

Energimyndighetens titel på projektet – svenska Borttagande/fastläggande av antimon i avfallsflygaska	
Energimyndighetens titel på projektet – engelska Removal/stabilisation of antimony in fly ash from combustion of municipal solid waste	
Universitet/högskola/företag Chalmers tekniska högskola	Avdelning/institution Institutionen för Kemi och Kemiteknik/Avdelningen Energi och Material
Adress Kemivägen 4; 412 96 Göteborg	
Namn på projektledare Britt-Marie Steenari	
Namn på ev övriga projektdeltagare Toni Gutknecht (Chalmers) Henrik Jilvero, Christer Forsgren och Erik Rasmussen (Stena Metall AB)	
Nyckelord: 5-7 st Avfallsförbränning, flygaska, Haloseprocessen, antimon, bly, lakning	

Förord

Projektet har finansierats av Strategiska Innovationsprogrammet Re:Source och av Stena Metall AB.

I projektgruppen har följande personer ingått, förutom B-M Steenari som har varit projektledare:

Toni Gutknecht, doktorand i gruppen Industriell Materialåtervinning på Institutionen för Kemi och Kemiteknik, Chalmers. Toni har gjort huvuddelen av det experimentella arbetet på Chalmers och skrivit den rapport på engelska som ligger som en bilaga till Huvudrapporten.

Henrik Jilvero, Stena Metall AB, som har varit kontaktperson mellan Chalmers och Stena Metall AB.

Erik Rasmussen, Stena Metall AB, som har behandlat flygaskan från avfallsförbränningsanläggningen i Amagerforbrennings och Vestforbrennings anläggningar med Halosep-processen. Stena Metall AB har även bidragit med faktaunderlag i form av en rapport om lakningsegenskaper hos de Halosepbehandlade flygaskorna.

Innehållsförteckning

Förord.....	1
Innehållsförteckning	2
Sammanfattning	2
Summary	3
Inledning/Bakgrund	3
Genomförande	6
Resultat	7
Diskussion.....	14
Publikationslista.....	15
Referenser, källor	15
Bilagor	16

Sammanfattning

I projektet studerades obehandlad avfallsflygaska och samma aska efter behandling med Stena Metalls process Halosep. Syftet var att laka bort så mycket som möjligt av det antimon som fanns i askorna som en metod för att minska lakbarheten för antimon i den behandlade askresten. Bakgrunden var att det har visat sig svårt att uppnå en tillräcklig stabilitet hos avfallsflygaskor mot utlakning av just antimon. Även efter behandling med Halosep-processen, som är designad för att avlägsna eller stabilisera lösliga salter och metallföreningar i flygaskan, överskrider utlakningen av antimon ibland gränsvärdena för mottagning på deponi.

Resultaten visade att det krävs ett pH på ca 1 och ett viktförhållande för vätska till aska på 20 för att avlägsna 20% av askans antimon. Detta gäller både för obehandlad aska och aska som redan behandlats med Halosep-processen. Om pH i lakvätskan höjs minskar utlakningen av antimon. Eftersom relativt mycket av askans bulkmineraller löses upp samtidigt i lakningen är sur utlakning av antimon troligen inte en ekonomiskt gynnsam metod för antimonåtervinning från avfallsflygaska.

Våra resultat visar också att Halosep-processen följt av ett extra tvättsteg vid pH 6 minskar mobiliteten för antimon. När flygaska som behandlats så utsattes för vattenlakning i vätska till aska förhållandet 10 gav den en lakning av antimon som låg under eller nära gränsvärdet för mottagning på deponi för farligt avfall.

Kemin för antimon i förbränning är inte klarlagd och därmed är det inte heller känt vilka antimonföreningar som finns i askorna. Den informationen är mycket viktig för att göra det möjligt att ta fram metoder för att återvinna antimon ur askor eller att stabilisera den i askorna. Ett av våra nästa steg i arbetet kring antimon i avfallsaska är att göra röntgenspektroskopiska studier av antimon i askprover på MaxIV laboratoriet i Lund.

Intresset för antimon i olika avfall baserar sig på att antimon är en av de element som är verkligt kritiska, d.v.s. där de kända reserverna i naturen beräknas ta slut inom kort.

Summary

In this project untreated fly ash from combustion of municipal solid waste (MSWI) and the same ash after treatment with the Halosep process developed by Stena Metall AB were studied. The aim was to leach out as much as possible of the antimony present in the ashes in order to decrease the leachability of antimony in the treated ash residue. The background was that it has been shown that it is difficult to reach a sufficient stability against leaching especially for antimony when using the Halosep process. This process has been designed to remove or stabilize soluble salts and metal compounds in the fly ash. However, the fly ashes occasionally leaches too much antimony after Halosep treatment for the ash to comply with the landfill acceptance criteria.

The results showed that a pH of 1 and a liquid to solid weight ratio of 20 for leachate and ash are needed in order to remove 20% of the antimony in the ash. Both the original fly ash and the Halosep treated ash showed the same results. If the pH in the leaching liquid is increased the antimony yield decreases. Since a relatively large fraction of the bulk minerals in the ash are dissolved at the same time, an acidic leaching of antimony is probably not an economically feasible method for recovery of antimony from MSWI fly ash.

Our results also show that the Halosep process followed by an extra washing step at pH 6 decreases the mobility of antimony in the ash. When fly ash that had been treated like that was exposed to water leaching with the liquid to solid ratio 10, the leaching of antimony was below or close to the limit value for admittance to a landfill for hazardous waste.

The chemistry of antimony in combustion is not clarified and consequently it is not known what compounds of antimony that are present in the ashes. That information is very important for the efforts to develop methods to recover the antimony or to stabilize it in the ashes. One of the next steps in our work about antimony in MSWI fly ash is to do X-ray spectroscopic investigations of the antimony speciation in ash samples at the MAXIV Laboratory in Lund, Sweden.

The interest in antimony in various wastes is based on the fact that antimony is one of the elements that are truly critical, meaning that the known reserve in nature will be depleted within a short time.

Inledning/Bakgrund

Förbränning av hushållsavfall är en integrerad del av Sveriges energisystem och avfallshanteringssystem. Hushållsavfall är ett komplicerat bränsle som innehåller en lång rad ämnen, bland annat olika metallföreningar. Strikta regler gäller för rening av rökgaserna och många metallföreningar ansamlas i filter och andra rökgasreningssteg, det vill säga ansamlas i flygaskan. En väsentlig andel av

flygaskan utgörs av salter och andra föreningar som är lösliga och kan lakas ut i en deponi. Det gör att flygaskan måste behandlas för att uppfylla gränsvärdena för lakning för att godtas för mottagning på deponi för farligt avfall eller i bästa fall för ofarligt avfall.

Bland de mest problematiska metallerna i flygaskan finner vi arsenik, antimon, kadmium, koppar, krom, bly, kvicksilver och zink. Gränsvärdena för deras lakning framgår av Tabell 1.

Tabell 1: Gränsvärden för utlakning av granulärt avfall som accepters vid deponier för icke-farligt och farligt avfall i enlighet med artikel 16 och bilaga II till direktiv 1999/31/EC [1].

Components	Non-Hazardous waste		Hazardous waste	
	L/S = 2 l/kg mg/kg dry substance	L/S = 10 l/kg mg/kg dry substance	L/S = 2 l/kg mg/kg dry substance	L/S = 10 l/kg mg/kg dry substance
As	0.4	2	6	25
Ba	30	100	100	300
Cd	0.6	1	3	5
Cr	4	10	25	70
Cu	25	50	50	100
Hg	0.05	0.2	0.5	2
Mo	5	10	20	30
Ni	5	10	20	40
Pb	5	10	25	50
Sb	0.2	0.7	2	5
Se	0.3	0.5	4	7
Zn	25	50	90	200
Klorid	10 000	15 000	17 000	25 000
Fluorid	60	150	200	500
Sulfat	10 000	20 000	25 000	50 000

Svårigheterna att uppfylla dessa gränsvärden för avfallsflygaska har medfört att svenska förbränningsanläggningar skickar sin flygaska till Noah AS i Norge som använder den till att neutralisera avfallssyra från pigmenttillverkning och sedan deponerar materialet i ett kalkbrott.

En alternativ metod för stabilisering av flygaska, som skulle kunna användas lokalt för att ge flygaskan lakningsegenskaper som överensstämmer med reglerna för mottagning på svenska deponier är Stena Metall AB's HALOgen SEPARation (HALOSEP) process. Halosep-metoden baseras på användande av sur vätska från rökgasskrubbern vid förbränningspannan för att laka ut salter och metallföreningar ur flygaskan. Den tvättade askresten filtreras och tvättas ytterligare innan den transporteras till deponi eller används som konstruktionsmaterial. Metallföreningarna fälls ut och fällningen kan tas emot av ett smältverk. Den återstående vattenfasen innehåller mest klorider av kalium, natrium och kalcium och kan oftast släppas ut i havet.

Ett problem har dock varit att antimon ligger kvar i den fasta askresten och ibland uppvisar en för stor lakbarhet för att askan ska kunna deponeras. Detta är bakgrunden till det aktuella projektet där syftet var att utreda om det skulle vara

möjligt att antingen avlägsna (eventuellt för återvinning) eller fastlägga antimon genom en ytterligare behandling med en vätskefas med lämpligt pH.

Antimon kommer med avfallet i form av flamskyddsmedel i textilier, i pigment, som rester av polymerisationskatalysatorer vid plasttillverkning och i vissa andra kemikalier. Antimon är listad som ett kritiskt element både i EU och i USA och de nu kända reserverna beräknas bara räcka till 2028. Detta gör att det är viktigt att utveckla återvinningsmetoder för antimon. Dessutom är antimon i vissa former miljögiftigt och ska hindras från att laka ut i naturen.

Det finns mer än 100 antimonmineral i naturen men den industriellt viktigaste föreningen är Sb_2O_3 (antimontrioxid). Användningen av denna förening som flamskyddsmedel förutses öka med 3-4% årligen. Övriga tekniskt viktiga antimonföreningar visas i Tabell 2.

Tabell 2: Lista över antimonföreningar och deras vanligaste användningsområden [5, 6].

Antimony Compounds	Uses
Sb Metal	batteries, solder, electrical wire, pipe, ammunition
Antimony Oxide Sb_2O_3	catalyst for polyethylene terephthalate production halogen-compound flame retarding formulations paints, plastics, textiles and rubber white pigment in paints
Antimony Pentoxide Sb_2O_5	flame retardants
Sodium Antimonite, $\text{NaSb}(\text{OH})_6$	flame retardants decolorizing glass refining agents for optical glass
Antimony Trisulfide, Sb_2S_3	pigment in black, vermilion, yellow, and orange camouflage paints because it reflects infrared radar liners of automobile brakes
Antimony Pentasulfide, Sb_2S_5	vulcanizing agent in the production of red rubber
Other antimony compounds	used in catalysts, pesticides, ammunition, and medicines

Sb_2O_3 har en smältpunkt på 655 °C och övergår i gasfas (sublimerar) därefter. I fast fas kan antimontrioxid ha två olika kristallstrukturer. Båda dessa former är lösliga i KOH, HCl, vinsyra och ättiksyra.

Den flamdämpande effekten av Sb_2O_3 baseras på en kombination med en halogeninnehållande förening. I den flamdämpande reaktionskedjan bildas olika halogenerade antimonföreningar i gasform. Ytterligare reaktioner kan sedan ge Sb_2O_3 igen, men också Sb_2O_4 . Dessa reaktioner som går över gasfas kan bidra till att antimon hamnar i flygaskan. Antimonföreningar som i litteraturen har föreslagits som möjliga att finna i flygaska är Sb_2O_3 , SbO_2 , Sb_2O_5 , SbCl_3 , SbCl_5 , och $\text{Ca}_3(\text{SbO}_4)_2$ [11, 13, 14]. På grund av att Sb-halten i aska är låg (typiskt 100 – 3000 mg/kg) är det svårt att direkt identifiera de föreningar som finns i askan. En metod som kan ge information om oxidationstal och möjliga föreningar är synkrotronstrålningsbaserad röntgenabsorptionspektroskopi (XAS). Man är dock oftast beroende av att ha ett antal relevanta rena föreningar att jämföra med. Takaoka och medarbetare [11] har använt denna metod för avfallsflygaskor och deras resultat indikerade att antimon fanns i formen Sb(V) d.v.s. med oxidationstalet fem och troligen i Sb_2O_5 . Detta är dock det enda publicerade

arbete som har rapporterat möjlig speciering av antimon ännu. Mera data behövs innan vi kan avgöra hur olika förbränningsprocesser, olika innehåll i bränslet etc påverkar antimonkemin.

Kunskap om vilka antimonföreningar som finns i flygaskan skulle väsentligt underlätta utvecklingen av askbehandlingsprocesser, såsom HALOSEP, så att antimon antingen kan tas bort ur askan eller fastläggas så att lakbarheten blir tillräckligt låg. Projektgruppen på Chalmers avser att göra XAS mätningar för antimon på MaxIV laboratoriet i Lund när mätstationen BALDER är klar för användning vilket troligen blir i slutet av 2017.

Det projekt som beskrivs i denna rapport var ett kort (6 månader) förprojekt inom Strategiska Innovationsprogrammet Re:Source. Den korta projekttiden gjorde att vissa delar av det vi hade planerat att göra (experiment för att studera utlakning av antimon från flygaskorna med vinsyra respektive ättiksyra) inte hanns med. Sådana experiment kommer dock att göras inom ramen för Toni Gutknechts doktorandprojekt vilket kommer att ge mera information om möjligheterna att utvinna antimon från avfallsaska. De resultat som erhöles inom projektet tillsammans med de resultat som tillkommer under resten av 2017 kommer att presenteras i en artikel för en vetenskaplig tidskrift och utgöra en del av Tonis doktorsavhandling.

Genomförande

I projektet har två flygaskprover ingått, dels en obehandlad flygaska från Amagerforbrenning (Danmark) avfallspanna som är baserad på rostertekniken; dels samma flygaska behandlad med HALOSEP-metoden. Stena Metall AB levererade askproverna och utförde behandlingen med HALOSEP. HALOSEP-anläggningen står vid förbränningsanläggningen och utnyttjar den skrubbeväska som finns där.

Totalhalter av huvudelement och relevanta spårmetaller i askproverna (baserat på torr massa) bestämdes av Eurofins laboratorium Inductive Coupled Plasma spectrometry (ICP) efter total upplösning av proverna.

På Chalmers gjordes mineralogianalys med röntgendiffraktion (XRD) för att identifiera de viktigaste kristallina föreningarna. Med denna metod kan kristallina föreningar som finns i provet i halter över ca 2vikt% identifieras. En Bruker 2D Phaser X-ray diffraktometer med en strålkälla som ger koppars karakteristiska röntgenvåglängd användes. Provens diffraktionsdata jämfördes med standards i databasen Joint Committee of Powder Diffraction Standards database [18].

Provernas mikrostruktur undersöktes med elektronmikroskopi och ett FEI Quanta 200 environmental Scanning Electron Microscope användes.

Lakningsförsöken utfördes med vätske till fastfas förhållande (L/S) 20 baserat på vikt. Lakningsvätskan baserades på saltsyra (HCl) i pH-området 1-9 och på NaOH i pH-området 11-13. Under försöken hölls pH konstant i 23 timmar med hjälp av en pH elektrod silver/silver klorid (Ag/AgCl) elektrod kopplad till en datoriserad titrator. Prov av lakvätskan togs ut vid tidpunkterna 1, 2, 4, 8 och 23 timmar och

analyserades med avseende på halterna av de viktigaste elementen (Tabell 3) med ICP efter filtrering.

Tabell 3: Ämnen analyserade med ICP-OES.

Major Elements (11)		Minor Elements (13)	
Aluminum (Al)	Zinc (Zn)	Arsenic (As)	Nickel (Ni)
Calcium (Ca)	Copper (Cu)	Barium (Ba)	Lead (Pb)
Iron (Fe)	Magnesium (Mg)	Cadmium (Cd)	Antimony (Sb)
Potassium (K)	Silicon (Si)	Cobalt (Co)	Selenium (Se)
Sodium (Na)	Sulfur (S)	Chromium (Cr)	Tin (Sn)
Phosphorus (P)		Mercury (Hg)	Zirconium (Zr)
		Manganese (Mn)	

Efter lakningsförsöken filtrerades lakvätskan av från det fasta materialet. Den fasta resten tvättades och torkades vid 60 °C.

De fasta lakresterna testades med avseende på lakbarhet i vatten med det enklaste av standardtesterna för mottagning på deponi EN12457/1-4 part 2 (L/S = 10 l/kg, particle size < 4mm, lakningstid 24 timmar) för att få en indikation på om de tidigare behandlingarna hade haft någon effekt på lakbarheten för, i första hand antimon, men även lakbarheten för bly uppmättes med ICP.

Mera detaljer kring det experimentella arbetet finns i Bilaga 2.

Resultat

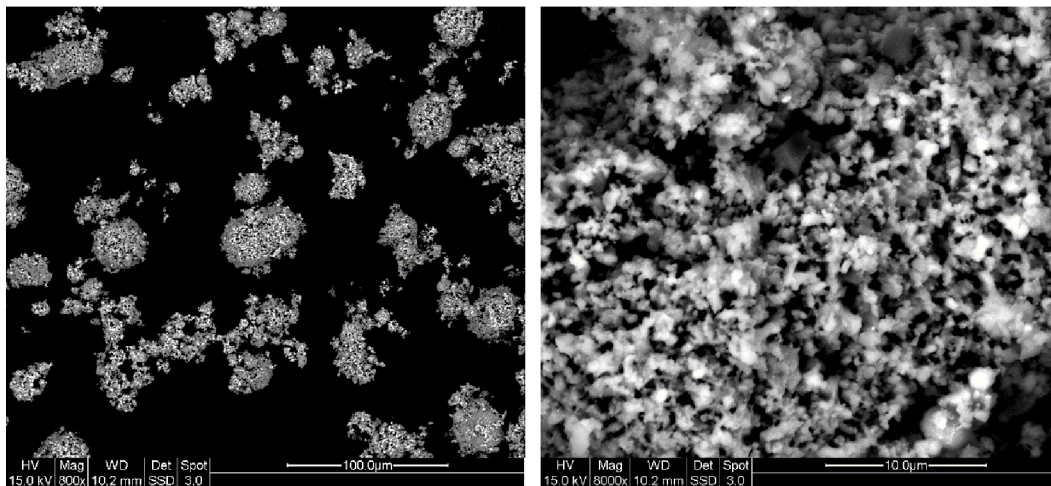
Karakterisering av askproverna

Koncentrationerna av huvudelement och spårämnen i de askprover som ingick i arbetet visas i Tabell 4.

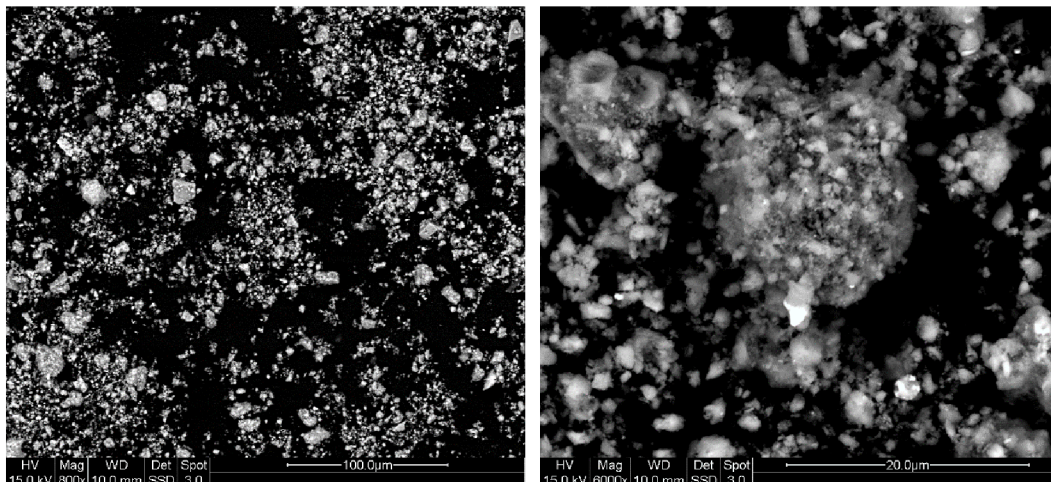
Tabell 4: Koncentrationer av ämnen i askprover.

Ämne	Sample 2 (Before HALOSEP Treatment)	Sample 4 (After HALOSEP Treatment)	Error %
	mg/kg	mg/kg	
Aluminum	18 000	38 000	20
Antimony	550	850	15
Arsenic	140	180	25
Barium	530	980	20
Beryllium	1.1	2.9	20
Cadmium	96	74	30
Calcium	290 000	250 000	20
Chloride, Cl^-	147 800	2 674	10
Chromium	200	620	20
Cobalt	11	21	30
Copper	430	880	20
Iron	4 200	15 000	20
Lead	2 400	4 700	20
Magnesium	8 300	16 000	20
Manganese	290	580	20
Mercury	9.2	21	25
Molybdenum	< 11	< 11	20
Nickel	29	73	35
Phosphorus	3 300	6 900	20
Potassium	25 000	7 700	20
Scandium	< 1.1	2.2	20
Silicon	45 000	130 000	20
Sodium	27 000	8 400	20
Strontium	390	410	20
Sulfur	41 000	78 000	25
Sulfate, SO_4^{2-}	83 200	173 600	10
Tin	610	920	20
Titanium	2 900	9 600	20
Vanadium	26	57	20
Yttrium	6.3	13	20
Zinc	13 000	21 000	25
Zirconium	52	170	20
LOI, loss on ignition (%)	17	4.1	

I Figurerna 1 och 2 visas SEM-bilder av askproverna. Partiklarna är mycket små och har tydliga tendenser att agglomerera till större partikelaggregat. Det man kan se här är också att flygaska från avfallsförbränning inte innehåller sintrade eller glasade silikatpartiklar utan huvudkomponenterna är kristallina.

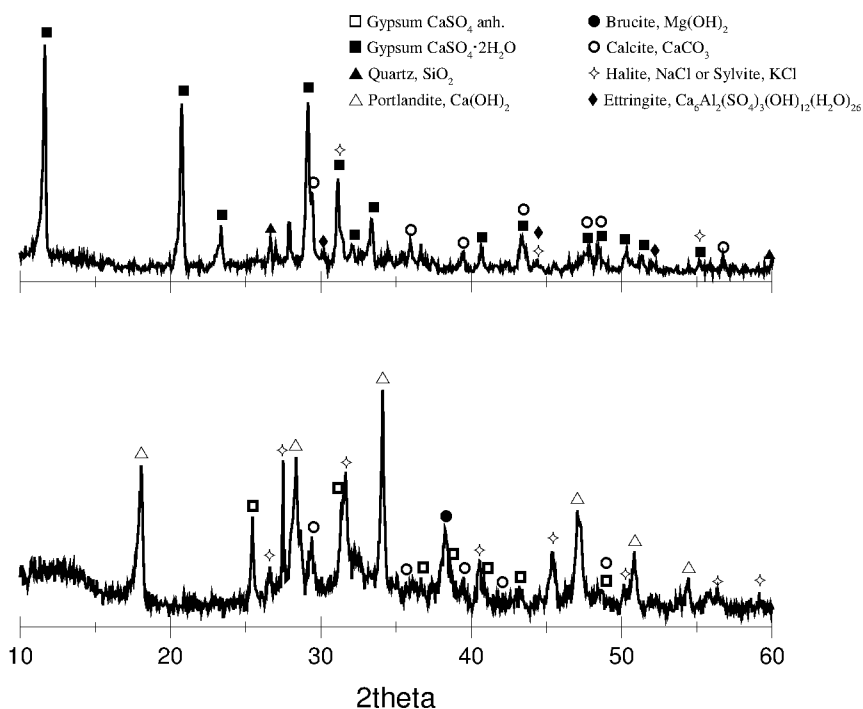


Figur 1: SEM-bilder av prov 2 före HALOSEP-processen.



Figur 2: SEM-bilder av prov 4 efter HALOSEP-processen

Röntgendiffraktionsanalysen visade också att huvudkomponenterna i den obehandlade aska är $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , NaCl , KCl , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ och CaCO_3 . Askan som hade behandlats med HALOSEP processen visade sig innehålla följande kristallina föreningar: $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 samt spår av ettringite och NaCl , se Figur 3. I askprov 4, som hade behandlats med Halosep-processen fanns endast mycket små spår av NaCl .

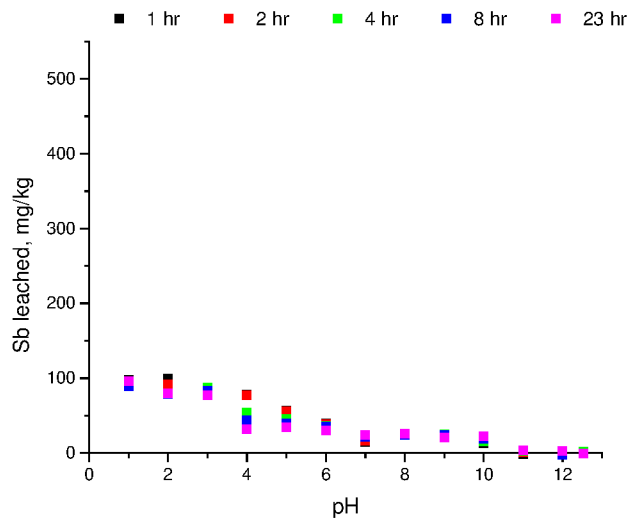


Figur 3: Röntgendiffraktionsspektrum av prov 2 (nederst) and prov 4 (överst).

Lakningsexperiment vid konstant pH

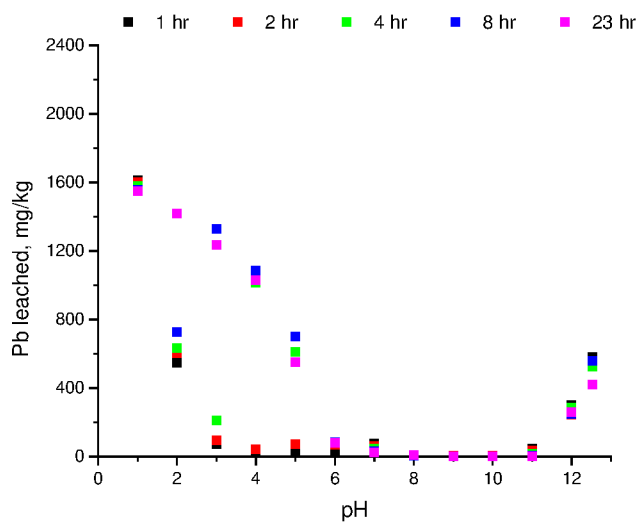
Detaljer kring resultaten från lakningsexperimenten vid konstant pH presenteras i Appendix 2. Här presenteras de viktigaste resultaten.

Den obehandlade flygaskan (prov 2) visade sig laka ca 100mg Sb per kg aska vid pH 1-2 medan högre pH-nivåer gav lägre lakningsutbyte. Eftersom den askan innehåller 550 mg Sb per kg aska motsvarar utlakningen vid pH 1-2 ett utbyte på ca 20%. Man ser också i Figur 4 att utlakningskinetiken, d.v.s. andelen utlakat Sb per tidsenhet, är relativt snabb. Det ger inte mycket större utbyte att laka under längre tid än 1-2 timmar. I vissa fall, speciellt vid pH 4, sjunker halten Sb i lakvätskan under den tid experimentet pågick. Detta är intressant eftersom det kan indikera att det bildas sekundära antimonföreningar med lägre löslighet under den tiden.



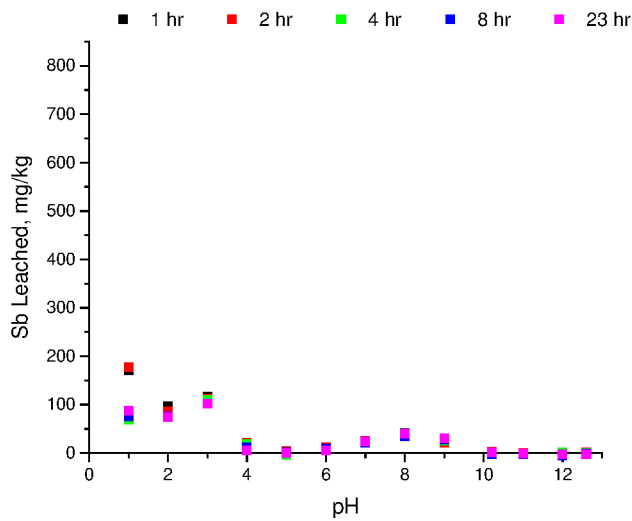
Figur 4: Effekten av pH på lakning av Sb från flygaska prov 2, innan HALOSEP. Initial L/S = 20. Lakas med HCl-lösning och vatten (pH 12,5).

Som jämförelse mättes också utlakningen av bly under samma experiment. Resultatet visas i Figur 5. Utlakningen av bly är långsam. Det är inte förrän vid en lakningstid av 4 timmar som bly verkligen börjar lakas ut. Man ser också att bly lakas ut för att senare under lakningstiden falla ut igen i mer svårslösliga former. I mitten av pH-skalan är bly inte lösligt medan ett högre pH ger en ökad löslighet. Detta beror på att bly är en amfoter metall som bildar anjoner vid höga pH. Totalhalten bly i askprov 2 var 2400 mg/kg och det maximala utbytet i lakningsexperimenten vid pH 1 var 1600 mg/kg vilket motsvarar ca 67%.



Figur 5: Effekten av pH på lakning av Pb från flygaska prov 2, innan HALOSEP. Initial L/S = 20. Lakas med HCl-lösning och vatten (pH 12,5).

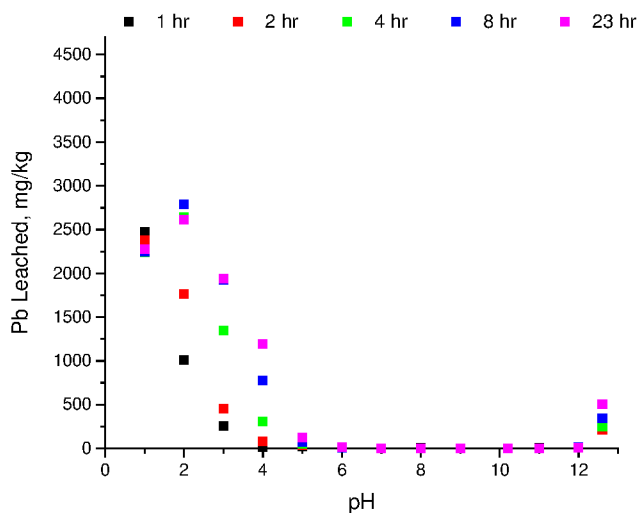
Askprov 4, d.v.s. den flygaskresten efter Halosep-processen, lakade också ca 20% av sitt antimoninnehåll vid pH 1-3 liksom den obehandlade askan gjorde. Totalhalten av Sb i askprov 4 var 850 mg/kg. Från pH 4 till 9 lakades mindre än 5 % av antimoninnehållet. Vid ett pH över 9 lakades inget antimon.



Figur 6: Effekten av pH på lakning av Sb från flygaska prov 4, efter HALOSEP. Initial L/S = 20. Lakas med HCl-lösning (pH 1-10), vatten (pH 10.6) och NaOH-lösning (pH 10-12.6)

En jämförelse mellan utlakningen av antimon från obehandlad flygaska och flygaska som hade blivit behandlad med Halosep-processen visade att det är svårare att laka ut antimon från de Halosep-behandlade askan vid ett pH över 3. Halosep-behandlingen har alltså en stabiliserande verkan på antimon i askan. Det skulle vara intressant att undersöka var denna effekt består, om det är en fysisk inkapsling eller om det är en kemisk omvandling.

Data i Figur 7 visar att det går att laka ut bly från askprov 4 vid låga pH. Det askprovet innehöll 4700 mg Pb per kg och ca hälften lakades ut vid pH 1-2. Lakningskinetiken är relativt långsam liksom för askprov 2 men inga tendenser till bildning av sekundära, mer svårslösliga föreningar syns.

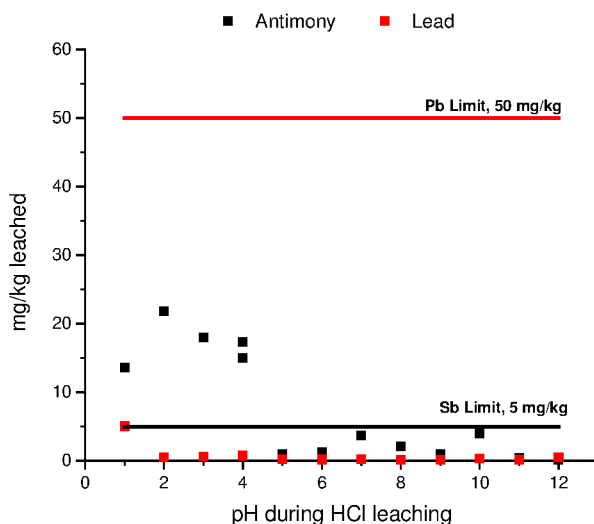


Figur 7: Effekten av pH på lakning av Pb från flygaska prov 4, efter HALOSEP. Initial L/S = 20. Lakas med HCl-lösning (pH 1-10), vatten (pH 10.6) och NaOH-lösning (pH 10-12.6)

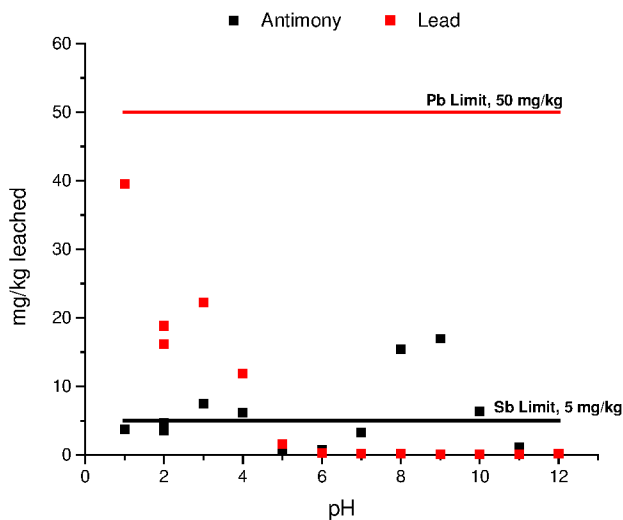
Vattenlakning efter pH-stat-lakningsexperimenten

För att få en indikation om hur pass stabila de behandlade askorna skulle vara mot vattenlakning gjorde lakning enligt det enklaste lakningstestet vid mottagning på deponi. Ett vatten till aska förhållande på 10 och en lakningstid på 24 timmar användes. De utlakade mängderna jämfördes med gränsvärdena för mottagning på deponi för farligt avfall. Resultaten visas i figurerna 8 och 9. På X-axeln anges det pH som användes i pH-statlakningsexperimenten och på Y-axeln den mängd av antimon och bly som lakades ut i vattenlakningen. Gränsvärdena visas som horisontella linjer i figurerna.

Resultaten visar att bly blir mera lakbart i vattenlakningen efter behandling med Halosep följt av ett extra surt (pH 1-5) tvättsteg än det är i en aska som bara har "tvättats" vid pH 1-5. Det ska betonas att detta är bara ett resultat. För att verifiera om detta är ett resultat som gäller generellt måste flera askprover behandlas på samma sätt. Antimon visar också olika lakningsbeteende från aska som behandlats med Halosep plus ett surt tvättsteg jämfört med aska som bara tvättats vid lågt pH. Askan som bara hade tvättats vid låga pH (pH 1-4) lakade mycket över gränsvärdet för antimon medan askan som behandlats i Halosep plus ett surt tvättsteg (pH 1-7) gav lakningsvärden nära eller under gränsvärdet. Däremot lakade den aska som behandlats med Halosep plus ett tvättsteg med alkaliskt pH (pH 8-10) väsentligt mer än tillåtet.



Figur 8: Resultat från lakning av askrester från prov 2, som tidigare lakats vid bestämt pH, med vatten. L/S = 10. Markerat i figur är gränsvärden för urlakning (endast Sb och Pb) för tillträde till deponi för farligt avfall.



Figur 9: Resultat från lakning av askrester från prov 4, som tidigare lakats vid bestämt pH, med vatten. L/S = 10. Markerat i figur är gränsvärden för urlakning (endast Sb och Pb) för tillträde till deponi för farligt avfall.

Från de resultat som erhöles i projektet kan man konstatera att kemin för metaller i flygaska i allmänhet och för antimon i synnerhet är okänd och komplicerad. Detta gör att även metallföreningarnas reaktioner i olika lakningsprocesser blir svåra att förutsäga och att tolka.

Diskussion

Antimon kommer med avfallet till förbränningsanläggningen i form av flamskyddsmedel i textilier, i pigment, som rester av polymerisationskatalysatorer vid plasttillverkning och i vissa andra kemikalier. Antimon är listad som ett kritiskt element både i EU och i USA och de nu kända reserverna beräknas bara räcka till 2028. Detta gör att det är viktigt att utveckla återvinningsmetoder för antimon. Dessutom är antimon i vissa former miljögiftigt och ska hindras från att laka ut i naturen.

I projektet studerades obehandlad avfallsflygaska och samma aska efter behandling med Stena Metals process Halosep. Syftet var att laka bort så mycket som möjligt av det antimon som fanns i askorna som en metod för att minska lakbarheten för antimon i den behandlade askresten. Bakgrunden var att det har visat sig svårt att uppnå en tillräcklig stabilitet hos avfallsflygaskor mot utlakning av just antimon. Även efter behandling med Halosep-processen, som är designad för att avlägsna eller stabilisera lättlösliga salter och metallföreningar i flygaskan, överskrider utlakningen av antimon ibland gränsvärdena för mottagning på deponi.

Ett ytterligare syfte var att undersöka om det är möjligt att laka ut antimon för återvinning från avfallsflygaska.

Resultaten visade att det krävs ett pH på ca 1 och ett viktförhållande för vätska till aska på 20 för att avlägsna 20% av askans antimon. Detta gäller både för

obehandlad aska och aska som redan behandlats med Halosep-processen. Om pH i lakvätskan höjs minskar utlakningen av antimon. Eftersom relativt mycket av askans bulkmineraler löses upp samtidigt i lakningen är sur utlakning av antimon troligen inte en ekonomiskt gynnsam metod för antimonåtervinning från avfallsflygaska.

Våra resultat visar också att Halosep-processen följt av ett extra tvättsteg vid pH 6 minskar mobiliteten för antimon. När flygaska som behandlats så utsattes för vattenlakning i vätska till aska förhållandet 10 gav den en lakning av antimon som låg under eller nära gränsvärdet för mottagning på deponi för farligt avfall.

Från de resultat som erhöles i projektet kan man konstatera att kemin för metaller i flygaska i allmänhet och för antimon i synnerhet är okänd och komplicerad. Detta gör att även metallföreningarnas reaktioner i olika lakningsprocesser blir svåra att förutsäga och att tolka. För att öka förståelsen för antimons kemi i avfallsförbränning och i flygaskans reaktioner med vattenlösningar vid olika pH kommer projektgruppen att fortsätta arbete med bland annat röntgenspektroskopiska undersökningar på det nybyggda MaxIV laboratoriet i Lund så snart den aktuella mätstationen blir tillgänglig. Dessutom kommer vi att studera hur lakning med vinsyra respektive ättiksyra påverkar antimon i flygaskan.

Publikationslista

Toni Gutknecht, Henrik Jilvero, and Britt-Marie Steenari, "Suggested leaching methods to recovery antimony from MSWI fly ash or to reduce its mobility", manuscript (Bilaga 2).

Referenser, källor

1. *Establishing Criteria and Procedure for the Acceptance of Waste at Landfills Pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC*, in *Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC*, T.C.O.T.E. UNION, Editor. 2003: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32003D0033>.
2. CRM-EU, *REPORT ON CRITICAL RAW MATERIALS FOR THE EU*, in *Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials*. 2014, European Commission: <http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/10010/attachments/1/translations>.
3. Guberman, D.E., *Mineral Information Antimony*, in 2017, USGS, Editor. 2017, US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries: Washington D.C. .
4. Habashi, F., *Handbook of Extractive Metallurgy Primary Metals*, ed. F. Habashi. Vol. 2. 1997, Weinheim, Federal Republic of Germany: VCH Verlagsgesellschaft. 641-681.
5. Anderson, C.G., *Hydrometallurgically treating antimony-bearing industrial wastes*. JOM, 2001. **53**(1): p. 18-20.
6. Nakamura, K., S. Kinoshita, and H. Takatsuki, *The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator*. Waste Management, 1996. **16**(5-6): p. 509-517.

7. Weast, R.C., *Handbook of Chemistry and Physics*. 57 ed. 1976, Cleveland, Ohio: CRC Press.
8. Pitts, J.J., P.H. Scott, and D.G. Powell, *Thermal decomposition of antimony oxychloride and mode in flame retardancy*. *Journal of Cellular Plastics*, 1970. **6**(1): p. 35-37.
9. Norman, N.C., *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. 1998: Springer.
10. Narukawa, T., et al., *Investigation on chemical species of arsenic, selenium and antimony in fly ash from coal fuel thermal power stations*. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005. **7**(12): p. 1342-1348.
11. Takaoka, M., et al., *Direct speciation of lead, zinc and antimony in fly ash from waste treatment facilities by XAFS spectroscopy*. *Physica Scripta*, 2005. **2005**(T115): p. 943.
12. Watanabe, N., S. Inoue, and H. Ito, *Mass balance of arsenic and antimony in municipal waste incinerators*. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 1999. **1**(1): p. 38-47.
13. Paoletti, F., et al., *Oxyanions forming elements in waste combustion- partitioning of antimony*. *Waste Management & Research*, 2000. **18**(2): p. 141-150.
14. Paoletti, F., et al., *Fate of antimony in municipal solid waste incineration*. *Chemosphere*, 2001. **42**(5-7): p. 533-543.
15. Wadge, A. and M. Hutton, *The leachability and chemical speciation of selected trace elements in fly ash from coal combustion and refuse incineration*. *Environmental Pollution*, 1987. **48**(2): p. 85-99.
16. Klein, J., et al., *Behaviour of antimony during thermal treatment of Sb-rich halogenated waste*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **166**(2-3): p. 585-593.
17. Jung, C.H., et al., *Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan*. *Waste Management*, 2004. **24**(4): p. 381-391.
18. JCPDS, *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*, in *JCPDS-ICCD 2010*: Philadelphia, USA.
19. Fukami, T., et al., *Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Properties of CaSO₄·2H₂O Single Crystals*. 2015, 2015. **7**(2).
20. Steenari, B.-M. and F. Björefors, *Återvinning av metaller från avfallsaska*. 2014, Avfall Sverige.
21. Tang, J. and B.-M. Steenari, *Leaching optimization of municipal solid waste incineration ash for resource recovery: A case study of Cu, Zn, Pb and Cd*. *Waste Management*, 2016. **48**: p. 315-322.
22. Roine, A., *HSC Chemistry for Windows Version 5.1*. 2003, Outokumpu Research: Pori, Finland.

Bilagor

Bilaga 1 Administrativ bilaga

Bilaga 2 Manuskript/utökad rapport på engelska