

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen

Nr. 92 1997

**Restprodukter fra
røggasrensning ved
affaldsforbrænding 3**

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen
Nr. 92 1997

**Restprodukter fra røggasrensning
ved affaldsforbrænding 3**

**Udredning af mulighederne for oparbejdning, genanvendelse
og deponering**

John Flyvbjerg og Ole Hjelmar
VKI institut for vandmiljø

Rapporten er udarbejdet med tilskud fra Rådet vedr.
genanvendelse og mindre forurenende teknologi.

Det skal bemærkes, at de fremsatte synspunkter ikke
nødvendigtvis dækkes af Rådet eller Miljøstyrelsen.

Indhold

	Forord	7
	Resumé	9
1	Indledning	17
1.1	Baggrund	17
1.2	Formål	18
1.3	Fremgangsmåde	18
2	Restprodukter fra røggasrensning	21
2.1	Røggasrensningsmetoder	21
2.1.1	Tør og semitør proces	21
2.1.2	Våd proces	22
2.2	Restprodukternes fysiske egenskaber og kemiske sammensætning	23
2.2.1	Fysiske egenskaber	23
2.2.2	Kemisk sammensætning	25
2.3	Stofudvaskning fra ubehandlede restprodukter	27
2.3.1	Faktorer af betydning for stofudvaskningen	27
2.3.2	Resultater fra udvaskningsforsøg	29
2.4	Sammenfatning	34
3	Principiel oversigt over disponeringsmuligheder og behandlingsformer	37
3.1	Nyttiggørelse vs. deponering	37
3.2	Behandlingsprincipper og -metoder	38
3.3	Disponering efter behandling	40
4	Stabilisering	43
4.1	Metoder til stabilisering af restprodukter fra røggasrensning	43
4.1.1	Stabilisering/solidificering med cement	43
4.1.2	Kemisk stabilisering	44
4.1.3	Højtemperaturbehandling	45
4.2	Stofudvaskning fra stabiliserede restprodukter	46
4.2.1	Direkte stabiliserede tørre og semitørre restprodukter	46
4.2.2	Vaskede og cementstabiliserede tørre og semitørre restprodukter	51
4.2.3	Vitrificeret semitørt restprodukt	54
4.2.4	Alinitcement	55
4.2.5	Vådprodukt	57
4.3	Tekniske erfaringer med stabilisering	58
4.3.1	Monofill (Sverige)	58
4.3.2	NUKEM (Tyskland)	58
4.3.3	IVR metoden (Schweiz)	59

4.3.4	WES-PHix® metoden (USA) + svenske forsøg	60
4.4	Sammenfatning	62
5	Separation af opløselige tungmetaller og salte	65
5.1	Vandig ekstraktion af tørre og semitørre restprodukter	65
5.1.1	Grundlæggende processer	65
5.1.2	Erfaringer fra laboratorieforsøg med vandig ekstraktion	69
5.1.3	Pilotskalaforsøg med vandig ekstraktion og stabilisering af remanensen	71
5.1.4	Laboratorieforsøg med ekstraktion og kuldioxidstabilisering	72
5.1.5	Erfaringer fra pilotskalaforsøg med vandig ekstraktion på AV Miljø	74
5.2	3R-processen: Ekstraktion af flyveaske med surt røgvaskevand	78
5.3	Sambehandling af restprodukter fra våd og tør/semitør røggasrensning: Symbioseprocessen	80
5.3.1	Grundlæggende processer i symbiosen	80
5.3.2	Ekstraktion af enkeltkomponenter	82
5.3.3	Rensning af ekstraktet for indhold af tungmetaller	84
5.3.4	Restprodukternes udvaskningsgrad ved forskelligt pH	85
5.3.5	De producerede restprodukters deponeringsegenskaber	87
5.3.6	Teknisk og økonomisk vurdering af symbioseprocessen	88
5.4	Muligheder for oparbejdning af salte fra ekstraktionsvand/spildevand	89
5.4.1	Kalciumklorid	89
5.4.2	Natriumklorid	90
5.4.3	Saltsyre og gips	90
5.5	Kemisk ekstraktion og genvinding af metaller, RoHM-processen	91
5.6	Elektrokinetisk rensning af tørre og semitørre restprodukter	91
5.7	Sammenfatning	92
6	Deponering af restprodukter fra røggasrensning	95
6.1	Definitioner og strategier	95
6.1.1	Total indkapsling eller isolering	95
6.1.2	Opsamling og behandling/bortledning af perkolat	97
6.1.3	Kontrolleret udsivning	97
6.1.4	Ukontrolleret udsivning	98
6.2	Praksis og erfaringer	98
6.2.1	Danmark	99
6.2.2	Holland	100
6.2.3	Frankrig	101
6.2.4	Sverige	101
6.2.5	Norge	103
6.2.6	Tyskland	104
6.2.7	USA	104
6.2.8	Oversigt	105
6.3	Sammenfatning	105

7	Konklusioner og anbefalinger	109
7.1	Konklusioner	109
7.2	Anbefalinger	115
8	Referencer	117

Forord

Denne rapport er resultatet af et udredningsprojekt, som har haft til formål at tilvejebringe en opdateret oversigt over metoder til behandling og deponering af de faste restprodukter, som opstår ved røggasrensningen på affaldsforbrændingsanlæg.

Projektet er finansieret af Rådet vedrørende mindre forurenende teknologi og genanvendelse efter ansøgning fra Dansk Restprodukthåndtering A.m.b.a. og er udført af VKI Vandkvalitetsinstituttet ved civilingeniør, ph.d. John Flyvbjerg og cheffingeniør Ole Hjelmar.

Projektarbejdet er blevet fulgt af en styregruppe bestående af:

Uffe Juul Andersen	I/S Amagerforbrænding
Henrik Dalgaard	Miljøstyrelsen
Henrik Ørnebjerg	I/S Vestforbrænding
Finn Petersen	Dansk Restprodukthåndtering A.m.b.a.
Ejvind Mortensen	Reno-Sam
Søren Dalager	dk-TEKNIK (nu Rambøll)

Rapportens forfattere vil gerne rette en tak til Styregruppen for dens bidrag til den i projektet gennemførte videnopsamling samt for gennemlæsning og kommentering af de rapportudkast, som førte til denne endelige version. En speciel tak rettes til civilingeniør Søren Dalager, som efter en meget grundig gennemgang af manuskriptet har bidraget med mange konstruktive ændringsforslag.

Miljøstyrelsen

Resumé

Der er gennemført et udredningsprojekt med henblik på at tilvejebringe en opdateret oversigt over metoder til behandling og deponering af restprodukter fra røggasrensning på affaldsforbrændingsanlæg. I forbindelse med udredningen er der foretaget en evaluering af de tekniske, miljømæssige og økonomiske aspekter af nyeste danske og udenlandske undersøgelser.

På grundlag af den foretagne gennemgang af dokumenteret information vedrørende behandling, deponering og eventuel nyttiggørelse af restprodukter fra røggasrensning på affaldsforbrændingsanlæg, kan der bl.a. drages følgende konklusioner:

På danske affaldsforbrændingsanlæg foregår røggasrensningen ved enten at tilsætte kalk direkte til røggassen (tør/semitør proces) eller ved at vaske røggassen og efterfølgende neutralisere og rense det sure vaskevand.

Tørre/semitørre røggasrensningsprodukter

Ved de tørre/semitørre renseprocesser produceres der et alkalisk, pulverformigt restprodukt (tørt/semitørt restprodukt), som består af overskudskalk, forskellige reaktionsprodukter (hovedsageligt vandopløselige salte) samt flyveaske. På grund af det store saltindhold kan ca. 30% af tørre/semitørre restprodukters tørstofindhold umiddelbart udvaskes på opløst form i gennemsvivende regnvand. Det dannede perkolat har foruden et meget højt indhold af salte også et højt indhold af tungmetaller, især bly, men også zink, kobber og krom.

Våde røggasrensningsprodukter

Ved den våde renseproces produceres der et tungmetalholdigt slam ved vandrensningen (vådprodukt) samt flyveaske. Indholdet af opløselige salte i vådproduktet er noget lavere end i de tørre/semitørre restprodukter, og vådproduktet indeholder stort set ikke fri kalk. Koncentrationen af tungmetaller i vådproduktet er derimod lidt større end i det tørre/semitørre restprodukt. Ved kontakt mellem vand og vådproduktet dannes der et perkolat med et betydeligt indhold af opløste salte. Perkolatet har et markant lavere indhold af bly og zink end perkolatet fra de tørre og semitørre restprodukter, mens indholdet af arsen, molybdæn og kviksølv i perkolatet fra vådproduktet kan være højere end i perkolatet fra de tørre og semitørre restprodukter. Den generelt lavere tungmetaludvaskning skyldes hovedsageligt, at vådproduktets indhold af tungmetaller er bundet i tungtopløselige forbindelser med den organiske sulfidforbindelse *trimerkapto-s-triazin* (TMT).

Stofudvaskning

På grund af den potentielt store udvaskelighed af salte og tungmetaller fra restprodukterne fra røggasrensning vil disse ved deponering på ubehandlet form udgøre en betydelig forureningsrisiko for grundvand og overfladevand i mange år fremover. For ikke at skulle opsamle og behandle perkolat i årtier er det derfor nødvendigt, at restprodukterne inden deponering eller eventuel nyttiggørelse behandles,

således at stofudvaskningen reduceres. Da perkolatet fra de tørre/semitørre restprodukter generelt har det største indhold af salte og tungmetaller, har den hidtidige forskning og udvikling vedrørende behandlingsmetoder fokuseret på disse restprodukttyper. Vådproduktet har været betragtet som mindre problematisk i deponeringsmæssig sammenhæng, idet det formodes, at tungmetallerne også på længere sigt vil være stærkt bundne i slammet.

Behandlingsmetoderne for de tørre/semitørre restprodukter omfatter dels forskellige stabiliseringsmetoder, hvor der foretages en fysisk indkapsling og/eller en kemisk stabilisering af restproduktet, dels en række metoder til forceret udvaskning af restprodukternes indhold af salte og tungmetaller før eller i forbindelse med deponeringen. Desuden arbejdes der med kombinationer af forskellige udvasknings- og stabiliseringsmetoder.

Cementstabilisering

Ved cementstabilisering/solidificering blandes restproduktet med cement og vand, hvorefter blandingen udstøbes i forme eller udlægges på deponi i flydende form. Direkte cementstabilisering af ubehandlede tørre og semitørre restprodukter synes imidlertid ikke at være en holdbar løsning. Det skyldes, at der ved denne behandlingsform ikke opnås en tilstrækkelig reduceret udvaskning af salte og tungmetaller fra restprodukterne, samt at cementen på længere sigt vil have en tendens til at smuldre med en forøget stofudvaskning til følge.

Kemisk stabilisering

Kombineres cementstabiliseringen med en kemisk stabilisering ved tilsætning af additiver, som kan fikse restproduktets indhold af tungmetaller, opnås bedre resultater. Resultater af danske udvaskningsforsøg med cementstabiliserede restprodukter har således vist, at tilsætning af natriummetasilikat (vandglas) eller fosforsyre i forbindelse med stabiliseringen medførte en væsentligt reduceret udvaskningshastighed for bly.

Resultater af amerikanske undersøgelser peger endvidere på, at der også uden cementtilsætning vil kunne opnås en væsentligt reduceret blyudvaskning ved tilsætning af fosfater. Fosfaternes stabiliserende virkning skyldes, at de udfælder bly - og sandsynligvis også andre tungmetaller - i forbindelser, som er tungtopløselige ved de forholdsvis høje pH-værdier, som forekommer i perkolat fra tørre/semitørre restprodukter.

Tilsætning af fosfater og andre additiver har imidlertid ingen stabiliserende virkning på restprodukternes indhold af salte, som derfor vil kunne udvaskes i fuldt omfang. En reduktion i saltudvaskningen kræver derfor, at der foretages en forceret udvaskning af restprodukterne.

Termisk stabilisering

Ved termisk behandling af restprodukter smeltes disse ved temperaturer på op til 2.000 °C, og der dannes alt efter den anvendte metode en lavpermeabel glasmasse eller slagge med høj densitet. De potentielle fordele ved termisk behandling er, at der ved smelteprocessen opnås en volumenreduktion, og at der sker en kemisk fiksering af tungmetaller i produktet, samt at eventuelle organiske restforu-

reninger i røggasrensingsproduktet destrueres ved de høje temperaturer, hvorunder behandlingen foregår.

Der foreligger kun ganske få erfaringer med termisk behandling af restprodukter fra røggasrensning. Resultatet af en amerikansk undersøgelse peger på, at det sandsynligvis vil være nødvendigt at udvaske tørre og semitørre restprodukters indhold af salte inden den termiske behandling, idet tilstedeværelsen af klorider vanskeliggør forglasningen og bevirker en forøget fordampning af tungmetaller. Undersøgelsen viste endvidere, at der i laboratorieforsøg kunne opnås et stabilt produkt med en lav udvaskelighed ved vitrifikation af semitørt røggasrensingsprodukt, som var vasket inden behandlingen.

Udviklingen i især Tyskland, Japan og USA, hvor man allerede anvender termiske metoder til stabilisering af andre typer restprodukter, peger på, at der er inden for de næste 5-10 år formodentlig vil være teknologier til termisk behandling af restprodukter fra røggasrensning på markedet. Ulempen ved termiske behandlingsmetoder er imidlertid, at de er relativt dyre på grund af energiforbruget og den forholdsvis avancerede teknologi, som kræves. Det er tankevækkende, at Corning Inc. nu har opgivet at udvikle sin vitrifikationsproces for røggasrensingsprodukter.

Forceret udvaskning

Det grundlæggende princip i de behandlingsteknikker, der anvender forceret udvaskning, er at separere restprodukternes indhold af vandopløselige komponenter fra den ikke-vandopløselige del (remanensen) og efterfølgende rense vaskevandet for dets indhold af opløste tungmetaller. Det er i laboratorie- og pilotskala-forsøg påvist, at det er teknisk muligt at udvaske de tørre og semitørre restprodukters indhold af vandopløselige salte og tungmetaller med vand eller syre og efterfølgende rense vaskevandet for tungmetaller ved kemisk fældning. Resultatet af denne behandling af restprodukterne er en vasket remanens, tungmetallholdigt slam fra rensning af ekstraktet samt en saltholdig spildevandsstrøm. De resulterende restprodukter (remanens og slam) fylder mindre og har bedre udvaskningsegenskaber end det oprindelige restprodukt. Den forcerede udvaskning af restprodukterne kan tænkes udført såvel før deponering som efter anbringelse i et deponi (in-situ).

Resultaterne af danske laboratorie- og pilotskala-forsøg med forceret udvaskning har vist, at ved ekstraktion med en vandmængde svarende til 2-3 gange restproduktets tørvægt (ekstraktion til $L/S = 2-3$ liter/kg) vil ca. 30-40% af tørvægten kunne udvaskes i form af letopløselige salte. pH i vaskevandet vil, såfremt der ikke foretages tilsætning af syre under udvaskningen, indstille sig mellem ca. 10 og 13. Under disse forhold peger forsøgsresultaterne på, at 10-40% af restprodukternes indhold af bly vil kunne udvaskes, mens udvaskningen af de fleste øvrige tungmetaller vil være mindre end 1-2%. Koncentrationen af salte og tungmetaller i perkolat fra restprodukterne vil efter udvaskning til $L/S = 2-3$ liter/kg være væsentligt reduceret.

Erfaringerne fra fuldskalaanlæg til forceret udvaskning af restprodukter er endnu meget begrænsede. Der er således kun fundet

oplysninger om et enkelt anlæg i Schweiz, hvor tørre/semitørre restprodukter fra 4-5 affaldsforbrændingsanlæg udvaskes til L/S = 2 liter/kg, hvorefter remanensen stabiliseres med specialcement. Den stabiliserede remanens består af blokke med dimensionen 1m x 1m x 1m, som anbringes i deponi.

3R-processen

I Tyskland er der udført forsøg med behandling af flyveasken på anlæg med våd røggasrensning med det sure vaskevand fra røggasrensningen og efterfølgende stabilisere den vaskede flyveaskeremanens termisk (3R-processen). Ved processen udnyttes vandets syreindhold til at bringe del af flyveaskens indhold af tungmetaller i opløsning, således at de flyttes over i spildevandet og efterfølgende i fældningsslammet fra vandrensningen. Herved opnås en mere ren flyveaskeremanens end ved en konventionel vådproces.

Symbioseprocessen

I Danmark arbejdes der med udvikling af en proces (symbioseprocessen), som i sit princip minder om den tyske 3R-proces. Ved symbioseprocessen udvaskes de tørre og semitørre restprodukter med syre i form af surt røgvaskevand fra affaldsforbrændingsanlæg med våd røggasrensning. Ved denne fremgangsmåde tilsættes restprodukterne i stedet for kalk i renseanlægget for røgvaskevandet. Forsøg har vist, at der kan udvaskes ca. 50-80% af de tørre og semitørre restprodukters tørvægt i symbioseprocessen. Udvaskningen af tungmetaller fra restprodukterne i forsøg udført ved pH = 2 og pH = 4 var generelt højere end i de ovenfor omtalte forsøg med en ren vandig ekstraktion. Dog var udvaskningen af bly ved ekstraktion med røgvaskevand lavere end ved vandig ekstraktion, hvilket formodentlig skyldes udfældning af blyulfater. Kobber og kviksølv blev slet ikke udvasket fra restprodukterne i forsøgene med symbioseprocessen. For kviksølvs vedkommende var der tværtimod tale om en væsentlig absorption på restproduktet fra røgvaskevandet. På grund af de forholdsvis store slammængder, der produceres i symbioseprocessen ved pH = 2 og 4, og for at forhindre SO₂-udvikling anbefales det at gennemføre processen ved pH = 6.

Behandling af spildevand

Det er eftervist i laboratorieforsøg, at indholdet af tungmetaller i spildevandet fra den vandige ekstraktion eller den sure ekstraktion i symbioseprocessen ved hydroxidfældning og efterfældning med TMT kan bringes ned på acceptabelt lave koncentrationer. Den rensede, saltholdige spildevandsstrøm kan udledes til kommunalt renseanlæg eller marin recipient, idet saltvandet efter tilstrækkeligt fortynding ikke udgør noget miljømæssigt problem. Det er også muligt at udvinde spildevandets indhold af salte ved forskellige inddampnings- og omsaltningsprocesser. Erfaringer fra tyske affaldsforbrændingsanlæg viser imidlertid, at en sådan oparbejdning kan være forbundet med en del tekniske vanskeligheder, og på nuværende tidspunkt er den næppe rentabel på grund af de forholdsvis dårlige afsætningsmuligheder for de oparbejdede salte.

Remanens

Den vaskede remanens og det tungmetallholdige slam fra spildevandsrensningen må p.t. deponeres. I deponeringsmæssig sammenhæng er det en fordel, at den vaskede remanens fylder mindre og er mere fysisk stabil end de ubehandlede tørre og semitørre restprodukter,

samt at stofudvaskningen er væsentligt reduceret. Udvaskningsforsøg med remanenser fra såvel vandig ekstraktion som symbioseprocessen peger imidlertid på, at der kan forekomme en ikke uvæsentlig tungmetaludvaskning efter deponering, og at en yderligere behandling derfor vil være nødvendig. I Danmark er der i pilotskala udført lovende forsøg med ekstraktion af tørt/semitørt restprodukt og efterfølgende stabilisering af den ekstraherede remanens gennem tilsætning af forskellige stabilisatorer både med og uden forudgående eller samtidig karbonatdannelse gennem kuldioxidtilsætning. I et andet dansk projekt er der ved laboratorieforsøg med tørt/semitørt restprodukt gennem samtidig ekstraktion og kuldioxidtilsætning er skabt en remanens med reduceret udvaskning af Pb og Cd.

Slammet fra spildevandsrensningen, som er af samme beskaffenhed som vådproduktet fra den våde røggasrensning, forventes at ville udgøre den volumenmæssigt mindste fraktion til deponering. Slammet har et højt indhold af tungmetaller, og som det er tilfældet for vådproduktet, forventes slammets udvaskningsegenskaber at være gode. Det er imidlertid af afgørende betydning for holdbarheden af en deponeringsløsning for slam såvel fra våd røggasrensning som fra forceret udvaskning af tørre og semitørre restprodukter, at tungmetallerne også på længere sigt er stærkt bundne i slammet. Vådproduktets langtidsstabilitet er imidlertid kun dokumenteret i begrænset omfang. Resultaterne af foreløbig en enkelt undersøgelse peger på, at redoxforholdene har betydning for mobiliteten af forskellige tungmetaller i vådproduktet, samt at et fald i pH ikke uventet vil medføre en forøget udvaskning af tungmetaller. Undersøgelsen viste endvidere, at stofudvaskningen fra vådproduktet *ikke* blev påvirket af tilstedeværelsen af mikroorganismer, og at slammets indhold af TMT derfor tilsyneladende ikke nedbrydes af bakterier i nævneværdigt omfang.

Nyttiggørelse

Der er identificeret en række potentielle muligheder for oparbejdning og nyttiggørelse af restprodukterne eller dele af disse. Blandt mulighederne er ekstraktion og oparbejdning af opløselige salte (kalciumklorid og natriumklorid), eventuelt med efterfølgende fremstilling af gips og saltsyre ud fra kalciumklorid med svovlsyre, fremstilling af klor, ekstraktion og udvinding af diverse metaller samt fremstilling af glasgranulat. Fælles for de fleste af disse processer er, at de må anses for teknisk gennemførlige, men der eksisterer ingen eller meget få konkrete fuldskalaerfaringer med processerne anvendt på røggasrensningsprodukter. Få eller ingen af processerne synes i øjeblikket at være økonomisk attraktive. Disse forhold kan naturligvis ændre sig som følge af konkrete tekniske fremskridt, ændringer i de generelle økonomiske konjunkturer, bevidst økonomisk styring (afgiftspolitik) og/eller ændringer i miljølovgivningen.

Deponeringsstrategier

Det må på denne baggrund anses for sandsynligt, at væsentlige dele af de producerede mængder af røggasrensningsprodukter inden for en overskuelig årrække vil skulle bortskaffes ved deponering. Det må derfor sikres, at der udvikles/afprøves behandlingsformer, som muliggør en miljømæssigt forsvarlig (bæredygtig) deponering af produkterne. Dette bør dog ikke blokere for udvikling, afprøvning

eller revurdering af behandlingsformer, som har til formål at gøre restprodukterne eller dele heraf egnet til nyttiggørelse.

På grundlag af vandbalancen og perkolatets skæbne kan der skelnes mellem fire forskellige deponeringsstrategier: Total indkapsling, opsamling og behandling/bortledning af perkolat, kontrolleret udsivning og ukontrolleret udsivning.

Total indkapsling og opsamling af perkolat forudsætter generelt installation af aktive miljøbelyttende foranstaltninger (d.v.s. systemer, som kræver tilsyn, vedligeholdelse og/eller tilførsel af energi), mens kontrolleret udsivning og ukontrolleret udsivning i mange tilfælde kun forudsætter passive (eller ingen) miljøbeskyttende foranstaltninger (d.v.s. systemer, som ikke kræver tilsyn, pasning og/eller tilførsel af energi). Kun de to sidste strategier kan siges at være bæredygtige på langt sigt, og alle deponier bør derfor enten fra starten eller inden for en overskuelig årrække (f.eks. højst 30-50 år) opnå en tilstand svarende til en af disse strategier. Dette forudsætter, at fluxen af forurenende stoffer ud af deponiet (forårsaget af dannelse og transport af perkolat) gennem forbehandling eller in-situ behandling af restprodukterne og/eller gennem hydraulisk styring med passive systemer alene kan holdes på et niveau, som er miljømæssigt acceptabelt i omgivelserne. Disse principper, som også søges indarbejdet i de fremtidige danske regler for deponering, kan for nogle deponier betyde, at man fra starten over en årrække må anvende én strategi (f.eks. opsamling og behandling af perkolat) og først derefter kan skifte til en anden, mere langsigtet strategi (kontrolleret eller ukontrolleret udsivning).

Deponeringspraksis

Deponeringspraksis for restprodukterne fra røggasrensning varierer betydeligt, ikke alene mellem forskellige lande, men i nogle tilfælde også inden for samme land. De anvendte deponeringsstrategier strækker sig fra total indkapsling af ubehandlede restprodukter, eksemplificeret ved anbringelse af restprodukter under jorden i gamle saltminer i Tyskland, til deponering af cementstabiliseret røggasrensningsprodukt på et enkelt deponi i Sverige under forhold, som næsten svarer til kontrolleret udsivning. I Frankrig deponeres stabiliserede restprodukter i lossepladser for farligt affald med såvel bund- som topmembraner, mens man i USA ofte anbringer en blanding af røggasrensningsprodukter og slagter i tilsvarende lossepladser. I Holland deponeres tørre og semitørre røggasrensningsprodukter uden flyveaske på kontrollerede lossepladser i stablede big bags, hvilket må forudses selv på kortere sigt at kunne give problemer med stabilitet og utilsigtet udvaskning. På en norsk ø deponeres røggasrensningsprodukter sammen med andre affaldstyper efter hel eller delvis neutralisering og reaktion med affaldssvovlsyre i et deponi med opsamling og behandling af perkolat.

I Danmark sker der dels en oplagring af røggasrensningsprodukter i big bags i indendørs lagre og på kontrollerede lossepladser, dels en mere traditionel, men i princippet også midlertidig deponering på specielle lossepladser eller i separate celler med perkolatopsamling. Man afventer udfærdigelse af landsplandirektiv og udpegning af

specialdeponier samt udarbejdelse af nye retningslinjer for deponering af restprodukterne.

Alle perkolatdata fra deponier med tørt/semitørt røggasrensningsprodukt, som er deponeret uden først at være ekstraheret med vand, viser, at der sker en stor udvaskning af salte, specielt klorider, også selv om restprodukterne er stabiliseret med betydelige mængder cement. For ikke-stabiliserede restprodukter ses endvidere betydelige koncentrationer af tungmetaller i perkolatet. Også perkolatet fra restprodukt fra de våde processer indeholder betydelige mængder salte og, i hvert fald i starten, væsentlige koncentrationer af sporelementer/tungmetaller. Observationer af perkolatsammensætningen fra fuldskaladeponier har i store træk bekræftet resultaterne af udvaskningsforsøg i laboratorie- og pilotskala med såvel tørre og semitørre restprodukter som vådprodukter med flyveaske.

På grundlag af den gennemførte udredning kan der gives følgende anbefalinger vedrørende den fremtidige håndtering af røggasrensningsprodukter fra affaldsforbrændingsanlæg i Danmark:

Deponeringsmulighed bør sikres

På grund af usikkerheden omkring de konkrete tekniske og økonomiske muligheder for at nyttiggøre røggasrensningsprodukterne må det anbefales, at det som første prioritet sikres, at der etableres behandlings- og deponeringsmetoder, som kan muliggøre en miljømæssigt sikker og bæredygtig deponering. Dette skal dog ikke være nogen hindring for sideløbende forsøg med forskellige former for nyttiggørelse, idet nyttiggørelse alt andet lige naturligvis altid vil være at foretrække frem for deponering.

Indledende ekstraktion

For de tørre/semitørre produkter og flyveaske kan det generelt anbefales, at det første trin i en behandling er en fjernelse af størstedelen af de umiddelbart opløselige salte, f.eks. gennem en vandig ekstraktion. Fjernelsen af saltene vil dels i sig selv reducere forureningspotentiallet, dels i mange tilfælde have en gunstig indflydelse på en efterfølgende stabilisering med henblik på at reducere den potentielle udvaskning af sporelementer/tungmetaller. Dette gælder naturligvis ikke for eventuelle behandlingsmetoder, som er baseret på, at det behandlede materiale har et højt saltindhold. Det vil i mange tilfælde kunne anbefales, at restprodukt fra den våde proces iblandet flyveaske behandles på tilsvarende vis.

Spildevandsrensning

Gennem en rensning af vandfasen for sporelementer, f.eks. ved pH-justering og TMT-fældning, bør det sikres, at det saltholdige, rensede spildevand fra ekstraktionen af et restprodukt efterfølgende kan udledes til en (marin) recipient eller, som anden prioritet, til et spildevandsrensningsanlæg.

Stabilisering af remanens

Det anbefales ligeledes, at der tilvejebringes metoder til (kemisk) stabilisering af den udvaskede remanens, som sikrer, at denne efterfølgende sammen med slammet fra rensningen af spildevandet kan deponeres kystnært efter en strategi baseret på kontrolleret udsivning. Såfremt remanensen søges oparbejdet med henblik på nyttiggørelse, må det tilsvarende sikres, at alle sekundære restprodukter kan

nyttiggøres eller deponeres som beskrevet ovenfor. På baggrund af gode udenlandske og danske undersøgelsesresultater kan det anbefales, at det overvejes at lade stabilisering med fosfat indgå i behandlingen af remanensen.

Kortest muligt udvaskningsforløb

Såfremt det viser sig ikke at være muligt at opnå så god en remanenskvalitet, at der kan anvendes kontrolleret udsivning, anbefales det, at der i stedet anvendes en deponeringsstrategi svarende til opsamling og behandling af perkolat. Det skal så gennem maksimering af udvaskningen tilstræbes, at der forløber kortest mulig tid, inden det deponerede materiale har opnået en kvalitet, som tillader en overgang til kontrolleret udsivning.

In-situ udvaskning

Med henblik på at undgå en eventuel fremtidig fjernelse af allerede deponerede tørre/semitørre eller våde røggasrensningsprodukter fra kontrollerede lossepladser med perkolatopsamling anbefales det, at der hurtigst muligt tilvejebringes erfaringer med forceret in-situ udvaskning, jf. de forsøg, som er planlagt på AV Miljø. Det anbefales, at sådanne erfaringer også udnyttes ved projektering af nye restproduktdeponier.

Undersøgelse af vådprodukt

Det anbefales, at der iværksættes undersøgelser af de miljø- og deponeringsmæssige egenskaber af slammet fra vådprocessen (uden iblandet flyveaske), da datagrundlaget på dette område er mangelfuldt. Mulighederne for gennem behandling at gøre slammet mere deponeringsegt eller egnet til nyttiggørelse bør ligeledes undersøges.

Testprotokol

Det anbefales, at der fastlægges en protokol for testning og vurdering af den miljømæssige kvalitet af behandlede og ubehandlede restprodukter. Første trin i en sådan testning kunne være gennemførelse af en pH-statisk udvaskning ved $L/S = 100$ liter/kg og $pH = 4, 5, 6, 7$ og 8 . Andet trin kunne være et udvaskningsforsøg under mere realistiske forhold, som simulerer betingelserne i et langtidsscenario (f.eks. et kolonne- og/eller batchforsøg).

Smeltning/forglasning

Det anbefales, at der indtil videre ses bort fra behandlingsmetoder for røggasrensningsprodukter, som er baseret på smeltning eller forglasning, da erfaringerne med højtemperaturbehandling endnu er begrænsede.

1 Indledning

1.1 Baggrund

Affaldsforbrænding er et væsentligt led i den danske affaldsbehandling, idet der årligt forbrændes ca. 2 millioner tons affald svarende til ca. 35% af den totale affaldsmængde på landets p.t. 31 forbrændingsanlæg (Miljøstyrelsen, 1996; Hjelmar, 1996).

Sure gasser

Røggassen fra forbrændingsprocessen indeholder udover forbrændingsprodukterne kuldioxid og vand bl.a. støvpartikler (flyveaske) og sure gasser. Indtil ca. 1989 blev røggassen fra de fleste affaldsforbrændingsanlæg kun rensat for flyveaske i et filter, inden den gennem skorstenen blev udledt til atmosfæren. Siden 1986 har der været krav om, at røggassen fra nyetablerede anlæg renses for dens indhold af sure gasser. Dette krav trådte endvidere i kraft for igangværende anlæg i 1992, og der er desuden specifikke emissionsgrænser for forskellige tungmetaller/sporelementer (Miljøstyrelsen, 1986; Miljøministeriet, 1991).

I dag har næsten alle danske affaldsforbrændingsanlæg fået installeret udstyr til rensning for sure gasser. Røggasrensningen foregår ved enten at tilsætte kalk direkte til røggassen (tør/semitør proces) eller ved at vaske røggassen med vand og efterfølgende neutralisere og rense det sure vaskevand. 18 anlæg har således valgt de tørre/semitørre processer, mens 13 anlæg (10 igangværende + 3 planlagte) anvender den våde proces (Rasmussen et al., 1995). Ved de tørre/semitørre renseprocesser resulterer røggasrensningen i, at der udskilles et pulverformigt restprodukt, som bl.a. indeholder overskudskalk, forskellige reaktionsprodukter samt flyveaske, mens der ved den våde renseproces produceres spildevand og slam fra vandrensningen samt flyveaske.

Fast affald

Rensningen af røggassen medfører en væsentlig reduktion i luftforureningen fra affaldsforbrændingsanlæggene, men indebærer samtidig, at der dannes betydelige mængder fast affald, som skal bortskaffes, og som udgør et nyt potentielt forureningsproblem. Den primære miljørisiko ved restprodukterne fra røggasrensning skyldes deres høje indhold af let udvaskelige salte og sporelementer/tungmetaller. Det er således ikke uden problemer at bortskaffe disse restprodukter til deponering, idet de på ubehandlet form vil udgøre en betydelig forureningsrisiko for grundvand og overfladevand i mange år fremover. Dette problem forventes i et vist omfang at kunne løses ved, at restprodukterne, når de er slutdeponeret, er behandlet, således at deres indhold af udvaskelige forureningskomponenter bringes på en mere stabil form eller eventuelt udvindes fra restproduktet med henblik på nyttiggørelse.

Centrale depoter

Miljøministeriet (1992) har tiltrådt en plan for bortskaffelse af restprodukterne, der bl.a. indebærer, at disse efter behandling samles på 2-3 centrale depoter for endelig deponering. Da det imidlertid endnu ikke er afklaret, hvordan restprodukterne skal behandles, og de centrale depoter

ikke er endeligt udpeget, opbevares der indtil videre ca. 120.000 tons restprodukter i henhold til tidsbegrænsede godkendelser på specialdepoter rundt omkring i landet. Udover denne mængde forventes røggasrensningen på affaldsforbrændingsanlæggene fremover at ville producere ca. 60.000 tons restprodukt pr. år.

Forskning og udvikling

I Danmark og udlandet er der inden for de sidste 5-10 år igangsat en del forskning og udvikling med det formål at finde miljømæssigt acceptable løsninger på problemet med bortskaffelse af restprodukterne fra røggasrensningen. Resultaterne af såvel danske som udenlandske undersøgelser frem til og med 1991 er bl.a. beskrevet i Miljøprojekter nr. 146 (Hjelmar og Thomassen, 1990) og Miljøprojekt nr. 193 (Hjelmar, 1992). I arbejdet med valg af fremtidig løsningsmodel for røggasrensningsprodukterne har der imidlertid været behov for en opdateret oversigt over udviklingen inden for området. På denne baggrund bevilgede Rådet vedrørende mindre forurenende teknologi og genanvendelse i 1994 midler til at igangsætte dette projekt efter ansøgning fra Dansk Restprodukt håndtering A.m.b.a.

1.2 Formål

Formålet med projektet har været:

- at tilvejebringe en opdateret oversigt over metoder til behandling og deponering af restprodukter fra røggasrensning indeholdende de nyeste resultater fra danske og udenlandske undersøgelser,
- at foretage en evaluering af de gennemgåede metoders miljømæssige, tekniske og økonomiske aspekter,
- at anbefale, hvilke metoder der forekommer bedst egnede under danske forhold, samt i den forbindelse udpege eventuelle områder, hvor der bør foretages yderligere forskning og udvikling.

1.3 Fremgangsmåde

Videnindsamling

Den gennemførte videnopsamling er foretaget ved litteratursøgning, personlig kontakt til en række institutioner, firmaer og enkeltpersoner i ind- og udland samt deltagelse i konferencen WASCON 94, der udgør et internationalt forum for præsentation af forskningsresultater inden for bl.a. behandling og deponering af restprodukter fra affaldsforbrænding.

Rapporten indledes i kapitel 2 med en kortfattet beskrivelse af røggasrensningsprocesserne, de dannede restprodukters fysiske og kemiske egenskaber samt stofudvaskningen fra ubehandlede restprodukter. Formålet med kapitel 2 er primært at danne baggrund for de følgende kapitlers gennemgang og evaluering af behandlingsmetoder for restprodukterne.

I kapitel 3 gives en oversigt over de forskellige disponeringsmuligheder for restprodukterne og den indbyrdes sammenhæng mellem disse.

I kapitlerne 4 og 5 følger en detaljeret gennemgang af forskellige teknikker til behandling af restprodukterne med det formål at reducere stofudvaskningen fra dem og dermed gøre dem mere deponeringsegnede.

Stabilisering

I kapitel 4 beskrives og evalueres således forskellige metoder til stabilisering og solidificering af restprodukterne ved hjælp af bl.a indstøbning i cement, tilsætning af forskellige kemiske stabiliseringsmidler samt højtemperaturbehandling.

Forceret udvaskning

I kapitel 5 gennemgås forskellige behandlingsformer, der tager udgangspunkt i en forceret udvaskning af restprodukternes indhold af opløselige salte og tungmetaller efterfulgt af en separation af vaskevandets indhold af tungmetaller og de i miljømæssig sammenhæng mindre problematiske salte.

Deponering

I kapitel 6 diskuteres deponering, herunder nogle af de forholdsvis få erfaringer, der foreligger fra fuldskaladeponeringer af restprodukter fra røggasrensning.

Rapporten afsluttes med en sammenfatning og konklusion vedrørende de gennemgåede metoders fordele og ulemper. Desuden er der foretaget en række anbefalinger af, hvilke behandlingsformer der på baggrund af det gennemgåede materiale forekommer bedst egnede i Danmark, samt hvilke behov der er for yderligere forskning og udvikling i metoder til behandling af restprodukterne fra røggasrensning.

2 Restprodukter fra røggasrensning

I dette kapitel gives der en oversigt over de forskellige metoder, som anvendes til rensning af røgen for sure gasser på danske anlæg, de producerede restprodukters fysiske og kemiske karakteristika samt udvaskningsmæssige egenskaber. Kapitlets primære formål er at danne baggrund for de følgende kapitlers mere indgående behandling af forskellige metoder til behandling og deponering af røggasrensningsprodukter.

2.1 Røggasrensningsmetoder

Rensning for sure røggasser

Røggassen fra affaldsforbrænding indeholder dels gasformige forbrændingsprodukter som kuldioxid, vand og sure gasser, dels finkornet, partikulært materiale, som betegnes flyveaske. Historisk set startede man med at rense røggassen for partikler ved udskillelse af flyveasken i filtre. Siden 1986 har det desuden været et krav, at røggassen renses for dens indhold af sure gasser, og der er endvidere specifikke emissionsgrænser for forskellige tungmetaller.

På danske affaldsforbrændingsanlæg anvendes der i dag to principielt forskellige metoder til rensning af røgen for sure gasser:

Tør eller semitør proces

Der indblæses hydratkalk i røggassen, hvorved de sure gasser omdannes til faste stoffer, som udskilles sammen med flyveasken i et filter.

Våd proces

Røggassen renses først for flyveaske, hvorefter dens indhold af sure gasser bringes på opløst form ved vask med vand og/eller base. Det brugte vaskevand neutraliseres med kalk og renses for tungmetaller.

I det følgende gives en kort oversigt over disse rensemetoders kemi og teknik. For en mere udførlig beskrivelse af røggasrensningen på affaldsforbrændingsanlæg henvises til Hjelm og Thomassen (1990), Blinksbjerg og Dalager (1994) samt Rasmussen et al. (1995).

2.1.1 Tør og semitør proces

Kalk

Ved tørprocessen (TP) indblæses der pulverformigt kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) til røggassen efter forbrændingsanlæggets kedel. Kalken reagerer med de sure gasser, som først og fremmest udgøres af saltsyre (HCl) og i mindre omfang af svovldioxid (SO_2) og fluorbrinte (HF). Ved reaktionerne mellem kalk og sure gasser dannes der faste stoffer (CaCl_2 , CaSO_4 , CaSO_3 , CaF_2), og desuden udkondenserer og udfælder en del tungmetaller i processen. Idet kontakten mellem reaktanterne ikke er optimal, anvendes der normalt et støkiometrisk forhold mellem kalken og de sure gasser på 2:1.

Principielt adskiller reaktionerne i den semitørre proces (SP) sig ikke fra reaktionerne i den tørre proces. Forskellen mellem de to processer består i, at kalken i den semitørre proces opslemmes i vand, før den sprøjtes ind i røggassen. Herved opnås en bedre kontakt mellem kalk og røggas, og der kan derfor doseres en mindre kalkmængde. Ved den semitørre proces tilsættes kalken således normalt i et støkiometrisk forhold mellem kalk og sure gasser på 1,5:1.

Kviksølv og dioxiner

På nogle anlæg injiceres der endvidere natriumsulfid eller aktivt kul sammen med kalken for at forbedre fjernelsen af kviksølv og dioxiner fra røggassen.

De dannede reaktionsprodukter fra tør og semitør processerne opfanges på de fleste anlæg sammen med røggassens indhold af flyveaske i et pose- eller elektrofilter. De producerede restproduktmængder pr. ton affald forbrændt er vist i tabel 2.1. Tallene i tabellen er baseret på oplysninger fra danske affaldsforbrændingsanlæg indhentet i 1993 (Rasmussen et al., 1995) samt data fra danske og udenlandske anlæg indsamlede af IAWG (1995).

Tabel 2.1

Producerede restproduktmængder pr. ton affald forbrændt ved forskellige metoder til røggasrensning (efter Rasmussen et al., 1995; IAWG, 1995).

	TP	SP	VP
Restprodukt inkl. flyveaske (kg TS/t affald) ¹	24 - 50	16 - 36	-
Flyveaske (kg TS/t affald) ²	10 - 30	10 - 30	10 - 30
Slam fra vandrensning (kg TS/t affald) ²	-	-	0,5 - 5
TP: tør proces SP: semitør proces VP: våd proces 1: data fra Rasmussen et al. (1995) 2: data fra Rasmussen et al. (1995) og IAWG (1995)			

Som det fremgår af tabel 2.1, genererer tørprocessen en større mængde restprodukt pr. ton affald forbrændt end den semitørre proces. Dette skyldes, at restproduktet fra tørprocessen har det største indhold af ureageret overskudskalk. Restproduktet fra tørprocessen indeholder typisk ca. 50% flyveaske, mens den relative andel af flyveaske i det semitørre restprodukt er en smule større.

2.1.2 Våd proces

Ved de våde processer (VP) udskilles flyveasken først, hvorefter røggassen vaskes med vand. Røggassens indhold af sure gasser absorberes effektivt i vaskevandet, som reagerer stærkt surt (pH = 0,5 - 1,0).

Udover røggassens indhold af saltsyre opløses der også tungmetaller i vaskevandet. Det lave pH samt den høje kloridkoncentration formodes at fremme absorptionen af bl.a. kviksølv (Blinksbjerg og Dalager, 1994). Efter røgvasken neutraliseres det sure vaskevand ved tilsætning af kalk. Såfremt der yderligere skal fjernes SO_2 fra røggassen, vaskes denne i et efterfølgende trin under neutrale eller alkaliske forhold.

Spildevand

Spildevandet fra vaskeprocesserne neutraliseres og renses for indhold af tungmetaller, inden det ledes til kloakken. Neutraliseringen foretages ofte ved tilsætning af CaCO_3 til hævnning af pH fra 0,5 - 1 til pH = 3 efterfulgt af tilsætning af Ca(OH)_2 , så pH hæves yderligere til 8,5. Spildevandets indhold af saltsyre omdannes herved til opløst CaCl_2 , og ved det svagt basiske pH fælder mange af de opløste tungmetaller ud som hydroxider.

For at opnå en yderligere fjernelse af tungmetaller fra spildevandet efterfældes der desuden med en vandig opløsning af det organiske fældningsmiddel TMT (*trimerkapto-s-triazin*). TMT danner via sulfidbindinger et meget tungtopløseligt bundfald med især divalente tungmetaller.

Efter udfældningen af tungmetallerne ledes det rensede spildevand med dets høje indhold af letopløselige salte (primært CaCl_2) til kloakken.

Slam

Det producerede tungmetaltholdige slam består af en blanding af udfældede hydroxider, karbonater og TMT-forbindelser samt organiske polymerer, der er tilsat for at forbedre slammets flokkuleringsegenskaber. Slammet - eller vådproduktet, som det også kaldes - blandes ofte sammen med den forudskilte flyveaske før deponering. Som det fremgår af tabel 2.1, udgør slammet kun en mindre del af den samlede restproduktmængde fra anlæg med våd røggasrensning. Det fremgår endvidere af tabellen, at der produceres en mindre mængde fast restprodukt fra den våde proces end fra tør og semitør processerne. Dette skyldes primært, at de opløselige salte og kalken ved den våde proces havner i spildevandet og ikke i restproduktet.

2.2 Restprodukternes fysiske egenskaber og kemiske sammensætning

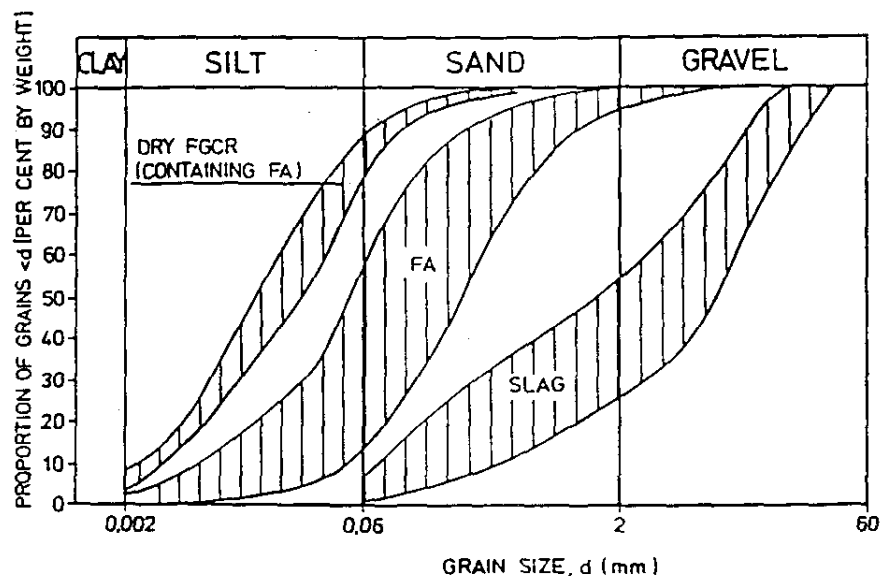
I dette afsnit gennemgås kort restprodukternes fysiske egenskaber og kemiske sammensætning. For en mere detaljeret beskrivelse af disse forhold henvises til Hjelmars (1992) samt IAWG (1995).

2.2.1 Fysiske egenskaber

Restprodukter fra tørre/semitørre processer

Fint pulver

Restprodukterne fra tør og semitør processerne er et tørt, finkornet, hygroskopisk (vandsugende) pulver. Typiske partikelstørrelsesfordelinger (kornkurve) for tørt/semitørt restprodukt samt flyveaske alene er vist i figur 2.1. Som det fremgår af figuren, indeholder det tørre/semitørre restprodukt en større andel af finkornet materiale end selve flyveasken.



Figur 2.1

Partikelstørrelsesfordeling for bl.a. tørt restprodukt og flyveaske (IAWG, 1995). FGRC = "flue gas cleaning residue" (tørt restprodukt), FA = "fly ash" (flyveaske).

Vandsugende egenskaber

Tørre og semitørre restprodukter, som er i kontakt med atmosfærisk luft, vil gradvis optage fugt fra luften og omdannes fra et støvet finkornet materiale til en mere klumpet og måske ligefrem flydende konsistens. Restprodukternes store vandoptagelsesevne skyldes først og fremmest calciumklorids hygroskopiske egenskaber.

Massefylde

Massefylden af de tørre/semitørre restprodukter er naturligvis afhængig af vandindholdet. Ved vandindhold på 30-40% (w/w) kan tørre og semitørre restprodukter indstøpes til massefylder på ca. 1,2 - 1,4 tons/m³ (IAWG, 1995). Ved udlægning af semitørre og tørre restprodukter med vandindhold nær det optimale (ca. 25% (w/w)) i tynde lag på ca. 15 cm og komprimering ved overkørsel med dozer mindst 3 gange er der på AV Miljø opnået komprimeringsgrader på ca. 80% standard proctor svarende til en tørhedsitet på 1,15 tons/m³ (maksimal lejrings-tæthed = 1,44 tons/m³) (COWI, 1995).

Permeabilitet

Forsøg med semitørt restprodukt har vist, at produktet hærder hurtigt efter tilsætning af vand, men at trykstyrken af det fugtede produkt var faldende, jo længere det havde været opbevaret før befugtningen. Jo dårligere trykstyrken er af produktet, jo højere er den hydrauliske ledningsevne. Feltmålinger af den hydrauliske ledningsevne i kompakteret og deponeret semitørt røggasrensningsprodukt gav hydrauliske lednings-evner i intervallet $1,3 \times 10^{-7}$ - $7,6 \times 10^{-6}$ m/s (IAWG, 1995).

Restprodukter fra vådprocessen

Det tungmetalholdige slam fra vådprocessen har efter bundfældning typisk et tørstofindhold på 5-10% (w/w). I de tilfælde, hvor slammet opblandes med flyveaske, har det resulterende restprodukt typisk et tørstofindhold på 70-75% (w/w).

Ved udlægning af en blanding af vådt restprodukt og flyveaske med et vandindhold nær det optimale (ca. 27% (w/w)) i tynde lag på ca. 15-20 cm og komprimering ved overkørsel med statisk tromle ca. 6 gange er der på AV Miljø opnået komprimeringsgrader på ca. 92% standard proctor svarende til en tørdensitet på ca. 1,3 tons/m³ (maksimal lejrings-tæthed = 1,44 tons/m³) (COWI, 1995).

2.2.2 Kemisk sammensætning

Den kemiske sammensætning af restprodukter fra røggasrensning er vist i tabel 2.2. For de tørre/semitørre restprodukter samt for flyveaske er der i tabellen angivet variationsintervaller for stofindholdet på baggrund af data fra flere forskellige danske forbrændingsanlæg. For vådprodukt iblandet flyveaske er der angivet data fra ét svensk anlæg, og for vådprodukt uden indhold af flyveaske er der angivet data fra ét dansk anlæg.

Stofsammensætningen er i tabellen angivet på elementform. De fleste elementer findes primært som forskellige mineralske faser af oxider og klorider i restprodukterne.

Hovedkomponenter

Som det fremgår af tabel 2.2, har restprodukterne generelt et højt indhold af calcium og klorid samt af stoffer, som er knyttet til restprodukternes indhold af flyveaske (Si, Al, K, Fe, Mg m.v.). Desuden har restprodukterne et højt indhold af tungmetallerne bly og zink. Barium, kobber, mangan, kviksølv og tin forekommer også i relativt høje koncentrationer (> 1.000 mg/kg), mens de øvrige tungmetaller/sporelementer er til stede i koncentrationer mindre end 1.000 mg/kg.

Organiske forbindelser

Restprodukternes indhold af organisk stof målt som TOC (total organisk kulstof) er generelt lavt. Glødetabet, der ligeledes ofte anvendes som et mål for indholdet af organisk stof, er en del højere, hvilket imidlertid må tilskrives tab af kemisk bundet vand og evt. uorganisk kulstof under glødetabsbestemmelsen. Hjelm (1992) fandt, at indholdet af polyklorerede dibenzo-p-dioxiner og dibenzofuraner var mindre end 100 µg/kg TS i restprodukter fra tør og semitør røggasrensning, mens indholdet var noget højere i restproduktet fra våd røggasrensning (i størrelsesordenen 300 µg/kg).

Alkalinitet

De flyveaskeholdige restprodukter har en høj alkalinitet (syreneutraliseringskapacitet) og reagerer basisk i vandig opløsning. Restproduktet fra den tørre proces har den højeste alkalinitet på grund af dets indhold af overskudskalk. Restprodukternes indhold af flyveaske er imidlertid også medvirkende årsag til de forholdsvis høje alkaliniteter, hvilket bl.a. kan ses af den lave alkalinitet, som karakteriserer vådproduktet uden indhold af flyveaske.

Sammenlignes restprodukterne indbyrdes, fremgår det, at en del tungmetaller forekommer i højere koncentrationer i vådproduktet end i restprodukterne fra de tørre og semitørre processer. Dette skyldes bl.a., at vådproduktets indhold af tungmetaller ikke, som det er tilfældet i de tørre og semitørre restprodukter, "fortyndes" på grund af tilstedeværelsen

Tabel 2.2

Kemisk sammensætning af flyveaskeholdige tørre og semitørre restprodukter, vådprodukt med og uden indhold af flyveaske samt flyveaske alene (efter Hjelmar (1992 og 1993); Flyvbjerg et al. (1996)).

PARA-METER	ENHED	TP/SP ¹	VP (inkl. flyveaske) ²	VP (ekskl. flyveaske) ²	FLYVEASKE ³
Cl	g/kg TS	130 - 220	71	-	47 - 101
Ca	"	190 - 250	110	210	102 - 130
Si	"	69 - 98	120	61	95 - 190
Al	"	22 - 46	71	19	49 - 78
Na	"	12 - 19	28	2,5	23 - 57
K	"	27 - 34	35	2,2	30 - 47
Fe	"	6,1 - 18	15	17	18 - 35
Mg	"	7,1 - 12	23	20	15 - 19
S	"	12 - 18	26	-	11 - 32
Ti	"	2,5 - 5,1	8,4	-	7,5 - 9,5
P	"	2,4 - 4,6	6,0	-	7,3 - 9,6
Ag	mg/kg TS	14 - 60	53	-	34 - 95
As	"	65 - 260	190	510	49 - 320
Ba	"	760 - 1.400	1.900	340	920 - 1.800
Cd	"	140 - 200	270	620	250 - 450
Co	"	10 - 15	22	12	29 - 69
Cr	"	150 - 240	390	360	180 - 530
Cu	"	640 - 1.100	1.300	2.700	890 - 3.200
Hg	"	9,3 - 19	38	1.700	1,4 - 6
Mn	"	280 - 630	1.400	2.800	1.000 - 1.700
Mo	"	9,3 - 16	20	12	26 - 49
Ni	"	23 - 63	67	50	100 - 240
Pb	"	4.200 - 6.500	4.200	17.000	7.400 - 19.000
Se	"	8,2 - 16	12	-	6,1 - 31
Sn	"	620 - 780	1.000	-	1.400 - 1.600
Sr	"	400 - 500	200	300	80 - 250
Zn	"	14.000 - 18.000	23.000	41.000	19.000 - 52.000
V	"	26 - 50	62	-	32 - 77
pH		12,1 - 12,4	10,5	9,3	7 - 11,3
Alk.	ækv./kg TS	5,6 - 12	4,5	0,6	2,5 - 3,5
Gl.tab	g/kg TS	28 - 49	110	-	11 - 13
TOC	g/kg TS	6 - 9	17	-	2,7 - 7,7
1: Variationsinterval for 4 prøver 2: 1 prøve 3: Variationsinterval for 5 prøver Alk.: Alkalinitet Gl.tab: Glødetab bestemt ved 550 °C TOC: Totalt organisk kulstof					

af overskudskalk og CaCl₂, samt at nogle tungmetaller (især kviksølv) udskilles bedre fra røggassen ved den våde proces.

Sammenholdes den kemiske sammensætning af restprodukterne med den kemiske sammensætning af flyveasken, fremgår det bl.a. af tabel 2.2, at restprodukterne fra både de tørre/semitørre processer og vådprocessen har et højere indhold af kviksølv end flyveasken. For de fleste af de

øvrige tungmetaller er indholdet i flyveasken større end eller af samme størrelsesorden som i restprodukterne. En undersøgelse af indholdet af tungmetaller/sporelementer i et restprodukt fra tørprocessen, hvorfra flyveasken var fjernet ved effektiv forudskillelse, viste, at indholdet af de fleste af disse med undtagelse af specielt kviksølv var meget lavt og formodentlig primært stammede fra kalk og/eller vand anvendt i røggasrensningen (IAWG, 1995). Dette resultat tyder på, at hovedparten af tørre/semitørre restprodukters indhold af tungmetaller/sporelementer kan være knyttet til flyveasken.

2.3 Stofudvaskning fra ubehandlede restprodukter

I dette afsnit beskrives først en række faktorer, som er af betydning for stofudvaskningen fra restprodukter, samt principperne i de metoder, der anvendes til måling af stofudvaskningen i udvaskningsforsøg. Derefter resumeres resultaterne af nogle primært danske laboratorieudvaskningsforsøg med forskellige typer restprodukter fra røggasrensning. Da restprodukterne kun har været produceret og deponeret i en kortere årrække, foreligger der endnu kun meget få målinger af sammensætningen af perkolat fra eksisterende restproduktdeponier og slet ingen længere måleserier. Nogle data fra forskellige deponier er beskrevet i kapitel 6.

2.3.1 Faktorer af betydning for stofudvaskningen

Størrelsen og hastigheden af stofudvaskningen afhænger primært af vandgennemstrømningen og det kemiske miljø, som opstår i det gennemstrømmende vand. Vandgennemstrømningen er bl.a. betinget af restproduktets hydrauliske ledningsevne samt den mængde vand, der kommer i kontakt med. De vigtigste parametre til beskrivelse af det kemiske miljø er pH, ionstyrke og redoxforhold i det gennemstrømmende vand, efter at det har været i kontakt med restproduktet.

Vandgennemstrømning og L/S-forhold

For restprodukter på granulær form vil stofudvaskningen som regel være forårsaget af en konvektiv gennemstrømning af restproduktet. Gennemstrømningshastigheden vil være afhængig af den hydrauliske gradient og restproduktets hydrauliske ledningsevne. Ved normalt forekommende gennemstrømningshastigheder vil der ofte eksistere en ligevægtslignende tilstand mellem det gennemsivende vand og restproduktet, som vil styre sammensætningen af vandfasen (perkolatet).

Definition af L/S

Vandfasens sammensætning vil som regel ændre sig med tiden eller med mængden af gennemstrømmende vand, fordi der hele tiden fjernes stof med vandet. Det er derfor ofte hensigtsmæssigt at beskrive sammensætningen af perkolat fra udvaskning af restprodukter som funktion af væske-/faststofforholdet ($L/S = \text{Liquid/Solid}$), hvor L er den samlede vandmængde, som på et givet tidspunkt er strømmet gennem materialet, mens S er tørvægten af det gennemstrømmede restprodukt. Som enhed for L/S anvendes som regel liter/kg eller m^3/ton , hvor det oftest er underforstået, at masseenheden er kg eller ton *tørvægt*.

Såfremt stofudvaskningen beskrives som funktion af L/S, er det i et vist omfang muligt at se bort fra de specifikke fysiske forsøgsbetingelser, hvorunder udvaskningen blev bestemt. Dette muliggør bl.a. en anvendelse af laboratorie- og pilotskalaundersøgelser til estimering af udvaskningsforløbet i en konkret deponeringssituation (Hjelmar, 1992).

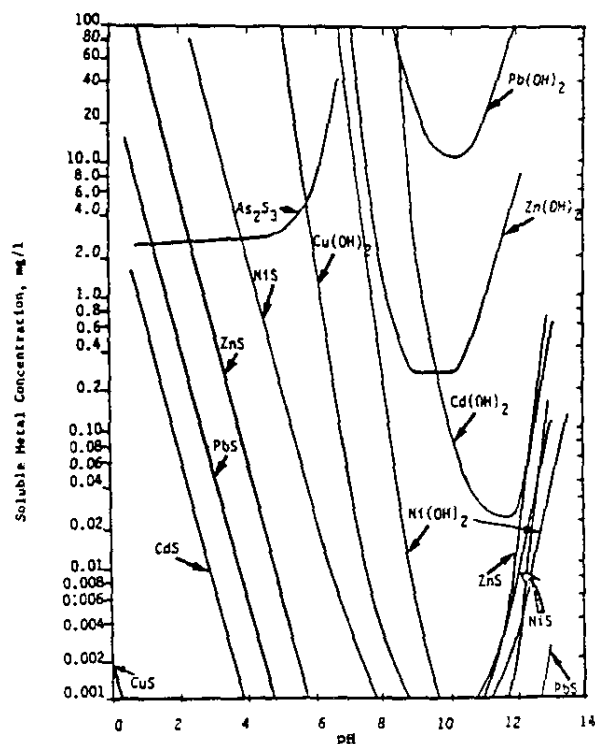
Kemiske forhold

Salte og sporelementer

Opløseligheden og dermed udvaskningen af restprodukternes indhold af salte og tungmetaller bestemmes af et komplekst samspil mellem forskellige kemiske reaktioner, som foregår mellem faststof- og væskefase samt mellem opløste komponenter i selve væskefasen. Opløselighedsreaktionerne er bl.a. afhængige af, på hvilke mineralske former de enkelte komponenter forekommer i restproduktet, samt hvilke tilstandsformer de antager i vandfasen.

For tungmetallernes vedkommende spiller især pH-værdien, ionstyrken samt tilstedeværelsen af kloridioner, som kan danne opløselige komplekser med mange tungmetaller, en stor rolle for opløseligheden. pH-værdiens betydning for opløseligheden af en række tungmetallhydroxider og -sulfider er illustreret i figur 2.2.

Som det fremgår af figuren, er opløseligheden af hydroxiderne mindst ved pH-værdier mellem 8,5 - 10,5. Ved pH-værdier under 8 og over 11 er der en markant stigning i opløseligheden af mange af tungmetallhydroxiderne.



Figur 2.2

En række tungmetallhydroxid- og -sulfid- opløselighed som funktion af pH (Peters and Shem, 1993).

Computerbaserede geokemiske modeller har i de senere år vundet indpas som et nyttigt værktøj ved vurderinger af sammensætningen af bl.a. perkolat fra røggasrensingsprodukter. Ved hjælp af modellerne er det muligt at beregne perkolatsammensætningen under forskellige antagelser om, hvilke processer der styrer opløseligheden af de forskellige komponenter. Sådanne beregninger kan i kombination med eksperimentelle resultater anvendes til at opnå en øget forståelse for de processer, som foregår ved udvaskning af restprodukterne. Modellerne er desuden et nyttigt værktøj til forudsigelse af perkolatsammensætningen i forbindelse med forskellige former for behandling af restprodukterne samt på længere sigt i forskellige deponeringssituationer.

2.3.2 Resultater fra udvaskningsforsøg

Fremgangsmåde ved udvaskningsforsøg

Den eksisterende viden om restprodukternes udvaskningsegenskaber stammer primært fra resultaterne af udvaskningsforsøg i laboratorieskala. De mest anvendte laboratoriemetoder til undersøgelse af stofudvaskningen fra restprodukterne fra røggasrensning er batch- og kolonneudvaskningsforsøg. Her skal kort redegøres for principperne i disse former for udvaskningsforsøg. For en mere udførlig beskrivelse af de forskellige former for udvaskningsforsøg henvises til Hjelmars (1992) og Hjelmars og Trabergs (1995). Der er også foretaget udvaskningsforsøg med semitørre restprodukter og slam + flyveaske fra vådprocessen i pilotskala, se afsnit 5.3 (COWI, 1995).

Batchforsøg

Ved batchudvaskningsforsøg udrystes restproduktet med vand ved et veldefineret L/S-forhold i én eller flere omgange. Efter udrystning i et nærmere defineret tidsrum separeres vandet og restproduktet ved centrifugering eller filtrering, og vandfasen analyseres for indhold af relevante stoffer. Batchforsøgene anvendes især til at undersøge stofudvaskningen ved høje L/S-forhold ($L/S > 2-5$ liter/kg).

Kolonneforsøg

Ved et kolonneudvaskningsforsøg anbringes restproduktet i en lodretstående cylinder, som derefter gennemstrømmes i ned- eller opadgående retning. Den passerende væskemængde opsamles i passende fraktioner, som kan analyseres enkeltvis eller i passende kombinationer. Kolonneforsøg benyttes typisk til at beskrive initialudvaskningen, d.v.s. i området fra $L/S = 0,1$ liter/kg og op til højst $L/S = 10$ liter/kg.

Resultaterne af batch- og kolonneforsøg kan enten fremstilles som stofkoncentrationer i perkolatet eller totalt udvaskede stofmængder (f.eks. i mg/kg tørt restprodukt) som funktion af L/S.

Resultater af udvaskningsforsøg

Resultaterne af danske og udenlandske laboratorieudvaskningsforsøg har vist, at der kan udvaskes store mængder af salte og især bly fra ubehandlede restprodukter fra røggasrensning (se bl.a. Kullberg et al., 1989; Hjelmars og Thomassen, 1990; Cernuschi et al., 1990; Hjelmars, 1992).

Tabel 2.3 og 2.4 viser en række repræsentative resultater af udvaskningsforsøg med tørre/semitørre restprodukter, vådprodukt med og uden

indhold af flyveaske samt flyveaske alene. I tabel 2.3 er resultaterne af udvaskningsforsøgene angivet som udvasket stofmængde pr. kg tørstof af restproduktet, mens de samme resultater i tabel 2.4 er angivet som % udvasket af restproduktets totalindhold af det pågældende stof.

Kombineret batch- og kolonneforsøg

Stofudvaskningen vist i de to tabeller blev bestemt i en kombination af kolonne- og batchudvaskningsforsøg til akkumuleret L/S = 25. Restprodukterne blev således først udvasket i kolonneforsøg i intervallet L/S = 0-2 liter/kg, og derefter blev materialet fra kolonnerne udvasket yderligere i to på hinanden følgende batchudvaskningsforsøg fra L/S = 2,0 - 5,0 liter/kg og L/S = 5,0 - 25 liter/kg. Stofudvaskningen fra vådproduktet uden indhold af flyveaske blev bestemt i batchudvaskningsforsøg ved L/S = 50 liter/kg. Som udvaskningsmedie blev der i alle forsøgene anvendt demineraliseret vand indstillet til pH = 4. For en nærmere beskrivelse af de kombinerede kolonne-/batchforsøg henvises til Hjelm (1992 og 1993) og for batchforsøgene med vådprodukt til Flyvbjerg et al. (1996).

Tørre og semitørre restprodukter

Som det fremgår af tabel 2.4, blev 21-35% af de undersøgte tørre og semitørre restprodukters tørvægt udvasket, primært i form af letopløselige salte. Næsten al klorid, natrium og kalium var således udvasket ved L/S = 25.

CaCl₂

I forhold til de undersøgte flyveasker var udvaskningen af opløst stof en smule større fra de tørre/semitørre restprodukter, se tabel 2.3. Dette må primært skyldes en større udvaskning af CaCl₂ fra restprodukterne. Derimod var udvaskningen af sulfat, Na og K størst fra flyveaskerne. Udvasningen af alkalinitetsækvivalenter fra de tørre/semitørre restprodukter var markant større end fra flyveaskerne, hvilket primært må tilskrives de tørre/semitørre restprodukters indhold af overskudskalk.

Der var en betydelig udvaskning af især bly, men også krom, kobber, molybdæn og zink fra de tørre/semitørre restprodukter. De øvrige tungmetaller blev kun udvasket i mindre omfang, det vil sige med mindre end 1% af totalindholdet (se tabel 2.4).

Tungmetaller

Ved at sammenholde de udvaskede mængder af tungmetaller fra de tørre/semitørre restprodukter med de tilsvarende udvaskede mængder fra flyveaskerne fremgår det, at udvaskningen af tungmetaller formentlig primært hidrører fra de tørre/semitørre restprodukters indhold af flyveaske. Udvasningen af tungmetaller fra de tørre/semitørre restprodukter var således af nogenlunde samme størrelsesorden som fra flyveaskerne, dog var der en højere udvaskning af Cu og Pb fra de tørre/semitørre restprodukter, mens udvaskningen af Cd og Zn under visse forhold tilsyneladende er størst fra flyveaskerne.

Hjelm (1992) kunne ikke påvise indhold af polyklorerede dioxiner og furaner i perkolat fra tørre og semitørre restprodukter. At disse forbindelser ikke udvaskes på opløst form, skyldes formentlig deres ekstremt lave vandopløselighed.

Tabel 2.3

Totalt udvaskede stofmængder fra restprodukter fra røggasrensning bestemt i laboratorieudvaskningsforsøg (efter Hjelmar (1992 og 1993); Flyvbjerg et al. (1996)).

PARA-METER	ENHED	TP/SP ¹ L/S = 0-25 l/kg	VP (inkl. flyveaske) ² L/S = 0-25 l/kg	VP (ekskl. flyveaske) ³ L/S = 0-50 l/kg	FLYVEASKE ⁴ L/S = 0-25 l/kg
Opl. TS	mg/kg TS	290.000 - 380.000	140.000	-	210.000 - 230.000
SO ₄	"	470 - 3.100	32.000	7.200 - 7.500	13.000 - 41.000
Cl	"	116.000 - 200.000	56.000	-	89.000 - 106.000
Ca	"	61.000 - 109.000	17.000	40.000 - 43.000	9.100 - 24.000
Na	"	12.000 - 17.000	21.000	2.900 - 3.000	23.000 - 30.000
K	"	17.000 - 29.000	21.000	1.800	28.000 - 50.000
NVOC	mg C/kg	71 - 780	78	-	14 - 46
Alkalinitet	mækv/kg	500 - 1.200	49	-	24 - 55
As	mg/kg TS	<0,02 - 0,04	0,28	2,1 - 2,2	0,10 - 0,19
Cd	"	0,03 - 0,44	<0,0006	0,09 - 0,62	0,051 - 35
Cr	"	<0,6 - 2,4	0,52	0,12 - 0,22	0,053 - 0,12
Cu	"	0,13 - 22	<0,004	<0,05 - 0,06	0,026 - 0,071
Hg	"	< 0,003	<0,001	0,22 - 0,29	< 0,013
Mo	"	1,1 - 3,0	12	1,7 - 2,1	7,1 - 14
Ni	"	< 0,2	<0,2	0,62 - 0,85	< 0,013
Pb	"	220 - 3.400	<0,0011	0,90 - 4,8	17 - 370
Sn	"	< 0,4	<3	-	<0,9
Zn	"	45 - 340	<0,15	1,6 - 20	<1,4 - 580

1: Variationsinterval for 4 prøver
2: 1 prøve
3: Variationsinterval for flere forsøg på samme prøve
4: Variationsinterval for 5 prøver

Vådprodukt

Som det ses af tabel 2.4, blev ca. 11% af tørvægten udvasket fra vådproduktet iblandet flyveaske, primært i form af salte. Størstedelen af vådproduktets indhold af klorid, natrium og kalium, som stammer fra det klorholdige spildevand, vådproduktet er udfældet i, blev således udvasket i forsøgene. Den samlede udvaskning (11%) var imidlertid lavere end for de tørre/semitørre restprodukter (21-35%), hvilket primært skyldes, at udvaskningen af CaCl₂ fra vådproduktet er lavere end fra de tørre/semitørre restprodukter. Sammenholdes udvaskningen af salte pr. kg tørstof af vådprodukt med og uden indhold af flyveaske, fremgår det, at udvaskningen af sulfat, natrium og kalium var størst fra det flyveaskeholdige vådprodukt, mens udvaskningen af kalcium var størst fra det "rene" vådprodukt (se tabel 2.3).

Det fremgår af tabel 2.3 og 2.4, at udvaskningen fra vådprodukterne af samtlige tungmetaller, undtagen arsen, molybdæn og kviksølv var af samme størrelsesorden som eller lavere end udvaskningen fra de tørre/semitørre restprodukter. Den mest markante forskel er for bly og zink, hvor udvaskningen fra vådprodukterne er meget lavere end fra de tørre/semitørre restprodukter. Den reducerede udvaskning af tungmetaller

Tabel 2.4

Totalt udvaskede stofmængder i % af restprodukternes totale stofindhold (efter Hjelmar (1992 og 1993); Flyvbjerg et al. (1996)).

PARA-METER	ENHED	TP/SP ¹ L/S = 0-25 l/kg	VP (inkl. flyveaske) ² L/S = 0-25 l/kg	VP (ekskl. flyveaske) ³ L/S = 0-50 l/kg	FLYVEASKE ⁴ L/S = 0-25 l/kg
Opl. TS	% (w/w)	21 - 35	11	-	21 - 23
SO ₄	"	0,73 - 5,9	17	-	31 - 61
Cl	"	87 - 108	79	-	100 - 105
Ca	"	21 - 41	8,1	19 - 21	8 - 22
Na	"	74 - 113	75	116 - 120	40 - 68
K	"	65 - 85	60	82	82 - 106
NVOC	"	0,54 - 8,4	0,43	-	0,3 - 1,7
Alkalinitet	"	3,1 - 6,1	0,36	-	0,7 - 1,8
As	% (w/w)	<0,02 - 0,06	0,15	0,41 - 0,43	0,03 - 0,07
Cd	"	0,04 - 0,23	<0,0008	0,02 - 0,10	0,02 - 7,8
Cr	"	<0,37 - 1,6	0,13	0,03 - 0,06	0,01 - 0,02
Cu	"	<0,05 - 3,4	<0,002	<0,002	0,002 - 0,03
Hg	"	<0,03	<0,003	0,01 - 0,02	< 1,6
Mo	"	8,8 - 19	60	14 - 18	22 - 30
Ni	"	<0,9	<0,3	1,2 - 1,7	<0,013
Pb	"	2,3 - 65	<0,00003	0,005 - 0,03	0,09 - 2,5
Sn	"	<0,04	<0,3	-	<0,06
Zn	"	9,24 - 1,9	<0,003	0,004 - 0,05	<0,007 - 1,1

1: Variationsinterval for 4 prøver
2: 1 prøve
3: Variationsinterval for flere forsøg på samme prøve
4: Variationsinterval for 5 prøver

TMT

fra vådprodukterne skyldes bl.a. tilstedeværelsen af TMT, der som tidligere nævnt danner meget tungtopløselige forbindelser med især divalente tungmetaller. I forholdt til flyveaskerne var der med undtagelse af As og Cr tale om en noget lavere tungmetaludvaskning fra vådproduktet. Sammenholdes udvaskningen af tungmetaller fra vådprodukt med og uden indhold af flyveaske fremgår det, at udvaskningen af samtlige tungmetaller på nær Cr og Mo var størst fra vådproduktet uden indhold af flyveaske. Disse forskelle skyldes dog næppe udelukkende tilstedeværelsen af flyveaske, men formodentlig også de forskellige forsøgsomstændigheder i udvaskningsforsøgene med de to typer vådprodukt.

Som det var tilfældet for de tørre/semitørre restprodukter, blev der i forsøg udført af Hjelmar (1992) ikke påvist indhold af polyklorerede dioxiner og furaner i perkolat fra vådproduktet.

Udvaskningsforløb

Højt initialindhold

Tabel 2.5 viser de målte stofkoncentrationer i initialperkolatet fra kolon-forsøgene med tørre/semitørre restprodukter og flyveaskeholdigt vådprodukt samt den sidst opsamlede perkolatfraktion fra de tilhørende batchforsøg. Som det fremgår tabellen, var der et meget højt indhold af opløst stof, hovedsagelig salte, bly og til dels også kobber og zink i initialperkolatet fra de tørre/semitørre restprodukter. I den sidste

perkolatfraktion var stofkoncentrationerne reduceret væsentligt. Initialperkolatet fra det våde restprodukt havde også et forholdsvis højt indhold af salte, omend i lavere koncentrationer end fra de tørre/semitørre produkter (undtagen sulfat). Udvaskningen af sporelementer var væsentligt lavere, undtagen for molybdæns vedkommende.

Tabel 2.5

Resultater af udvaskningsforsøg. Sammensætning af første (L/S = 0-0,2 l/kg) og sidste (L/S = 5-25 l/kg) perkolatfraktion fra kolonneforsøg med restprodukter fra røggasrensning (efter Hjelmar (1992 og 1993)).

PARAMETER	ENHED	TP/SP ¹		VP (inkl. flyveaske) ²	
		L/S = 0-0,2 l/kg	L/S = 5-25 l/kg	L/S = 0-0,2 l/kg	L/S = 5-25 l/kg
pH		9,7 - 10,8	12,1 - 12,5	9,0	10,6
Alkal.	mækv./l	87 - 540	13 - 42	1	2,0
Opl. TS	mg/l	340.000 - 520.000	770 - 1.900	120.000	1.600
Cl	"	190.000 - 310.000	20 - 36	65.000	3
Ca	"	48.000 - 160.000	290 - 840	5.800	460
SO ₄	"	150 - 430	2,5 - 40	2.100	1.100
Na	"	7.500 - 37.000	8 - 12	23.000	15
K	"	22.000 - 66.000	10 - 41	23.000	19
NVOC	mg C/l	24 - 640	2 - 4	8	3
As	mg/l	0,006 - 0,21*	<0,0005 - 0,0009	0,02*	0,01
Cd	"	0,1 - 1,9	<0,00002 - 0,00006	0,0006	<0,00002
Cr	"	0,48 - 2,3*	<0,003 - 0,004	< 0,003*	0,02
Cu	"	0,2 - 37	0,002 - 0,007	0,001	<0,0005
Hg	"	< 0,003*	-	< 0,003*	-
Mo	"	0,31 - 0,61*	0,02 - 0,08	7,9*	0,03
Ni	"	< 0,1*	< 0,004	< 0,1*	<0,004
Pb	"	2,2 - 11.000	3 - 11	0,002	<0,0001
Sn	"	< 0,2*	< 0,004	< 0,2*	<0,1
Zn	"	0,02 - 730	0,5 - 1,5	0,02	<0,02

1: 4 prøver
2: 1 prøve
*: Analyser foretaget på samlefraktionen L/S = 0-1 l/kg

Pilotskalaforsøg

I tabel 2.6 ses nogle resultater af udvaskningsforsøg i pilotskala, udført på AV Miljø på restprodukt fra den semitørre proces på Amagerforbrænding og på en blanding af flyveaske og slam fra den våde proces på Vestforbrænding (COWI, 1995). Resultaterne bekræfter i store træk de i tabel 2.5 viste resultater af kolonneforsøgene. Nogle af sporelementkoncentrationerne (Cd, Cr, Pb og Zn) i initialperkolatet fra vådproduktet er dog større ved pilotskalaforsøgene end ved kolonneforsøgene. En del af forklaringen på dette kan være, at pH i initialperkolatet var lavere ved pilotskalaforsøgene (7,3) end ved kolonneforsøgene (9,0).

Tabel 2.6

Resultater af udvaskningsforsøg. Sammensætning af initialperkolat ved L/S = 0,1 l/kg samt perkolat opsamlet ved højere værdier af L/S ved pilotskalaforsøg med restprodukter fra den semitørre og den våde røggasrensning (efter COWI, 1995).

PARAMETER	ENHED	RESTPRODUKT FRA SEMITØR PROCES ¹			RESTPRODUKT FRA VÅDPROCES (inkl. flyveaske) ²	
		L/S = 0,1 l/kg	L/S = 25 l/kg	L/S = 80 l/kg	L/S = 0,1 l/kg	L/S = 10 l/kg
pH		10,5	12,4	11,6	7,3	11,2
Cl	mg/l	240000	1500	81	130000	190
Opl. TS	"	420000	2500	670	220000	2400
As	"	0,028	0,003	0,0031	0,0028	0,0067
Cd	"	15	0,0003	0,001	0,75	< 0,0005
Cr	"	3,7	0,001	0,009	4,1	0,38
Hg	"	0,002	im	im	< 0,0005	< 0,0005
Mo	"	0,36	im	im	6,8	0,10
Pb	"	4200	11	0,018	1,1	< 0,001
Zn	"	370	3,1	0,07	1,2	< 0,01

1: Fra 3 forskellige lysimetre
2: Fra samme lysimeter
im: Ikke målt

2.4 Sammenfatning

Røggasrensningssprocesser

På danske affaldsforbrændingsanlæg anvendes i dag to principielt forskellige metoder til rensning af røggassen for dens indhold af sure gasser. Ved tør/semitør processerne indblæses der kalk i røggassen, hvorved de sure gasser neutraliseres og omdannes til faste stoffer, som udskilles sammen med flyveasken i et filter. Ved våd processen vaskes røggassen med vand, hvorved de sure gasser opløses i vandet, som efterfølgende neutraliseres og renses for indhold af tungmetaller.

Tørt/semitørt restprodukt

Restproduktet fra affaldsforbrændingsanlæg med tør eller semitør røggasrensning er et finkornet, alkalisk og vandsugende materiale, der består dels af flyveaske, dels af mere eller mindre vandopløselige salte (primært kalciumklorid) og kalk. Restproduktet har et generelt højt indhold af tungmetaller, hvoraf zink, bly, barium og kobber normalt forekommer i de største koncentrationer. På grund af det store saltindhold kan ca. 30% af restproduktets tørstofindholdet umiddelbart udvaskes på opløst form i gennemsnitlig regnvand. Det dannede perkolat har foruden et meget højt indhold af salte også et højt indhold af tungmetaller, især bly, men også zink, kobber og krom.

Vådprodukt

På affaldsforbrændingsanlæg med våd røggasrensning består restproduktet af et tungmetaltholdigt slam fra vandrensningen. Slammet - eller vådproduktet, som det også kaldes - har et højt indhold af vand og blandes ofte med flyveaske, inden det deponeres. Indholdet af opløselige salte i vådproduktet er noget lavere end i det tørre/semitørre restprodukt,

og vådproduktet indeholder stort set ikke fri kalk. Koncentrationen af tungmetaller i vådproduktet er derimod lidt større end i det tørre/semitørre restprodukt. Ved kontakt mellem vand og vådproduktet dannes der et perkolat med et forholdsvis højt indhold af salte. Perkolatet har et markant lavere indhold af bly og zink end perkolatet fra de tørre og semitørre restprodukter, mens indholdet af arsen, molybdæn og kviksølv i perkolatet fra vådproduktet kan være højere end i perkolatet fra de tørre og semitørre restprodukter. Den generelt lavere tungmetaludvaskning skyldes hovedsagelig, at vådproduktets indhold af tungmetaller er bundet i tungtopløselige forbindelser med den organiske sulfidforbindelse TMT (*trimerkapto-s-triazin*).

3 Principiel oversigt over disponeringsmuligheder og behandlingsformer

3.1 Nyttiggørelse vs. deponering

Bæredygtighed

Rent teoretisk strækker disponeringsmulighederne for røggasrensningsprodukterne sig fra direkte deponering på ubehandlet form som den ene yderlighed til en gennemgribende behandling, der fører til opsplitning af produktet i en række udnyttelige delkomponenter (i yderste konsekvens grundstoffer) som den anden yderlighed. Mellem disse to yderligheder findes en række løsningsmuligheder, som ud fra en samlet bedømmelse af miljømæssig belastning, ressourceforbrug/økonomi og bæredygtighed¹ vil være mere eller mindre acceptable.

Valget af disponeringsform kan afhænge af en række forhold, herunder type af røggasrensningsprodukt, deponeringsmuligheder (pladsforhold, geografisk placering, indretningsmuligheder), anvendelsesmuligheder og markedsforhold for produkter, stoffer og delstrømme, som ønskes nyttiggjort. Energi- og ressourceforbrug samt miljømæssig belastning på kort og langt sigt er vigtige parametre, som indgår i valget mellem de forskellige løsninger. Også den tekniske sikkerhed af en given løsning, d.v.s. om teknologien er kendt og afprøvet, eller den er på et mere eksperimentelt udviklingstrin, spiller en betydelig rolle. Herudover skal der tages hensyn til eksisterende og forventet lovgivning både på nationalt plan og i EU samt gældende miljøpolitiske strategier, som både kan vedrøre deponerings- og nyttiggørelsesforhold.

Nyttiggørelse eller deponering

Generelt må det forventes, at såvel de funktionelle krav som de miljømæssigt baserede krav til restprodukternes egenskaber vil være større, hvis restprodukterne ønskes nyttiggjort, end hvis de ønskes deponeret. Visse potentielle nyttiggørelsesformål forudsætter eksempelvis en høj trykstyrke og bæreevne; hvis anvendelsen er baseret på udformning af blokke, fliser eller lignende, vil der desuden være krav til materialets sammenhængskraft og resistens mod mekanisk nedbrydning. Nogle deponeringsløsninger kan også være baseret på støbning af blokke, og kravene til mekanisk styrke på langt sigt kan i så fald også være store. I mange tilfælde vil deponerede restprodukter dog være anbragt under forhold, som ikke stiller specielt store krav til trykstyrke og sammenhængskraft: det skal kunne bære "sig selv", så væsentlige sætninger undgås, og der skal kunne køres med lastbiler og entreprenørmateriel ovenpå det deponerede materiale. Ved deponering vil dette ofte kunne opnås ved simpel aflæsning og kompaktering af restprodukter eller behandlede restprodukter med et passende vandindhold uden brug af bindemidler.

¹ Ved *bæredygtighed* skal her forstås sikkerhed for, at en given løsning på kortere og specielt længere sigt ikke medfører uacceptable, stigende eller vedvarende miljøbelastninger og/eller omkostninger.

De miljømæssige krav, som kan tænkes stillet til de behandlede restprodukter, vil primært være relateret til risikoen for stofudvaskning på kort og langt sigt. Tørre og semitørre røggasrensningsprodukter og ren flyveaske vil desuden kunne give anledning til støvgener i forbindelse med håndtering, lagring og transport, men disse gener kan relativt let forhindres ved hjælp af kendte befugtningsmetoder og gennem anvendelse af lukkede systemer. De potentielle problemer med stofudvaskning vil principielt være ens, hvad enten restprodukterne anvendes til entreprenørmæssige formål eller de deponeres. Der vil dog ofte være forskel på de niveauer af udvaskelige stofmængder, som vil være acceptable i de to tilfælde, således at der normalt vil stilles krav om mindre udvaskelige stofmængder ved forskellige anvendelsesformer end ved deponering. Også ved forskellige deponeringsformer eller deponeringsstrategier kan der dog være forskel på, hvor store mængder udvaskeligt stof der kan accepteres. Hvis der eksempelvis benyttes en deponeringsstrategi baseret på kontrolleret udsivning (se kapitel 6), kan det, afhængigt af det aktuelle scenarie, være nødvendigt at stille ganske strenge krav til indholdet af vise udvaskelige komponenter i de restprodukter, som skal deponeres.

3.2 Behandlingsprincipper og -metoder

De behandlingsmetoder, som kan tænkes anvendt på røggasrensningsprodukter fra affaldsforbrændingsanlæg, har generelt et eller flere af følgende formål:

- at forbedre produkternes miljømæssige egenskaber, herunder primært at reducere den potentielle stofudvaskning med henblik på deponering eller nyttiggørelse,
- at forbedre produkternes funktionelle egenskaber, herunder specielt trykstyrke og mekanisk sammenhængskraft med henblik på deponering eller nyttiggørelse,
- at udvinde specifikke komponenter fra restprodukterne med henblik på nyttiggørelse og muliggøre deponering/udledning/nyttiggørelse af eventuelle reststrømme.

I mange af behandlingsmetoderne indgår der separationsprocesser, hvorved restprodukterne opsplittes i flere delstrømme. Disse delstrømme, som kan være på fast form, væskeform, opløst/opslemmet form eller gasform, skal hver for sig håndteres og bortskaffes eller nyttiggøres på en miljømæssigt forsvarlig facon.

I tabel 3.1 ses en oversigt over nogle af de principper og tilhørende procestyper, som kan tænkes anvendt til behandling af røggasrensningsprodukter og delstrømme heraf. En konkret behandlingsmetode vil ofte involvere flere behandlingsprincipper og/eller procestyper.

Et behandlingsprincip er **solidificering/stabilisering**, som kan bestå i en fysisk stabilisering eller mekanisk stabilisering af et (eventuelt vasket eller ekstraheret) restprodukt, som derved bringes på monolitisk form (eller

Tabel 3.1

Oversigt over principper og tilhørende procestyper til behandling af røggasrensningsprodukter fra affaldsforbrændingsanlæg.

BEHANDLINGSPRINCIP	EKSEMPLER PÅ PROCESTYPER
Solidificering/stabilisering	Tilsætning af hydrauliske bindemidler Tilsætning af poreudfyldende additiver Kemisk stabilisering
Termisk behandling	Sintring Smeltning/vitrifikation
Separation	Vask, ekstraktion (f.eks. ved forsk. pH) Kemisk fældning Krystallisering/fordampning Ionbytning Massefylde- og partikelstørrelsesadskillelse Destillation Elektrolyse Elektrokinese

eventuelt på pille- eller pelletform), eller i en **kemisk stabilisering**, som kan, men ikke behøver at være kombineret med en fysisk/mekanisk stabilisering. Blandt de procestyper, som normalt medfører både en fysisk og en kemisk stabilisering, hører **tilsætning af hydrauliske bindemidler**, f.eks. cement samt eventuelt andre additiver, til tørre/semitørre eller våde restprodukter eller flyveaske. De hydrauliske bindemidler reagerer med vand og i nogle tilfælde også med restproduktet og udvikler såvel en mekanisk styrke som et kemisk miljø, der er anderledes end det oprindelige kemiske miljø i restproduktet. Ved cementstabilisering vil porevandet altid være stærkt alkalisk, hvilket bl.a. kan medføre en mobilisering af bly. Mobiliseringen modvirkes af den betydelige mekaniske stabilisering, som kan opnås.

Man kan i princippet også opnå en rent mekanisk stabilisering uden en samtidig kemisk stabilisering, f.eks. ved **tilsætning af poreudfyldende additiver** såsom plastmaterialer. Som eksempler på kemisk stabilisering uden væsentlig mekanisk stabilisering kan nævnes tilsætning af fosforsyre eller karbonatisering af overskudskalk med kuldioxid. Et andet eksempel på kemisk stabilisering er repræsenteret ved den såkaldte "Bamberg-model", hvor det TMT-holdige slam fra rensningen af spildevandet fra den våde røggasrensningsproces blandes med den forudskilte flyveaske forud for deponering.

Sintring eller smeltning

Termisk behandling af røggasrensningsprodukter fra tørre/semitørre processer eller flyveaske kan ske ved forskellige temperaturer. Processerne kan udføres på ubehandlede eller vaskede/ekstraherede produkter med eller uden tilsætning af additiver. Ved **sintring**, som typisk foregår ved temperaturer på 400-600 °C, kan der ske en omlejring af de kemiske faststoffaser, som for en række komponenter kan medføre reduceret tilgængelighed for udvaskning. **Smeltning/vitrifikation** foregår ved temperaturer på 1.100 - 1.500 °C eller højere. Ved simpel smeltning

dannes krystallinske eller heterogene produkter, mens der ved forglasning, som udover fjernelse af klorider kræver anvendelse af tilslagsmaterialer, dannes en enkelt amorf glasfase. Stofudvaskningen fra en glasfase vil normalt ske uhyre langsomt. Ved termiske behandlingsformer er det vigtigt at betragte hele massebalancen, da en række komponenter under processen kan fordampe og derfor må opfanges og behandles/håndteres særskilt.

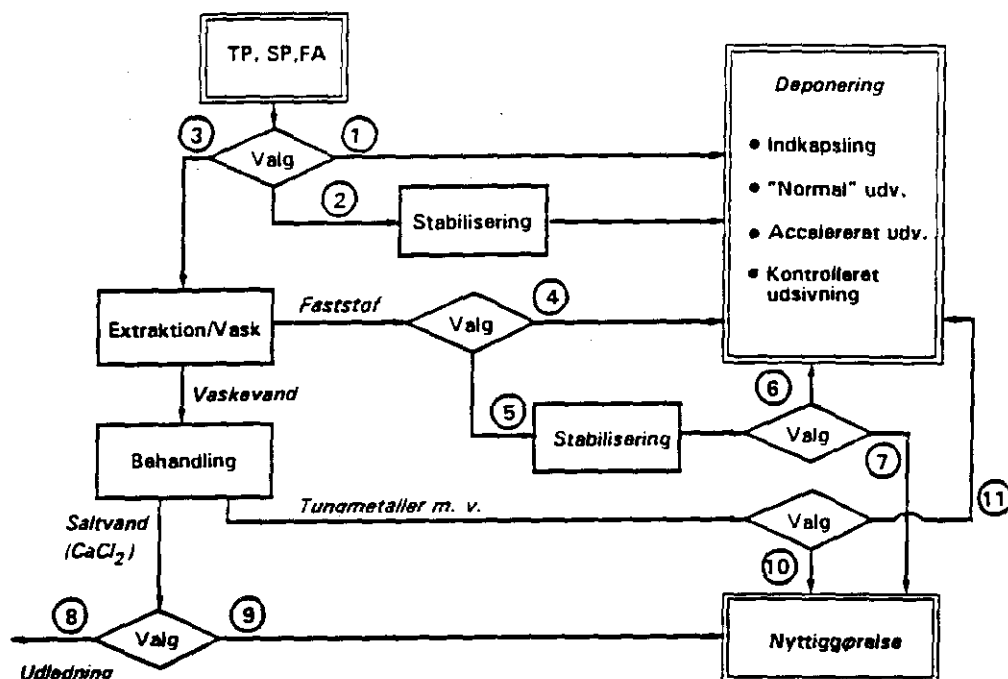
Separationsprocesser

Et forholdsvis simpelt behandlingsprincip er **separation**, som kan tilvejebringes ved såvel fysiske som kemiske processer eller ved kombinationer af disse. De viste separationsprocesser forudsætter stort set alle sammen, at restprodukterne eller delstrømme heraf er på opløst, opslemmet eller vandmættet form. For tørre/semitørre røggasrensingsprodukter og flyveaske (eventuelt også for vådprodukter) vil en **vask eller ekstraktion** ofte være den indledende proces, uanset hvilke overordnede behandlingsprincipper der i øvrigt er involveret. En vandig ekstraktion kan udføres uden styring af pH m.v. og vil da ofte finde sted under alkaline forhold og medføre overførsel af en række opløselige salte samt mindre mængder sporelementer til vandfasen. Ekstraktionen, som eventuelt kan foregå i flere trin, kan også finde sted under tilsætning af f.eks. kuldioxid, hvilket vil medføre en kemisk stabilisering, eller under tilsætning af syre og styring af pH, hvilket afhængigt af de valgte pH-niveauer kan medføre overførsel af større eller mindre mængder af diverse metaller og sporelementer til vandfasen, eventuelt med henblik på efterfølgende rensning eller genvinding ved **kemisk fældning** eller **elektrolyse**. Elektrolyse kan også tænkes anvendt til udvinding af klor (og brint) fra surt vaskevand fra den våde proces (Vehlow, 1992), ligesom kemisk fældning (f.eks. med TMT) anvendes til rensning af neutraliseret eller kalkfældet spildevand fra vådprocessen for visse tungmetaller. Opløste sporelementer/tungmetaller kan ligeledes fjernes fra vandfasen og opkoncentreres ved **ionbytning**, mens opløste salte kan udskilles og til dels også separeres fra hinanden ved **krystallisering og inddampning**. Visse salte kan tillige udskilles selektivt ved ionbytning.

Massefylde- og partikelstørrelsesadskillelse er medtaget som en fællesbetegnelse for alle de fysiske separationsprocesser, som bygger på forskelle i de to nævnte egenskaber mellem to faststoffaser eller en faststoffase og en væskefase: sedimentation, centrifugering, filtrering m.v. Disse processer indgår i praksis som en integreret del af de fleste ekstraktions- og fældningsprocesser. **Destillation** kan anvendes til opkoncentrering af saltsyre fra surt vaskevand fra vådprocessen, mens **elektrokinese** har været nævnt som en mulig proces til fjernelse af mobile sporelementer fra tørre/semitørre restprodukter eller flyveaske. I forbindelse med termisk behandling af restprodukter vil der også kunne ske afdestillation og efterfølgende sublimering af bl.a. tungmetaller.

3.3 Disponering efter behandling

På figur 3.1 er der på diagramform givet en oversigt over de fleste af de overordnede disponeringsmuligheder, som i Danmark kunne tænkes anvendt for restprodukter fra den tørre (TP) og den semitørre (SP) proces



Figur 3.1

Oversigt over overordnede disponeringsmuligheder for tørre og semitørre røggasrensingsprodukter og flyveaske fra affaldsforbrænding. Diagrammet kunne i princippet også omfatte vådprodukter.

og for flyveaske (FA). Diagrammet, som i princippet også kan anvendes på restprodukter fra vådprocessen, omfatter både løsninger, som fører til deponering (se afsnit 6), og løsninger, som fører til nyttiggørelse. Behandlingsformer, som er angivet, svarer til de i tabel 3.1 beskrevne behandlingsformer og processer.

Deponering af ubehandlet restprodukt

I den første valgsituation i diagrammet betegner (1) den sandsynligvis uacceptable mulighed at deponere produkterne på ubehandlet form. Her bør det dog indskydes, at man ved "behandling" af restprodukterne oftest forstår, at disse undergår en eller anden proces, før de eksempelvis placeres i et deponi. Behandlingen kunne imidlertid principielt også finde sted efter deponeringen, såfremt deponiet er indrettet til formålet. Et eksempel på dette er den i afsnit 5.1 beskrevne accelererede udvaskning af tørre/semitørre restprodukter, som samtidig svarer til en bestemt deponeringsstrategi (se kapitel 6).

Ekstraktion

Valgmulighed (2) er en stabilisering af det rå restprodukt før deponering. Dette forekommer i praksis, men giver ofte problemer på grund af produkternes store indhold af opløselige salte. For alle de øvrige løsningsmuligheders vedkommende underkastes restprodukterne en indledende vandig ekstraktion (3). Denne ekstraktion kan eventuelt foregå i flere trin.

Efter fraseparation af faststoffasen kan denne eventuelt deponeres uden yderligere behandling (4), eller den kan underkastes en behandling/stabilisering (5), hvorefter man kan vælge at satse på deponering (6) eller

nyttiggørelse (7). Vaskevandet fra ekstraktionen indeholder store mængder opløste salte og varierende mængder sporelementer/tungmetaller. De sidstnævnte skal i videst muligt omfang fjernes fra vandfasen og vil efter en vandrensningsproces eller opkoncentreringsproces f.eks. befinde sig i en slamfase, som man kan vælge at oparbejde/nyttiggøre (10) eller deponere (11).

*Bortskaffelse af
spildevand*

Det rensede, saltholdige vand kan enten udledes til en (marin) recipient eller til et rensningsanlæg (8), eller man kan vælge at oparbejde og nyttiggøre saltindholdet, som fortrinsvis består af calciumklorid (9). Skemaet kan også beskrive mulighederne for deponering/behandling af affaldsstrømmene fra våd røggasrensning, idet vaskevandet på figur 3.1 da vil svare til scrubbevandet, eventuelt efter at dette er blevet neutraliseret.

*Incitament til
nyttiggørelse*

Om valget mellem nyttiggørelse og deponering kan det generelt siges, at jo mere vidtgående en behandling restprodukterne har været underkastet, jo større vil incitamentet til at kompensere for en del af udgifterne med en indtægt fra salg af produkterne til nyttiggørelse være.

I de efterfølgende kapitler 4 og 5 er der foretaget en gennemgang af en række af de forskellige behandlingsprocesser og de erfaringer, som er gjort med anvendelsen af disse på røggasrensningsprodukter fra affaldsforbrænding. Det skal bemærkes, at kun processer, for hvilke der foreligger eksperimentelle data eller fuldskaladata for faktisk anvendelse på røggasrensningsprodukter, er medtaget.

4 Stabilisering

Der er en del producenter på markedet, som tilbyder forskellige stabiliseringsmetoder til bl.a. røggasrensningsprodukter. Der foreligger imidlertid kun forholdsvis få veldokumenterede undersøgelser af forskellige metoders effektivitet med hensyn til at reducere stofudvaskningen fra de stabiliserede restprodukter.

I dette kapitel gives først en oversigt over forskellige metoder, som kan anvendes til stabilisering/solidificering af restprodukter fra røggasrensning (afsnit 4.1). Derefter gennemgås resultaterne af en række forskellige laboratorieundersøgelser af stabiliserede restprodukters udvaskningsegenskaber og effektivitet med hensyn til immobilisering af forskellige stoffer (afsnit 4.2). Kapitlet afsluttes med en række erfaringer fra fuldskaalanlæg til stabilisering af restprodukter fra røggasrensning (afsnit 4.3).

4.1 Metoder til stabilisering af restprodukter fra røggasrensning

I dette afsnit gives en oversigt over principperne i en række metoder, som har været anvendt eller anvendes til stabilisering af restprodukter fra røggasrensning. For en mere generel oversigt over stabiliseringsmetoder til forskellige typer affald henvises til Kullberg og Hartlén (1992).

4.1.1 Stabilisering/solidificering med cement

Ved cementstabilisering/solidificering blandes restproduktet med cement og vand, som enten udstøbes i forme eller udlægges på deponi i flydende form, hvor hærdningen efterfølgende foregår. Cementbaseret stabilisering har især været anvendt til solidificering af restprodukter fra tør og semitør røggasrensning. Det har ikke været muligt at tilvejebringe data for cementstabilisering af restproduktet fra våd røggasrensning.

Solidificering med cement

Ved solidificering med cement bindes de finkornede materialer i restprodukterne sammen til større enheder, som, efter at produktet er hærdnet, har en lille permeabilitet for vand (ofte mindre end 10^{-9} m/s). Langt størstedelen af det vand, som kommer i kontakt med det stabiliserede restprodukt, vil således afstrømme på restproduktets overflade. Udvasningen fra det stabiliserede restprodukt bliver derfor styret af den hastighed, hvormed de forskellige stoffer kan diffundere til det stabiliserede restprodukts overflade. Hermed reduceres den hastighed, hvormed stoffer kan udvaskes, men ikke nødvendigvis den totale udvaskning på længere sigt.

Langtidseffekten af en solidificering beror i høj grad på, hvor holdbar det stabiliserede produkt er på længere sigt. Sker der således en gradvis nedbrydning af produktet, vil permeabiliteten og dermed stofudvaskningen kunne øges på længere sigt.

Højt pH i porevandet

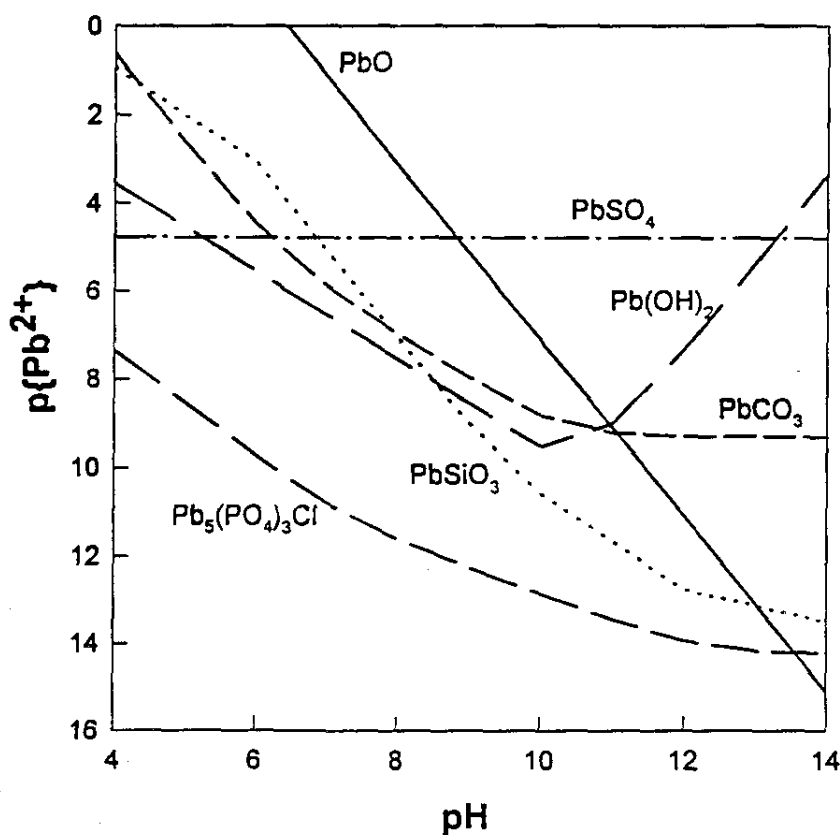
pH i porevandet af cementstabiliserede restprodukter er som regel høj, fordi der ved hydrering af cementens indhold af kalciumpulver frigives hydroxidioner til porevandet (Chesner, 1994). Desuden bidrager restprodukternes indhold af overskudskalk også til at opretholde et højt pH. Det høje pH i porevandet er ikke hensigtsmæssigt, da bl.a. bly har en øget opløselighed ved pH større end 9-10. For at opnå en kemisk binding af tungmetallerne tilsættes der derfor ofte forskellige additiver ved cementstabiliseringen med det formål at opnå en kemisk immobilisering af metallerne i cementmatricen. En kemisk binding af tungmetallerne vil også medvirke til at begrænse stofudvaskningen under forhold, hvor der sker en fysisk nedbrydning af det stabiliserede restprodukt.

4.1.2 Kemisk stabilisering

Ved kemisk stabilisering tilsættes restprodukterne, som nævnt i foregående afsnit, forskellige additiver med det formål at immobilisere især de udvaskelige tungmetaller i sværtopløselige forbindelser.

Fosfat og sulfid

Ved stabilisering af tørre og semitørre restprodukter fra røggasrensning har der især været eksperimenteret med tilsætning af fosfat og sulfid med det formål at udfælde tungmetallerne som fosfater og sulfider. I modsætning til eksempelvis tungmetalloxydernes er disse forbindelsers opløseligheder generelt mindre følsomme overfor pH-ændringer. Dette forhold er for bly's vedkommende illustreret i figur 4.1. Figuren viser,



Figur 4.1

Opløseligheden af en række blyholdige mineraler som funktion af pH (Eighmy et al., 1995).

hvordan opløseligheden af bly i ligevægt med forskellige mineraler afhænger af pH. Som det fremgår af figuren, har det fosfatholdige mineral chloropyromorfit ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) i modsætning til blyhydroxid ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) den laveste opløselighed ved pH-værdier over 12.

Apatit

Ved stabilisering med fosfater kan disse tilsættes på både mineralsk og opløst form. I en amerikansk undersøgelse er det således påvist, at tilsætning af nogle få procent af det fosfatholdige mineral apatit til tungmetallforurenet jord virker stabiliserende og reducerer tungmetaludvaskningen. Apatitens stabiliserende virkning skyldes formodentlig, at nogle af mineralets Ca^{2+} -ioner substitueres med tungmetaller, og/eller at apatiten går delvis i opløsning og genudfælder som mere tungtopløselige forbindelser indeholdende tungmetaller (Wright et al., 1995; Ma et al., 1995). Blandt forskellige apatitkilder, hvis egnethed til stabilisering blev undersøgt, viste det sig i øvrigt, at billigt, fosfatholdigt affald fra fiskeindustrien (fiskebenmel) var mere effektivt til stabilisering af en række tungmetaller end andre former for apatit (Wright et al., 1995).

Ferro-opløsning

Institut for Miljøteknologi på DTU udfører forsøg med stabilisering af tørre/semitørre restprodukter, hvor en udvaskning med en ferro-opløsning kombineres med en kontrolleret oxidation af det fraseparerede produkt og vaskevandet (Jensen og Hansen, 1996).

4.1.3 Højtemperaturbehandling

Ved højtemperaturbehandling eller termisk behandling smeltes restproduktet ved temperaturer på op til 2.000 °C, og der dannes alt efter den anvendte metode en lavpermeabel glasmasse eller slagge med en forholdsvis høj densitet (ca. 3 tons/m³). Det termisk behandlede restprodukt er fysisk mere stabilt, fylder mindre og har en lavere permeabilitet end det ubehandlede restprodukt. Under smelteprocessen sker der en kemisk fiksering af tungmetaller i produktet, og eventuelle rester af organiske forureninger i restproduktet (dioxiner m.v.) forbrændes. Ulemperne ved den termiske behandling er, at metoden er energikrævende og kræver forholdsvis avanceret teknologi, samt at der ved processen udvikles røggasser, som bl.a. indeholder saltsyre og tungmetaller og derfor skal renses.

Omkostningerne ved termisk behandling er forholdsvis høje og angives at variere en del. En pris på 1.100 - 1.400 kr pr. ton restprodukt behandlet oplyses at være realistisk (Kullberg og Hartlén, 1992; IAWG, 1994). Disse priser dækker formodentlig udelukkende driftsudgifterne, d.v.s. priserne er eksklusive udgifter til investering i behandlingsanlæg.

Smeltning af slagge

Udviklingen af termiske behandlingsmetoder til restprodukter fra affaldsforbrænding foregår hovedsagelig i Tyskland, Schweiz, USA og Japan. I Japan er der i dag 17 fuldskalaanlæg til termisk behandling af slagge (i enkelte af disse behandles flyveaske sammen med slaggen; ingen anlæg behandler alene flyveaske), og i Schweiz tages metoden formodentlig også snart i anvendelse i fuld skala (Kullberg og Hartlén, 1992; Stämpfli, 1993; Tanaka og Kato, 1993; IAWG, 1995; Sakai, 1996).

De foreliggende erfaringer med termisk behandling af restprodukter fra røggasrensning er endnu begrænsede til nogle enkelte forsøg i laboratorieskala, som er omtalt nærmere i afsnit 4.2.3 og 4.2.4. For en oversigt over termiske behandlingsmetoder generelt henvises til Kullberg og Hartlén (1992) samt IAWG (1995).

4.2 Stofudvaskning fra stabiliserede restprodukter

I dette afsnit refereres og diskuteres resultaterne af en række undersøgelser af stabiliserede restprodukters udvaskningsegenskaber. De refererede undersøgelser har omfattet forskellige typer af laboratorieudvaskningsforsøg. Eksempler på stofudvaskningen fra egentlige deponier med stabiliserede restprodukter omtales i kapitel 6.

4.2.1 Direkte stabiliserede tørre og semitørre restprodukter

Der er inden for de senere år foretaget en del eksperimenter med direkte stabilisering af tørre og semitørre røggasrensningsprodukter. Ved direkte stabilisering forstås i denne sammenhæng stabilisering af restproduktet uden nogen form for forbehandling af dette. Tabel 4.1 giver en oversigt over en række stabiliseringsmidler, hvis effektivitet har været undersøgt i laboratorieudvaskningsforsøg. Som det fremgår af tabellen, er der hovedsagelig tale om cementbaserede stabiliseringsmidler. I det følgende gives en kort beskrivelse af de i tabel 4.1 refererede undersøgelser.

Kullberg et al. (1989):

Kullberg et al. fra Statens Geotekniske Institut i Sverige har undersøgt en række stabiliseringsmetoders indflydelse på udvaskningen af kalcium, klorid, bly og zink fra semitørt røggasrensningsprodukt. De anvendte stabiliseringsmidler fremgår af tabel 4.1.

Tankudvaskningsforsøg

Stofudvaskningen blev undersøgt i såkaldte tankudvaskningsforsøg, hvor stabiliserede prøvelegemer blev nedsænket i demineraliseret vand, som blev udskiftet og analyseret med jævne mellemrum i løbet af en forsøgsperiode på i alt 128 dage. På baggrund af vandanalyserne blev fluxen af opløst stof ud af prøvelegemerne beregnet. Desuden blev prøvelegemernes fysiske stabilitet observeret i løbet af forsøgsperioden.

Forsøgene viste, at mange af de fremstillede prøvelegemernes fysiske stabilitet var ringe. Når prøvelegemerne kom i kontakt med vand, startede det tilsyneladende fysiske og kemiske processer, som medførte en gradvis opløsning af prøverne.

På baggrund af de målte stofudvaskninger samt observationer af prøvelegemernes holdbarhed under udvaskningsforsøgene vurderer forfatterne, at følgende stabiliseringsmidler har negativ indvirkning på røggasrensningsproduktets fysiske og kemiske stabilitet:

- Aske og "bed"-materiale fra kulforbrænding i "fluid bed"
- Natriumsulfid
- Absol (kalkstensminerale)
- Gips (kalciumsulfat)

- Fosforgips

Følgende stabiliseringsmidler m.v. blev vurderet at have en positiv effekt på restprodukternes fysiske og kemiske stabilitet:

- Portland cement
- Bentonit
- Natriummetasilikat
- Vermiculit

Den laveste udvaskning af bly blev målt fra prøver stabiliseret med 50% cement eller 20% cement + 7% natriummetasilikat.

Hjelmar (1992):

I en dansk undersøgelse (Hjelmar, 1992) blev der udført forsøg med stabilisering af tørre og semitørre restprodukter fra danske affaldsforbrændingsanlæg med sulfatresistent, lavalkali cement, andre typer højtem-

Tabel 4.1

Undersøgte stabiliseringsmidler.

STABILISERINGSMIDDEL	REFERENCE
Portland cement Cement + vermiculit (kiselmineral) Cement + bentonit Cement + natriummetasilikat (vandglas) aske og "bed"-materiale fra kulforbrænding i "fluid bed" Natriumsulfid Absol (kalkstensminerale) Natriummetasilikat Gips (kalciumsulfat) Fosforgips Multiadditiv (blandinger af ovenstående)	Kullberg et al. (1989)
Lavalkali, sulfatbestandig cement Cement + vandglas (natriummetasilikat) Cement + fosforsyre Cement + kulflyveaske Cement + TASP Cement + GEODUR Cement + knust slagge Cement + knust slagge + GEODUR	Hjelmar (1992)
Portland cement Portland cement + diverse uspecifiserede additiver Portland cement + silikater Cementovnstøv + diverse uspecifiserede additiver Fosfater	Kosson et al. (1993a)
Bindemiddel (uspecifiseret) + diverse uspecifiserede additiver Silicium additiver + opvarmning Uspecifiserede additiver Stålovnsslagge + kalk + cement Organiske og hydrauliske bindemidler	van de Laar et al. (1994)
TASP : semitørt, flyveaskeholdigt afsvovlingsprodukt fra kulfyrede kraftværker GEODUR: kommercielt additiv, sammensætning ikke oplyst	

peraturaffald (kulflyveaske, slagger og TASP) og forskellige tilsætningsstoffer (se tabel 4.1). Stofudvaskningen fra de stabiliserede restprodukter blev, som i den svenske undersøgelse, målt i tankudvaskningsforsøg.

Resultaterne af nogle af de udførte tankudvaskningsforsøg er sammenfattet i tabel 4.2. I tabellen er den samlede udvaskning af henholdsvis bly og klorid efter 7,2 døgn angivet pr. m² overflade af det stabiliserede restprodukt for en række forskellige stabiliseringsmetoder. Desuden er blandingsforholdet mellem restprodukt og cement på tørstofbasis samt den tilsatte mængde vand ved udstøbning af prøvelegemerne angivet.

Reduktion af bly-udvaskning

Forsøgene viste, at ingen af de afprøvede stabiliseringsmetoder var i stand til at reducere udvaskningen af klorider væsentligt. Derimod kunne der opnås en betydelig reduktion af udvaskningen af bly samt endvidere kadmium, kobber og zink (data ikke vist) ved stabilisering med 20% cement tilsat 5% natriumsilikat eller fosforsyre, se tabel 4.2. Desuden

Tabel 4.2

Resultater af tankudvaskningsforsøg med cementstabiliserede prøvelegemer af tørre og semitørre røggasrensingsprodukter fra danske affaldsforbrændingsanlæg (efter Hjelmar, 1992).

REST-PRODUKT	ADDITIVER	BLANDINGSFORHOLD			AKKUMULERET UDVA-SKET STOFMÆNGDE EFTER 7,2 DØGN	
		Restpr. % (w/w)	Cement % (w/w)	Vand tilsat % (w/w)	Bly mg/m ²	Klorid g/m ²
Semitørt produkt (AF)	-	80	20	40	780	870
	-	80	20	55	270	710
	-	60	40	40	16	570
	-	60	40	50	32	540
	Vandglas (5%)	80	20	65	18	830
	H ₃ PO ₄ (5%)	80	20	60	8,1	900
	Kulflyveaske	60+30	10	50	120	760
	TASP	40+40	20	55	61	500
	Slagger	45+40	15	30	97	670
	Slagger + Geodur	45+40	15	30	110	670
Semitørt produkt (KARA)	-	80	20	30	540	880
	-	80	20	50	310	650
Tørt produkt (NORD)	-	80	20	40	240	1200
	-	60	40	30	100	870
	-	60	40	65	49-100	650-1200
	Vandglas (5%)	80	20	70	16	1200
Tørt produkt (REFA)	-	80	20	40	230	730
	-	80	20	70	190	580
AF: I/S Amagerforbrænding, København KARA: I/S KARA, Roskilde NORD: I/S Nordforbrænding, Hørsholm REFA: I/S REFA, Nykøbing Falster						

Sammenligning af stabiliseringsmetoder

fremgår det af tabel 4.2, at blyudvaskningen generelt var faldende med stigende cement- og vandtilsætning. Opblanding af restprodukterne med kulflyveaske, slagger eller TASP samt tilsætning af GEODUR førte ikke til nævneværdige fald i blyudvaskningen. Langtidsholdbarheden af de stabiliserede restprodukter blev ikke undersøgt i detaljer, men undersøgelsens resultater peger på, at mineraldannelse i produkterne måske på længere sigt kan betyde, at cementen smuldrer, hvorved stofudvaskningen kan forøges.

Kosson et al. (1993a):

Den amerikanske miljøstyrelse EPA har gennemført en omfattende undersøgelse af stabiliseringsteknikker til bl.a. røggasrensingsprodukter (Kosson et al., 1993a). I undersøgelsen blev 4 forskellige stabiliseringsmetoder evalueret med hensyn til fysisk holdbarhed af og stofudvaskning fra det stabiliserede materiale, som var fremstillet på basis af et flyveaskeholdigt restprodukt fra semitør røggasrensning. De undersøgte stabiliseringsmidler er på markedet i USA, og selve stabiliseringen af restprodukterne blev udført af leverandørerne. De anvendte stabiliseringsmidler var (se også tabel 4.1):

- Proces 1: Portland cement tilsat polymerer eller andre uspecificerede additiver
- Proces 2: Portland cement tilsat opløselige silikater
- Proces 3: Cementovnsstøv tilsat uspecificerede additiver
- Proces 4: Opløselige fosfater.

Den præcise sammensætning af stabiliseringsmidlerne er af konkurrencehensyn ikke opgivet i undersøgelsen.

De stabiliserede restprodukter blev underkastet en række udvaskningstests, som omfattede udvaskning på såvel nedknuste som ikke nedknuste prøver. Der blev udført tilsvarende udvaskningsforsøg på 2 kontrolprøver, som bestod af henholdsvis ubehandlet restprodukt og restprodukt, som udelukkende var stabiliseret med Portland cement.

I tabel 4.3 er en række salte og tungmetallers tilgængelighed for udvaskning fra de stabiliserede restprodukter angivet i procent af restproduktets totalindhold af det pågældende salt/tungmetal.

Resultaterne i tabel 4.3 er opnået ved anvendelse af en såkaldt tilgængelighedstest, d.v.s. en udvaskningstest, som giver et mål for den maksimale stofudvaskning, der kan forekomme fra det stabiliserede restprodukt. De stabiliserede prøver blev således nedknust til en partikelstørrelse mindre end 300 μm og udvasket ved et højt L/S forhold i 2 omgange ved pH henholdsvis 7 og 4. Der er således tale om en mere aggressiv udvaskningstest end de tankudvaskningsforsøg, som blev anvendt i de ovenfor beskrevne svenske og danske undersøgelser, idet prøvernes fysiske struktur blev nedbrudt, før udvaskningstesten blev udført, og det således var stabiliseringsmetodernes effektivitet med hensyn til at fiksere forskellige stoffer kemisk, der blev målt i forsøgene.

*Ingen reduktion af
saltudvaskning*

Som det fremgår af tabel 4.3, var ingen af de anvendte stabiliseringsmidler i stand til at reducere udvaskningen af salte (Na, Ca, K, Cl) fra røggasrensningsproduktet væsentligt. Der blev således udvasket i størrelsesordenen 100% af produkternes saltindhold svarende til over 30% af restproduktets totale masse. I nogle tilfælde var udvaskningen af salte fra de stabiliserede produkter højere end fra den ustabiliserede kontrol, hvilket skyldes, at der også blev udvasket salte fra de tilsatte additiver.

Tabel 4.3

Stofudvaskning fra stabiliserede røggasrensningsprodukter bestemt ved en tilgængelighedstest. Den udvaskede stofmængde er angivet i procent af totalindholdet (efter Kosson et al., 1993a).

Parameter	Total koncentration mg/kg	1: Portland cement + additiver % udvasket	2: Portland cement + silikater % udvasket	3: Cementovnsstøv + additiver % udvasket	4: Opløselige fosfater % udvasket	Kontrol:Portland cement % udvasket
Na	20.467	100	100	100	94	100
Ca	290.715	100	95	100	85	100
K	15.598	100	100	100	100	100
Cl	90.325	100	100	100	100	100
Al	25.586	16	31	33	1	-
Cd	137	100	100	100	87	100
Cu	515	30	55	76	25	100
Pb	2.969	40	72	76	0,1	100
Zn	17.453	38	62	69	38	-

Den store udvaskning af salte fra det stabiliserede røggasrensningsprodukt betyder, at det på længere sigt må forventes at være fysisk ustabil.

*Fosfattsætning
mest effektiv*

Med hensyn til udvaskningen af tungmetaller blev disses udvaskelighed reduceret fra 0 - 99,9% med de anvendte stabiliseringsmidler. Som det fremgår af tabel 4.3, havde tilsætning af fosfater (proces 4) størst effekt på udvaskningen af tungmetaller. Især havde tilsætning af fosfater en gunstig virkning på udvaskningen af bly. Udvasningen af kadmium blev derimod ikke væsentligt reduceret ved tilsætning af fosfater.

Resultaterne af de øvrige udvaskningstests, som blev anvendt i undersøgelsen, udviste samme tendens som vist i tabel 4.3. Det vil sige, at ingen af de anvendte stabiliseringsmidler var i stand til at reducere udvaskningen af salte og kadmium væsentligt, men der blev observeret en vis reduktion i udvaskningen af de øvrige tungmetaller. Størrelsesordenen af tungmetaludvaskningen var i øvrigt afhængig af den anvendte udvaskningstest, og variationen mellem forskellige udvaskningstests var ikke ens for alle de undersøgte tungmetaller.

Ringe trykstyrke

De stabiliserede røggasrensningsprodukters fysiske egenskaber (trykstyrke m.v.) var generelt dårlige. Med udgangspunkt i de stabiliserede produkters fysiske holdbarhed blev mulighederne for nyttiggørelse vurderet som værende ringe.

van de Laar et al. (1994):

Ifølge hollandske regler for affaldsdeponering klassificeres flyveaske og røggasrensningsprodukter på baggrund af deres udvaskelighed som farligt affald, der skal deponeres på særlige lossepladser. På denne baggrund undersøgte van de Laar et al. (1994), om forskellige stabiliseringsmetoder kunne reducere udvaskeligheden tilstrækkeligt til, at flyveaske og røggasrensningsprodukt kunne klassificeres som mindre farligt affald, og omkostningerne til deponering af disse restprodukter derved kunne reduceres.

Stabilisering

En 50/50 (w/w) blanding af flyveaske og røggasrensningsprodukt blev blandet med forskellige stabiliseringsmidler fra 5 udvalgte leverandører. De anvendte stabiliseringsmetoder omfattede tilsætning af bindemidler og forskellige kemiske additiver samt i et enkelt tilfælde endvidere opvarmning af blandingen. De færdige, stabiliserede produkter bestod enten af udstøbte blokke eller piller (pellets).

Kolonneforsøg

Udvaskeligheden af salte (klorid og sulfat) og tungmetaller (antimon, barium, kadmium, bly, kviksølv, molybdæn, strontium og zink) fra de stabiliserede restprodukter blev målt i kolonneforsøg efter en hollandsk metode (NVN 2508). Udvaskningen fra de stabiliserede produkter blev sammenlignet med de hollandske grænseværdier for farligt affald. På grund af tekniske problemer i nogle af forsøgene blev der ikke gennemført en referencemåling på en ustabiliseret blanding af flyveaske og røggasrensningsprodukt.

Resultaterne af de gennemførte udvaskningstests viste, at ingen af de anvendte stabiliseringsmidler var i stand til at reducere udvaskningen af klorid og strontium tilstrækkeligt til, at de stabiliserede produkter kunne klassificeres mindre restriktivt end ustabiliseret flyveaske og røggasrensningsprodukt. Udvaskningen af sulfat og de øvrige tungmetaller (med undtagelse af bly fra et af de stabiliserede produkter) gav imidlertid ikke anledning til klassifikationen "farligt affald."

4.2.2 Vaskede og cementstabiliserede tørre og semitørre restprodukter

Som det fremgår af foregående afsnit, er det ved direkte stabilisering af tørre og semitørre restprodukter ikke muligt at reducere udvaskningen af salte væsentligt, og for hovedparten af de anvendte stabiliseringsmetoder var der også tale om en betydelig udvaskning af tungmetaller fra de stabiliserede restprodukter. På denne baggrund har det været undersøgt, om der kan opnås et mere deponeringseget produkt, såfremt de tørre og semitørre røggasrensningsprodukters indhold af let udvaskelige salte og tungmetaller fjernes ved at vaske produkterne inden stabilisering.

Spildevandsstrøm

Ved vask af restprodukterne opstår der en spildevandsstrøm, som kan behandles på nogenlunde samme måde som spildevandet fra den våde

røggasrensningssproces (se afsnit 2.1). Spildevandets indhold af udvaskede tungmetaller kan f.eks. fjernes ved hydroxylfældning og efterfølgende polering med TMT. Herved produceres der en mindre mængde tungmetaltholdigt slam, som også skal deponeres. Efter fjernelsen af tungmetaller kan det saltholdige spildevand udledes til kommunalt renseanlæg eller direkte til en marin recipient. Da de udvaskelige salte udgør ca. en tredjedel af de tørre og semitørre restprodukters masse, resulterer en vask i, at den endelige mængde restprodukt til deponering reduceres.

I dette afsnit refereres resultaterne af et par undersøgelser, som på baggrund af udvaskningsforsøg med vasket og efterfølgende stabiliseret restprodukt har evalueret denne behandlingsform. I kapitel 5 er der foretaget en mere uddybende behandling af mulighederne for forceret udvaskning af restprodukterne.

Hjelmar (1992):

Hjelmar (1992) undersøgte stofudvaskningen fra tørt og semitørt restprodukt, som inden stabilisering med cement var udvasket i kolonneforsøg med en mængde vand svarende til 2 gange restproduktets masse ($L/S = 0-2$). Til vasken af restproduktet blev der anvendt demineraliseret vand indstillet til $pH = 4$, og de vaskede restprodukter blev stabiliseret med 20-40% (w/w) cement, som i et enkelt forsøg desuden var tilsat natriummetasilikat. Udvasningen af bly og klorid fra de vaskede og stabiliserede restprodukter blev undersøgt i tankudvaskningsforsøg som beskrevet i afsnit 4.1.

Tankudvaskningsforsøg

Resultaterne af tankudvaskningsforsøgene er sammenfattet i tabel 4.4. Forsøgene viste, at kloridudvaskningen fra de vaskede og cementstabiliserede restprodukter var reduceret med mere end 99% i forhold til restprodukter, som ikke var vasket før stabilisering, mens blyudvaskningen fra de vaskede og cementstabiliserede restprodukter i de fleste tilfælde var reduceret med 76-88% i forhold til de udvaskede restprodukter (sammenlign tabel 4.2 og 4.4). Som det fremgår af tabel 4.4, var der desuden en tendens til reduceret blyudvaskning ved øget cementtilsætning til det vaskede restprodukt. Ved tilsætning af vandglas kunne der tilsyneladende opnås en yderligere reduktion i blyudvaskningen. Blyudvaskningen fra det vaskede og stabiliserede røggasrensningsprodukt var imidlertid ikke mindre end blyudvaskningen fra udvaskede produkter stabiliseret med cement tilsat fosfater eller natriummetasilikat (sammenlign tabel 4.2 og 4.4).

Birch et al. (1993):

Birch et al. (1993) undersøgte i laboratorieskala forskellige procesmuligheder til oparbejdning af kalciumklorid fra tørre og semitørre restprodukter. Ved den anvendte oparbejdningsproces, som er nærmere beskrevet i afsnit 5.1.2, blev restproduktet indledningsvis ekstraheret med vand ved modstrøms ekstraktion til et samlet L/S -forhold på 3. Til vurdering af deponeringsmulighederne for det vaskede restprodukt (remanensen) blev der udført stabiliseringsforsøg, hvor remanensen blev stabiliseret med lavalkali, sulfatbestandig cement uden additiver. Den stabiliserede remanens blev underkastet tankudvaskningsforsøg til bestemmelse af udvaskningen af klorid og bly.

Oparbejdning af $CaCl_2$

Resultaterne af tankudvaskningsforsøgene er vist i tabel 4.4. Forsøgene viste som den af Hjelmar (1992) udførte undersøgelse, at der var en betydelig reduceret kloridudvaskning fra den vaskede og cementstabiliserede remanens i forhold til restprodukter, som ikke var vasket før stabilisering (sammenlign tabel 4.2 og 4.4). Udvasningen af bly fra remanensen stabiliseret med 20% cement var imidlertid kun 1,1 - 2,7 gange mindre end fra det tilsvarende, ubehandlede restprodukt stabiliseret med en tilsvarende mængde cement (sammenlign tabel 4.2 og 4.4). Ved stabilisering af remanensen med mindre mængder cement opnåedes der endnu dårligere resultater med hensyn til blyudvaskningen. Sammenlignes resultaterne af Birch et al.'s og Hjelmars undersøgelser, fremgår det, at blyudvaskningen fra remanensen var højere end blyudvaskningen fra kolonnematerialet, samt at kloridudvaskningen fra remanensen var af samme størrelsesorden som eller højere end kloridudvaskningen fra kolonnematerialet. Disse forskelle må tilskrives, at vasken af restproduktet ved kolonneforsøget til $L/S = 2$ tilsyneladende er mere effektiv end den udførte modstrøms ekstraktion til $L/S = 3$.

Tabel 4.4

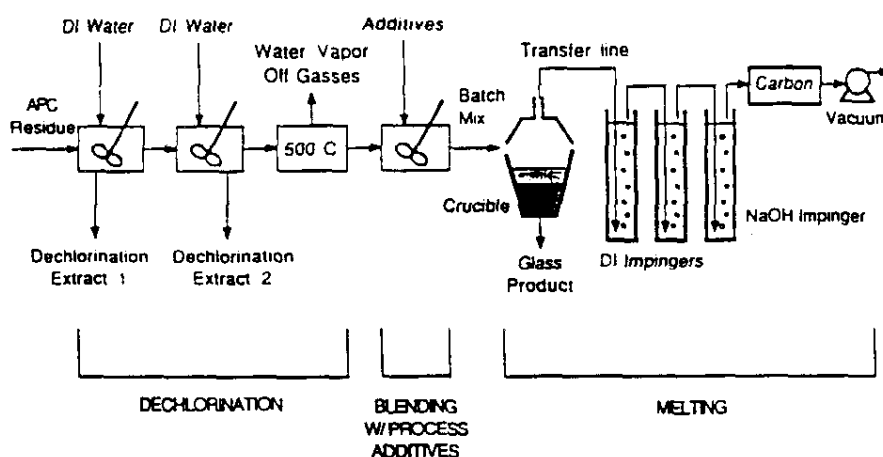
Resultater af tankudvaskningsforsøg med cementstabiliseret tørt og semitørt restprodukt, som inden stabiliseringen var vasket med vand (efter Hjelmar (1992) (ref. 1); Birch et al. (1993) (ref. 2)).

REST-PRODUKT	VASKE-METODE /ADDITIVER	BLANDINGSFORHOLD			AKKUMULERET UDVA-SKET STOFMÆNGDE EFTER 7,2 DØGN		REF.
		Restpr. % (w/w)	Cement % (w/w)	Vand tilsat % (w/w)	Bly mg/m ²	Klorid g/m ²	
Semitørt produkt (AF)	KOL	80	20	87	94	1,5	1
	KOL	60	40	70	47	0,68	1
	KOL/VGLS	80	20	40	20	1,4	1
Semitørt produkt (KARA)	KOL	80	20	70	130	2,2	1
	KOL	60	40	60	59	1,2	1
	MODST	95	5	44	1750	42	2
	MODST	90	10	42	1200	38-43	2
	MODST	80	20	40	200-290	3,2	2
Tørt produkt (NORD)	KOL	80	20	117	50	2,9	1
	KOL	60	40	88	15-18	1,3	1
	MODST	80	20	85	170	73	2
Tørt produkt (REFA)	KOL	80	20	80-85	130	2,1-2,9	1
	KOL	60	40	80	35-41	1,3	1
AF: I/S Amagerforbrænding, København KARA: I/S KARA, Roskilde NORD: I/S Nordforbrænding, Hørsholm REFA: I/S REFA, Nykøbing Falster KOL: Restproduktet er udvasket i kolonneforsøg til $L/S = 2$ VGLS: Vandglas (natriummetasilikat) MODST: Restproduktet er udvasket ved modstrøms ekstraktion i laboratorieskala til $L/S = 3$.							

4.2.3 Vitrificeret semitørt restprodukt

Det amerikanske firma Corning, Inc. har udført laboratorieskalaforseg med vitrifikation (forglasning) af semitørt restprodukt fra affaldsforbrænding. Restproduktet blev behandlet i følgende 3 procestrin (se figur 4.2):

1. Vask af restprodukt
2. Tilsætning af glasdannende additiver
3. Vitrifikation i ovn ved 1.200 - 1.500 °C



Figur 4.2

Procesdiagram for vitrifikation af semitørt restprodukt (Kosson et al., 1993b).

Vask

I første procestrin blev restproduktet vasket med demineraliseret vand i 2 serielle batch ekstraktioner. Formålet med vasken var at reducere restproduktets indhold af klorid, idet tilstedeværelsen af høje kloridkoncentrationer vanskeliggør vitrifikationen og i øvrigt bevirker en forøget fordampning af tungmetaller. Den frafiltrerede remanens blev tørret ved opvarmning til 500 °C i 16 timer. Efter vask og tørring var restproduktets tørvægt reduceret med ca. 33%. Ca. 97% af restproduktets kloridindhold og ca. 25% af blyindholdet blev fjernet ved vasken, mens kadmium, krom, kobber og zink stort set ikke blev udvasket. Ved at fastholde pH på 9,8 under vasken kunne udvaskningen af bly reduceres væsentligt. Bly blev udfældet fra det vandige ekstrakt og tilført vitrifikationsreaktoren.

Smeltning

Efter at restproduktet var vasket, blev glas og restprodukt blandet i et vægtforhold på ca. 1:1 (16,7 kg glasdannende additiver blev blandet med 18 kg remanens). Blandingen blev tilsat kontinuerligt i toppen af vitrifikationsreaktoren, i hvilken den blev smeltet til en homogen glasmasse ved 1.200 - 1.500 °C. Tilsætningen af materialerne i toppen af reaktoren bevirkede, at der til stadighed lå et lag af usmeltet materiale ovenpå den smeltede glasmasse i reaktoren. Laget af usmeltet materiale afkølede de gasser, som blev dannet under smelteprocessen, og var således med-

virkende til, at afdampningen af potentielt flygtige metaller blev reduceret.

Det angives, at tilbageholdelsen af kadmium, bly og zink i reaktoren var større end 90%. Røggassen fra processen blev rensat ved vask og aktivt kul. Den producerede glasmasse, som var klar grøn, blev aftappet i bunden af reaktoren og udstøbt i forme. Vitrifikationen resulterede i 40% reduktion af restproduktets volumen.

Lille udvaskning af tungmetaller

Det vitrificerede produkt blev underkastet en række udvaskningstests, som omfattede udvaskning af såvel nedknuste som ikke nedknuste prøver. Alle tests viste overensstemmende en lille udvaskning af tungmetaller fra det vitrificerede restprodukt.

Resultaterne af den mest aggressive udvaskningstest, en tilgængelighedstest udført på nedknust prøvemateriale ved fastholdt pH = 4 og 7, er vist i tabel 4.5. Til sammenligning er resultaterne af den samme udvaskningstest udført på ubehandlet røggasrensningsprodukt vist i tabellen. Som det fremgår, er der tale om betydelige reduktioner i udvaskningen af især tungmetaller, men også salte som følge af den termiske behandling af restproduktet (Kosson et al., 1993b; IAWG, 1995).

Processer opgivet

Det skal dog bemærkes, at Corning, Inc. tilsyneladende har opgivet at videreudvikle vitrifikationsprocessen (Kosson, 1996).

4.2.4 Alinitcement

I Tyskland er der udført laboratorieforsøg med fremstilling af cement på basis af tørre og semitørre restprodukter. Under fremstillingsprocessen sker der en termisk behandling af restprodukterne, som virker stabiliserende på restprodukternes indhold af tungmetaller.

Mulig anvendelse ved minedrift

Alinitcement består hovedsagelig af mineralet alinit (60-65%), et kloridholdigt kalciumsilikat indeholdende mindre mængder Al_2O_3 og MgO . Det potentielle anvendelsesområde for alinitcement er formodentlig primært som stabiliseringsmiddel i forbindelse med deponering af andre typer ubehandlet affald. Alinitcementen hærdner hurtigere end almindeligt Portland cement, og denne egenskab betyder angiveligt, at der også er visse anvendelsesområder inden for minedrift (Oberste-Padtberg et al., 1992).

Det første trin i fremstillingsprocessen består i en homogenisering af de tørre/semitørre røggasrensningsprodukter med vand, hvorefter restprodukterne formes til piller, som brændes i en roterovn i en time ved 900 - 1.150 °C. Der er således i princippet tale om en form for højtemperaturbehandling af restprodukterne. Det angives, at vægtforholdet mellem CaO og SiO_2 i råmaterialet skal være 2,3 - 3,2, samt at kloridindholdet ikke må overstige 9,5%. Såfremt disse kriterier ikke umiddelbart er opfyldt, kan de opfyldes ved at blande røggasrensningsprodukterne med slagge, kulflyveaske eller kalk under homogeniseringsprocessen.

Tabel 4.5

Resultater af udvaskningsforsøg med vitrificeret og ubehandlet røggasrensningsprodukt (efter IAWG, 1995).

Stof	Ubehandlet restprodukt mg/kg	Vitrificeret restprodukt (middelværdi ± spredning) mg/kg	Detektionsgrænse mg/kg	% Reduktion ved vitrifikation
Al	2920	11 ± 1,4	4	99,6
As	14,1	i.d.	12	-
Ba	91,7	24	0,2	73,8
Cd	133	i.d.	2	> 98,5
Cr	6,4	i.d.	2,0	> 96,9
Cu	197	i.d.	2,0	> 99
Fe	30,1	i.d.	2,0	> 93,4
Pb	1010	i.d.	20	> 98
Mo	11,1	i.d.	-	-
Ni	4,4	i.d.	2	< 77,3
Si	4200	370 ± 160	2	91,2
Ti	4,1	i.d.	0,4	> 90,2
Zn	7910	53 ± 41	1,2	99,3
Ca	198000	960 ± 170	1	99,5
K	13800	42 ± 3,5	2	99,7
Na	14000	530 ± 99	0,2	96,2

Røggasrensning

Under forbrændingen i ovnen vil der ske en fuldstændig destruktion af organiske restforureninger som f.eks dioxiner og furaner. Desuden fordamper en del af restprodukternes indhold af klor og flygtige metaller, især Hg, hvorfor røggassen fra roterovnen må underkastes en omfattende rensning ligesom røggassen fra selve affaldsforbrændingen. Dette giver anledning til produktion af nyt røggasrensningsprodukt, hvoraf en del må bortskaffes til deponering eller evt. oparbejdning for at undgå en ophobning af tungmetaller i processen. Energiforbruget til produktion af alinitcement angives at være ca. 30% mindre end energiforbruget til produktion af almindelig Portland cement, idet der anvendes en lavere ovntemperatur ved fremstillingen af alinitcement.

Det angives, at 20-50% af cementens kloridindhold, men kun små mængder tungmetaller, blev mobiliseret ved udvaskningsforsøg med cementpulver ved L/S = 10. Den akkumulerede udvaskningen af klorid i tankudvaskningsforsøg med udstøbte prøvelegemer af alinitcement var ca. 520 g/m² efter 5-6 dage, hvilket er af samme størrelsesorden som kloridudvaskningen fra prøvelegemer af direkte cementstabiliseret restprodukt (se tabel 4.2). Den akkumulerede udvaskning af bly var mindre end ca. 10 mg/m² efter ca. 5 dage, hvilket svarer til størrelses-

ordenen af blyudvaskningen fra de forsøg med direkte cementstabilisering af restprodukterne, som gav den bedste tilbageholdelse af bly (se tabel 4.2).

*Ikke afprøvet
i stor skala*

Det anbefales, at produktionen af alinitcement foregår i forbindelse med selve affaldsforbrændingsanlægget. Processen er så vidt vides endnu ikke udviklet i større skala, og deponeringsproblemet med det tungmetalhøldige restprodukt, som produceres fra roterovnens røggas, er ikke løst. På grund af forventede dårlige afsætningsmuligheder for alinitcementen vil processen næppe være aktuell i Danmark.

4.2.5 Vådprodukt

Stabilisering

Selv om det oplyses, at der bl.a. i Frankrig foretages stabilisering med henblik på at reducere stofudvaskningen fra vådprodukter (Vicard, 1996), har det ikke været muligt at fremskaffe data, som beskriver effektiviteten heraf. Aktiviteten på dette område har dog klart haft et mindre omfang end bestræbelserne på at stabilisere de tørre/semitørre produkter. Dette hænger formodentlig sammen med, at udvaskningen af tungmetaller/sporelementer fra vådproduktet som beskrevet i afsnit 2.3 er mindre end fra de tørre og semitørre restprodukter.

*Deponering af våd-
produkt sammen
med flyveaske*

Ifølge oplysninger fra affaldsforbrændingsanlægget i Bamberg, Tyskland, hvor man i en årrække har deponeret en blanding af vådprodukt og flyveaske på en losseplads, har dette ikke givet anledning til øgede koncentrationer af tungmetaller i perkolatet. Det anbefales i øvrigt herfra at anvende det blandede restprodukt som topmembran over det øvrige affald. Det oplyses, at der er udført udvaskningstests med det blandede restprodukt ved pH 4 og 7, som viste, at kviksølv kun blev udvasket i meget begrænset omfang selv under sure forhold (Reimann, 1995).

Stabiliteten af TMT

Ved opblanding af vådproduktet med flyveaske opnås et mere håndterbart produkt med et lavere vandindhold, og der sker en vis kemisk stabilisering af flyveaskens indhold af mobile tungmetaller. Dette skyldes formodentlig, at slammets indhold af TMT i et vist omfang er i stand til at tilbageholde mobile tungmetaller fra flyveasken. Kendskabet til langtidsstabiliteten af TMT er imidlertid begrænset. Såfremt dette organiske fædningskemikalie kan nedbrydes i naturen, vil der på længere sigt kunne ske en øget udvaskning af tungmetaller fra deponeret vådprodukt. Resultatet af foreløbig én undersøgelse peger imidlertid på, at tilstedeværelsen af bakterier i vådproduktet *ikke* medfører en forøget udvaskning af tungmetaller, og dermed at vådproduktets indhold af TMT ikke er letnedbrydeligt (Flyvbjerg et al., 1996). Undersøgelsen viste i øvrigt, at redoxforholdene har betydning for, i hvilket omfang forskellige tungmetaller udvaskes fra vådproduktet. Således var udvaskningen af Cd, Mn, Pb og Zn større under aerobe (iltede) forhold end under anaerobe (iltfri) forhold, mens den største udvaskning af Al, Ba, Co, Cr og Sr blev observeret under anaerobe forhold. Endelig viste undersøgelsen, at stabiliteten af vådproduktet er følsom overfor pH-ændringer. En sænkning af pH til 4 medførte således en kraftig forøget udvaskning af de fleste tungmetaller. Dette skyldes, at vådproduktets indhold af metalhydroxider og -karbonater samt sandsynligvis også TMT metalforbindelser opløses under sure forhold.

4.3 Tekniske erfaringer med stabilisering

I dette afsnit omtales en række stabiliseringsmetoder, som anvendes eller har været anvendt i fuld skala på anlæg i Sverige, Tyskland, Schweiz og USA.

4.3.1 Monofill (Sverige)

Monofill Activator er produktnavnet på et cementbaseret stabiliseringsmiddel, som er udviklet af Cementa Miljøteknik i Sverige. Produktet er udviklet til stabilisering af det tørre restprodukt fra Högdalens affaldsforbrændingsanlæg ved Stockholm og er karakteriseret ved langsom hærkning samt et lavt indhold af fri kalk, alkali og sulfat.

Högdalen

På Högdalens affaldsforbrændingsanlæg stabiliseres ca. 8.000 tons tørt restprodukt pr. år efter følgende recept: 1.000 kg restprodukt blandes med 460 kg Monofill og 1.290 liter vand, hvorefter blandingen, mens den stadig er flydende, transporteres med lastbil til et nærliggende deponi (Kullberg og Hartlén, 1992; Sundberg og Tuutti, 1994).

I kapitel 6 er det beskrevet nærmere, hvordan det stabiliserede restprodukt deponeres, samt hvilken stofudvaskning der forekommer fra depotet.

Udgifterne til stabilisering med Monofill og efterfølgende deponering har Kullberg og Hartlén (1992) opgjort, som følger, under forudsætning af en afskrivningstid på 10 år og en realrente på 6%:

Kapitaludgifter	204 SK/ton restprodukt
Vedligeholdelse	36 SK/ton restprodukt
Monofill	348 SK/ton restprodukt
Transport	144 SK/ton restprodukt
Deponering	468 SK/ton restprodukt
Totalt	1.200 SK/ton restprodukt = ca. 900 Dkr/ton restprodukt.

4.3.2 NUKEM (Tyskland)

Det tyske firma NUKEM GmbH udviklede i perioden 1982-86 en teknik til cementstabilisering af bl.a. røggasrensningsprodukter. Ved den udviklede teknik blev restproduktet udstøbt med cement i blokke på 1m x 1m x 1m. Blandingsforholdet mellem røggasrensningsprodukt og cement var 65:35 på tørvægtsbasis. Det stabiliserede produkt kunne transporteres efter en dags hærkning. Stabiliseringen skulle betyde en væsentlig reduceret tungmetaludvaskning, mens kloridudvaskning fra produktet imidlertid medførte, at dets trykstyrke med tiden blev reduceret.

Aldrig anvendt i praksis

Teknikken var færdigudviklet i 1986, men er aldrig anvendt i praksis. Dette skyldes primært, at der var en betydelig og miljømæssig uacceptabel udvaskning af klorider fra det stabiliserede produkt, samt at røggasrensningsprodukter i Tyskland kan deponeres til samme pris og miljømæssigt mere forsvarligt i gamle minegange. NUKEM satser ikke længere på at markedsføre teknikken (Kullberg og Hartlén, 1992).

4.3.3 IVR-metoden (Schweiz)

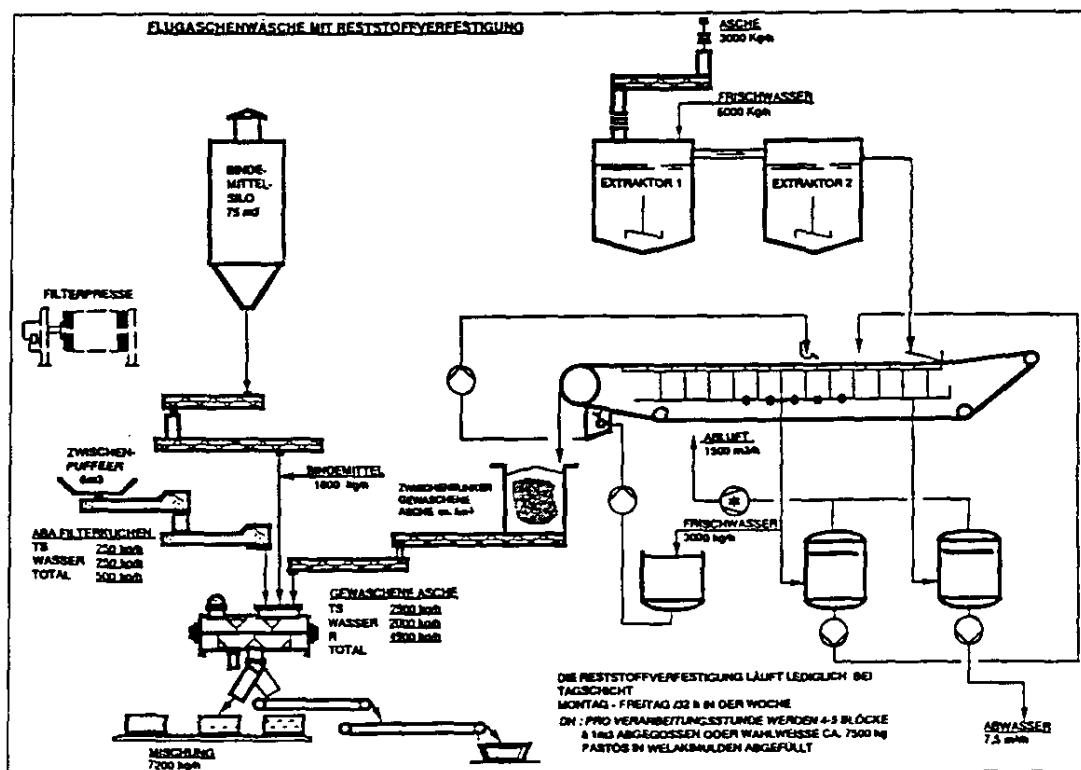
I Schweiz er der udviklet en stabiliseringsmetode for tørre og semitørre restprodukter, hvor disse vaskes før stabilisering med cement og additiver. IVR-metoden (Inerterisierung von Rauchgasruckständen) er patenteret og anvendes i dag til stabilisering af restprodukterne fra 4-5 schweiziske affaldsforbrændingsanlæg (ca. 26.000 tons restprodukt/år).

IVR-metoden er illustreret i figur 4.3. Først vaskes/ekstraheres restproduktet med rent vand i to beholdere med omrøring ved $L/S = 2$. Kapaciteten er 3 tons restprodukt pr. time. Slurrien ledes videre til et vakuumbånd, hvor vaskevandet suges bort og ledes videre til et renseanlæg, hvor tungmetallerne udfældes. Efter rensning for tungmetaller ledes det saltholdige spildevand til recipient. Det vaskede restprodukt mellemlagres i en container, hvorfra det tilledes en blandingsbeholder, i hvilken stabiliseringen foretages efter følgende opskrift:

- 1.000 kg restprodukt (tørvægt)
- 85 kg filterkage fra spildevandsrensningen (tørvægt)
- 620 kg cement + additiver (aluminumsilikater)
- 775 liter vand (porevand i restprodukt og filterkage).

1 m³ blokke

Kapaciteten er ca. 7,2 tons færdig stabilisat pr. time. Det stabiliserede restprodukt hærder i stålforme med dimensionen 1m x 1m x 1m. De færdige blokke af stabiliseret restprodukt stables herefter på et deponi.



Figur 4.3

Procesdiagram for IVR-metoden til vask og stabilisering af tørre og semitørre restprodukter (efter Kullberg og Hartlén, 1992).

Det stabiliserede restprodukt angives at overholde grænseværdierne i henhold til schweiziske udvaskningstest. Ved for høje restindhold af salte i det stabiliserede restprodukt er der tendens til sprækkedannelse og nedbrydning af blokkene.

Omkostningerne ved stabilisering efter IVR-metoden angives at være ca. 650 SFr/ton restprodukt svarende til ca. 3.000 Dkr/ton restprodukt (Kullberg og Hartlén, 1992).

4.3.4 WES-PHix® metoden (USA) + svenske forsøg

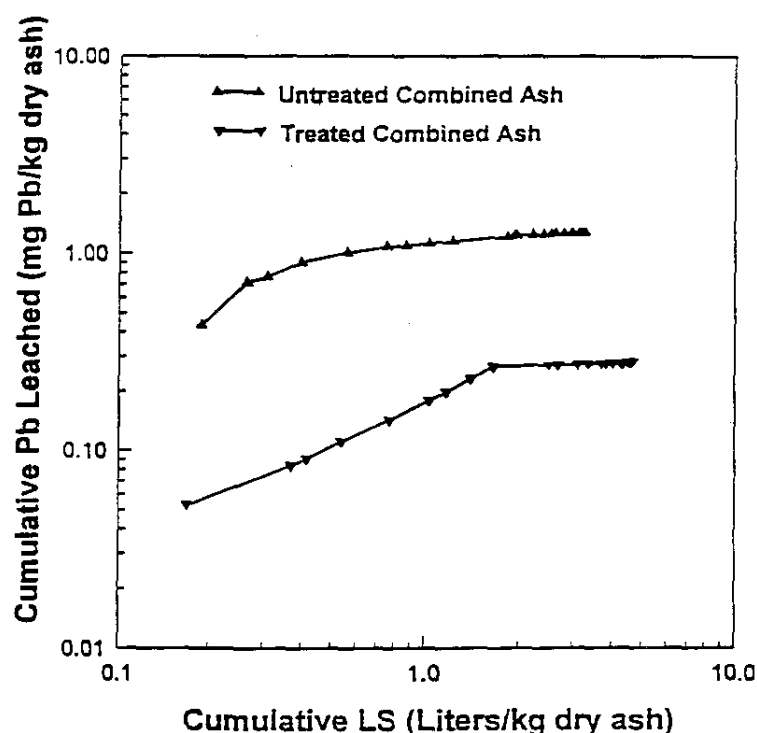
Det amerikanske firma Wheelabrator Environmental Systems Inc. har udviklet, patenteret og markedsført en metode (WES-PHix®) til stabilisering af tungmetaller ved tilsætning af fortyndet fosforsyre (orthofosfat) og kalk. Metoden, som er patenteret i USA, Canada, Japan og Europa, anvendes til stabilisering af restprodukter fra affaldsforbrændingsanlæg, herunder restprodukterne fra røggasrensningen (O'Hara og Surgi, 1988; Forrester og Lyons, 1993; Eighmy et al., 1995; Lyons, 1995). Ifølge Wheelabrator anvendes metoden i dag til stabilisering af flyveaske/røggasrensningsprodukter og blandinger af slagge, flyveaske og røggasrensningsprodukter på 22 affaldsforbrændingsanlæg i USA.

Stabiliseringen foregår ved, at restproduktet tilsættes opløselige fosfater svarende til ca. 1-8% (w/w) H_3PO_4 . Ved behandling af blandede restprodukter eller flyveaske tilsættes der også kalk, men det er formodentlig ikke nødvendigt ved behandling af tørre og semitørre restprodukter på grund af deres indhold af overskudskalk fra røggasrensningen. Det oplyses, at reaktionshastigheden for immobilisering af tungmetaller ved processen er tilstrækkelig hurtig til, at mellemlagring af det stabiliserede restprodukt inden deponering ikke er nødvendig. Ved stabilisering med WES-PHix® forbliver restproduktet på granulær form, og dets masse og volumen forøges ikke væsentligt (O'Hara og Surgi, 1988; Lyons, 1995).

Ifølge Lyons (1995) er udvaskningen af bly og kadmium, bestemt efter den amerikanske TCLP udvaskningstest, tilstrækkelig lav til, at en blanding af restprodukter stabiliseret efter WES-PHix® metoden kan klassificeres som "ikke farligt affald" i henhold til den amerikanske miljøstyrelses retningslinjer. Uden nogen form for stabilisering ville udvaskningen af bly og kadmium fra restprodukterne medføre, at disse blev klassificeret som "farligt affald".

Eighmy (1993 og 1995) har i lysimeterforsøg undersøgt udvaskningen af bly fra en blanding af tørt/semitørt restprodukt, flyveaske og slagge ("combined ash"), som var behandlet efter WES-PHix® metoden, samt fra en ubehandlet kontrol af samme restproduktblanding. Lysimetrene var anbragt udendørs og blev infiltreret af den naturlige nedbør samt udsat for frostperioder i løbet af vinteren. Der er på nuværende tidspunkt opsamlet og analyseret perkolat fra lysimetrene over en 6-årig periode.

Den akkumulerede udvaskning af bly fra henholdsvis det ubehandlede og det stabiliserede restprodukt er vist i figur 4.4. Som det fremgår af figuren, har stabiliseringen af restproduktet resulteret i, at udvaskning af bly er reduceret med en faktor 8-10.



Figur 4.4

Akkumuleret udvaskning af bly fra lysimetre indeholdende restprodukter stabiliseret ved tilsætning af fosfater (WES-PHix®) samt ustabiliserede restprodukter (Eighmy, 1995).

Koncentrationen af bly i perkolatet fra det stabiliserede restprodukt faldt i løbet af forsøgsperioden fra ca. 0,3 mg/l til under detektionsgrænsen (0,005 mg/l), mens koncentrationen af bly i perkolatet fra det ustabiliserede restprodukt faldt fra 4,3 mg/l til under detektionsgrænsen. pH i perkolatet fra det stabiliserede restprodukt var en smule lavere end i perkolatet fra det ubehandlede restprodukt, men i begge perkolat typer lå pH mellem 11 og 12 i hovedparten af de prøver, som blev udtaget i løbet af forsøgsperioden. Den stabiliserende effekt af behandlingen har indtil videre været effektiv i en periode på 6 år, og der er intet i de opsamlede data, som tyder på, at stabiliteten af de udfældede forbindelser forringes med tiden (Eighmy, 1993 og 1995).

Endelig oplyser Lyons (1995), at indholdet af bly og kadmium i perkolatet fra 2 depoter i New Hampshire, USA, som kun modtager WES-PHix®stabiliserede blandinger af restprodukter fra affaldsforbrændingsanlæg, for det meste er under de anvendte analysemetoders detektionsgrænser.

Den reducerede udvaskning af bly fra restprodukter stabiliseret efter WES-PHix® er formodentlig primært forårsaget af udfældning af chloropyromorfit ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), mens den reducerede udvaskning af kadmium angives at være styret af CdCO_3 og muligvis også $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ (Eighmy, 1995; Lyons, 1995).

Ifølge Lyons (1995) er kapitaludgifterne til et fuldskalaanlæg til stabilisering af restprodukterne på et affaldsforbrændingsanlæg typisk i størrelsesordenen 1,4 - 4,1 millioner kr. Driftsudgifterne ligger i størrelsesordenen 20-40 kr/ton restprodukt. Det skal bemærkes, at ovennævnte udgifter er for anlæg til behandling af "combined ash", det vil sige blandinger af slagge og flyveaske/røggasrensningsprodukter.

Stabilisering med sulfider

Wheelabrator Environmental Systems Inc. har også udført forsøg med stabilisering af bl.a. flyveaske ved hjælp af sulfider og fandt, at tilsætning af kalciumsulfid (CaS) eller en kombination af natriumsulfid (Na₂S) og kalciumoxid (CaO) reducerede udvaskningen af bly og kadmium fra flyveasken. Firmaet har patenteret en proces til stabilisering af restprodukter fra affaldsforbrænding med CaS og/eller Na₂S, men anvender i dag ikke processen, dels fordi stabilisering med fosfater (WES-PHix®) angiveligt har vist sig at være en mere effektiv og billigere metode, dels fordi stabilisering med sulfider kan medføre dannelse og afdampning af giftig og ildelugtende svovlbrinte (H₂S). Endelig er sulfider ikke stabile under oxiderede forhold, hvilket kan betyde en frigivelse af de bundne metaller på længere sigt, hvis miljøet i en deponi efterhånden ændrer sig fra anaerobe til aerobe forhold på grund af inddiffusion af ilt fra atmosfæren (Lyons, 1995).

Injektion af fosfor- syre i røggassen

I Sverige har Kullberg (1995) gennemført en række forsøg med fosfatstabilisering af røggasrensningsprodukt fra den tørre proces. Ved forsøgene tilsattes fosfaten dels ved at tilsætte fosforsyre til det vand, som benyttedes til at befugte restproduktet med før deponering, dels ved at injicere fosforsyre direkte i røggassen sammen med kalken. I begge tilfælde opnåedes produkter, hvis udvaskningsegenskaber var sammenlignelige med de egenskaber, som de stabiliserede restprodukter fra WES-PHix® processen rapporteres at have. Omkostningerne ved processen angives at være 110-220 Skr per ton restprodukt, inklusive stabiliseringsudstyr (Kullberg, 1995).

4.4 Sammenfatning

Cementstabilisering

Ved cementstabilisering/solidificering af restprodukter opnås primært en fysisk indkapsling af potentielt udvaskelige stoffer og dermed en reduktion i den hastighed, hvormed stofferne kan udvaskes af regnvand, som kommer i kontakt med det stabiliserede produkt. Cementstabilisering alene er imidlertid ikke i stand til at reducere stofudvaskningen fra tørre og semitørre restprodukter tilstrækkeligt. Laboratorieforsøg har således vist, at der sker en væsentlig udvaskning af salte og tungmetaller fra blokke af cementstabiliserede tørre og semitørre restprodukter. Udvaskningshastigheden faldt dog, jo mere cement der blev tilsat restproduktet.

Saltudvaskning

Den store saltudvaskning betyder, at cementstabiliserede produkter er fysisk ustabile og på længere sigt kan forventes at smuldre. Desuden tyder nogle af forsøgene på, at kemiske processer (bl.a. langsom udfældning og omlejring af mineraler) i de stabiliserede produkter også kan påvirke den fysiske stabilitet. Såfremt produkterne smuldrer, vil

stofudvaskningen øges, idet der må forventes en øget permeabilitet af de stabiliserede produkter, efterhånden som de falder fra hinanden.

Vask

Udvaskningen af letopløselige salte fra tørre og semitørre restprodukter kan reduceres betydeligt, hvis restprodukterne vaskes med vand, inden de stabiliseres. Da de udvaskelige salte udgør ca. 30% af restprodukternes masse, betyder en vask også en reduktion af den mængde restprodukt, som skal deponeres. Der opnås også en vis reduktion i udvaskningen af bly og formodentlig også andre tungmetaller fra de tørre og semitørre restprodukter, hvis disse vaskes inden stabilisering med cement.

Fysisk + kemisk stabilisering

Den bedste metode til reduktion af tungmetaludvaskningen fra cementstabiliserede restprodukter består tilsyneladende i at kombinere den fysiske indkapsling med en kemisk fiksering af tungmetallerne. Forsøg, hvor effekten af tilsætning af en række forskellige additiver til cementblandingen blev undersøgt, viste således, at tilsætning af 5% vandglas reducerede udvaskningshastigheden for bly fra cementstabiliserede blokke af tørre og semitørre restprodukter ca. 15 gange, mens tilsætning af 5% fosforsyre medførte, at udvaskningshastigheden for bly blev reduceret ca. 30 gange.

Fosfattsætning

Kemisk stabilisering af restprodukterne *uden* opblanding med cement praktiseres med fosfat som stabiliseringsmiddel. Ved tilsætning af fortyndet fosforsyre til bl.a. semitørre restprodukter udfælder en del tungmetaller i sværtopløselige fosfater, hvorved der opnås en betydelig reduktion i udvaskningen af bl.a. bly fra restprodukterne. Fordelen ved en ren kemisk stabilisering af restprodukterne er bl.a., at der ikke sker en forøgelse i restproduktets masse og volumen ved processen.

Termisk behandling

Der foreligger endnu kun ganske få erfaringer med termisk behandling af restprodukter fra røggasrensning. De potentielle fordele ved termisk behandling er, at der opnås en volumenreduktion, samt at eventuelle organiske restforureninger i røggasrensningsproduktet destrueres. Ulempen ved termiske behandlingsmetoder er, at de er relativt dyre på grund af energiforbruget og den forholdsvis avancerede teknologi, som kræves. Udviklingen i især Tyskland, Japan og USA, hvor man allerede anvender termiske metoder til stabilisering af andre typer restprodukter, peger imidlertid på, at der er inden for de næste 5-10 år formodentlig vil være teknologier til termisk behandling af restprodukter fra røggasrensning på markedet. Det vil sandsynligvis være nødvendigt at udvaske de tørre og semitørre restprodukters indhold af klorider inden den termiske behandling. Amerikanske forsøg tyder således på, at der kan opnås et stabilt produkt med en lav udvaskelighed ved vitrifikation (forglasning) af tørt røggasrensningsprodukt, som var vasket inden behandlingen. Det er dog tankevækkende, at en af de virksomheder, Corning Inc., som havde opnået de bedste resultater i mindre skala, tilsyneladende har opgivet at videreudvikle og udnytte processen.

Stabilisering af vådprodukt

Selv om det vides, at der bl.a. i Frankrig foretages stabilisering med henblik på at reducere stofudvaskningen fra vådprodukter, har det ikke været muligt at fremskaffe data, som beskriver effektiviteten heraf. Aktiviteten på dette område har dog klart haft et mindre omfang end bestræbelserne

Langtidsstabilitet af vådprodukt

på at stabilisere de tørre/semitørre produkter. Dette hænger formodentlig sammen med, at udvaskningen af tungmetaller fra vådproduktet er mindre end fra de tørre og semitørre restprodukter. Vådproduktets langtidsstabilitet er kun undersøgt i begrænset omfang. Resultaterne af foreløbig en enkelt undersøgelse peger på, at pH og redoxforhold i slammet har betydning for størrelsen af tungmetaludvaskningen. Mikroorganismer synes derimod ikke at kunne påvirke stabiliteten af tungmetallernes binding til vådproduktets indhold af TMT.

Omkostninger

Det er vanskeligt at foretage en direkte sammenligning af udgifterne forbundet med de forskellige stabiliseringsmetoder for tørre/semitørre restprodukter på baggrund af de ret få tilgængelige oplysninger om økonomien i fuldskalaanlæg. De billigste metoder må forventes at være direkte stabilisering uden forudgående behandling af restprodukterne. Driftsudgifterne ved direkte kemisk stabilisering med fosfater oplyses i 1995 at være 20-40 kr/ton restprodukt, mens driftsudgifterne ved behandling med specialcement var i størrelsesordenen 200-300 kr/ton i 1992. I den dyre ende ligger termisk behandling, hvor der må forventes driftsudgifter i størrelsesordenen 1.100-1.400 kr/ton restprodukt. Til driftsudgifterne skal lægges kapitaludgifter til etablering af anlæg (større, jo mere avanceret teknologi der er tale om) samt udgifter til vedligeholdelse, transport og deponering.

5 Separation af opløselige tungmetaller og salte

Forceret udvaskning

Som beskrevet i forrige kapitel er det vanskeligt at opnå en effektiv stabilisering af de tørre og semitørre røggasrensingsprodukter på grund af deres store indhold af letudvaskelige salte. Af samme grund kan røggasrensingsprodukterne heller ikke som f.eks. slagge eller kulflyveaske anvendes som fyldmateriale ved anlægsarbejder. Man er derfor i de senere år begyndt at udvikle forskellige oparbejdningsmetoder, hvorved de tørre og semitørre restprodukters indhold af vandopløselige komponenter separeres fra den forholdsvis uopløselige del (remanensen) ved forceret udvaskning af restprodukterne. Den resulterende vandstrøm behandles efterfølgende for at adskille de i miljømæssig sammenhæng problematiske tungmetaller fra de mere "harmløse" salte, og remanensen kan om nødvendigt også behandles yderligere, f.eks. ved stabilisering. Formålet med oparbejdningen er at opdele restprodukterne i en række fraktioner, hvoraf nogle eventuelt kan nyttiggøres til forskellige formål, mens den tilbageværende rest, som skal deponeres, fylder mindre og har bedre udvaskningsegenskaber end det ubehandlede restprodukt. I praksis vil en sådan behandling af restprodukterne kunne foregå i anlæg placeret i forbindelse med forbrændingsanlæggene eller de deponier, som udpeges til permanent deponering af røggasrensingsprodukterne.

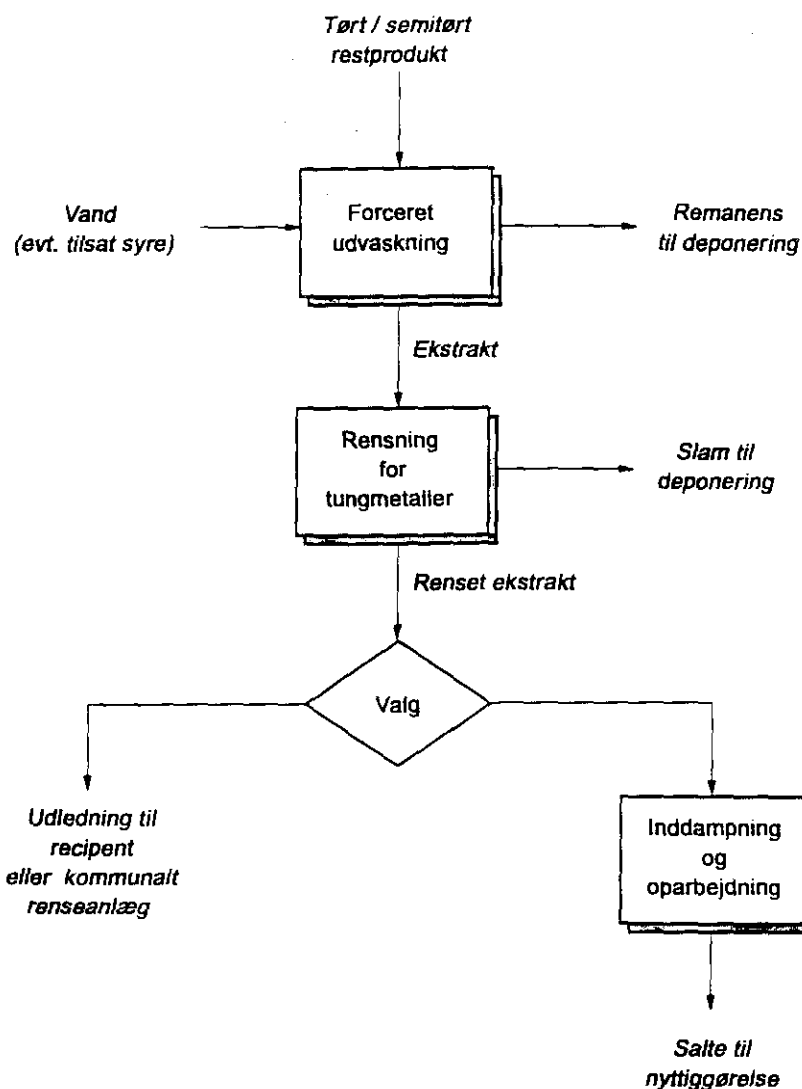
Dette kapitel indeholder en oversigt over de erfaringer, der i dag foreligger med forceret udvaskning af de tørre og semitørre restprodukters vandopløselige fraktion. Først omtales metoder til og erfaring med vandig ekstraktion af restprodukterne og efterfølgende rensning af vaskevandet for indhold af tungmetaller (afsnit 5.1). Derefter beskrives, hvorledes man alternativt kan udvaske restprodukterne under sure forhold ($\text{pH} < 7$) med røgvaskevandet, som produceres på affaldsforbrændingsanlæg med våd røggasrensning (afsnit 5.2 og 5.3). Afsnit 5.4 giver en oversigt over, hvilke muligheder der er for at oparbejde vaskevandets indhold af salte med henblik på nyttiggørelse, og i afsnit 5.5 omtales kort muligheden for også at anvende elektrokinetiske metoder til at separere restprodukternes indhold af salte og tungmetaller fra hinanden.

5.1 Vandig ekstraktion af tørre og semitørre restprodukter

5.1.1 Grundlæggende processer

Udledning eller nyttiggørelse

Figur 5.1 viser et proceskoncept til separering af tørre/semitørre restprodukters indhold af salte og tungmetaller. Først udvaskes restproduktet med vand (evt. tilsat syre), hvorved de opløselige salte og en del tungmetaller ekstraheres. Derefter renses det vandige ekstrakt for tungmetaller, f.eks. ved fældning. Det rensede, saltholdige ekstrakt kan - eventuelt efter neutralisering - enten udledes til kloak/recipient eller oparbejdes yderligere. En yderligere oparbejdning kan eksempelvis bestå i en inddampning af ekstraktets indhold af salte med henblik på nyttiggø-



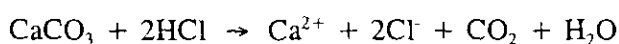
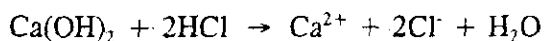
Figur 5.1

Proceskoncept til forceret udvaskning af tørre og semitørre restprodukter.

relse. De faste restprodukter fra processen består af dels en vasket rest (remanens), dels et tungmetallholdigt slam, som må deponeres. I de følgende afsnit uddybes de enkelte processer i figur 5.1 nærmere. Det skal bemærkes, at den forcerede udvaskning i princippet også kan foregå, efter at restproduktet er placeret i et deponi.

Ekstraktion af salte

Ved vandig ekstraktion udvaskes restproduktets indhold af letopløselige salte som omtalt i afsnit 2.3. Ved vask med almindeligt postevand vil ekstraktet på grund af restproduktets indhold af overskudskalk indstille sig på pH ca. 10-13. Udvasningen af restprodukternes indhold af CaCl_2 , NaCl og KCl er stort set uafhængig af pH. Der vil imidlertid kunne opnås en forøget opløselighed af restproduktets indhold af overskudskalk (Ca(OH)_2) og kalciumkarbonat (CaCO_3) ved tilsætning af saltsyre til vaskevandet, jf. nedenstående reaktionsligninger:



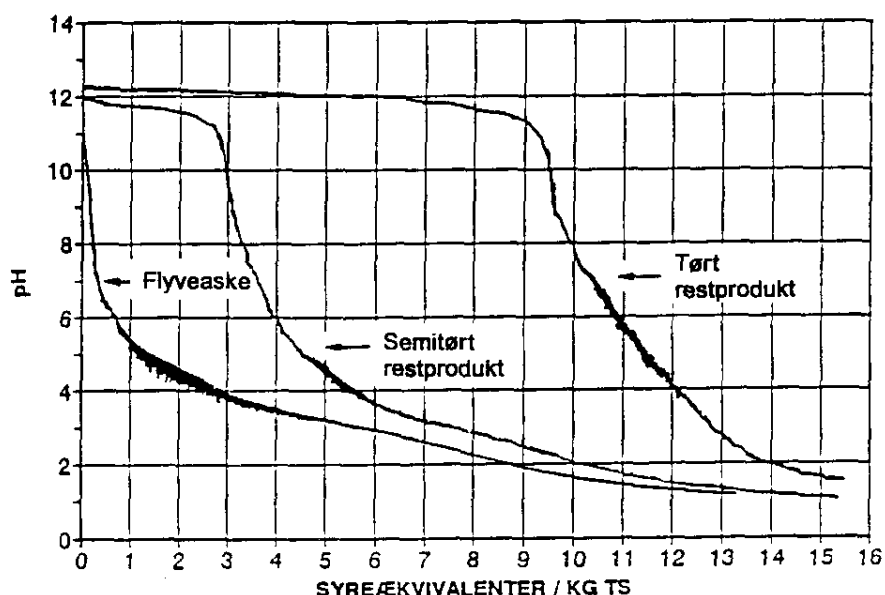
Desuden vil en del oxider af Al, Si, Fe, Mg, Na, K m.fl., som er knyttet til restprodukternes indhold af flyveaske, gå i opløsning ved sænkning af pH i vaskevandet.

Syreforbrug

Figur 5.2 viser typiske eksempler på syretitreringskurver for tørre og semitørre restprodukter samt flyveaske. Det ses af figuren, at ved titrering til en given pH-værdi havde det tørre restprodukt det største syreforbrug, hvilket skyldes, at dette restprodukt har det største indhold af overskudskalk. Rasmussen et al. (1995) angiver, at syreforbruget ved titrering fra pH = 10-13 til pH = 9 primært går til opløsning af $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Syreforbruget ved titrering fra pH = 9 til pH = 6 vurderes primært at hidrøre fra opløsning af CaCO_3 , mens syreforbruget ved titrering fra pH = 6 til pH = 2 vurderes primært at hidrøre fra opløsning af oxider i restprodukternes flyveaskeandel (Rasmussen et al., 1995).

Ekstraktion af tungmetaller

På grund af tilstedeværelsen af hydroxidioner fra overskudskalken er opløseligheden af mange tungmetalforbindelser i de tørre og semitørre restprodukter primært styret af opløseligheden af de respektive metalleres hydroxidforbindelser. Som vist i figur 2.2 (i kapitel 2) er opløseligheden af mange metalhydroxider stærkt pH-afhængig. Eksempelvis er opløseligheden af hydroxider af metallerne Cd, Cu, Pb og Zn mindst ved pH mellem ca. 9 og 11,5. Ved pH-værdier over ca. 11,5 forøges opløseligheden af ovennævnte tungmetaller på grund af dannelse af opløselige hydroxidkomplekser, mens der ved pH-værdier mindre end ca. 9 er en forøget opløselighed på grund af opløsning af frie metalioner. Dette betyder, at ekstraktets (og dermed remanensens) indhold af tungmetaller er stærkt afhængigt af, ved hvilket pH udvaskningen foregår.



Figur 5.2

Syretitreringskurver for tørre og semitørre restprodukter samt flyveaske (Rasmussen et al., 1995).

Genudfældning

Ved vask med almindeligt postevand vil der kunne opnås en effektiv udvaskning af ovennævnte tungmetaller, da ekstraktet indstiller sig på pH ca. 11-12 på grund af mætning med hydroxidioner opløst fra restproduktets indhold af overskudskalk. Som det fremgår af figur 2.2, er opløseligheden af tungmetalhydroxider stigende for pH-værdier over ca. 11,5. Ved en egentlig sur ekstraktion ($\text{pH} < 7$) kan der forventes ekstraheret en stadig større mængde tungmetaller for faldende pH. Som illustreret i figur 5.2 vil det imidlertid kræve en betydelig syretilsætning at få ekstraktet ned på en pH-værdi, hvor udvaskningen af tungmetaller bliver lige så effektiv som ved højt pH. Ved sur ekstraktion vil en stor del af restproduktets indhold af andre syreopløselige stoffer også gå i opløsning. En del af disse forbindelser vil genudfælde i forbindelse med, at ekstraktet renses for dets indhold af tungmetaller.

Rensning af ekstraktet for tungmetaller

Efter at ekstraktet er adskilt fra remanensen, skal det renses for opløste tungmetaller, før det kan udledes eller eventuelt oparbejdes videre. I litteraturen er der beskrevet en lang række metoder til rensning af vand for opløste tungmetaller, bl.a. udfældning, ionbytning og membranfiltrering, se f.eks Peters og Shem (1993). Udfældning er en forholdsvis enkel og billig metode til rensning for tungmetaller opløst i vand, og som beskrevet i afsnit 2.1 benyttes denne metode til rensning af det sure røgvaskevand fra vådprocessen ved fældning med kalk og TMT (*trimercapto-s-triazin*).

pH-justering

Såfremt udvaskningen af restproduktet foretages med almindeligt postevand, vil ekstraktet som nævnt ovenfor være basisk. Ekstraktet kan derfor renses for tungmetaller ved at tilsætte en passende mængde saltsyre, således at pH falder til området, hvor der er optimal udfældning af metalhydroxider ($\text{pH} = 9 - 11,5$). Foretages udvaskningen af restproduktet imidlertid under tilsætning af syre, således at pH i ekstraktet er mindre end 9, må tungmetalfjernelsen foretages ved kalktilsætning. Som ved den våde røggasrensning kan tungmetalkoncentrationen i ekstraktet efter hydroxidudfældningen reduceres yderligere ved efterfældning med TMT.

TMT-fældning

Udledning eller oparbejdning af rensset ekstrakt

Når ekstraktet er rensset tilstrækkeligt for tungmetaller, indeholder det hovedsagelig opløst CaCl_2 og i mindre omfang opløst NaCl og KCl . Spildevandet kan udledes til kommunalt renseanlæg eller direkte til en marin recipient, hvor det høje saltindhold ikke vil udgøre noget miljømæssigt problem. Der foreligger imidlertid også den mulighed at udvinde spildevandets indhold af salte med henblik på genbrug, hvilket er omtalt nærmere i afsnit 5.4.

Begrænset viden om langtidss stabilitet

Deponering af vasket remanens og tungmetaltholdigt slam

Den vaskede remanens er i deponeringsmæssig sammenhæng mindre problematisk end udgangsproduktet, idet størstedelen af saltene og en del af tungmetallerne er fjernet under vasken. De udvaskede tungmetaller er opkoncentreret i hydroxid/TMT-slammet. Som omtalt i afsnit 2.3.2 er de fleste tungmetaller stærkt bundne i slammet. Den eksisterende viden om langtidss stabiliteten af slammet er imidlertid begrænset.

5.1.2 Erfaringer fra laboratorieforsøg med vandig ekstraktion

I forbindelse med en undersøgelse af mulighederne for oparbejdning af kalciumklorid fra tørre og semitørre restprodukter har Birch et al. (1993) gennemført laboratorieforsøg med vandig ekstraktion af restprodukterne.

Modstrømsekstraktion

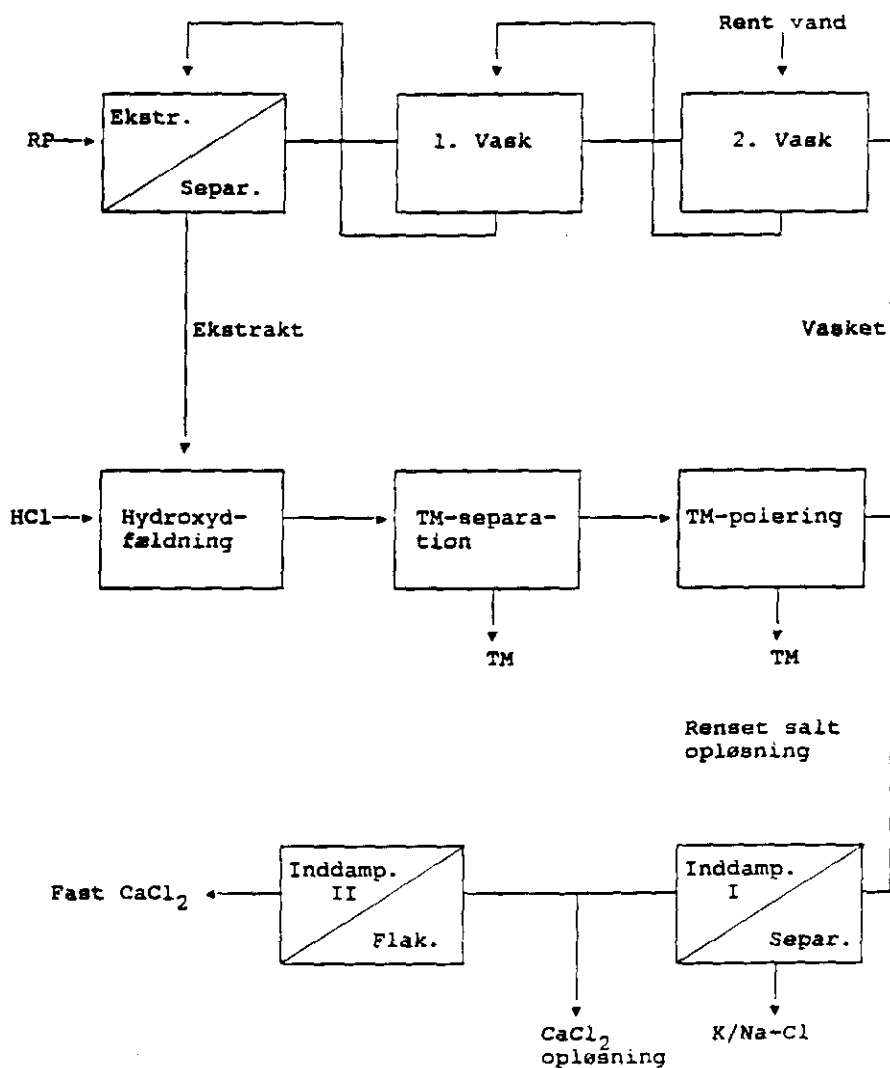
Fældning

Inddampning

Der blev i undersøgelsen fokuseret på følgende oparbejdningsskoncept (se figur 5.3): Indledningsvis blev restproduktet ekstraheret med vand ved en 2-trins modstrøms ekstraktion. Ved modstrøms ekstraktionen tilsættes det rene vaskevand i 2. vask, og ekstraktet herfra tilbageføres til 1. vask. Efter vasken underkastes ekstraktet først hydroxydfældning og efterfølgende TMT-fældning til fjernelse af tungmetaller. Endelig fjernes en del af ekstraktets indhold af kalium- og natriumklorid ved inddampning, hvorved det endelige produkt kommer til at bestå af kalciumklorid-dihydrat med et vist indhold af kalium- og natriumklorid.

Ekstraktion med vand

Forsøgene viste, at der ved en modstrøms ekstraktion med vand ved et samlet L/S-forhold på ca. 3 liter/kg kan opnås tæt på 100% udvaskning



Figur 5.3

Principskitse af oparbejdningsskoncept for tørre og semitørre røggasrensningsprodukter. Flak. = udkrystallisering, "flaking", (Birch et al., 1993).

af restprodukternes indhold af kalciumklorid, mens ca. 40% af blyindholdet blev ekstraheret. Det resulterende vandige ekstrakt indeholder 4-6% kalciumklorid samt mindre mængder KCl, NaCl og tungmetaller. En forøgelse af blyekstraktionen i forhold til den ekstraherede mængde ved vask med postevand angives at ville kræve syretilsætning til pH-værdier på 2,5 eller derunder (Birch et al., 1993).

Rensning for tungmetaller

Indholdet af tungmetaller i ekstraktionsvandet blev reduceret ved hydroxidfældning og efterfældning med TMT. Der blev desuden udført forsøg, hvor efterrensningen af ekstraktionsvandet blev foretaget ved ionbytning i stedet for TMT-fældning.

Blyudfældning

Forsøgene viste, at den optimale udfældning af blyhydroxider var omkring $\text{pH} = 9$. På dette grundlag blev det valgt at foretage hydroxidudfældningen ved at tilsætte saltsyre til ekstraktet til pH ca. 9. Efter hydroxidfældningen blev der yderligere efterfældet med TMT. TMT blev doseret i en mængde svarende til 4 gange den støkiometriske i forhold til koncentration af bly i ekstraktet. De opnåede tungmetalkoncentrationer i ekstrakterne efter henholdsvis hydroxid- og TMT-fældning samt renseeffektiviteterne i % fremgår af tabel 5.1.

Tabel 5.1

Resultater af forsøg med rensning af vandigt ekstrakt fra vask af tørt restprodukt (efter Birch et al., 1993).

	Koncentration i ekstrakt mg/l	Efter hydroxid-fældning mg/l	Rensning %	Efter TMT-fældning mg/l	Rensning %	Rensning totalt %
Cd	0,02	0,02	0	<0,003	> 85	> 85
Cu	2,5	0,14	94	0,02	86	99
Mo	0,94	0,89	5	0,89	0	5
Pb	1160	3,2	> 99	0,09	97	> 99
Zn	65	4,2	94	2,6	38	96

Af resultaterne i tabel 5.1 fremgår følgende:

- Ekstraktets indhold af kadmium blev ikke reduceret ved hydroxidfældningen, men den efterfølgende TMT-fældning bevirkede en betydelig reduktion af ekstraktets i forvejen lave kadmiumindhold.
- Der var en meget høj renseeffektivitet overfor kobber og bly ved fældningsprocesserne, og koncentrationen af disse stoffer i det rensede ekstrakt var reduceret til meget lavt niveau.
- Ekstraktets indhold af molybdæn blev kun reduceret lidt ved hydroxidfældningen og ikke rensset yderligere ved fældning med TMT.

Dette skyldes formodentlig, at molybdæns opløselighedsprodukt ikke blev overskredet ved de forholdsvis lave koncentrationer i ekstraktet.

- Der var en effektiv zinkfjernelse ved hydroxidfældningen, men rensningseffektiviteten ved den efterfølgende TMT-fældning var ikke tilfredsstillende. Ved en øget TMT-tilsætning forventes der imidlertid at kunne opnås en tilfredsstillende fjernelse af zink.

Ionbytning

Enkelte forsøg med rensning af det hydroxidfældede ekstrakt i en ionbytningskolonne som alternativ til TMT-fældningen gav gode resultater i form af tilfredsstillende rensningsgrader. Efter passage af ionbytterkolonnen var blykoncentrationen i ekstraktet således mindre end 0,01 mg Pb/l. Forsøgene viste endvidere en tilfredsstillende rensning for Zn (0,2 mg Zn/l efter passage af ionbytterkolonnen). Rensningseffektiviteten for andre metaller blev ikke undersøgt.

Ved regenerering af ionbytterkolonnen med saltsyre vil den resulterende saltsure, tungmetaltholdige opløsning kunne recirkuleres til hydroxidfældningstrinnet. Således vil al forbrugt saltsyre til regenerering af ionbytningsanlægget kunne medgå til delvis dækning af saltsyrebehovet i hydroxidfældningstrinnet samtidig med, at de medfølgende tungmetaller vil udfældes og følge det øvrige hydroxidbundfald.

Der blev dog konstateret driftsproblemer som følge af udfældninger i ionbytningskolonnen, og det anbefales af Birch et al. (1993), at årsagerne hertil og mulighederne for at undgå det undersøges nøjere, før det vurderes, om ionbytning er en egnet rensningsproces til den afsluttende tungmetalpolering.

Behandling af den afvandede remanens

Cementstabilisering af remanens

Som beskrevet i afsnit 4.2.2 blev den afvandede remanens fra ekstraktionen af restprodukterne underkastet nogle simple forsøg med cementstabilisering, som viste, at der efter stabilisering med 20% (w/w) cement fortsat kunne udvaskes betydelige mængder bly og mindre mængder klorid. Remanensen fra ekstraktionen af røggasrensningsprodukterne var således ikke umiddelbart deponeringsegnede. Birch et al. (1993) vurderer, at dette problem vil kunne løses ved en optimering af vaskeprocessen.

5.1.3 Pilotskalaforseg med vandig ekstraktion og stabilisering af remanensen

På affaldsforbrændingsanlægget I/S KARA ved Roskilde udføres der frem til slutningen af 1996 pilotskalaforseg med det formål at tilvejebringe en proces til stabilisering af tørre og semitørre restprodukter. Forsøgene gennemføres af VKI i samarbejde med I/S KARA og FLS miljø a/s, der har leveret KARA's røggasrensningsanlæg. Projektet støttes økonomisk af Energiministeriets Forskningsprogram (EFP).

Vandig ekstraktion

Med udgangspunkt i en lang række tidligere erfaringer med stabilisering af restprodukter er KARA-processen baseret på en indledende vandig ekstraktion af restproduktet efterfulgt af separat behandling af henholdsvis ekstraktet og remanensen. Pilotskalaanlægget, der omfatter ekstraktionsbeholdere, buffertanke, kammerfilterpresse samt doserings-, måle- og

kontroludstyr, tillader afprøvning af en lang række behandlingskoncepter i halvstor skala (ca. 20-50 kg restprodukt pr. batch).

Målsætning

I projektet er det tilstræbt på den ene side at producere en neutral til svagt alkalisk remanens med gode bufferegenskaber og lavt indhold af opløselige salte og udvaskelige sporelementer, og på den anden side at producere en spildevandsstrøm, som gerne må have et stort indhold af salte, men som efter behandling skal have så lave indhold af sporelementer, at den uden problemer kan udledes til en marin recipient.

Forsøgsbetingelser

I projektet er en række proceskoncepter og forsøgsbetingelser blevet afprøvet, og nogle er blevet optimeret. Blandt de forhold, som er blevet undersøgt/optimeret, kan nævnes: væske-/faststofforhold (L/S) ved ekstraktionen, kontaktid ved ekstraktionen, antal ekstraktioner i serie, pH under ekstraktionen (styret lavt/højt, ikke-styret), saltindhold under ekstraktionen, tilsætning af kuldioxid under første ekstraktion eller i forbindelse med en resuspendering af filterkagen, kombination af syretilsætning og kuldioxidindblæsning og tilsætning af stabilisatorer rettet mod specifikke sporelementer. Tilsætningen af stabilisatorer kan ske under ekstraktionen, til den resuspenderede remanens eller til remanens, som forinden er behandlet med syre eller kuldioxid eller begge dele.

Kuldioxid

Formålet med tilsætning af kuldioxid, som eventuelt kan ske ved gennembobling af rensed røggas, er at omdanne de alkaliske hydroxider til karbonater. Dette har to formål: For det første kan restproduktets pH sænkes til 8-10, uden at bufferkapaciteten (alkaliniteten) reduceres. For det andet vil visse tungmetaller (men ikke alle) kunne udfældes som relativt tungtopløselige karbonater i det neutrale pH-område. Effekten forsvinder ved lavere pH-værdier, når karbonat omdannes til hydrogenkarbonat og kulsyre/kuldioxid. De gennemførte undersøgelser viser, at karbonatisering alene ikke synes at give en remanens af tilstrækkelig høj kvalitet. Mere lovende resultater er opnået ved supplering eller erstatning af kuldioxiden med andre additiver.

Andre additiver

Ekstraktion og stabilisering i flere timer bedst

Projektet er som nævnt endnu ikke afsluttet, men der er opnået gode resultater, både hvad angår kvaliteten af den behandlede remanens og den behandlede spildevandsstrøm (VKI, 1996). De bedste resultater opnås ved ekstraktion og stabilisering i flere trin. Til vurdering af behandlingens effektivitet underkastes de behandlede remanenser et omfattende undersøgelsesprogram, som har til formål dels at teste og dokumentere deres udvaskningsegenskaber under forskellige, også ekstreme, pH-forhold, dels at beskrive det forventede udvaskningsforløb for de bedste remanenser under de forhold, som sandsynligvis vil kunne forventes over længere tid i forbindelse med deponering af disse. Udvasningsundersøgelserne omfatter en lang række sporelementer/tungmetaller og salte. Såvel behandlingsforsøgene som udvaskningstestene understøttes af hydrogeokemiske ligevægtsberegninger.

5.1.4 Laboratorieforsøg med ekstraktion og kuldioxidstabilisering

Det danske firma Prochem har ved laboratorieforsøg undersøgt forskellige processer til udvaskning og stabilisering af flyveaskeholdige tørre/semitørre restprodukter (Prochem, 1995).

Vask med postevand

Ved to på hinanden følgende vask med postevand ved $L/S = 4$ liter/kg blev 25-40% af restproduktets vægt udvasket. Ved udvaskning med postevand varierede udvaskningen af bly mellem 0-20% af restproduktets blyindhold.

Ved udvaskning med en saltsyreopløsning ved $pH = 1$ blev 30-80% af restproduktets indhold af bly udvasket, mens 40-90% af kadmiumindholdet blev udvasket. Med anvendelse af natriumsulfid som fældningsmiddel kunne der opnås en tilfredsstillende rensning af saltsyreekstraktet for tungmetaller. Syreforbruget til ekstraktionen var imidlertid så stort, at Prochem vurderer, at processen vil blive for dyr i fuld skala. Det blev undersøgt, om syreforbruget kunne reduceres ved først at tilsætte kuldioxid til en vandig opslemning af restproduktet, men det var ikke tilfældet.

Gennembobling med kuldioxid

Gennembobling af den vandige opslemning af restproduktet med kuldioxid havde imidlertid den effekt, at udvaskningen af bly og kadmium fra remanensen blev væsentligt reduceret. Denne effekt skyldes, at restproduktets indhold af tungmetallhydroxider ved reaktion med kuldioxiden omdannes til mere tungtopløselige karbonater og hydroxidkarbonater, som i det pågældende pH-område bindes i remanensen.

Ekstraktion med saltopløsning

Der blev endvidere udført forsøg, hvor restprodukt ved høj temperatur og tryk blev udvasket med en saltopløsning. Prochem angiver, at der ved denne proces blev opnået en ligeså effektiv ekstraktion af tungmetaller som ved ekstraktionen med saltsyre. Prochem vurderer, at indholdet af tungmetaller i den udvaskede remanens er tilstrækkelig lavt til, at remanensen kan nyttiggøres fremfor at blive deponeret.

Omkostninger

På baggrund af de gennemførte undersøgelser har Prochem foretaget beregninger af udgifterne til fuldskalaanlæg til behandling af restprodukterne ved vandig ekstraktion efterfulgt af stabilisering med kuldioxid eller yderligere udvaskning med en saltopløsning ved høj temperatur og tryk. Af beregningerne fremgår det, at et anlæg til vandig ekstraktion og kuldioxidstabilisering af restprodukter med en kapacitet på 10.000 ton restprodukt pr. år vil kunne udvikles og etableres for ca. 4-5 millioner Dkr, samt at driftsudgifterne for et sådant anlæg vil ligge mellem 120 og 230 Dkr pr. ton restprodukt behandlet (ekskl. udgifter til transport). Et tilsvarende anlæg til vandig ekstraktion efterfulgt af ekstraktion af restproduktet med en saltopløsning vil kunne udvikles og etableres for ca. 7-10 millioner Dkr. Prochem forventer, at driftsudgifterne for et sådant anlæg vil ligge mellem 400-900 Dkr pr. ton restprodukt behandlet (ekskl. udgifter til transport og bortskaffelse af tungmetalkoncentrat).

Det skal dog bemærkes, at vurderingen af remanensens udvaskningsegenskaber er baseret på nogle få udvaskningsforsøg, hvor der kun er præsenteret data for udvaskningen af Pb og Cd. Generelt må det nok vurderes, at der på baggrund af det gennemførte projekt drages nogle meget håndfaste konklusioner på et begrænset datagrundlag.

5.1.5 Erfaringer fra pilotskalaforsøg med vandig ekstraktion på AV Miljø

På depotet AV Miljø ved København, som ejes af de to affaldsforbrændingsanlæg I/S Amagerforbrænding og I/S Vestforbrænding, er der udført pilotskalaforsøg med forceret udvaskning af semitørt restprodukt fra Amagerforbrænding og vådt restprodukt iblandet flyveaske fra Vestforbrænding. Formålet med forsøgene har været at vurdere, om der ved gennemførelse af en forceret udvaskning af restprodukterne, efter at disse er anbragt på depotet, kan opnås en tilfredsstillende stabilisering af restprodukterne.

I det følgende resumeres forsøgsresultaterne med udgangspunkt i COWI's rapport (COWI, 1995).

Pilotskalaanlægget omfatter 3 stålcyindre med en diameter på 2 meter samt et vandfordelingssystem, et vandopsamlingssystem og et automatisk målesystem til registrering af opsamlede vandmængder og løbende beregning af L/S-forhold og restproduktets permeabilitet.

Der er udført forsøg med udvaskning af restproduktet ved henholdsvis opadgående og nedadgående vandstrømning samt ved fyldhøjder på henholdsvis 1,5 meter og 4 meter.

Størrelsesordenen af restprodukternes permeabilitet i løbet af den forcerede udvaskning er vist i tabel 5.2.

Tabel 5.2

Permeabilitet af semitørt og vådt restprodukt ved pilotskalaforsøg med forceret udvaskning. Enhed: 10^{-6} m/s (efter COWI, 1995).

Forsøg	L/S = 0 l/kg (start)	L/S = 1,0 l/kg	L/S = 3,0 l/kg	L/S = 25 l/kg
Ia	2,3	3,4	1,8	0,75 ¹⁾
Ib	2,5	3,1	1,3	0,22 ²⁾
IIa	-	8,2	12,1	13,8
IIe	10,4	8,0	11,1	27
vv	2,4	0,8	0,7	2,6
Forsøg Ia: Opadrettet strømning, 4 meter fyldhøjde, semitørt restprodukt Forsøg Ib: Nedadrettet strømning, 4 meter fyldhøjde, semitørt restprodukt Forsøg IIa: Opadrettet strømning, 1,5 meter fyldhøjde, semitørt restprodukt Forsøg IIe: Opadrettet strømning, 1,5 meter fyldhøjde, semitørt restprodukt, komprimeret maksimalt Forsøg Iie: Nedadrettet strømning, 1,5 meter fyldhøjde, vådt restprodukt maksimalt 1): Målt ved L/S = 9,0 l/kg 2): Målt ved L/S = 5,6 l/kg				

Semitørt restprodukt: Som det fremgår af målingerne fra cylindrene pakket til 4 meters højde (Ia og Ib), steg permeabiliteten først en smule

Permeabilitet

i takt med, at de letopløselige materialer blev udvasket fra restproduktet. Derefter faldt permeabiliteten ved stigende L/S, hvilket må tilskrives, at restproduktet på grund af stoffjernelsen "falder sammen". I cylindrene pakket til 1,5 meters højde (IIa og IIe) var de målte permeabiliteter højere, og der var ikke den samme tendens til faldende permeabilitet, efterhånden som restproduktet blev udvasket.

Vådt restprodukt: Her er permeabiliteten af samme størrelsesorden, som ved forsøg Ia og Ib. Permeabiliteten er stort set den samme ved forsøgets start og ved L/S = 25 liter/kg, mens der ved L/S = 1 og 3 liter/kg er målt noget lavere værdier.

Tabel 5.3 viser den samlede udvaskning af en række stoffer angivet i procent af totalindholdet ved de angivne L/S-forhold samt variationsintervallet for pH i udvaskningsvandet. Desuden er til sammenligning resultaterne af de kombinerede batch- og kolonneforsøg omtalt i afsnit 2.3 angivet.

Som det fremgår af tabel 5.3, blev cylindrene, der var pakket med semitørt restprodukt til en fyldhøjde af 4 meter, udvasket til L/S = 5 liter/kg, mens cylinderen, som var pakket med semitørt restprodukt til en fyldhøjde på 1,5 meter, blev udvasket til L/S = 80 liter/kg. Det våde restprodukt blev udvasket til L/S = 10 liter/kg.

Klorid

Udvaskningen af Cl fra de semitørre restprodukter var af størrelsesordenen 70-80% af totalindholdet uanset strømningsretning og fyldhøjde i cylindrene. I løbet af udvaskningsforløbet faldt kloridkoncentrationen i perkolatet fra ca. 180.000 mg/l i det første perkolat til ca. 1.500 mg/l ved L/S = 5 liter/kg og 81 mg/l ved L/S = 100 liter/kg. For vådproduktet var startkoncentrationen af klorid på 130.000 mg/l. Den var ved L/S = 10 liter/kg faldet til 190 mg/l. Ved L/S = 10 liter/kg var der udvasket i alt 77% af totalindholdet af klorid fra vådproduktet.

Bly

Udvaskningen af bly fra de semitørre restprodukter var i størrelsesordenen 10-25% i pilotskalaforløbene, hvilket er væsentligt højere end i laboratorieforsøgene (ca. 2%), men noget lavere end de 40% blyudvaskning, som Birch et al. (1993) fandt ved modstrømsekstraktion. I løbet af udvaskningsforløbet blev blykoncentrationen i perkolatet reduceret fra ca. 3.000 mg/l i det første perkolat til 1-2 mg/l ved L/S = 5 liter/kg. Også for vådproduktet var blyudvaskningen ved pilotskalaforløbet noget højere end ved de tidligere kolonneforsøg (0,002% mod < 0,00005%). Startkoncentrationen af bly i perkolatet fra pilotskalaforløbet var 1,1 mg/l, mens det ved L/S = 10 liter/kg var faldet til < 0,001 mg/l.

Molybdæn

Udvaskningen af molybdæn fra det semitørre restprodukt var i størrelsesordenen 2-4%, hvilket er væsentligt lavere end i laboratorieforsøgene. Koncentrationen af molybdæn i det første perkolat var ca. 0,4 mg/l, og ved L/S = 5 liter/kg var koncentrationen reduceret til 0,03 - 0,04 mg/l. Udvaskningen af Mo fra det våde produkt var 39%, hvilket er af samme størrelsesorden som tidligere fundet ved kolonneudvaskningsforsøg på et vådt flyveaskeholdigt restprodukt fra Sverige (GRAAB).

Tabel 5.3

Resultater fra pilotskalaforsøg med forceret udvaskning af semitørt restprodukt fra I/S Amagerforbrænding og vådt restprodukt fra I/S Vestforbrænding: Totalt udvaskede stofmængder (i % af totalindholdet) ved de anførte L/S-forhold samt variationsinterval for pH i udvaskningsvandet (efter COWI, 1995).

PARAMETER	ENHED	SEMITØRT RESTPRODUKT FRA AF				VÅDT RESTPRODUKT	
						VF	GRAAB
Udvaskningsforsøg		Pilot lb ¹⁾	Pilot la ²⁾	Pilot lla ³⁾	Lab.	Pilot vv ⁴⁾	Lab.
L/S-forhold		0-5	0-5	0-80	0-25	0-10	0-25
Klorid	% (w/w)	78	72	77	87	77	79
As	% (w/w)	0,002	0,04	0,13	<0,05	0,04	0,15
Cd	% (w/w)	0,9	0,8	0,4	0,09	0,09	<0,0008
Cr	% (w/w)	0,5	1,0	0,8	0,37	3,5	0,13
Hg	% (w/w)	-	0,08	-	<0,02	0,03	<0,003
Mo	% (w/w)	1,7	3,5	-	19	39	60
Pb	% (w/w)	15-24	13-21	11-19	2,3	0,003	<0,00005
Zn	% (w/w)	0,09	0,3	0,2	1,1	0,002	<0,003
Variationsinterval for pH	% (w/w)	10,8-12,7	10,5-12,8	11,0-12,0	9,8-12,6	7,3-11,2	9-10,6
Lab. = laboratorieudvaskningsforsøg (Hjelmar, 1992) - = ikke målt 1) 4 m semitørt restprodukt, nedadrettet strømning 2) 4 m semitørt restprodukt, opadrettet strømning 3) 1,5 m semitørt restprodukt, opadrettet strømning 4) 1,5 m vådt restprodukt, nedadgående strømning							

As, Cd, Cr,
Hg og Zn

Udvaskningen af de øvrige sporelementer (As, Cd, Cr, Hg og Zn) fra det semitørre restprodukt var forholdsvis lav ($\leq 1\%$), og strømningsretning og fyldhøjde var tilsyneladende uden betydning for udvaskningens størrelse. For det våde restprodukt fandtes en tilsvarende eller endnu lavere udvaskning af disse sporelementer med undtagelse af Cr, hvoraf der blev udvasket 3,5% ved pilotskalaforsøget (mod 0,13% ved kolonneforsøget).

Vandrensning

Der blev desuden gennemført laboratorieforsøg med rensning af udvaskningsvandet fra pilotskalaforsøgene. Vandet blev rensat ved hydroxidfældning ved pH = 9,0, hvorefter hydroxidslammet blev frafiltreret, og vandfasen blev efterfældet med forskellige kommercielt tilgængelige fældningsmidler. Resultaterne af rensforsøgene med noget af det mest forurenede perkolat (opsamlet ved L/S = 0,2 liter/kg) fremgår af tabel 5.4. Tabellen angiver også grænseværdier (maksimale koncentrationer i

udledt vand) for direkte udledning til recipienten (Køge Bugt) samt for tilledning til kommunalt renseanlæg (Avedøre Kloakværk).

Tabel 5.4

Resultater af forsøg med rensning af udvaskningsvand fra pilotskalafor søg (efter COWI, 1995).

	Cr mg/l	Cu mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
Perkolat	4,0	12	3.200	190
Efter hydroxidfældning	0,54	0,22	68	19
Efter fældning med:				
TMT	< 0,04	< 0,07	1,1 - 1,3	0,86 - 0,93
Metalsorb	< 0,07	< 0,07	0,86 - 19	0,3 - 1,7
AC 2050	< 0,04	< 0,07	1,4	0,91
Grænseværdi for udledning til Køge bugt	0,2	0,5	0,5	1
Grænseværdi for tilledning til kommunalt renseanlæg	2	1	1	2

Som det fremgår af tabel 5.4, var det, som det også blev påvist i forsøgene af Birch et al. (1993), muligt at rense udvaskningsvands indhold af tungmetaller ned til et niveau, som overholder udlederkravene til både recipient og kommunalt renseanlæg for så vidt angår koncentrationsniveauerne. Koncentrationen af bly i det rensede udvaskningsvand lå dog en smule over kravværdien. Gennem en yderligere optimering af kemikaliedosering, flokkulering, sedimentation m.v. vil der formodentlig kunne opnås endnu lavere koncentrationer af tungmetaller i det rensede spildevand.

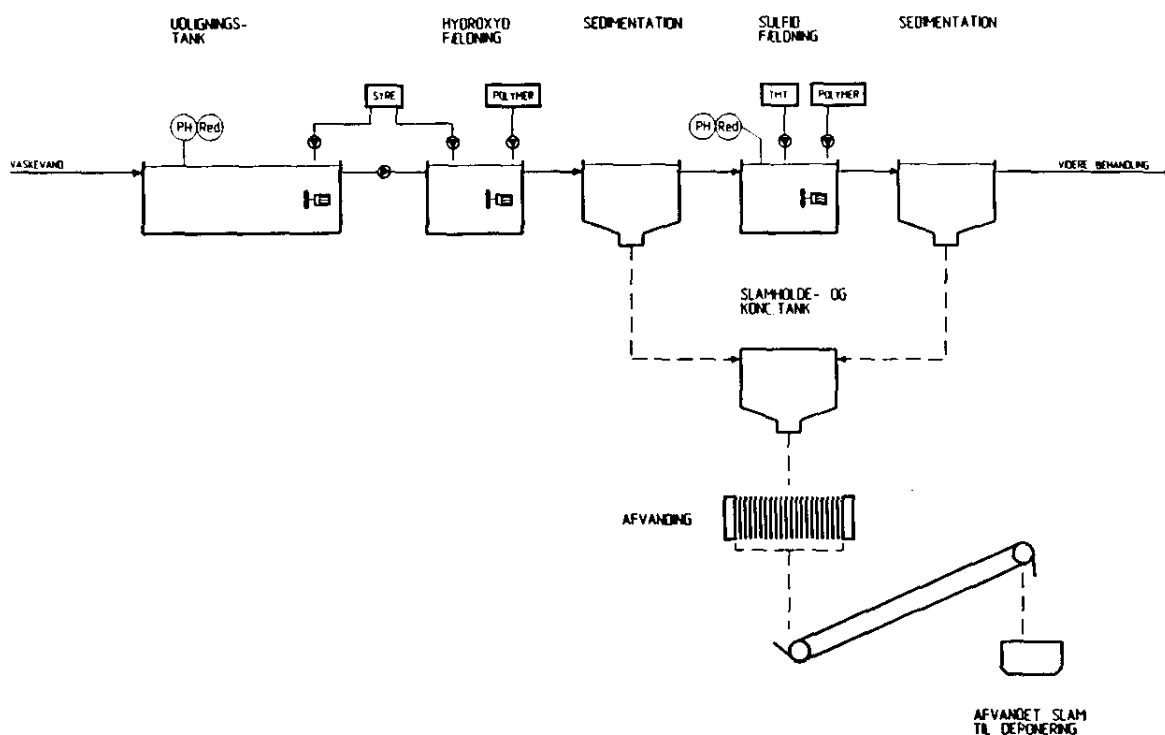
Forslag til fuld- skalaanlæg

På baggrund af resultaterne af rensforsøgene med udvaskningsvandet har COWI (1995) opstillet forslag til udformning af et fuldskalarensesanlæg til behandling af vaskevandet fra en forceret udvaskning af deponeret tørt og semitørt restprodukt samt våde restprodukter, se figur 5.4. Det skitserede renseanlæg består af:

- en modtage- og udligningstank for vaskevand med mulighed for en første pH-justering ved syredosering,
- en omrørt hydroxidfældningstank med dosering af syre til finjustering af pH-værdien til det for hydroxidfældningen optimale niveau samt dosering af flokkuleringsmiddel,
- en separationsenhed i form af en sedimentationstank eller en filtreringsenhed til fjernelse af hydroxidslammet,

- en omrørt sulfidfældningstank for polering af det hydroxidfældede vaskevand ved tilsætning af TMT,
- en separationsenhed til fjernelse af TMT-slam.

RENSEANLÆG FOR VASKEVAND - AV MILJØ



Figur 5.4

Procesdiagram for renseanlæg til vaskevand (COWI, 1995).

5.2 3R-processen: Ekstraktion af flyveaske med surt røgvaskevand

I den såkaldte 3R-proces (3R = røggasrensning med restproduktbehandling), som er udviklet ved Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH i Tyskland i løbet af 1980'erne, anvendes det sure røgvaskevand på anlæg med våd røggasrensning til ekstraktion af tungmetaller fra den forudskilte flyveaske. Formålet med 3R-processen er således at producere en mere deponeringsegnede flyveaske ved at flytte en del af dennes tungmetalindhold til en spildevandsstrøm, hvorfra tungmetallerne oprenses enten ved udfældning eller ionbytning (Vehlow et al., 1990).

Fjernelse af kviksølv

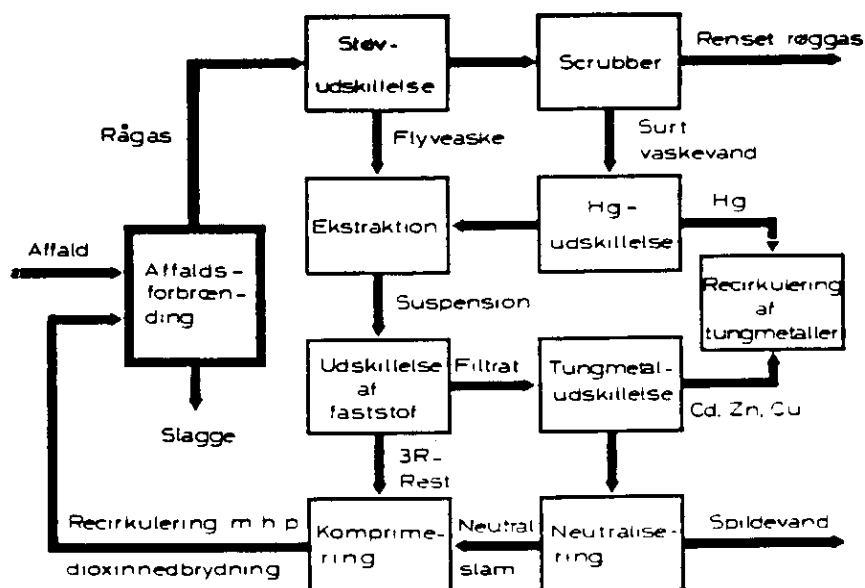
Figur 5.5 viser et procesdiagram for 3R-processen: Først fjernes det sure røgvaskevands indhold af kviksølv ved ionbytning, idet kviksølvet ellers vil adsorbere på flyveasken ved den efterfølgende ekstraktion. Efter ekstraktionen af flyveasken adskilles ekstraktet (filtratet) fra remanensen

Termisk stabilisering af remanensen

og renses for tungmetaller ved ionbytning eller fældning. De udskilte tungmetaller kan i teorien oparbejdes og genanvendes, men må ellers deponeres. Flyveaskeremanensen (samt eventuelt slam fra neutralisering af det rensede ekstrakt) kompakteres og føres tilbage til forbrændingsovnen for at nedbryde eventuelle rester af organiske forureninger (dioxiner, furaner m.v.) og få remanensen over i forbrændingsslaggen. Samtidig sker der en termisk stabilisering af flyveaskeremanensen, som herefter kan opblandes med forbrændingsslaggen. Det rensede spildevand fra processen udledes til kloak (Vehlow et al., 1990).

Vehlow et al. (1990) oplyser, at der i pilotskalaforseg med 3R-processen på et affaldsforbrændingsanlæg i Oberhausen blev fjernet ca. 89% af flyveaskens Cd-indhold, ca. 68% af Zn-indholdet og 20% af Pb- og Cu-indholdet. Udvaskningen af Cd, Cu, Pb og Zn fra den termisk stabiliserede flyveaskeremanens blev i forseg påvist at være mindre end udvaskningen af disse tungmetaller fra ubehandlet flyveaske, ustabiliseret flyveaskeremanens samt slagge og tilstrækkelig lav til at overholde schweiziske grænseværdier for stofudvaskning.

Ifølge Volkman et al. (1991) kan spildevandsstrømmen fra 3R-processen helt elimineres ved en elektrokemisk separering af NaCl og efterfølgende inddampning af ekstraktet. Herved produceres der henholdsvis fast salt og gips, som skal deponeres. Udviklingen af 3R-processen går således i retning af at producere udelukkende faste restprodukter, nemlig den termisk behandlede flyveaskeremanens, opkoncentreret tungmetalslam samt salt og gips. Disse fraktioner kan så håndteres separat under hensyntagen til deres stofudvaskning og mulighederne for nyttiggørelse.



Figur 5.5
Procesdiagram for 3R-processen.

5.3 Sambehandling af restprodukter fra våd og tør/semitør røggasrensning: Symbioseprocessen

Symbioseprocessen er et dansk koncept, som for tiden er under udvikling. Den grundlæggende idé i symbioseprocessen er - som i 3R-processen - at anvende surt røgvaskevand til ekstraktion af tørre og semitørre restprodukter samt flyveaske.

Symbiose

Perspektivet i symbioseidéen er, at processen kan reducere mængden af restprodukter, som skal deponeres fra anlæg med tør og semitør røggasrensning, samt at de ved symbioseprocessen dannede restprodukter har bedre deponeringsegenskaber end de ubehandlede tørre og semitørre restprodukter. Desuden spares der ved symbioseprocessen en del af den kalk, som ellers skulle have været anvendt til neutraliseringen i vådprocessen.

Overskudskalk

Grundlaget for anvendelsen af symbioseprocessen er, at der i dag i Danmark er 9 affaldsforbrændingsanlæg, som anvender den tørre proces i røggasrensningen, 9 anlæg, som anvender den semitørre proces, mens 12 anlæg har våd røggasrensning. Den årlige produktion af restprodukter fra de tørre og semitørre anlæg indeholder 4.070 tons overskudskalk (beregnet som rent $\text{Ca}(\text{OH})_2$), mens der til neutralisering af det sure vaskevand i de våde anlæg årligt er behov for en kalkmængde svarende til ca. 3.600 tons rent $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Mængden af overskudskalk fra de tørre og semitørre anlæg er således teoretisk set tilstrækkelig til at dække kalkforbruget i de våde anlæg. På landsplan er der basis for, at alle anlæg kan indgå i symbiosen. Da hovedparten af de våde anlæg befinder sig i Jylland, mens der er overvægt af tørre og semitørre anlæg på Sjælland og Fyn, vil der imidlertid i et vist omfang skulle transporteres restprodukt mellem landsdelene (Rasmussen et al., 1995).

Surt vaskevand

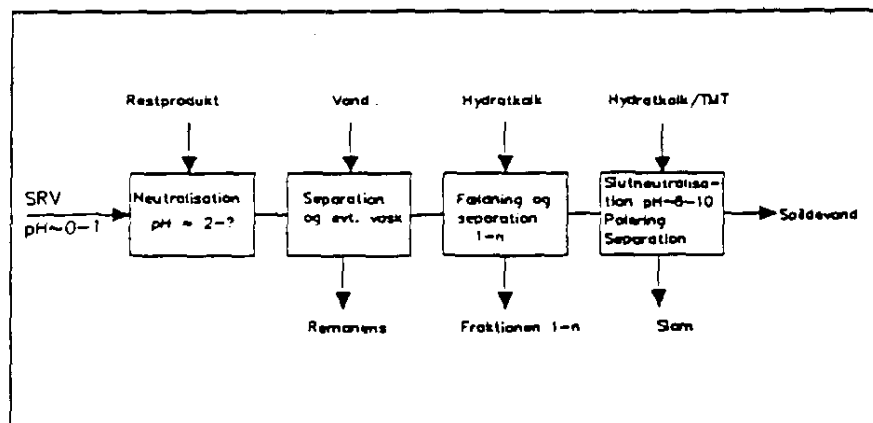
I dette afsnit gives en oversigt over de centrale delprocesser, som indgår i symbiosen, samt en diskussion af de resultater, som på nuværende tidspunkt foreligger fra laboratoriestudier af processerne. Endelig er de økonomiske konsekvenser ved denne form for restproduktbehandling vurderet. For en mere detaljeret beskrivelse af proceskemi, laboratorieforsøg samt mulig teknisk udformning af symbioseanlæg m.v. henvises til Rasmussen et al. (1995).

5.3.1 Grundlæggende processer i symbiosen

Figur 5.6 viser et simplificeret procesdiagram for symbioseprocessen.

Ekstraktion

Den grundlæggende enhedsoperation er processens 1. trin - symbiosetrinnet - hvor surt røgvaskevand (SRV) fra vådprocessen med $\text{pH} < 1$ neutraliseres delvist til pH ca. 2 eller højere med tørt/semitørt restprodukt. Jo højere et ekstraktions-pH processen skal foregå ved, jo mere restprodukt kan der tilsættes pr. m^3 røgvaskevand. Rasmussen et al. (1995) fandt således i laboratorieforsøg, at L/S-forholdet mellem røgvaskevand og semitørt restprodukt skulle være 47 liter/kg for ekstraktion ved $\text{pH} = 2$ og 32 liter/kg for ekstraktion ved $\text{pH} = 4$.



Figur 5.6

Simplificeret symbioseproces (Rasmussen et al., 1995).

Ved reaktionen mellem restprodukt og røgvaskevand vil restproduktets indhold af overskudskalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) og reaktionsprodukter (primært CaCl_2 men også CaCO_3 og CaSO_3) gå i opløsning. Desuden vil der ske en større eller mindre opløsning af flyveaskens indhold af forskellige metaloxider.

Fraseparering af remanens

I andet trin frasepareres opslemningens indhold af hovedsagelig uopløst flyveaske (remanens) stammende fra det tilførte restprodukt. Remanensen er primært sammensat af en matrix af oxider af grundstofferne Si, Al, Fe, Mg, Ca og Na, men indeholder også forskellige tungmetaller.

Procesvandet (ekstraktet) fra symbiosetrinnet kan karakteriseres som en vandig opløsning af primært CaCl_2 , NaCl og KCl. Dertil kommer et væsentligt indhold af tungmetaller og andre stoffer opløst fra flyveasken. I forhold til procesvandet fra den almindelige vådproces har procesvandet et højere indhold af opløste stoffer. Som skitseret i figur 5.6 kan procesvandets indhold af opløste stoffer eventuelt udskilles i et eller flere efterfølgende separationstrin før slutneutraliseringen og tungmetaludfældningen. Her tænkes bl.a. på trinvis fældning med mellemliggende separation af udfældet stof, selektiv separation af stoffer, som kan nyttiggøres, selektiv separation af miljøskadelige stoffer (tungmetaller) samt separation af harmløst stof til deponering.

Spildevandsbehandling

I processens sidste trin slutneutraliseres den forneutraliserede opløsning med hydratkalk til $\text{pH} = \text{ca. } 9$, og spildevandets restindhold af tungmetaller udfældes ved tilsætning af TMT.

Udover det rensede spildevand produceres der således ved symbioseprocessen 2 restproduktstrømme, nemlig remanensen fra 1. neutraliseringstrin og tungmetalholdigt slam fra det sidste neutraliseringstrin. Desuden kan der produceres en række andre fraktioner, såfremt der opereres med stofseparation før den sidste tungmetaludfældning.

5.3.2 Ekstraktion af enkeltkomponenter

Rasmussen et al. (1995) rapporterer om en række laboratorieforsøg udført af VKI i samarbejde med RAMBØLL, hvor semitørt restprodukt og flyveaske blev ekstraheret med surt røgvaskevand ved henholdsvis pH = 2 og pH = 4. Ved forsøgene er udvaskningen af en række enkeltkomponenter fra restprodukterne blevet undersøgt.

Gasudvikling

Der blev under forsøgene registreret uddrivning af SO₂ under ekstraktionsprocesserne, og det er vurderet, at de afdampede SO₂-mængder svarer til restprodukternes sulfitindhold. Dette betyder, at det ved symbiose ved lavt pH kan blive nødvendigt at rense ventilationsluften for den SO₂, som tidligere er fjernet fra røggassen ved den semitørre rensning.

Forsøgene viste endvidere, at den nødvendige opholdstid i symbiose-ekstraktionstanken bør være mindst 30 minutter ved behandling af semitørt restprodukt og mindst 1 time ved behandling af flyveaske.

I tabel 5.5 er udvaskningen af en række enkeltkomponenter ved henholdsvis pH = 2 og pH = 4 angivet. Desuden er resultaterne af nogle af de tidligere omtalte forsøg med vandig ekstraktion af semitørre restprodukter vist i tabellen. I det følgende omtales udvaskningen af enkeltkomponenterne nærmere.

Opløselige salte

Cl, Ca, Na, K, S:

Som det fremgår af tabel 5.4, var udvaskningsgraden for de letopløselige komponenter, Cl, Na og K 80-100% i alle forsøgene. Udvasningen af Cl var uafhængig af ekstraktions-pH, mens udvaskningen af Na og K var en smule forøget ved pH = 2 i forhold til pH = 4.

Gips

Udvaskningen af Ca og S var tydeligt pH-afhængig, således at den største udvaskning forekom ved pH = 2. Rasmussen et al. (1995) vurderer på baggrund af forsøgsresultaterne, at udvaskningen af Ca og S har været begrænset af opløseligheden af CaSO₄ (gips) i ekstraktionsvæsken. Dette forklarer også den forholdsvis store udvaskning af disse komponenter ved efterfølgende udvaskningsforsøg med remanensen (se afsnit 5.3.4). Som det fremgår af tabel 5.5, var udvaskningen af Ca og S fra det semitørre restprodukt imidlertid væsentligt højere i symbioseforsøgene end i udvaskningsforsøgene med vand, som forløb under basiske forhold (pH = 9,8-12,6).

Si, Al, Fe, Mg, As, Co, Cr, Mn, Ni:

Udvaskningen af disse stoffer var stærkt pH-afhængig, hvilket formodentlig skyldes, at de primært forekommer som oxider i restprodukterne og derfor opløses bedre ved lavere pH. Som det fremgår af tabel 5.4, var udvaskningen af Si, Al, Fe, Cr og As begrænset til 1-8% ved pH = 4, mens udvaskningen ved pH = 2 udgjorde 6-48%. For Mg, Mn, Ni og Co var udvaskningen noget større, nemlig ca. 10-39% ved pH = 4 og 26-68% ved pH = 2. Udvasningens pH-afhængighed fremgår også af, at udvaskningen af As, Cr og Ni var væsentligt lavere i forsøgene med vandig ekstraktion (se tabel 5.5).

Tabel 5.5

Stofudvaskning (i % af totalindholdet) fra semitørt restprodukt og flyveaske i symbioseprocessen ved pH = 2 og 4 (efter Rasmussen et al., 1995). Desuden er angivet tidligere omtalte resultater af forsøg med vandig ekstraktion af semitørt restprodukt.

PARAMETER	ENHED	SYMBIOSE				VANDIG EKSTRAKTION AF SEMITØRT RESTPRODUKT	
		Semitørt restprodukt		Flyveaske		Pilotskala-forsøg (COWI, 1995)	Lab.-forsøg (Hjelmar, 1992)
pH	-	2	4	2	4	10,5-12,8	9,8-12,6
L/S	l/kg	0-47	0-32	0-38	0-12	0-5 og 0-80	0-25
TS	%	78,8	65,6	66,9	32,6	-	25 - 26
Cl	%	97	103	87	95	72 - 78	87 - 108
Ca	%	88	73	72	27	-	32
Si	%	32	8	29	3	-	-
Al	%	45	6	36	2	-	-
Na	%	96	83	89	78	-	74 - 93
K	%	95	90	88	83	-	67 - 83
Fe	%	22	4	6	1	-	-
Mg	%	65	39	57	25	-	-
S	%	22	8	70	20	-	0,24 - 0,43
As	%	38	(-2)	48	-	0,002 - 0,13	< 0,05
Ba	%	2	0	0	1	-	-
Cd	%	95	90	94	82	0,4 - 0,9	0,09-0,23
Co	%	-	-	68	22	-	-
Cr	%	17	3	12	0	0,5 - 1,0	0,37-0,50
Cu	%	(-10)	(-4)	1	-1	-	<0,05-0,42
Hg	%	(-1.600)	(-1.100)	(-2.700)	(-900)	0,08	<0,03
Mn	%	44	20	30	12	-	-
Ni	%	-	-	26	10	-	<0,5
Pb	%	9	(-7)	2	0	11 - 24	2,3-4,5
Sr	%	95	71	55	19	-	-
Zn	%	98	71	76	61	0,09-0,3	0,31-1,1

Cd og Zn:

Udvaskningen af Zn og Cd lå mellem 61 og 98%, hvilket for det semitørre restprodukts vedkommende er væsentligt højere end ved den vandige ekstraktion under basiske forhold. Rasmussen et al. (1995) vurderer, at den høje udvaskning i symbioseforsøgene skyldes, at Cd og

Zn forekommer som meget opløselige kloridkomplekser under ekstraktionen.

Udfældning

Ba, Pb og Sr:

Udvaskningen af Pb og Ba var forholdsvis lav i forsøgene (<10%). Rasmussen et al. (1995) vurderer, at dette skyldes udfældning af tungtopløseligt PbSO_4 og BaSO_4 under ekstraktionen. For Pb's vedkommende var udvaskningen, som det ses af tabel 5.4, lavere end i pilotskalaforsøgene med vandig ekstraktion af semitørt restprodukt.

Udvaskningen af Sr var derimod høj fra det semitørre produkt og moderat høj fra flyveasken. Den forholdsvis høje udvaskning af Sr, som efterfølgende blev observeret i udvaskningsforsøg med remanensen, indikerer imidlertid, at der også kan være forekommet en vis udfældning af f.eks. SrSO_4 under ekstraktionen.

Adsorption

Cu og Hg:

Der forekom ingen nettoudvaskning af Hg fra restprodukterne under ekstraktionen. Tværtimod var udvaskningsgraden negativ for dette stof, idet røgvaskevandets indhold af Hg blev adsorberet på remanensen under ekstraktionen. Tilsvarende blev der observeret ingen eller en negativ udvaskning af Cu i forsøgene, hvilket tyder på, at også Cu blev adsorberet på remanensen eller udfælder i en tungtopløselig forbindelse under ekstraktionen.

Sammenfatning:

Sammenfattende kan det konkluderes, at udvaskningen af Cl, Na og K har været næsten fuldstændig ved alle forsøg, mens udfældning af tungtopløselige forbindelser (formodentlig primært sulfater) har begrænset udvaskningen af Ca, S og en række tungmetaller (Pb, Ba og Sr) i større eller mindre omfang. Hg og Cu udvaskes ikke ved ekstraktionen med røgvaskevandet. Tværtimod viser forsøgene, at disse komponenter adsorberes/udfælder på remanensen under ekstraktionen.

Sammenholdes resultaterne med resultater af laboratorie- og pilotskalaforsøg med vandig ekstraktion under basiske forhold, fremgår det, at ekstraktionen af As, Cd, Cr og Zn var væsentligt højere i den symbiotiske ekstraktion, mens ekstraktionen af Pb var væsentligt lavere.

5.3.3 Rensning af ekstraktet for indhold af tungmetaller

Ekstraktet fra symbioseprocessen har generelt et højere indhold af opløste stoffer end spildevandet fra den almindelige våde røggasrensning. Med det formål at undersøge, om det mere koncentrerede spildevand fra symbioseprocessen vil kunne renses lige så effektivt som spildevandet fra vådprocessen, har Rasmussen et al. (1995) udført forsøg med rensning af ekstraktet fra symbioseforsøgene. Efter frafiltrering af remanensen blev ekstrakterne således tilsat NaOH til $\text{pH} = 9$ efterfulgt af tilsætning af TMT. Det udfældede slam blev frafiltreret, og det rensede ekstrakts indhold af en lang række komponenter blev analyseret.

Ingen forringelse af tungmetalfjernelsen

Forsøgene viste, at symbioseprocessen ikke påvirker tungmetalfjernelsen ved spildevandsrensningen. Det vil sige, at spildevandet fra symbioseprocessen med anvendelse af konventionel teknologi må forventes at kunne renses tilfredsstillende, ligesom det var tilfældet for vaskevandet fra den forcerede vandige ekstraktion. Som tidligere omtalt er der imidlertid et betydeligt større basebehov ved rensning af ekstraktet fra symbiose ved $\text{pH} = 2$ og 4 , hvilket skyldes, at de ekstraherede tungmetaller m.v. forbruger base ved udfældning som hydroxider. En del af basebesparelsen ved at tilsætte restprodukt til neutralisering af det sure røgvaskevand i symbiosens første trin modsvares således af en ekstra basetilsætning til udfældning af tungmetalthydroxider fra ekstraktet. Den forøgede slamproduktion ved rensning af spildevandet kan, såfremt symbioseprocessen gennemføres ved pH under 4 , muligvis give kapacitetsproblemer i bundfældningstankene i de eksisterende spildevandsanlæg på forbrændingsanlæggene med våd røggasrensning.

5.3.4 Restprodukternes udvaskningsgrad ved forskelligt pH

Hvor stor en del af den ekstraherede mængde restprodukt der er tilbage som en uopløselig remanens efter ekstraktionen med røgvaskevand, afhænger bl.a. af restprodukttypen samt det pH , ved hvilket ekstraktionen foretages.

Ekstraktions-pH

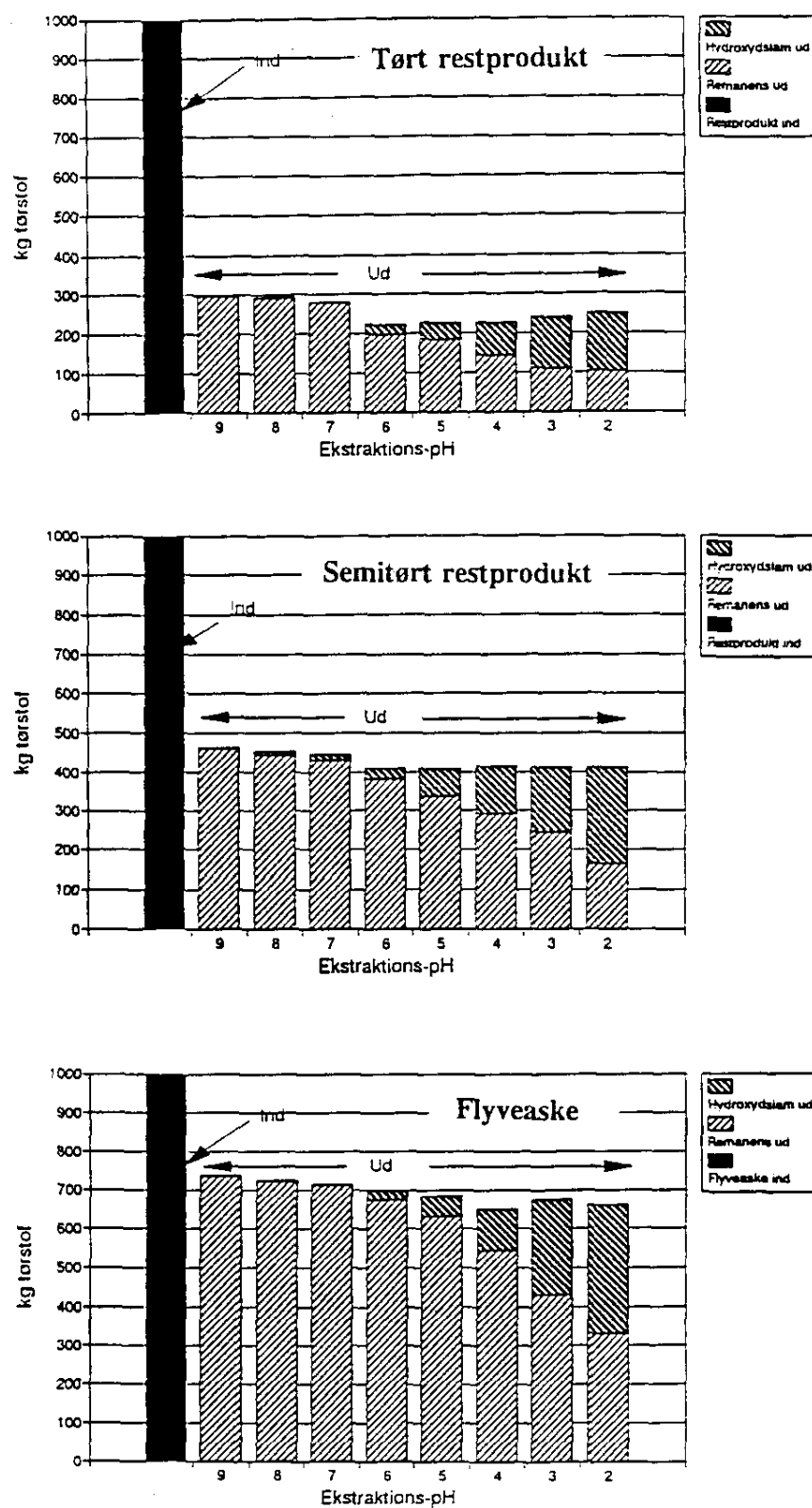
Sammenhængen mellem ekstraktions- pH og den resulterende mængde remanens er undersøgt i laboratorieforsøg (Rasmussen et al., 1995). Forsøgene blev udført som batch ekstraktionsforsøg ved $\text{L/S} = 50$ liter/kg og fastholdt pH , som løbende blev reguleret ved tilsætning af saltsyre. Det blev desuden undersøgt i forsøgene, hvor meget stof der genudfældede i hydroxidslam, når ekstraktet efter frafiltrering af remanensen blev reguleret til $\text{pH} = 9$ med NaOH .

Figur 5.7 viser i histogramform mængden af frafiltreret remanens (på tørstofbasis) som funktion af ekstraktions- pH for henholdsvis tørt og semitørt restprodukt samt "ren" flyveaske. Mængden af udfældet hydroxidslamtørstof ved justering af ekstraktet til $\text{pH} = 9$ er ligeledes vist på figuren. Som basis i søjlediagrammerne er valgt en behandlet mængde restprodukt på 1.000 kg.

Stor slammængde ved lavt ekstraktions-pH

Som det fremgår af figur 5.7, var tørvægten af den uopløste remanens faldende for faldende ekstraktions- pH . Til gengæld var mængden af genudfældet slamtørstof ved tilbagetitrering af ekstraktet til $\text{pH} = 9$ voksende for faldende ekstraktions- pH . Den samlede tørvægt af remanens og hydroxidslam var af nogenlunde samme størrelsesorden ved alle ekstraktions- pH . Forsøgsresultaterne viste endvidere, at den producerede hydroxidslammængde i spildevandsrensningen efter ekstraktion ved $\text{pH} = 2$ og 4 er ca. $6 - 8$ gange større end den slammængde, som produceres ved rensning af spildevandet fra den almindelige vådproces.

Det ses endvidere af figur 5.7, at det tørre restprodukt havde den største reduktion i tørstofindhold ved ekstraktionen. Dette skyldes, at det tørre restprodukt har det største indhold af syreopløseligt overskudskalk. Som det fremgår af figuren, udgjorde tørvægten af remanens og hydroxidslam



Figur 5.7
Udvaskningsgrad af tørt og semitært røggasrensningsprodukt samt flyveaske ved ekstraktion ved forskellige pH-værdier (Rasmussen et al., 1995).

således 20-30 % af den ekstraherede mængde tørt restprodukt. Tilsvarende blev det fundet, at remanens og slam fra det semitørre restprodukt på tørvægtsbasis udgjorde ca. 40-50 % af den ekstraherede mængde restprodukt, mens tørvægten af remanens og slam for flyveaskens vedkommende udgjorde 65-75 % af den ekstraherede mængde.

Begrænset slammængde ved ekstraktions-pH = 7-9

Reduktionen i tørstofindhold modsvares imidlertid ikke af en tilsvarende reduktion i masse og volumen af den mængde restprodukt, som skal bortskaffes fra symbiosen. Det udfældede hydroxidslam afvandes således normalt til et tørstofindhold på 30-35 %. Ved ekstraktion af flyveaske og semitørt restprodukt ved pH < 4-5, hvor der jf. figur 5.7 vil produceres de største mængder slam, kan mængden af remanens og slam, som skal bortskaffes, på grund af slammets vandindhold overstige den behandlede mængde restprodukt. Ved ekstraktions-pH mellem 7 og 9 fås derimod kun en begrænset mængde hydroxidslam. Til gengæld vil udvaskningen af en række stoffer fra remanensen være mindre end ved de lave ekstraktions-pH.

Bedre fysisk stabilitet af remanensen

5.3.5 De producerede restprodukters deponeringsegenskaber

I forhold til ubehandlede restprodukter vil remanensen fra symbioseprocessen have en betydelig bedre fysisk stabilitet, hvilket er en fordel ved en efterfølgende deponering. Den øgede fysiske stabilitet skyldes, at restprodukternes indhold af letudvaskelige salte er fjernet i symbiosens ekstraktionstrin.

pH-statiske udvaskningstests

En stor del af restprodukternes indhold af tungmetaller m.v. findes imidlertid stadig bundet til remanensen efter ekstraktionen med surt røgvaskevand. For at undersøge, i hvilket omfang denne mængde stof vil kunne udvaskes fra remanensen på længere sigt, har Rasmussen et al. (1995) gennemført pH-statiske udvaskningstests på remanenserne fra de omtalte laboratorieforsøg. Den pH-statiske udvaskningstest er en aggressiv test, som anvendes til at vurdere den maksimale stofmængde, som kan udvaskes fra restprodukter. Den stofmængde, som i praksis vil kunne udvaskes med regnvand, er som regel betydeligt mindre.

De pH-statiske forsøg viste en forholdsvis stor udvaskning af Ca og S fra remanensen (25-50 %). Rasmussen et al. (1995) vurderer, at dette primært skyldes genopløsning af CaSO_4 , som udfældede under ekstraktionen af restproduktet. Udvasningen af Cl var generelt lille, mens udvaskningen af de øvrige saltioner (Na, K og Mg) varierede mellem 1 og 16 %. Det i forhold til totalindholdet mest mobile tungmetal var Cd, idet 36-43 % af remanensens Cd-indhold blev udvasket i den pH-statiske test. Sr blev udvasket med 16-21 % af totalindholdet, Cu med 6-25 % og Zn med 4-19 %. De øvrige tungmetaller (As, Ba, Co, Cr, Hg, Mn, Ni og Pb) blev udvasket med 0-10 % af totalindholdet i de pH-statiske forsøg.

Bortskaffelsesmuligheder

Rasmussen et al. (1995) opstiller følgende bortskaffelsesmuligheder for remanensen:

- Deponering på specialdepot uden efterbehandling.
- Deponering på specialdepot efter stabilisering.

- Blanding med hydroxidslam fra spildevandsrensningen og deponering på specialdepot.
- Genindfyring af remanensen i forbrændingsanlægget eller indfyring sammen med kul i kulfyrede kraftværker.

Ved deponering af remanensen uden efterbehandling vil udvaskningsrisikoen som tidligere nævnt være væsentligt reduceret i forhold til deponering af ubehandlet restprodukt. Som påvist i de pH-statiske udvaskningstest vil der imidlertid stadig kunne forventes en vis udvaskning af tungmetaller fra remanensen. Denne udvaskning vil formentlig kunne reduceres yderligere ved stabilisering af remanensen med en af de metoder, som er omtalt i kapitel 4.

Effekten af at blande remanensen med afvandet hydroxidslam er ikke undersøgt, men muligvis kan slammet have en vis stabiliserende virkning på remanensen. Samtidig vil en sammenblanding af remanens og slam virke forbedrende på slammets fysiske stabilitet.

Indfyring af remanensen i forbrændingsanlæg/kraftværk svarer i princippet til den i afsnit 5.3 omtalte 3R-proces. Denne fremgangsmåde kræver, at Hg fjernes fra røgvaskevandet inden symbiosen.

Hydroxidslam

I modsætning til remanensen har det afvandede hydroxidslam (30-40% tørstofindhold) en ringe fysisk stabilitet. Udvasningen af tungmetaller fra slammet er imidlertid begrænset, men kendskabet til slammets langtidsstabilitet er som tidligere nævnt begrænset. Hydroxidslammet kan enten deponeres separat eller som ovenfor nævnt sammenblandet med remanensen.

5.3.6 Teknisk og økonomisk vurdering af symbioseprocessen

På baggrund af gennemførte laboratorieforsøg med symbioseprocessen vurderer Rasmussen et al. (1995), at det vil være mest hensigtsmæssigt at foretage processen ved pH omkring 6. Dette skyldes, at uddrivning af SO₂ fra restproduktet under ekstraktionen herved undgås, samt at slammængderne fra vandrensningen ikke bliver stærkt forøget i forhold til den konventionelle vådproces.

Til vurdering af de økonomiske konsekvenser ved anvendelse af processen har Rasmussen et al. (1995) opstillet et eksempel, hvor symbiosen er etableret imellem det semitørre restprodukt fra I/S Amagerforbrænding og røgvaskevandet fra I/S Vestforbrænding ved henholdsvis pH = 2 og pH = 6. Med udgangspunkt i dette eksempel er det beregnet, at driftsudgifterne for symbioseprocessen ved pH = 6 opvejes af driftsbesparelserne forårsaget af det sparede kalkforbrug i vådprocessen samt den sparede deponeringsafgift for det semitørre restprodukt. Ved pH = 2, hvor der kan behandles en mindre mængde restprodukt end ved pH = 6, er nettodriftsudgifterne beregnet til ca. 500.000 kr/år.

I begge tilfælde er anlægsudgifterne til symbioseanlægget på I/S Vestforbrænding vurderet til 15-20 millioner kr. Kapitaludgifterne er ikke medregnet i driften.

Økonomisk fordelagtig

Såfremt der på længere sigt vil blive stillet krav om efterbehandling af tørre/semitørre restprodukter før deponering, og deponeringsafgifterne i øvrigt stiger, vurderer Rasmussen et al. (1995), at anvendelse af symbioseprocessen til behandling af restprodukterne vil være økonomisk fordelagtig. Dette gælder ikke mindst, såfremt restprodukterne fra symbiosen - d.v.s. remanensen og hydroxidslammet - kan deponeres uden yderligere efterbehandling.

5.4 Muligheder for oparbejdning af salte fra ekstraktionsvand/spildevand

Nyttiggørelse

Filtratet fra den vandige ekstraktion af tørre og semitørre restprodukter samt spildevandet fra den våde røggasrensning og symbioseprocessen har et højt indhold af salte. Efter at vandet er rensat for tungmetaller, foreligger der som tidligere nævnt den mulighed at udvinde saltene med henblik på nyttiggørelse. I dette afsnit gives der et overblik over de processer, som kan tages i anvendelse til oparbejdning af saltene, samt en vurdering af de tekniske og økonomiske muligheder og begrænsninger i forbindelse med oparbejdningen.

5.4.1 Kalciumklorid

Kalciumklorid kan udvindes direkte ved inddampning af ekstrakt/spildevand.

Inddampning

Birch et al. (1993) har udført laboratorieforsøg med inddampning af ekstrakter fra vask af tørre og semitørre restprodukter under vakuum ved 90-110 °C. Det blev ved forsøgene sandsynliggjort, at der ved inddampningen kan oparbejdes et produkt bestående af 93-97% (w/w) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ca. 1% (w/w) NaCl og 2-6% (w/w) KCl. Den største renhed af CaCl_2 blev opnået ved inddampning af ekstrakt fra et tørprodukt, hvor flyveasken var udskilt før røggasrensningen.

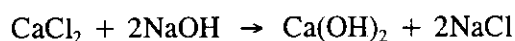
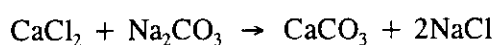
Udvinding af CaCl_2 fra procesvandet praktiseres i dag på enkelte affaldsforbrændingsanlæg i Tyskland. I praksis har der imidlertid været en del problemer med inddampningen, bl.a. på grund af korrosion (Dalager, 1994).

Kalciumklorid anvendes bl.a. til vejsaltning, støvbekæmpelse og som til sætningsstof ved cement og betonproduktion. Det årlige forbrug af kalciumklorid i Danmark er ca. 11.300 tons, som hovedsagelig importeres. Den årlige produktion af tørre og semitørre restprodukter indeholder en kalciumkloridmængde svarende til ca. 6.000 tons rent CaCl_2 (Birch et al., 1993). Det virker derfor umiddelbart som en god idé at udvinde CaCl_2 fra bl.a. de tørre og semitørre restprodukter til erstatning for importeret CaCl_2 .

Imidlertid vurderede Birch et al. (1993) på baggrund af afsætningsmulighederne for CaCl_2 , de nødvendige investeringer i oparbejdningsanlæg samt de i 1993 gældende deponeringsafgifter, at det økonomiske incitament for at igangsætte en oparbejdning var yderst spinkelt. Såfremt der på et tidspunkt bliver indført krav om behandling af de tørre og semitørre restprodukter før deponering, er det muligt, at oparbejdning af CaCl_2 bedre kan betale sig.

5.4.2 Natriumklorid

Ved tilsætning af natriumkarbonat (soda) eller natriumhydroxid til det tungmetalrensedede procesvand kan dettes indhold af CaCl_2 "omsaltes" til opløst NaCl . Samtidig udfældes der kalciumkarbonat eller kalciumhydroxid, jf. nedenstående reaktionsligninger:



Den udfældede CaCO_3 eller Ca(OH)_2 vil kunne genanvendes til røggasrensningen.

Ekstraktets indhold af NaCl udvindes ved inddampning. Afsætningsmulighederne for NaCl (bl.a. til chloralkalielektrolyse eller som regenererings-salt ved regenerering af blødgøringsfiltre i vandbehandlingsanlæg) synes en smule bedre end for CaCl_2 , selvom den udvundne NaCl må konkurrere med naturligt salt (havsalt eller stensalt). På et par nyere affaldsforbrændingsanlæg i Tyskland udvinder man således NaCl fra procesvandet (Dalager, 1994).

5.4.3 Saltsyre og gips

I de senere år har tendensen på tyske affaldsforbrændingsanlæg gået i retning af at udvinde saltsyre af det sure procesvand fra våd røggasrensning. Denne mulighed er ikke umiddelbart til rådighed ved oparbejdning af ekstraktionsvand. Men ved tilsætning af svovlsyre til procesvandet produceres der saltsyre og gips, jf. nedenstående reaktions-skema:



Efter separation af gipskrystallerne, som eventuelt kan afsættes, afdestileres saltsyren efterladende en rest af kalium/natriumklorid.

Oparbejdning af gips og saltsyre fra tørre og semitørre restprodukter er så vidt vides ikke undersøgt nærmere hverken i laboratorie- eller pilotskalaforsøg. Det vigtigste økonomiske incitament ved processen er værdiforøgelsen ved konvertering af svovlsyre til saltsyre. Denne værdiforøgelse er af Birch et al (1993) skønnet til ca. 300 kr pr. ton restprodukt behandlet.

5.5 Kemisk ekstraktion og genvinding af metaller, RoHM-processen

Ekstraktion af salte

I 1997 vil Dansk Restproduktbehandling A.m.b.a. over en periode på ca. 6 måneder på Haderslev Affaldskraftvarmeværk i pilotskala afprøve en behandlingsproces, som er udviklet af det tyske firma Seaborne GmbH. Processen, der benævnes RoHM (removal of heavy metals), bygger på en indledende ekstraktion af opløselige salte og en efterfølgende serie kombinationer af sure ekstraktioner ved forskellige pH-værdier og selektive fældninger af metal/tungmetal fra ekstrakterne med svovlbrinte/sulfid. Svovlbrinten kan ved et fuldskalaanlæg eventuelt leveres som affaldsprodukt fra et biogasanlæg. Seaborne oplyser, at behandling af 1 ton semitørt restprodukt vil resultere i dannelse af 72 kg zinksulfat, 7,7 kg blyulfat, 48 kg jern samt 1 m³ 30% calciumkloridopløsning til nyttiggørelse/salg, 100 kg ekstraheret remanens til deponering eller nyttiggørelse samt 1 m³ spildevand, som skal renses/udledes (Seaborne, 1995). I forsøgsperioden forventes det, at i alt 50-100 tons restprodukt vil blive behandlet (Petersen, 1996).

Salg af metalsalte

5.6 Elektrokinetisk rensning af tørre og semitørre restprodukter

Elektrokinetisk rensning er en teknik, som for tiden er under udvikling, primært til rensning af jord forurenet med tungmetaller. Da teknikken muligvis også har et potentiale i forbindelse med fjernelse af tungmetaller fra tørre og semitørre restprodukter fra røggasrensning, er der i det følgende i store træk redegjort for principperne i en sådan anvendelse. For en mere uddybende gennemgang af principperne i elektrokinetisk rensning henvises til Ottosen (1994).

Elektrokinetisk rensning indebærer, at restproduktet påtrykkes et elektrisk felt. Den elektriske strøm i restproduktet vil bæres af ioner opløst i væskefasen. De negative ioner vil bevæge sig mod den positive elektrode samtidig med, at de positive ioner vil bevæge sig mod den negative elektrode. Erfaringer fra laboratorieforsøg med forurenet jord har vist, at den elektriske strøm hovedsagelig løber i de små porer i jorden, og metoden er derfor velegnet til at fjerne de tungmetaller, som det er vanskeligt at fjerne ved eksempelvis ekstraktion af jorden (Ottosen, 1994). Noget tilsvarende kan tænkes at være metodens styrke i forbindelse med rensning af restprodukter fra røggasrensning. Indledende forsøg med elektrokinetisk behandling af flyveaske fra affaldsforbrænding udført ved Danmark Tekniske Universitet har vist, at det er muligt at mobilisere tungmetaller i flyveasken ved denne metode. Forsøgene viste endvidere, at den elektriske modstand i flyveasken på grund af dennes indhold af salte var væsentligt lavere end i jord (Ottosen, 1995).

Ingen data for røggasrensningsprodukter

Der er endnu ikke udført forsøg med elektrokinetisk rensning af tørre og semitørre restprodukter. Da de høje saltkoncentrationer i disse restprodukter kan tænkes at påvirke renseseffektiviteten, bør det ved forsøg med denne behandlingsform bl.a. afklares, om restprodukternes indhold af let-

opløselige salte skal udvaskes, før tungmetallerne udskilles elektrokinetisk.

5.7 Sammenfatning

Laboratorie- og pilotskalaforsøg har vist, at det er teknisk muligt at separere de tørre og semitørre restprodukters indhold af vandopløselige salte og tungmetaller ved at udvaske restprodukterne med vand (eller syre) og efterfølgende rense vaskevandet for tungmetaller ved kemisk fældning. Resultatet af en sådan oparbejdning af restprodukterne bliver en vasket remanens med forbedrede udvaskningsegenskaber, tungmetallholdigt slam fra rensning af ekstraktet samt en saltholdig spildevandsstrøm.

Forceret udvaskning

Behandling af tørre, semitørre og våde restprodukter ved forceret udvaskning med vand kan foregå i specielle udvaskningsanlæg eller in-situ efter deponering af restproduktet. For de tørre/semitørre restprodukters vedkommende vil der ved en vandig ekstraktion til $L/S = 2-3$ liter/kg ca. kunne udvaskes ca. 30-40% af restprodukternes tørvægt i form af letopløselige salte. pH i vaskevandet vil, såfremt der ikke foretages tilsætning af syre under udvaskningen, indstille sig mellem ca. 10 og 13. Under disse forhold peger de gennemførte laboratorie- og pilotskalaforsøg på, at 10-40% af restprodukternes indhold af bly vil kunne udvaskes, mens udvaskningen af de fleste øvrige tungmetaller vil være mindre end 1-2%. Koncentrationen af salte og tungmetaller i perkolat fra restprodukterne vil efter udvaskning til $L/S = 2-3$ liter/kg være væsentligt reduceret.

3R-processen

I Tyskland er der udført forsøg med behandling af flyveasken på anlæg med våd røggasrensning med det sure vaskevand fra røggasrensningen og efterfølgende termisk stabilisering af den vaskede flyveaskeremanens i forbrændingsovn (3R-processen). Ved processen udnyttes flyveaskens alkalinitet til en delvis neutralisering af det sure spildevand samtidig med, at en del af flyveaskens indhold af tungmetaller flyttes over i spildevandet og efterfølgende fældningsslammet fra vandrensningen. Herved opnås en mere ren flyveaskeremanens (som kan gå i slaggen), end det er tilfældet ved den konventionelle vådproces.

Symbioseprocessen

I Danmark er der arbejdet med udvikling af en proces (symbioseprocessen), som i sit princip minder om den tyske 3R-proces. Ved symbioseprocessen udvaskes de tørre og semitørre restprodukter med syre i form af surt røgvaskevand fra affaldsforbrændingsanlæg med våd røggasrensning. Ved denne fremgangsmåde tilsættes restprodukterne i stedet for kalk i renseanlægget for røgvaskevandet. Forsøg har vist, at der kan udvaskes ca. 50-80% af de tørre og semitørre restprodukters tørvægt i symbioseprocessen. Udvasningen af tungmetaller fra restprodukterne i forsøg udført ved $pH = 2$ og $pH = 4$ var generelt højere end i forsøgene med en ren vandig ekstraktion. Dog var udvaskningen af bly ved ekstraktion med røgvaskevand lavere end ved vandig ekstraktion, hvilket formodentlig skyldes udfældning af bly sulfater. Kobber og kviksølv blev slet ikke udvasket i forsøgene med symbioseprocessen. For kviksølvs vedkommende var der tværtimod tale om en væsentlig adsorp-

tion på restproduktet fra røgvaskevandet. Såfremt symbioseprocessen gennemføres ved $\text{pH} = 2$ eller 4 , peger de gennemførte forsøg på, at der vil produceres en stor mængde slam ved den efterfølgende vandrensning. Bl.a. af denne årsag anbefales det, at der i det videre arbejde med udvikling af symbioseprocessen opereres med en pH -værdi omkring 6 .

Rensning af spildevandet

Det er ved laboratorieforsøg sandsynliggjort, at indholdet af tungmetaller/sporelementer i spildevandet fra den vandige ekstraktion eller symbioseprocessen ved hydroxidfældning og efterfældning med f.eks. TMT kan bringes ned på et koncentrationsniveau, som er tilstrækkeligt lavt til, at den rensede, saltholdige spildevandsstrøm kan udledes til kommunalt renseanlæg eller marin recipient. Indholdet af salte udgør efter tilstrækkelig fortynding ikke noget miljømæssigt problem i denne sammenhæng. Det er også muligt at udvinde spildevandets indhold af salte ved forskellige inddampnings- og omsaltningsprocesser. Erfaringer fra tyske affaldsforbrændingsanlæg viser imidlertid, at en sådan oparbejdning kan være forbundet med en del tekniske vanskeligheder, og på nuværende tidspunkt er den næppe rentabel på grund af de forholdsvis dårlige afsætningsmuligheder for de oparbejdede salte.

Stabilisering af remanensen

Den vaskede remanens og det tungmetaltholdige slam fra spildevandsrensningen må p.t. deponeres. I deponeringsmæssig sammenhæng er det en fordel, at den vaskede remanens fylder mindre og er mere fysisk stabil end de ubehandlede tørre og semitørre restprodukter, samt at stofudvaskningen er væsentligt reduceret. Udvasningsforsøg med remanenser fra såvel vandig ekstraktion som symbioseprocessen peger imidlertid på, at der kan forekomme en ikke uvæsentlig tungmetaludvaskning efter deponering, og at en yderligere behandling derfor vil være nødvendig. I Danmark er der i pilotskala udført lovende forsøg med ekstraktion af tørt/semitørt restprodukt og efterfølgende stabilisering af den ekstraherede remanens gennem tilsætning af forskellige stabilisatorer både med og uden forudgående eller samtidig karbonatdannelse gennem kuldioxidtilsætning. I et andet dansk projekt er der ved laboratorieforsøg med tørt/semitørt restprodukt gennem samtidig ekstraktion og kuldioxidtilsætning er skabt en remanens med reduceret udvaskning af Pb og Cd.

Slammet fra spildevandsrensningen forventes at ville udgøre den volumenmæssigt mindste fraktion til deponering. Slammet har et højt indhold af tungmetaller, og det må forventes, at tungmetallerne også på længere sigt vil være stærkt bundet i slammet. Der savnes imidlertid en mere solid dokumentation for slammets langtidstabilitet.

6 Deponering

6.1 Definitioner og strategier

Formål med deponering

Formålet med deponering er at slippe af med affald, som ikke på nogen fornuftig måde kan genanvendes eller nyttiggøres, og helst at gøre dette på en sådan måde, at de bestanddele eller grundstoffer, som affaldet består af, kan vende tilbage til det økologiske kredsløb på en hensigtsmæssig måde, f.eks. svarende til naturlige geologiske materialer. Dette bør ske under hensyntagen til princippet om bæredygtighed, d.v.s. uden at der på kort eller langt sigt opstår uacceptable helse- eller miljøeffekter, og uden unødvendigt eller langvarigt behov for tilsyn, vedligeholdelse og energi- og ressourceforbrug.

Med udgangspunkt i vandbalancen og perkolatets skæbne kan der skelnes mellem fire forskellige deponeringsstrategier:

- A. Total indkapsling eller isolering
- B. Opsamling og behandling/bortledning af perkolat
- C. Kontrolleret udsivning
- D. Ukontrolleret udsivning.

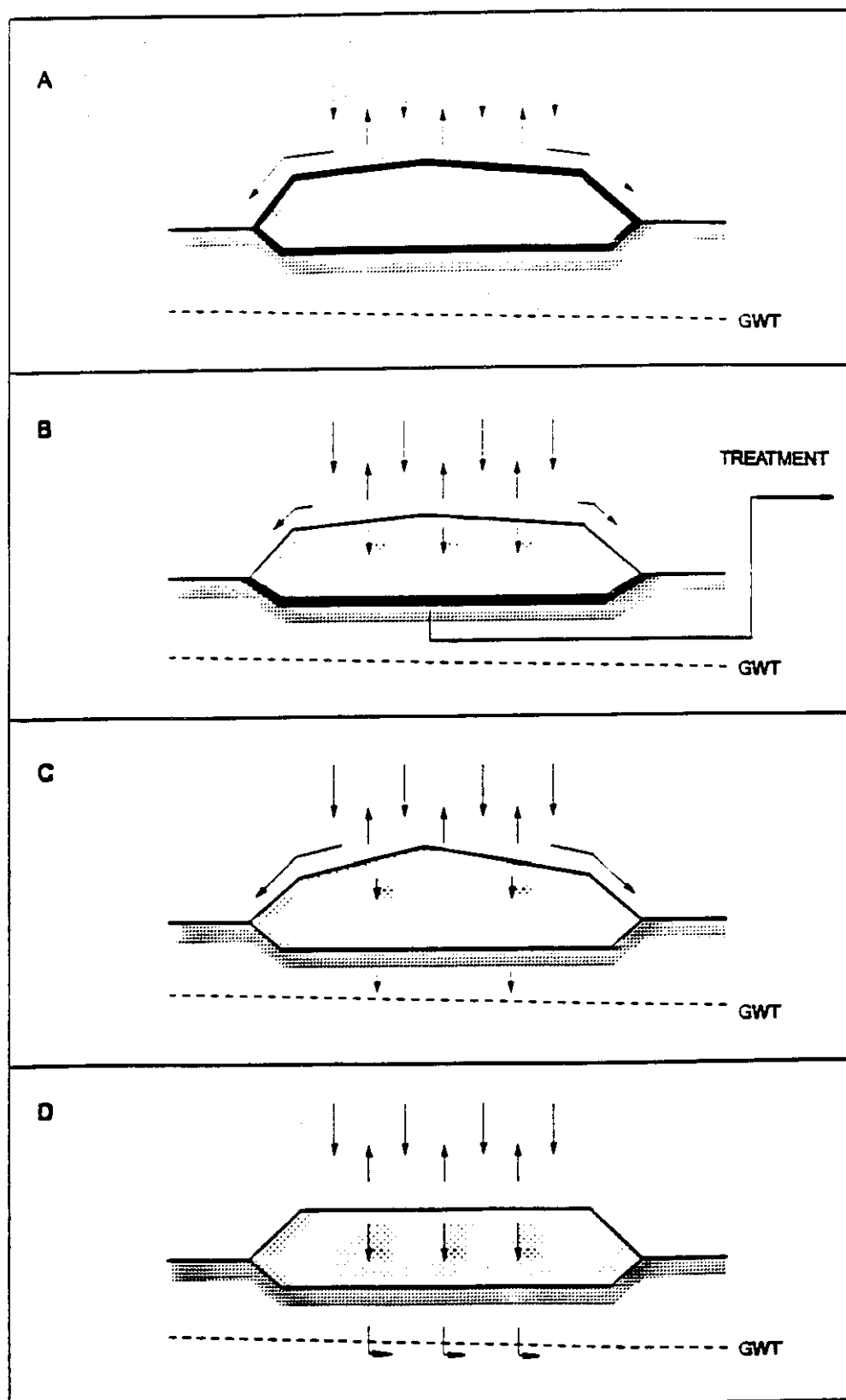
Bæredygtighed

Total indkapsling (A) og opsamling af perkolat (B) forudsætter generelt installation af aktive miljøbelyttende foranstaltninger (d.v.s. systemer, som kræver tilsyn, vedligeholdelse og/eller tilførsel af energi), mens kontrolleret udsivning (C) og ukontrolleret udsivning (D) i mange tilfælde kun forudsætter passive (eller ingen) miljøbeskyttende foranstaltninger (d.v.s. systemer, som ikke kræver tilsyn, pasning og/eller tilførsel af energi). Kun strategierne C og D kan siges at være bæredygtige på langt sigt, og alle deponier bør derfor enten fra starten eller inden for en overskuelig årrække (f.eks. højst 30-50 år) opnå en tilstand svarende til en af disse strategier. Disse principper, som også søges indarbejdet i de fremtidige danske regler for deponering, kan for nogle deponier betyde, at man fra starten over en årrække må anvende én strategi (f.eks. B) og først derefter kan skifte til en anden, mere langsigtet strategi (C eller D). De fire ovennævnte deponeringsstrategier er skitseret på figur 6.1.

Fastholdt forureningspotentiale

6.1.1 Total indkapsling eller isolering

Total indkapsling af restprodukter vil kunne forhindre enhver vandindtrængning og dermed også enhver perkolatproduktion - så længe indkapslingen er intakt. Den største svaghed ved en deponeringsstrategi, som er baseret alene på indkapsling, er, at de deponerede restprodukter ikke undergår nogen form for ændring eller stabilisering med tiden. Herved fastholdes et maksimalt forureningspotentiale over en lang periode, indtil indkapslingen på et tidspunkt af den ene eller den anden årsag ikke længere er effektiv. Der vil da kunne ske et ukontrolleret udslip på et tidspunkt, hvor man måske ikke engang længere er klar over, at deponiet eksisterer. Dette gælder f.eks. for deponier for ubehandlede restprodukter fra affaldsforbrænding, som er udstyret med (flerdobbelte) tætte bund-



Figur 6.1

Deponeringsstrategier klassificeret på grundlag af vandbalancer og perkolatets skæbne. A: Total indkapsling. B: Opsamling og behandling/bortledning af perkolat. C: Kontrolleret udsivning. D: Ukontrolleret udsivning.

Midlertidig løsning

membraner og vandtæt overdækning, og som drives med henblik på helt at forhindre perkolatdannelse. Den miljømæssige risiko er naturligvis langt mere begrænset for isoleringsløsninger, som f.eks. er baseret på placering af ubehandlede røggasrensningsprodukter i gamle saltminer under jorden. Denne løsningsmodel, som bl.a. praktiseres og i nogle tilfælde foreskrives i Tyskland, er ikke generelt til rådighed i Europa og Danmark og vil, hvis den f.eks. skulle benyttes af danske forbrændingsanlæg, bl.a. medføre et øget behov for transport sammenlignet med lokalt baserede løsninger. Total indkapsling eller isolering af restprodukter kan være acceptabel til midlertidig deponering af restprodukter over en kortere årrække, såfremt der samtidig arbejdes med planlægning og/eller udvikling af metoder til en efterfølgende mere bæredygtig deponerings- eller nyttiggørelsesform af restprodukterne, evt. efter behandling af disse.

Første trin

6.1.2 Opsamling og behandling/bortledning af perkolat

En strategi baseret på opsamling og efterfølgende behandling og bortledning af perkolatet svarer til den traditionelle og moderne drift af lossepladser for husholdningsaffald. Det dannede perkolat tilbageholdes af en impermeabel eller lavpermeabel bundmembran, opsamles i et dræn- og pumpesystem og behandles i et kommunalt spildevandsrensningsanlæg, eventuelt efter en forbehandling ved deponeringsanlægget, og udledes derefter til en overfladerecipient. Gennemstrømningen af deponiet kan reduceres ved hjælp af en lavpermeabel topmembran eller øges ved hjælp af recirkulering, eventuelt også ved tilførsel af rent vand. En strategi, der, som det i praksis ofte er tilfældet, bygger på en reduktion af infiltrationen af nedbør, er i reglen ikke optimal for restprodukter fra røggasrensning, idet vedligeholdelse, tilsyn og energitilførsel vil være påkrævet i en periode, som formentlig er væsentligt længere end den forventede levetid for de vitale miljøbeskyttende systemer (plastmembraner, pumper, drænsystemer). Der kan også stilles spørgsmålstejn ved det hensigtsmæssige i at lede perkolat, som primært indeholder uorganiske salte og sporelementer, til biologiske kommunale rensningsanlæg. Ikke desto mindre sker dette så vidt vides ved langt de fleste af de danske deponier for restprodukter, hvor der produceres perkolat. Selv om opsamling og behandling/bortledning af perkolat således synes mindre velegnet som langtidsløsning for røggasrensningsprodukter, kunne strategien tænkes anvendt som et første trin, f.eks. i forbindelse med foranstaltninger til at øge gennemstrømnings- og udvaskningshastigheden. Når udvaskningen så på et tidspunkt er så fremskreden, at fluxen af forureningskomponenter er faldet eller ved hjælp af hydraulisk styring kan holdes på et acceptabelt niveau, kan den næste operationsfase, som bør være baseret på en mere langsigtet strategi, iværksættes.

6.1.3 Kontrolleret udsivning

Ved kontrolleret udsivning forstås en strategi, hvor udvaskningen og emissionen af udvaskede forureningskomponenter gennem styring eller kontrol af mængde og sammensætning af det perkolat, som dannes i et deponi, holdes på et niveau, som er acceptabelt i forhold til det omgivende miljø. Perkolatet opsamles ikke, men får lov til at sive ud i omgivelserne, efterhånden som det dannes. I forbindelse med anvendelsen

Grundig miljøundersøgelse

af denne strategi vil det altid være nødvendigt gennem en grundig miljøundersøgelse at sikre sig, at den effekt, som det udsivende perkolat kan forventes at have på omgivelserne, er acceptabel. En hensigtsmæssig placering, f.eks. i umiddelbar nærhed af kysten, kan ofte være af afgørende betydning for muligheden for at anvende denne strategi.

Geologisk stabilitet

Såvel mængden som sammensætningen af perkolatet afhænger af restproduktets karakter og sammensætning, indretningen og driften af deponiet samt de klimatiske forhold. En behandling af restproduktet før eller under udlægningen kan reducere både forureningspotentialer og permeabiliteten. Etablering af geologisk stabile overflademembraner (af ler) med fald og overfladedrænsystemer samt en passende tildækning med overjord vil kunne sikre en (kontrolleret) lav infiltration af nedbør og en tilsvarende lav flux af forureningskomponenter ud af deponiet, både på kort og langt sigt. Da der under udvaskningsforløbet hele tiden fjernes forureningskomponenter fra det deponerede materiale, sker der en kontinuerlig reduktion af forureningspotentialer, som på et tidspunkt kan forventes at blive helt ubetydeligt. Når dette sker, ophører også afhængigheden af den hydrauliske kontrol.

Aktive/passive systemer

Den kontrollerede udsivning repræsenterer en potentielt bæredygtig langtidsstrategi for restprodukter fra røggasrensning og bør foretrækkes, når det er muligt. I en række tilfælde kan det dog være nødvendigt at lade en endelig løsning baseret på denne strategi efterfølge en periode med en mere aktiv strategi som f.eks. forceret udvaskning i forbindelse med opsamling og behandling/bortledning af perkolat. Johannessen et al. (1993) og Hjelm (1995) har beskrevet eksempler på, hvorledes aktive miljøbeskyttende systemer, som er påkrævet ved opsamling og behandling/bortledning af perkolat, kan omdannes til passive systemer, som tillader kontrolleret udsivning.

Ingen forholdsregler

6.1.4 Ukontrolleret udsivning

En deponeringsstrategi baseret på ukontrolleret udsivning svarer simpelthen til en situation, hvor der ikke er taget nogen som helst forholdsregler med henblik på at reducere dannelsen og udsivningen af perkolat. Ukontrolleret udsivning repræsenterer i de fleste henseender den diametrale modsætning til total indkapsling. Effekten på det omgivende miljø vil afhænge af de deponerede restprodukters egenskaber samt af det lokale klima og omgivelsernes sårbarhed. Da strategien indebærer en total mangel på kontrol, vil den normalt ikke være anvendelig ved deponering af restprodukter fra røggasrensning, undtagen i de tilfælde, hvor udvaskningen er så fremskreden, at perkolatkvaliteten er sammenlignelig med kvaliteten af overflade- og/eller grundvandet i omgivelserne.

6.2 Praxis og erfaringer

Da røggasrensningsprodukter fra affaldsforbrænding er forholdsvis nye produkter, er de tilgængelige erfaringer med deponering af disse, selv på verdensplan, ret begrænsede. Flyveaske uden indhold af reaktionsprodukter fra sur røggasrensning har ganske vist været produceret i en læn-

Begrænsede erfaringer

gere årrække, men har tidligere typisk været deponeret efter sammenblanding med slaggerne. Herved har det samlede perkolat fået et væsentligt højere indhold af salte, end rent slaggeperkolat ville have haft. Samtidig har indholdet af uforbrændt organisk stof i slaggerne via biologiske processer kunnet give anledning til reducerende forhold, hvilket på grund af sulfiddannelse i mange tilfælde har givet en væsentligt lavere udvaskning af tungmetaller/sporelementer, end man ville kunne forvente fra ren flyveaske. På grund af de begrænsede erfaringer med røggasrensningssprodukterne er lovgivningen vedrørende deponering af disse under stadig forandring i mange lande; også dette gør det vanskeligt at opnå et overblik over situationen.

Udvaskningstests

I dag klassificeres røggasrensningssprodukter i de fleste lande som farligt affald eller specialaffald. Klassificeringen kan enten, som p.t. i Danmark, være baseret på produkternes oprindelse eller, som f.eks. i Frankrig og Tyskland, på resultatet af en udvaskningstest. I de fleste testsystemer vil det dog være unødvendigt at teste ubehandlede restprodukter fra de tørre og semitørre processer, da de alene på grund af deres store indhold af direkte opløseligt materiale vil blive erklæret for farligt affald. Et par vigtige undtagelse er dog USA og Japan, hvor de grænseværdier, som resultatet af en udvaskningstest skal sammenlignes med for at afgøre, om der er tale om farligt affald, omfatter diverse tungmetaller og sporelementer, men ikke almindelige salte. I EU er alle restprodukter fra røggasrensning på affaldsforbrændingsanlæg opført på listen over farligt affald (EF, 1994).

Farligt affald

6.2.1 Danmark

Midlertidig oplagring

I Danmark sker der i øjeblikket mange steder en midlertidig oplagring af røggasrensningssprodukter emballeret i big bags dels i indendørs lagerhaller o.lign., dels i celler i kontrollerede lossepladser, idet man afventer resultaterne af de igangværende bestræbelser på at udpege fremtidige deponeringslokaliteter og udarbejde retningslinjer for fremtidig behandling og deponering af restprodukterne. Flyveaske og vådprodukt deponeres dog mange steder mere traditionelt, d.v.s. uden at være specieemballeret, i separate celler i kontrollerede lossepladser. På enkelte lossepladser, herunder specielt AV-Miljø på Avedøre Holme, opbevares større mængder røggasrensningssprodukter såvel fra de tørre og semitørre processer som fra den våde proces. De tørre og semitørre røggasrensningssprodukter samt de våde restprodukter iblandet flyveaske er efter befugtning udlagt og kompakteret i store separate deponeringsceller, hvorfra perkolatet opsamles og udledes til et rensningsanlæg. Efter i en årrække at være utildækket er deponiet nu tildækket med en topmembran. Det overvejes p.t. at afprøve konceptet "forceret udvaskning" med henblik på at reducere det deponerede materiales forureningspotentiale, således at en afslutning baseret på kontrolleret udvaskning kan gennemføres inden for en overskuelig årrække. I tabel 6.1 ses nogle data for sammensætningen af perkolatet fra de celler, som indeholder røggasrensningssprodukter. Det skal bemærkes, at det undersøgte perkolat under opfyldningen af deponiet har bestået af en blanding af vand, som er sivet gennem det deponerede materiale, og vand, som er strømmet fra den del af cellen, som endnu ikke indeholdt restprodukter.

Perkolatdata

Det bemærkes, at perkolatet fra celle 1,1 (tørt/semitørt røggasrensningsprodukt) generelt er basisk (kun det første afstrømmende vand er neutralt), mens perkolatet fra vådproduktet i celle 1,1,1 er næsten neutralt. Sammen med de øvrige analysedata i tabel 6.2 bekræfter disse værdier stort set resultaterne af de i afsnit 2.3 og 5.1 beskrevne udvaskningsforsøg i laboratorie- og pilotskala. Indholdet af salte og sporelementer er højest i perkolatet fra de tørre og semitørre restprodukter, men saltindholdet i perkolatet fra vådproduktet er også højt, og indholdet af flere sporelementer i dette perkolat er så højt, at det ikke kan ignoreres.

Tabel 6.1

Minimums- og maksimumsværdier for perkolatet fra de to celler på AV Miljø, som indeholder deponerede røggasrensningsprodukter (AV Miljø, 1996).

PARAMETER	ENHED	P2 CELLE 1,1 (tørre og semitørre produkter) (1989-95)	P2 CELLE 1,1,1 (vådprodukt med flyveaske) (1994-95)
Ledningsevne	mS/m	780 - 17200	4900 - 16400
pH	-	6,6 - 10,9	7,1 - 7,7
Sulfat	mg/l	160 - 1330	980 - 1900
Klorid	mg/l	2300 - 113000	3300 - 82000
K	mg/l	65 - 17500	7100 - 35000
Fe	mg/l	0,15 - 3	0,03 - 0,75
Ca	mg/l	250 - 45000	1400 - 4100
Pb	mg/l	0,04 - 1600	0,12 - 1,3
Cd	mg/l	0,005 - 7,3	0,23 - 2,3
Cr	mg/l	0,003 - 0,98	0,026 - 0,3
Cu	mg/l	0,004 - 0,53	0,006 - 0,017
Ni	mg/l	<0,01 - 0,15	<0,01 - 0,05
Zn	mg/l	<0,01 - 7,6	0,9 - 0,43
Hg	mg/l	<0,0005 - 0,0029	<0,0005 - 0,002
Opl. TS	mg/l	66000 - 190000	32000 - 150000
Suspenderet TS	mg/l	140 - 1500	87 - 110

6.2.2 Holland

Deponering i big bags

I Holland har man, ligesom nogle steder i Danmark, deponeret tørre og semitørre røggasrensningsprodukter i big bags. Der er dog den forskel, at i Holland skal flyveasken udskilles før rensningen for sure gasser, også hvor der er tale om tørre/semitørre processer. Det betyder, at det produkt, som deponeres, består af vandopløselig kalciumklorid med et vist indhold af uforbrugt kalk samt diverse urenheder. På mindst to store deponeringslokaliteter i Holland findes et betydeligt areal, hvor adskillige "etager" af big bags med disse restprodukter er stablet oven på hinanden. For at skabe mekanisk stabilitet er der hældt sand ned i mellemrummene mellem sækkene. Deponierne er udstyret med vandtæt bundmembran og er indtil videre åbne eller kun sandtildækkede på overfladen. Det opsamlede perkolat, som er planlagt ikke at skulle kunne komme i kontakt med restproduktet, bliver sprøjtet ud over overfladen af deponiet

med det formål, at det skal sive ned og få sandet mellem sækkene til at sætte sig, så der blev skabt mekanisk stabile forhold.

Potentielle problemer

På baggrund af erfaringer fra andre sammenhænge må det dog nok forventes, at der inden for en uoverskuelig fremtid kan opstå problemer. Det plastmateriale, som sækkene er fremstillet af, vil over en periode kunne nedbrydes, hvorefter der vil kunne trænge vand ind i materialet i sækkene. Dermed vil der kunne opstå betydelige problemer med forurenede, saltholdigt perkolat og med stabiliteten af deponierne, idet sækkene kan forventes at skrumpes i takt med, at indholdet udvaskes.

Der arbejdes derfor p.t. med udvikling af andre bortskaffelsesformer i Holland. Det kan nævnes, at ca. 30% af den flyveaske, som produceres i Holland, anvendes som filler i asfalt (Born, 1994).

6.2.3 Frankrig

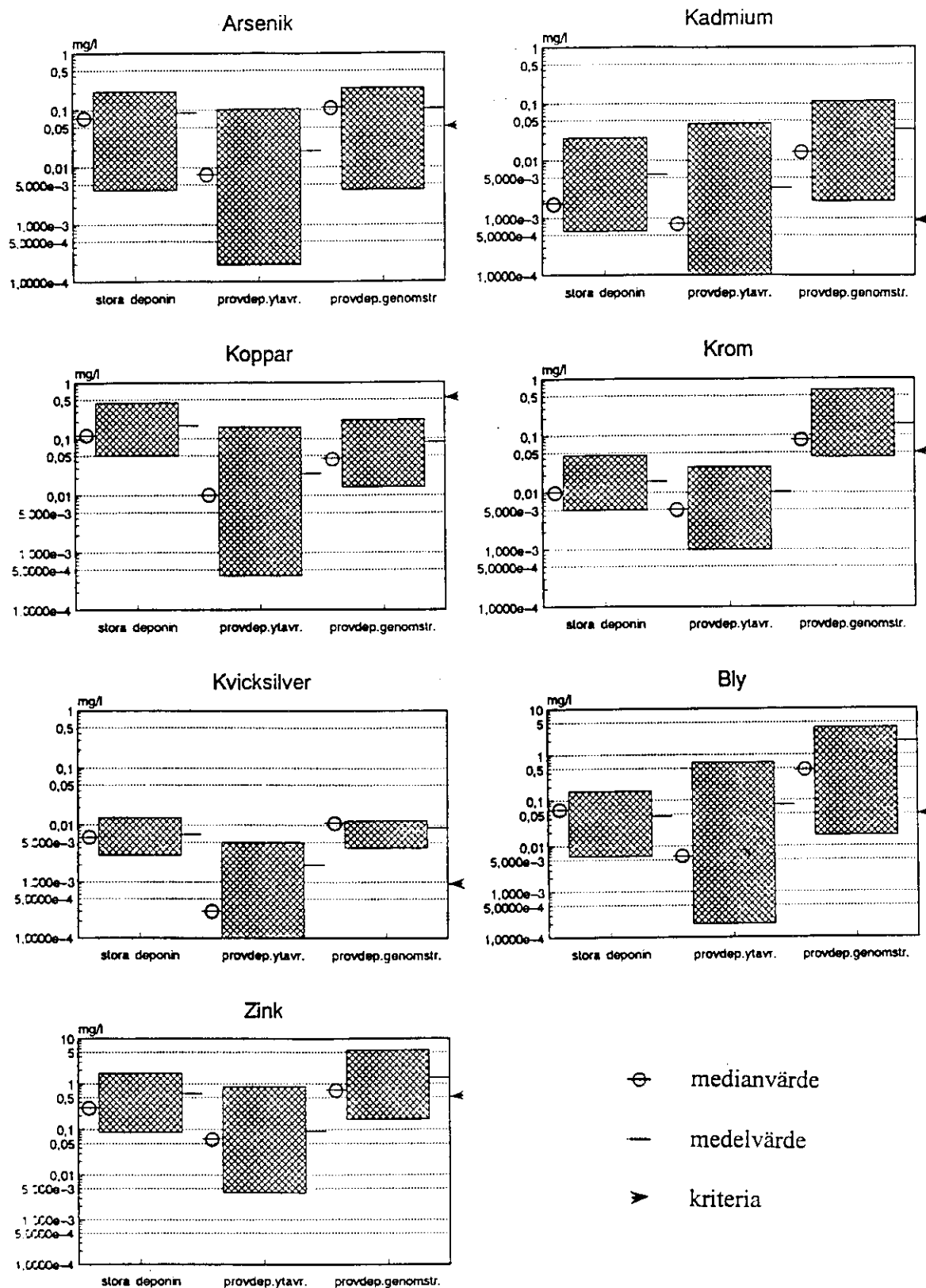
Stabilisering

I Frankrig bliver alle restprodukter fra røggasrensning på grund af deres udvaskningsegenskaber klassificeret som farligt affald. Som sådant skal det stabiliseres, før det kan placeres i et deponi for farligt affald. Denne stabilisering kan blot være en kemisk baseret behandling, som ikke nødvendigvis medfører nogen solidificering eller mekanisk stabilisering. I Frankrig bruges stabiliseringsprocesser baseret både på tilsætning af hydrauliske bindemidler og på tilsætning af bitumen. Det stabiliserede produkt skal underkastes en udvaskningstest og overholde visse krav (det skal bl.a. have et indhold af opløseligt materiale, som er mindre end 10 vægt %), før det kan anbringes i et deponi for farligt affald. Disse deponier er udstyret med omfattende bundmembran- og perkolatopsamlings- og behandlingssystemer. Opfyldte deponier eller deponisektioner tildækkes med topmembraner for at forhindre/reducere infiltration af nedbør (Vicard, 1996).

6.2.4 Sverige

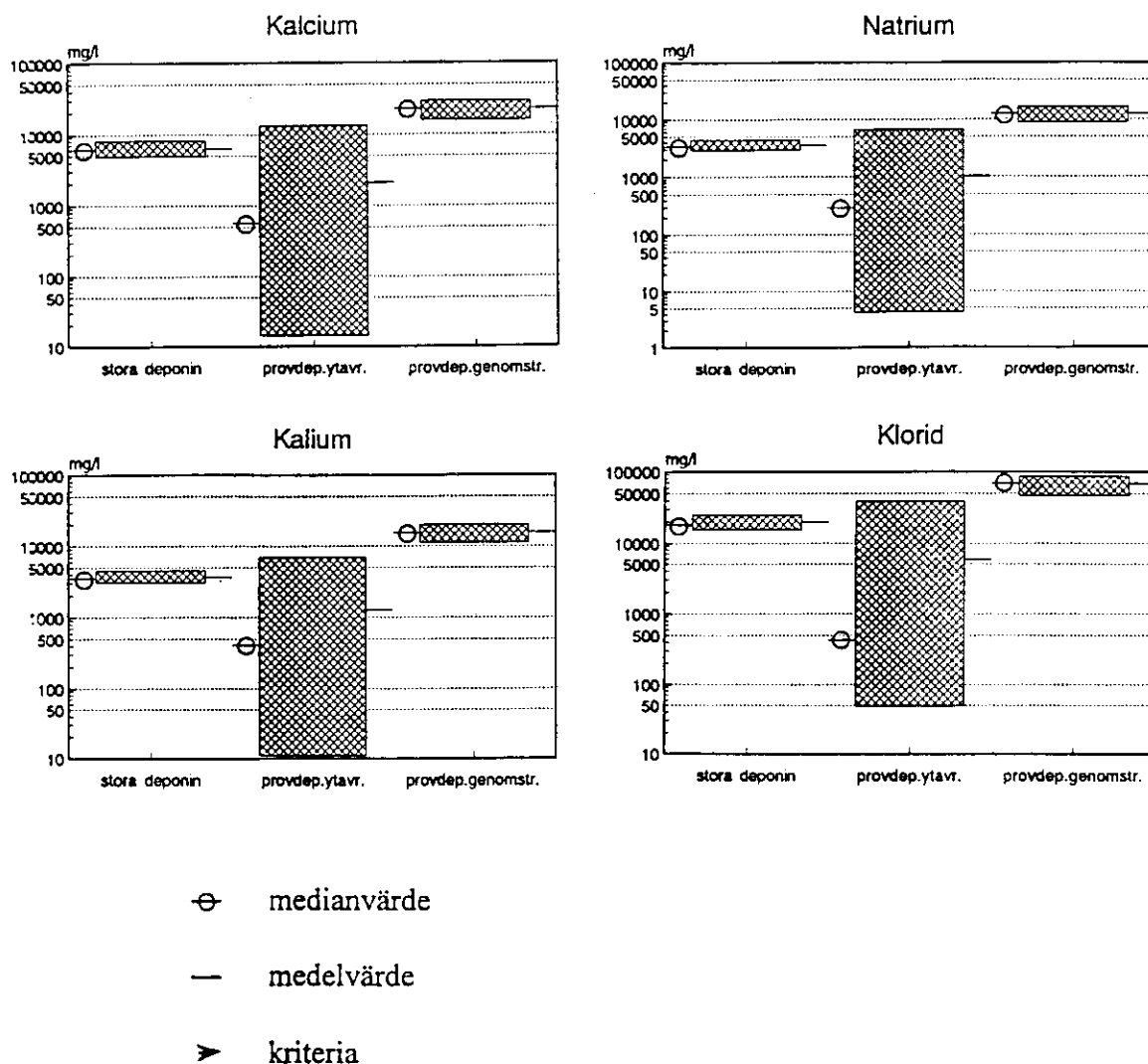
Cementstabilisering

I Stockholm i Sverige findes som omtalt i afsnit 4.3.1 et fuldskaladeponi, hvor der deponeres røggasrensningsprodukt fra tørprocessen, som er stabiliseret med en speciel type cement (Monofill). Blandingen af restprodukt, vand og cement (typisk 37% restprodukt, 16% cement og 47% vand) hældes som en opslemning ud i 2,5 m dybe celler og får derefter lov til at hærde. I perioden 1989-94 er der i alt deponeret 60.000-70.000 tons af denne blanding på deponiet, som er afgrænset af fjeld og volde opbygget af forbrændingsslagger. Perkolatet, som fortrinsvis består af vand, som er afstrømmet på overfladen af det deponerede materiale, opsamles i et udjævningsbassin, hvorfra det ledes til et rensningsanlæg. Over en periode fra 2 til 6 år, efter at deponeringen var påbegyndt, var mediankoncentrationen af klorid i perkolatet ca. 20.000 mg/l og mediankoncentrationen af bly ca. 0,06 mg/l. På figur 6.2a og b ses yderligere nogle målte indhold af sporelementer og salte i perkolat fra selve deponiet ("stora deponin") og fra henholdsvis overfladeafstrømmet og gennemstrømmet vand fra et prøvedeponi på stedet (Sundberg og Tuutti, 1994). Det ses, at det er lykkedes at begrænse blyudvaskningen i nogen grad, mens udvaskningen af salte er ganske betydelig.



Figur 6.2a

Middel- og medianværdier samt maksimums- og minimumsværdier for indhold af sporelementer i perkolat fra deponiet og et prøvedeponi (Sundberg og Tuutti, 1994).



Figur 6.2b

Middel- og medianværdier samt maksimums- og minimumsværdier for indhold af salte i perkolat fra deponiet og et prøvedeponi (Sundberg og Tuutti, 1994).

6.2.5 Norge

Specialdeponi

I Norge findes et specielt deponi, som kan modtage røggasrensningsaffald. Deponiet, som ligger på en lille ø, Langøya, i Oslofjorden, består af et par åbne kalkbrud, hvor der ikke længere graves. Deponiet, som har en dybde på indtil 50 m under havoverfladen, hævdes at være tæt i bund og sider, således at der ikke siver perkolat ud eller havvand ind. På Langøya modtages forskellige slags industriaffald, herunder bl.a. affaldssvovlsyre, som tænkes sammenblandet med tørt/semitørt røggasrensningsprodukt, således at der dannes neutral (men salt- og tungmetaltholdig) gips. Af det foreliggende materiale (Noah Langøya as, 1995) fremgår det, at deponiet drives med opsamling og behandling af perkolat, d.v.s. som en traditionel losseplads. Det fremgår ikke, hvorledes den endelige afslutning af deponiet vil ske. Det er skønnet, at prisen for deponering af røggasrensningsprodukter på Langøya vil være ca. 630 Dkr/ton plus transport, som fra Danmark skønnes at udgøre 225-300 Dkr/ton (Finn Petersen, 1995).

6.2.6 Tyskland

I Tyskland har reglerne for deponering hidtil varieret betydeligt mellem de forskellige delstater (IAWG, 1995). Slam fra den våde proces (iblandet flyveaske) kan ofte deponeres på kontrollerede lossepladser til farligt affald, hvor der i realiteten sker en indkapsling, idet de er udstyret med såvel bundmembraner som topmembraner af plastmateriale. Til yderligere beskyttelse af grundvandet kræves desuden et lerlag af betydelig tykkelse, en såkaldt "geologisk barriere". Størstedelen af de tyske restprodukter fra de tørre og semitørre røggasrensningsprocesser, inklusive inddampede salte fra vådanlæg, placeres i underjordiske deponier. Den hidtil mest almindelige underjordiske deponeringsform har været anbringelse af materialet i big bags eller tromler i gamle saltminer dybt under jordens overflade. Efter opfyldning af de gamle saltkaverner med tæt stablede big bags er disse blevet tilmuret. En anden form for underjordisk deponering, som nu praktiseres i Tyskland, er opblanding af tørre/semitørre røggasrensningsprodukter med vand og cement, som efterfølgende under højt tryk pumpes ned i gamle (kul)miner, som derved fyldes op. I begge tilfælde hævdes det, at der ikke er nogen risiko for grundvandsforurening. Priseniveauet for levering af røggasrensningsprodukt til deponering i en saltmine ved Thyringen i Tyskland ligger på 180-220 DM/ton restprodukt, eksklusiv transport (Finn Petersen, 1995).

6.2.7 USA

"Combined ash"

I USA udskilles og deponeres stort set alle røggasrensningsprodukter (som alle stammer fra de tørre/semitørre processer), sammenblandet med slagterne som såkaldt "combined ash". Den blandede aske deponeres i de fleste tilfælde i deponier, som er indrettet med forholdsvis stringente miljøbeskyttende foranstaltninger, d.v.s. med bundmembraner til opsamling af perkolat. I nogle tilfælde overdækkes deponierne også med plastmembraner efter afslutningen, således at der reelt er tale om en (midlertidig) indkapsling. I 16 af de 52 enkeltstater har det faktisk stadig været tilladt at samdeponere restprodukt-/slaggeblandingen med husholdningsaffald. Det kan dog tænkes at ændre sig fremover, da restprodukter ikke mere, som det hidtil har været tilfældet, er undtaget fra testning til bestemmelse af, om de skal betragtes som farligt eller ikke-farligt affald (IAWG, 1995). I tabel 6.2 ses nogle resultater af analyser af perkolat fra et deponi for en blanding af røggasrensningsprodukter og slagter i Woodburn i Oregon, USA.

Det ses, at der forekommer betydelige koncentrationer af salte og sporelementer, omend det generelle koncentrationsniveau er noget lavere end i perkolatet fra røggasrensningsprodukter, som er deponeret uden iblanding af slagter (tabel 6.1). Til gengæld er koncentrationsniveauet i perkolatet fra Oregon langt højere, end det normalt er i perkolat fra slagter alene (IAWG, 1995). Af denne grund, og fordi en sammenblanding udelukker mulighederne for nyttiggørelse af slagterne, må det absolut frarådes at sammenblende slagter og røggasrensningsprodukter. I de fleste andre lande er denne praksis da heller ikke tilladt.

Tabel 6.2

Resultater af analyser af perkolat fra deponering af en blanding af slagter og røggasrensningsprodukter i Oregon, USA, over en periode på 5 år (Cambotti og Roffinan, 1993).

Parameter	Unit	Range of variation 1988 - 1993	
pH	-	5.7	- 7.5
TDS	mg/l	14000	- 73000
TOC	mg/l	4	- 110
Sulphate	mg/l	80	- 1500
Chloride	mg/l	7700	- 50000
Ammonia N	mg/l	< DL	- 35
Na	mg/l	3000	- 9300
K	mg/l	520	- 6900
Ca	mg/l	1300	- 16000
As	mg/l	< DL	- 0.4
Cd	mg/l	< DL	- 0.6
Cr	mg/l	< DL	- 0.03
Cu	mg/l	< DL	- 0.6
Fe	mg/l	< DL	- 32
Hg	mg/l	< DL	
Pb	mg/l	< DL	- 0.14
Zn	mg/l	< DL	- 1.6

TDS : Total dissolved solids
TOC : Total organic carbon
DL : Detection limit

6.2.8 Oversigt

I tabel 6.3 ses en oversigt over, hvorledes den deponeringspolitik samt -praksis, som følges i en række forskellige lande, svarer til de deponeringsstrategier, som er beskrevet i afsnit 6.1.

6.3 Sammenfatning

Det må anses for sandsynligt, at væsentlige dele af de producerede mængder af røggasrensningsprodukter inden for en overskuelig årrække vil skulle bortskaffes ved deponering. Det må derfor sikres, at der udvikles/afprøves behandlingsformer, som muliggør en miljømæssigt forsvarlig (bæredygtig) deponering af produkterne. Dette bør dog ikke blokere for udvikling, afprøvning eller revurdering af behandlingsformer, som har til formål at gøre restprodukterne eller dele heraf egnede til nyttiggørelse.

På grundlag af vandbalancen og perkolatets skæbne kan der skelnes mellem fire forskellige deponeringsstrategier: Total indkapsling, opsam-

*Bæredygtig
deponering*

Tabel 6.3 Oversigt over de deponeringsstrategier, som anvendes for røggasrensningsprodukter fra affaldsforbrænding i en række lande.

DEPONERINGS-STRATEGI	RØGGASRENSNINGS-PRODUKTER	SLAGGER + RØGGAS-RENSNINGSPRODUKTER (blandet)
Total indkapsling	Canada Danmark (b) Holland (b) Tyskland	USA
Opsamling og behandling af perkolat	Danmark (b) Frankrig (a) Tyskland (vådprodukt) Sverige (a) Schweiz (a)	USA
Kontrolleret udsivning	Sverige (a)	
Ukontrolleret udsivning		
(a): Forudsætter behandling eller stabilisering af restprodukterne (b): Midlertidig praksis (afventer udvikling af bedre behandlings- og deponeringsteknologi)		

ling og behandling/bortledning af perkolat, kontrolleret udsivning og ukontrolleret udsivning.

Kontrolleret flux

Total indkapsling og opsamling af perkolat forudsætter generelt installation af aktive miljøbelyttende foranstaltninger (d.v.s. systemer, som kræver tilsyn, vedligeholdelse og/eller tilførsel af energi), mens kontrolleret udsivning og ukontrolleret udsivning i mange tilfælde kun forudsætter passive (eller ingen) miljøbeskyttende foranstaltninger (d.v.s. systemer, som ikke kræver tilsyn, pasning og/eller tilførsel af energi). Kun de to sidste strategier kan siges at være bæredygtige på langt sigt, og alle deponier bør derfor enten fra starten eller inden for en overskuelig årrække (f.eks. højst 30-50 år) opnå en tilstand svarende til en af disse strategier. Dette forudsætter, at fluxen af forurenende stoffer ud af deponiet (forårsaget af dannelse og transport af perkolat) gennem forbehandling eller in-situ behandling af restprodukterne og/eller gennem hydraulisk styring med passive systemer alene kan holdes på et niveau, som er miljømæssigt acceptabelt i omgivelserne. Disse principper, som også søges indarbejdet i de fremtidige danske regler for deponering, kan for nogle deponier betyde, at man fra starten over en årrække må anvende én strategi (f.eks. opsamling og behandling af perkolat) og først derefter kan skifte til en anden, mere langsigtet strategi (kontrolleret eller ukontrolleret udsivning).

Deponeringspraksis

Deponeringspraksis for restprodukterne fra røggasrensning varierer betydeligt ikke alene mellem forskellige lande, men i nogle tilfælde også inden for samme land. De anvendte deponeringsstrategier strækker sig fra total indkapsling af ubehandlede restprodukter, eksemplificeret ved anbringelse af restprodukter under jorden i gamle saltminer i Tyskland, til deponering af cementstabiliseret røggasrensningsprodukt på et enkelt deponi i Sverige under forhold, som næsten svarer til kontrolleret udsivning. I Frankrig deponeres stabiliserede restprodukter i lossepladser for farligt affald med såvel bund- som topmembraner, mens man i USA ofte anbringer en blanding af røggasrensningsprodukter og slagge i tilsvarende lossepladser. I Holland deponeres tørre og semitørre røggasrensningsprodukter uden flyveaske på kontrollerede lossepladser i stablede big bags, hvilket må forudses selv på kortere sigt at kunne give problemer med stabilitet og utilsigtet udvaskning. På en norsk ø deponeres røggasrensningsprodukter sammen med andre affaldstyper efter hel eller delvis neutralisering og reaktion med affaldssvovlsyre i et deponi med opsamling og behandling af perkolat.

Specialdeponier

I Danmark sker der dels en oplagring af røggasrensningsprodukter i big bags i indendørs lagre og på kontrollerede lossepladser, dels mere traditionel, men i princippet også midlertidig deponering på specielle lossepladser eller i separate celler med perkolatopsamling. Man afventer udfærdigelse af landsplandirektiv og udpegning af specialdeponier samt udarbejdelse af nye retningslinjer for deponering af restprodukterne.

Perkolatkvalitet

Alle perkolatdata fra deponier med tørt/semitørt røggasrensningsprodukt, som er deponeret uden først at være ekstraheret med vand, viser, at der sker en stor udvaskning af salte, specielt klorider, også selv om restprodukterne er stabiliseret med betydelige mængder cement. For ikke-stabiliserede restprodukter ses endvidere betydelige koncentrationer af tungmetaller i perkolatet. Også perkolatet fra restprodukt fra de våde processer indeholder betydelige mængder salte og, i hvert fald i starten, væsentlige koncentrationer af sporelementer/tungmetaller. Observationer af perkolatsammensætningen fra fuldskaladeponier har i store træk bekræftet resultaterne af udvaskningsforsøg i laboratorie- og pilotskala med såvel tørre og semitørre restprodukter som vådprodukter med flyveaske.

7 Konklusioner og anbefalinger

7.1 Konklusioner

På grundlag af den foretagne gennemgang af dokumenteret information vedrørende behandling, deponering og eventuel nyttiggørelse af restprodukter fra røggasrensning på affaldsforbrændingsanlæg, kan der bl.a. drages følgende konklusioner:

På danske affaldsforbrændingsanlæg foregår røggasrensningen ved enten at tilsætte kalk direkte til røggassen (tør/semitør proces) eller ved at vaske røggassen og efterfølgende neutralisere og rense det sure vaskevand.

Tørre/semitørre røggasrensningsprodukter

Ved de tørre/semitørre renseprocesser produceres der et alkalisk, pulverformigt restprodukt (tørt/semitørt restprodukt), som består af overskudskalk, forskellige reaktionsprodukter (hovedsagelig vandopløselige salte) samt flyveaske. På grund af det store saltindhold kan ca. 30% af tørre/semitørre restprodukters tørstofindhold umiddelbart udvaskes på opløst form i gennemsvivende regnvand. Det dannede perkolat har foruden et meget højt indhold af salte også et højt indhold af tungmetaller, især bly, men også zink, kobber og krom.

Våd røggasrensningsprodukter

Ved den våde renseproces produceres der et tungmetaltholdigt slam ved vandrensningen (vådprodukt) samt flyveaske. Indholdet af opløselige salte i vådproduktet er noget lavere end i de tørre/semitørre restprodukter, og vådproduktet indeholder stort set ikke fri kalk. Koncentrationen af tungmetaller i vådproduktet er derimod lidt større end i det tørre/semitørre restprodukt. Ved kontakt mellem vand og vådproduktet dannes der et perkolat med et betydeligt indhold af opløste salte. Perkolatet har et markant lavere indhold af bly og zink end perkolatet fra de tørre og semitørre restprodukter, mens indholdet af arsen, molybdæn og kviksølv i perkolatet fra vådproduktet kan være højere end i perkolatet fra de tørre og semitørre restprodukter. Den generelt lavere tungmetaludvaskning skyldes hovedsagelig, at vådproduktets indhold af tungmetaller er bundet i tungtopløselige forbindelser med den organiske sulfidforbindelse *trimerkapto-s-triazin* (TMT).

Stofudvaskning

På grund af den potentielt store udvaskelighed af salte og tungmetaller fra restprodukterne fra røggasrensning vil disse ved deponering på ubehandlet form udgøre en betydelig forureningsrisiko for grundvand og overfladevand i mange år fremover. For ikke at skulle opsamle og behandle perkolat i årtier er det derfor nødvendigt, at restprodukterne inden deponering eller eventuel nyttiggørelse behandles, således at stofudvaskningen reduceres. Da perkolatet fra de tørre/semitørre restprodukter generelt har det største indhold af salte og tungmetaller, har den hidtidige forskning og udvikling vedrørende behandlingsmetoder fokuseret på disse restprodukttyper. Vådproduktet har været betragtet som mindre problematisk i deponeringsmæssig sammenhæng, idet det formodes, at tungmetallerne også på længere sigt vil være stærkt bundne i slammet.

Behandlingsmetoderne for de tørre/semitørre restprodukter omfatter dels forskellige stabiliseringsmetoder, hvor der foretages en fysisk indkapsling og/eller en kemisk stabilisering af restproduktet, dels en række metoder til forceret udvaskning af restprodukternes indhold af salte og tungmetaller før eller i forbindelse med deponeringen. Desuden arbejdes der med kombinationer af forskellige udvasknings- og stabiliseringsmetoder.

Ingen forbehandling

Cementstabilisering af tørre/semitørre restprodukter

Ved cementstabilisering/solidificering blandes restproduktet med cement og vand, hvorefter blandingen udstøbes i forme eller udlægges på deponi i flydende form. Direkte cementstabilisering af ubehandlede tørre og semitørre restprodukter synes imidlertid ikke at være en holdbar løsning. Det skyldes, at der ved denne behandlingsform ikke opnås en tilstrækkelig reduceret udvaskning af salte og tungmetaller fra restprodukterne, samt at cementen på længere sigt vil have en tendens til at smuldre med en forøget stofudvaskning til følge.

Kemisk stabilisering af tørre/semitørre restprodukter

Kombineres cementstabiliseringen med en kemisk stabilisering ved tilsætning af additiver, som kan fikse restproduktets indhold af tungmetaller, opnås bedre resultater. Resultater af danske udvaskningsforsøg med cementstabiliserede restprodukter har således vist, at tilsætning af natriummetasilikat (vandglas) eller fosforsyre i forbindelse med stabiliseringen medførte en væsentligt reduceret udvaskningshastighed for bly.

Fosfater

Resultater af amerikanske undersøgelser peger endvidere på, at der også uden cementtilsætning vil kunne opnås en væsentligt reduceret blyudvaskning ved tilsætning af fosfater. Fosfaternes stabiliserende virkning skyldes, at de udfælder bly - og sandsynligvis også andre tungmetaller - i forbindelser, som er tungtopløselige ved de forholdsvis høje pH-værdier, som forekommer i perkolat fra tørre/semitørre restprodukter.

Tilsætning af fosfater og andre additiver har imidlertid ingen stabiliserende virkning på restprodukternes indhold af salte, som derfor vil kunne udvaskes i fuldt omfang. En reduktion i saltudvaskningen kræver derfor, at der foretages en forceret udvaskning af restprodukterne.

Smeltning eller forglasning

Termisk stabilisering af tørre/semitørre restprodukter

Ved termisk behandling af restprodukter smeltes disse ved temperaturer på op til 2.000 °C, og der dannes alt efter den anvendte metode en lavpermeabel glasmasse eller slagge med høj densitet. De potentielle fordele ved termisk behandling er, at der ved smelteprocessen opnås en volumenreduktion, og at der sker en kemisk fiksering af tungmetaller i produktet, samt at eventuelle organiske restforureninger i røggasrensningsproduktet destrueres ved de høje temperaturer, hvorunder behandlingen foregår.

Vask

Der foreligger kun ganske få erfaringer med termisk behandling af restprodukter fra røggasrensning. Resultatet af en amerikansk undersøgelse peger på, at det sandsynligvis vil være nødvendigt at udvaske tørre og semitørre restprodukters indhold af salte inden den termiske behandling, idet tilstedeværelsen af klorider vanskeliggør forglasningen og bevirker en forøget fordampning af tungmetaller. Undersøgelsen viste

endvidere, at der i laboratorieforsøg kunne opnås et stabilt produkt med en lav udvaskelighed ved vitrifikation af semitørt røggasrensingsprodukt, som var vasket inden behandlingen.

Dyr metode

Udviklingen i især Tyskland, Japan og USA, hvor man allerede anvender termiske metoder til stabilisering af andre typer restprodukter, peger på, at der er inden for de næste 5-10 år formodentlig vil være teknologier til termisk behandling af restprodukter fra røggasrensning på markedet. Ulempen ved termiske behandlingsmetoder er imidlertid, at de er relativt dyre på grund af energiforbruget og den forholdsvis avancerede teknologi, som kræves. Det er tankevækkende, at Corning Inc. nu har opgivet at udvikle sin vitrifikationsproces for røggasrensingsprodukter.

Behandling af tørre/semitørre restprodukter ved forceret udvaskning med vand

Det grundlæggende princip i de behandlingsteknikker, der anvender forceret udvaskning, er at separere restprodukternes indhold af vandopløselige komponenter fra den ikke-vandopløselige del (remanensen) og efterfølgende rense vaskevandet for dets indhold af opløste tungmetaller. Det er i laboratorie- og pilotskalaforsøg påvist, at det er teknisk muligt at udvaske de tørre og semitørre restprodukters indhold af vandopløselige salte og tungmetaller med vand eller syre og efterfølgende rense vaskevandet for tungmetaller ved kemisk fældning. Resultatet af denne behandling af restprodukterne er en vasket remanens, tungmetaltholdigt slam fra rensning af ekstraktet samt en saltholdig spildevandsstrøm. De resulterende restprodukter (remanens og slam) fylder mindre og har bedre udvaskningsegenskaber end det oprindelige restprodukt. Den forcerede udvaskning af restprodukterne kan tænkes udført såvel før deponering som efter anbringelse i et deponi (in-situ).

Letopløselige salte

Resultaterne af danske laboratorie- og pilotskalaforsøg med forceret udvaskning har vist, at ved ekstraktion med en vandmængde svarende til 2-3 gange restproduktets tørvægt (ekstraktion til $L/S = 2-3$ liter/kg) vil ca. 30-40% af tørvægten kunne udvaskes i form af letopløselige salte. pH i vaskevandet vil, såfremt der ikke foretages tilsætning af syre under udvaskningen, indstille sig mellem ca. 10 og 13. Under disse forhold peger forsøgsresultaterne på, at 10-40% af restprodukternes indhold af bly vil kunne udvaskes, mens udvaskningen af de fleste øvrige tungmetaller vil være mindre end 1-2%. Koncentrationen af salte og tungmetaller i perkolat fra restprodukterne vil efter udvaskning til $L/S = 2-3$ liter/kg være væsentligt reduceret.

Erfaringerne fra fuldskalaanlæg til forceret udvaskning af restprodukter er endnu meget begrænsede. Der er således kun fundet oplysninger om et enkelt anlæg i Schweiz, hvor tørre/semitørre restprodukter fra 4-5 affaldsforbrændingsanlæg udvaskes til $L/S = 2$ liter/kg, hvorefter remanensen stabiliseres med specialcement. Den stabiliserede remanens består af blokke med dimensionen 1m x 1m x 1m, som anbringes i deponi.

3R-processen

Behandling af flyveaske og tørre/semitørre restprodukter ved forceret udvaskning med surt scrubbevand

I Tyskland er der udført forsøg med behandling af flyveasken på anlæg med våd røggasrensning med det sure vaskevand fra røggasrensningen og efterfølgende stabilisere den vaskede flyveaskeremanens termisk (3R-processen). Ved processen udnyttes vandets syreindhold til at bringe del af flyveaskens indhold af tungmetaller i opløsning, således at de flyttes over i spildevandet og efterfølgende i fældningsslammet fra vandrensningen. Herved opnås en mere ren flyveaskeremanens end ved en konventionel vådproces.

Symbioseprocessen

I Danmark arbejdes der med udvikling af en proces (symbioseprocessen), som i sit princip minder om den tyske 3R-proces. Ved symbioseprocessen udvaskes de tørre og semitørre restprodukter med syre i form af surt røgvaskevand fra affaldsforbrændingsanlæg med våd røggasrensning. Ved denne fremgangsmåde tilsættes restprodukterne i stedet for kalk i renseanlægget for røgvaskevandet. Forsøg har vist, at der kan udvaskes ca. 50-80 % af de tørre og semitørre restprodukters tørvægt i symbioseprocessen. Udvaskningen af tungmetaller fra restprodukterne i forsøg udført ved pH = 2 og pH = 4 var generelt højere end i de ovenfor omtalte forsøg med en ren vandig ekstraktion. Dog var udvaskningen af bly ved ekstraktion med røgvaskevand lavere end ved vandig ekstraktion, hvilket formodentlig skyldes udfældning af blyulfater. Kobber og kviksølv blev slet ikke udvasket fra restprodukterne i forsøgene med symbioseprocessen. For kviksølvs vedkommende var der tværtimod tale om en væsentlig absorption på restproduktet fra røgvaskevandet. På grund af de forholdsvis store slammængder, der produceres i symbioseprocessen ved pH = 2 og 4, og for at forhindre SO₂-udvikling anbefales det at gennemføre processen ved pH = 6.

Fældning med TMT

Behandling af spildevandsstrømmen fra forceret udvaskning

Det er eftervist i laboratorieforsøg, at indholdet af tungmetaller i spildevandet fra den vandige ekstraktion eller den sure ekstraktion i symbioseprocessen ved hydroxidfældning og efterfældning med TMT kan bringes ned på acceptabelt lave koncentrationer. Den rensede, saltholdige spildevandsstrøm kan udledes til kommunalt renseanlæg eller marin recipient, idet saltvandet efter tilstrækkeligt fortynding ikke udgør noget miljømæssigt problem. Det er også muligt at udvinde spildevandets indhold af salte ved forskellige inddampnings- og omsaltningsprocesser. Erfaringer fra tyske affaldsforbrændingsanlæg viser imidlertid, at en sådan oparbejdning kan være forbundet med en del tekniske vanskeligheder, og på nuværende tidspunkt er den næppe rentabel på grund af de forholdsvis dårlige afsætningsmuligheder for de oparbejdede salte.

Remanens

Deponeringsmæssige egenskaber af remanens og vådprodukt

Den vaskede remanens og det tungmetaltholdige slam fra spildevandsrensningen må p.t. deponeres. I deponeringsmæssig sammenhæng er det en fordel, at den vaskede remanens fylder mindre og er mere fysisk stabil end de ubehandlede tørre og semitørre restprodukter, samt at stofudvaskningen er væsentligt reduceret. Udvaskningsforsøg med remanenser fra såvel vandig ekstraktion som symbioseprocessen peger imidlertid på, at der kan forekomme en ikke uvæsentlig tungmetaludvaskning efter deponering, og at en yderligere behandling derfor vil være nødvendig. I

Danmark er der i pilotskala udført lovende forsøg med ekstraktion af tørt/semitørt restprodukt og efterfølgende stabilisering af den ekstraherede remanens gennem tilsætning af forskellige stabilisatorer både med og uden forudgående eller samtidig karbonatdannelse gennem kuldioxidtilsætning. I et andet dansk projekt er der ved laboratorieforsøg med tørt/semitørt restprodukt gennem samtidig ekstraktion og kuldioxidtilsætning er skabt en remanens med reduceret udvaskning af Pb og Cd.

Stabilitet af slam

Slammet fra spildevandsrensningen, som er af samme beskaffenhed som vådproduktet fra den våde røggasrensning, forventes at ville udgøre den volumenmæssigt mindste fraktion til deponering. Slammet har et højt indhold af tungmetaller, og som det er tilfældet for vådproduktet, forventes slammets udvaskningsegenskaber at være gode. Det er imidlertid af afgørende betydning for holdbarheden af en deponeringsløsning for slam såvel fra våd røggasrensning som fra forceret udvaskning af tørre og semitørre restprodukter, at tungmetallerne også på længere sigt er stærkt bundne i slammet. Vådproduktets langtidsstabilitet er imidlertid kun dokumenteret i begrænset omfang. Resultaterne af foreløbig en enkelt undersøgelse peger på, at redoxforholdene har betydning for mobiliteten af forskellige tungmetaller i vådproduktet, samt at et fald i pH ikke uventet vil medføre en forøget udvaskning af tungmetaller. Undersøgelsen viste endvidere, at stofudvaskningen fra vådproduktet *ikke* blev påvirket af tilstedeværelsen af mikroorganismer, og at slammets indhold af TMT derfor tilsyneladende ikke nedbrydes af bakterier i nævneværdigt omfang.

Få erfaringer

Nyttiggørelse af restprodukterne

Der er identificeret en række potentielle muligheder for oparbejdning og nyttiggørelse af restprodukterne eller dele af disse. Blandt mulighederne er ekstraktion og oparbejdning af opløselige salte (kalciumklorid og natriumklorid), eventuelt med efterfølgende fremstilling af gips og saltsyre ud fra kalciumklorid med svovlsyre, fremstilling af klor, ekstraktion og udvinding af diverse metaller samt fremstilling af glasgranulat. Fælles for de fleste af disse processer er, at de må anses for teknisk gennemførlige, men der eksisterer ingen eller meget få konkrete fuldskalaerfaringer med processerne anvendt på røggasrensningsprodukter. Få eller ingen af processerne synes i øjeblikket at være økonomisk attraktive. Disse forhold kan naturligvis ændre sig som følge af konkrete tekniske fremskridt, ændringer i de generelle økonomiske konjunkturer, bevidst økonomisk styring (afgiftspolitik) og/eller ændringer i miljølovgivningen.

Deponeringsstrategier

Det må på denne baggrund anses for sandsynligt, at væsentlige dele af de producerede mængder af røggasrensningsprodukter inden for en overskuelig årrække vil skulle bortskaffes ved deponering. Det må derfor sikres, at der udvikles/afprøves behandlingsformer, som muliggør en miljømæssigt forsvarlig (bæredygtig) deponering af produkterne. Dette bør dog ikke blokere for udvikling, afprøvning eller revurdering af behandlingsformer, som har til formål at gøre restprodukterne eller dele heraf egnet til nyttiggørelse.

På grundlag af vandbalancen og perkolatets skæbne kan der skelnes mellem fire forskellige deponeringsstrategier: Total indkapsling, opsamling og behandling/bortledning af perkolat, kontrolleret udsivning og ukontrolleret udsivning.

Bæredygtighed

Total indkapsling og opsamling af perkolat forudsætter generelt installation af aktive miljøbeksyttende foranstaltninger (d.v.s. systemer, som kræver tilsyn, vedligeholdelse og/eller tilførsel af energi), mens kontrolleret udsivning og ukontrolleret udsivning i mange tilfælde kun forudsætter passive (eller ingen) miljøbeskyttende foranstaltninger (d.v.s. systemer, som ikke kræver tilsyn, pasning og/eller tilførsel af energi). Kun de to sidste strategier kan siges at være bæredygtige på langt sigt, og alle deponier bør derfor enten fra starten eller inden for en overskuelig årrække (f.eks. højst 30-50 år) opnå en tilstand svarende til en af disse strategier. Dette forudsætter, at fluxen af forurenende stoffer ud af deponiet (forårsaget af dannelse og transport af perkolat) gennem forbehandling eller in-situ behandling af restprodukterne og/eller gennem hydraulisk styring med passive systemer alene kan holdes på et niveau, som er miljømæssigt acceptabelt i omgivelserne. Disse principper, som også søges indarbejdet i de fremtidige danske regler for deponering, kan for nogle deponier betyde, at man fra starten over en årrække må anvende én strategi (f.eks. opsamling og behandling af perkolat) og først derefter kan skifte til en anden, mere langsigtet strategi (kontrolleret eller ukontrolleret udsivning).

Kombineret strategi

Deponeringspraksis for restprodukterne

Deponeringspraksis for restprodukterne fra røggasrensning varierer betydeligt, ikke alene mellem forskellige lande, men i nogle tilfælde også inden for samme land. De anvendte deponeringsstrategier strækker sig fra total indkapsling af ubehandlede restprodukter, eksemplificeret ved anbringelse af restprodukter under jorden i gamle saltminer i Tyskland, til deponering af cementstabiliseret røggasrensningsprodukt på et enkelt deponi i Sverige under forhold, som næsten svarer til kontrolleret udsivning. I Frankrig deponeres stabiliserede restprodukter i lossepladser for farligt affald med såvel bund- som topmembraner, mens man i USA ofte anbringer en blanding af røggasrensningsprodukter og slagger i tilsvarende lossepladser. I Holland deponeres tørre og semitørre røggasrensningsprodukter uden flyveaske på kontrollerede lossepladser i stablede big bags, hvilket må forudses selv på kortere sigt at kunne give problemer med stabilitet og utilsigtet udvaskning. På en norsk ø deponeres røggasrensningsprodukter sammen med andre affaldstyper efter hel eller delvis neutralisering og reaktion med affaldssvovlsyre i et deponi med opsamling og behandling af perkolat.

Midlertidig oplagring

I Danmark sker der dels en oplagring af røggasrensningsprodukter i big bags i indendørs lagre og på kontrollerede lossepladser, dels en mere traditionel, men i princippet også midlertidig deponering på specielle lossepladser eller i separate celler med perkolatopsamling. Man afventer endelig udpegning af specialdeponier i henhold til et landsdirektiv samt udarbejdelse af nye retningslinjer for deponering af restprodukterne.

Alle perkolatdata fra deponier med tørt/semitørt røggasrensningsprodukt, som er deponeret uden først at være ekstraheret med vand, viser, at der

sker en stor udvaskning af salte, specielt klorider, også selv om restprodukterne er stabiliseret med betydelige mængder cement. For ikke-stabiliserede restprodukter ses endvidere betydelige koncentrationer af tungmetaller i perkolatet. Også perkolatet fra restprodukt fra de våde processer indeholder betydelige mængder salte og, i hvert fald i starten, væsentlige koncentrationer af sporelementer/tungmetaller. Observationer af perkolatsammensætningen fra fuldskaladeponier har i store træk bekræftet resultaterne af udvaskningsforsøg i laboratorie- og pilotskala med såvel tørre og semitørre restprodukter som vådprodukter med flyveaske.

7.2 anbefalinger

På grundlag af den gennemførte udredning kan der gives følgende anbefalinger vedrørende den fremtidige håndtering af røggasrensningsprodukter fra affaldsforbrændingsanlæg i Danmark:

Deponeringsmulighed bør sikres

På grund af usikkerheden omkring de konkrete tekniske og økonomiske muligheder for at nyttiggøre røggasrensningsprodukterne må det anbefales, at det som første prioritet sikres, at der etableres behandlings- og deponeringsmetoder, som kan muliggøre en miljømæssigt sikker og bæredygtig deponering. Dette skal dog ikke være nogen hindring for sideløbende forsøg med forskellige former for nyttiggørelse, idet nyttiggørelse alt andet lige naturligvis altid vil være at foretrække frem for deponering.

Indledende ekstraktion

For de tørre/semitørre produkter og flyveaske kan det generelt anbefales, at det første trin i en behandling er en fjernelse af størstedelen af de umiddelbart opløselige salte, f.eks. gennem en vandig ekstraktion. Fjernelsen af saltene vil dels i sig selv reducere forureningspotentiallet, dels i mange tilfælde have en gunstig indflydelse på en efterfølgende stabilisering med henblik på at reducere den potentielle udvaskning af sporelementer/tungmetaller. Dette gælder naturligvis ikke for eventuelle behandlingsmetoder, som er baseret på, at det behandlede materiale har et højt saltindhold. Det vil i mange tilfælde kunne anbefales, at restprodukt fra den våde proces iblandet flyveaske behandles på tilsvarende vis.

Spildevandsrensning

Gennem en rensning af vandfasen for sporelementer, f.eks. ved pH-justering og TMT-fældning, bør det sikres, at det saltholdige, rensede spildevand fra ekstraktionen af et restprodukt efterfølgende kan udledes til en (marin) recipient eller, som anden prioritet, til et spildevandsrensningsanlæg.

Stabilisering af remanens

Det anbefales ligeledes, at der tilvejebringes metoder til (kemisk) stabilisering af den udvaskede remanens, som sikrer, at denne efterfølgende sammen med slammet fra rensningen af spildevandet kan deponeres kystnært efter en strategi baseret på kontrolleret udsivning. Såfremt remanensen søges oparbejdet med henblik på nyttiggørelse, må det tilsvarende sikres, at alle sekundære restprodukter kan nyttiggøres eller deponeres som beskrevet ovenfor. På baggrund af gode udenlandske og

danske undersøgelsesresultater kan det anbefales, at det overvejes at lade stabilisering med fosfat indgå i behandlingen af remanensen.

*Kortest muligt
udvaskningsforløb*

Såfremt det viser sig ikke at være muligt at opnå så god en remanens-kvalitet, at der kan anvendes kontrolleret udsivning, anbefales det, at der i stedet anvendes en deponeringsstrategi svarende til opsamling og behandling af perkolat. Det skal så gennem maksimering af udvaskningen tilstræbes, at der forløber kortest mulig tid, inden det deponerede materiale har opnået en kvalitet, som tillader en overgang til kontrolleret udsivning.

In-situ udvaskning

Med henblik på at undgå en eventuel fremtidig fjernelse af allerede deponerede tørre/semitørre eller våde røggasrensingsprodukter fra kontrollerede lossepladser med perkolatopsamling anbefales det, at der hurtigst muligt tilvejebringes erfaringer med forceret in-situ udvaskning, jf. de forsøg, som er planlagt på AV Miljø. Det anbefales, at sådanne erfaringer også udnyttes ved projektering af nye restproduktdeponier.

*Undersøgelse af
vådprodukt*

Det anbefales, at der iværksættes undersøgelser af de miljø- og deponeringsmæssige egenskaber af slammet fra vådprocessen (uden iblandet flyveaske), da datagrundlaget på dette område er mangelfuldt. Mulighederne for gennem behandling at gøre slammet mere deponeringseget eller egnet til nyttiggørelse bør ligeledes undersøges.

Testprotokol

Det anbefales, at der fastlægges en protokol for testning og vurdering af den miljømæssige kvalitet af behandlede og ubehandlede restprodukter. Første trin i en sådan testning kunne være gennemførelse af en pH-statisk udvaskning ved $L/S = 100$ liter/kg og pH = 4, 5, 6, 7 og 8. Andet trin kunne være et udvaskningsforsøg under mere realistiske forhold, som simulerer betingelserne i et langtidsscenario (f.eks. et kolonne- og/eller batchforsøg).

*Smeltning/
forglasning*

Det anbefales, at der indtil videre ses bort fra behandlingsmetoder for røggasrensingsprodukter, som er baseret på smeltning eller forglasning, da erfaringerne med højtemperaturbehandling endnu er begrænsede.

8 Referencer

AV Miljø (1996): Årsrapport 1995.

Birch, H., O. Hjelmar og G.P. Lorenzen (1993): Genanvendelse af restprodukter fra affaldsforbrænding med kalkbaseret røggasrensning. Rapport til energiministeriets forskningsudvalg for produktion og fordeling af el og varme (EFP)

Blinksbjerg, P. og S. Dalager (1994): Tungmetallers adfærd ved affaldsforbrænding. Rapport til energiministeriets forskningsudvalg for produktion og fordeling af el og varme (EFP).

Born, J.G.P. (1994): Quantities and Qualities of Municipal Waste Incinerator Residues in the Netherlands, pp. 811-820 i Goumans, J.J.J.M., H.A. van der Sloot og Th.G. Aalbers (eds.): Environmental aspects of construction with waste materials. Elsevier Science B.V., Amsterdam.

Cambotti, R.K. og H.K. Roffman (1993): Municipal Waste combustion Ash and Leachate Characterization. Monofill - Fifth Year Study, woodburn Monofill, Woodburn, Oregon. Report prepared by AWD Technologies, Pittsburgh, Pennsylvania.

Cernuschi, S., M. Giugliano og I. de Paoli (1990): Leaching of residues from MSW incineration. Waste Management and Research, 8, 419-427.

Chesner, W.H. (1994): Treating ash to reduce metal leaching, s. 36-43 i Solid Waste Technologies, Vol. VIII, No. 6.

COWI (1995): Vurdering af deponering af restprodukter fra røggasrensning. Rapport til AV Miljø, juni 1995.

Dalager, S. (1994): Inddampning af røgvaskevand på tyske affaldsforbrændingsanlæg. Notat til I/S Vestforbrænding. dk-TEKNIK, 10.08.1994.

Dalager, S. (1995): Personlig kommunikation.

EF (1994): Rådets beslutning af 22. december 1994 om udarbejdelse af en liste over farligt affald i henhold til artikel 1, stk. 4, i direktiv 91/689/EØF om farligt affald. 94/904/EØF.

Eighmy, T.T. (1993): Evaluation of the effectiveness of WES-PHix in controlling leaching of lead from combined ash and scrubber residues. Interim report, The Environmental Research Group, Department of Civil Engineering, University of New Hampshire.

Eighmy, T.T., S.F. Bobowski, J. Berry, M. Lyons og T. Ishida (1995): The use of soluble orthophosphate for lead stabilization in incinerator residues. Submitted for publication to the Japanese Journal of Waste Research.

Flyvbjerg, J., P.E. Holm, O.W. Asmussen og O. Hjelmar (1996): Kemiske og mikrobiologiske faktorerers indflydelse på stofudvaskningen fra TMT-slam fra våd røggasrensning på affaldsforbrændingsanlæg. Rapport til energiministeriets forskningsudvalg for produktion og fordeling af el og varme (EFP).

Forrester, K.E. og M. Lyons (1993): The WES-PHix field experience. s 371-378 i: Municipal Waste Combustion. Proceedings of an International Specialty Conference, Williamsburg, Virginia, March 1993. Air & Waste Management Association, Pittsburgh, Pennsylvania.

Hjelmar, O. (1992): Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding II. Miljøprojekt nr. 193, Miljøstyrelsen.

Hjelmar, O. (1993): Stofudvaskning fra flyveaske fra affaldsforbrændingsanlæg. Rapport til Miljøstyrelsen udarbejdet af Vandkvalitetsinstituttet, ATV. VKI-sag: 60.3187. 1993-12-30.

Hjelmar, O. (1995): Incineration of municipal solid waste: Implications for landfill strategy and leachate management. In: Proceedings of the Fifth International Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy, 2-6 october 1995.

Hjelmar, O. (1996): Waste Management in Denmark, Waste Management Journal (in press).

Hjelmar, O. og H. Thomassen (1990): Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding I. Miljøprojekt nr. 146, Miljøstyrelsen.

Hjelmar og Traberg (1995): Vejledning i valg og fortolkning af udvaskningstest for affaldsmaterialer. Nordtest-projekt 1040-92.

IAWG, International Ash Working Group (1995): An International Perspective on Characterization and Management of Residues from Municipal Solid Waste Incineration (in press).

Jensen, H.J. og C.H. Hansen (1996): Stabilisering af røgrensningsprodukt med jern. Eksamensprojekt udført ved Institut for Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby.

Johannessen, L.M., O. Hjelmar & J. Riemer (1993): A New Approach to Landfilling of Waste in Denmark. In: Proceedings of the IVth International Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy, 11 - 15 October, 1993.

Kosson, D.S., Rutgers University, New Brunswick, NJ, USA (1996): Personlig kommunikation.

Kosson, D.S., T.T. Kosson og H. van der Sloot (1993a): Evaluation of solidification/stabilization treatment processes for municipal waste combustion residues. Risk reduction engineering laboratory. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

Kosson, T., D. Kosson og B. Stuart (1993b): Vittrification of municipal solid waste combustion air pollution control residues using Corning, Inc. Process. s 784-794 i: Municipal Waste Combustion. Proceedings of an International Specialty Conference, Williamsburg, Virginia, March 1993. Air & Waste Management Association, Pittsburgh, Pennsylvania.

Kullberg, S. (1995): Fosfatstabilisering av rökgasaska från avfallsförbränning. Rapport utfört af Geodesign AB, Linköping för Stiftelsen Reforsk. FoU 124.

Kullberg, S., A.M. Fällman og A. Höjlund (1989): Stabilisering och deponering av rökgasreningsprodukt från söpforbränning. Stiftelsen för värmeteknisk forskning, Stockholm.

Kullberg, S. og J. Hartlén (1992): Stabilisering/solidificering och vitrifiering/förglasning av avfall. En international översikt. Statens geotekniske institut, Linköping.

van de Laar, H.T.M., J. Slagter, R.F. Duzijn og J.H. de Zeeuw (1994): Quality improvement of MSW-fly ash and ACP-residue from MSW-Incinerator Amsterdam-West using different immobilisation processes. pp. 811-820 i Goumans, J.J.J.M., H.A. van der Sloot og Th.G. Aalbers (eds.): Environmental aspects of construction with waste materials. Elsevier Science B.V., Amsterdam.

Lyons, M.R. (1995): The WES-PHix® ash treatment process. Wheelabrator Environmental Systems Inc., January 1995.

Ma, Q.Y., T.J. Logan og S.J. Traina (1995): Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. Environ. Sci. Technol., 29: 1118 - 1126.

Miljøministeriet (1991): Bekendtgørelse nr. 10 af 4. januar 1991 om affaldsforbrændingsanlæg.

Miljøministeriet (1992): Handlingsplan for Affald og Genanvendelse 1993-1997.

Miljøstyrelsen (1986): Vejledning nr. 3 om begrænsning af forurening fra affaldsforbrændingsanlæg.

Miljøstyrelsen (1996): Generel affaldsstatistik, Erhvervsaffaldskontoret, J.nr. M 356-0023.

Noah Langøya as (1995): Reklametryksag med titlen: Vi tar hånd om uorganisk industri avfall. Noah Langøya as, Langgaten 19, Postbox 33, 3081 Holmestrand, Norge.

Oberste-Padtberg, R, A. Roeder, H. Motzet og J. Herbig (1992): Alinite cement made from waste incineration residues. pp. 413-420 i K.J. Thomé-Kozmiensky (ed.): Waste Management International, Vol. 2, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin.

O'Hara, J. og M.R. Surgi (1988): Immobilization of lead and cadmium in solid residues from the combustion of refuse using lime and phosphate. United States Patent, no. 4,737,356, April 12, 1988.

Ottosen, L.M. (1994): Electrokinetic remediation of heavy metal polluted soil. A literature survey. Arbejdsrapport nr. 67, Miljøstyrelsen, 1994.

Ottosen, L.M., DTI, Århus (1995): Personlig kommunikation.

Peters, R.W. og L. Shem (1993): Separation of heavy metals: Removal from industrial wastewaters and contaminated soil. pp. 3-64 i Lakshmanan, V.I., R.G. Bautista og P. Somasundaran (ed.): Emerging Separation Technologies for metals and fuels. The Minerals, Metals & Materials Society, USA.

Petersen, F., Dansk Restproduktbehandling A.m.b.a. (1995): Brev til VKI af 30. august 1995.

Petersen, F., Dansk Restproduktbehandling A.m.b.a. (1996): Personlig kommunikation.

Prochem (1995): Genbrug af røgrensningsprodukt fra affaldsforbrændingsanlæg. Slutrapport, September 1995. Center for Miljø og Genbrugsteknologi. Katrinebjergvej 89 D, 8200 Århus N.

Rasmussen, H.W., O. Hjelm, A.Ø. Knudsen, T. Kristiansen og H. Birch (1995): Sambehandling af restprodukter fra affaldsforbrænding. Udkast til arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen.

Reimann, D.O. (1986): Mercury output from garbage incineration. Waste Management & Research, 4: 45-56.

Reimann, D.O. (1990): Use of TMT 15 for the removal of heavy metals in waste water from flue gas scrubbing. In: Proceedings of the 7th National Conference on Hazardous Materials, pp.: 352-358. Hazard. Mater. Res. Control Inst., Silver Spring, Md.

Reiman, D.O., Bamberg, Tyskland (1995): Personlig kommunikation

Sakai, S-I (1996): Municipal solid waste management in Japan. In: Proceedings of Seminar on Cycle and Stabilization Technologies of MSW Incineration Residue, Kyoto Research Park, March 5-8, 1996. IAWG & JWRF.

Seaborne, Kropp, Tyskland (1995): RoHM-30, Removal of Heavy Metals. Procesbeskrivelse fremsendt til Dansk Restproduktbehandling A.m.b.a.

Stämpfli, D.M. (1993): Material balance and chemical reactions in a pilot plant for thermal treatment of ESP-dust from MWC. s 523-529 i: Municipal Waste Combustion. Proceedings of an International Specialty Conference, Williamsburg, Virginia, March 1993. Air & Waste Management Association, Pittsburgh, Pennsylvania.

Sundberg, J. og K. Tuutti (1994): Solidifiering av rökgasreningsprodukt från Högdalenverket. Slutrapport september 1994, Terratema ab, Linköping, Sverige.

Tanaka, M. og S. Kato (1993): Emission control and ash treatment techniques for MSW incineration in Japan. s 37-48 i: Municipal Waste Combustion. Proceedings of an International Specialty Conference, Williamsburg, Virginia, March 1993. Air & Waste Management Association, Pittsburgh, Pennsylvania.

Vehlow (1992): Residues from Waste Incineration - Hazardous Waste or Valuable Materials. pp. 1-11 i K.J. Thomé-Kozmiensky (Ed.): Waste Management International, Volume 2, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, München.

Vehlow, J., H. Braun, K. Horch, A. Mertz, J. Schneider, L. Stieglitz og H. Vogg (1990): Semi technical demonstration of the 3R process. Waste Management and Research, 8:461-472.

Vicard, J.F., LAB S.A., Lyon, Frankrig (1996): Personlig kommunikation.

VKI (1996): Endnu ikke publicerede resultater.

Volkman, Y., J. Vehlow og H. Vogg (1991): Improvement of flue gas cleaning concepts in MSWI and utilization of by-products. pp. 145-151 i Goumans, J.J.J.M., H.A. van der Sloot og Th.G. Aalbers (eds.): Waste materials in construction. Elsevier Science B.V., Amsterdam.

Wright, J.V., L.M. Peurrung, T.E. Moody, J.L. Conca, X. Chen, P.P. Didzerekis og E. Wyse (1995): In situ immobilization of heavy metals in apatite mineral formulations. Milestone four report: Apatite mineral formulations and emplacement options. Pacific Northwest Laboratory.

ISSN 0908-9195 ISBN 87-7810-912-4

Pris (inkl. 25% moms): kr. 75,-

Kan købes hos: Miljøbutikken

Telefon: 33 37 92 92 Fax: 33 92 76 90

Miljø- og Energiministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29 · 1401 København K · Telefon 32 66 01 00