af EDTA og opkoncentrering af de ekstraherede tungmetaller blev afprøvet i fase 3. Disse forsøg gennemførtes i november-december 1989.

7.1 Udfældning og genvinding af EDTA.

90 % genvinding af EDTA

Udfældning af EDTA ved lav pH er først afprøvet for en modelopløsning. Den har vist mulighed for 90%'s genvinding af det anvendte EDTA. Det har indikeret, at løsningsmodel 4 absolut ville være aktuel, og at det derfor var relevant at medtage denne model i undersøgelsens fase 3.

Opkoncentrering af tungmetaller

Tabel 6a og 6b viser resultaterne af fase 3. Kolonne A viser effektiviteten for genanvendelse af EDTA. Kolonne B viser effektiviteten af opkoncentreringen af tungmetaller, d.v.s. den procentdel af tungmetallerne, der er blevet fjernet fra ekstraktionsvæsken ved fældningerne.

Det skal bemærkes, at såfremt ekstraktionsvæsken genanvendes, d.v.s. i alle de tilfælde, hvor EDTA ikke udfældes (løsningsmodellerne 1-3), er effektiviteten af fjernelsen af tungmetaller vigtig for, hvor effektivt den regenererede væske vil kunne ekstrahere metaller i næste cyklus.

Det kan påregnes, at det tungmetal, der ikke fjernes fra ekstraktionsvæsken, stadigvæk er knyttet til EDTA. Regenereringseffektiviteten for EDTA (opløsningen genanvendes efter at tungmetallerne er (delvis) fjernet) er derfor et hundrede procent minus den mængde EDTA, der ækvivalerer med det bundne tungmetal. Som en tilnærmelse herfor påregnes en regenereringseffektivitet, som er lig med den gennemsnitlige effektivitet for tungmetalfjernelsen ved udfældning af bly og cadmium.

Model	Løsning	EFFEKTIVITET I %		
		A	B	
			Pb	Cd
1	ionbytter	10-20	10-20	
2	som sulfid pH = 4,0	56	52	60
2	som sulfid + aktiv kul (C) pH = 4,0	77	75	80
2	som hydroxid pH = 8,0	20	26	14
2	som hydroxid og sulfid pH = 8,0	72	77	67
2	som hydroxid og sulfid + aktiv C, pH = 8,0	75	83	67
2	som hydroxid pH = 10,0	55	52	58
2	som hydroxid og sulfid pH = 10,0	81	80	82
2	som hydroxid og sulfid + aktiv C, pH = 10,0	87	92	82
2	som hydroxid pH = 12,0	83	94	72
2	som hydroxid og sulfid pH = 12,0	88	>99	77
2	som hydroxid og sulfid + aktiv C, pH = 12,0	95	>99	91

Tabel 6a.

Effektiviteten for løsningsmodellerne 1 og 2 jvf. kapitel 6. Under "Løsning" er der givet en kort beskrivelse af metodikken. I kolonne A er angivet effektiviteten for genvinding af EDTA. Kolonne B viser den procentdel af tungmetallerne, som med den pågældende metode er fjernet fra ekstraktionsvæsken.

Model	Løsning	EFFEKTIVITET I %		
		A	B	
			Pb	Cd
3	som hydroxid + aktiv C, pH = 8,0 ionb. v. pH=8,0	81+)	88+)	74+)
3	som hydroxid + aktiv C, pH = 10,0 ionb.v. pH = 7,0	90+)	94+)	86+)
4	fældning som hydroxid + aktiv C, pH = 10,0	40	92	82
5	som 4+ ionb. v. pH = 7,5	40	94+)	86+)

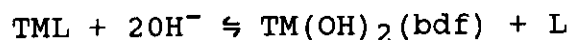
+) disse resultater er baseret på en beregningsmæssig kombination af tidligere opnåede laboratorieresultater.

Tabel 6b.

Effektivitet for løsningsmodellerne 3-5, jvf. kapitel 6. Under "Løsning" er der givet en kort beskrivelse af metodikken. I kolonne A er angivet effektiviteten for genvinding af EDTA. Kolonne B viser den procentdel af tungmetallerne, som med den pågældende metode er fjernet fra ekstraktionsvæsken.

Udfældningsprocessen

Den proces, der foregår ved udfældning af tungmetallerne er:



Konservativt resultat

Ved analysen efter udfældningen bestemmes TML for cadmium og bly. Disse repræsenterer dog de tungmetaller, der har de relativt mindste ligevægtskonstanter for denne proces. Det vil derfor være konservativt at påregne en regenerering af EDTA d.v.s. L, som er 100% minus den procentdel af cadmium og bly, der er blevet tilbage efter fældningen - altså TML.

I det tilfælde, at EDTA udfældes, må det påregnes, at væskefasen udledes til kloak eller recipient, efter at også tungmetallerne er fjernet. Det er derfor vigtigt, at tungmetalkoncentrationen i dette tilfælde er tilstrækkelig lav til, at der ingen problemer er knyttet til en sådan udledning.

Prioritering af løsninger

Disse løsningsmodeller prioriteres ud fra følgende tre synspunkter:

- 1) et genvindingssynspunkt
- 2) opkoncentreringssynspunkt for tungmetaller
- 3) udledningssynspunkt for eventuel restopløsninger.

Ud fra dette kan følgende to løsningsmodeller vælges som de mest relevante.

Relevante løsninger

- A. Udfældning med hydroxid og aktiv kul (sulfidfældningen synes ikke nødvendig) ved $\text{pH} = 12,0$.
- B. Udfældning med hydroxid og aktiv kul ved $\text{pH} = 10,0$, efterfulgt af ionbytning ved $\text{pH} = 7,0$.

To modeller

Begge disse løsningsmodeller, benævnt A og B, giver mulighed for at genvinde 90% eller mere af EDTA. Samtidig giver de mulighed for at opsamle og opkoncentrere af størrelsesordenen 90% af tungmetallerne i et bundfald, der nemt kan afvandes til for eksempel 25% tørstof på en si-båndspresse eller lignende.

I forbindelse med de økonomiske beregninger vurderes det, om det ud fra et økonomisk synspunkt er bedst at anvende A eller B.

7.2 Metodens effektivitet på andre tungmetaller.

Ekstraktion af andre metaller

Fase 4 har til hensigt at undersøge med hvilken effektivitet, de øvrige tungmetaller fjernes. Bly og cadmium har været anvendt som modelstoffer. De har dannet udgangspunkt for hvilke metoder og konditioner, der bør anvendes.

I tabel 7 er der vist hvilke effektiviteter af ekstraktionen, der kan forventes for de øvrige tungmetaller, som eventuelt har interesse i forbindelse med metodens anvendelse i praksis.

Høj effektivitet

Det ses af disse resultater, at samtlige de tungmetaller, det har interesse at fjerne, bliver fjernet med en rimelig høj effektivitet. Jern og zink er normalt ikke noget problem i forbindelse med udspredningen af slam på landbrugsjord. Hvad krom angår, kan det konstateres, at indholdet i den foreliggende prøve har været relativt lavt. Alligevel blev det fjernet med en acceptabel effektivitet.

Metal	ppm i TS	ppm i TS efter ekstraktionen	Effektivitet i %
Cu	315	53	83
Mn	194	26	87
Fe	4460	1980	56
Zn	596	333	44
Cr	10,6	3,3	69
Ni	11,6	0,6	95
Hg	4,5	0,5	89

Tabel 7.

Ekstraktionseffektiviteter for en række tungmetaller (Slam fra Lyngby Rensningsanlæg).

8. Driftsøkonomi og massebalance for processen.

Omkostninger baseret på behandling af 1 m³ slam af 5% TS

Driftsomkostningerne er gennemregnet for de to tilfælde A og B (jvf. kapitel 7). De muliggør begge regenerering af EDTA og fjernelse af de ekstraherede tungmetaller med en acceptabel effektivitet. Beregningerne er baseret på behandling af 1 m³ slam med 5% TS.

I tilfælde B anvendes ionbytter til at fjerne rester af tungmetaller i ekstraktionsvæsken efter, at udfældningen har fundet sted. Det påregnes her, at 0,1 milli ækvivalent metalioner fjernes. Dette er baseret på de mængder af bly, som fjernes med metoden.

Ionbytterens kapacitet

Det er fundet, at der fjernes 0,01 milli ækvivalent bly. Da der er mere end 5 andre tungmetaller, som fjernes af ionbytteren med god selektivitet, påregnes det, at der tilsammen for alle tungmetallerne fjernes 10 gange blymængden. Det vil svare til, at der fjernes 0,1 milli ækvivalent metalion. Ionbytteren har en selektiv kapacitet over for tungmetaller på 0,5 ækvivalenter. Det kan derfor beregnes, at 1 liter ionbytter er tilstrækkelig til at fjerne tungmetal fra 5000 liter ekstraktionsvæske.

Ionbytteren regenereres/elueres ikke i dette økonomiske overslag, men i stedet deponeres den og udskiftes med ny ionbytter.

Økonomien i de to løsningsmodeller A og B er sammenlignet i tabel 8.

Metode B billigst i drift

På grundlag af disse beregninger kan det konstateres, at metode B er billigst i drift. Hertil kommer den ekstra sikkerhed, som metoden giver ved at have to trin, der bygger på fjernelse af tungmetaller fra ekstraktionsvæsken: fældning og ionbytning. Imidlertid kræver metode B en lidt større investering, nemlig en eller to beholdere til ionbytteren. På den anden side er dette en relativ lille udgift.

Metode B anvendes i pilotanlæg

Det skønnes derfor, at man ved etablering af pilotanlæg bør anvende metode B. Samtidig skal det understreges, at man gennem pilotforsøgene opnår bedre forudsætninger for at afgøre, om der er økonomiske grunde til at foretrække én af de to metoder A og B.

Udgiftspost	Pris pr. enhed	Forbrug A Omk. A		Forbrug B Omk. B	
EDTA	12,00 kr/kg	0,25kg	3,00	0,25kg	3,00
Syre	2,50 kr/kg	2,00kg	5,00	1,7kg	3,40
Base	1,20 kr/l	11 lit.	13,20	9,5lit.	11,40
Oxidation	4,00 kr/kg	3 kg	12,00	3 kg	12,00
El	0,6 kr/kwh	4 kwh	2,40	4 kwh	2,40
Ionbytter	4 kr/l	0	0,00	0,2lit.	0,80
Deponering	7 kr/l	3 lit.	21,00	3,2lit.	22,40
Aktivt kul	8 kr/kg	0,1 kg	0,80	0,1 kg	0,80
Totalt		57,40kr.		55,20kr.	

Tabel 8.

Økonomisk sammenligning af løsningsmodellerne A og B, jvf. kapitel 7. Basis: 1 m³ slam med 5% TS.

Kemisk oxidation
i pilotanlæg

I de anførte omkostninger er påregnet, at der anvendes hydrogenperoxid som oxidator. Der kan også anvendes luftning, hvilket vil kræve en investering til luftningsanlæg. Hvis der anvendes luftning, kan der påregnes en besparelse på driftsudgifterne på 10 kr. pr. m³ slam. Udgifterne til oxidator på 12 kr. pr. m³ slam erstattes af el-omkostninger på ca. 2 kr. pr. m³ slam. Luftningen vil kræve en investering på omkring (skønnet) 35.000 kr. i forbindelse med etablering af pilotanlæg. Sammenholdt med en driftsudgiftsbetarelse på 10 kr. pr. m³, skønnes det at være billigere at anvende en oxidator ved pilotanlægget.

Luftning i fuld-
skalaanlæg

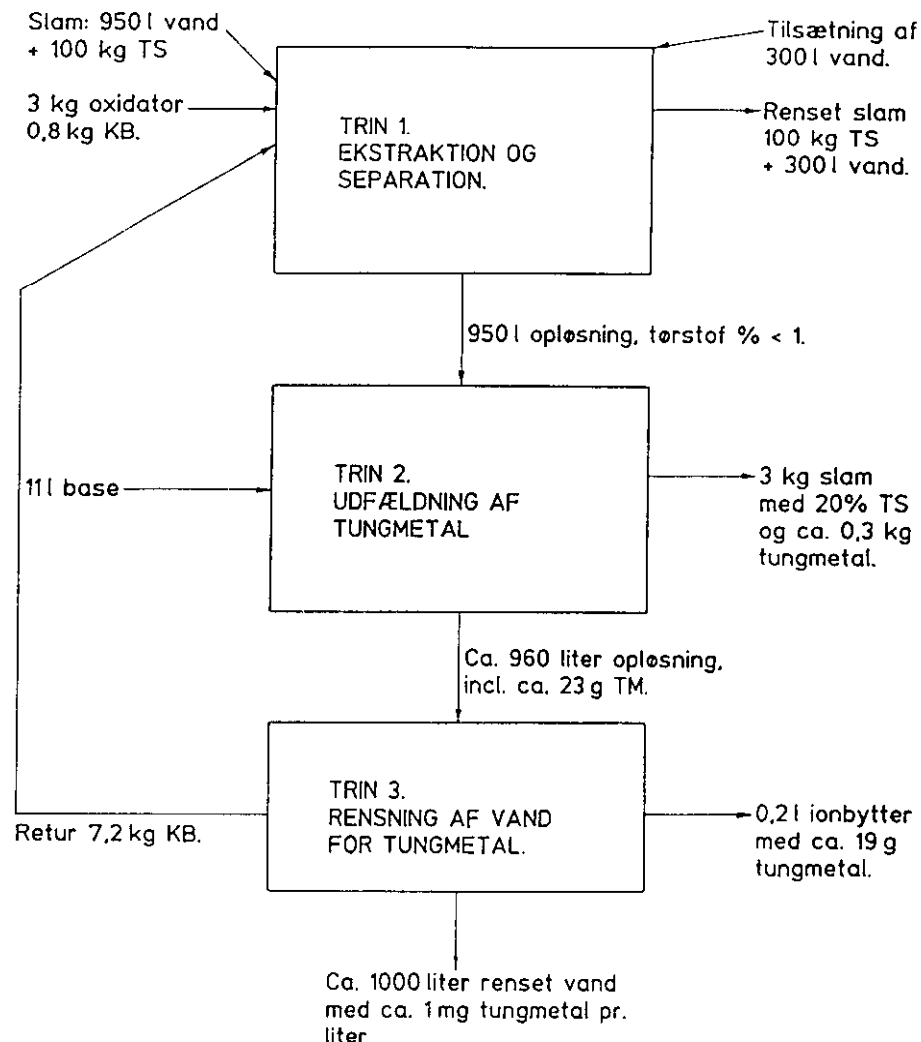
For anlæg i større målestok vil det sandsynligvis være billigere at anvende luftning. Det vil dog være nødvendigt at undersøge, om beluftning vil medføre lugtgener, som det naturligvis kan koste ekstra at løse.

60 kr/m³ slam

Af hensyn til en passende sikkerhedsmargin må regnes med ca. 60 kr. pr. m³ slam til samtlige variable omkostninger - dog 50 kr. pr. m³, såfremt der anvendes luftning.

Massebalance

I figur 6 er de fundne data samlet i en massebalance, der er baseret på behandling af 1 m³ slam med 5% TS efter metode B.



Figur 6.

Massebalance for pilotanlæg til behandling af spildevandsslam. Basis for massebalancen er 1 m³ slam af ca. 5% TS. Resultatet af processen er 100 kg rensat slamtørstof svarende til ca. 400 kg slam af 25% TS. Restprodukterne udgøres af: 1) ca. 3 kg slam af 20% TS med ca. 0,3 kg tungmetalkoncentrat og 2) ca. 0,2 l forbrugt ionbyttermasse indeholdende ca. 19 g tungmetal. Processens nettokemikalieforbrug pr. m³ slam er ca. 0,8 kg kompleksbinder, 3 kg oxidator og 11 l base. TS = tørstof. KB = kompleksbinder.

9. Diskussion og perspektivering af resultaterne.

Metoden muliggør landbrugsdeponering

Det kan konstateres, at det er muligt at ekstrahere tungmetaller fra kommunalt spildevandsslam med en sådan effektivitet, at dette kan deponeres på landbrugsarealer, selv om der er tale om temmelig tungmetalbelastet slam som udgangsmateriale.

9.1 Effekt på typisk spildevandsslam.

Typisk belastet slam

Tabel 9 viser typiske måleresultater for slam fra Lyngby Rensningsanlæg. Dette slam er typisk for slam med ret høje tungmetalkoncentrationer.

Tungmetal	ppm i TS før	ppm i TS efter	grænseværdi ved 0,7% P
Cadmium	3,2	1,1	1,4
Kviksølv	4,5	0,5	1,4
Bly	222	38	70
Nikkel	11,6	0,6	17
Krom	10,6	3,3	35
Zink	596	333	1400
Kobber	315	53	350

Tabel 9.

Typiske resultater for tungmetalbelastet slam, der behandles med ekstraktionsmetoden. I kolonnen til højre er der udregnet tungmetalindholdet i mg/kg TS. Ved beregningen er der forudsat et P-indhold i TS på 0,7%, hvilket er lavt for normalt spildevandsslam.

Overholder ikke grænseværdier for Pb, Hg og Cd

Det ses af tabel 9, at slammet før behandlingen ikke kan overholde grænseværdierne (jvf. tabel 1). Beregningerne er baseret på 0,7% P i slamets tørstof. Det vil kræve en urealistisk høj P-koncentration (ca. 2,3% P), såfremt dette slam skal kunne overholde de fastsatte grænseværdier. Dette gælder -ikke overraskende- først og fremmest bly og kviksølv, men til dels også cadmium.

Efter behandling kan grænseværdier overholdes	Derimod indeholder slammet efter behandlingen så lidt tungmetal, at slammet selv ved en koncentration på kun 0,7% P kan overholde grænseværdierne. 0,7% P er i følge kilde 1 det laveste P-indhold, der kan forventes for kommunalt spildevandsslam.
	Det kan dermed fastslås, at metoden kan fjerne tilstrækkeligt meget tungmetal fra slam til at sikre, at sandsynligvis alt kommunalt spildevandsslam kan deponeres på landbrugsjord. Det betyder, at hvor der i dag forventes, at 55% af alt slam kan opfylde de opstillede krav uden behandling (kilde 1), vil op imod 100% kunne opfylde de fastsatte krav, hvis den skitserede behandling anvendes på de resterende 45% af slammet.
Sigtet er at anvende slammet på landbrugsjord	Fjernelse af tungmetaller fra slam har først og fremmest til formål at sikre et så lavt tungmetalindhold, at deponering på landbrugsarealer bliver mulig. Dette må absolut være den økologisk set mest attraktive løsning på dette forureningsproblem. Det rejser imidlertid to spørgsmål:
Kemikalierest	1) Vil der være en EDTA-rest i slammet? Hvad er de miljømæssige konsekvenser af denne rest?
Gødningsværdi efter behandling	2) Hvilken gødningsværdi har slammet efter behandlingen? Med andre ord vil metoden kunne reducere fosfor- og kvælstofindholdet i slammet?
Teoretiske overvejelser	Det har ikke været muligt, inden for rammerne af denne undersøgelse, at foretage en kemisk analyse af slammet med henblik på at sætte koncentrationsangivelser på P, N og EDTA i det behandlede slam.
EDTA-rester i slammet små	Det kan imidlertid forventes, at den udvaskning af slammet, der finder sted i forbindelse med filtreringen efter ekstraktionen jvf. fig. 6 (massebalancen), vil fjerne langt det meste af det EDTA, der findes i slammet. EDTA er vandopløseligt og en udvaskning vil medføre, at der kun bliver en meget lille rest af EDTA tilbage.
Bionedbrydelighed af EDTA	Hvis det antages, at 1% bliver tilbage, betyder det ca. 6 mg EDTA pr. kg tørstof. EDTA har en rimelig bionedbrydelighed (halveringstid på nogle få måneder i jord). Desuden findes der store mængder calcium, jern og aluminium i jord og som kan reagere med EDTA. Derfor vil denne meget ringe mængde EDTA - nogle få hundrede mg pr. tons slam (5% tørstof) - være ganske uden praktisk betydning.

Opløst N fjernes Udvaskningen betyder samtidig, at opløselige kvælstofforbindelser også vil blive udvasket, hvorimod det meste af det organisk-bundne kvælstof forbliver tilbage.

P-værdi bevares Det er konstateret, at der kun er lidt calcium i filtratet og vaskevandet på grund af calciums ringe opløselighed i EDTA-opløsningen (d.v.s. Ca-EDTA har en lille dannelseskonstant) ved den anvendte pH-værdi. Da calcium binder fosfor, må det formodes, at fosforkoncentrationen i slammet kun er svagt reduceret. Da fosfor er den vigtigste gødningskomponent i slammet, vil dets værdi i så henseende stort set være intakt.

9.2 Flowsheet for metoden.

Den fundne metode er skematisk beskrevet i figur 7 og kan opsummeres således:

- | | |
|-------------------------------|---|
| Dosering af kompleksbinder | 1. Der tilsættes 8 kg EDTA pr. m ³ slam med ca. 5% TS. Det bør påregnes, at denne mængde er tilstrækkelig til at fjerne tungmetal fra tungmetalbelastet slam med analyser i lighed med de i tabel 9 viste "før behandling". Ved væsentligt større tungmetalkoncentrationer eller tørstofkoncentrationer må det påregnes, at EDTA-mængden vokser proportionalt med disse koncentrationer. |
| Oxidator | 2. Der skal anvendes en oxidator (for eksempel hydrogenperoxid) eller luftning. Samlet behandlingstid ca. 1-2 timer ved luftning. Dog væsentlig kortere - ca. 15 minutter - ved anvendelse af hydrogenperoxid. |
| Filtrering | 3. Herefter underkastes slammet en filtrering eller lignende. Det kan foreslås at anvende en sibåndspresse. Det er herved muligt at opkoncentrere slammet til ca. 25% TS. Det skal påregnes at fortrænge det tilbageblevne vand i slammet med rent vand, da det indeholder opløst tungmetal bundet til EDTA. Det vil sige, at der skal anvendes ca. 300 liter pr. m ³ slam. |
| Fældning | 4. Ekstraktionsvæsken underkastes en fældning, ved tilsætning af calcium- eller natriumhydroxid samt aktivt kul. I de økonomiske beregninger er anvendt natriumhydroxid. Fældningen vil foregå ret momentant og kræver kun kort opholdstid. |
| Fortykning og opkoncentrering | 5. Efter fældningen følger en fortykning i sedimentationsbeholder, efterfulgt af en opkoncentrering på en relativ enkelt filterduk i pilotmålestok, medens sibåndspresse tænkes anvendt i stor målestok. |

Ionbytning	6. Filtratet herfra justeres til pH 7,5 og pumpes gennem to enkle ionbytterbeholdere. Der må påregnes en times opholdstid i to ionbyttere anbragt i serie (altså 30 minutters opholdstid i hver). Ionbytterne tænkes ikke elueret, men deponeres efter endt brug (måtning). Efter ionbytterne kan væsken anvendes til næste ekstraktion, idet der må påregnes at tilsætte ca. 10% EDTA altså 0,8 kg pr. m ³ slam. Eventuelt overskydende vand kan udledes i kloak, da det vil indeholde mindre end 0,05 mg Pb/l og mindre end 0,02 mg Cd/l.
Genanvendelse af EDTA	
Teori og praksis stemmer	Den skitserede metode har, som det fremgår af kapitel 5 og 7, været afprøvet i laboratoriemålestok. De opnåede resultater stemmer desuden overens med de teoretiske overvejelser i kapitlerne 4 og 6.
Metodik	Her er det fastslået, at EDTA bør foretrækkes til ekstraktionen. Den bør foregå ved stuetemperatur og ved pH ca. 4-5, og at en udfældning som hydroxid efterfulgt af ionbytning bør være en anvendelig metode. Udfældning af EDTA ved lav pH bør teoretisk også kunne lade sig gøre. I laboratoriet er det imidlertid konstateret, at det ikke giver tilstrækkelig god effektivitet ved udfældning fra ekstraktionsvæsken, antagelig fordi EDTA er bundet til tungmetalionerne.
Aktivt kul forbedrer fældning	Laboratorieforsøgene har ligeledes vist, at samtidig fældning med sulfid ikke forbedrede resultaterne signifikant. Det synes derfor ikke lønsomt at anvende samtidig sulfidfældning. Derimod gav moderat tilsætning af pulveriseret aktivt kul (0,1 kg/m ³) en rimelig forbedret effektivitet set i relation til ret moderate omkostninger (se tabel 8).
	Metoden har været undersøgt for kommunalt spildevandsslam i detaljer, men herudover har der været foretaget en undersøgelse jvf. kapitel 7 af mulighederne for at ekstrahere tungmetaller fra havneslam og kompost.

9.3 Metodens anvendelse på havneslam.

Havneslam er svært belastet	I forbindelse med undersøgelsesprogrammet er der også udført nogle foreløbige undersøgelser vedrørende muligheden for at fjerne tungmetaller fra havneslam. Havneslam er væsentlig mere kontamineret med tungmetal end normalt kommunalt spildevandsslam. Der er foretaget undersøgelser på slam fra Kolding Havn.
-----------------------------	--

I havneslammet er der fundet tungmetalkoncentrationer, som er 2-3 gange større end for tungmetalbelastet spildevandsslam.

Reduktion på
80-90% opnåelig

Det er ved disse foreløbige undersøgelser fundet, at tungmetalkoncentrationen kan reduceres med 80-90% for de relevante tungmetaller i dette slam - altså lidt større effektiviteter end for kommunalt spildevandsslam. Det bør dog i denne forbindelse erindres, at effektiviteten gælder for større tungmetalkoncentrationer. Derfor er det ikke så overraskende, at effektiviteterne bliver større end for kommunalt spildevandsslam.

Klapmuligheder
øges

Den fundne effektivitet for havneslam godtgør, at selv ved så høje blykoncentrationer som 3-400 ppm, bliver indholdet af tungmetal reduceret til omkring 40 ppm. Det muliggør, at havneslammet efter behandling kan anvendes på landbrugsarealer eller klappes uden problemer med tungmetalspredning.

Dette giver store muligheder for at behandle havneslam efter den fundne metode, fordi havneslam generelt er ret kontamineret med tungmetaller. Tidligere blev havneslammet klappet i havet, men nu er det vanskeligt at finde egnede klaplokaliteter fordi:

- tungmetalindholdet er meget højt,
- det organiske stof medfører iltsvind i perioder efter klapping, og
- der frigives store mængder næringssalte med efterfølgende eutrofieringseffekt.

9.4 Metodens anvendelse på kompost.

Reduktion på
65-73% for Pb og
Cd

For komposten er der tale om gode effektiviteter på 69-73% for fjernelse af bly og 65-67% for fjernelse af cadmium. Disse effektiviteter er opnået uden forbehandling af komposten d.v.s. uden luftning eller anden form for oxidation. Det kan ikke udelukkes, at effektiviteterne kan øges ved at foretage en forbehandling på samme måde, som det har vist sig nødvendigt for slam.

Samkompostering
af slam og affald

I visse komposteringsanlæg - det gælder for eksempel AFAV i Frederikssund (kilde 8) - anvendes kommunalt spildevandsslam i komposteringsprocessen. Det har den fordel, at N/C forholdet forskydes i gunstig retning for komposteringsprocesserne. På grund af spildevandsslamets indhold af tungmetaller, kan det dog ikke påregnes, at der kan anvendes slam til fremstil-

ling af kompost, såfremt komposten tænkes anvendt i haver eller på landbrugsarealer, med mindre slammet er behandlet med henblik på at reducere indholdet af tungmetal. Resultaterne med ekstraktion af tungmetal fra kompost viser, at det også er muligt at reducere tungmetalindholdet inddirekte ved behandling af komposten.

9.5 Miljø- og arbejdsmiljømæssig vurdering af metoden.

Udgangspunkt	I en vurdering af metodens praktiske anvendelighed bør der nødvendigvis indgå såvel overordnede miljømæssige som arbejdsmiljømæssige vurderinger. Ekstraktionsmetoden bør derfor vurderes i forhold til de konventionelle metoder, som anvendes ved behandling af spildevandsslam.
Ren teknologi	Anvendelse af ekstraktionsmetoden til fjernelse af tungmetaller må i en samlet vurdering betragtes som en ren teknologi. I forhold til de metoder, der i dag allerede anvendes på rensningsanlæg, fører metoden kun til meget begrænset yderligere påvirkning af det eksterne miljø.
Ingen luftforurening	Metoden vil ikke føre til emission af tungmetaller eller andre forurenende stoffer til luften. I modsætning hertil vil afbrænding af slam, uanset hvor god filtreringen af røggassen er, medføre et større eller mindre udslip af tungmetaller.
Ingen støjforurening	Driften af anlægget vurderes ikke at ville medføre støjforurening, da der ingen særligt støjende anlægsdele indgår i processen.
Lugt	Det forventes ikke, at driften af ekstraktionsanlægget vil medføre lugtgener for omgivelserne. Ved et anlægskoncept, hvor slammet forbehandles med luftning inden ekstraktionen (gennembobling med atmosfærisk luft), kan der muligvis ske afgivelse af lugtstoffer. Slamtypen vil formodentlig have en stor betydning på dette forhold. Konstateres der lugtproblemer ved driften, skal de begrænses. Det kan for eksempel ske ved at opsamle og lede procesluften gennem scrubber eller lignende.
Vand	Der kan forekomme driftssituationer, hvor ikke alt vand kan recirkuleres i anlægget. Det er tanken, at dette vand skal ledes til kommunalt rensningsanlæg.

Som følge af at vandet renses i ionbytter, vil der kun være små restkoncentrationer af tungmetaller i vandet. Baseret på erfaringerne fra laboratorieforsøgene kan der forventes koncentrationer, der ligger væsentligt under de kravværdier, som kommunale rensningsanlæg stiller til industrispildevand.

Der vurderes derfor ikke at være miljømæssige problemer ved udledningen af disse vandmængder.

Restproduktet
minimeret

Restprodukterne fra ekstraktionsprocessen udgøres af ca. 3 l slam med tungmetalkoncentrat for hver m³ slam, der behandles. Samtidig forbruges der ca. 0,2 l ionbyttermasse pr. m³ behandlet slam.

0,4 % til
deponering

Restprodukterne udgør altså en meget lille mængde, mindre end 0,4 % af udgangsmaterialet.

Det kan sammenlignes med deponibehovet ved to andre bortskaffelsesmetoder - 1) Ved direkte deponering af slam på losseplads/specialdepot - 2) Afbrænding af slam og deponering af flyveaske og slagge. For sidstnævnte løsning antages deponeringsbehovet at være ca. 10 % af udgangsmaterialets vægt.

Deponibehovet
meget ringe

Deponibehovet ved anvendelse af ekstraktionen vurderes som værende minimalt. Endelig skal det ikke udelukkes, at det på et senere tidspunkt vil være muligt at udvinde tungmetaller i rene fraktioner fra tungmetalkoncentratet.

Arbejdsmiljø

Det er vanskeligt, at opstille nogle arbejdsmiljømæssige forholdsregler på baggrund af de udførte laboratorieforsøg.

Generelt kan det dog bemærkes, at driften af ekstraktionsanlægget ikke vil medføre arbejdsrutiner, der er uvante i forbindelse med driften af konventionelle rensningsanlæg. Eventuelle problemer skal dog identificeres og løses. Driftserfaringer fra et pilotanlæg vil give bedre muligheder for at vurdere dette.

9.6 anbefalinger.

Pilotanlæg til
havneslam

Det må på baggrund af de opnåede resultater anbefales, at foretage yderligere undersøgelser af mulighederne for at anvende metoden til fjernelse af tungmetal fra havneslam. De foreløbige resultater tyder lovende i så henseende.

Det er ikke undersøgt, hvilke muligheder metoden giver for at rense tungmetalkontamineret jord. Det kan bestemt ikke udelukkes, at metoden også her kan give lovende resultater. Det kan anbefales at afprøve metoden også på dette tilfælde.

10. Investeringskalkule for et pilotanlæg.

Slamproduktion	Et middelstort kommunalt spildevandsanlæg i Danmark behandler spildevand fra 20.000 personer (20.000 P.E.). Efter at vandmiljøplanen er gennemført, vil der for hver person blive produceret ca. 30 kg slamtørstof pr. år (kilde 3). Med ca. 5% TS svarer det til 600 liter slam/person og år. For anlægget som helhed er det af størrelsesordenen 40.000 liter slam i døgnet eller 1600 liter pr. time ved drift på 24 timer pr. døgn. Ved drift i 8 timer er der tale om 5 m ³ pr. time.
30 kg TS/P.E./år	
Pilotanlæg til 4.000 P.E.	Det er valgt at kalkulere investeringsomkostningerne til et pilotanlæg, der behandler 1 m ³ pr.time eller svarende til 4.000 P.E. ved 8 timers drift. Disse beregninger er i næste kapitel suppleret med beregninger af investeringsomkostningerne for et anlæg for 40.000 P.E. ved 8 timers drift.
Anlægsomkostninger til 1 m ³ /time	Investeringsomkostningerne til et pilotanlæg, der behandler 1 m ³ slam pr. time, er opført i tabel 10. Sammenlign i øvrigt med flowsheet fig. 7.

1. Sibåndspresse, fuldt driftsklar....390 k kr.
2. 2 stk. 2m³ beholdere m. omrøring, si og ionbytter-kolonner.....205 k kr.
3. Pumper, doserings-, styrings-, måle- og prøvetagningsudstyr.....140 k kr.
4. El, rør, fittings og montage.....230 k kr.
5. Uforudseelige udgifter.....150 k kr.
6. Programmering og projektering.....185 k kr.

I alt investering i pilotanlæg.....1.300 k kr.

Tabel 10.

Nødvendige anlægsinvesteringer i et pilotanlæg til behandling af 1 m³ slam/time.

Driftsomkostninger ialt 150 kr/m ³	Udover investeringen i anlægget vil der være driftsomkostninger. Med en behandlingspris på 150 kr/m ³ (incl. transport) vil driftsomkostningerne til et anlæg, der behandler 2000 m ³ udgøre ca. 300.000 kr. Med en kapacitet på 1 m ³ /time vil driftstiden være ca. 2000 timer.
---	--

Undersøgelsesom-
kostninger

Ud over de rene driftsomkostninger er der omkostninger til de nødvendige forundersøgelser, pasningen af anlægget, analyser i forbindelse med forsøgene og afrapportering af resultaterne. Ialt må en gennemførelse af pilotundersøgelser formodes at løbe op i ca. 2,5 mill. kr.

Alle priser er excl. MOMS og med index jan. 1990.

11. Økonomiske beregninger for et fuldskala-anlæg.

Anlægsomkostningerne er opgjort på samme måde som investeringsomkostningerne for pilotanlægget. Her spiller de lokale forhold en stor rolle.

Fuldskalaanlæg
til 10 m³/time

Det er imidlertid som overslag beregnet, at et anlæg til behandling af 10 m³ slam med 5% TS pr. time vil kræve en investering på ca. 3,9 mill. kroner. Det er påregnet, at der i forvejen findes afvandingsudstyr til slammet, men naturligvis ikke til det slam, der fremkommer ved udfældning med hydroxid og aktivt kul af de ekstraherede tungmetaller. Herudover må påregnes udgifter til opførelse af ca. 200 m² bygning, der skal rumme anlægget. Det må forventes at kræve en investering på ca. 1 mill.kr.

Investering på
ialt 4,9 mill. kr

Driftsomkostning-
er årligt på 1,9
mill. kr

Driftsomkostningerne på 60 kr. pr. m³ vil tilsvare ca. 5000 kr. pr. døgn eller ca. 1,7 mill. kr. pr. år. Hertil kommer pasningen, der skønsmæssigt kan sættes til en mand eller ca. 200.000 kr pr. år. De rene driftsomkostninger beløber sig til ialt ca. 1,9 mill. kr. pr. år. Det svarer til ca. 50 kr. pr. person og år.

Afskrivning

Hertil lægges afskrivning og forrentning af anlægget på ca. 20% pr. år eller ca. 800.000 kr. og 15% af investeringen i bygninger eller ca. 150.000 kr. De samlede omkostninger bliver da ca. 2,9 mill. kr. pr. år. Det modsvares 75 kr. pr. person og år inklusive investeringsomkostningerne. Udregnet pr. m³ behandlet slam er omkostningerne ca. 125 kr. pr. m³ (75 kr. pr. P.E. pr. år/0,6 t slam pr. P.E. pr. år). Dette svarer til ca. 2500 kr. pr. t TS.

Totalt 2500
kr/t TS

Disse omkostninger, der alle er excl. MOMS og index jan. 1990, skal sammenlignes med meromkostningerne for håndtering af tungmetalbelastet slam.

Lossepladsdeponering 3-400 kr/t

Det kan enten anbringes på losseplads eller brændes i forbrændingsanlæg. Omkostningerne til deponering på losseplads varierer temmelig meget fra kommune til kommune. Det er ikke urealistisk at påregne, at omkostningerne til disse to løsningsmuligheder er flere hundrede kr. større end deponering på landbrugsarealer pr. m³. Deponeringsafgifter på 3-400 kr/t er almindeligt forekommende i Hovedstadsområdet.

Forbrændning ca. 1500 kr/t TS i driftsomkostninger

Forbrænding af slam koster af størrelsesordenen 1500 kr. pr. t TS alene i driftsomkostninger. Hertil skal lægges ret store investeringsomkostninger, der imidlertid er meget afhængige af anlæggets størrelse.

Økonomisk attraktiv metode

Alt i alt kan det konstateres, at metodens økonomi ligger inden for det økonomiske spektrum, der kendetegner andre slambehandlingsmetoder. Der skulle således være gode muligheder for at den skitserede metode vil være attraktiv i de tilfælde, hvor der er tale om tungmetalbelastet slam. Hertil kommer, at fjernelse af tungmetallerne fra slammet må anses for en økologisk mere acceptabel fremgangsmåde end deponering på losseplads eller forbrænding.

12. Konklusion.

Ekstraktionsmetoden fungerer	Det er vist, at det er muligt at ekstrahere tungmetaller ved hjælp af kompleksbinder og regenerere ekstraktionsvæsken ved at udfælde tungmetaller med hydroxid og aktivt kul. Der er opnået effektiviteter på 65-95% ved ekstraktion af tungmetaller.
63-95% effektivitet	De optimale konditioner for ekstraktionen er pH 4-5, stuetemperatur (ikke opvarmning) og en tilsætning af EDTA svarende til 8 g pr. liter slam med 5% TS.
90% genanvendelse af EDTA	Regenereringen af kompleksbinderopløsningen foregår optimalt ved pH 10,0, idet der anvendes natriumhydroxid eller calciumhydroxid og aktivt kul. Ved en efterfølgende behandling på ionbytter kan den samlede fjernelse af tungmetaller fra ekstraktionsvæsken øges til et niveau svarende til, at 90% af den samlede EDTA-mængde bliver frigjort, og ca. 90% af de samlede tungmetaller indvindes.
Rest 3 l tungmetalkoncentrat	Efter afvandning vil tungmetallerne fra 1 m ³ slam med 5% TS være koncentreret i 3 liter ca. 20-25% tørt slam samt i 0,2 liter ionbytter. Alternativt kan foretages en udfældning ved pH 12,0 i stedet for ved pH 10,0, hvorved ionbytteren kan undgås. Det vil give ca. samme resultat, hvad angår frigørelsen af EDTA og indvindingen af tungmetal.
Årlig udgift kr pr. P.E.	Den samlede behandling inklusive afskrivning og forrentning af udstyret kan sættes til ca. 80 kr pr. personækvivalent og år. Det svarer til godt 125 kr pr. m ³ slam med 5% TS, eller 2500 kr. pr. t tørstof. Dette gør metoden økonomisk sammenlignelig med andre metoder til behandling af tungmetalbelastet slam. Metoder, der ofte er mindre attraktive udfra et miljøsynspunkt.
2500 kr/t TS	
Fuldskalaanlæg	Denne beregning er foretaget for et anlæg til 40.000 personækvivalenter. Her er investeringsomkostningerne relativt mindre tyngende og kemikalieomkostninger er relativt mere tyngende. Det kan derfor påregnes, at disse omkostninger stort set vil gælde også for lidt mindre og lidt større anlæg for eksempel i intervallet 10.000 - 100.000 personækvivalenter.

Havneslam og kompost	Metoden er også afprøvet for havneslam og kompost, og selvom omkostningerne for førstnævnte vil blive lidt større i overensstemmelse med det større indhold af tungmetal, synes metoden også
Attraktiv metode	attraktiv for denne anvendelsesmulighed. Metoden er ikke afprøvet for jord. Teoretisk set synes det afgjort, at der også på dette område er muligheder for anvendelse af metoden.
Metoden er en ren teknologi	Metoden vurderes miljømæssigt til at være en ren teknologi. Den medfører ingen udslip af luftforurenende stoffer. Skulle der mod forventning opstå lugtmæssige gener, skal disse forhold afhjælpes. Metoden til dette kan ikke
Ingen luftforurening	afgøres på nuværende tidspunkt.
Minimal vandforurening	Vand kan udledes efter ekstraktionsprocessen i stedet for at recirkuleres. Vandets indhold af tungmetaller vil p.g.a. ionbytning være bragt så langt ned, at tungmetalindholdet vil være væsentligt under de grænseværdier, som gælder for tilledning af vand til kommunale renseanlæg.
Arbejdsmiljø	Arbejdsmiljømæssigt vurderes metoden ikke at ville medføre yderligere problemer i forhold til de arbejdsprocesser, der allerede forekommer på rensningsanlæg. Arbejdsmiljøforholdene bør dog analyseres mere indgående på basis af de erfaringer, der kan opnås med drift af et pilotanlæg.

13. Kilder.

- (1) Bekendtgørelse om anvendelse af slam, spildevand og kompost m.v. til jordbrugsformål. Miljøministeriet, bkg. nr. 736 af 26/10 1989.
- (2) Beretning om vandmiljøplan, Folketingets miljø- og planlægningsudvalg 30/4 1987. Folketinget 1986-87, blad nr. 817 med tilhørende bilagshæfte, blad nr. 1100.
- (3) Spildevandsslam fra kommunale renseanlæg. Orientering fra Miljøstyrelsen, 1989.
- (4) Bekendtgørelse om anvendelse af slam i landbruget. Bkg. nr. 574 af 14/11 1984. Miljøministeriet, 1985.
- (5) Foreløbige undersøgelser af tungmetalekstraktion af slam fra Farum renseanlæg. Sven Erik Jørgensen, 1988. Upubl. notat.
- (6) Statusrapport for slutdeponering af spildevandsslam i AFAV-området, august 1989. Birger Lund A/S, 1989.
- (7) Rapport til Miljøstyrelsen: Slam på landbrugsjord: Praktiske erfaringer hos slamproducent og slambruger. Carl Bro A/S, november 1989.
- (8) Tungmetaller i kompost fra "grønne systemer" Gendan A/S ved Stig Hirsbak, Stads- og havneingeniøren nr. 8, 1987.
- (9) Design of denitrification columns. Sven Erik Jørgensen, under udarbejdelse. Kommer i Water Treatment.

Registreringsblad

Udgiver: Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K.

Serietitel, nr.:

Spildevandsforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 10

Udgivelsesår: 1990

Titel:

Fjernelse af tungmetaller fra spildevandsslam

Undertitel:

Forfatter(e):

Udførende institution(er):

Vandrensningsrådet (spons); Industri- og Handelsstyrelsen (spons); Birger Lund A/S; Danmarks Farmaceutiske Højskole. Institut A, Miljøkemi

Resumé:

Ca. 45% af slammet fra kommunale renseanlæg kan i dag ikke genanvendes på landbrugsjord p.g.a. for højt tungmetalindhold. Her beskrives en metode til ekstraktion af tungmetaller, der har vist en effektivitet på 60-95% over for cadmium, krom, bly, kobber, mangan, kviksølv og nikkel, ligesom det er muligt at genbruge de kemikalier (kompleksbindere), der anvendes. Hermed vil de sidste 45% af slammet sandsynligvis kunne anvendes på landbrugsjorden. Prisen svarer til andre rensningsmetoder for tungmetaller.

Emneord:

spildevand; slam; tungmetaller; rensning; metodik; landbrug; bly CAS 7439-92-1; kadmiu CAS 7440-43-9

ISBN: 87-503-8771-5

Pris (inkl. 22% moms): 60,- kr.

Format: A4

Sideantal: 56

Md./år for redaktionens afslutning: januar 1990

Oplag: 300

Andre oplysninger:

Tryk: Scantryk, København

Trykt på miljøpapir

Spildevandsforskning fra Miljøstyrelsen

- Nr. 1 : Proces- og funktionsgarantier samt rådgiveransvar
- Nr. 2 : Fagligt indhold af renseanlæggets driftsdatabase
- Nr. 3 : Datagrundlag for dimensionering af renseanlæg
- Nr. 4 : Bestemmelse af belastningen fra regnvandsbetingede udløb
- Nr. 5 : Lavteknologisk spildevandsrensning i danske landsbyer
- Nr. 6 : Kvalitetsstyring af afløbsprojekter
- Nr. 7 : Rodzoneforsøgsanlæg
- Nr. 8 : Spildevandsrensning i rodzoneanlæg
- Nr. 9 : Kompostering af spildevandsslam med andet organisk affald
- Nr. 10 : Fjernelse af tungmetaller fra spildevandsslam
- Nr. 11 : Udledning af industrispildevand til renseanlæg
- Nr. 12 : Effektivisering af olieudskillere
- Nr. 13 : Udarbejdelse af fornyelsesplaner for afløbssystemer
- Nr. 14 : Energi til renseanlæg
- Nr. 15 : Økonomi ved rensning af industrispildevand i renseanlæg
- Nr. 16 : Septiktanke
- Nr. 17 : Fjernelse af kvælstof fra rejektivand

Fjernelse af tungmetaller fra spildevandsslam

Ca. 45% af slammet fra kommunale renseanlæg kan i dag ikke genanvendes på landbrugsjord p.g.a. for højt tungmetalindhold. Her beskrives en metode til ekstraktion af tungmetaller, der har vist en effektivitet på 60-95% over for cadmium, krom, bly, kobber, mangan, kviksølv og nikkel, ligesom det er muligt at genbruge de kemikalier (kompleksbindere), der anvendes. Hermed vil de sidste 45% af slammet sandsynligvis kunne anvendes på landbrugsjorden. Prisen svarer til andre rensningsmetoder for tungmetaller.



Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29, 1401 København K, tlf. 31 57 83 10

Pris kr. 60,- inkl. 22% moms

ISBN nr. 87-503-8771-5