

Potentialen att nyttiggöra metallisk aluminium ur flygaska från avfallseldade fluidiserade bädd-pannor

The potential to utilize metallic aluminium from fly ash from waste fired fluidised bed boilers

SLUTSATSER

- Flygaska från avfallseldade fluidiserade bäddpannor innehåller mellan 4-6 % metallisk aluminium;
- Merparten av askan, samt metalliskt aluminium återfinns i partiklar mindre är 75µm;
- Metallisk aluminium förligger troligtvis i huvudsak som friliggande partiklar och borde därför vara möjlig att avskilja ifrån övrig aska;
- Oberoende analyser visar att halten metalliskt aluminium kan bestämmas med hjälp av utveckling av H₂ i stark basisk lösning;
- Virvelströmseparation har potential för en mekanisk separation, men är tills motsatsen bevisats begränsad av partikelstorleken i flygaska
- Elektrostatisk separation har troligtvis ännu större potential för mekanisk separation då den även fungerar för mycket små partiklar men kan istället störas av oförbränt i askan.
- H₂-produktion kräver tillsats av starkt basiska kemikalier, då endast tillsats av vatten är för långsamt och inte når full potential:
- H₂-produktion enligt förslaget ovan (med basiska tillsatser) skapar dock flera osäkerheter med starkt toxiska restströmmar;
- Full ekonomisk potential är ej möjlig att klarlägga då det finns för många osäkerheter i möjlig teknologi för mekanisk avskiljning, osäkerhet om renheten på den avskilda metallen samt osäkerheter kring priset för en sådan metall.

Med stöd från:



STRATEGISKA
INNOVATIONS-
PROGRAM

Förord

Projektledarna vill rikta ett stort tack till finansiärerna Re:Source, Borås Energi och Miljö AB, Mälarenergi AB och E.ON Värme AB som möjliggjorde studien finansiellt.

Projektet utfördes av SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut i samverkan med de tre anläggningarna, Borås Energi och Miljö AB, Mälarenergi AB och E.ON Värme AB. Det finansierades av Re:Source samt de tre deltagande anläggningarna, som bidrog med både kontantinsatser och naturainsatser i form av tid och material. Även SP delfinansierade projektet med en naturainsats. Deltagande representanter från respektive organisation är listade i tabellen nedan.

Titel på projektet – svenska
Potentialen att nyttiggöra metallisk aluminium ur flygaska från avfallseldade fluidiserade bädd-pannor
Titel på projektet – engelska
The potential to utilize metallic aluminium from fly ash from waste fired fluidised bed boilers
Universitet/högskola/företag
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Adress
Box 857, 501 15 Borås
Namn på projektledare
Frida Jones
Namn på ev övriga projektdeltagare
Eskil Sahlin, SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Jonas Dahl, SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Mariana Björklund, Borås Energi och Miljö AB
Josefin Forsell, Mälarenergi AB
Anna Jonasson, E.ON Värme AB
Nyckelord: 5-7 st
Metalliskt aluminium, avfallsförbränning, flygaska, metallåtervinning, H ₂ -produktion

Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	4
Summary.....	5
Inledning och bakgrund.....	6
Vätgasens egenskaper.....	7
Bildning av vätgas i askor	7
Möjlig framtida metod.....	8
Projektsyfte.....	8
Avgränsningar	9
Genomförande	9
Projektinformation och ansvarsfördelning	9
Provtagning av flygaskor.....	10
Borås Energi och Miljö	10
Mälarenergi	10
E.ON	10
Kemiska experiment.....	10
Analysmetoder	10
Litteraturstudie	11
Potentialbedömningar.....	12
Resultat och diskussion	12
Experimentella resultat.....	12
Kemisk karaktärisering av askor med avseende på grundämnen samt karbonat	12
Identifiering av specier i askan som kan påverka vätgasutvecklingen.....	13
Utveckling av vätgas från metalliskt aluminium vid olika pH.....	13
Bestämning av halt metalliskt aluminium i askor	14
Bestämning av mängd utvecklad gas från askor i kontakt med vatten	15
Åldring av askor	17
Samband mellan mängd utvecklad mängd gas och sammansättning på askprover och syntetiska prover.....	17
Siktkurva och vätgasutveckling från olika storleksfraktioner	18
Litteraturstudie om möjligheter för mekanisk avskiljning	19
Separation på partikelstorlek.....	19
Virvelströmseparation (Eddy Current Separation).....	22
Skumflotation	24
Andra industrier med liknande utmaningar.....	25
Bedömning av potentialen för nyttiggörande av metalliskt aluminium	25
Återvinning av metalliskt aluminium.....	25
Produktion av H ₂ från flygaskor	26
Jämförelse mellan den ekonomiska potentialen hos mekanisk avskiljning respektive H ₂ -produktion från metalliskt aluminium i flygaska	27
Slutsatser och nyttiggörande.....	28
Slutsatser från de kemiska experimenten	28
Slutsatser från litteraturstudien och potentialbedömningen	28
Nästa steg.....	29
Projektkommunikation	29
Referenser.....	30

Sammanfattning

Det finns metalliskt aluminium i flygaskor från avfallsförbränningsanläggningar, vilket potentiellt kan utvinnas för materialåtervinning eller för produktion av vätgas. Det skulle inte bara innebära en miljövinst och en ekonomisk möjlighet för anläggningarna, det skulle också öka säkerheten då det förekommit olyckor till följd av icke-kontrollerad produktion av vätgas i utrymmen där flygaska kommit i kontakt med vatten, till exempel vid inlagring i bergrum.

För att utreda både den ekonomiska och den miljömässiga potentialen i att nyttiggöra metalliskt aluminium ur flygaska kombinerades i projektet praktiska försök där flygaska från tre som deltog användes för kemiska försök, med en litteraturstudie som fokuserade på möjliga metoder för att mekaniskt kunna separera metalliskt aluminium från flygaskan.

De kemiska försöken kunde visa att det finns 4-6 % metalliskt aluminium i flygaska och att åldring av askan inte påverkar aluminiumets form. Siktningsförsök i kombination med en mikroskopistudie visade att metalliskt aluminium förekommer som friliggande partiklar som i huvudsak är mindre än 75 µm. Litteraturstudien kunde dock visa att det för närvarande inte finns några avskiljningsmetoder som lämpar sig för det här storleksområdet. Av de tekniker som studerades är det elektrostatisk separation som är mest lämpad men kan störas av oförbränt i askan. Även virvelströmsseparation skulle kunna vara aktuellt även om den i dagsläget inte klarar av de partikelstorlekar som förekommer i flygaska. Det finns andra industrier som har liknande utmaningar, till exempel damm i smältverk, så det finns en potentiell möjlighet att kunna samverka för att hitta ett sätt att separera och återvinna metallen.

De kemiska försöken visade också att vätgasproduktionen är kraftigt pH-beroende och kommer att resultera i en pH-sänkning som motverkar vidare vätgasutveckling om man inte från början använder relativt basiska förhållanden där denna effekt kan försummas. Det går alltså att utvinna vätgas ur askorna men utan att tillsätta annat än vatten blir utbytet lågt.

En kraftig överslagsberäkning visade att om man kan få den mekaniska avskiljningen att fungera, eller få vätgasproduktionen mer effektiv så finns det en ekonomisk vinning vid sidan om den miljömässiga att behandla flygaskan. Den största vinsten blir dock den energi man sparar när malm bryts och när aluminium reduceras till metalliskt aluminium.

Nästa steg är att försöka utveckla metoder för mekanisk separation, eventuellt i kombination med utvinning av andra specier som finns i flygaskan, som till exempel koppar och zink.

Summary

There is metallic aluminium present in fly ash from waste combustion plants, which potentially can be recovered for recycling or for the production of hydrogen gas. It would not only result in an environmental benefit, and an economic opportunity for the plants, it would also increase safety, as there have been accidents caused by uncontrolled production of hydrogen gas in areas where fly ash comes in contact with water, such as storage of ash in caverns.

To investigate both the economic and environmental potential of utilizing metallic aluminium from fly ash, a combination of chemical experiments of fly ash from the three participating waste combustion plants, and a literature review with the focus of mechanical separation was done.

The chemical experiments showed that there is 4-6 % metallic aluminium in fly ash, and that no signs of aging occurred in reference to the metallic aluminium content. Size distribution test in combination with a microscopic study showed that metallic aluminium is present as free lying particles, substantially smaller than 75 microns. However, the literature review showed that, at present, there are no separation techniques suitable for this size range. Of the techniques studied, electrostatic separation would be the most appropriate, but could be disturbed by unburnt in the ash. In addition, eddy current separation could be an alternative, although, currently it cannot handle the particle sizes like the one of fly ash. The study also identified that there are other industries that have similar challenges, such as dross dust in smelters, so there is a potential opportunity to work together to find a way to separate and recover the metal.

The chemical experiments also showed that hydrogen gas production is strongly pH-dependent and will result in a decrease in pH that prevents further hydrogen gas if the initial condition is not relatively basic where this effect could be neglected. So it is possible to produce hydrogen gas from the fly ash, but without adding anything else but water, the yield is low.

By trying to estimate numbers in a calculation, the project showed that, if mechanical separation would work, or increase the efficiency of the hydrogen gas production, there is a financial gain at the side of the environmental advantages, for treating fly ash. The greatest benefit, however, is the energy saving done avoiding ore mining and when aluminium is reduced to metallic aluminium.

The next step is to try to develop methods for mechanical separation, optionally in combination with the recovery of other species present in the fly ash, such as copper and zinc.

Inledning och bakgrund

I Sverige finns det 33 stycken avfallsförbränningsanläggningar som under 2015 tillsammans gav upphov till 265 080 ton flygaska [1]. Flygaska från avfallsförbränning klassificeras normalt som farligt avfall och behöver omhändertas på ett korrekt sätt. Vissa askor som blandas med vändschaktaska eller liknande kan idag ha en annan klassificering men majoriteten faller under farligt avfall. Idag sänds majoriteten av den svenska flygaskan till Norge där företaget NOAH inlagrar den i en nedlagd gruva, verksamheten klassas som återvinning. Vissa svenska anläggningar, till exempel E.ONs i Norrköping har egna bergrum eller täkter som de traditionellt har använt för sin flygaska.

Medan bottenlagg behandlas för utvinning av metaller och flera metoder och aktörer finns för detta, har behandlingsmetoder för flygaskan inte haft samma utveckling, oftast handlar studier om flygaska om olika avsättningsmöjligheter eller användningsområden för askan som restprodukt snarare än resursutvinning ur askan. En lyckad process för att tillgodogöra det metalliska aluminiumet i flygaskor har potential att bidra till både ökad återvinning och minskad energianvändning. Att producera metalliskt aluminium är mycket energikrävande och kostsamt. Den största energiåtgången sker vid reduktionen av oxiderat aluminium från brytningen till metallisk form. Genom att utvinna metalliskt aluminium från flygaska eller använda den för att producera vätgas tar man tillvara den energi som finns bunden i metalliskt aluminium. Detta är väldigt fördelaktigt jämfört med att producera helt ny aluminiummetall genom brytning av malm med efterföljande reduktion till metallisk form, eller att producera vätgas på konventionellt sätt. Dessutom minskar en behandlingsprocess med till exempel utvinning av metalliskt aluminium den mängd flygaska som går till deponi, vilket skulle påverka kvittblivningsproblematiken för askor. För att nå framtida mål om att ha ett resurseffektivt samhälle måste större mängder återvinnas än idag. En liten del av denna återvinning skulle möjligtvis kunna vara utvinning av metalliskt aluminium ur flygaskor.

Ytterligare en aspekt till varför just metalliskt aluminium är av intresse är att det finns viss risk förknippat med höga halter av det i flygaskor. Två separata olyckor orsakade av spontan vätgasproduktion i flygaskorna på grund av halten metalliskt aluminium har i Japan har resulterat i svåra skador, den ena olyckan var så svår att den krävde ett dödsoffer [2]. I ett av fallen var anläggningen en rosterpanna och i det andra en fluidiserad bäddpanna. Även i Sverige har det orsakats olyckor till följd av höga halter av metalliskt aluminium, en i Umeå Energis rosterpanna 2003, och en i ett bergrum för askförvaring för flygaska från E.ONs fluidpanna i Norrköping 2004 **Error! Reference source not found..** Om det metalliska aluminiumet kan utvinnas innan askan lagras, eller vidarebehandlas, minskar också risken för olyckor likt dessa.

Studier har visat att det förekommer högre halter metalliskt aluminium i flygaskor från fluidpannor som förbränner avfall än den från rosterpannor med samma typ av avfall [5]. Halterna kan ligga på 4-10 % [3][5] men det är oklart hur mycket av detta som föreligger som metalliskt aluminium. Enligt European Aluminium Association innehåller europeiska bottenaskor från avfallsförbränning i

genomsnitt ca 2,3 % metalliskt aluminium, en siffra som baseras på italienska studier av förekomsten av aluminiumförpackningar i bottenaska. Större aluminiumbitar oxideras inte mer än på ytan och kommer således återfinnas i bottenaskan där den i stor utsträckning redan idag tas till vara på och återvinns. Det moderna avfallet innehåller dock också produkter med t ex tunna aluminiumfoliedelar som på grund av sin storlek efter den oxiderande förbränningen inte stannar i bottenaskan utan istället följer med flygaskan där det i dagsläget inte tas tillvara på. Förklaring tros vara en kombination av det mer finfördelade bränslet i en fluidpanna och den högre gashastigheten, som tillsammans innebär en högre lyftkraft i rökgasflödet som kan förflytta metalliskt aluminium genom förbränningsrummet innan det hinner oxideras [5].

Vätgasens egenskaper

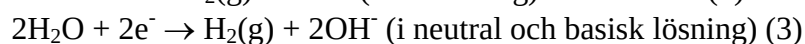
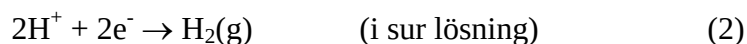
Vätgas (H_2) kan antändas i luft eller syrgas ($O_2(g)$) och bildar då vatten (H_2O) enligt:



H_2 antänds i koncentrationsintervallet 4,0-75 vol-% i luft (4,5-94 vol-% i syrgas) och detonerar i koncentrationsintervallet 18-59 vol-% i luft (15-90 vol-% i syrgas)[6]. Då H_2 är en lätt gas, sprids den snabbt vilket också innebär att den späds ut relativt fort. Eftersom H_2 är färglös och luktfri kan den vara svår att upptäcka.

Bildning av vätgas i askor

Genom att väte med oxidationstalet +1 reduceras till elementärt väte (oxidationstalet 0) bildas H_2 enligt:



H_2 kan bildas i ett flertal olika processer men i samband med askor kan det ske när askor kommer i kontakt med vatten. Då askor är basiska erhålls en basisk lösning i kontakt med vatten, och i närvaro av vissa grundämnen i metallisk form som kan fungera som reduktionsmedel, främst aluminium (Al), kan H_2 utvecklas. För Al i basisk lösning kan detta skrivas som:



Även metallisk zink (Zn) skulle kunna ge utveckling av H_2 . Metalliskt aluminium oxideras relativt lätt men skyddas normalt av ett oxidskikt som löses upp i en basisk lösning. Både oxidation av metalliskt aluminium och upplösning av oxidskiktet är kraftigt pH beroende. Eftersom en aska har genomgått en förbränning är grundämnen i askan generellt kraftigt oxiderade. Trots detta har det visat sig att metalliskt aluminium kan finnas kvar i askan efter förbränning [5][7] vilket, som nämnts ovan, har gett upphov till H_2 -relaterade olyckor när askor innehållande metalliskt Al kommit i kontakt med vatten [5][7]. En aska kan alltså utgöra ett system där man har ett reducerat ämne (metalliskt aluminium) i närvaro

av kraftigt oxiderade ämnen. Även bildad H_2 är en reducerad förening och kan fungera som ett reduktionsmedel, och det finns därför en möjlighet att H_2 reagerar med några av de oxiderade grundämnena (som t.ex. Fe(III)).

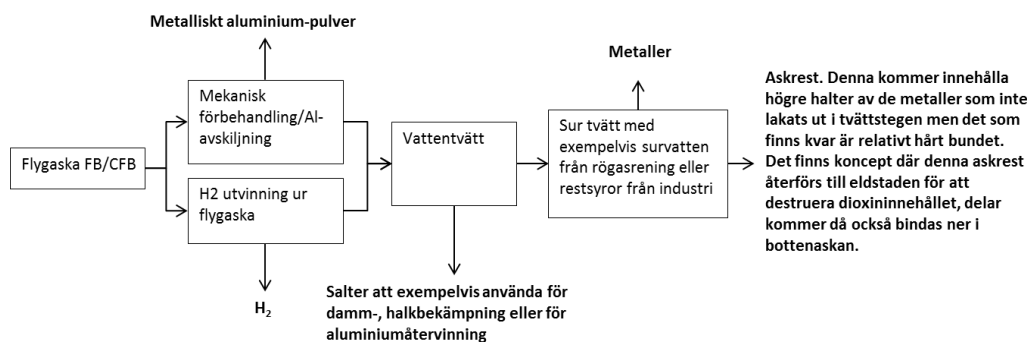
Av diskussion ovan följer att mängden H_2 som kan utvecklas då en aska kommer i kontakt med vatten kan bero inte enbart av mängden metalliskt aluminium som finns närvarande, utan även av närvaro av oxiderade föreningar som kan reduceras av H_2 , samt av hur basisk askan är.

Möjlig framtida metod

En möjlig metod för framtida behandling av flygaska beskrivs med en skiss i Figur 1. Skissen visar en kraftigt förenklad bild av en behandlingsanläggning för flygaska. Flera olika varianter av denna process håller på att utvecklas av olika kommersiella aktörer såsom Stena Metall, Ragn-Sells, EkoKem och Götaverken Miljö. Olika delar kommer således att vara utformade olika beroende på anläggningsägare och huvudsyftet med processen. Detta förprojekt är inriktat på ett tänkbart förstasteg i en sådan process och skulle syfta till att antingen utvinna det metalliska innehållet av aluminiumet mekaniskt, alternativt utnyttja det mycket reaktiva metalliska aluminiumet till att producera vätgas, detta illustreras av de två alternativa vägarna innan vattentvätten i Figur 1. Båda alternativen skulle minska de risker det innebär om det senare i processen skulle genereras vätgas. Båda processerna kommer inte vara aktuella att implementera utan förprojektet kommer att se om någon, och i så fall vilken som kan ha störst potential. Ett förstasteg som återvinner metalliskt aluminium skulle också underlätta den efterföljande behandlingen av askan och alltså även indirekt ge en ökad återvinning av salter och metaller. Att utvinna dessa ämnen här istället för att, till exempel, producera ny metall, är resurseffektivt och energisparande.

Projektsyfte

Det övergripande syftet med studien är att undersöka den ekonomiska och den miljömässiga potentialen i att nyttja metalliskt aluminium från flygaska, antingen för ren materialåtervinning eller för produktion av vätgas. Projektresultaten är av nytta för samhället eftersom det har potential att bidra till både ökad återvinning och minskad energianvändning.



Figur 1. Förslag på behandlingsmetod för flygaska om potentialen för utvinning av metalliskt aluminium är hög.

Dessutom minskar en utvinning av metalliskt aluminium mängden flygaska som går till deponi, vilket även ger ett lyft i den lägre änden av avfallshierarkin. Om utvinning kan ske ur flygaskan vid eller efter förbränningsanläggningar i Sverige skulle detta också kunna innebära en ekonomisk fördel för anläggningsägarna parallellt med de miljömässiga vinsterna.

Avgränsningar

När det gäller utvinning av metalliskt aluminium ska förprojektet undersöka om det finns metoder för mekanisk avskiljning som kan fungera på så finkornigt material och tanken är även att se vilken tänkbar avsättning det kan finnas. Detta arbete sker i form av litteratursökningar och kontakter med olika leverantörer/aktörer på marknaden. Förprojektet kommer således inte att hantera en full askbehandlingsprocess utan vara fokuserad på att i en förstudie studera tänkbara alternativ för ett inledande behandlingssteg som är specifikt för aluminiumrika askor.

Genomförande

Projektinformation och ansvarsfördelning

Projektet har genomförts av fyra parter, se Tabell 1. SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut har genom Frida Jones varit projektledande part med det övergripande ansvaret för projektet. Frida Jones och Jonas Dahl har varit ansvariga för den litteraturstudie som gjorts i projektet där även övriga parter bidragit med information. Eskil Sahlin har varit laborativt ansvarig och har också utfört och utvärderat de olika kemiska experiment som gjorts på flygaskorna.

Tabell 1. Ingående projektpartners

Namn	Företag/part
Frida Jones	SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut (Energi och Bioekonomi – Förbränning och aerosolteknik)
Eskil Sahlin	SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut (Kemi, Material och Ytor – kemi)
Jonas Dahl	SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut (Energi och Bioekonomi – Resurser ur avfall)
Mariana Björklund	Borås Energi och Miljö AB
Anna Jonasson	E.ON Värme Sverige AB
Josefin Forsell	Mälarenergi AB

Representanterna från de tre anläggningarna har ansvarat för provtagning av flygaskor vid respektive anläggning, varit deltagande i litteraturstudien, agerat som referensgrupp, medverkat vid samtliga projektmöten och varit med vid författandet av rapporten. De tre anläggningarna har också delfinansierat projektet med en kontantinsats om 51 225 sek per anläggning.

Provtagning av flygaskor

De tre anläggningarna tog ut prover av flygaska portionsvis för att nå en samlad provvikt om cirka 3 kilogram. Efter att proverna tagits ut skickades de omgående till SPs kemiska laboratorium för att användas för vätgasexperiment.

Borås Energi och Miljö

Provtagningen pågick i fyra dagar där ett prov per dag togs ut. Inga avvikelser i driften under provtagningsperioden, askan kan därför räknas som representativ.

Mälarenergi

Provtagningen pågick i fem dagar där ett prov per dag togs ut. Inga avvikelser i driften under provtagningsperioden, askan kan därför räknas som representativ.

E.ON

Provtagningen pågick i fem dagar där ett flertal mindre prov togs ut per dag. Samlingsprovet delades sedan ned till önskad provstorlek. Inga avvikelser i driften under provtagningsperioden, askan kan därför räknas som representativ.

Kemiska experiment

Askor som analyserats redovisas i Tabell 2 nedan. Ingen förbehandling av askorna gjordes.

Analysmetoder

Översikt av grundämnen i askorna gjordes med (våglängdsdispersiv) röntgenfluorescens (XRF) enligt SP-metod 4343. Metoden är en semikvantitativ analys och är applicerbar på cirka 70 av de 80 allmänt förekommande grundämnena i periodiska systemet (natrium och tyngre element) och ger en ungefärlig uppskattning av halten. De grundämnen som kan anses vara viktiga och som inte mäts med denna metod är bor, kol, kväve, syre och fluor.

Halt karbonat (CO_3^{2-}) bestämdes med IR-detektion av urbubblad koldioxid enligt modifierad ISO 925.

Tabell 2. Flygaskor som analyserats

Aska nr	Asktyp	Anläggning
1	Flygaska från vändschakt och cyklon	Borås Energi & Miljö
2	Flygaska från tomdrag	Mälarenergi
3	Flygaska	E.ON Värme Sverige AB

Totalhalten metalliskt aluminium i askorna bestämdes enligt CEN/TS 15412 Fasta återvunna bränslen – Metoder för bestämning av metalliskt aluminium, metod A [8] med modifieringen att provmängden reducerades till 1/4. Enligt denna metodik anses metalliskt aluminium utgöras av den Al-fraktion som inte löser sig i ett första steg i 0,14 M salpetersyra (HNO_3) men löser sig i ett efterföljande steg i kokande 0,75 M natriumhydroxid (NaOH). Metoden är egentligen avsedd för (fasta) återvunna bränslen och för askor är det oklart om allt metalliskt aluminium finns tillgängligt att lösas upp i det andra steget i askor, samt om andra Al-innehållande specier närvarande i askor också går i lösning i det andra steget. Analysen gjordes i två replikat och medelvärdet av dessa rapporteras.

Totalhalt metalliskt aluminium i askorna beräknades också, enligt ekv. 5 nedan, från volym gas utvecklad från aska (1 g) i kontakt med 0,75 M NaOH (100 ml) genom att anta normalt lufttryck och en temperatur av 20 °C. Vidare antar man att endast vätgas (H_2) bildas samt att endast metalliskt Al ger utveckling av H_2 . Experiment med gasutveckling från askor vid tillsats av vatten eller lösningar av NaOH gjordes med eudiometrar byggda i laboratoriet där volymen av den utvecklade gasen bestäms. Mängden vätgas, V_{H_2} , som kan utvecklas från en viss massa metalliskt aluminium, m_{Al} , kan beräknas från:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{3 \times R \times T \times m_{\text{Al}}}{2 \times P \times M_{\text{Al}}} \quad (5)$$

där R är allmänna gaskonstanten (8,3143 J/(mol K)), T är absolut temperatur, P är gastryck och M_{Al} är molmassan för Al. Detta ger att 1 g metalliskt aluminium ger upphov till 1,34 dm³ H_2 vid normalt lufttryck och 20 °C. Alla mätningar gjordes i två eller fyra replikat och medelvärdet av dessa replikat rapporteras. När vatten användes som vätska avlästes mängden utvecklad gas efter 2 eller 7 dygn (olika tid för olika askor) och det bedömdes då att vidare gasutveckling var alltför långsam för att det skulle vara meningsfullt att fortsätta experimenten. När lösningar av NaOH användes som vätska avlästes mängden utvecklad gas då gasutvecklingen avstannat. Bestämning av utbyten gjordes genom att sätta till metalliskt aluminium i form av Al-folie eller Al-spån. Tidigare har man visat att H_2 är den helt dominerande gasen som bildas [5].

pH bestämdes potentiometriskt med en glaselektrod.

Andelen av olika storleksfraktioner bestämdes genom att sikta askan med olika siktar och väga de framsiktade storleksfraktionerna.

Litteraturstudie

Litteraturstudien begränsades till att besvara följande huvudfrågor kring den mekaniska avskiljningen:

- Finns det publicerade mätningar på metalliskt aluminium i flygaskor?

- Finns det studier som visar att det mekaniskt går att avskilja det metalliska aluminiumet ur flygaska? Eller finns det andra metoder som skulle kunna vara lämpliga att försöka med?

Potentialbedömningar

Projektet inkluderande en bedömning av den ekonomiska och den miljömässiga potentialen i att utvinna metalliskt aluminium ur flygaska. Denna uppskattning baserades på resultaten från de kemiska experimenten och priser på aluminium på marknaden idag, samt kontakt med företag i branschen.

Resultat och diskussion

Denna rapportdel består av rapportering och diskussion av de kemiska experimenten samt en sammanställning av den litteraturstudie och potentialbedömning som gjorts inom projektets ramar.

Experimentella resultat

Kemisk karaktärisering av askor med avseende på grundämnen samt karbonat

Resultat av en översiktsanalys med avseende på grundämnen med röntgenfluorescens (XRF) av de olika askorna redovisas i Tabell 3. Även halten karbonat (CO_3^{2-}) redovisas i Tabell 4, då denna kan påverka vilket pH man får vid lakning av askan. Askornas ursprung återfinns i Tabell 2.

Tabell 3. Översiktsanalys med avseende på grundämnen* med våglängdsdispersiv röntgenfluorescens (XRF) av askor

	Aska 1	Aska 2	Aska 3
Kalcium, Ca (vikt-%)	ca. 15	ca. 20	ca. 20
Kisel, Si (vikt-%)	ca. 10	ca. 7	ca. 6
Aluminium, Al (vikt-%)	ca. 8	ca. 10	ca. 7
Järn, Fe (vikt-%)	ca. 5	ca. 3	ca. 3
Klor, Cl (vikt-%)	ca. 4	ca. 8	ca. 10
Natrium, Na (vikt-%)	ca. 3	ca. 3	ca. 2
Svavel, S (vikt-%)	ca. 3	ca. 3	ca. 3
Titan, Ti (vikt-%)	ca. 2	ca. 1	ca. 2
Kalium, K (vikt-%)	ca. 2	ca. 1	ca. 1
Magnesium, Mg (vikt-%)	ca. 1	ca. 1	ca. 1
Zink, Zn (vikt-%)	ca. 1	ca. 1	ca. 1
Fosfor, P (vikt-%)	ca. 1	ca. 0,7	ca. 0,5
Koppar, Cu (vikt-%)	ca. 0,5	ca. 0,5	ca. 0,7
Barium, Ba (vikt-%)	ca. 0,4	< 0,1	ca. 0,5
Bly, Pb (vikt-%)	ca. 0,2	< 0,1	ca. 0,3
Mangan, Mn (vikt-%)	ca. 0,2	ca. 0,1	ca. 0,1
Brom, Br (vikt-%)	< 0,1	< 0,1	ca. 0,1
Tenn, Sn (vikt-%)	< 0,1	< 0,1	ca. 0,1

*Endast grundämnen som kan bestämmas med XRF (natrium och tyngre grundämnen) närvarande i halter > ca. 0,1 vikt-% redovisas.

Tabell 4. Bestämning av halt karbonat (CO_3^{2-})

Aska	Halt CO_3^{2-} (vikt-%)
1	1,6
2	3,0
3	7,9

Identifiering av specier i askan som kan påverka vätgasutvecklingen

Baserat på kemisk kunskap och halter ovan kan man identifiera följande specier som skulle kunna påverka utvecklingen av vätgas (H_2) från askor i kontakt med vatten i någon märkbar utsträckning:

- Aluminium (Al) närvarande i metallform (vilket är känt sedan tidigare att det kan förekomma)
- Specier som påverkar hur basiskt vatten i kontakt med askan blir
- Järn(III) (Fe(III)) som möjligen skulle kunna reduceras till järn(II) (Fe(II))
- Klorid (Cl^-) som skulle kunna påverka stabiliteten för oxidskiktet på Al

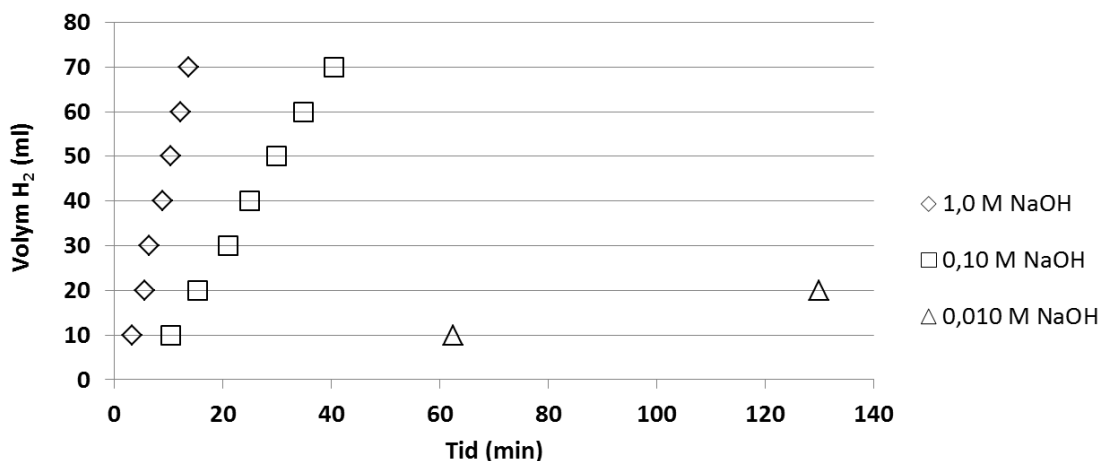
Om man istället för vatten använder en kraftigt basisk lösning av t.ex. natriumhydroxid (NaOH) i överskott skulle följande specier kunna påverka utvecklingen av H_2 i någon märkbar utsträckning:

- Aluminium (Al) närvarande i metallform (vilket är känt sedan tidigare att det kan förekomma)
- Järn (Fe(III)) som möjligen skulle kunna reduceras till järn (Fe(II))

Utveckling av vätgas från metalliskt aluminium vid olika pH

Hastigheten med vilken H_2 utvecklas från metalliskt aluminium (65 mg Al-folie med en tjocklek av ca. 15 μm) i olika basiska lösningar (100 ml eller 1000 ml) studerades genom att bestämma hur lång tid det tog att bilda en vis mängd H_2 från samma mängd metalliskt Al i 0,010 M 0,10 M och 1,0 M natriumhydroxid (NaOH). Resultatet visas i Figur 2.

För denna mängd metalliskt aluminium är den maximala volymen H_2 som kan bildas 87 ml. Då upplösningen av metalliskt aluminium inkluderar hydroxidjoner (OH^-) (se reaktion (3)) förväntar man sig ett kraftigt pH-beroende vilket också kan ses i figuren. För att få en relativt snabb H_2 -utveckling (<1 h) behövs alltså att man använder en NaOH -koncentration > 0,10 M eller betingelser som ger liknande pH. För askor kan man förvänta sig att hastigheten med vilken gasutveckling sker beror förutom mängd metalliskt aluminium och pH i vätskan, även av t.ex. storleken på partiklar innehållande metalliskt aluminium, tjockleken på oxidskikt på aluminium, och hur tillgängligt metalliskt aluminium i askan är för vätskan. Om vatten används som medium borde även tiden för hur pH ställer in sig påverka hastigheten, vilken i sin tur beror på hur snabbt olika salter som påverkar pH löser sig. Man kan därför ha ett relativt komplext tidsberoende för utveckling av H_2 från askor i närvaro av vatten.



Figur 2. Tid att utveckla en viss mängd vätgas (H_2) från samma mängd metalliskt Al (65 mg Al-folie med en tjocklek av ca. 15 μm) i lösningar innehållande olika koncentrationer (0,010, 0,10 och 1,0 M) av natriumhydroxid (NaOH).

Bestämning av halt metalliskt aluminium i askor

Totalhalten metalliskt aluminium i askorna bestämdes på två olika sätt, dels enligt CEN/TS 15412 Metod A och dels från beräkning utifrån mängd utvecklad gas då askan är i kontakt med 0,75 M NaOH. Resultaten redovisas i Tabell 5 nedan.

I metoden CEN/TS 15412 Metod A anses metalliskt aluminium utgöras av den Al-fraktion som inte löser sig i ett första steg i 0,14 M salpetersyra (HNO_3) men löser sig i ett efterföljande steg i kokande 0,75 M natriumhydroxid (NaOH). Metoden är avsedd för (fasta) återvunna bränslen och för askor är det oklart om allt metalliskt aluminium finns tillgängligt i den form att det löses upp i det andra steget i askor, samt om andra Al-innehållande specier närvarande i askor också går i lösning i det andra steget. Man kan notera att det för dessa tre askor finns en relativt god överensstämmelse mellan de två olika sätten att bestämma halten metalliskt aluminium.

Tabell 5. Bestämning av halt metalliskt aluminium på två olika sätt, samt mängd H_2 som kan utvecklas per mängd aska

Aska	Halt metalliskt Al enligt CEN/TS 15412 Metod A (vikt-%)	Halt metalliskt Al beräknad från mängd utvecklad H_2 ¹⁾ (vikt-%)	Mängd utvecklad H_2 per mängd aska (ml/g) ²⁾
1	4,5	4,4	59
2	5,8	6,2	83
3	3,6	3,8	50

1) Under antagandena att endast H_2 bildas samt att endast metalliskt aluminium ger utveckling av H_2 .

2) Under antagandet att den enda gas som bildas är H_2 .

Den relativa mellanliggande precisionen för bestämd mängd utvecklad H_2 från 1 g aska, beräknad som en kombinerad relativ standardavvikelse för de tre proverna, var 2 %. Spridningen (uttryckt som en relativ standardavvikelse) för mängden metalliskt aluminium i askfraktioner av en storlek av 1 g är därför < 2 %. Askorna kan därför anses relativt homogena med avseende på halten metalliskt aluminium.

Bestämning av mängd utvecklad gas från askor i kontakt med vatten

För aska 1 och 2 reagerar bara en mindre del (ca 10-20 %) av den totala mängd metalliskt aluminium som finns närvarande i askorna och efter 2 dygn har reaktionen avstannat. För aska 3 reagerar mer än hälften (ca 60 %) av den totala mängd metalliskt aluminium som finns närvarande under 7 dygn och då pågår fortfarande reaktionen men relativt långsamt. pH i vätskan i slutet av försöken är intervallet 10,1-10,6 vilket är relativt lågt för att ha en effektiv utveckling av H_2 från oxidation av aluminium som visats tidigare. Askorna är alltså inte tillräckligt basiska för att man med vatten ska kunna tillgodogöra sig den mängd metalliskt aluminium som finns närvarande i askorna. I vattenfasen varierar pH också med tiden vilket visas för de olika askorna i Figur 3.

Tabell 6 visar utvecklad mängd H_2 från askorna i kontakt med vatten (1 g aska i 100 ml vatten). Dessutom redovisar tabellen pH i vätskan i slutet av försöket.

För aska 1 och 2 reagerar bara en mindre del (ca 10-20 %) av den totala mängd metalliskt aluminium som finns närvarande i askorna och efter 2 dygn har reaktionen avstannat. För aska 3 reagerar mer än hälften (ca 60 %) av den totala mängd metalliskt aluminium som finns närvarande under 7 dygn och då pågår fortfarande reaktionen men relativt långsamt. pH i vätskan i slutet av försöken är intervallet 10,1-10,6 vilket är relativt lågt för att ha en effektiv utveckling av H_2 från oxidation av aluminium som visats tidigare. Askorna är alltså inte tillräckligt basiska för att man med vatten ska kunna tillgodogöra sig den mängd metalliskt aluminium som finns närvarande i askorna. I vattenfasen varierar pH också med tiden vilket visas för de olika askorna i Figur 3.

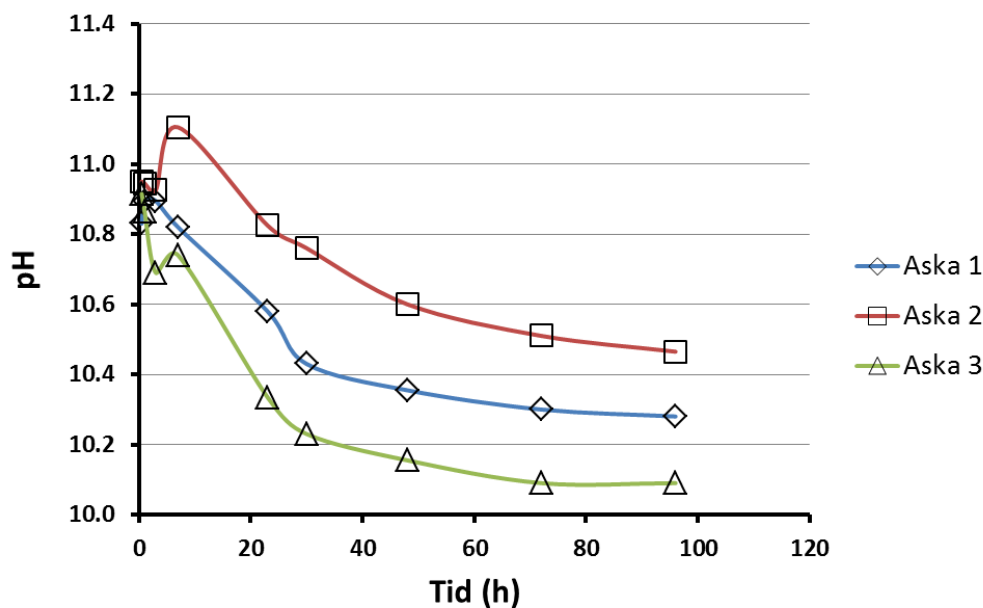
Tabell 6. Mängd utvecklad H_2 från askor i kontakt med vatten (1 g aska i kontakt med 100 ml vatten)

Aska	Mängd utvecklad gas/mängd aska (ml/g)	Halt metalliskt Al som reagerat ¹⁾ (vikt-%)	Andel metalliskt Al som utvecklat H_2 ¹⁾ (%)	pH ²⁾	Kommentar
1	10	0,8	17	10,3	Stannar av inom 48 h
2	9	0,7	11	10,6	Stannar av inom 48 h
3	(29) ³⁾	(2,1) ³⁾	(58) ³⁾	(10,1) ³⁾	Vätgasutveckling stannar inte av. Efter 7 dagar avbryts försöket.

1) Beräknad från mängd utvecklad gas under antagandena att den enda gas som bildas är H_2 samt att endast metalliskt Al ger utveckling av H_2 .

2) pH i vattenlösning efter att gasutveckling från 1 g aska i 100 ml vatten avstannat.

3) Vätgasutveckling stannar inte av helt under 7 dygn. Värdet som anges är efter 7 dagar.



Figur 3. Variation av pH i vattenfasen under tiden då aska är i kontakt med vatten (1 g aska i 100 ml vatten).

Enligt reaktion 4, se ovan, förbrukas hydroxidjoner (OH^-) vid vätgasutvecklingen från oxidation av metalliskt aluminium. Med de betingelser som används i Figur 3 skulle en aska som innehåller 5 vikt-% metalliskt aluminium att ge en förbrukning av ca 19 mM OH^- vid fullständig oxidation av den mängd metalliskt Al som finns närvarande. I det aktuella pH-området borde detta ha en stor påverkan på pH och orsaka en sänkning av pH. Det är därför rimligt att anta att pH-sänkningen med tiden som kan ses i Figur 3 till stor del kommer från förbrukningen av hydroxidjoner vid vätgasutvecklingen. Utvecklingen av H_2 från oxidation av metalliskt aluminium kommer alltså att ge en pH-sänkning som motverkar vidare vätgasutveckling om man inte från början använder relativt basiska förhållanden där denna effekt kan försummas.

Om man ökar mängden aska eller minskar mängden vatten för aska 2 minskar mängden utvecklad H_2 -gas per mängd aska dvs halten metalliskt aluminium som reagerat minskar vilket redovisas i Tabell 7.

Tabell 7. Mängd utvecklad H_2 från aska 2 i kontakt med vatten vid olika förhållanden mellan aska och vatten

Mängd aska / mängd vatten (g/ml)	Mängd utvecklad gas / mängd aska (ml/g)	Halt metalliskt Al som reagerat ¹ (vikt-%)	Andel metalliskt Al som utvecklat H_2 ¹ (%)
1 g/100 ml	9	0,7	11
5 g/100 ml	5	0,4	6
5 g/25 ml	2	0,2 (0,15)	2

1) Beräknad från mängd utvecklad gas under antagandena att den enda gas som bildas är H_2 samt att endast metalliskt Al ger utveckling av H_2 .

Försöken gjordes utan omrörning under H_2 -gasutvecklingen och möjligen kan detta påverka hur mycket H_2 -gas som utvecklas. Försöken tyder dock på att det är praktiskt svårt eller inte möjligt att få en kvantitativ utveckling av H_2 -gas genom att bara använda vatten som vätska.

Aldring av askor

Vätgasutveckling från det tre askorna som förvarades i slutna polyeten-burkar mättes regelbundet under en period av 2 månader. Ingen påvisbar förändring av vätgasutvecklingen kunde påvisas vilket innebär att halten metalliskt aluminium i askorna är stabil under dessa betingelser.

Samband mellan mängd utvecklad mängd gas och sammansättning på askprover och syntetiska prover

Det har visat sig relativt svårt att hitta samband mellan askans sammansättning och mängden utvecklad H_2 [3]. Från ovan framgår det att det pH man får då askan kommer i kontakt med vatten kraftigt påverkar hur mycket H_2 som utvecklas. I syfte att öka förståelsen för hur sammansättningen på askan påverkar mängden H_2 som utvecklas har ett antal försök gjorts vilka redovisas nedan i Tabell 8. Försöken inkluderar både syntetiska prover där man vet exakt sammansättningen, samt aska nr 1 som valdes ut av de tre askorna som ingår i detta projekt.

Försök 1-3: Dessa försök visar att det inte finns något närvarande i askan som påverkar H_2 -utvecklingen då askan är i kontakt med 0,75 M NaOH.

Försök 4-5: Dessa försök visar att närvaro av Fe(III) i askan inte påverkar H_2 -utvecklingen när askan är i kontakt med vatten eller 0,75 M NaOH. Vid rådande pH har Fe(III) mycket låg löslighet och det finns alltså inget som tyder på att Fe(III) kan förbruka H_2 genom reduktion av Fe(III) till Fe(II) under de betingelser som råder.

Försök 6: Närvaro av klorid (Cl^-) kan påverka stabiliteten på oxidskiktet för aluminium men försöket visar att man inte kan påvisa någon effekt på H_2 -utvecklingen från närvaro av Cl^- då askan är i kontakt med vatten.

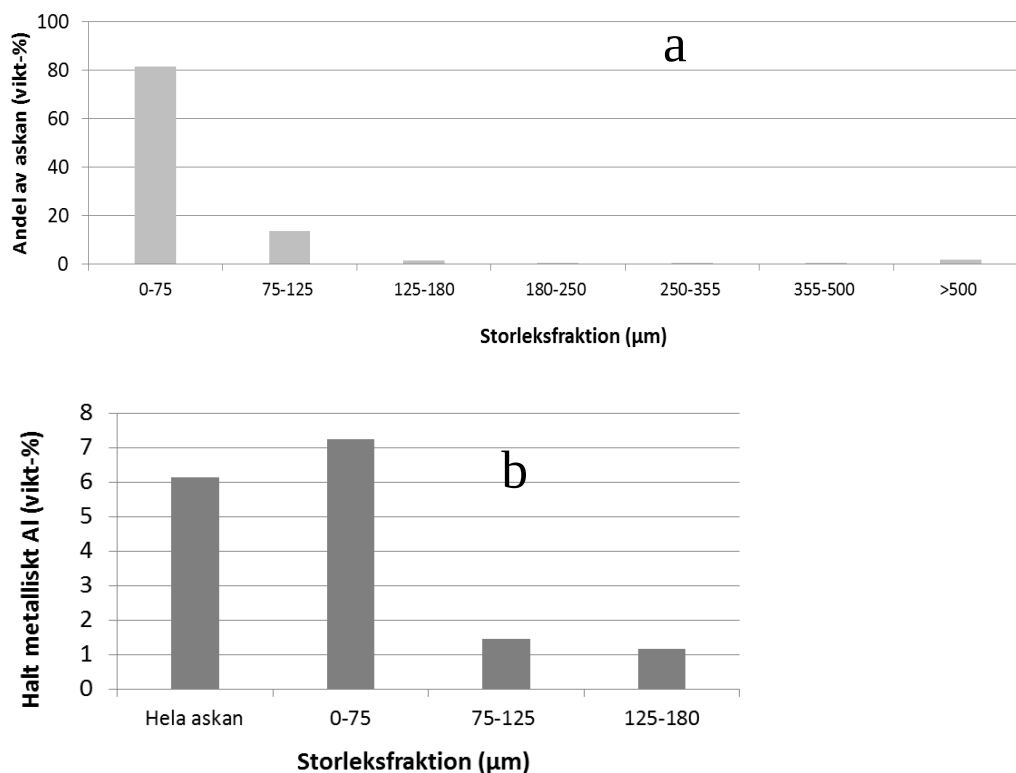
Tabell 8. Sammanfattning av experiment för att studera samband mellan utvecklad mängd gas och sammansättning på askprover och syntetiska prover

Nr	Ursprunglig matris	Modifiering av ursprunglig matris	Vätska (100 ml)	Påverkan på utveckling av H_2 från modifieringen
1	Aska 1	Tillsats av metalliskt Al (50 mg till 1,0 g aska)	0,75 M NaOH	99 % utbyte för tillsats av metalliskt Al
2	Aska 2	Tillsats av metalliskt Al (50 mg till 1,0 g aska)	0,75 M NaOH	100 % utbyte för tillsats av metalliskt Al
3	Aska 3	Tillsats av metalliskt Al (50 mg till 1,0 g aska)	0,75 M NaOH	99 % utbyte för tillsats av metalliskt Al
4	Aska 1	Tillsats av $Fe(III)_2O_3$ (500 mg till 1,0 g aska)	0,75 M NaOH	Ingen påvisbar påverkan från tillsats av $Fe(III)_2O_3$
5	Aska 1	Tillsats av $Fe(III)_2O_3$ (500 mg till 1,0 g aska)	Vatten	Ingen påvisbar påverkan från tillsats av $Fe(III)_2O_3$
6	Aska 1	Tillsats av NaCl (1000 mg till 1,0 g aska)	Vatten	Ingen påvisbar påverkan från tillsats av NaCl

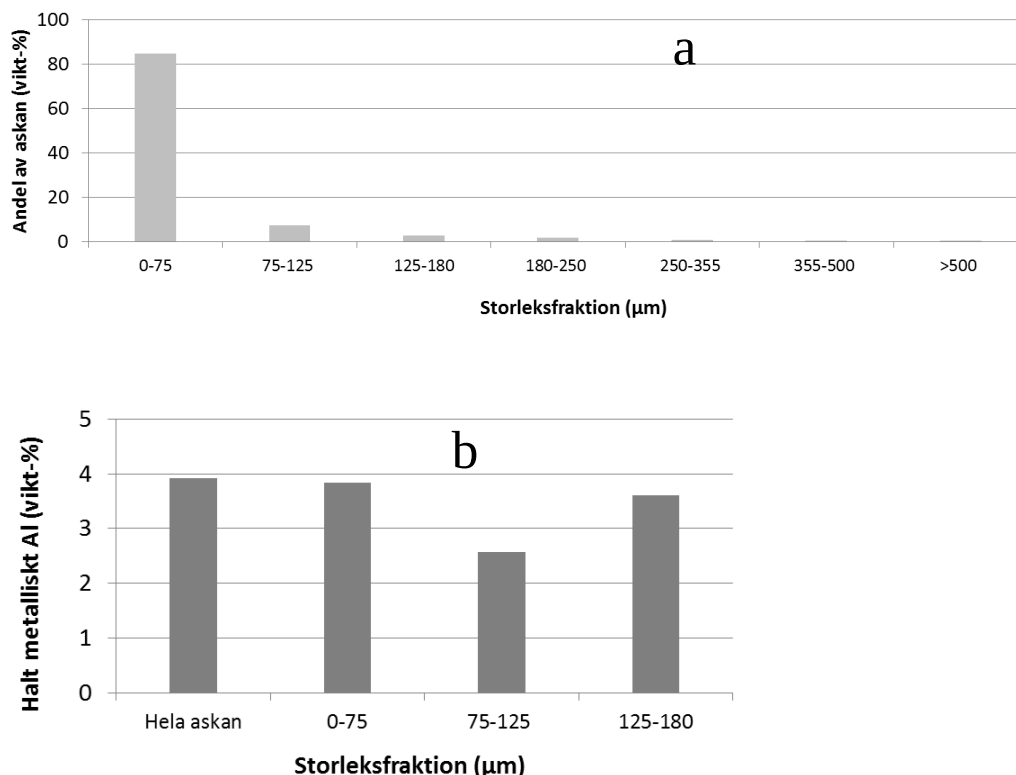
Siktkurva och vätgasutveckling från olika storleksfraktioner

Storleksfördelning för partiklar i aska, samt halten metalliskt aluminium beräknat från H_2 -utveckling för de minsta storleksfraktionerna och hela askan för aska 2 visas i Figur 4a respektive 4b. Motsvarande resultat för aska 3 visas i figur 5a respektive 5b nedan.

Merparten av aska 2, >80 vikt-%, utgörs av partiklar mindre än 75 μm , och 14 vikt-% av askan har en partikelstorlek i intervallet 75-125 μm . Utvecklingen av H_2 från den minsta storleksfraktionen (<75 μm) är större än för hela askan vilket innebär att halten metalliskt aluminium i den minsta storleksfraktionen är högre än i hela askan. För storleksfraktionerna 75-125 μm och 125-180 μm är halten metalliskt aluminium betydligt mindre än i hela askan. Detta visar att metalliskt aluminium anrikas i mindre partiklar för aska 2. För aska 3 som har en liknande storleksfördelning kan man inte se samma mönster och man inte se någon större skillnad mellan olika storleksfraktioner. Det hade varit intressant att bestämma halten metalliskt aluminium i partiklar <75 μm men frånvaro av siktar i detta storleksintervall hindrar detta.



Figur 4. (a) Storleksfördelning för partiklar i aska 2. (b) Halt metalliskt aluminium beräknat från vätgasutveckling för hela askan och de tre minsta storleksfraktionerna för aska 2.



Figur 5. (a) Storleksfördelning för partiklar i aska 3. (b) Halt metalliskt aluminium beräknat från vätgasutveckling för hela askan och de tre minsta storleksfraktionerna för aska 3.

Litteraturstudie om möjligheter för mekanisk avskiljning

När det gäller återvinning av metalliskt aluminium med mekanisk avskiljning vore den mest optimerade metoden vara en process där det sker en direkt avskiljning av metallen, utan att övriga specier i askan påverkas. Detta skulle således kunna vara en mekanisk avskiljning som baseras på de specifika egenskaperna hos metalliskt aluminiums som skiljer den från resten av askan. Det kan exempelvis vara egenskaper som skillnad i form, vikt, magnetism eller elektrisk ledningsförmåga, etc. Just magnetism och elektrisk ledningsförmåga är något som är vanligt vid separation av metaller, både vid förbehandling och uppgradering av bränsle, samt vid bearbetning av bottenaska och slag [10].

Järn och vissa stål som är magnetiska kan separeras med en statisk magnet medan andra metoder måste användas för icke-magnetiska metaller. Det kräver dock att dessa metaller, däribland aluminium, föreligger som enskilda och fria partiklar.

Nedan presenteras en rad olika metoder som i teorin skulle kunna vara aktuella för avskiljning av metalliskt aluminium ur flygaska.

Separation på partikelstorlek

Analyser av storleksfördelning på flygaskan och koncentrationen av aluminium i de olika fraktionerna visade tyvärr inte på en potential för att separera ut metalliskt aluminium genom enbart siktnings. Detta på grund av att koncentrationen av metalliskt aluminium antingen är ungefär densamma i de storleksfraktioner som

blev analyserade, eller högst i den minsta fraktionen $<75\mu\text{m}$, som också är den dominerande fraktionen (se Figur 4 och Figur 5).

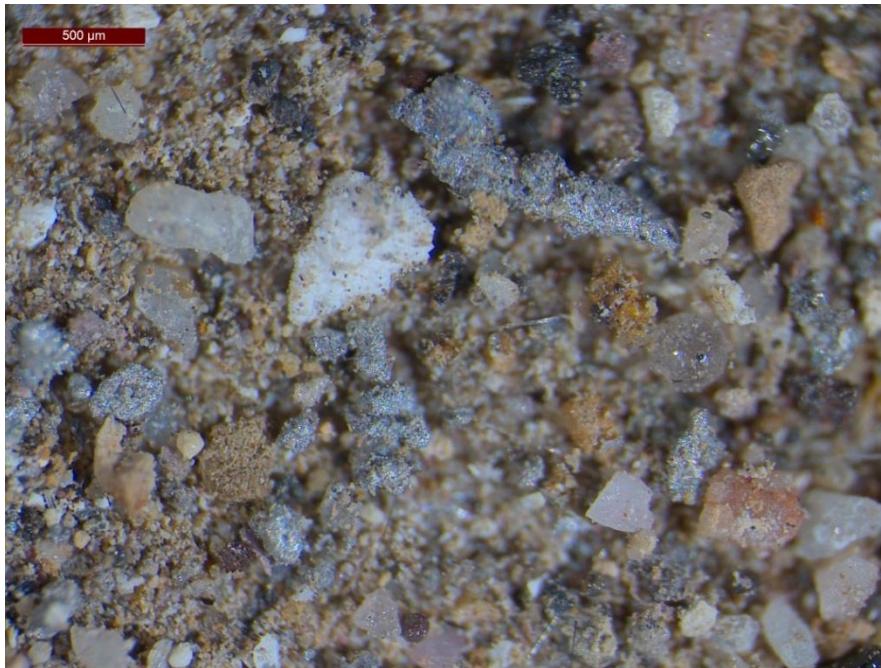
Resultatet utesluter däremot inte att det kan finnas fraktioner mindre än $75\mu\text{m}$, som var gränsen för undersökningarna, som kan ha betydligt högre halter av aluminium än den totala fraktionen 0 - $75\mu\text{m}$.

En förutsättning för att mekaniskt kunna avskilja metalliskt aluminium är att aluminiumpartiklarna föreligger som enskilda partiklar och inte är sitter starkt agglomererade med andra ämnen, vilket kan förekomma i askor.

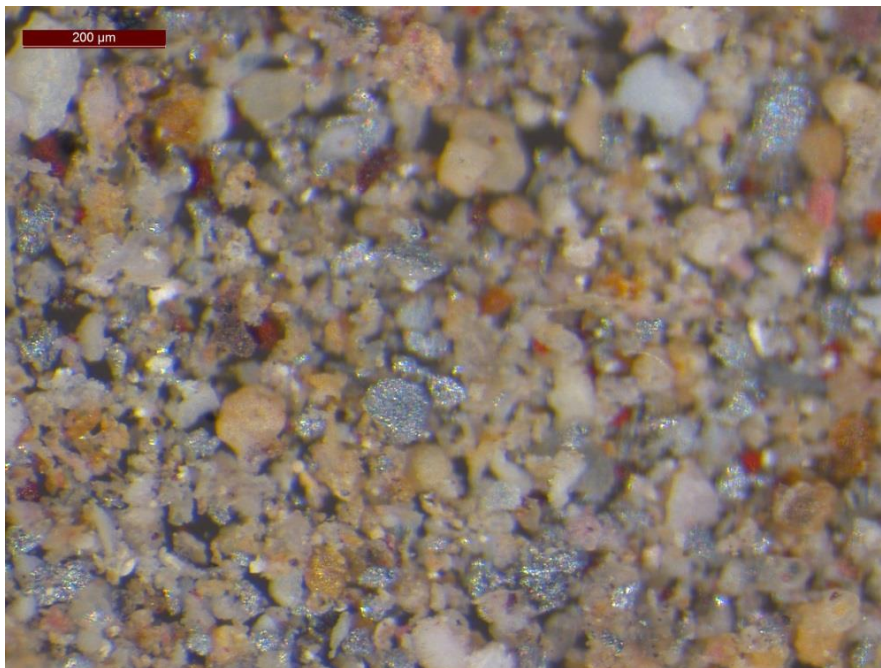
Mikroskopbilder utförda på två av projektets insamlade flygaskor, Aska 1 (Figur 6) och Aska 2 (Figur 7) indikerar dock att metalliskt aluminium troligtvis till stor del förligger som enskilda partiklar. I alla fall i de större partikelfraktionerna ($> \sim 100\mu\text{m}$) vilket är den fraktion som kan ses tydligt med ljusmikroskop. Noterbart är här den metalliska ytan på dessa partiklar som indikerar låg grad av oxidering.

Tidigare undersökningar av flygaskor ifrån avfallseldade fluidiserade bädd-pannor [7], undersökte utvalda partiklar med svepelektronmikroskop (SEM) och analyserade även den kemiska sammansättningen på tvärsnitt av dessa aluminiumpartiklar med hjälp av EDS. Resultaten visade på partiklar bestående av ren metallisk Aluminium möjligtvis omgiven av ett mycket tunt oxidskikt. Författarna av rapporten förslår att dessa partiklar i genomsnitt är mellan 50 - 200 μm och i huvudsak härstammar ifrån al-folie som tex finns i dryckesförpackningar.

För övrigt fastslås det att rökgashastigheten i en fluidpanna är hög nog för att tunn folie skall ryckas med och återfinnas nedströms i anläggningen, samt att oxidering av aluminiumfolie vid de förbränningsförhållanden som råder i fluidpannor är långsam. Bland annat pga. av lägre temperaturer än i rostpannor.



Figur 6. Mikroskopbild av flygaska ifrån vändkammaraska ifrån Borås Energi och Miljö (Aska 1). Röd balk i vänster övre hörn indikerar 500 µm.



Figur 7. Mikroskopbild av flygaska ifrån tomdrag, Mälarenergi (Aska 2). Röd balk i vänster övre hörn indikerar 200 µm

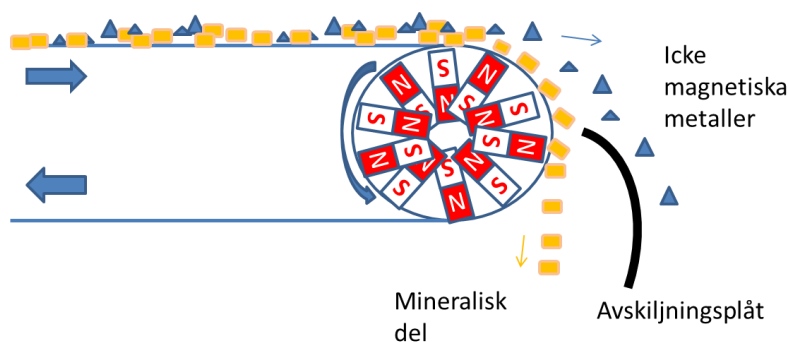
Projektet har inte kunnat bekräfta eller vederlägga hypotesen om aluminiumfolie, men sannolikheten för detta borde kunna klargöras med framtida plockanalys av

bränsle som går in i pannan. Är där överhuvudtaget tilläckligt med aluminiumbelagd kartong eller annan aluminiumfolie i avfallet för att förklara de mängder som återfinns i flygaskan? Denna typ av kartong borde egentligen vara utsorterad till annan återvinning i ett tidigare skede.

Virvelströmseparation (Eddy Current Separation)

Virvelströmseparation fungerar genom att utsätta partiklarna för ett starkt och snabbt växlande magnetfält alstrat genom ett antal permanentmagneter (neodymmagneter) placerade med växlande polaritet på en rotor under transportbandets ände. Icke-magnetiska metaller med en hög elektrisk ledningsförmåga (konduktivitet) blir därmed på grund av det växlande magnetfältet tillfälligt magnetiserade pga. av elektrisk ström som alstras i materialet (Lenz lag) och katapulteras därmed ut ifrån transportbandet och landar längre bort än de mineraliska partiklarna som faller rakt ner. Optimal avskiljning fås bland annat genom finjustering av avskiljningsplåtens läge mellan de olika fallande materialströmmarna (se Figur 8). Styrkan på denna katapulteffekt beror dels på hastigheten på rotorn med magneter och därmed hur snabbt magnetfältet alternerar, men också på förhållandet mellan metallpartiklarnas ledningsförmåga och densitet. Aluminium lämpar sig här speciellt bra för denna teknik då den har hög ledningsförmåga och en låg densitet, men det fungerar även för andra metaller som koppar, silver, zink, mfl. (se Tabell 9).

Separation av icke magnetiska metaller med virvelströmseparation (ECS) är också den metod som är absolut vanligast och kostnadseffektivast för återvinning av bland annat aluminium och koppar ur torra bottenaskor (IBA) [10].



Figur 8. En schematisk skiss av hur virvelströmseparation av icke-magnetiska metaller ifrån en mineralisk fraktion som t.ex. aska fungerar.

Tabell 9. Konduktivitet, densitet och resulterande repulsiv utsluningskraft av olika metaller. Ju högre katapultkraft desto mer lämpad är virvelströmseparation för dess avskiljning, då de slungas längre ut från transportbandet [10]

Metall	Konduktivitet [1/Ωm]	Densitet [kg/m ³]	Resulterande repulsiv katapultkraft [m ² /Ω]
Aluminium	37 000 000	2 700	13704
Koppar	59 900 000	8 960	6685
Silver	62 100 000	10 500	5914
Zink	16 900 000	7 140	2367
Guld	41 700 000	19 320	2158
Brons	7 100 000	8 900	798
Rostfritt stål	1 400 000	7 800	179

Metoden borde därför också vara den mest lämpliga metoden för avskiljning av metalliskt aluminium ur flygaska, men den begränsas av partikelstorleken, som enligt specifikationer ifrån leverantörer skall gärna vara större än 5 mm för en effektiv separation. Enligt vetenskapliga litteraturen uppskattas ofta 1 mm som en praktisk gräns för virvelströmseparation, då den relativa effekten av friktion ifrån transport bandet samt interaktion med andra partiklar som den repulsiva katapultkraften måste övervinna för att slungas ut, ökar ju mindre partiklarna blir [9].

Men på senare tid har det skett nyutveckling av högfrekventa ECS som har en förbättrad effektivitet, även för mindre partikelstorlekar. Det är dock viktigt att partiklarna har ungefär samma storlek i fraktionen som sorteras för att detta skall fungera effektivt. Till exempel siktar företaget AFATEK i Danmark sin krossade bottenaska/ slaggrest i fem olika fraktioner (50 - 18, 18 - 9, 9-4, 4-1,6 och 1,6 - 0,5 mm) som var och en går till en separat ECS för avskiljning av främst aluminium och koppar [10].

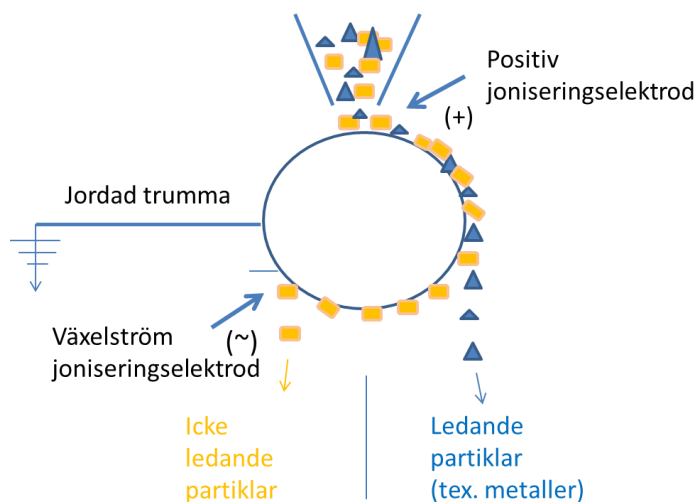
Vid Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung i Schweiz finns anläggningen KEZO (Kehrichtverwertung Zürcher Oberland) som har tagit konceptet ytterligare ett steg och använder härmed en siktfraktion med partikel storlekar ända ner till 0,2 - 0,7 mm [10], vilket är den minsta partikelstorlek som använts i en ECS som kunnat återfinnas i litteraturen.

Projektledningen tog därför kontakt med KEZO-anläggningen i Schweiz, som också visade ett intresse att försöka använda flygaskorna från projektet för att se om det framgångsrikt skulle kunna gå att avskilja metalliskt aluminium i de små fraktionerna som föreligger. Utmaningen ligger här i att majoriteten av partiklarna i flygaska återfinns som mindre än 75 µm (se Figur 4 och Figur 5). Prover sändes till Schweiz för inledande tester men på grund av personalbrist hos anläggningen kommer inga resultat att komma fram innan projektiden är slut. Då försöken kommer att ske utan kostnad och projektansökan inte inkluderade reella experiment med mekanisk avskiljning påverkar detta dock ej de resultat som kan förväntas av studien enligt ansökan.

Elektrostatisk separation

En annan metod som också utnyttjar skillnaden i elektrisk ledningsförmåga för att separera olika material är elektrostatisk separation. Genom att ladda partiklar mellan två joniseringselektroder kan man separera ledande ifrån icke ledande material. Det finns ett flertal möjliga tekniska konstruktioner som utnyttjar denna princip, Figur 9 visar en schematisk skiss av principen för en sådan lösning.

Elektrostatisk separation fungerar till skillnad ifrån ECS även utmärkt för mycket små partiklar. Tillverkare anger ofta att den fungerar mycket effektivt även för partiklar $< 100 \mu\text{m}$ [11]. En nackdel är dock att den inte gör skillnad på olika ledande material och därför även separerar oförbränt material innehållande kol i samma fraktion som metallpartiklar. Metoden är så bra på att separera just oförbränt ifrån de mineraliska delarna i flygaska att detta används i stor skala för att uppgradera och rensa flygaska som används till cementproduktion [12].



Figur 9. En schematisk skiss av hur en elektrostatisk separation av elektrisk ledande ifrån en icke ledande partiklar fungerar.

Metoden borde vara väl lämpad att separera ledande Al-partiklar ifrån den mineraliska icke ledande delen i flygaska som undersökt i det här projektet. Men då andelen oförbränt i flygaska är ungefär den samma som andelen metallisk Al (~5%) kommer troligtvis ungefär hälften av fraktionen bestå av partiklar med oförbränt. Detta borde dock kunna avskiljas i ett senare steg.

Skumflotation

Med tanke på den ringa partikelstorleken på askan, övervägdes även möjligheten att separera aluminium med hjälp av skumflotation (Froth flotation) som är en vanlig process i gruv- och mineralindustrin [13]. Metoden bygger på att man får hydrofoba partiklar att binda till ytan på luftbubblor (skum) i ett hydrofilt medium. Men med tanke på metalliskt aluminiums reaktion med vatten, samt den i övrigt komplexa kemien i en flygaska, behöver man dock fundera på andra

medium eller eventuell pH-reglering om denna metod skall användas på flygaska. Denna förundersökning utesluter inte att metoden kunde fungera men det skulle behövas en hel del expertis och djupare kunskap om denna process för att undersöka detta vidare.

Andra industrier med liknande utmaningar

I den sekundära aluminiumindustrin smältverk bildas en del slaggrester innehållande olika metalloxider och salter. Denna slaggrest har tidigare gått till deponi, men på grund av ekonomiska, men också miljömässiga skäl, är trenden att försöka upparbeta och återanvända denna restström i produktionen. Vid smältverken bildas också ett slaggdamm som samlas upp i filtrerad utsugningsluft. Detta damm har en typisk koncentration av metalliskt aluminium omkring 5 till 20 % [14], där den lägre koncentrationen kan liknas vid den som återfinns i flygaskor ifrån avfallseldade fluidbäddar (se Figur 4 och Figur 5). Övriga beståndsdelar i slaggen är olika metalloxider (tex. järn, aluminium, magnesium) men också salter samt mineraliska delar som SiO_2 och CaO . Även i detta avseende är där likheter med askor som typiskt utgörs av samma huvudkomponenter. Ett spår för framtida undersökningar kunde därför vara att undersöka om flygaska ifrån avfallseldade fluidbäddar eventuellt kunde tillföras någon av de processer som processerar slaggdamm. Eventuella störningar ifrån andra ämnen i aska måste dock utredas.

Bedömning av potentialen för nyttiggörande av metalliskt aluminium

Baserat på hur många ton flygaska som produceras i respektive anläggning per år ihop med uppskattade priser på den slutliga produkten (metalliskt aluminiumpulver eller H_2 producerat från flygaskan) har en potentialbedömning gjorts för att se vilket av alternativen som skulle vara mest ekonomiskt fördelaktigt, om tekniken för att avskilja produkten visar sig välfungerande. Tabell 10 visar hur många ton flygaska per år som produceras vid de tre anläggningarna som medverkar i projektet.

Tabell 10. Mängd producerad flygaska per år i de projektmedverkande anläggningarna

Anläggning	Producerad flygaska (ton/år)
Borås Energi & Miljö	12 000
Mälarenergi	22 000
E.ON Värme Sverige	29 000

Återvinning av metalliskt aluminium

Om det identifieras en praktiskt möjlig metod för att avskilja metalliskt aluminium mekaniskt skulle det finkorniga pulver som utvinns kunna utnyttjas som källa för återvunnet aluminium. Det är dock väldigt svårt att uppskatta vad priset på en sådan fraktion skulle kunna vara eftersom det är svårt att säga hur kontaminerad den är. Vid kontakt med bolag som handlar med återvunnen metall av olika klasser bekräftas denna bild och de vill inte ge ett estimerat pris utan att först ha sett ett aluminiumprov. Dessutom beror möjliga priser också på

kontinuitet i produktion och stabilitet i produktens kvalitet för att kunna hitta en kund som är villig att köpa metallen.

För att illustrera det möjliga värdet av metalliskt aluminium i flygaskorna antas det att det aluminium som kan utvinnas är av låg kvalitet och prissätts till halva priset av det lägsta priset på aluminiumskrot som värderas mellan 2 – 10 kr/ton [15].

En beräkning baserat på dessa antaganden presenteras i Tabell 11. Resultatet av denna överslagsberäkning visar att det finns en ekonomisk potential i flygaskorna. Dock skulle en verklig ekonomisk vinst förmodligen kräva att anläggningar gick samman och investerade i en storskalig utrustning som kan avskilja det metalliska aluminiumet för att hålla volymen konstant (självfallet förutsatt att en sådan utrustning finns och fungerar). Ett tydligt resultat är att om en mekanisk avskiljning skulle fungera så kan mängden flygaska minskas, om än marginellt, vilket i sig är en miljövinst.

Eftersom renhet- och kvalitetsfrågan är så viktig för att kunna avgöra värdet och användningsområdena för det metalliska aluminiumet har inga andra möjliga avsättningsområden kunnat kartläggas. Detta eftersom ingen metod för att mekaniskt avskilja metallen hittats i litteraturstudien och därav finns ingen fakta att tillgå kring kontaminering, dominerande storleksområden, i vilken fraktion mest metalliskt aluminium återfinns, för den avskilda produkten eller effektivitet vid avskiljningen. Då ingen möjlig metod kunnat identifieras är det heller inte möjligt att inkludera omkostnader för själva separationen.

Det är värt att notera att det estimerade priset för aluminiumvärdet i Tabell 11 är satt väldigt konservativt jämfört med andra rapporter som estimerat värdet av aluminium utvunnet ifrån bottenaskor med ett betydligt högre pris på skrotvärdigt aluminium (ca 8000 kr/ton) [10].

Tabell 11. Kraftigt estimerat värde på metalliskt aluminium i flygaska vid mekanisk avskiljning

Anläggning	Medelvärde flygaska (ton/år)	Konc. Met- Al i askan (%)	Mängd Met- Al i askan (ton/år)	Al-värde (sek/ton)	Askans Al- värde (sek/år)
BEM	12 000	4,5	523	1000	540 000
ME	22 000	5,8	1260	1000	1 276 000
E.ON	29 000	3,6	1044	1000	1 044 000

Produktion av H₂ från flygaskor

Om man baserar potentialutvärderingen för H₂-produktion på antagandet att all metallisk aluminium i askorna skulle kunna användas och omvandlas enligt ett genomsnitt av de värden som uppmättes vid analysen i Tabell 5, samt för utveckling i vatten ett genomsnitt ifrån

För aska 1 och 2 reagerar bara en mindre del (ca 10-20 %) av den totala mängd metalliskt aluminium som finns närvarande i askorna och efter 2 dygn har reaktionen avstannat. För aska 3 reagerar mer än hälften (ca 60 %) av den totala

mängd metalliskt aluminium som finns närvarande under 7 dygn och då pågår fortfarande reaktionen men relativt långsamt. pH i vätskan i slutet av försöken är intervallet 10,1-10,6 vilket är relativt lågt för att ha en effektiv utveckling av H₂ från oxidation av aluminium som visats tidigare. Askorna är alltså inte tillräckligt basiska för att man med vatten ska kunna tillgodogöra sig den mängd metalliskt aluminium som finns närvarande i askorna. I vattenfasen varierar pH också med tiden vilket visas för de olika askorna i Figur 3.

Tabell 6, skulle värdet av framställningen kunna bedömas enligt Tabell 12.

I den här beräkningen har det antagits att det vid maximerad utvinning bildas 70 ml H₂/g aska och i vatten endast 10 ml/g aska. Vidare har i brist på bättre data, ett värde som motsvarar 1/3 del av priset på H₂ som säljs på tankställen för vätgasdrivna bilar (90 kr/kg => 8,09 kr/m³) [16] använts som ett estimat för produktionsvärdet på den producerade vätgasen innan den går till distribution, dvs 2,70 kr/m³. Estimerade produktionspriser för produktion av H₂ (30 bar) med moderna elektrolysörer ligger på ca. 40 - 45 kr/kg [16].

Viktigt att påpeka är också att det i den här beräkningen inte har tagits hänsyn till kostnader för potentiell användning av NaOH/H₂O eller vidare omhändertagande av den våta askåterstod som blir kvar och eventuellt kan behöva specialbehandlas.

Även i detta fall finns det alltså teoretiskt sett en värdepotential i det metalliska aluminiumet men även här skulle anläggningar förmodligen göra en större vinst på att samagera i en eventuell anläggning.

Jämförelse mellan den ekonomiska potentialen hos mekanisk avskiljning respektive H₂-produktion från metalliskt aluminium i flygaska

Baserat på de beräkningar och antagande som gjorts ovan visar båda metoderna en ekonomisk potential för återvinning av det metalliska aluminium som finns i flygaskan. Observera att ingen av beräkningarna innefattar sparade pengar för anläggningar som kommer av att askvolymen minskar, vilket i sin tur skulle kunna öka vinsten ytterligare.

Dock är det ju onekligen så att ingen bevisat funktionell mekanisk metod kunnat identifieras och de kemiska experimenten visar att H₂-produktionen är avstannande och därmed inte sker till fullt utbyte utan tillsats av pH-höjande kemikalier. Detta medför att det fortfarande krävs fler steg att ta innan en utvinning av det metalliska aluminiumet är möjlig i stor skala.

Tabell 12. Kraftigt estimerat värde på metalliskt aluminium i flygaska vid produktion av H₂

Anläggning	Medelvärde flygaska (ton/år)	Estimerad möjlig H ₂ -produktion max i NaOH (m ³ /år, 1atm)	Värde ren H ₂ (sek/år)	Estimerad möjlig H ₂ -produktion i H ₂ O (m ³ /år, 1atm)	Värde ren H ₂ (sek/år)
BEM	12 000	840 000	2 265 000	120 000	485 000
ME	22 000	1 540 000	4 153 000	220 000	890 000
E.ON	29 000	2 030 000	5 474 000	290 000	1 173 000

Slutsatser och nyttiggörande

Slutsatser från de kemiska experimenten

- Askorna som provtagits i projektet innehåller en relativt hög halt metalliskt aluminium (4-6 vikt-%).
- I ett slutet kärl sker ingen märkbar förändring av halten metalliskt aluminium i askorna under en period av 2 månader.
- Det är en relativt god överensstämmelse mellan halten metalliskt aluminium i askor bestämd enligt CEN/TS 15412 Metod A och beräknad utifrån mängd utvecklad gas då askan är i kontakt med 0,75 M NaOH.
- Utvecklingen av H_2 från oxidation av metalliskt aluminium är kraftigt pH-beroende och kommer att resultera i en pH-sänkning som motverkar vidare vätgasutveckling om man inte från början använder relativt basiska förhållanden där denna effekt kan försummas.
- Två av askorna som studerats är inte tillräckligt basiska för att ge en fullständig oxidation av metalliskt aluminium i kontakt med vatten. För den tredje askan stannar inte vätgasutvecklingen av helt under de 7 dagar då mätningen pågår men troligen kommer man inte att nå en fullständig oxidation i kontakt med vatten för denna aska heller.
- Närvaro av järn (III) (Fe(III)) och klorid (Cl⁻) i askan har ingen påvisbar effekt på vätgasutvecklingen från metalliskt aluminium.
- Vätgasutvecklingen från olika storleksfraktioner har bestämts för två av askorna. För en av dessa askor fann man att för den minsta storleksfraktionen som är $<75\ \mu\text{m}$ är vätgasutvecklingen större än för hela askan vilket innebär att halten metalliskt aluminium i den minsta storleksfraktionen är högre än i hela askan. För den andra askan kunde man inte se någon större skillnad mellan olika storleksfraktioner.

Slutsatser från litteraturstudien och potentialbedömningen

- Virvelströmseparation (Eddy Current Separation) har potential för att mekaniskt avskilja metalliskt aluminium, men det återstår att bevisa att den även kan fungera i praktiken för partikelstorlekar som återfinns i flygaskor
- Elektrostatiske separatorer är inte begränsade av partikelstorleken i flygaska, men kan troligtvis störas av oförbränt material i askan. Även här saknas det praktiska försök om metoden är lämplig för mekanisk separation av metalliskt aluminium.
- Även om tekniken med virvelströmseparator eller elektrostatisk separator skulle fungera för flygaska, så bedöms den ekonomiska potentialen av att utvinna aluminium som osäker pga. av osäker kvalitet och därmed pris på utvunnet aluminium. Men skulle det fungera är det en relativt enkla

metoder att applicera och likaså skulle hantering av den, ifrån metalliskt aluminium, avskilda askan inte kräva annan utrustning än den som används idag.

- Den ekonomiska potentialen för H₂-produktion är med gjorda estimat högre än för återvinning av metalliskt aluminium men också betydligt osäkrare då det är svårt att estimerar både en dedikerad mottagare av gasen samt vad den är villig att betala samt kostnad för produktionsprocessen. Våta restströmmar av behandlad aska ifrån en sådan process kommer troligtvis kräva ytterligare behandling. Klart är dock att tillsats av vatten inte är tillräcklig för en fullständig process.
- Den miljömässiga potentialen ligger i att om man möjligen kunde återvinna aluminium mekaniskt skulle energi sparas både när malm bryts men framförallt vid framställandet av metalliskt aluminium.
- Mängden aska som behöver behandlas minskar marginellt om den metallisk aluminium kunnat separeras. Däremot minskar mängden aska som är H₂-producerande med 100 %, vilket innebär att riskerna med att hantera askan minskar kraftigt.

Nästa steg

Projektkonsortiet siktar på att kunna fortsätta med studier om att tillgodogöra potentialen av metalliskt aluminium i flygaska men bedömde att underlaget inte ännu är tillräckligt för att söka vidare medel från Re:Source. Däremot förs diskussioner med smältverk om intresse, med andra forskargrupper som fokuserar på andra metaller (för att göra en gemensam insats) och med KEZO-anläggningen i Schweiz för att följa upp de resultat de kan ge oss om storleksgräns för avskiljning i askorna.

Det vore också intressant att kartlägga ursprunget för metalliskt aluminium för att kunna bekräfta att det är förpackningar, exempelvis dryckesförpackningar, som orsakar de höga halterna. Om detta är den dominerande källan kommer ju halten metalliskt aluminium minska allteftersom vi blir bättre på att efterleva de utsorteringsmål som finns, vilket också är en viktig aspekt i frågan.

Projektgruppen avser även att följa upp intresset hos andra industrier, så som när det gäller damm i smältverk, och se om det kan utvecklas metoder som kan vara tillämpningsbara för båda typerna av aluminiumrest.

Projektkommunikation

Projektet har nämnts i följande sammanhang:

- Vid presentation av artikeln ”Fuel characterisation at the world’s largest waste-fired CFB-boiler in Västerås, Sweden” vid den vetenskapliga konferensen ”The impact of fuel on power production” i Prag som anordnades av Czech Technical University in Prague i september 2016.

Projektet som presenterades var ett samarbetsprojekt där SP och Mälarenergi identifierade höga halter metalliskt aluminium i Mälarenergis bränsle, vilket till viss del låg till grund för detta projekt som därav nämndes som fortsättning på samarbetet. Vid konferensen deltog 60 personer från universitet, företag och forskningsinstitutioner från Europa, Asien och Nordamerika.

- Vid presentation (av ovan nämnda projekt) ihop med Mälarenergi vid Inspectas kraftvärmedagar i oktober 2016. Vid kraftvärmedagarna deltog ca 150 representanter från olika delar av förbränningsbranschen (panntillverkare, anläggningsägare, forskare och andra aktörer inom branschen). Även här adresserades den aktuella frågan om att kunna återvinna metall ur flygaska och projektet (som då var i uppstartsfas) nämndes.
- Projektet har presenterats vid en workshop inom RISE, där målet varit att hitta samarbeten mellan svenska institut inom området Berg – Mineral – Gruva, i december 2016.

Referenser

- [1] Avfall Sverige: Svensk Avfallshantering 2016 (http://www.avfallsverige.se/fileadmin/uploads/Rapporter/sah_2016_webb.pdf)
- [2] Mizutani, S., Sakai, S-I., Takatsuki, H. Investigation of hydrogen generation from municipal solid waste incineration fly ash. Journal of Material Cycles and Waste Management 1999 (2) 16-23. ISSN 1438-4957.
- [3] http://www.energiaskor.se/pdf-dokument/Vattgas_bildning_i_aska_april07.pdf
- [4] Johansson, I., Sahlin, E., von Bahr, B., Björkmalm, J., Todorovic Olsson, J. Kritiska metaller i svenska avfallsaskor. Waste Refinery rapport 56. 2013.
- [5] Arm, M., Lindeberg, J., Rodin, Å., Öhrström, A., Backman, R., Öhman, M., Boström, D. Gasbildning i aska. 2006 Värmeforskrappport 957.
- [6] Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. 4th ed. Vol. 13 1995, New York NY: John Wiley & Sons, Inc.
- [7] Backman, R., Berg, M., Boström, D., Hirota, C., Öhman, M., Öhström, A., Metalliskt aluminium i förbränningen, 2007 Värmeforskrappport 1008
- [8] CEN/TS 15412 Fasta återvunna bränslen – Metoder för bestämning av metalliskt aluminium, 2014, European committee for standardization: Brussels.
- [9] Settiam F, et al., Eddy current separation of fine separation of fine non-ferrous particles from bulk streams, Physical Separation in Science and Engineering, 2004, Vol. 13, No. 1, pp. 15–23
- [10] ISWA - Working group on energy recovery, Bottom ash from WtE Plants - Metal Recovery and Utilization, ISWA report 2015,

- http://www.iswa.org/index.php?eID=tx_iswaknowledgebase_download&documentUid=4592
- [11] Kommunikation med firma HAMOS som tillverkar och säljer elektrostatiska separatorer,
http://www.hamos.com/front_content.php?idcat=35&idart=48&changelang=2 (2017-02-23)
- [12] Bittner et al. , Separation Technologies' Automated Fly Ash Beneficiation Process selected for New Korean Power Plant. Conference Paper , 2013 , <http://www.flyash.info/2013/036-Gasiorowski-2013.pdf>
- [13] https://en.wikipedia.org/wiki/Froth_flotation
- [14] Lorber K.E., Antrekowitsch H. Treatment and disposal of residues from aluminium dross recovery,
<http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=14224>
- [15] <http://www.recycla.se/sv/skrotpriser/skrotpriser-aluminium/> (besökt 2017-01-26)
- [16] Vätgas Sverige, Personlig kommunikation med omvärldsanalytiker Erik Wiberg, (2017-02-19). erik.wiberg@vatgas.se