

Kaliumsalters påverkan på blandningar av bäddmaterialen ilmenit, LD-slagg och sand

Kandidatarbete inom bioteknik, kemiteknik samt kemiteknik med fysik

HANNA KARLSSON FERNBERG, HANNA LARSSON, HARALD OLIVEGREN,
LINA HÅKANSSON, PATRICK JONSSON OCH VIKTOR SKANS

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2021

www.chalmers.se

KANDIDATARBETE 2021

KBTX10-21-04

Kaliumsalters påverkan på blandningar av bäddmaterialen ilmenit, LD-slagg och sand

HANNA KARLSSON FERNBERG, HANNA LARSSON, HARALD OLIVEGREN,
LINA HÅKANSSON, PATRICK JONSSON OCH VIKTOR SKANS



CHALMERS

Institutionen för Kemi och kemiteknik
Avdelningen för Energi och material
Organisk miljö kemi
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2021

Kaliumsalters påverkan på blandningar av bäddmaterialen ilmenit, LD-slagg och sand
HANNA KARLSSON FERNBERG, HANNA LARSSON, HARALD OLIVEGREN,
LINA HÅKANSSON, PATRICK JONSSON OCH VIKTOR SKANS

© HANNA KARLSSON FERNBERG, HANNA LARSSON, HARALD OLIVEGREN,
LINA HÅKANSSON, PATRICK JONSSON OCH VIKTOR SKANS 2021.

Handledare: Henrik Leion, Fredrik Hildor och Duygu Yilmaz, Institutionen för Kemi
och kemiteknik, Avdelningen för Energi och material

Examinator: Britt-Marie Steenari, Institutionen för Kemi och kemiteknik, Avdelningen
för Energi och material

Kandidatarbete 2021
Institutionen för Kemi och kemiteknik
Avdelningen för Energi och material
Organsisk miljökemi
Chalmers Tekniska Högskola
SE-412 96 Göteborg
Telefon +46 31 772 1000

Göteborg, Sverige 2021
Framsida: SEM-bild med EDS-analys av syrebärarna ilmenit och LD-slagg efter reduk-
tion med tillsatt K_2CO_3 .

Sökord: Ilmenit, LD-slagg, syrebärare, CCS, CLC, bioaskor, kaliuminteraktioner med
syrebärare

Potassium salts' effect on mixtures of the bed materials ilmenite, LD-slag and sand

Abstract

This study aims to explore how potassium salts may affect chemical looping combustion (CLC) if LD slag, ilmenite or a combination of both is used as oxygen carriers. LD slag and ilmenite are possible oxygen carriers that may be used in chemical looping combustion, a process which separates CO₂ from flue gases at low energy costs. Potassium salts of K₂CO₃, K₂SO₄ and KH₂PO₄ were mixed together with different combinations of oxygen carriers to concentrations of 4 wt% potassium. Experiments were also conducted with sand in order to determine if its presence had any effect. The experiments were performed in a tubular furnace at 900°C in reducing conditions under the presence of steam. The study showed that when LD slag and ilmenite were combined the potassium would prefer to accumulate in the ilmenite rather than the LD-slag. For experiments involving only the potassium salts and ilmenite the potassium would attach to the observed impurities in the ilmenite. Additionally when sand and potassium salts were used together with the oxygen carriers agglomeration could occur, which would most likely disrupt their function in CLC. It was also observed that the anions CO₃²⁻ and SO₄²⁻ had a small to no effect on potassium's interactions with the oxygen carriers, however, PO₄³⁻ had a large effect due to it forming smelts together with potassium.

Kaliumsalters påverkan på blandningar av bäddmaterialen ilmenit, LD-slagg och sand

Sammanfattning

Denna studie syftar till att undersöka hur kaliumsalter kan påverka kemcyklisk förbränning (CLC) där LD-slagg, ilmenit eller en blandning av båda används som syrebärare. LD-slagg och ilmenit är möjliga syrebärare som kan användas i kemcyklisk förbränning, en process som separerar CO₂ från rökgaser för en låg energikostnad. Kaliumsalterna K₂CO₃, K₂SO₄ och KH₂PO₄ blandades samman med olika kombinationer av syrebärare där varje prov innehöll 4 vikt% kalium. Experiment utfördes också med sand för att avgöra ifall dess närvaro hade någon effekt. Experimenten genomfördes i en tubugn vid 900°C i reducerande förhållanden i närvaron av vattenånga. Studien visade att i blandningar med LD-slagg och ilmenit föredrog kaliumet att ackumulera i ilmeniten snarare än LD-slaggen. För experiment med enbart kaliumsalterna och ilmenit fäste sig kaliumet till orenheter i ilmeniten. När sand och kaliumsalter användes tillsammans med syrebärarna uppstod agglomerering, vilket mest troligt skulle störa funktionen i CLC. Det observerades också att anjonerna CO₃²⁻ och SO₄²⁻ hade en liten till ingen påverkan på kaliumets interaktioner med syrebärarna, dock hade PO₄³⁻ en stor påverkan då den formade smältor tillsammans med kalium.

Tack och tillkännagivanden

Vi vill rikta ett stort tack till våra handledare Henrik Leion, Fredrik Hildor och Duygu Yilmaz, utan er hade vårt arbete inte varit möjligt. Tack till dig Henrik för alla goda råd och handledning genom projektet. Tack till dig Fredrik för all praktisk vägledning med laborationerna och för att du alltid har varit tillgänglig för att svara på frågor och hjälpa till. Tack för att ni alla har stöttat oss och utmanat oss framåt i vårt arbete.

Vi vill även tacka kandidatarbetsgruppen KBTX10-21-81, för det goda samarbetet som varit mellan grupperna. Tack för att vi har kunnat bolla idéer och sett till att skapa så bra förutsättningar som möjligt för båda grupperna.

Hanna Karlsson Fernberg, Hanna Larsson, Harald Olivegren, Lina Håkansson, Patrick Jonsson och Viktor Skans, Göteborg, Maj 2021

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Syfte och metod	1
2	Bakgrund	2
2.1	Koldioxidinfångning och lagring	2
2.2	Kemcyklisk förbränning	3
2.3	Förbränning i fluidiserad bädd	4
2.3.1	Förbränning av biomassa	4
2.4	Syrebärare i kemcyklisk förbränning	5
2.4.1	Alkaliföreningars påverkan på syrebärare	5
2.4.2	Syrebäraren Ilmenit	5
2.4.3	Syrebäraren LD-slagg	6
3	Utförande	6
3.1	Material	6
3.2	Provberedning	7
3.3	Experimentella försök	8
3.4	Förbehandling inför analys	9
3.5	Provanalys	9
3.6	Anpassningar gjorda på grund av Covid-19	10
4	Resultat	10
4.1	Analys av syrebärare	10
4.1.1	Analys av prov med LD-slagg	10
4.1.2	Analys av prov med ilmenit	13
4.1.3	Analys av prov med 50/50-blandning av ilmenit och LD-slagg	15
4.2	Analys av syrebärare tillsammans med sand	18
4.2.1	Analys av prov med LD-slagg och sand	18
4.2.2	Analys av prov med ilmenit och sand	20
5	Diskussion	23
5.1	Bäddmaterial i kemcyklisk förbränning	23
5.1.1	Prover med ilmenit som syrebärare	23
5.1.1.1	Kalium i referensprovet med ilmenit	23
5.1.1.2	Kaliumsalternas påverkan på ilmenit	24
5.1.1.3	Orenheter i ilmenit	24
5.1.2	Prover med LD-slagg som syrebärare	25
5.1.2.1	Kaliumsalternas påverkan på LD-slagg	25
5.1.3	Blandning av syrebärarna ilmenit och LD-slagg	25
5.1.4	Blandning av syrebärare och sand	26
5.1.4.1	Sand blandat med LD-slagg	26
5.1.4.2	Sand och ilmenit	26

5.2	Felkällor i studien	27
5.2.1	Försöksuppställning	27
5.2.2	Analysmetoden	27
5.3	Utvecklingsområden och förslag på framtida forskning	28
6	Slutsatser	29
	Referenser	30
A	Utförande	1
A.1	Beräkningar salt	1
A.2	Uppvägning av material	1
A.3	Material för uttag av prov	3
B	Tabell reducering	3
C	Samlade bilder och analyser från prov med LD-slagg	4
C.1	LD-slagg utan kaliumsalt, referensprov	4
C.2	LD-slagg med K_2CO_3	6
C.3	LD-slagg med K_2SO_4	10
C.4	LD-slagg med KH_2PO_4	13
D	Samlade bilder och analyser från prov med ilmenit	16
D.1	Ilmenit, referensprov	16
D.2	Ilmenit med K_2CO_3	21
D.3	Ilmenit med K_2SO_4	27
D.4	Ilmenit med KH_2PO_4	31
E	Samlade bilder och analyser från prov med blandningar av ilmenit och LD-slagg	36
E.1	Ilmenit och LD-slagg, referensprov	36
E.2	Ilmenit och LD-slagg med K_2CO_3	40
E.3	Ilmenit och LD-slagg med K_2SO_4	44
E.4	Ilmenit och LD-slagg med KH_2PO_4	48
F	Samlade bilder och analyser från prov med blandningar av sand och LD-slagg	52
F.1	LD-slagg och sand, referensprov	52
F.2	LD-slagg och sand med K_2CO_3	54
F.3	LD-slagg och sand med K_2SO_4	56
F.4	LD-slagg och sand med KH_2PO_4	60
G	Samlade bilder och analyser från prov med blandningar av sand och ilmenit	62
G.1	Ilmenit och sand, referensprov	62
G.2	Ilmenit och sand med K_2CO_3	66

G.3 Ilmenit och sand med K_2SO_4	70
G.4 Ilmenit och sand med KH_2PO_4	74

1 Inledning

I april 2020 hade den globala medeltemperaturen ökat med 1.06°C jämfört med 1900-talets medeltemperatur [1]. Temperaturen har gradvis ökat sedan industrialiseringen och går direkt att spåra till människans ökade utsläpp av växthusgaser [2]. Ett stort bekymmer är växthusgasen koldioxid, CO_2 , på grund utav dess ökade kvantitet i atmosfären [2]. Det finns ett flertal lovande metoder och lösningar för att minska utsläppen av växthusgaser till atmosfären. En metod som är inriktad på att minska koldioxidutsläpp är koldioxidinfångning och lagring (*eng. Carbon Capture and Storage, CCS*). Denna metod kan exempelvis användas till att fånga upp CO_2 vid förbränning och därefter lagra den geologiskt. På så sätt kan ett neutralt koldioxidutsläpp uppnås samtidigt som värme och elektricitet produceras [3]. Om biomassa används som energikälla i CCS kan negativa utsläpp uppnås eftersom biomassa under dess livstid binder CO_2 från atmosfären [4], detta kallas bioenergi koldioxidinfångning och lagring (*eng. Bio Energy Carbon Capture and Storage, BECCS*).

Det är både kostsamt och energikrävande att separera gaser, därför är koldioxidavskiljning den främsta utmaningen för CCS-metoder [3]. Kemcyklisk förbränning (*eng. Chemical looping combustion, CLC*) är en av flera avskiljningsmetoder som kan användas i CCS och är den metod som kommer ligga i fokus för denna studie. Fördelen med CLC är att ingen gasseparation krävs eftersom förbränningen i stället sker med hjälp av syrebärare [5]. CLC delas upp i två olika reaktorer, en bränsle- och en luftreaktor [6], som vanligtvis utgörs av fluidiserade bäddar [7]. Syrebärarna cirkulerar mellan reaktorerna med syftet att förse förbränningsreaktionen med syre. Efter reduktionen i bränslereaktorn tar syrebäraren upp syre igen i luftreaktorn [7], där värme frigörs [8].

I allmänhet är CLC en effektiv metod för energi-, el- och värmeproduktion när gasformiga bränslen används [9], men vid användning av fasta biobränslen uppkommer fler utmaningar. Vid förbränning av biomassa bildas aska, vars innehåll har visat sig störa den kemcykliska förbränningen genom att interagera med syrebärarna [10]. Denna studie fokuserar på problemen som uppkommer av alkali, specifikt kalium (K), vilket bioaskor ofta innehåller [10]. Hädanefter kommer K beteckna ämnet kalium i generella kaliuminnehållande föreningar och inte metalliskt kalium. Ett av problemen som kan uppkomma på grund av alkaliföreningar är agglomerering [11], vilket resulterar i att kluster av syrebärare bildas. Detta leder till tunga ansamlingar i bädden vilket stör förbränningen då syrebärarna tappar förmågan att cirkulera mellan reaktorerna [10].

1.1 Syfte och metod

Syftet med studien är att kartlägga och bidra med kunskap om hur kaliumföreningar interagerar och påverkar syrebärarna LD-slagg, ilmenit och en blandning av dessa under reducering. Sand används ofta som bäddmaterial i fluidiserade bäddar i CLC [10], därför inkluderar kartläggningen även hur LD-slagg och ilmenit tillsammans med kaliumföreningar interagerar med sand. Resultatet från studien kopplas sedan till ett större

perspektiv genom att diskutera kring hur interaktionerna mellan K och bäddmaterial hade kunnat påverka CLC vid förbränning av biomassa. K är utvalt för studien på grund utav dess problematiska inverkan på syrebärare, som påvisats i andra tidigare utförda studier [11], och eftersom K ofta är en dominerande alkalikälla i bioaska [10]. Det finns även andra alkaliföreningar i bioaska som eventuellt kan påverka ilmenit och LD-slagg [10], men dessa föreningar innefattas inte av studien.

Vid laborationer användes tubugnar för att simulera en liknande miljö som i CLC. Att använda en metod med tubugnar var enkelt och effektivt med avseende på arbetet och antalet prov i studien jämfört med att utföra försök i fluidiserande bäddar. Inledningsvis oxiderades ilmenit och LD-slagg i en boxugn för att efterlikna tillståndet som om syrebärarna hade lämnat luftreaktorn i CLC. Efter oxidering blandades syrebärarna med ett kaliumsalt, där kaliumsaltet skulle efterlikna en askkomponent. I ett flertal prov inkluderades även sand i blandningen. Blandningen placerades därefter i en tubugn för att reduceras under ett utvalt temperaturprogram. Till sist analyserades proverna med svepelektronmikroskop (*eng. Scanning electron microscope, SEM*), EDS (*eng. Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*) och röntgendiffraktion (*eng. X-ray powder diffraction, XRD*). Med dessa instrument kunde ett resultat för studien tas fram och kaliumsaltets interaktioner kartläggas.

Studien baseras på huvudfrågan ”Hur hade kalium i bioaska kunnat påverka kemcyklisk förbränning ifall LD-slagg, ilmenit och en blandning av dessa används som syrebärare?”. Mer ingående studeras följande delfrågor: ”Var ackumuleras kalium vid reduktion av ilmenit och LD-slagg?”, ”Hur påverkar anjonen i utvalda kaliumsalter ilmenit och LD-slagg?”, ”Vilka prov har agglomererats efter reduktion?” samt ”Hur påverkar tillsatsen av sand och kaliumsalter syrebärarna LD-slagg och ilmenit?”.

2 Bakgrund

2.1 Koldioxidinfångning och lagring

Koldioxidinfångning och lagring, (*eng. Carbon Capture and Storage, CCS*), är en process som kan delas upp i tre delar: avskiljning, transport och lagring av koldioxid, CO_2 . För lagring och transport av avskild CO_2 finns goda lösningar där kostnaden av de två endast utgör en liten del av den totala kostnaden för CCS. Den resterande kostnaden ligger i infångning av CO_2 [12]. Av denna anledning kommer transport och lagring av CO_2 ej att beskrivas i djupare detalj i denna rapport.

Vid förbränning bildas rökgaser som innehåller kvävgas, N_2 , och CO_2 som huvudkomponenter. För att fånga in eller avskilja CO_2 från resterande rökgaser finns det flera olika tillvägagångssätt. De tre konventionella tillvägagångssätten är: CO_2 -separation före förbränning (*eng. Pre-combustion capture*), CO_2 -separation efter förbränning (*eng. Post-combustion capture*) och syrgasförbränning (*eng. Oxyfuel capture*) [3][12].

Vid pre-combustion capture förgasas bränslet till en gasblandning bestående av kolmonoxid, CO, och vätgas, H₂. Gasblandningen trycksätts till ett högt tryck, ofta 30-70 atm, och därefter tillsätts H₂O(g). Efter tillsättning av H₂O(g) sker en vatten-gas skiftreaktion varvid CO₂ och H₂ bildas. CO₂ separeras för att sedan lagras och H₂ kan användas som energikälla [3].

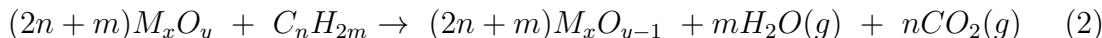
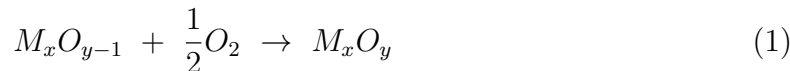
Vid post-combustion capture förbränns bränslet genom normal förbränning vilket genererar N₂ och CO₂ i rökgaserna. För att separera CO₂ från de andra rökgaserna förs de genom en amin- och vattenlösning, vanligtvis monoetanolamin, som fångar CO₂. Därefter förångas CO₂ och H₂O(g) bort från aminlösningen och slutligen kondenseras H₂O(g) till H₂O(l) [13].

Det tredje konventionella sättet är oxyfuel capture. Vid oxyfuel capture används ren syrgas, O₂, i förbränningen. Syrgasen framställs genom gasseparation från luft. Vid förbränning med ren syrgas består rökgaserna i princip endast av CO₂ och H₂O. För att sedan avskilja CO₂ kondenseras H₂O bort vilket ger ren CO₂ [3].

2.2 Kemcyklisk förbränning

En gemensam nämnare för metoderna ovan är att de innefattar gasseparation, vilket gör dem väldigt kostsamma. En annan metod som kan användas för att undvika problemen med gasseparation i CCS är att använda kemcyklisk förbränning (*eng. Chemical looping combustion, CLC*) för att avskilja CO₂ från övriga rökgaser vid förbränning [6]. Detta är en lovande och relativt ny metod som ännu främst finns på forskningskala. CLC är den koldioxidavskiljningsmetod som kommer att ligga i fokus för denna studie.

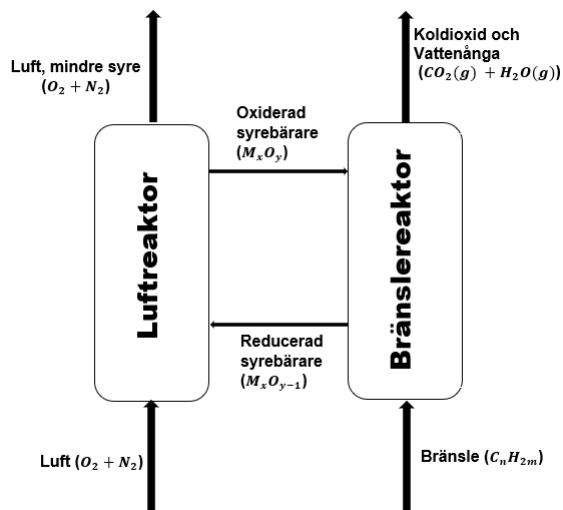
Vid kemcyklisk förbränning delas processen upp i två olika reaktorer, en luftreaktor och en bränslereaktor, där båda kan utgöras av fluidiserade bäddar [7]. I luftreaktorn tillförs en reducerad syrebärare, vilket vanligtvis är en metalloxid, M_xO_{y-1}. Denna oxideras med syre från luft till en metalloxid med högre oxidationstal, M_xO_y, enligt ekvation (1). Efter oxidation transporteras syrebäraren till bränslereaktorn där bränslet, C_nH_{2m}, oxideras av syre från syrebäraren, som då reduceras tillbaka till M_xO_{y-1}, enligt ekvation (2). Den då reducerade syrebäraren återförs sedan till luftreaktorn för att åter oxideras och cykeln är sluten [7], se figur 1 .



Eftersom bränslet förbränns med syre som transporterats mellan reaktorerna via en syrebärare erhålls rökgaser som endast består av CO₂ och H₂O(g). Detta gör till exempel att den inerta N₂ i luften aldrig kommer vara blandad med CO₂. Därmed behöver ingen gasseparation av rökgaserna ske då H₂O(g) kan kondenseras till H₂O(l). Meto-

den har däremot andra utmaningar, exempelvis agglomerering av bäddmaterialet och syrebärarna i processen som leder till sänkt effektivitet [5].

I allmänhet fungerar CLC väldigt effektivt för bränslen i gasfas, men för bränslen i fast form krävs ytterligare steg för att omvandla bränslet. Först frigörs bränslets flyktiga del och sedan förgasas återstående koks med ånga eller recirkulerad CO_2 , vilket är en långsam och ineffektiv process som därmed kräver lång uppehållstid i bränslereaktorn [9].



Figur 1: Schematisk illustration av en CLC-process.

2.3 Förbränning i fluidiserad bädd

Både luftreaktorn och bränslereaktorn i CLC är i de flesta fall fluidiserade bäddar. I en fluidiserad bäddreaktor tillsätts bränslet i partikelform till ett bäddmaterial, vilket vanligtvis är sand [10]. Sand, SiO_2 , är ett material som är lättillgängligt och som har goda värmefördelande egenskaper [14]. In i förbränningskammaren flödar ett oxidationsmedel, exempelvis luft, som skapar ett turbulent vätskeliknande beteende hos bäddmaterialet. Det turbulenta beteendet maximerar reaktionsytan för bränslet och minskar mängden krävt oxidationsmedel per mängd bränsle [15]. I metoden Oxygen Carrier Aided Combustion, OCAC, är allt eller delar av bäddmaterialet syrebärare. Detta ger god kontakt mellan bränslet och det oxiderande syret i syrebäraren, vilket ökar pannans effektivitet [16][17].

2.3.1 Förbränning av biomassa

Vid förbränning av biomaterial används fluidiserade bäddar på grund av deras höga effektivitet och flexibilitet. Vid förbränning av biobränslen bildas aska med en hög halt av alkali, ofta innehållande en betydande halt av kalium, K [10][18]. För bäddar med sand som bäddmaterial kan sandens kiseloxid och bioaskans K bilda en jonförening med

låg smältpunkt som kan orsaka agglomering i bädden. Vid mycket agglomeration påverkas bäddmaterialet till den grad att det tappar sina viskösa egenskaper eftersom ansamlingar av partiklar bildas. Som följd försämras förbränningen markant då omrörningen minskar [19]. Alkaliföreningarna i askan kan dessutom skapa problem då de i kombination med kloridjoner, Cl^- , kan orsaka korrosion på utrustningen som används vid förbränning [10].

2.4 Syrebärare i kemcyklisk förbränning

En syrebärarens uppgift i CLC är att överföra syre från luftreaktorn till bränslereaktorn för att möjliggöra förbränning. Ett flertal olika syrebärare har undersökts för att användas i CLC, vanligtvis är det oxider som antingen har producerats syntetiskt eller brutits ur gruvor. Det kan vara olika sorters malm eller restprodukter från stålindustrin såsom till exempel slagg [11]. Några exempel på syrebärare som testats innehåller bland annat NiO , CuO , Fe_2O_3 eller FeTiO_3 . Vid val av syrebärare finns det flera saker att ha i åtanke, så som dess kostnad, reaktivitet, livslängd och toxicitet [6].

2.4.1 Alkaliföreningars påverkan på syrebärare

Studier tyder på att syrebärare ofta påverkas negativt av askan som uppkommer vid förbränning av biomassa. Detta eftersom flertalet ämnen i askan interagerar med syrebäraren. Främst är det alkaliföreningar innehållande exempelvis K^+ och Na^+ som är problematiska [11] eftersom deras inblandning bland annat leder till agglomering av syrebärarna. Syrebärarna kan då inte cirkulera mellan reaktorerna för att reduceras/oxideras. Därför behövs en syrebärare som kan arbeta under sådana förhållanden, alternativt har låg kostnad då den måste kasseras efter en tids användning [20].

Det frigörs K från biomassa under förgasning i bränslereaktorn där reduktion av syrebärare sker [21]. Interaktionerna mellan syrebärare och askan sker också främst i den reducerande miljön. Undersökningar har visat att det är en högre halt K på en syrebärare efter redoxreaktion jämfört med en ny, oanvänd syrebärare. Undersökningarna visar också att halten K är högre på en reducerad än en oxiderad syrebärare [22]. Askan kan även följa med syrebärarna in i luftreaktorn och reagera vidare där [9]. Det finns syrebärare som reagerar med alkaliföreningar och på så sätt förhindrar skada på utrustningen som alkaliföreningarna annars skulle kunna medföra [10][11].

2.4.2 Syrebäraren Ilmenit

I studien kommer bland annat syrebäraren ilmenit och dess interaktion med kaliumsalter att studeras. Ilmenit är en mineral som i reducerad form till största del består av FeTiO_3 , vars mest oxiderade form är Fe_2TiO_5 [23]. Ilmenit innehåller, förutom atomslagen Fe och Ti, vanligtvis även små mängder utav elementen Ca, Si, Mg och Mn [20]. Det är järnoxiden i ilmenit som har förmågan att fungera som syrebärare genom dess redoxreaktion [24]. Mineralet anses vara en syrebärare med relativt låg kostnad jämfört med syntetiskt tillverkade. Idag är dess största användningsområde färgpigment [8], men studier har visat att ilmenit kan fungera som syrebärare i CLC [24].

Ju fler cykler ilmenit genomgår i CLC, desto mer påverkas både dess kemiska och mekaniska egenskaper. Studier har visat att efter flertalet cykler anrikas ilmenitpartiklarnas yta med ansamlingar av Fe_2O_3 . Utöver detta ökar partikelns porositet tills den slutligen sönderfaller och lämnar systemet i rökgaserna. Innan detta sker ökar partiklarnas reaktivitet [23], samtidigt minskar kapaciteten att transportera syre med antalet redoxreaktioner [24]. Andra studier visar även att K från bioaskor påverkar syrebäraren på ett sådant sätt att K reagerar med TiO_2 och anrikas i partiklens kärna vilket påskyndar att ilmenitens järnfaser migrerar mot partikelns yta. Detta är ett exempel på fenomenet alkalirostning, vilket påverkar partikelns förmåga att fungera som syrebärare [11].

2.4.3 Syrebäraren LD-slagg

LD-slagg är den andra syrebäraren, vars interaktioner med K kommer att studeras i denna studie. LD-slagg är en restprodukt från stålindustrin, där varje ton stål som tillverkas bildar mellan 85 till 165 kg LD-slagg och ibland ännu mer [20]. Precis som ilmenit är LD-slagg ett järninnehållande material [25], innehållande ca 17 vikt% Fe [26]. LD-slagg har däremot en mer komplex uppbyggnad än ilmenit då det innehåller många olika oxider, till skillnad från ilmenit som till största del endast innehåller järntitanoxid. Som en mer komplex partikel innehåller LD-slagg oftast följande element, i minskande viktprocent: Ca, Fe, Mg, Si, Mn, V, Ti, Al. Efterforskningar har kommit fram till att LD-slagg har syrebäregenskaper [20], där främst järn- och mangangoxider kan genomgå de redoxreaktionerna som gör att syre kan transporteras. Som restprodukt är LD-slagg intressant att använda då det är ett prisvärt alternativ [25] och har få storskaliga användningsområden idag [27].

3 Utförande

Grundtanken i genomförandet var att försöka efterlikna de reducerande förhållandena i en bränslereaktor så mycket som möjligt. Detta för att askinteraktionerna huvudsakligen sker i bränslereaktorn. De salter som användes i experimentet valdes för att komponenterna i salterna är vanligt förekommande i biomassa.

3.1 Material


Tabell 1 visar partikelstorleken samt tillverkarna av materialen som användes i studien. Innan användning mortlades salterna till ett fint pulver.

Tabell 1: Tillverkare samt partikelstorlek av materialen som användes.

Material	Partikelstorlek	Tillverkare
K ₂ CO ₃	Mortlad	Sigma Aldrich
K ₂ SO ₄	Mortlad	Alfa Aesar
KH ₂ PO ₄	Mortlad	E. Merck Ag. Darmstadt
LD-slagg	100-300 μm	SSAB
Ilmenit	100-300 μm	Titania AB
Sand	150-400 μm	-

Ämnesinnehållet i syrebärarna och sanden presenteras i tabell 2.

Tabell 2: Ämnesinnehåll i vikt% i materialen som har använts i studien, syre är exkluderat [20].

Material	Ämne och innehåll (vikt%) 									
	Fe	Ti	Ca	Si	Mg	Mn	V	Al	Cr	Ni
LD-slagg	17	0,78	32	5,6	5,9	2,6	1,5	0,76	0,33	0,002
Ilmenit	36	28	0,22	0,67	2	0,21	0,12	0,17	0,06	0,03
Sand	0,36	0,04	0,05	45	0,24	0,01	0	0,22	0	0

3.2 Provberedning

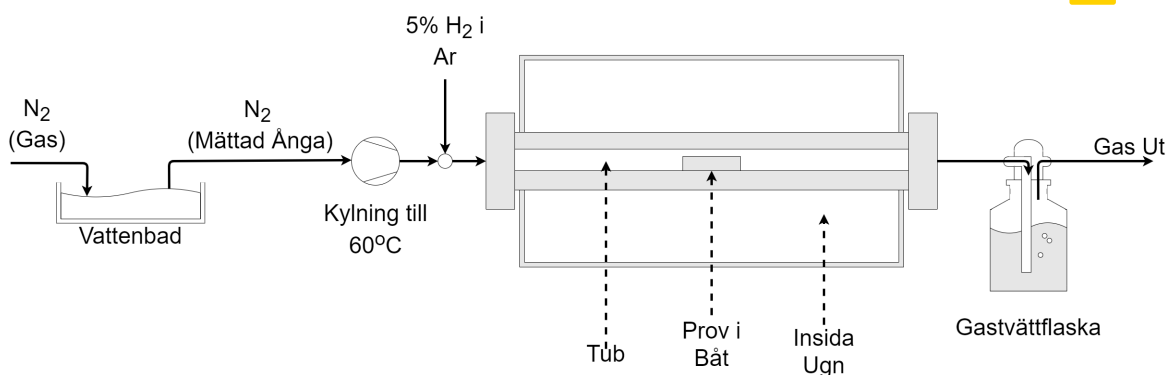
För att efterlikna förhållandena i en bränslereaktor oxiderades först LD-slagg och ilmenit separat i en boxugn under 24 timmar i 900 °C för att uppnå fullständig oxidation. Efter oxidationen siktades syrebärarna med siktar i storlekarna 250 μm och 125 μm så att en blandning av partiklar med storlek inom intervallet 125-250 μm erhöles, varpå blandningen vägdes. Därefter tillreddes prover innehållande olika mängder bäddmaterial och kaliumsalter enligt tabell 3. Se de uppvägda mängderna i bilaga A.2. Komponenterna vägdes på en våg av märket Sartorius Analytic, med en noggrannhet på 10 mg. Vikterna noterades varpå proverna förflyttades till en båtformad aluminiabehållare. Varje prov innehöll totalt 5 g provmängd där innehållet av K i provet var 4 vikt%, vilket är den mängd K som visats ackumulera i bäddmaterialet efter tre veckors användning av biomassa i CLC. Därför används denna kaliumhalt i experimenten för att efterlikna ett scenario där syrebärarna har använts under en längre tid [11][28]. Beräkningar som gjordes för mängden salt presenteras i bilaga A.1. Tre av proven genomfördes av en annan kandidatgrupp eftersom de utförde ett liknande projekt, dessa prov presenteras i tabell 3.

Tabell 3: Matris över de prover som gjordes i studien. Prov som undersöktes av denna grupp betecknas X och prov som undersöktes av en annan kandidatgrupp betecknas O.

Andel Syrebärare	Tillsatt Askkomponent			
	Inget	K ₂ CO ₃	K ₂ SO ₄	KH ₂ PO ₄
100 w% LD-slagg	X	X	X	X
100 w% Ilmenit	O	O	O	X
50/50 w% LD-slagg och Ilmenit	X	X	X	X
50/50 w% Sand och LD-slagg	X	X	X	X
50/50 w% Sand och Ilmenit	X	X	X	X

3.3 Experimentella försök

När proverna hade förberetts placerades de i mitten av en Lenton furnace tubugn. En stålpinne med markering för hur långt provet skulle in användes för att föra båten in och ut ur tubugnen, se figur 22 i bilaga A.3. Tubugnen programmerades så att den värmdes upp i två timmar till 900°C. Denna temperatur hölls konstant i tre timmar innan temperaturen sänktes under två timmar till 125°C. N₂(g) mättades med 20% haltig vattenånga i ett vattenbad innan den kylades ned till 60°C. Efter nedkyllning tillfördes en reducerande gas i form av 5% H₂ i Ar, därefter fördes gasblandningen in i ugnen. Efter att gaserna passerat ugnen fördes de genom en gastvättflaska innan de slutligen lämnade systemet. Experimentupställningen presenteras i figur 2.



Figur 2: Schematisk illustration av ugnen sett från sidan.

Efter reduktion i tubugnen tilläts proven att svalna och deras utseende samt vikt noterades. Proverna överfördes sedan till en plastburk inför förbehandling för analys. Slutligen rengjordes båtarna i ett syrabad innehållande 5 M kokande HCl innan de återanvändes för nästa syrebärare- och kaliumsaltblandning.

3.4 Förbehandling inför analys

Delar av proverna göts in i puckar av epoxy hårdplast av handledaren Fredrik Hildor. Puckarna slipades därefter med Struers RotoPol-31 grunder under 150 rpm med vatten sådant att en tvärsnittsytta av partiklarna exponerades. Under slipningen användes slippapper med grovheterna 320, 800, 1200, 2400 och 4000. Puckarna slipades till en höjd av 1,5 cm. Slippappret byttes när reporna i hårdplasten försvann efter att pucken vreds 90°. Efter slipningen tvättades ytan på de exponerade puckarna med aceton innan analys genomfördes.

3.5 Provanalys

För att analysera proverna undersöktes puckarna i ett svepelektronmikroskop (*eng. Scanning electron microscope, SEM*) med energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). SEM är en analysmetod där provet beskjuts med elektroner som dels studsar tillbaka och dels exciterar andra elektroner från provets yta. Elektronerna detekteras av svepelektronmikroskopet och en topografi över provet kartläggs [29]. Apparaten som användes under SEM-analyserna var av modellen PhenomTM pro X med programvaran Phenom ProSuite, där funktionen *Element Identification* användes. Majoriteten av provbilderna togs vid 400 gångers förstoring samt en del vid 1200 gångers förstoring. Vid SEM-analyserna sattes pucken i apparaten varvid en översiktsbild av provet erhöles. Fokuset justerades och provet observerades. När ett representativt område av provet bestämdes analyserades det med EDS i programvaran *Element Identification*. EDS fungerar på liknande sätt som SEM där provet beskjuts med elektronstrålar. Skillnaden är att i detta fall detekteras röntgenstrålar som emitteras från provet istället. Med det karaktäristiska emissionsspektrumet hos varje grundämne kan provets ämnesinnehåll fastställas [29]. Med EDS kan en kartläggning av området skapas samt linje- och punktanalyser utföras vilket möjliggör att utvalda partiklar studeras.

På några prover användes även röntgendiffraction (*eng. X-ray powder diffraction, XRD*) för att bestämma sammansättningen av proverna. Eftersom avståndet mellan atomerna i en kristall och våglängden hos röntgenstrålningen är lika stora kommer energi att avges då röntgenstrålning träffar kristallen och diffraction sker. För att bestämma sammansättningen av kristallen avläses ett diffraktogram, där varje topp anger ett grundämne [30]. Ämnessammansättningen och kristallstrukturen hos kristallen kan då undersökas eftersom varje mineral har ett unikt diffraktionsmönster. Detta genomfördes av handledare Fredrik Hildor i en Brucker D8 ADVANCE med CuK α som strålningskälla och analysen gjordes med Theta2 15-75°.

3.6 Anpassningar gjorda på grund av Covid-19

På grund av rådande omständigheter gällande Covid-19 anpassades utförandet så att laboranterna tillbringade så lite onödig tid som möjligt i laboratoriet. Gruppen delades upp i två skift, där varje skift bestod av tre personer för att minimera spridningsrisken av Covid-19. Vid utförande av laborationer bars skyddsutrustning i form av munskydd och visir. Vissa försök utfördes även av en annan kandidatgrupp med liknande frågeställning för att minska på laborationstillfällena, dessa prov analyserades däremot separat. Delar av utförandet fanns det inte möjlighet till att lära sig varvid handledare Fredrik Hildor genomförde ingjutningen av proven i epoxy hårdplast och XRD-analysen, där han också utvärderade och sammanställde dessa resultat.

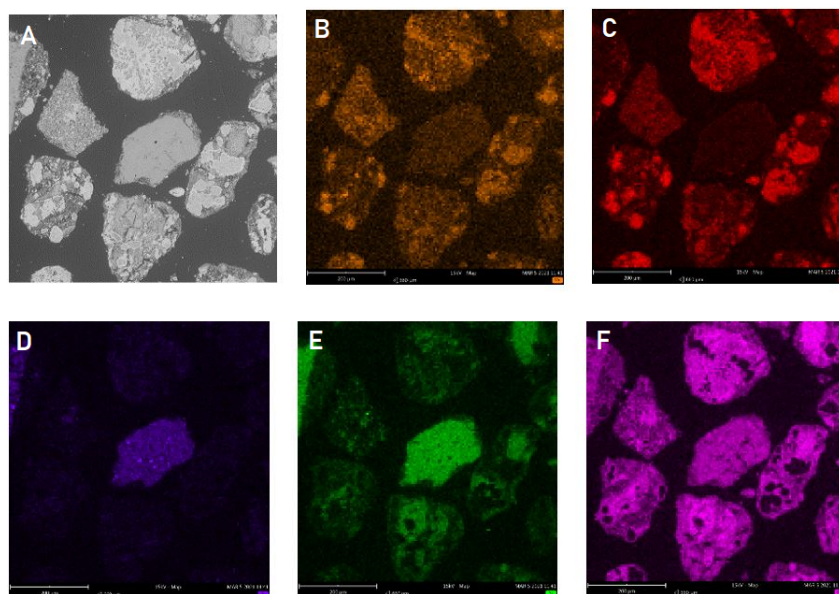
4 Resultat

4.1 Analys av syrebärare



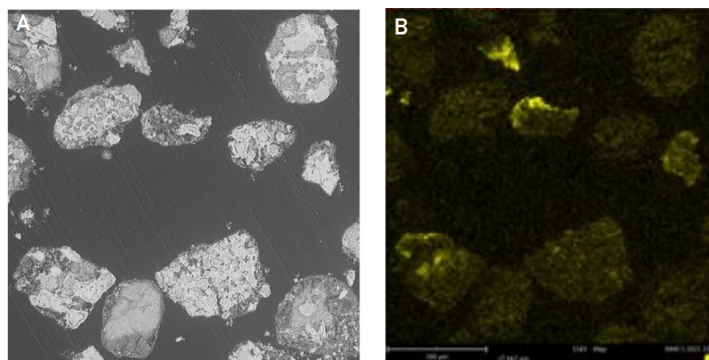
4.1.1 Analys av prov med LD-slagg

Vid utförd SEM-analys av referensprovet innehållande LD-slagg utan askkomponent erhöles en SEM-bild samt en EDS-kartläggning av provet. Vid studerande av SEM-bilden, vilken illustreras i figur 3A, framgår det att LD-partiklar är heterogena till utseendet. Utifrån samma SEM-bild, figur 3A, kan ingen agglomeration observeras. Alla figurer som presenteras i resultatet har utförts i SEM tillsammans med EDS med 400 gånger förstoring. Utifrån den genomförda EDS-kartläggningen, mappningen, som presenteras i figur 3B-C är det tydligt att LD-slagg har ansamlingar av olika ämnen, vilka ligger i grund till LD-partiklarnas heterogena utseende. I mitten av figur 3A går det även urskilja en partikel med ett mer homogent utseende utan några synliga ansamlingar. Utifrån mappningen D-F i figur 3 innehåller denna partikel bland annat aluminium (Al), kisel (Si) och kalcium (Ca). Inget K detekterades under EDS-analysen av provet och hela mappningen kan studeras i bilaga C.1. Efter reducering i tubugnen hade en viktminskning skett och klumpar i referensprovet noterades. Viktminskningen kan studeras i Bilaga B.



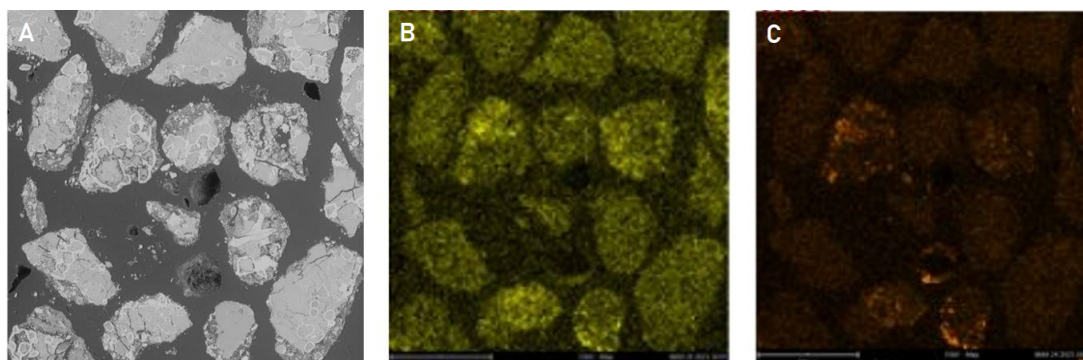
Figur 3: Figuren illustrerar en SEM-bild (bild A) och EDS-kartläggning (B-F) av referensprovet med LD-slagg. Kartläggningen visar att LD-slagg är heterogent och innehåller bland annat mangan (B), järn (C), aluminium (D), kisel (E) och kalcium (F).

Provet med LD-slagg och K_2CO_3 som askkomponent var ett löst pulver efter reduktion i tubugnen. Utifrån utförd SEM-analys på provet, vars bild illustreras i figur 4A, kan ingen agglomeration mellan partiklarna observeras. I SEM-bilden, figur 4A, går det även urskilja att provet innehåller några små utspridda rester av LD-partiklar. Utifrån mappningen, figur 4B, kan en anrikning av K observeras i några partiklar. Dessa anrikningar av K kan inte kopplas till ett annat ämne genom att enbart studera mappningen, den fullständiga mappningen inkluderas i bilaga C.2. Fyra punktanalyser utfördes på partiklar med anrikningar och då erhöles följande kaliumhalter; 21 mol%, 11 mol%, 0.3 mol% och 0.1 mol%. I bilaga C.2 inkluderas de fyra punktanalyserna av provet.



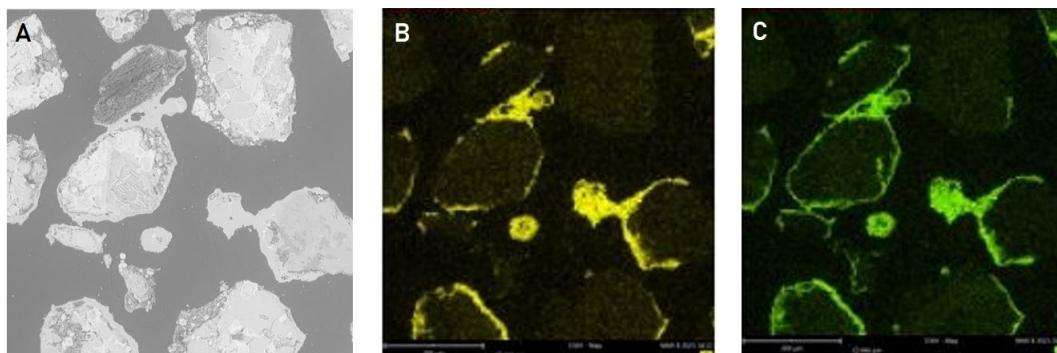
Figur 4: SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B) av provet med LD-slagg och K_2CO_3 . Kartläggningen (B) visar att kalium, det gulmarkerade, har ansamlats i vissa partiklar.

Provet med LD-slagg och K_2SO_4 var ett löst pulver efter uttag ur ugnen. Utifrån SEM-bilden, som presenteras i Figur 5A, kan ingen agglomeration observeras i provet. Utifrån samma bild, figur 5A, kan små utspridda rester från LD-partiklar noteras. Av mappningen i figur 5B går det urskilja att K är utspritt i majoriteten av partiklarna men har även ansamlats i några fall. Två punktanalyser utfördes nära olika ansamlingar och då erhöles halterna 1 mol% respektive 5 mol% K. De fullständiga punktanalyserna kan studeras i bilaga C.3. I provet detekterades även några anrikningar av svavel (S) som i viss grad ansamlats nära anrikningar av K, se figur 5B-C. Resterande ämnen från mappningen går att se i bilaga C.3.



Figur 5: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-C) av provet LD-slagg och K_2SO_4 . Kalium (B) är utspritt mellan och i partiklarna men uppvisar även vissa tendenser på ansamling. Svavel (C) uppvisar tendenser till att ansamlas i ytan av vissa partiklar och ibland i närheten av kalium.

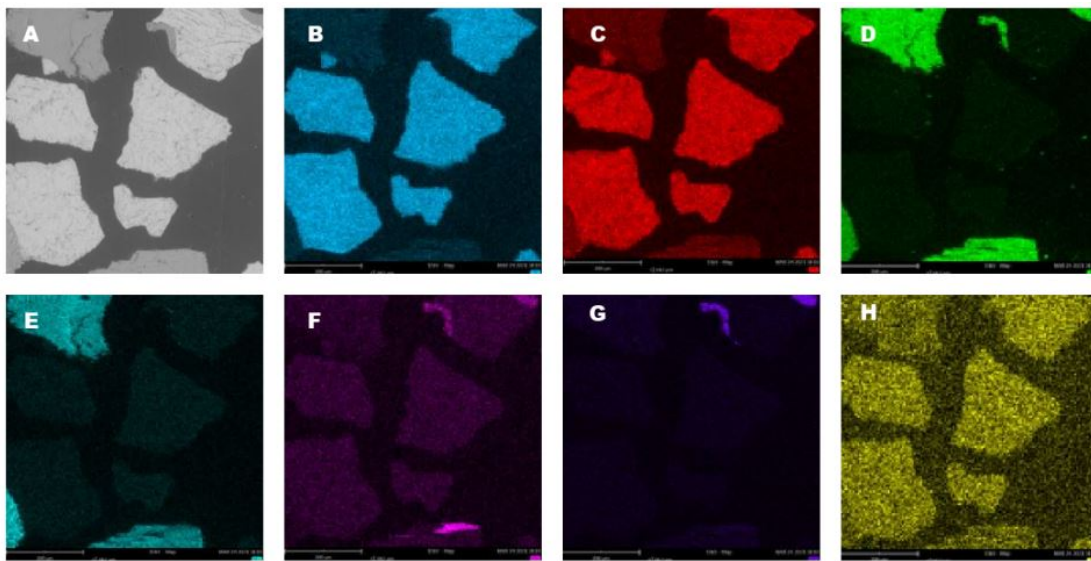
Vid uttag ur ugnen var provet med LD-slagg och KH_2PO_4 fastsmält och svårt att få ur båten. Utifrån SEM-analysen, se bild i figur 6A, går det att konstatera att agglomerering inträffat i ugnen. Utifrån mappningen i figur 6B-C går det att urskilja att en smälta, innehållande K och fosfor (P), har gett upphov till agglomereringen. Enligt en linjeanalys innehöll smältan 11 mol% K och 11 mol% P. Det fullständiga ämnesinnehållet i smältan kan studeras i bilaga C.4 tillsammans med den fullständiga mappningen.



Figur 6: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-C) av provet med LD-slagg och K_2PO_4 . Kartläggningen visar att kalium (B) tillsammans med fosfor (C) har lagt sig runt partiklarna.

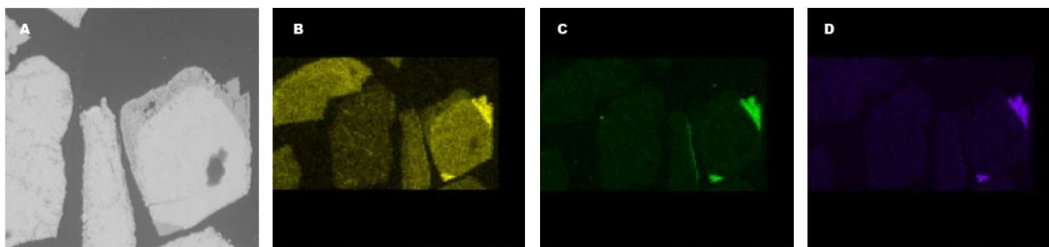
4.1.2 Analys av prov med ilmenit

Vid SEM-analys på referensprovet med ilmenit utan askkomponent observerades att ilmenitpartiklarna överlag är ljusgråa och homogena i utseendet men vissa delar av, eller hela partiklar är mörkare grå, se figur 7A. Utifrån utförd mappning konstateras att de mörkare gråa partierna till större del består av orenheter som Mg (magnesium), Si, Al, Ca, Na (natrium) och K, se figur 7. Ilmenitpartiklarna är generellt ganska spruckna. I provet syntes ingen agglomeration, varken vid uttag av prov eller vid SEM-analys. Enligt en linjeanalys av ilmenitpartiklar kan innehållet av K i en orenhet uppgå till 3 mol%, men halten varierar mycket mellan olika orenheter i delar av partiklarna. Med linjeanalyser har ingen halt av K i de ljusa delarna av ilmenitprovet detekterats. I de orenheter där K inte detekterats fanns i vissa fall Na, med en uppmätt halt på 5 mol%. Se linjeanalyser och procentuellt innehåll av partiklarna i bilaga D.1. Viktminskning av provet indikerar att det reducerats, se tabell med vikter i bilaga B. Detta kunde sedan bekräftas med en XRD-analys på provet vilket visades innehålla föreningen $\text{Ti}_{0.79}\text{Fe}_{1.21}\text{O}_3$, som är en indikator på att en reduktion skett, se diffraktogram i figur 45 i bilaga D.1.



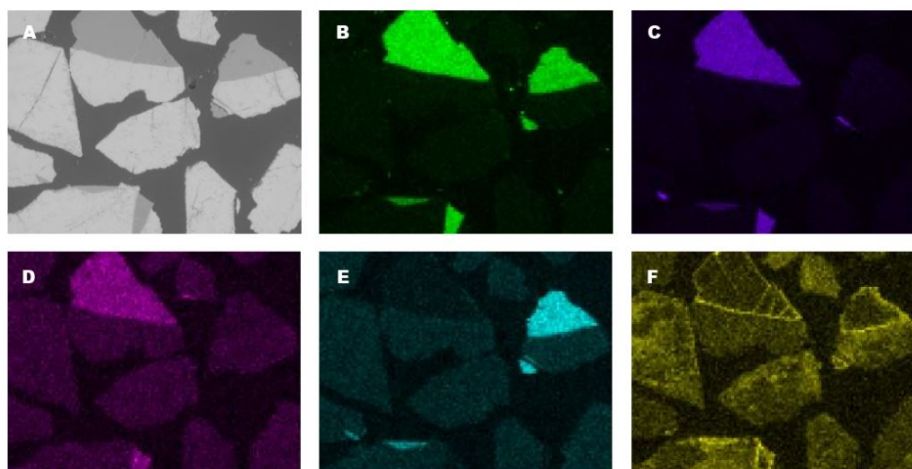
Figur 7: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-H) av referensprovet med ilmenit. Här ses förekomsten av titan (B), järn (C), kisel (D), magnesium (E), kalcium (F), aluminium (G) samt kalium (H) i partiklarna i provet.

Efter uttag av provet med ilmenit och K_2CO_3 ur tubugnen var provet ett löst pulver och visade inga tecken på agglomeration. Detta kunde sedan bekräftas med SEM-analys, se figur 8A. Halterna av K i orenheter i partiklar eller delar av partiklar varierar mellan 0-3 mol%, uppmätt med punktanalyser. Halterna av K i de rena ilmenitpartiklarna uppgår till 3 mol%. I bilaga D.2 inkluderas punktanalyserna. I övrigt visade mappningen av provet en anrikning av K, Si och Al i en orenhet i en specifik partikel, se figur 8B-D. Ämnesinnehållet i anrikningen kan ses i bilaga D.2, figur 54 och 55.



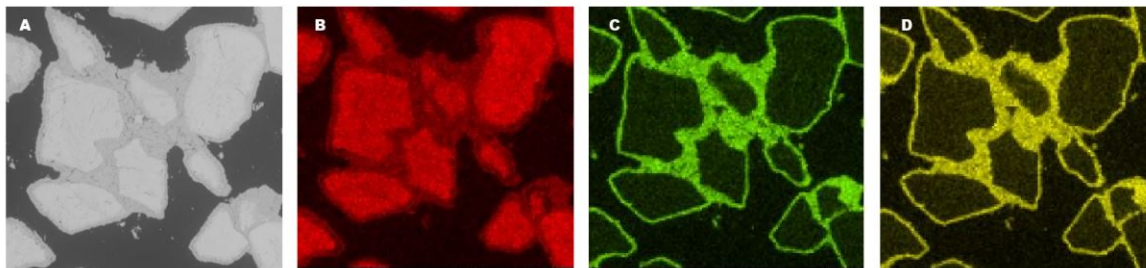
Figur 8: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-D) av provet med ilmenit och K_2CO_3 . Kalium (B) återfinns framför allt i ansamlingar av en partikel. Här finns också ansamling av kisel (C) och aluminium (D).

I provet med ilmenit och K_2SO_4 finns inga tecken på agglomeration, varken visuellt vid uttag ur ugn eller vid SEM-analys, se figur 9A. I kartläggningen, figur 9F, illustreras att K framförallt återfinns i övergångar mellan ilmenit och orenheter där de lagt sig som en ram, samt gått in i sprickor i orenheterna. Innehållet av K i orenheter i ilmeniten varierar mellan 0-3 mol% i provet. En låg halt K har även detekterats i en ilmenitpartikel. Halterna har mätts med punkt- och linjeanalyser, vilka går att se i bilaga D.3.



Figur 9: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-F) av provet med ilmenit och K_2SO_4 . Kalium (F) har lagt sig runt orenheter som kisel (B), aluminium (C), kalcium (D) och magnesium (E) i ilmeniten.

Vid uttag av ilmenit och KH_2PO_4 efter reduktion var provet agglomererat och svårt att få ur båten. Detta kan med SEM-analys sedan bekräftas då flera partiklar sammanfogats med en smälta emellan. Partiklarna hade även spruckit och i vissa fall sönderfallit till korn, se figur 10A samt figur 64 i bilaga D.4. Smältan som agglomererat partiklarna bestod enligt mappningen av bland annat K, Fe och P, se figur 10B-D. Med punktanalyser är ämnesinnehållet av K i smältan uppmätt till 8-9 mol%, se dessa i bilaga D.4.

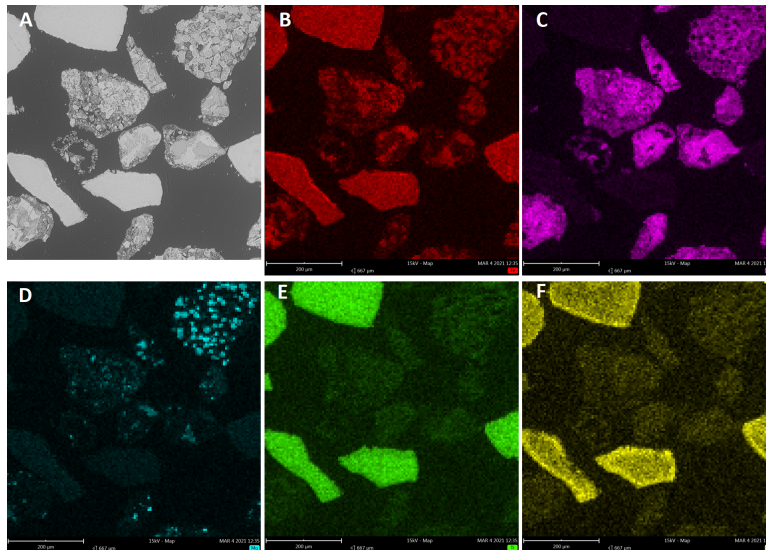


Figur 10: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-D) av provet med ilmenit och KH_2PO_4 . En smälta har sammanfogat partiklarna där innehållet är till stor del järn (B), fosfor (C) och kalium (D).

4.1.3 Analys av prov med 50/50-blandning av ilmenit och LD-slagg

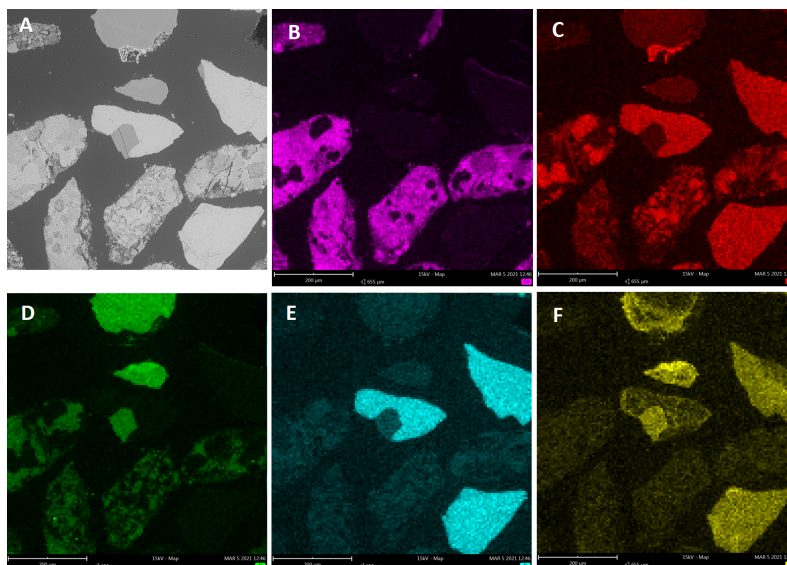
I referensprovet för blandningen av ilmenit och LD-slagg utan askkomponent har det i ungen bildats klumpar, vilket tyder på att viss agglomeration skett. Vid analys med SEM kan dock ingen tydlig agglomeration detekteras, se figur 68 i Bilaga E.1. Provet tycks bestå av en blandning av LD-slagg och ilmenit där de enskilda partiklarna följer samma mönster som beskrivits för referensproven med LD-slagg respektive ilmenit. Viktminskning som uppmättes efter reducering i tubugn tyder på att provet har reducerats, provets massa före och efter reducering i ugn presenteras i bilaga B. XRD-analys av provet visar att ilmeniten och LD-slaggen har interagerat på något sätt, det är dock otydligt kring hur de har interagerat, se diffraktogram i bilaga E.1.

Provet med ilmenit, LD-slagg och K_2CO_3 hade vid uttagning ur ugn ej agglomererat och kunde med lätthet fås ut ur båten. SEM-analys av provet visar inte några tecken på att agglomeration skett. Mappning av provet visar att K från saltet främst kan lokaliseras till ilmenitpartiklarna, se figur 11E-F. Punktanalys i centrum av en ilmenitpartikel visar att kaliumhalten är 3 mol% och punktanalys nära kanten av partikeln ger en kaliumhalt på 5 mol%, se figurer 72-73 i Bilaga E.2. Även SEM- och EDS-analys över andra delar av provet visar att K ansamlas i ilmenitpartiklarna, se figur 75 i Bilaga E.2.



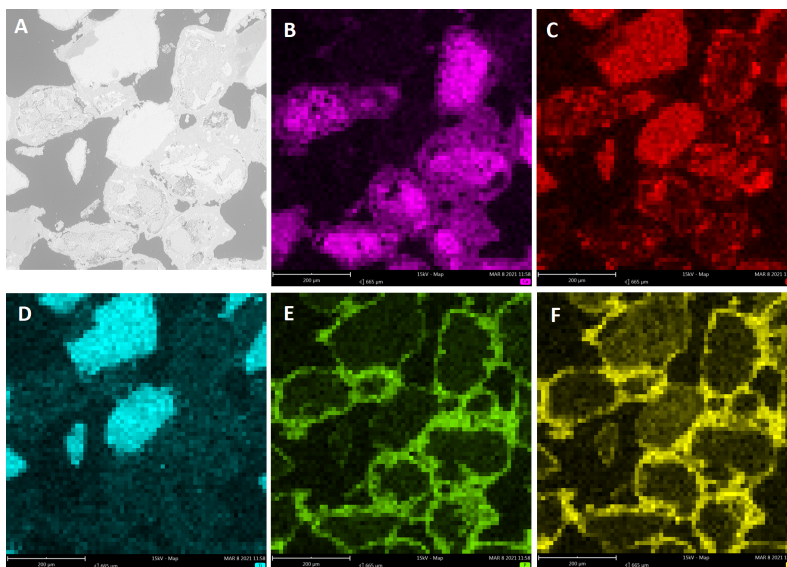
Figur 11: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-F) av provet med en blandning av ilmenit och LD-slagg med saltet K_2CO_3 . EDS-kartläggningen visar järn (B), kalcium (C), magnesium (D), titan (E) och kalium (F). Det ses även här hur kalium och titan återfinns på **sammaställe**.

Provet med ilmenit, LD-slagg och K_2SO_4 **som visar inga** tecken på att ha agglomererat. I SEM-analys observeras att några ilmenitpartiklar i provet innehåller orenheter, där orenheterna också existerar som fristående partiklar, se figur 12A. Mappning av provet visar att K främst förekommer vid ilmenitpartiklar samt vid partiklar med hög kiselhalt, se figur 12D-F. Vid linjeanalys av en LD-partikel detekteras inte något K i partikeln som i sig till stor del består av Mg (17 mol%) och Si (8 mol%) utöver Fe och Ca. Linjeanalys över ilmenitpartikel utan orenhet ger att den genomsnittliga kaliumhalten är 3 mol% i partikeln. Linjeanalys över ilmenitpartikel med orenhet visar en genomsnittlig kaliumhalt på <2 mol%. Linjeanalys över endast samma orenhet **visar** en kaliumhalt på 3 mol%. Linjeanalys över den **separata orenheten ger att partikeln** har en sammansättning som har en magnesium- och kiselhalt på 14 mol% respektive och en kaliumhalt på 3 mol%. Se linjeanalyserna i figur 77-81 i bilaga E.3.



Figur 12: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-F) av provet med en blandning av ilmenit och LD-slagg med saltet K_2SO_4 . EDS-mappning visar hur kalium (F) följer titan (E) och kisel (D). Figuren visar även kalcium (B) och järn (C).

Vid uttag ur ugn hade provet med ilmenit, LD-slagg och KH_2PO_4 agglomererat och behövdes skrapas ur båten. SEM-analys bekräftar att agglomeration finns i provet där både ilmenit och LD-partiklar är sammankopplade av en smälta, se figur 13A. Mappning visar att smältan till stor del består av P samt K, se figur 13E-F. Punktanalys visar att förhållandet mellan K och P i smältan är ungefär 1:1 med halter mellan 8 och 11 mol%. Vid agglomerationen finns det mesta av K i smältan. Punktanalys på ilmenitpartiklar och LD-partiklar visar att kaliumhalten i LD-partiklarna är under 1 mol% medan det i ilmenitpartiklarna finns en kaliumhalt på 2 mol%. För punktanalys se figurer 83-88 i bilaga E.4. Vid XRD-analys på provet observeras att provet innehåller $TiFe_2O_5$ vilket indikerar att provet ej har reducerats fullt ut, se diffraktogram i figur 89 i bilaga E.4.

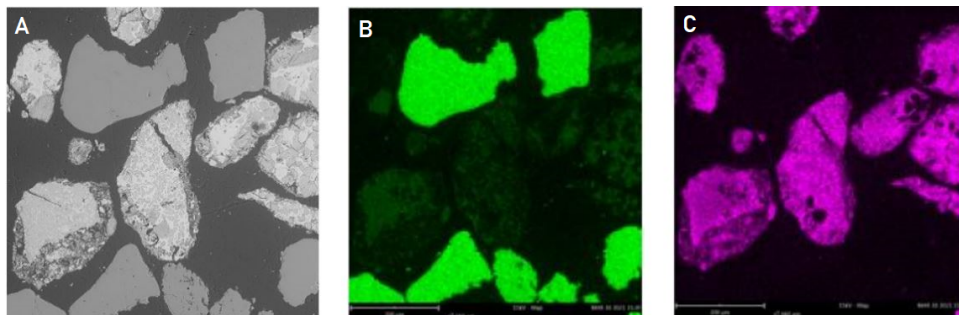


Figur 13: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-F) av agglomeration på provet med en blandning av ilmenit och LD-slagg med saltet KH_2PO_4 . EDS-kartläggningen visar hur kalium (F) följer fosfor (E) i smältan mellan partiklar. Figuren visar även kalcium (B), järn (C) och titan (D).

4.2 Analys av syrebärare tillsammans med sand

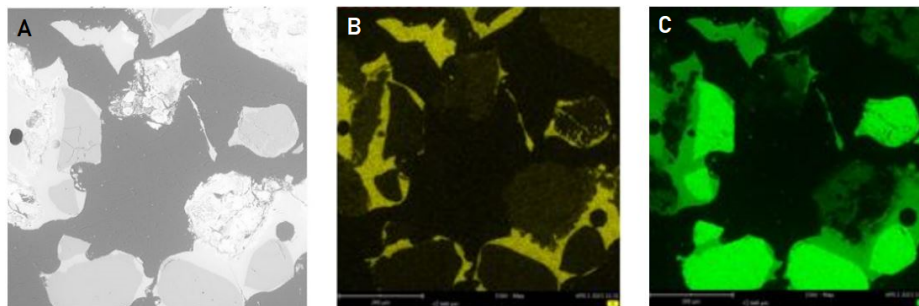
4.2.1 Analys av prov med LD-slagg och sand

I provet med reducerad LD-slagg och sand utan tillsatt salt har det inte skett agglomerering. Efter uttag ur ugn noterades en viktminskning av provet, vilket tyder på att provet har reducerats, se tabell i bilaga B. I figur 14A går det att visuellt se skillnaden mellan sand och LD-partiklar. Sandpartiklar är mer homogena och mörkgråa medan LD-partiklar är heterogena och ljusgråa. Mappningen i figur 14B-C illustrerar fördelningen av Si som är en komponent i sand och Ca som är en komponent i LD-slagg. Resterande mappning finns i bilaga F.1. Vid mappning, punkt- och linjeanalyser av provet detekterades ingen uppmätbar koncentration av K i LD- eller sandpartiklar.



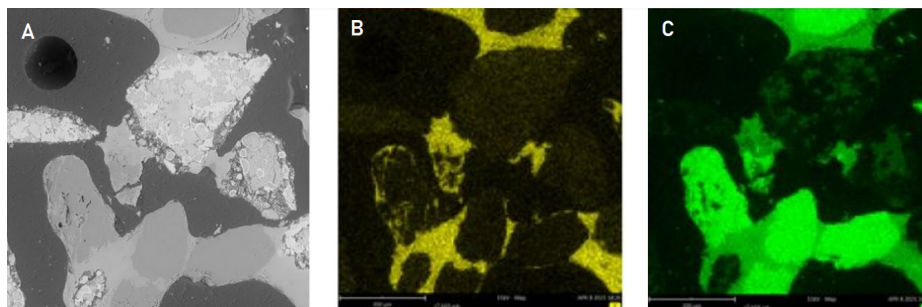
Figur 14: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-C) av referensprovet med LD-slagg och sand. Kartläggningen visar skillnaden mellan LD-slagg och sandpartiklar. Sandpartiklar innehåller komponenten kisel (B) i kontrast med LD-slagg som innehåller kalcium (C).

I provet med LD, sand och K_2CO_3 har det skett agglomerering, se figur 15A. Utifrån mappningen i figur 15B-C är det främst K och Si som kan lokaliseras till agglomerationen. Den fullständiga mappningen kan ses i bilaga F.2. Smältan som gett upphov till agglomereringen uppvisar tendenser att uppstå nära eller kring sandpartiklar. Smältan innehåller bland annat 25 mol% Si och 4 mol% K, den fullständiga punktanalysen kan ses i bilaga F.2. Vid analyser detekterades ingen koncentration högre än 1 mol% K inuti LD- eller sandpartiklar.



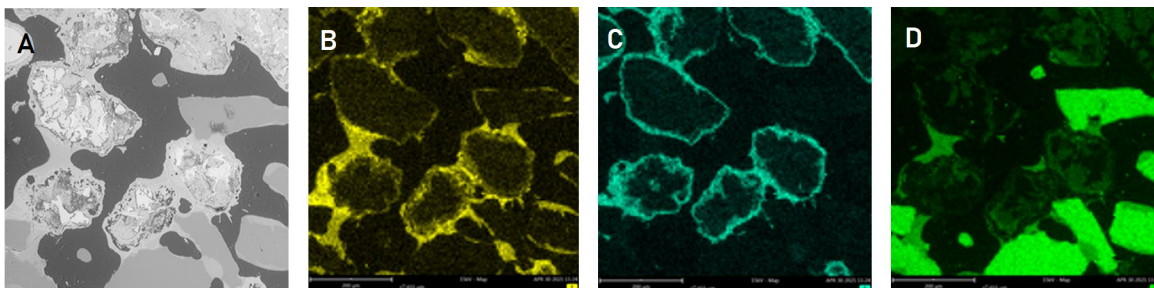
Figur 15: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-C) av provet med LD-slagg, sand och K_2CO_3 . Kartläggningen visar att smältan framförallt har sammanfogat sandpartiklar, där smältans innehåll till stor del är kalium (B) och kisel (C).

I provet med K_2SO_4 tillsammans med sand och LD-slagg har det skett agglomerering, se figur 16A. I mappningen i figur 16B-C går det att anknyta K till den smälta som har gett upphov till agglomerationen. Smältan uppvisar tendenser att främst uppstå nära och med sandpartiklar, men även LD-partiklar är påverkade och ingår i agglomerationen. Förutom syre består smältan främst av K och Si, där koncentrationerna enligt en linjeanalys är 22 mol% Si och 7 mol% K. Fullständig mappning och linjeanalys uppvisas i bilaga F.3. Vid EDS-analys detekterades ingen andel högre än 1 mol% K inuti partiklarna. Vid en annan mappning av provet kunde S detekteras i små ansamlingar, där ansamlingarna i viss mån förekommer vid LD-partiklar, detta kan studeras i bilaga F.3.



Figur 16: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-C) av provet med LD-slagg, sand och K_2SO_4 . Kartläggningen visar att smältan framförallt har sammanfogat sandpartiklar, där smältans innehåll till stor del är kalium (B) och kisel (C).

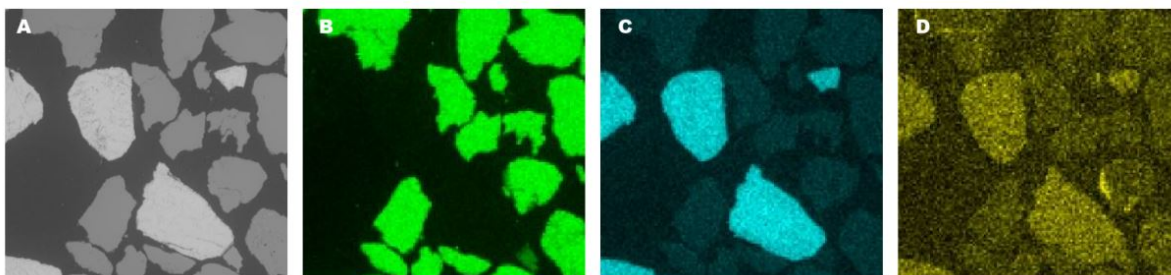
I provet med LD-slagg, sand och KH_2PO_4 har agglomeration uppstått, se det ljusare grå runtomkring partiklarna i figur 17A. Vid analys av mappningen, figur 17B-D, går det urskilja att agglomereringen skett på grund av en smälta som innehåller bland annat K, Si och P. Med en linjeanalys kunde de molära koncentrationerna i smältan uppskattas till 20 mol% Si och 7 mol% K, resterande innehåll från linjeanalysen kan studeras i bilaga F.4. I figur 17C går det urskilja att P främst ansamlats i smältan runt LD-partiklar, men inte omkring sandpartiklar. Ingen andel högre än 1 mol% K eller P detekterades inuti LD- eller sandpartiklar. Hela mappningen kan studeras i bilaga F.4.



Figur 17: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-D) av provet med LD-slagg, sand och K_2PO_4 . Kartläggningen (B-D) visar att en smälta uppkommit. Runt LD-partiklar innehåller smältan framförallt kalium (B) och fosfor (C). Runt sandpartiklar innehåller smältan främst kalium (B) och kisel (D).

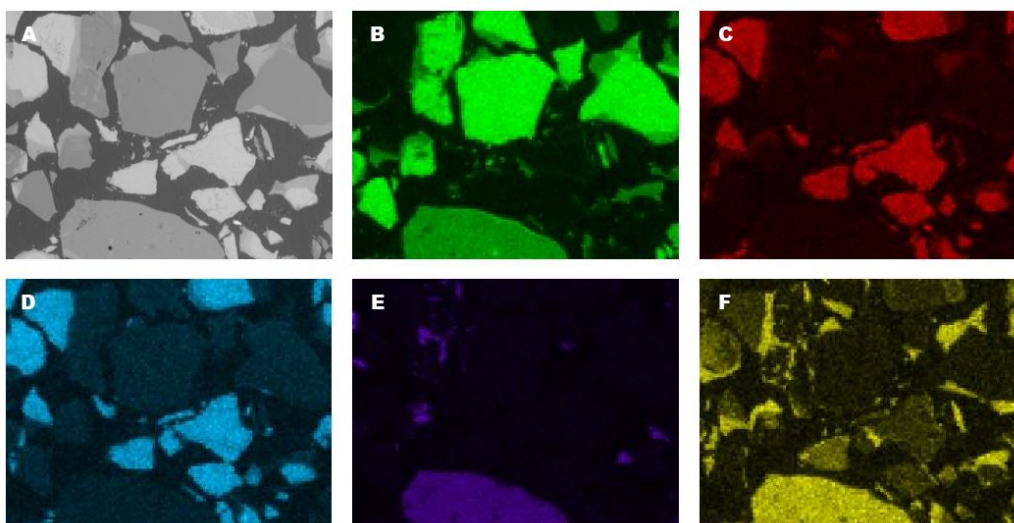
4.2.2 Analys av prov med ilmenit och sand

Vid uttag av det reducerade ilmenit- och sandprovet syntes ingen agglomeration och provet var fortfarande ett löst pulver. Efter uttag ur ugn kunde en viktminskning av provet dokumenteras, vilket tyder på att reduktion har skett, se tabell i bilaga B. Utifrån SEM-bilden observeras att partiklarna i provet är jämnt utspridda över hela bilden och skiftar mellan mörkare grå färg till ljust grått, se figur 18A. Ilmenitpartiklarna är till viss del spruckna men håller samman. Med mappningen över partiklarna går det att se vilka som är sandpartiklar då de till större del innehåller Si, medan ilmenit innehåller mer Fe än vad sand gör. I figur 18B-D, ses var Si, Ti och K återfinns i provet. Här finns en antydning att ilmenitpartiklarna generellt innehåller mer K än sandpartiklarna, dock är halten av K uppmätt med punktanalyser mindre än 1 mol%. Se ämnesinnehåll av partiklarna i provet i bilaga G.1.



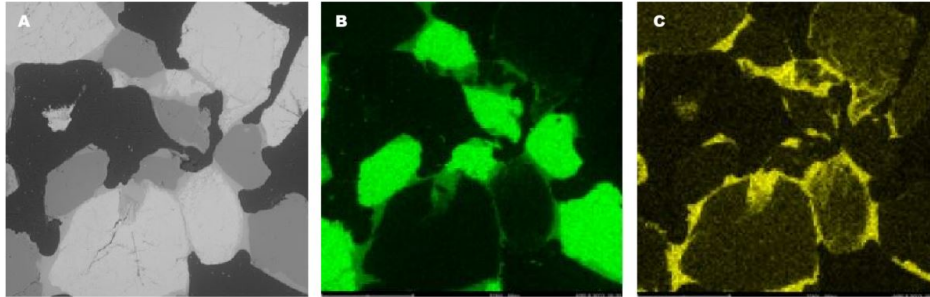
Figur 18: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-D) av referensprovet med ilmenit och sand. Sandpartiklarna består till större del av kisel (B) medan ilmenit består till större del av titan (C). Kaliuminnehållet (D) är generellt något högre i ilmenitpartiklarna än sandpartiklarna.

Efter uttag av provet med ilmenit och sand med K_2CO_3 från tubugnen hade provet agglomererat och var svårt att få ur båten. Med SEM-analys och mappning syns det att partiklarna fästs samman av en smälta av bland annat Si och K emellan samt på utsidan av partiklarna, se figur 19B och F. Linjeanalys visar att halten av K i en ansamling är 6 mol%. I en undersökt orenhet hos ilmenit uppgår halten av K till 5 mol%. I en ljus ilmenitpartikel har det detekterats en låg halt K. Se linjeanalyserna och ämnesinnehåll i bilaga G.2.



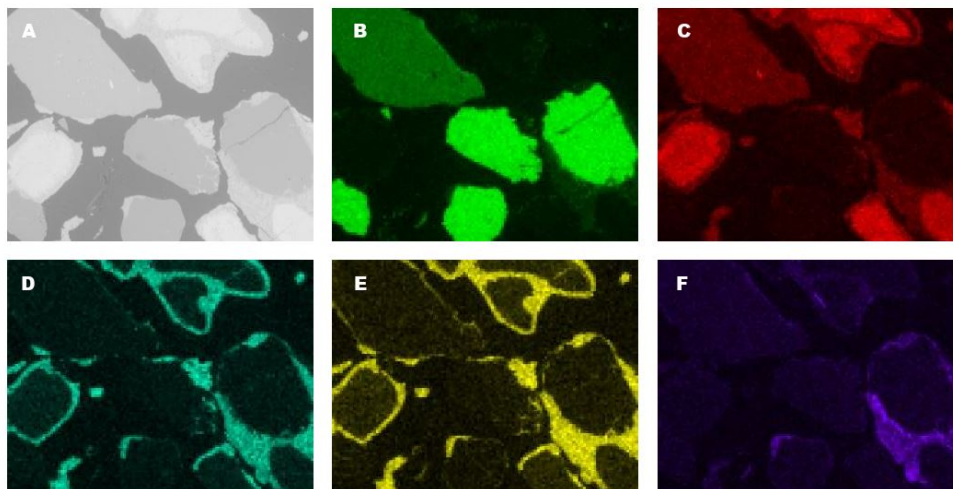
Figur 19: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-F) av provet med ilmenit och sand med K_2CO_3 . Runt partiklarna ses en smälta som lagt sig runt om eller mellan partiklarna, bestående av kalium (F). I bilderna ses även kisel (B), järn (C), titan (D) och aluminium (E).

Efter reduktionen i ugnen hade partiklarna i provet med ilmenit och sand med K_2SO_4 agglomererat och vid SEM-analys observerades att partiklarna fästs samman till ett kluster med en smälta emellan, se figur 20A. Kaliumhalten i smältan är uppmätt med linjeanalys till 5 mol% och utöver K finns även upp till 18 mol% Si. 5 mol% K återfinns också i en orenhet i en ilmenitpartikel. Linjeanalyserna ses i bilaga G.3.



Figur 20: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-C) av provet med ilmenit och sand med K_2SO_4 . Här syns en tydlig agglomerering av partiklarna, med en smälta emellan bestående av kisel (B) och kalium (C).

Provet med ilmenit och sand med KH_2PO_4 har agglomererat och med SEM-analys går det att se att det bildats en smälta emellan samt runt om partiklarna, se figur 21A. Utifrån mappning, figur 21B-F, går det urskilja att smältan bland annat innehåller Fe, P, K och Al. En linjeanalys på smältan visar att kaliumhalten är 7 mol% och att fosforhalten är 5 mol%. Små mängder K detekterades även i både sandpartiklar och ilmenitpartiklar. Se linje- och punktanalyser i bilaga G.4.



Figur 21: Figuren illustrerar en SEM-bild (A) och EDS-kartläggning (B-F) av provet med ilmenit och sand med KH_2PO_4 . I provet har partiklarna agglomererat och en smälta har lagt sig runt om och mellan partiklar, innehållande bland annat järn (C), fosfor (D), kalium (E) och aluminium (F). Här visas också kisel (B).

5 Diskussion

Med utgångspunkt i frågeställningarna kring hur kaliumföreningar påverkar olika typer och blandningar av bäddmaterial kommer resultatet från studien att diskuteras nedan. Först tas aspekter gällande ilmenit upp, därefter LD-slagg och slutligen blandningen av dessa samt blandningen av syrebärare och sand. Dessutom diskuteras aspekter gällande forskningsområdet i stort samt utvecklingsområden.

5.1 Bäddmaterial i kemcyklisk förbränning



I CLC kan en mängd olika bäddmaterial och syrebärare användas och det är av vikt att undersöka deras egenskaper. Arbetet att ta fram praktiska och ekonomiskt gångbara lösningar är mångfasetterat och omfattande. Att analysera hur askor och askkomponenter påverkar syrebärare är därför en viktig del i det arbetet. Utifrån den kunskap som finns gällande alkaliföreningar och **dess** inflytande på syrebärarna är detta en god utgångspunkt att börja studierna i. Noggranna analyser för varje enskild syrebärare krävs för att kunna implementera tekniken i stor skala. Det kan vara svårt att hitta en enskild syrebärare som har alla de önskvärda egenskaperna, därför är det av stort intresse att undersöka hur blandningar beter sig. Det framtagna resultatet för de olika blandningarna med de olika kaliumsalterna diskuteras nedan.

Vad som är viktigt att belysa i denna studie är att syrebärarna aldrig befann sig i en verklig fluidiserad bädd utan snarare i en fast bädd (*eng. fixed bed*). Detta innebär att de reaktioner som har skett, men särskilt de som inte har skett, är intressanta för ett fast bädd-scenario. Då både syrebärarna och salterna har legat packade i aluminabåten under en längre tid i tubugnen är det väldigt sannolikt att de reaktioner som kunde ske mellan partiklarna således har skett. Eftersom partikelinteraktionerna är få i en fluidiserad bädd är det därför rimligt att anta det som sker i den fasta bädden inte direkt speglar dess fluidiserade motsvarighet. Däremot kan det med stor sannolikhet beläggas att de reaktioner som inte har skett i den **gjorda** studien inte heller kommer göra det i en verklig fluidiserad bädd.

5.1.1 Prover med ilmenit som syrebärare

I EDS-kartläggningarna kan det endast detekteras vilka element som finns närvarande, inte i vilka föreningar de ingår i eller laddningar ämnena har. Därför kommer grundämnenas beteckningar fortsättas att användas även i diskussionen när ämnena tas upp.

5.1.1.1 Kalium i referensprovet med ilmenit

I referensprovet med endast ilmenit förekom K naturligt hos orenheterna i ilmeniten. Detta skiljer sig ifrån litteraturen och informationen som presenterats i tabell 2. Om K redan fanns i provet innan tillsättningen av kaliumsalt är det svårt att avgöra om den observerade kaliumhalten kommit från saltet eller om den ursprungligen fanns i syrebäraren. Kaliumhalten i referensprovet varierade mellan de analyserade orenheterna

och var relativt sällsynt. Mängden K i orenheterna hos ilmenit observerades till ungefär 3 mol% och aldrig över denna procenthalt. Därmed kan det i prover med signifikant högre halter än 3 mol% K i orenheterna antas att det har kommit från saltet. Om koncentrationen är lägre än 3 mol% är det däremot svårt att dra någon definitiv slutsats kring härkomsten av K. I referensprovet med ilmenit utan salt observerades alltså aldrig något K i den rena ilmeniten, endast i dess orenheter.

5.1.1.2 Kaliumsalternas påverkan på ilmenit

Syftet med studien är att ta reda på hur K påverkar syrebärare och var det ansamlas. I följande stycken förs resonemang gällande ilmenit tillsammans med kaliumsalterna.

Om K_2CO_3 tillsattes till ilmenit observerades det att K hade en benägenhet att hamna i ilmenitens orenheter. Orenheterna bestod till största del av elementen Si med varierande halter av Al och Mg. K hamnade dessutom i själva ilmenitpartikeln, halten som detekterades var ungefär en tredjedel så mycket som det som detekterades i orenheterna. Ett tydligt exempel på detta sker vid jämförelse av punktanalyserna i figur 52 och figur 54 i bilaga D.2. I själva ilmeniten var K jämnt fördelat över hela partikeln då halten var densamma i både kärnan som i ytskiktet. Detta överensstämmer inte med det tidigare presenterade fenomenet alkalirostning, där K migrerar till kärnan av ilmenitpartikeln och reagerar med TiO_2 samtidigt som Fe_2O_3 rör sig till ytan av partikeln. Detta är en verklig tillverkningsmetod för att ta fram rent Fe och processen är väldokumenterad. En trolig teori till varför resultaten avviker från litteraturen är att vattenånga har använts vilket kan innebära att syrebäraren inte reducerats fullt ut. En jämvikt mellan ilmeniten, den reducerande gasen och vattenångan infinner sig. En annan möjlig teori till det skilda resultatet är att endast en omgång av reduktioner skedde. Hade i stället flera cykler utförts hade detta gjort syrebäraren mer porös, vilket hade underlättat interaktioner mellan K och syrebäraren.

Vid reducering med K_2SO_4 observerades inga tydliga spår av anjonens påverkan på ilmeniten. Detta tyder på att den med största sannolikhet har lämnat provet i gasform. K hamnade, likt i provet med karbonatsaltet, tämligen utspritt i alla partiklar med en viss tendens att ha en dragningskraft till orenheterna.

När KH_2PO_4 användes bildades det en tydlig smälta med K och P i stället för att K interagerar med ilmenitpartikeln. Det är viktigt att påpeka att väldigt lite K påträffades i orenheterna till skillnad från de tidigare salterna. Detta tyder på att K, vid de reducerande förhållandena vid $900^\circ C$, har högre affinitet för att bilda fosfatföreningar än att interagera med de kiselhaltiga orenheterna.

5.1.1.3 Orenheter i ilmenit

Värt att belysa är att resultaten visade att referensproven med ilmenit innehöll alkali i orenheterna redan innan salt tillsattes. Orenheterna där K påträffades innehöll främst Si och varierande halter av antingen Mg och Al. Om inget K påträffades i orenheten var

det vanligt att liknande halter av Na förekom i stället. Detta tydde i sin tur på att K, eller alkali generellt, verkade ha en tendens att dras till Si i kombination med Mg eller Al. Möjligtvis beror detta på att K bildar ett komplex med dessa vilket gör sandens påverkan extra intressant då det består av SiO_2 .

5.1.2 Prover med LD-slagg som syrebärare

För att veta hur K påverkar blandningar av syrebärare är det först av vikt att undersöka hur de enskilt påverkas. Följande stycken diskuterar LD-slagg tillsammans med kaliumsalterna.

Vid flera tillfällen iaktogs det att LD-slaggen gått sönder efter reduceringen i ugnen. Troligen sprack partiklarna på grund av värmebehandlingen samt spänningarna inom partikeln. Det verkar inte finnas något tydligt samband mellan mängden som spricker och vilket salt som hade använts. Eftersom en godtycklig mängd av prov användes i ingjutningen är det svårt att avgöra i vilken utsträckning sönderdelningen skedde.

5.1.2.1 Kaliumsalternas påverkan på LD-slagg

Då K tillsattes i form av K_2CO_3 och reduceras med LD-slagg hamnade K generellt på ytan på slaggpartiklarna men överlag är det svårt att specificera en gemensam nämnare för var K hamnar.

Även då K_2SO_4 användes verkade K fördela sig jämnt över hela partiklarna. På ett fåtal ställen återfanns K och S tillsammans, men väldigt lite S observerades i mappningen. Utifrån observationerna drogs slutsatsen att S till stor del lämnat provet i gasfas. Liknande resultat erhöles även med kaliumkarbonat tillsammans med LD-slagg, där inga spår av anjonen observerades.

Som tidigare antytts med ilmenit påträffas K i en smälta med P då KH_2PO_4 tillsattes till LD-slagg. Detta överensstämmer med tidigare resonemang att K bildar en förening med P istället för att ackumuleras vid eller i partikeln.

5.1.3 Blandning av syrebärarna ilmenit och LD-slagg

När kaliumsalt tillsattes till en 50/50-blandning av LD-slagg och ilmenit tenderade K att enbart hamna i ilmenitpartiklarna utan några nämnvärda spår av K i LD-slaggen. Även här hamnade K främst i orenheterna i ilmeniten med ungefär samma förhållanden mellan den rena ilmeniten och orenheterna som proven utan LD-slagg. Det vill säga runt tre gånger högre kaliumhalt i orenheterna än i ilmeniten. Likt proverna med endast en syrebärare bildades smältor när KH_2PO_4 tillsattes. Dessa smältor fick i vissa fall både ilmenit och LD-slagg att agglomerera men verkade inte ha ansamlats, varken mer eller mindre, kring någon av syrebärarna. Då både ilmenit och LD-slagg har syrebärande förmågor kan det därför vara av tekniskt, miljömässigt och ekonomiskt intresse att leta efter en optimal blandning av dessa för storskaligt bruk i CLC. Mer om detta nämns nedan i utvecklingsområden.

I det prov där karbonatsalt tillsattes till en 50/50-blandning av ilmenit och LD-slagg syntes en tydlig skillnad jämfört med det prov där samma salt endast tillsattes till ren ilmenit. I 50/50-blandningen återfanns en högre koncentration av K närmare ilmenitens yta. Detta syns tydligt i figur 11 i resultatet. Det fanns K i hela partikeln men med tydligt högre halt i ytskiktet. Precis som i provet med enbart ilmenit och K_2CO_3 avviker detta från fenomenet alkalirostning, men i detta fall är avvikelsen ännu tydligare.

5.1.4 Blandning av syrebärare och sand

I denna studie har sand behandlats som ett bäddmaterial och inte som en orenhet när blandningar av sand och syrebärare undersöktes. I de allra flesta fall var syrebärrpartiklarna intakta. Smältor hade formats och agglomerering hade skett.



5.1.4.1 Sand blandat med LD-slagg

När LD-slagg och sand reducerades utan salt verkade båda typerna av partiklar förbli relativt intakta. Påverkan på LD-slagg efter att det reducerats tillsammans med sand hade inga nämnvärda förändringar jämfört med referensprovet endast innehållandes reducerad LD-slagg. Däremot när kaliumsalt tillsattes skedde agglomerering för alla tre salter. På ytan av och omkring sandpartiklarna fanns en högre koncentration av K än i kärnan av sanden. Dessa områden verkar ha bildat en smälta tillsammans med Si som orsakar att partiklarna fastnar i varandra. Det är svårt att avgöra vilken kaliumkiselörening som har bildats då endast ett godtyckligt förhållande erhålls med EDS linjeanalys. I fallet då KH_2PO_4 tillsattes samlades P och K främst omkring LD-partiklarna men förekom också spridda i provet. Detta tyder på att det eventuellt har bildats två olika typer av smältor. I en del fall satt partiklarna ihop och i vissa fall var de separerade med ytorna belagda av en smälta.

De partiklar som inte satt ihop efter reducering var lättare att få ut ur båten än de som satt ihop. Av denna anledning kan de partiklar som sitter ihop i mindre komplex eller inte sitter ihop alls vara överrepresenterade i resultatet. För att bestämma varför partiklarna täckta av smälta inte fastnade i varandra behövs exempelvis vidare undersökning utav smältorna, dess smältpunkter samt tillstånd vid nedkyllning utföras. Eftersom analyser med SEM och EDS enbart studerar ett plan av proven, kan det ha inträffat att partiklarna har suttit ihop i andra plan än det som har undersökts. Vissa intressanta partiklar ha slipats bort och resultatet delvis bli missvisande. Dock kan det med säkerhet fastställas att K reagerat för att forma en kiselhaltig smälta vars smältpunkt är under ugnens $900^\circ C$.

5.1.4.2 Sand och ilmenit

Ilmenit och sand påverkade inte varandra märkbart vid frånvaron av askkomponenter. Vid tillsats av kaliumsalt bildades smältor som ledde till agglomerering av partiklarna. Det verkar som att K till största del funnits i smältorna tillsammans med Si. Även i orenheterna innehållande Al och Si fanns det mycket K, detta är uppenbart både när K_2CO_3 och K_2SO_4 tillsattes. Huruvida det även sker i fallet med KH_2PO_4 kan inte



avgöras då inga likande orenheter har analyserats i detta prov.

I smältorna förekom även en del Fe, Mg och Al som troligtvis har diffunderat ut i smältorna när dessa var i flytande tillstånd. Liknande fenomen observerades när sand och LD-slagg blandades. En likhet mellan LD-slagg eller ilmenit tillsammans med sand är att P förekommer i smältan när KH_2PO_4 tillsattes. I provet med ilmenit och sand förekommer dock inte P främst runt syrebärrpartiklarna, som den gör i provet med LD-slagg och sand.



5.2 Felkällor i studien

Det finns flera faktorer som kan ha influerat resultatet i olika riktningar och med varierande effekt. Nedan följer en del felkällor som anses vara väsentliga och av vikt men som inte redan diskuteras.

5.2.1 Försöksuppställning


Försöksuppställningen som användes har haft som syfte att efterlikna de förhållandena som finns i CLC för att undersöka olika samband mellan K och syrebärrare. Självklart har försöksuppställningen brister i att kunna svara på frågeställningar hur syrebärrarna skulle påverkas av bioaska i en verklig CLC. De exakta förhållandena går inte att efterlikna till fullo. Den genomförda studien kan därför snarare svara på frågor om interaktioner mellan syrebärrare och kaliuminnehållande föreningar i en fast bädd. Det är dock viktigt att belysa att resultatet kan ge förändringar och kunskap kring hur det skulle fungera i stor skala.

5.2.2 Analysmetoden

För att få tillförlitliga resultat är det viktigt att undersöka så många partiklar som möjligt. Främst för att kunna dra en säkrare slutsats gällande partiklarnas genomsnittliga innehåll men även kvalitativt var olika grundämnen hamnar efter reducering. För varje prov undersöks cirka ett tiotal partiklar i den slipade ytan. Dessa är i sin tur en bråkdel av det totala antalet partiklar som reducerats i tubugnen. De få gram som reducerats är återigen en ytterst liten del av de ton som finns tillgängliga för undersökning. För att säkerställa resultatets pålitlighet bör därför fler prover med samma sammansättning undersökas. För LD-slagg är det särskilt svårt att bestämma en specifik sammansättning, detta då sammansättningen varierar på grund av att det är en biprodukt. Med detta sagt är resultaten nödvändigtvis inte otillförlitliga men olika sammansättningar kan variera med några procentenheter. De framtagna molprocenten bör därför endast ses som en indikation om var K återfinns i provet.

Användningen av SEM är till stor del en iterativ process. Alla prover ser olika ut och därför behöver även analysen av dem till viss del varieras. För att få en överblick används företrädesvis verktyget mappning där innehållet över en större yta mäts. Det som presenteras i mjukvaran är molprocenten över hela mätområdet samt färgkartor som representerar koncentrationen av de olika ämnena i området. Fördelen med punktana-

lys är att den ger sammansättningen av element vid en viss punkt och det går därmed med enkelhet att bestämma vad för partikel som punktanalysen är tagen ifrån. Nackdelen med punktanalysen är att den genomförs på en väldigt liten yta och tar därmed inte hänsyn till att variationer i partikeln. För att motverka detta används linjeanalys som komplement. Linjeanalysen sammanfattar sammansättningarna av många punkter i en valbar linje. Därmed går det att analysera en hel partikels sammansättning från till exempel kärnan till ytan och på så sätt få en bättre bild av partikeln generella innehåll.

Till följd  rådande situation och restriktioner kring Covid-19 har SEM-analyserna varit tvungna att genomföras av ett antal olika personer, i små grupper, över en relativt lång tidsperiod. Således har det varit komplicerat att hålla en jämn nivå på analysens tillvägagångssätt mellan de olika grupperna. Detta har sannolikt påverkat resultatet men om det är i en positiv eller negativ bemärkelse är svårt att avgöra. Varierande tillvägagångssätt och olika perspektiv kan vara berikande men i detta fall har det nog snarare lett till att grupperna lagt växlande mycket fokus på olika områden.

5.3 Utvecklingsområden och förslag på framtida forskning

I en 50/50-blandning är det tydligt att K hamnar i ilmenitpartiklar utan nämnvärda spår i LD-partiklar. Därför kan det främst vara av tekniskt intresse att undersöka huruvida det är möjligt att uppnå snarlika syrebärande förmågor som hos ilmenit men med en högre masshalt LD-slagg. Om ett antagande görs att ilmenit är dyrare än LD-slagg, på grund utav LD-slaggets ursprung som restprodukt samt att ingen malmbrytning krävs, skulle en högre masshalt LD-slagg innebära ekonomiska fördelar då mindre mängd ilmenit fodras. Miljömässigt finns det fördelar i att minska användandet av ilmenit på grund av den problematik som kan uppkomma vid gruvdrift. Dessutom är det eventuella ökade nyttjandet av en restprodukt som LD-slagg lukrativt för stålindustrin, både ekonomiskt och miljömässigt.

Stora förbättringsområden finns även inom reduceringen av syrebärarna, i och med att ungefär fem timmar i tubugnen inte nödvändigtvis är överensstämmande med verkligheten i en fluidiserad bäddreaktor. Covid-19 begränsade även möjligheterna till experiment i andra sorters ugnar, reaktorer eller förbränningskammare. Idealt sett skulle samma studie genomföras på större skala i en verklig fluidiserad bäddreaktor, men det valdes bort till fördel av bland annat möjligheten att utföra många prov på relativ kort tid.

Salterna som tillsatts är avsedda att representera en del av innehållet i bioaska. Detta innebär nödvändigtvis inte att kaliuminteraktionerna med syrebärarna i denna studie överensstämmer med ett verkligt fall av CLC med biomassa som bränsle. Dels finns kaliumsalter med betydligt fler anjoner än karbonat, sulfat och fosfat att undersöka, dels är natriumsalter av intresse för att vidareutveckla studien.

Då ilmenit är en naturlig metalloxid och LD-slagg är en restprodukt innebär detta att det ofta tillkommer olika typer orenheter. Trots att endast en väldigt liten mängd har undersökts så har orenheter detekterats när proverna analyserats. Utifrån det resultatet kan slutsatsen att de existerar dras, men det är däremot inte möjligt att säga hur mycket eller exakt vilka orenheter som finns. Då det är orenheterna som främst drar till sig och interagerar med K är det av intresse att vidare undersöka dessa. Ett särskilt intressant område inom detta är dessutom att undersöka vidare vid vilken masshalt LD-slagg som ilmenitens egenskaper förbättras.

6 Slutsatser

En viktig slutsats som kan dras utifrån resultatet är att när LD-slagg och ilmenit blandas föredrar K att ackumulera i ilmeniten under reducerande förhållanden. När syrebärarna blandas med sand bildas det agglomeration vilket skulle försämra bäddmaterialets funktion i CLC.

Andra slutsatser som kan dras gällande var K hamnar efter reduktion i tubugnen är att K främst återfinns i ilmenitens orenheter när endast ilmenit och kaliumsalter finns närvarande. När ilmenit och LD-slagg finns i blandning påträffas K i hela ilmenitpartiklarna. När K tillsätts till blandningar med sand och syrebärare interagerar K med sanden och smältor bildas.

Anjonerna CO_3^{2-} och SO_4^{2-} har ingen eller väldigt liten påverkan på interaktionen mellan K och syrebärare. PO_4^{3-} har däremot stor påverkan då smältor bildas tillsammans med K.

Resultatet från denna studie kan ses som ett steg på vägen mot att implementera användningen av syrebärarna LD-slagg och ilmenit tillsammans i CLC med biomassa som bränsle. Innan detta sker på stor skala krävs ytterligare studier men med den genererade kunskapen i detta arbete är målet om negativa koldioxidutsläpp lite närmare.

Referenser

- [1] NOAA National Centers for Environmental Information. State of the climate: Global climate report for april 2020. <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/202004>.
- [2] Peters.G and Svanström.M. *Environmental Sustainability for Engineers and Applied Scientists*. Cambridge University Press, 2019.
- [3] Chalmers. H. and Gibbins. J. Carbon capture and storage. *Energy Policy*, 36(12):4317 – 4322, 2008. Foresight Sustainable Energy Management and the Built Environment Project.
- [4] Bui. M., Fajardy. M., and Mac. D. N. Thermodynamic evaluation of carbon negative power generation: Bio-energy ccs (beccs). *Energy Procedia*, 114:6010–6020, 2017.
- [5] Lyngfelt. A. Chemical looping combustion: Status and development challenges. *Energy Fuels*, 34(8):9077–9093, 2020.
- [6] de Vos. Y., Jacobs. M., Van Der Voort. P., Van Driessche. I., Snijkers. F., and Verberckmoes. A. Development of stable oxygen carrier materials for chemical looping processes—a review. *Catalysts*, 10(8):926, 2020.
- [7] Scala. F. *20 - Chemical looping combustion (CLC)*. 2013.
- [8] Leion. H., Lyngfelt. A., Johansson. M., Jerndal. E., and Mattisson. T. The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design*, 86(9):1017–1026, 2008.
- [9] Magalhães Pires. J. C. and Cunha Gonçalves. A. L. *2.3.2.2 Chemical Looping Combustion*, page 27. Elsevier, 2019.
- [10] Khan. A.A., de Jong. W., Jansens. P.J., and Spliethoff. H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1):21–50, 2009.
- [11] Hildor. F., Zevenhoven. M., Brink. A., Hupa. L., and Leion. H. Understanding the interaction of potassium salts with an ilmenite oxygen carrier under dry and wet conditions. *ACS Omega*, 5(36):22966–22977, 2020.
- [12] Erlström. M., Fredriksson. D., Juhojuntti. N., Sivhed. U., and Wickström. L. Lagring av koldioxid i berggrunden - krav, förutsättningar och möjligheter, 2011.

- [13] Kanniche M., Gros-Bonnivard. R., Jaud. P., Valle-Marcos. J., Amann. J.M., and Bouallou. C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for co2 capture. *Applied Thermal Engineering*, 30(1):53 – 62, 2010. Selected Papers from the 11th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction.
- [14] Folkesson. Propensity of bed materials used in dual fluidized beds to retain ash-forming elements from biomass fuels = Sveriges lantbruksuniversitet, Department of Energy and Technology, Examensarbete, year = 2014,.
- [15] Pandey. A., Larroche. C., Gnansounou. E., Khanal. K. S., Dussap. CD., and Ricke. S. *11.5.2 Fluidized-Bed Combustion*. Elsevier, 2019.
- [16] Lind. F., Corcoran. A., and Thunman. A. Validation of the oxygen buffering ability of bed materials used for oca in a large scale cfb boiler. *Powder Technology*, 316:462–468, 2017. Fluidization for Emerging Green Technologies.
- [17] Yu. Z., Yang. Y., Yang. S., Zhang. Q., Zhao. J., Fang. Y., Hao. X., and Guan. G. Iron-based oxygen carriers in chemical looping conversions: A review. *Carbon Resources Conversion*, 2(1):23–34, 2019.
- [18] Gogolev. I., Linderholm. C., Gall. D., Schmitz. M., Mattisson. T., Pettersson. J.B.C., and Lyngfelt. A. Chemical-looping combustion in a 100kw unit using a mixture of synthetic and natural oxygen carriers – operational results and fate of biomass fuel alkali. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 88:371–382, 2019.
- [19] Scala. F. Particle agglomeration during fluidized bed combustion: Mechanisms, early detection and possible countermeasures. *Fuel Processing Technology*, 171:31–38, 2018.
- [20] Hildor. F., Leion. H., Linderholm. C.J., and Mattisson. T. Steel converter slag as an oxygen carrier for chemical-looping gasification. *Fuel Processing Technology*, 210:1106576, 2020.
- [21] Corcoran. A., Knutsson. P., Lind. F., Marinkovic. J., Thunman. H., and Seemann. M. Ash properties of ilmenite used as bed material for combustion of biomass in a circulating fluidized bed boiler. *Energy Fuels*, 28(12):7672–7679, 2014.
- [22] Gu. H., Shen. L., Xiao. J., Zhang. S., and Song. T. Chemical looping combustion of biomass/coal with natural iron ore as oxygen carrier in a continuous reactor. *Energy Fuels*, 25(1):446–455, 2015.

- [23] Knutsson. P. and Linderholm. C. Characterization of ilmenite used as oxygen carrier in a 100 kw chemical-looping combustor for solid fuels. *Applied Energy*, 157:368–373, 2015.
- [24] Adánez. J., Cuadrat. A., Abad. A., Gayán. P., de Diego. L.F., and García-Labiano. F. Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion. *Energy Fuels*, 24(2):1402–1413, 2010.
- [25] Störner. F., Hildor. F., Leion. H., Zevenhoven. M., L. Hupa, and M. Rydén. Potassium ash interactions with oxygen carriers steel converter slag and iron mill scale in chemical-looping combustion of biomass—experimental evaluation using model compounds. *Energy Fuels*, 34(2):2304–2314, 2020.
- [26] Hildor. F., Mattisson. T., Leion. H., Linderholm. C., and Rydén. M. Steel converter slag as an oxygen carrier in a 12 mwth cfb boiler –ash interaction and material evolution. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 88:321–331, 2019.
- [27] Pålsson. K., Stemne. J., Johansson. L., and Blixt. J. *Restprodukter och samhällsnytta*. Jernkontoret, 2018.
- [28] Corcoran. A., Marinkovic. J., Lind. F., Thunman. H., Knutsson. P., and Seemann. M. Ash properties of ilmenite used as bed material for combustion of biomass in a circulating fluidized bed boiler. *Energy Fuels*, 28(12):7672–7679, 2014.
- [29] JEOL. Scanning electron microscopy a to z. https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf.
- [30] USGS. X-ray powder diffraction. <https://pubs.usgs.gov/info/diffraction/xrd.pdf>.

Bilagor

A Utförande

A.1 Beräkningar salt

Beräkningar av mängd salt i proven. Provets totala massa är 5 g, vilket gör att 4 vikt% kalium motsvarar 0,2 g. Detta ger en substansmängd utav kalium på

$$0,2 \cdot \frac{1}{39,0983} = 0,005115 \text{ mol}$$

Massan för saltet beräknas sedan som (ex K_2CO_3):

$$\frac{138,205}{2} \cdot 0,005115 = 0,3535 \text{ g}$$

Den beräknade massan för salt presenteras i tabell 4.

Tabell 4: Molmassan och den beräknade massan till de salter som användes per prov.

Ämne	Molmassa (g/mol)	Massa salt (g)
K_2CO_3	138,205	0,3535
K_2SO_4	174,259	0,4457
KH_2PO_4	139,086	0,6961

Den beräknade mängden salt och syrebärare för vardera prov presenteras i tabell 5. När proverna sedan vägdes upp accepterades ett intervall på $\pm 4\%$ av den beräknade massan.

Tabell 5: Beräknad mängd salt och syrebärare som skulle tillsättas per prov.

Prov	Salt (g)	Syrebärare/Sand (g)	Syrebärare 50/50 prov (g)
LD/ilm/sand med K_2CO_3	0,3535	4,646	2,3233
LD/ilm/sand med K_2SO_4	0,4457	4,5543	2,2772
LD/ilm/sand med KH_2PO_4	0,6961	4,3039	2,1510

A.2 Uppvägning av material

Uppvägd massa av syrebärarna, sanden och salterna som använts i experimenten ses i tabell A.2.

Tabell 6: Den uppvägda massan syrebärare, sand och salt som användes i experimenten.

Prov	LD-slagg (g)	Ilmenit (g)	Sand (g)	Salt (g)
LD	5,002	-	-	-
LD med K ₂ CO ₃	4,6624	-	-	0,3397
LD med K ₂ SO ₄	4,555	-	-	0,449
LD med KH ₂ PO ₄	4,30	-	-	0,6967
Ilm	-	5,0065	-	-
Ilm med K ₂ CO ₃	-	4,6471	-	0,3534
Ilm med K ₂ SO ₄	-	4,5548	-	0,4455
Ilm med KH ₂ PO ₄	-	4,2999	-	0,6933
LD/Ilm	2,495	2,490	-	-
LD/Ilm med K ₂ CO ₃	2,3224	2,3237	-	0,3545
LD/Ilm med K ₂ SO ₄	2,2776	2,2769	-	0,4451
LD/Ilm med KH ₂ PO ₄	2,1524	2,1535	-	0,6964
LD/sand	2,5032	-	2,5007	-
LD/sand med K ₂ CO ₃	2,320	-	2,320	0,354
LD/sand med K ₂ SO ₄	2,2642	-	2,2653	0,4447
LD/sand med KH ₂ PO ₄	2,1520	-	2,1569	0,6960
Ilm/sand	-	2,4963	2,5046	-
Ilm/sand med K ₂ CO ₃	-	2,330	2,323	0,355
Ilm/sand med K ₂ SO ₄	-	2,2747	2,2760	0,4487
Ilm/sand med KH ₂ PO ₄	-	2,1542	2,1558	0,6954

A.3 Material för uttag av prov



Figur 22: Stålpinne med markering inringad som användes vid uttag av båtarna från tubugn.

B Tabell reducering

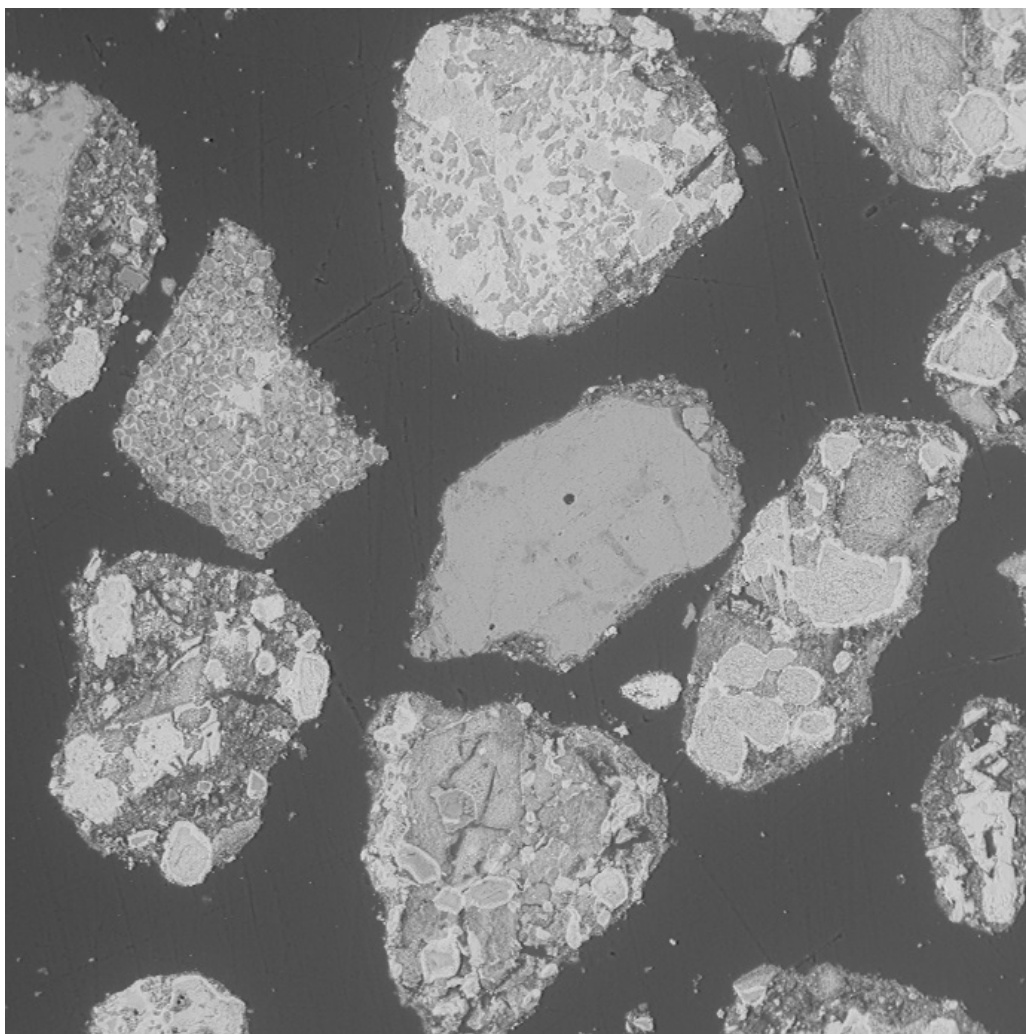
Tabell med vikten av syrebärarna i referensproven med rent LD-slagg och ilmenit före och efter reduktion samt viktminskningen.

Tabell 7: Viktminskningen efter uttag ur ugn.

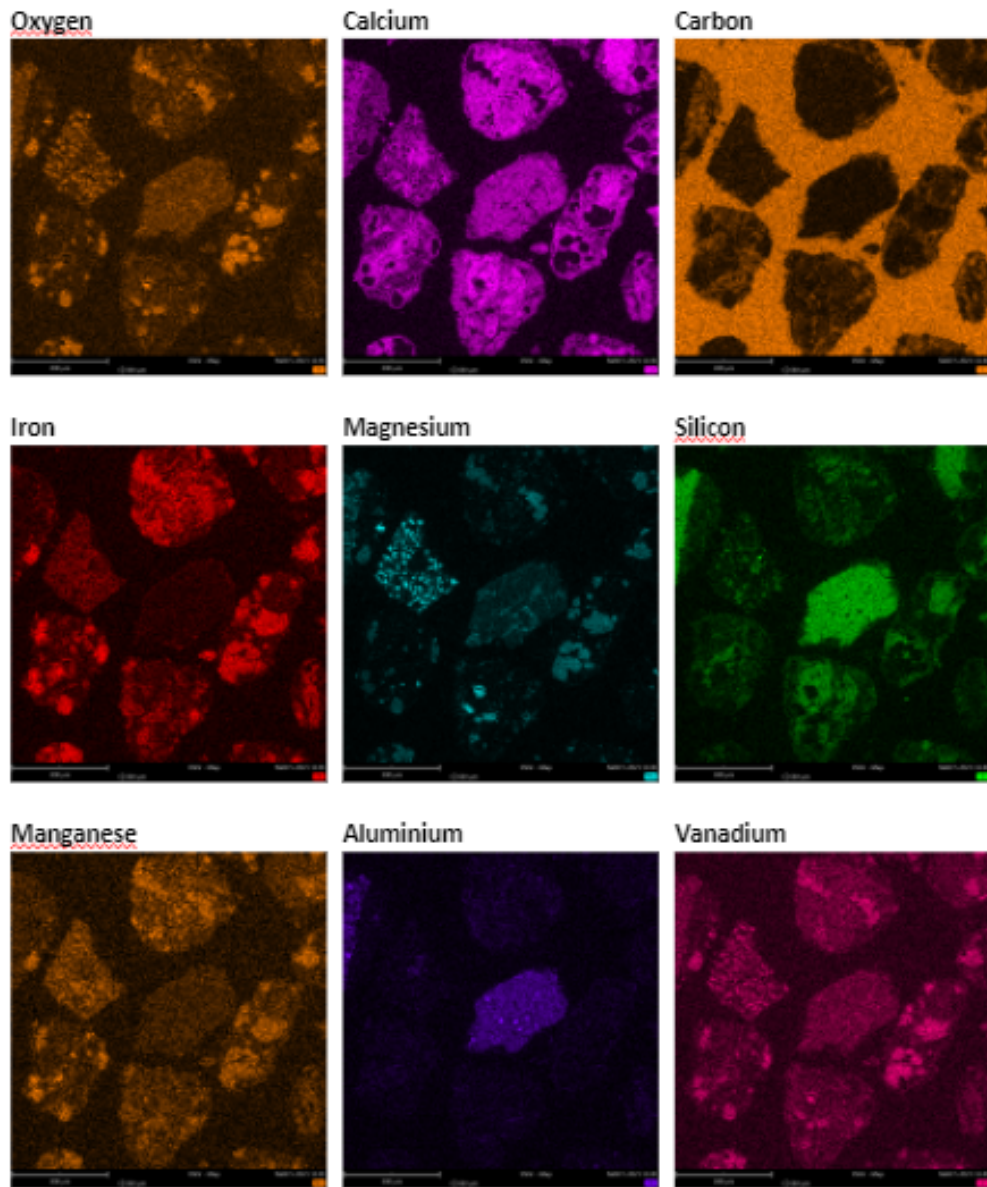
Prov	Före ugn (g)	Efter ugn (g)	viktminskning (g)
LD-slagg	5,002	4,9507	0,0513
Ilmenit	5,0065	4,8272	0,1793
Ilmenit och LD-slagg	4,985	4,8566	0,1284
LD-slagg och sand	5,0039	4,9255	0,0489
Ilmenit och sand	5,0009	4,9012	0,0997

C Samlade bilder och analyser från prov med LD-slagg

C.1 LD-slagg utan kaliumsalt, referensprov

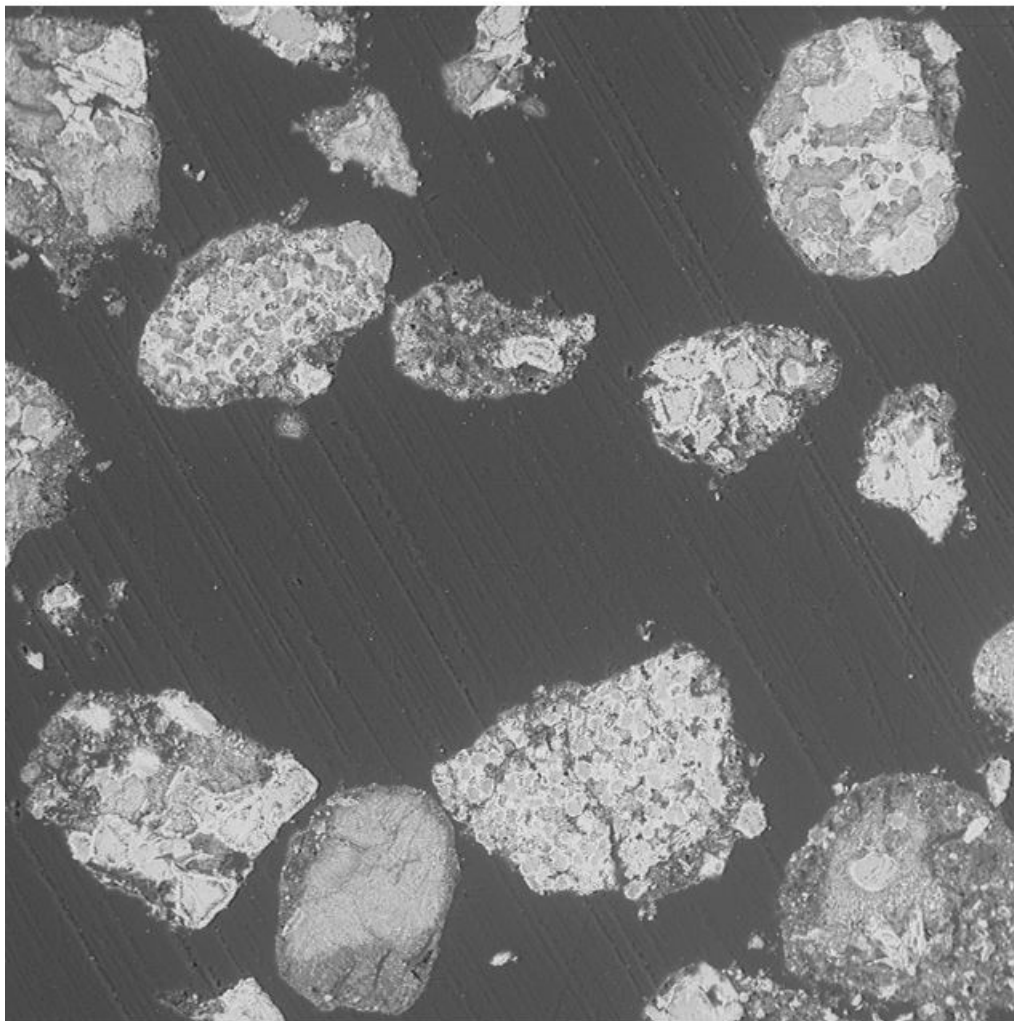


Figur 23: SEM-bild av referensprovet LD-slagg, utan askkomponent.

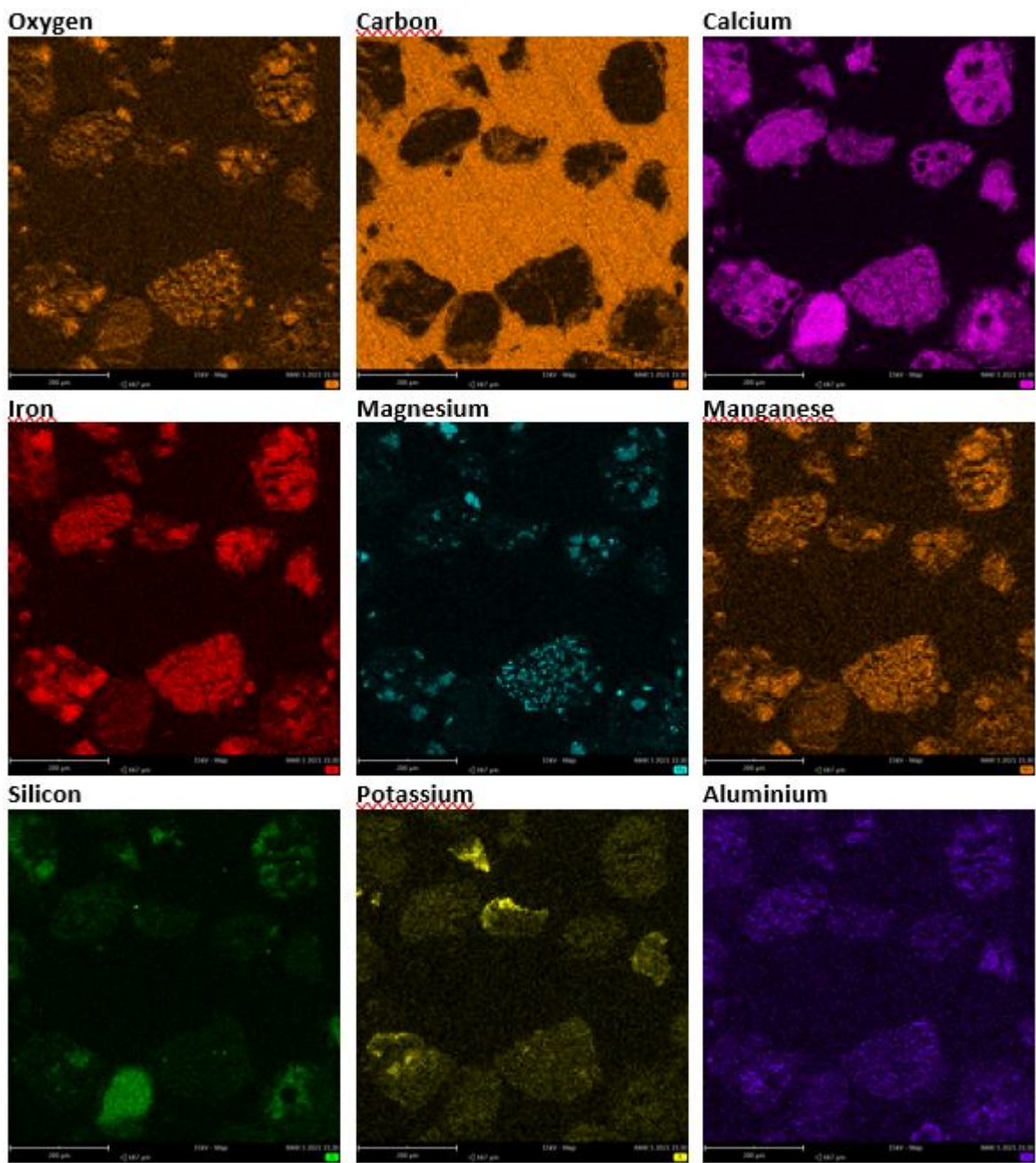


Figur 24: EDS-kartläggning över referensprovet med LD-slagg.

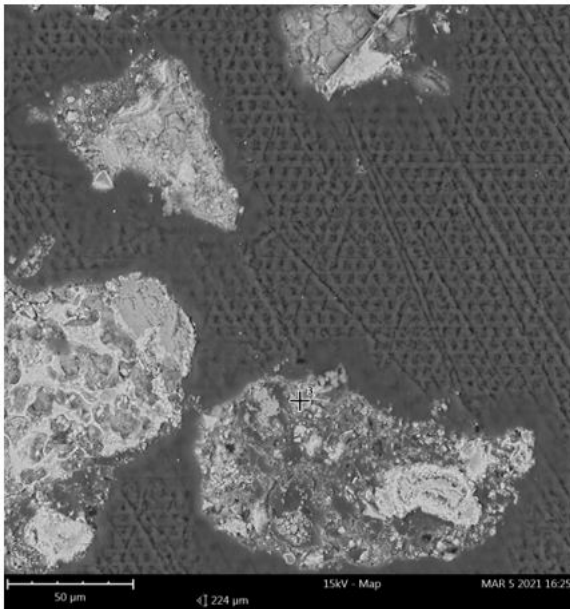
C.2 LD-slagg med K_2CO_3



Figur 25: SEM-bild av provet med LD-slagg och K_2CO_3 .

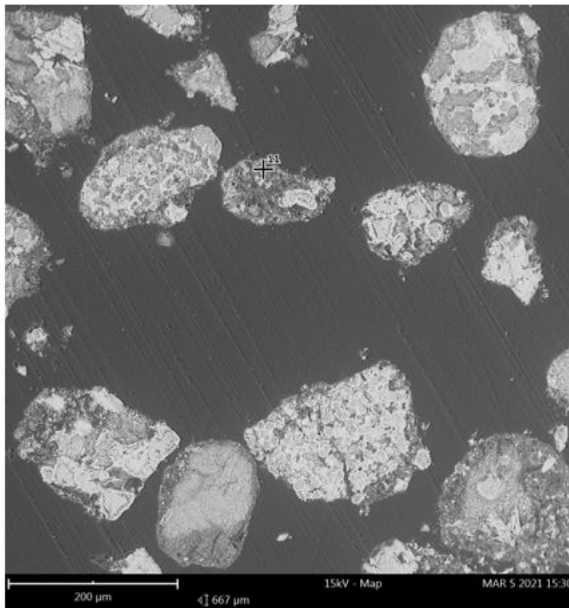


Figur 26: EDS-kartläggning över provet med LD-slagg och K_2CO_3 .



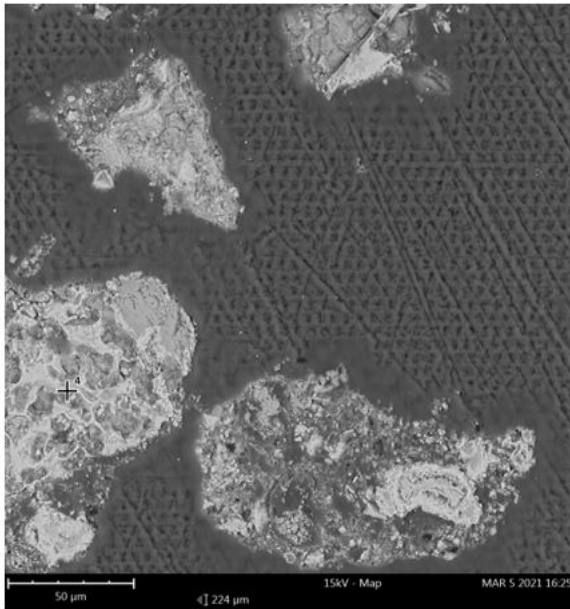
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	57.08	33.79
19	K K	Potassium	20.80	30.09
20	Ca K	Calcium	10.51	15.59
26	Fe	Iron	3.73	7.71
23	V	Vanadium	2.95	5.56
25	Mn	Manganese	2.25	4.58
12	Mg	Magnesium	1.16	1.04
14	Si	Silicon	0.87	0.90
15	P	Phosphorus	0.64	0.74

Figur 27: Punktanalys på en LD-partikel i provet med LD-slagg och K_2CO_3 .



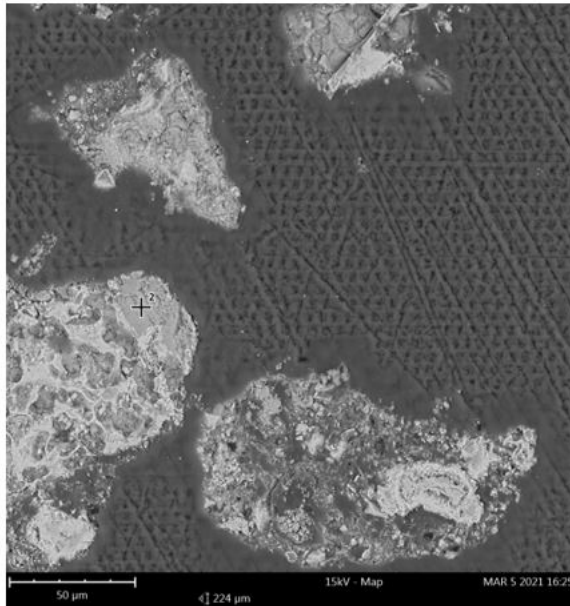
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	44.16	28.67
20	Ca K	Calcium	11.73	19.08
19	K K	Potassium	10.63	16.86
26	Fe	Iron	6.41	14.52
6	C	Carbon	20.23	9.86
23	V	Vanadium	1.58	3.28
25	Mn	Manganese	1.42	3.16
12	Mg	Magnesium	1.78	1.75
22	Ti	Titanium	0.40	0.78
17	Cl	Chlorine	0.44	0.63
14	Si	Silicon	0.51	0.58
13	Al	Aluminium	0.52	0.57
15	P	Phosphorus	0.19	0.24

Figur 28: Punktanalys på en LD-partikel i provet med LD-slagg och K_2CO_3 .



<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
20	Ca K	Calcium	23.04	31.49
26	Fe	Iron	15.80	30.10
8	O	Oxygen	44.89	24.49
6	C	Carbon	7.84	3.21
23	V	Vanadium	1.82	3.16
25	Mn	Manganese	0.96	1.80
13	Al	Aluminium	1.62	1.49
12	Mg	Magnesium	1.56	1.29
22	Ti	Titanium	0.66	1.08
14	Si	Silicon	1.12	1.07
15	P	Phosphorus	0.40	0.42
19	K K	Potassium	0.29	0.39

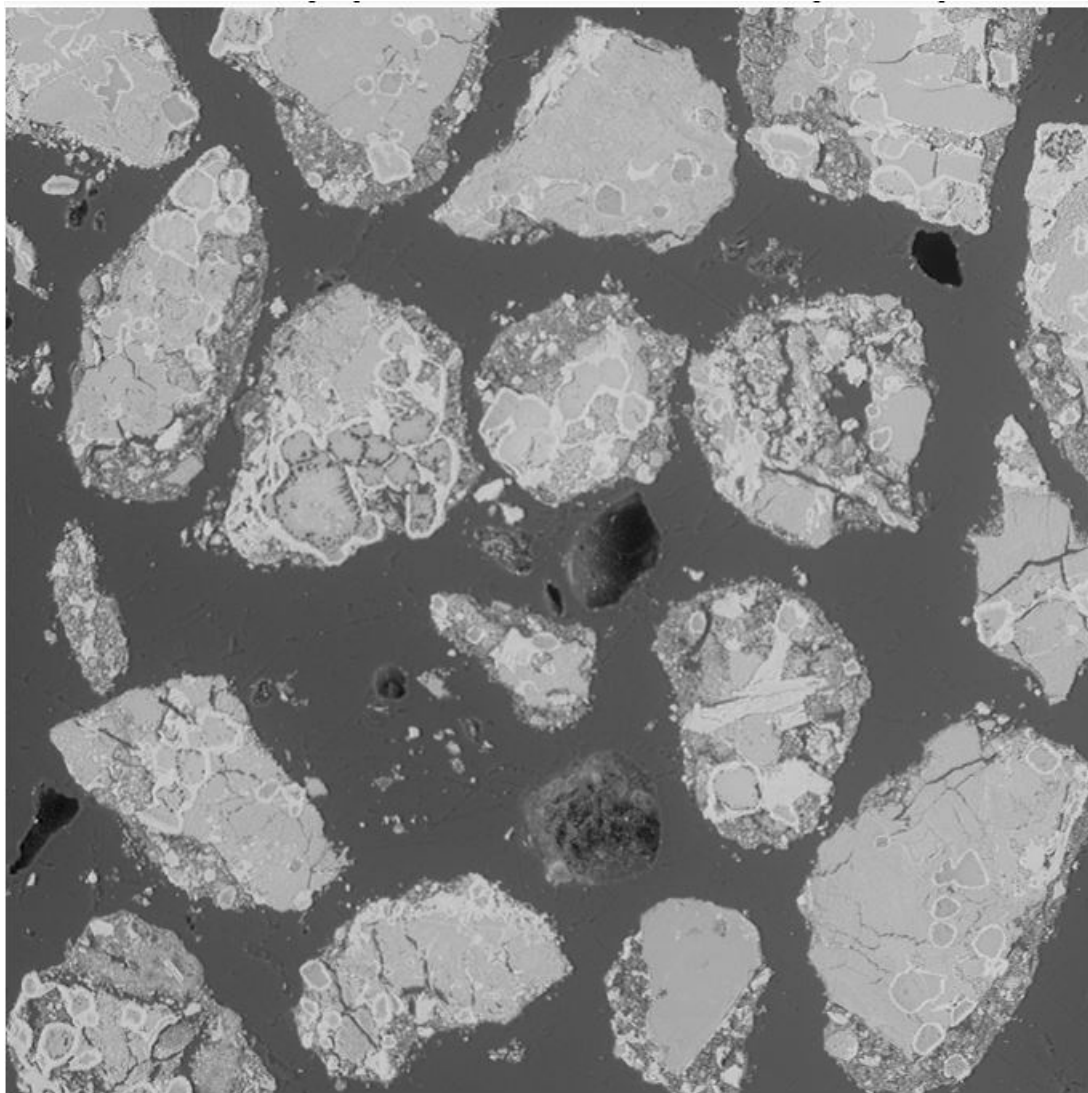
Figur 29: Punktanalys på en LD-partikel i provet med LD-slagg och K_2CO_3 .



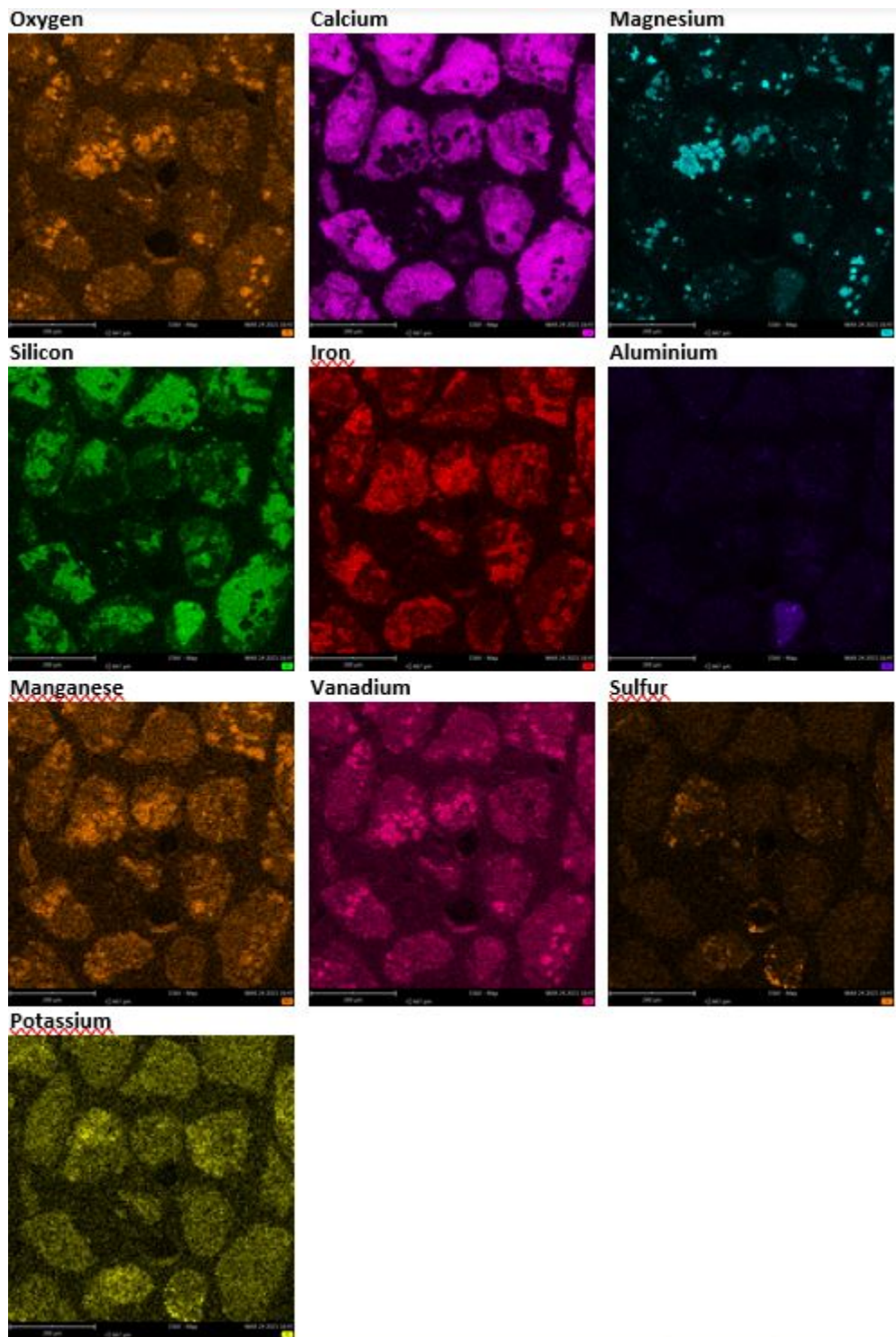
<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
8	O	Oxygen	58.28	41.80
12	Mg	Magnesium	31.78	34.63
26	Fe	Iron	6.58	16.47
25	Mn	Manganese	1.73	4.26
20	Ca K	Calcium	1.39	2.49
14	Si	Silicon	0.18	0.23
19	K K	Potassium	0.06	0.11

Figur 30: Punktanalys på en LD-partikel i provet med LD-slagg och K_2CO_3 .

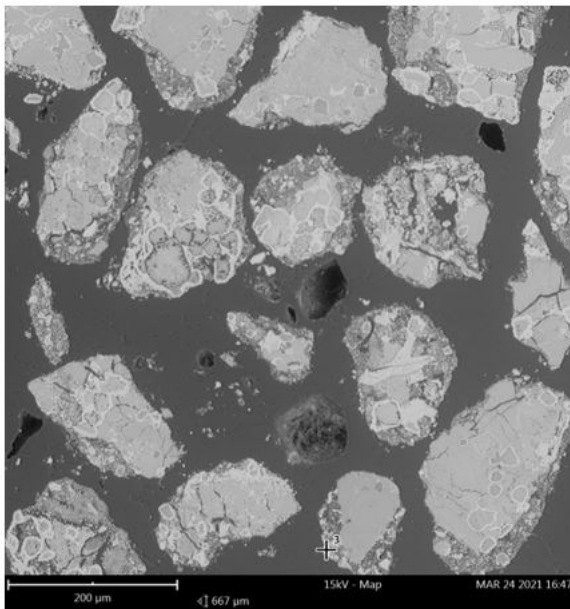
C.3 LD-slagg med K_2SO_4



Figur 31: SEM-bild av provet med LD-slagg och K_2SO_4 .

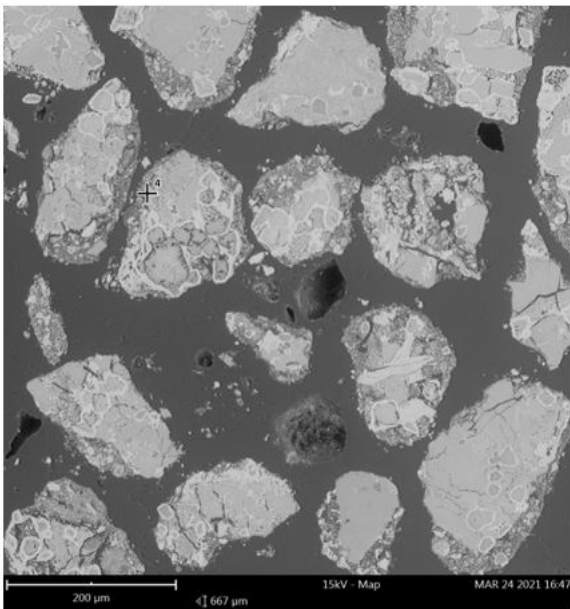


Figur 32: EDS-kartläggning över provet med LD-slagg och K_2SO_4 .



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	45.51	25.96
20	Ca K	Calcium	18.44	26.35
16	S	Sulfur	10.58	12.09
26	Fe	Iron	8.84	17.61
14	Si	Silicon	6.02	6.03
19	K K	Potassium	4.51	6.29
12	Mg	Magnesium	3.67	3.18
13	Al	Aluminium	1.25	1.20
15	P	Phosphorus	1.19	1.31

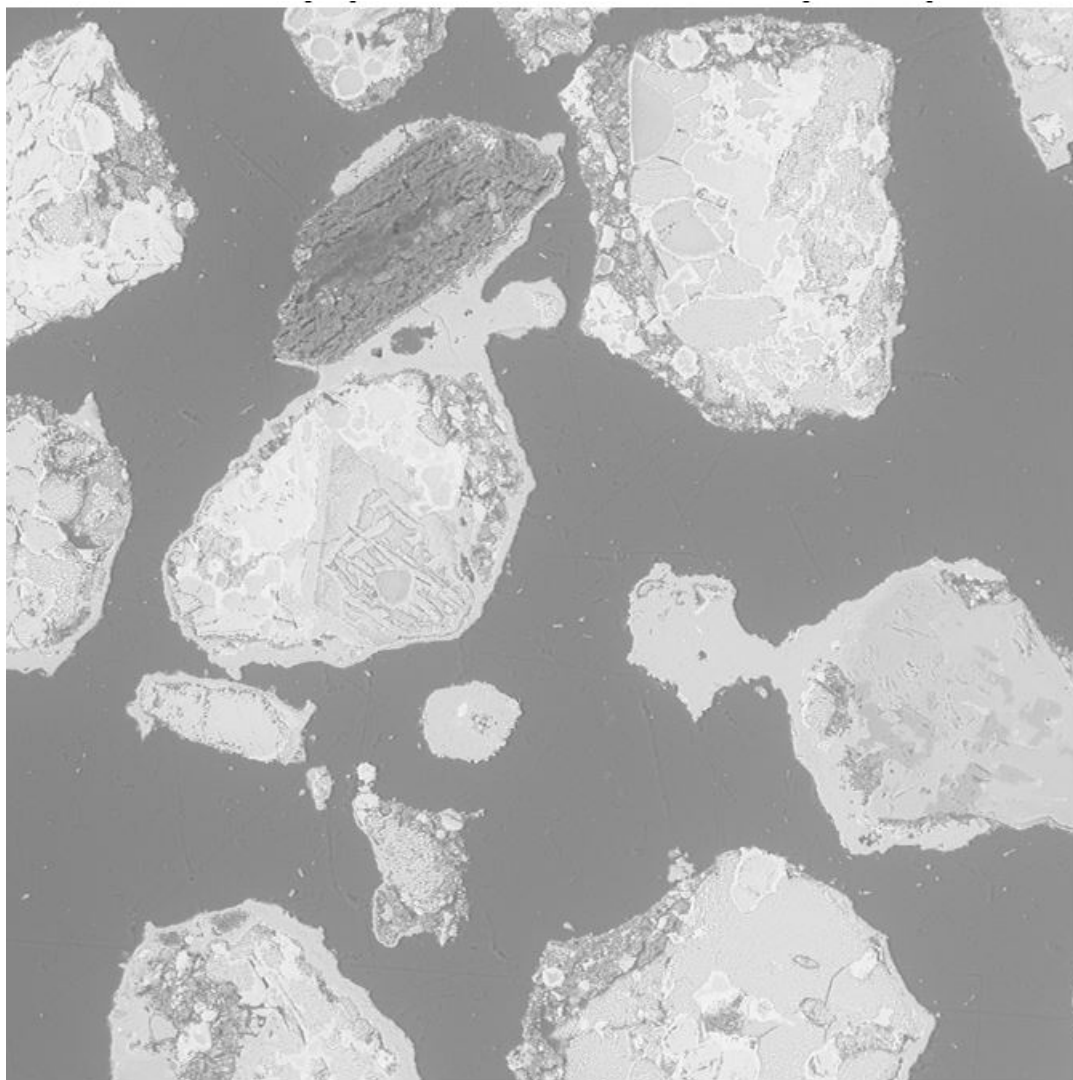
Figur 33: Punktanalys på en LD-partikel i provet med LD-slagg och K₂SO₄.



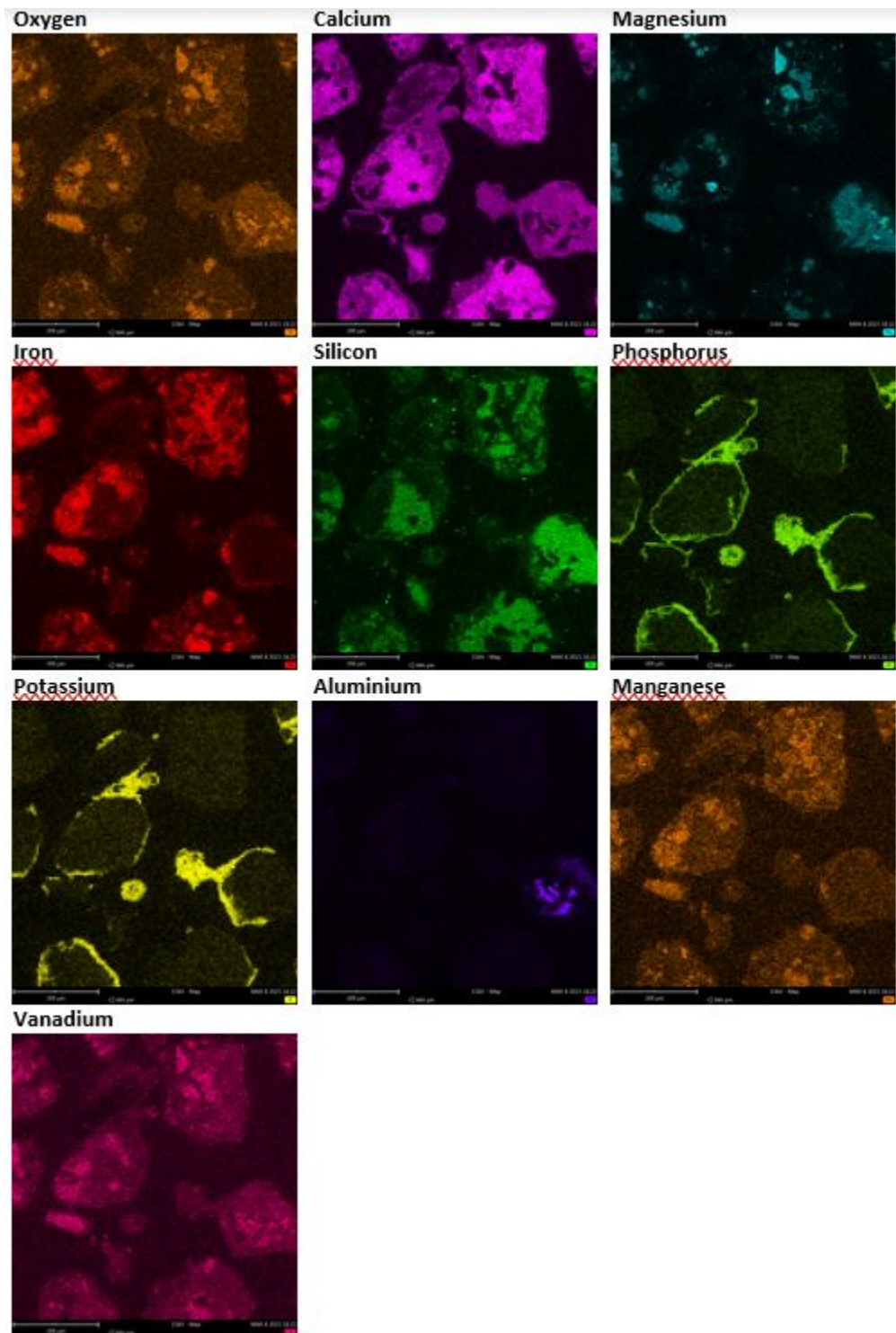
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	61.11	39.09
20	Ca K	Calcium	19.25	30.84
26	Fe	Iron	5.99	13.38
14	Si	Silicon	5.48	6.15
12	Mg	Magnesium	4.44	4.32
16	S	Sulfur	1.25	1.60
19	K K	Potassium	1.08	1.68
25	Mn	Manganese	0.74	1.63
22	Ti	Titanium	0.33	0.64
23	V	Vanadium	0.32	0.65

Figur 34: Punktanalys på en LD-partikel i provet med LD-slagg och K₂SO₄.

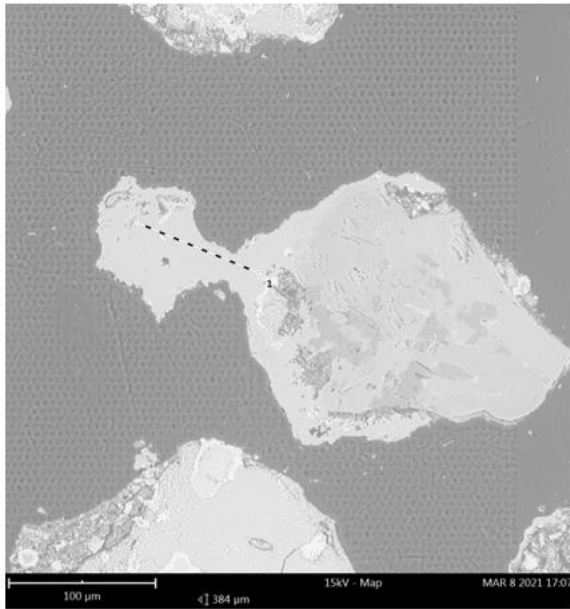
C.4 LD-slagg med KH_2PO_4



Figur 35: SEM-bild av provet med LD-slagg och KH_2PO_4 .



Figur 36: EDS-kartläggning över provet med LD-slagg och KH_2PO_4 .

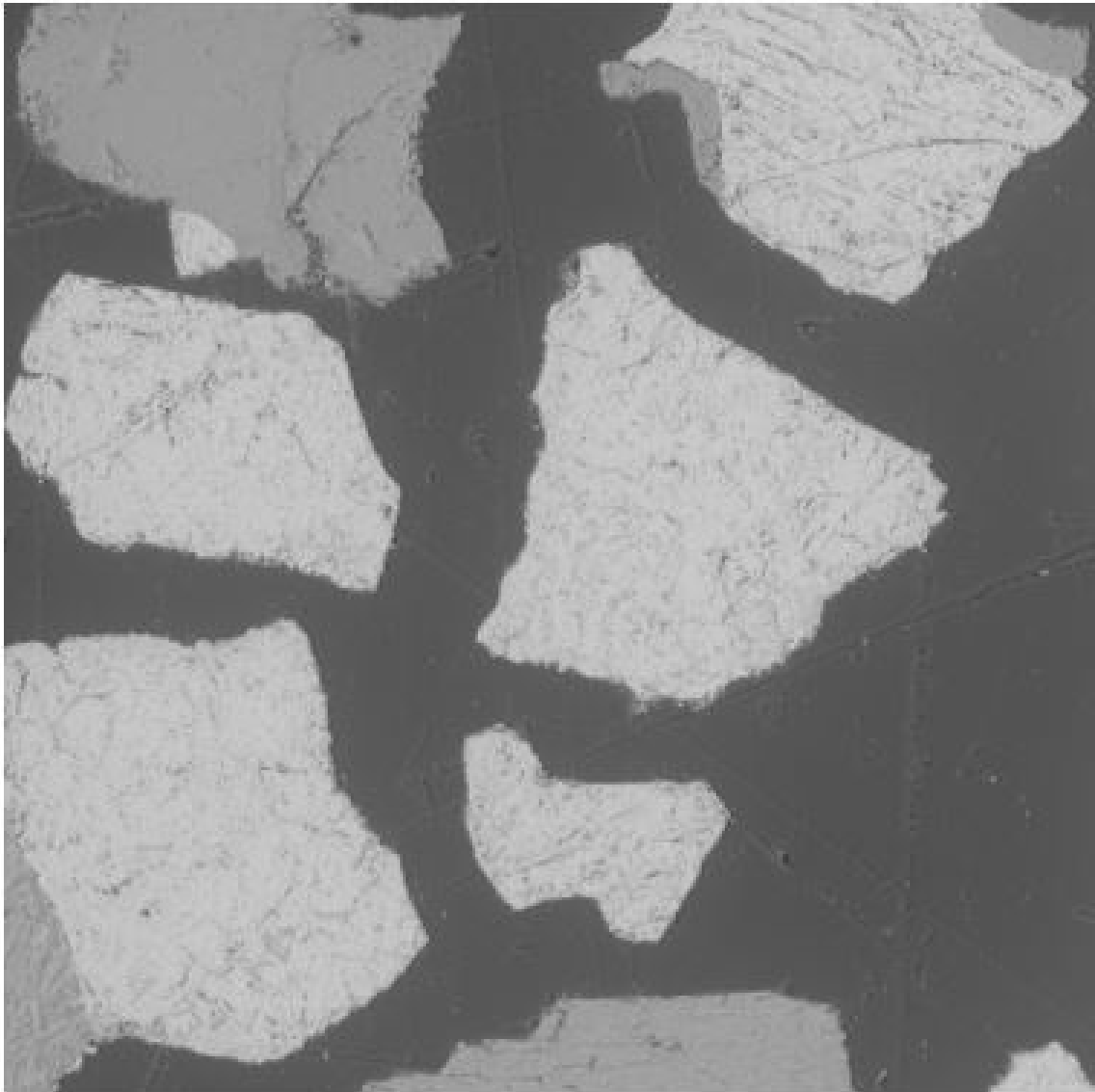


<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
8	O	Oxygen	64.54	44.52
20	Ca K	Calcium	11.75	20.30
15	P	<u>Phosphorus</u>	11.15	14.89
19	<u>K K</u>	<u>Potassium</u>	10.71	18.06
14	Si	Silicon	1.85	2.24

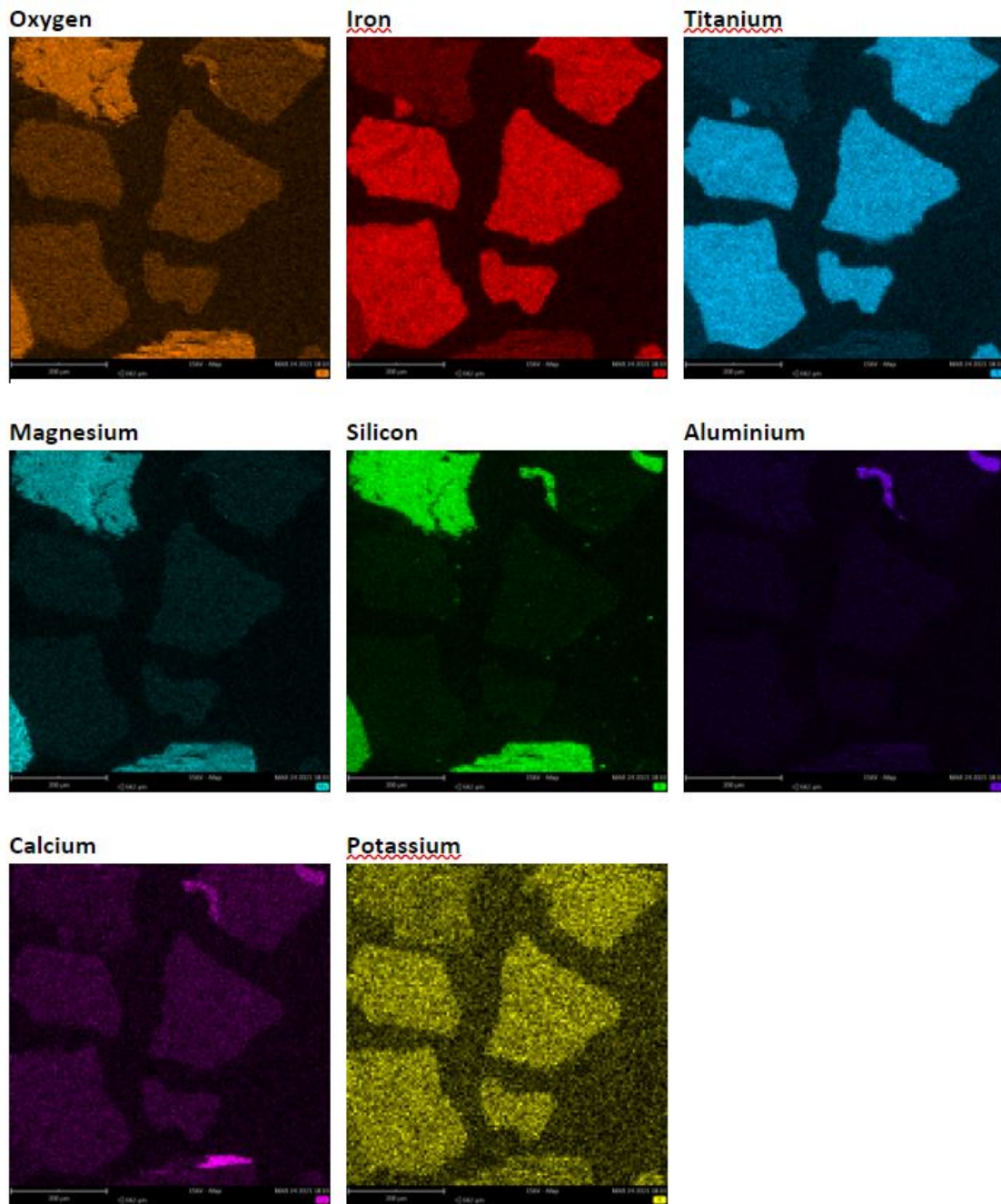
Figur 37: Linjeanalys av smältan i provet med LD-slagg och KH_2PO_4 .

D Samlade bilder och analyser från prov med ilmenit

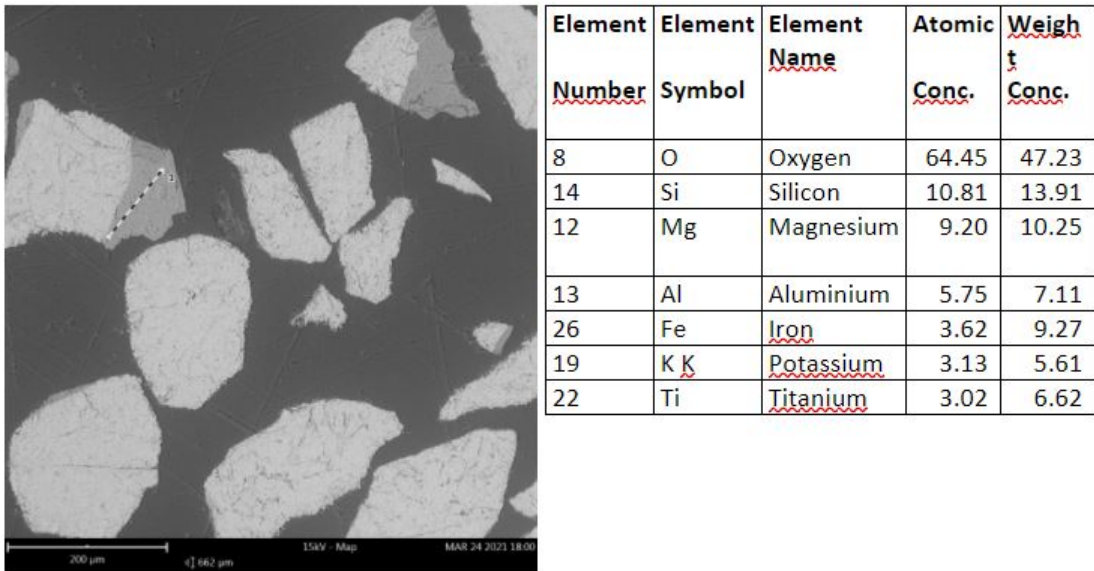
D.1 Ilmenit, referensprov



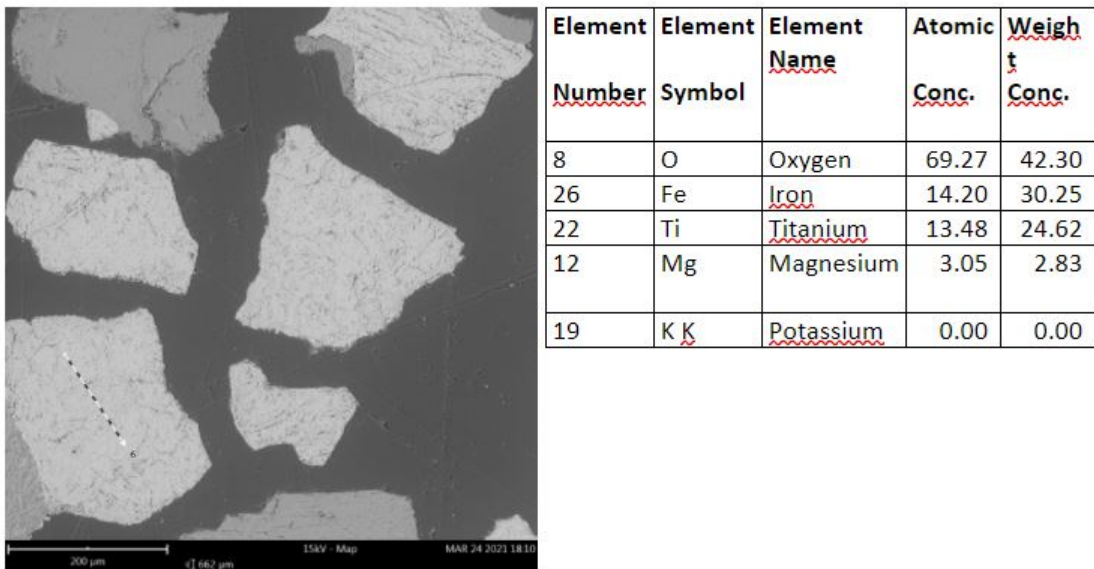
Figur 38: SEM-analys av referensprovet med ilmenit.



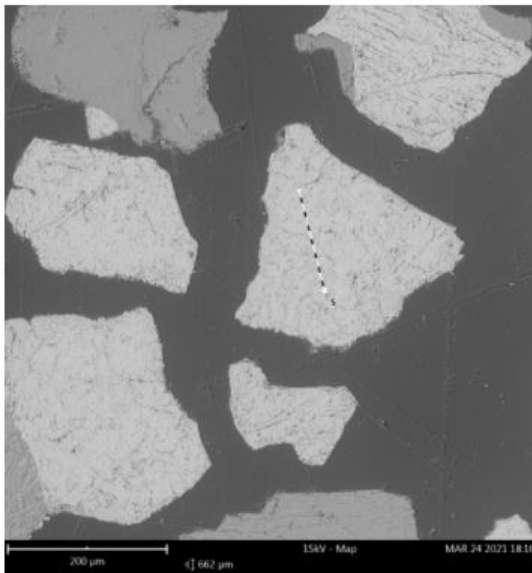
Figur 39: EDS-kartläggningen över referensprovet med ilmenit.



Figur 40: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en orenhet hos ilmenit i referensprovet med ilmenit.

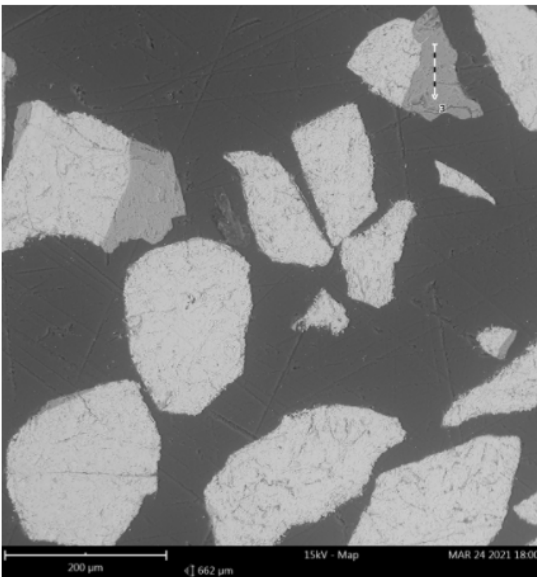


Figur 41: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en ilmenitpartikel i referensprovet med ilmenit.



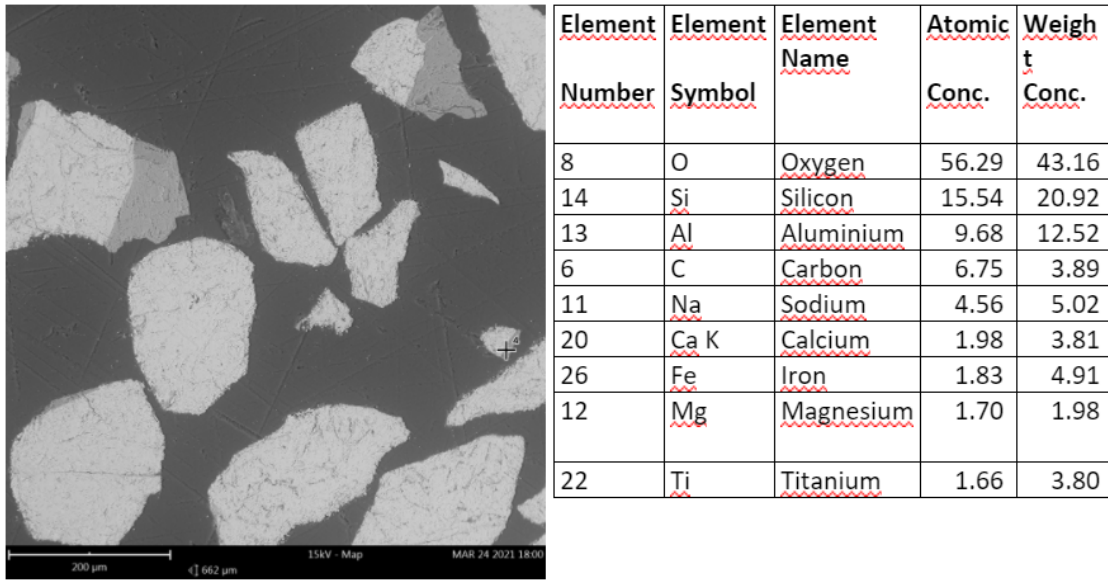
<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
8	O	Oxygen	68.90	42.17
26	Fe	Iron	14.01	29.92
22	Ti	Titanium	13.33	24.41
12	Mg	Magnesium	3.76	3.49
19	K K	Potassium	0.00	0.00

Figur 42: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en ilmenitpartikel i refreensprovet med ilmenit.

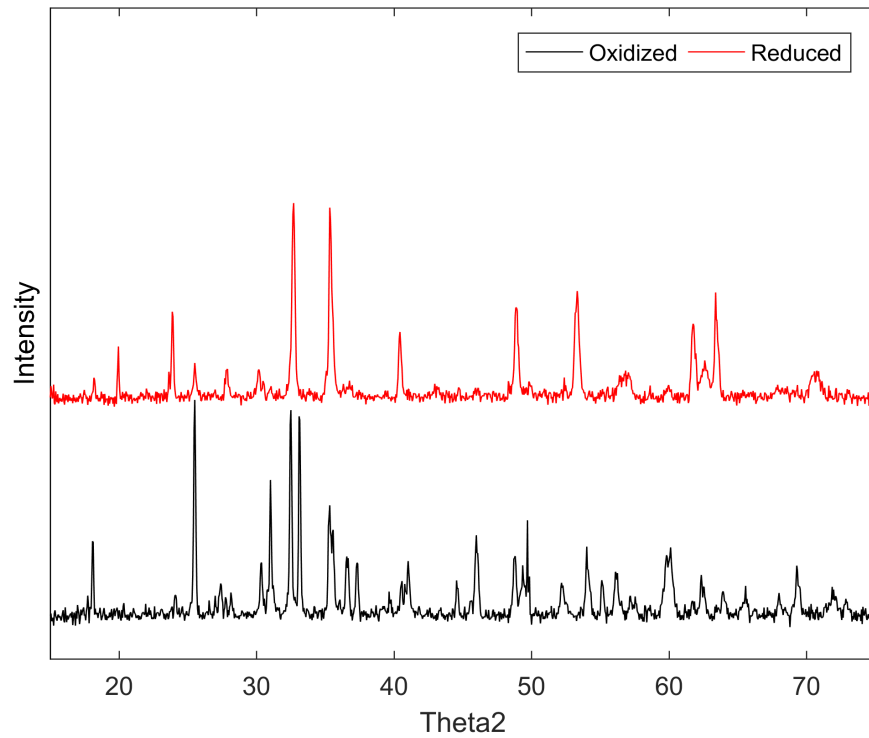


<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
8	O	Oxygen	63.14	50.02
14	Si	Silicon	14.06	19.55
13	Al	Aluminium	9.32	12.46
11	Na	Sodium	4.97	5.66
6	C	Carbon	4.27	2.54
20	Ca K	Calcium	1.98	3.93
26	Fe	Iron	1.24	3.43
22	Ti	Titanium	1.02	2.43

Figur 43: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en ören del av en ilmenitpartikel i referensprovet med ilmenit.

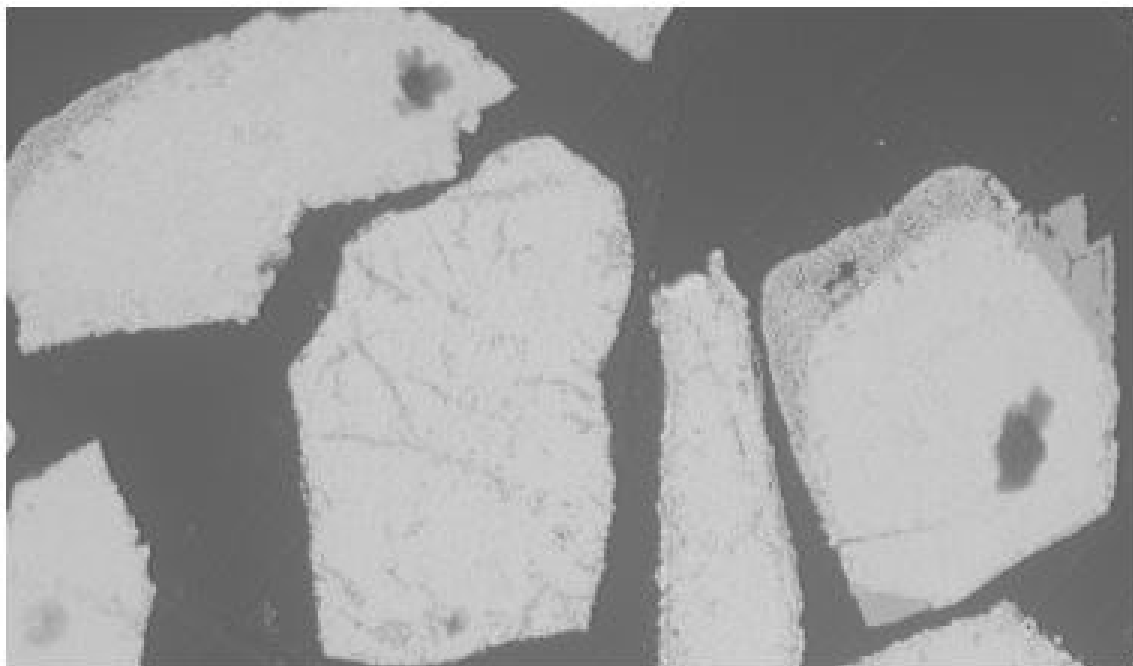


Figur 44: Punktanalys och ämnesinnehåll i en orenhet i en ilmenitpartikel i referensprovet med ilmenit.

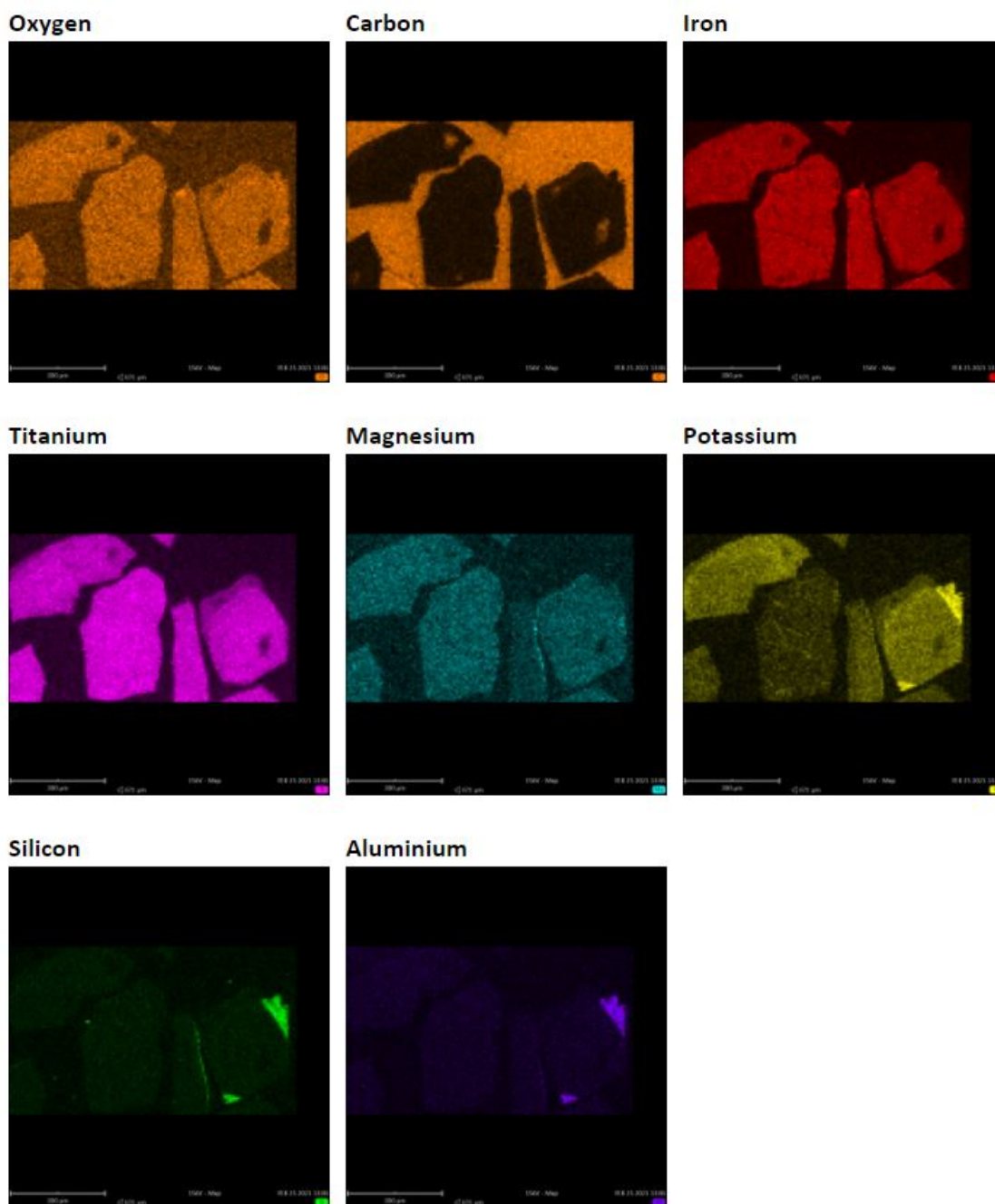


Figur 45: Diffraktogram över oxiderad och reducerad ilmenit.

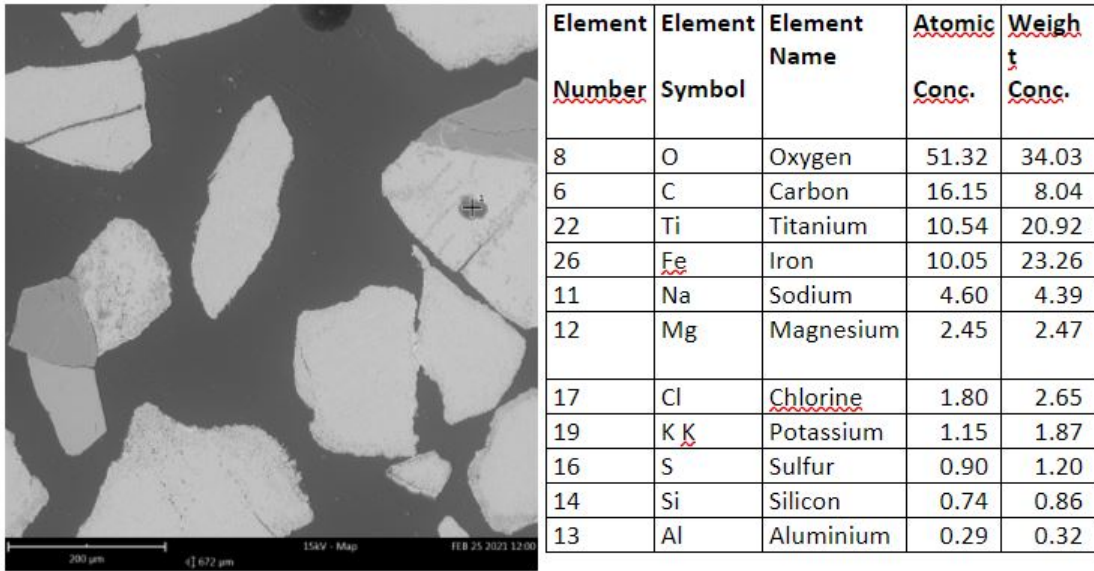
D.2 Ilmenit med K_2CO_3



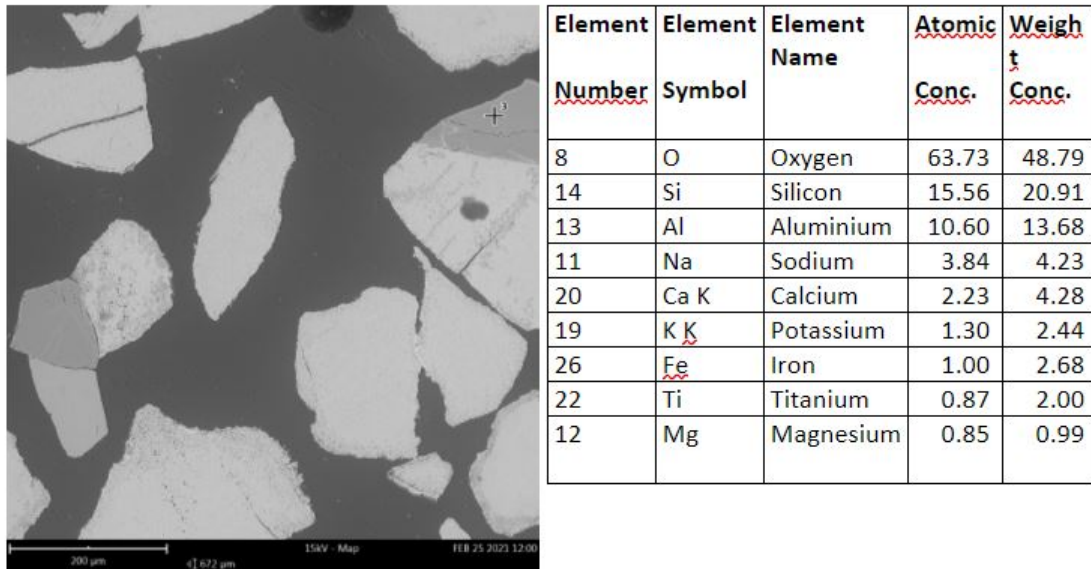
Figur 46: SEM-analys över provet med ilmenit och K_2CO_3 .



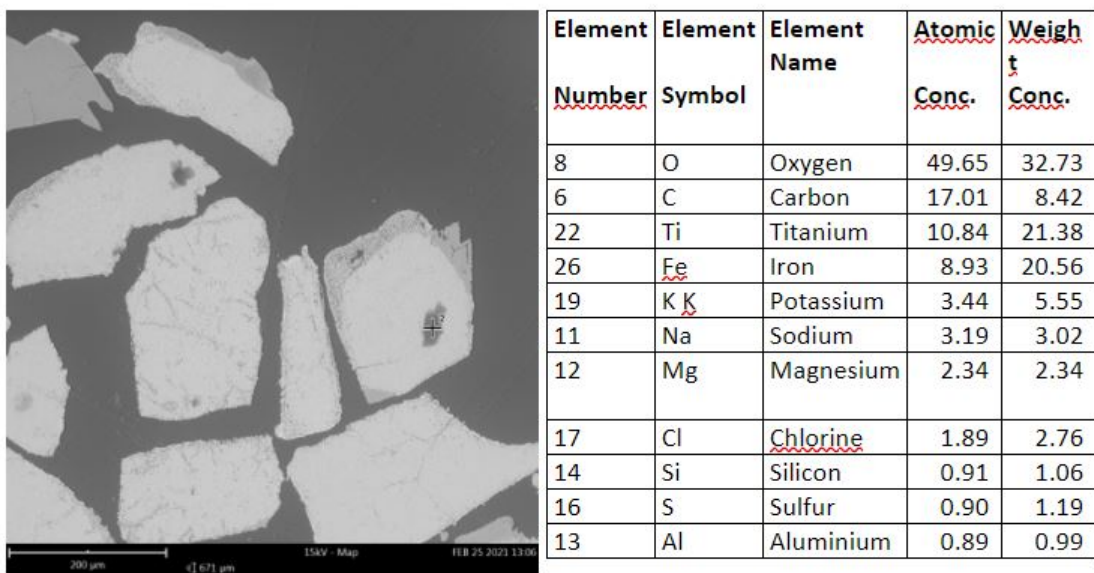
Figur 47: EDS-kartläggning över provet med ilmenit och K_2CO_3 .



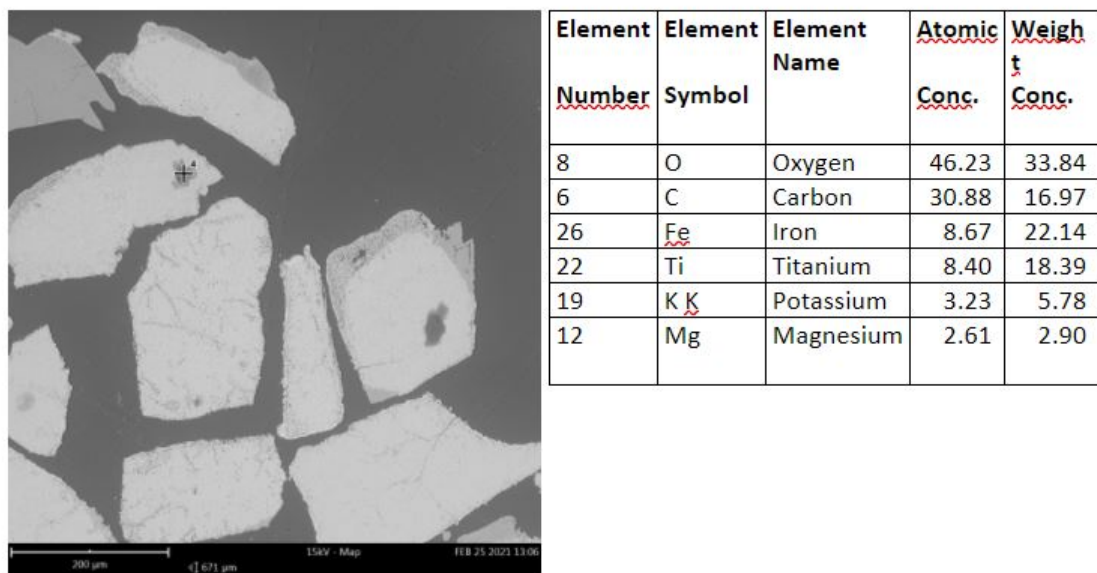
Figur 48: Punktanlys och ämnesinnehåll i en orenhet hos ilmenit i provet med ilmenit och K_2CO_3 .



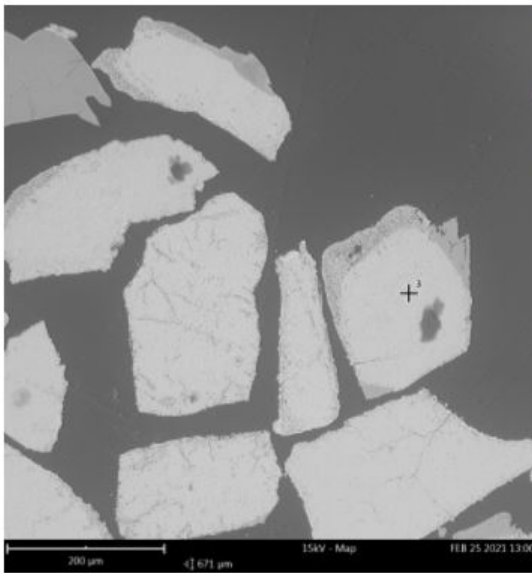
Figur 49: Punktanlys och ämnesinnehåll i en orenhet hos ilmenit i provet med ilmenit och K_2CO_3 .



Figur 50: Punktanalys och ämnesinnehåll i en orenhet hos ilmenit i provet med ilmenit och K_2CO_3 .

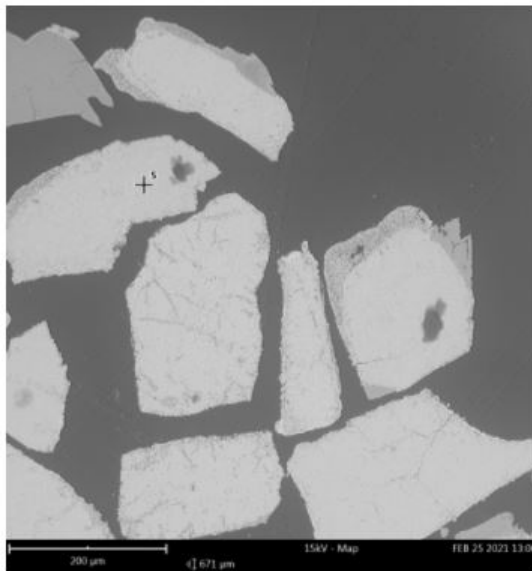


Figur 51: Punktanalys och ämnesinnehåll i en orenhet hos ilmenit i provet med ilmenit och K_2CO_3 .



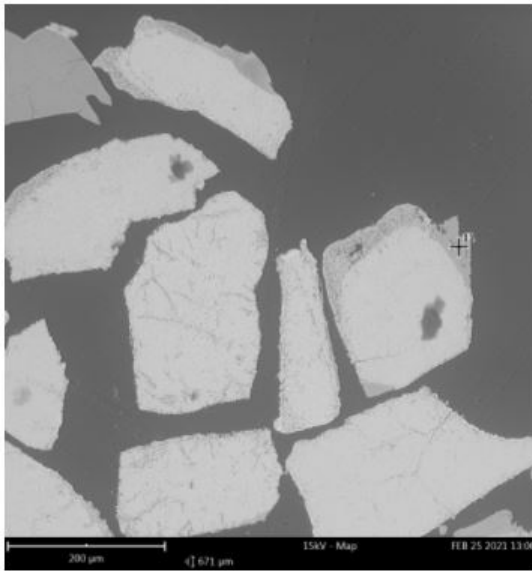
<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
8	O	Oxygen	70.26	43.97
26	Fe	Iron	12.33	26.94
22	Ti	Titanium	11.73	21.96
19	K	Potassium	3.00	4.58
12	Mg	Magnesium	2.69	2.56

Figur 52: Punktanlys och ämnesinnehåll i en ilmenitpartikel i provet med ilmenit och K_2CO_3 .



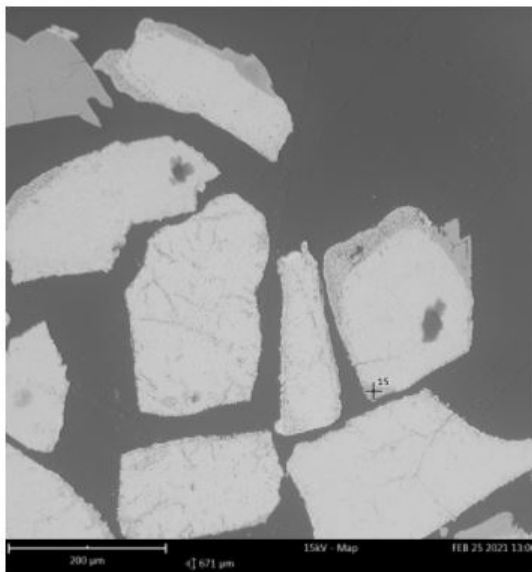
<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
8	O	Oxygen	67.28	41.27
26	Fe	Iron	14.63	31.32
22	Ti	Titanium	9.80	17.99
12	Mg	Magnesium	4.11	3.83
19	K	Potassium	2.71	4.07
13	Al	Aluminium	1.09	1.13
14	Si	Silicon	0.36	0.39

Figur 53: Punktanlys och ämnesinnehåll i en ilmenitpartikel i provet med ilmenit och K_2CO_3 .



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	60.97	43.58
14	Si	Silicon	14.69	18.44
13	Al	Aluminium	9.81	11.83
19	K K	Potassium	9.71	16.96
26	Fe	Iron	1.87	4.67
12	Mg	Magnesium	1.68	1.82
22	Ti	Titanium	1.26	2.70

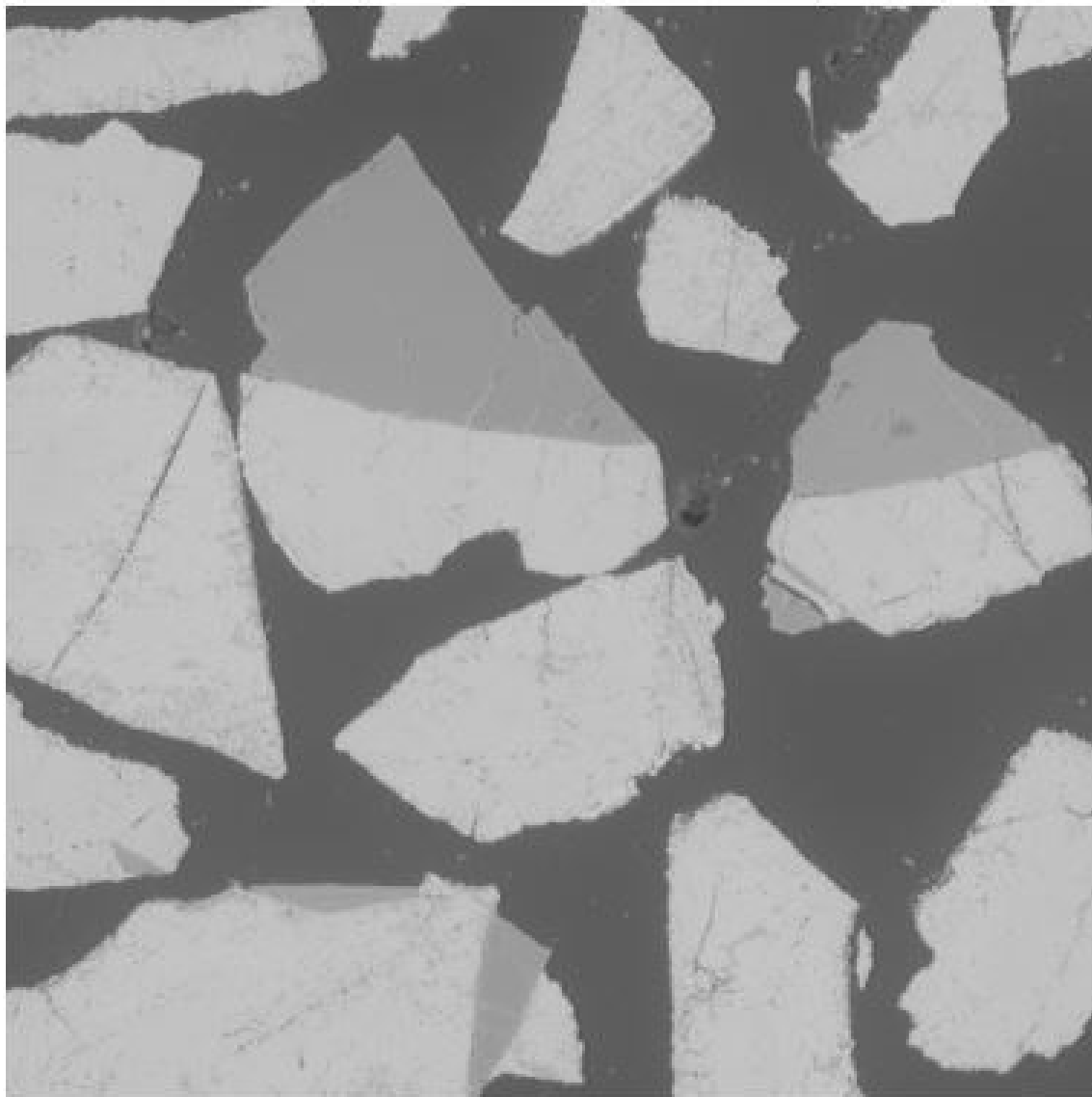
Figur 54: Punktanalys och ämnesinnehåll i en kant runt en ilmenitpartikel i provet med ilmenit och K_2CO_3 .



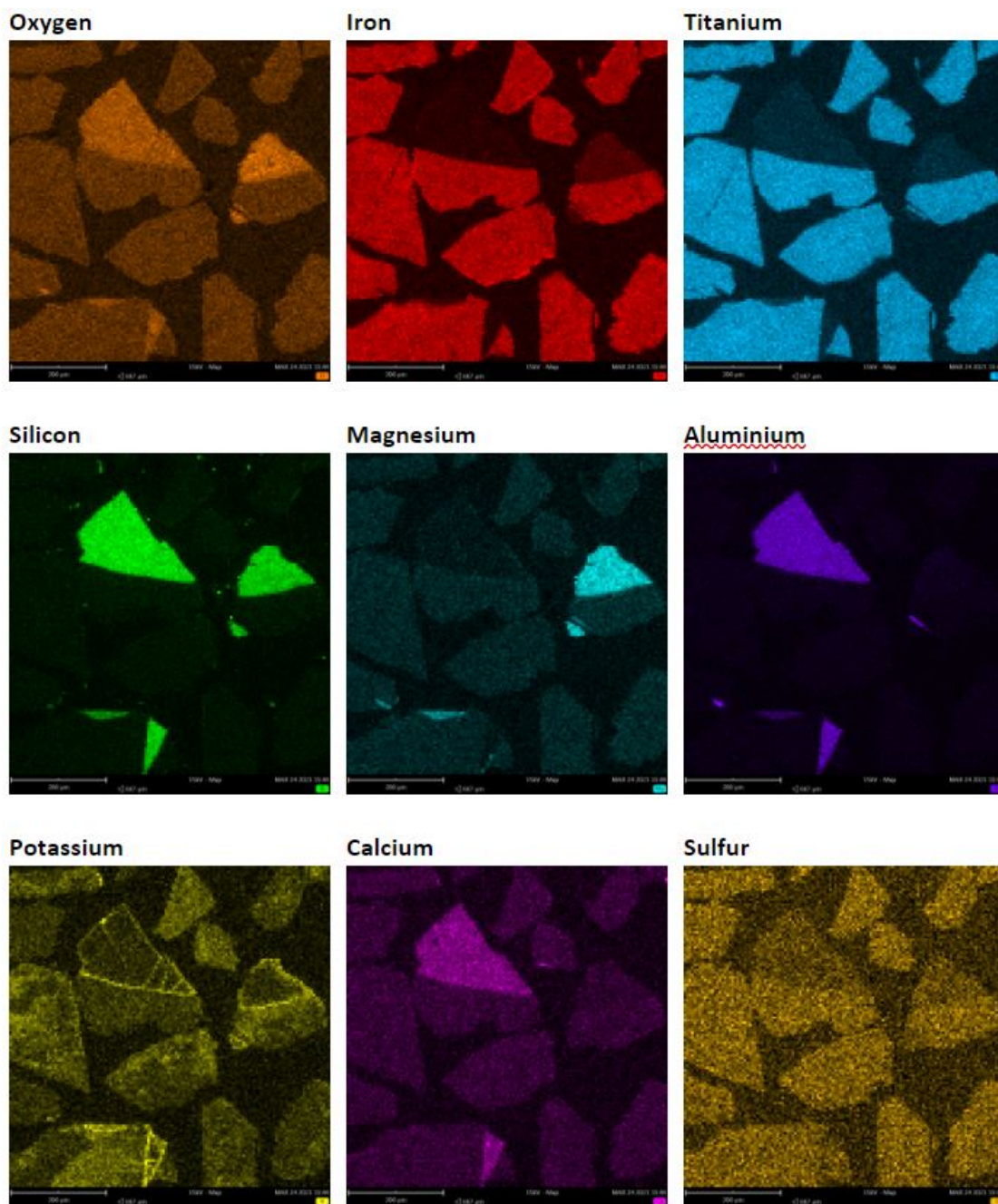
<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
8	O	Oxygen	62.61	44.32
14	Si	Silicon	13.00	16.15
13	Al	Aluminium	9.08	10.84
19	<u>K K</u>	<u>Potassium</u>	8.15	14.10
26	<u>Fe</u>	Iron	2.85	7.05
22	Ti	<u>Titanium</u>	2.18	4.61
12	Mg	Magnesium	1.22	1.31
20	Ca K	<u>Calcium</u>	0.91	1.62

Figur 55: Punktanalys och ämnesinnehåll i en kant runt en ilmenitpartikel i provet med ilmenit och K_2CO_3 .

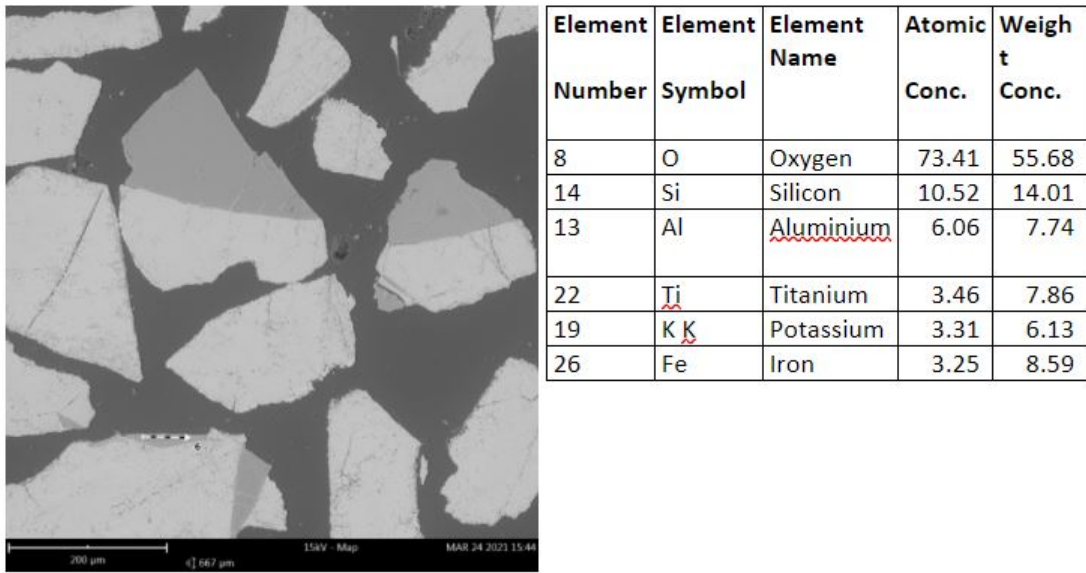
D.3 Ilmenit med K_2SO_4



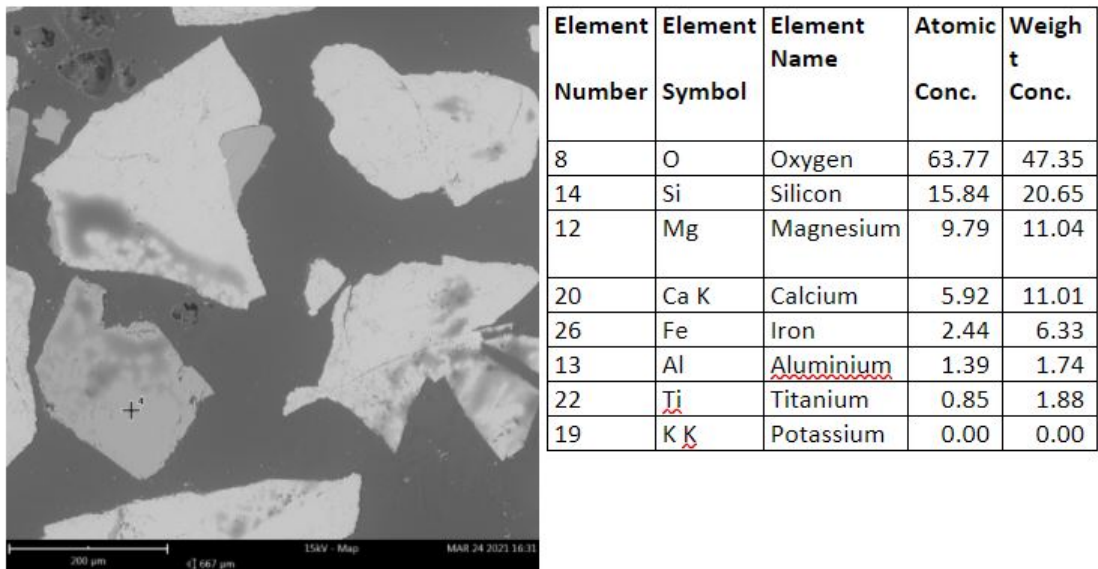
Figur 56: SEM-analys över provet med ilmenit och K_2SO_4 .



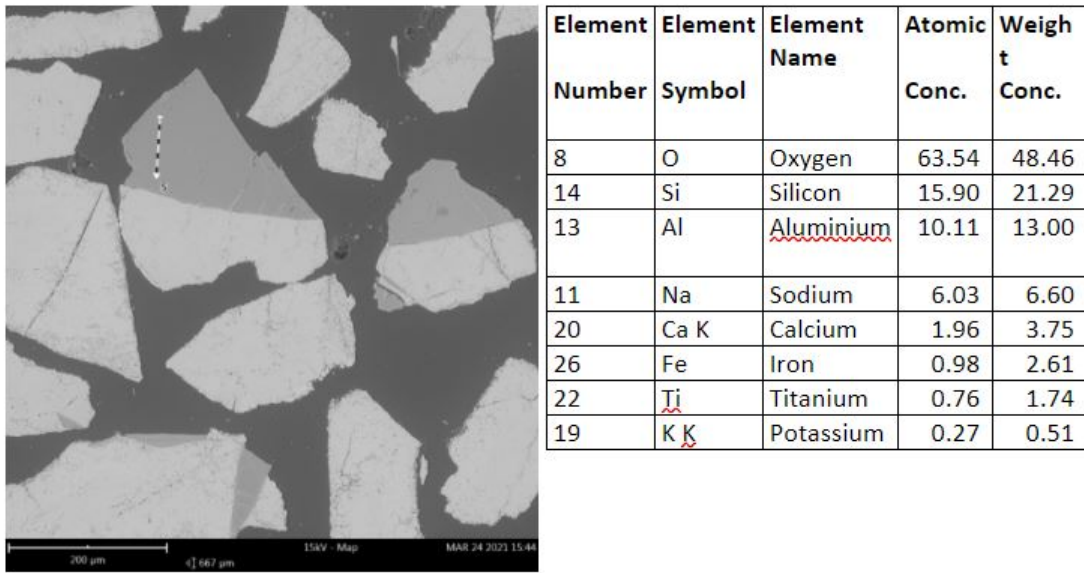
Figur 57: EDS-kartläggning över provet med ilmenit och K_2SO_4 .



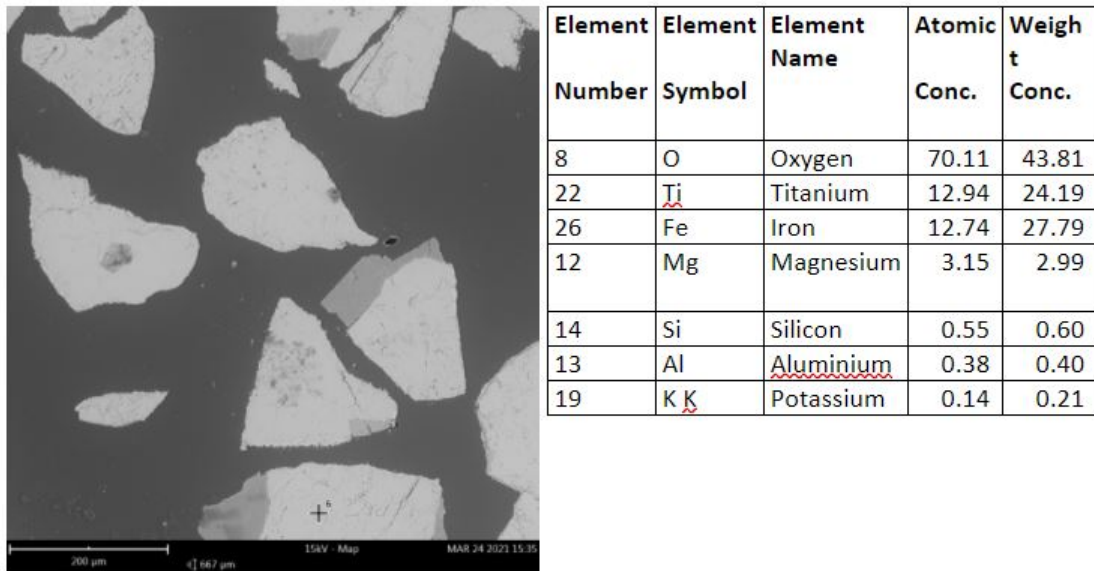
Figur 58: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en orenhet i en ilmenitpartikel i provet med ilmenit och K_2SO_4 .



Figur 59: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en orenhet i en ilmenitpartikel i provet med ilmenit och K_2SO_4 .

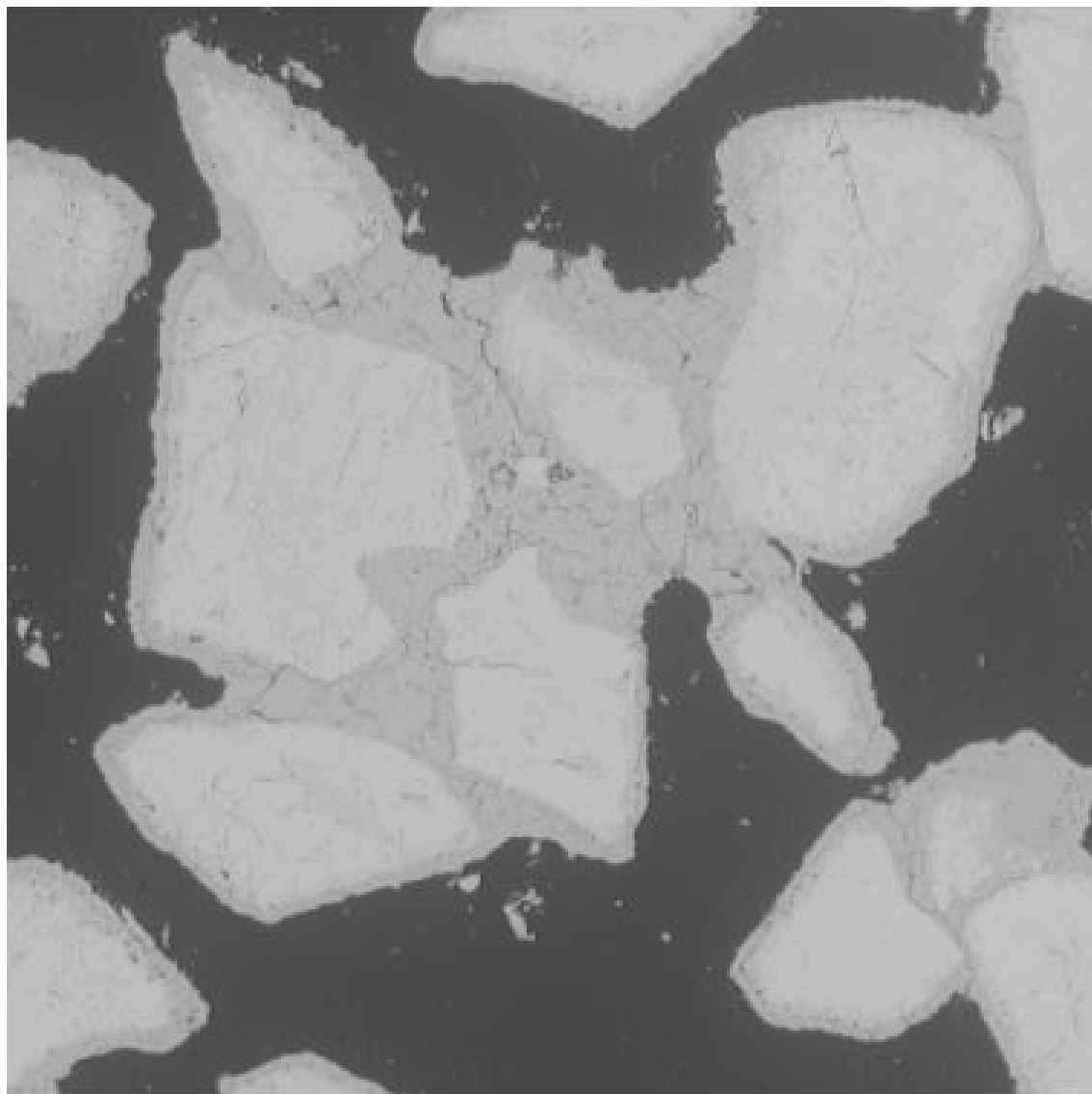


Figur 60: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en orenhet i en ilmenitpartikel i provet med ilmenit och K_2SO_4 .

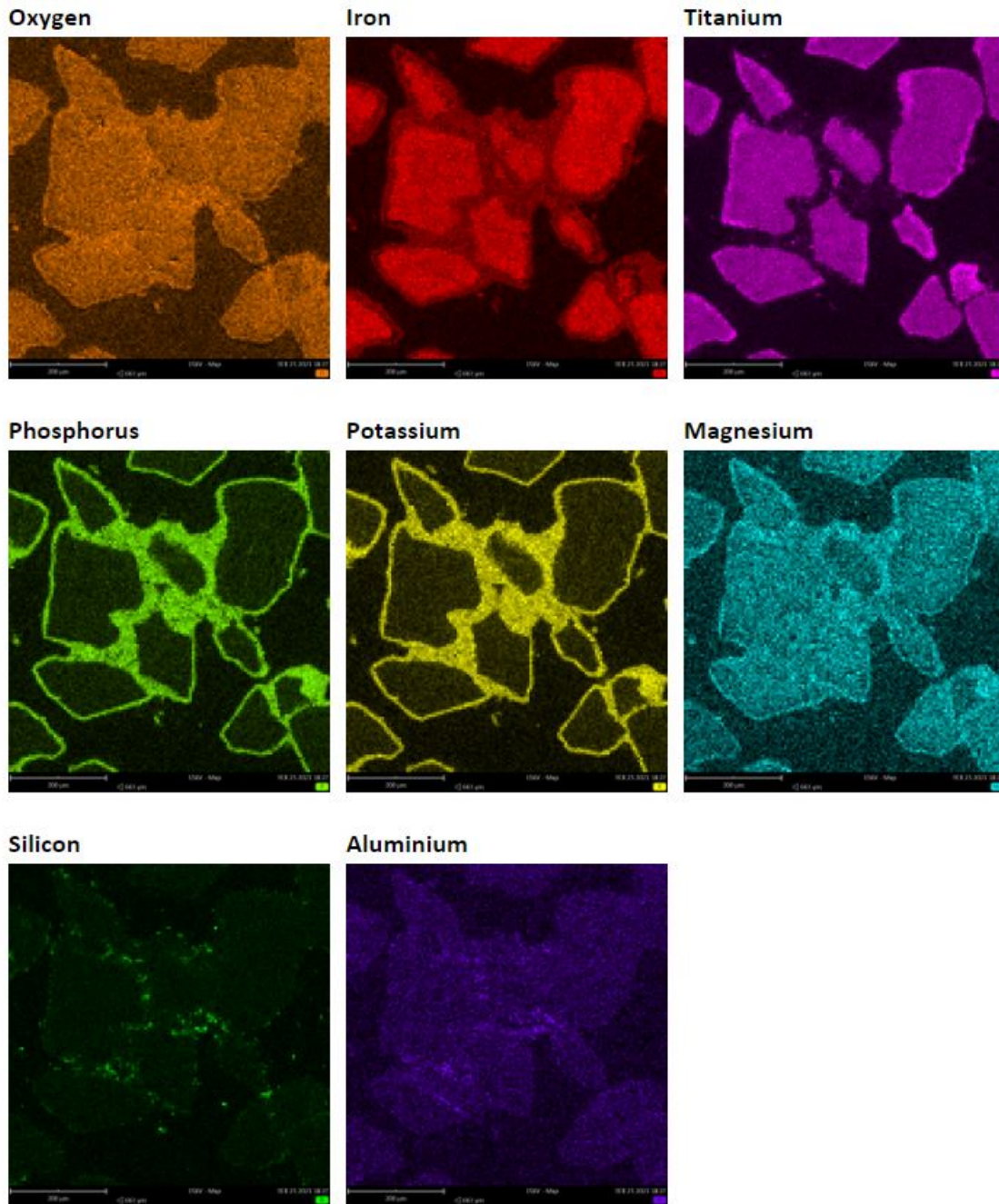


Figur 61: Punktanalys och ämnesinnehåll i en ilmenitpartikel i provet med ilmenit och K_2SO_4 .

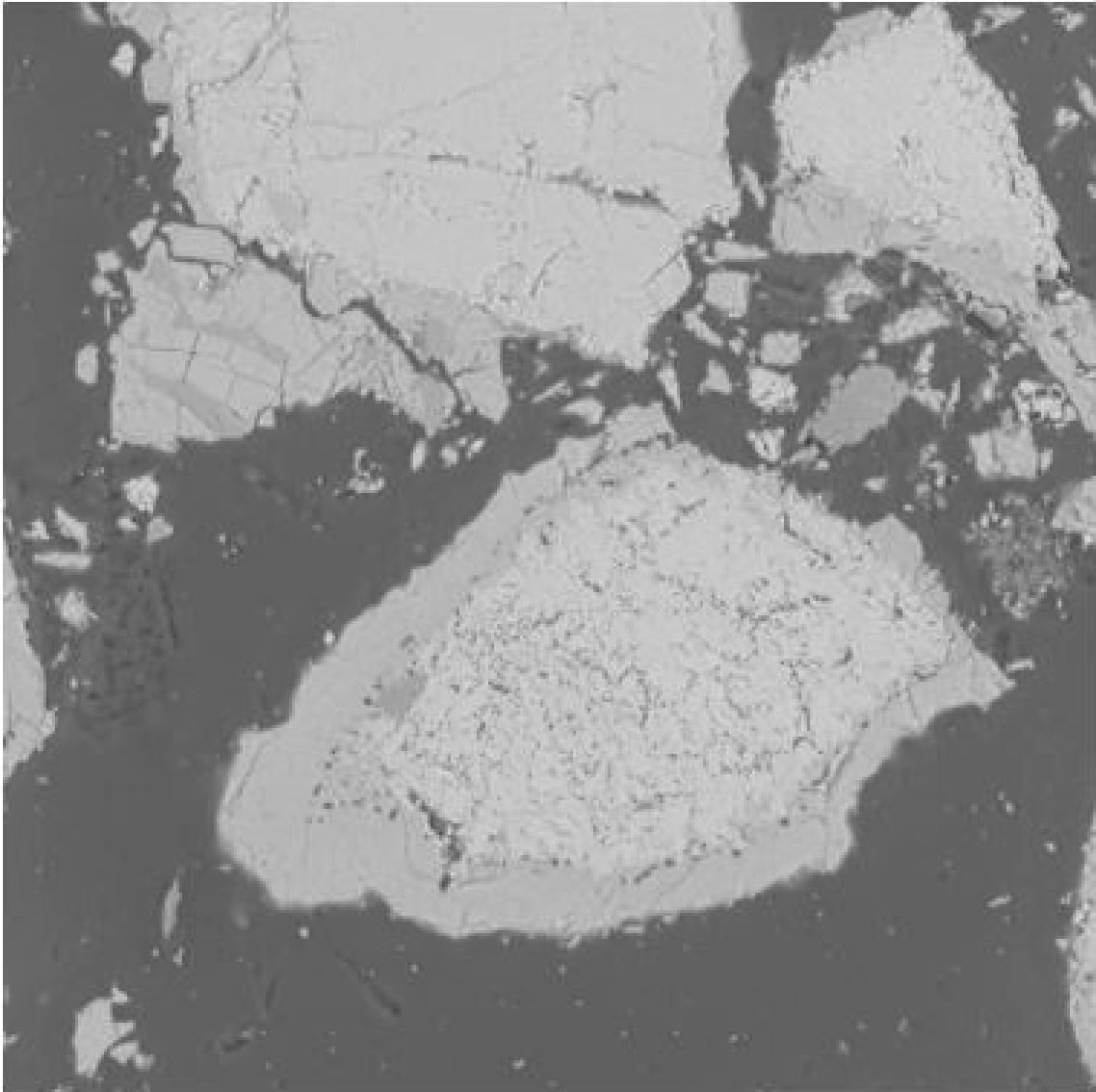
D.4 Ilmenit med KH_2PO_4



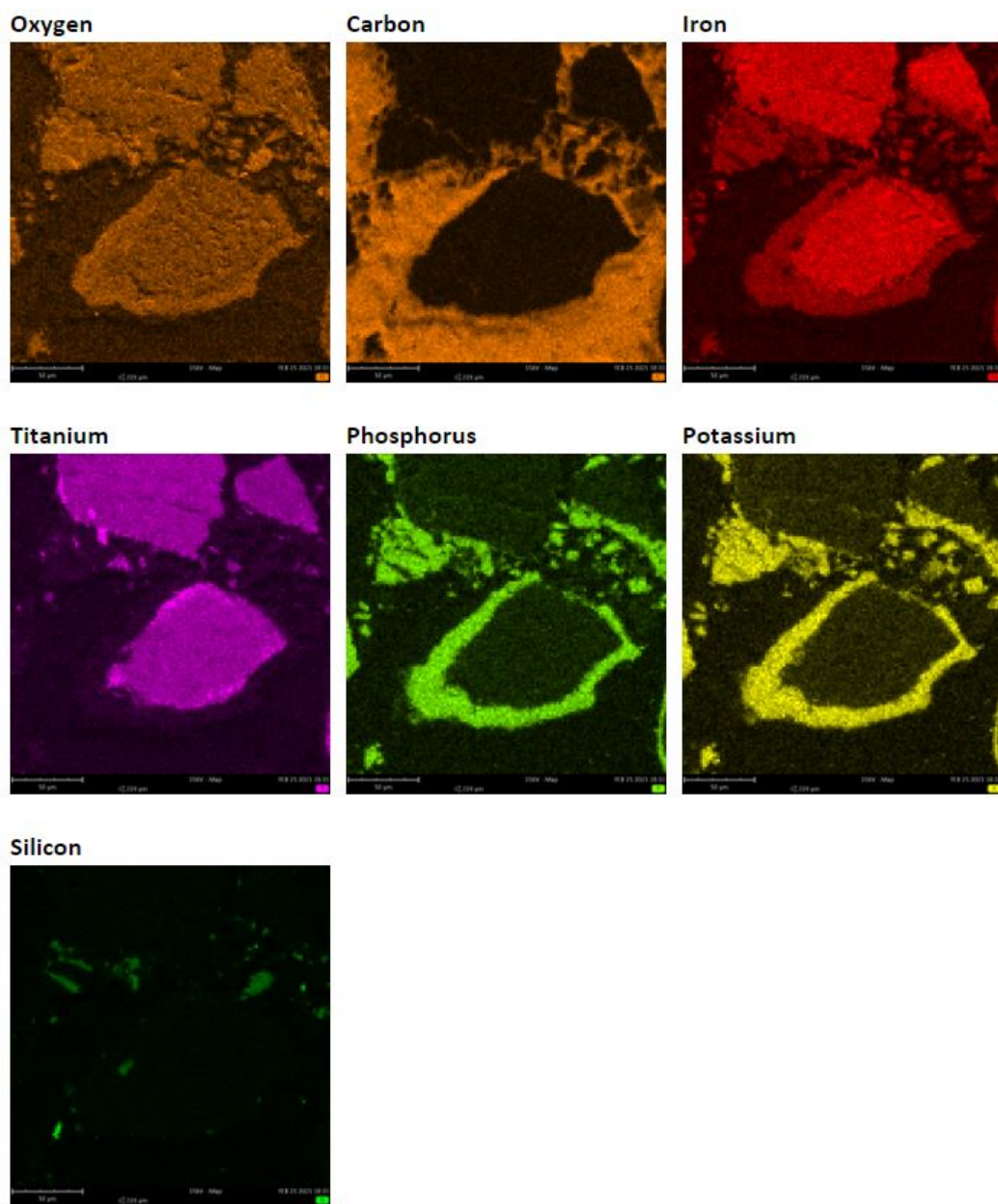
Figur 62: SEM-analys över provet med ilmenit och KH_2PO_4 .



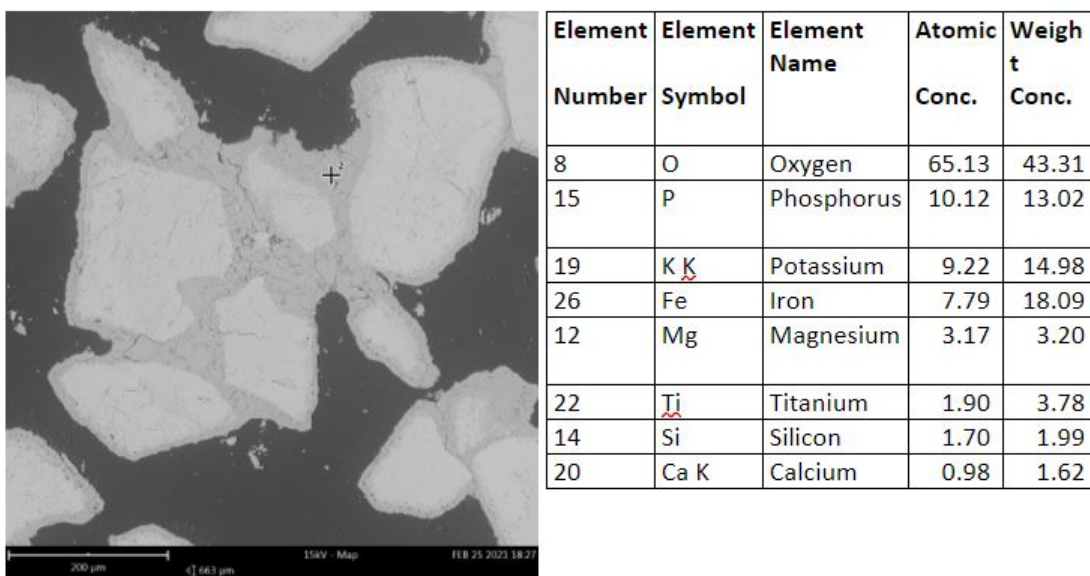
Figur 63: EDS-kartläggning över agglomererade partiklar i provet med ilmenit och KH_2PO_4 .



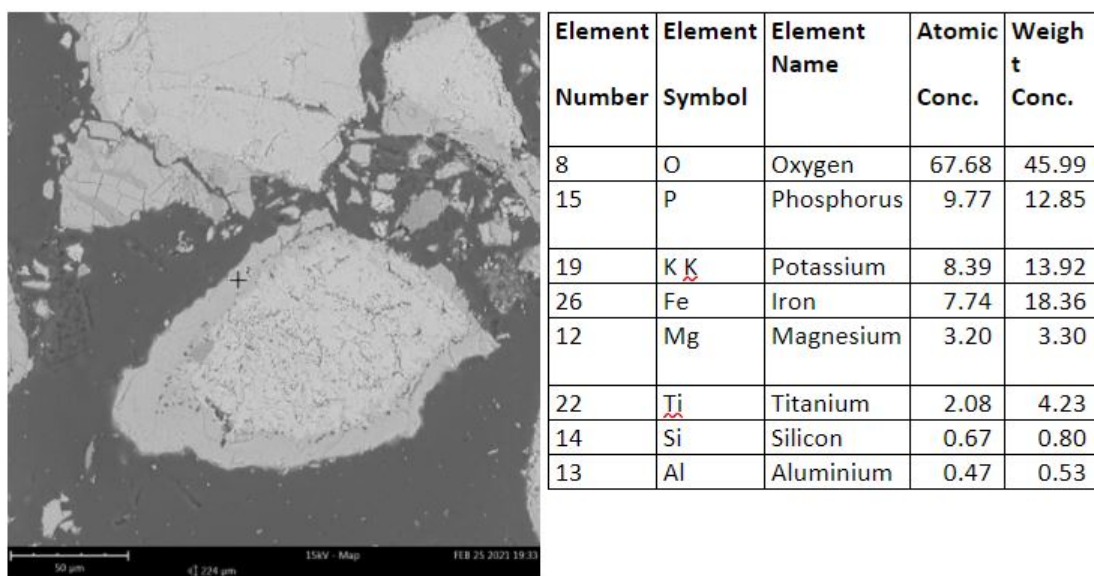
Figur 64: SEM-analys över en ensam ilmenitpartikel i provet med ilmenit och KH₂PO₄.



Figur 65: EDS-kartläggningen över en ensam ilmenitpartikel i provet med ilmenit och KH_2PO_4 .



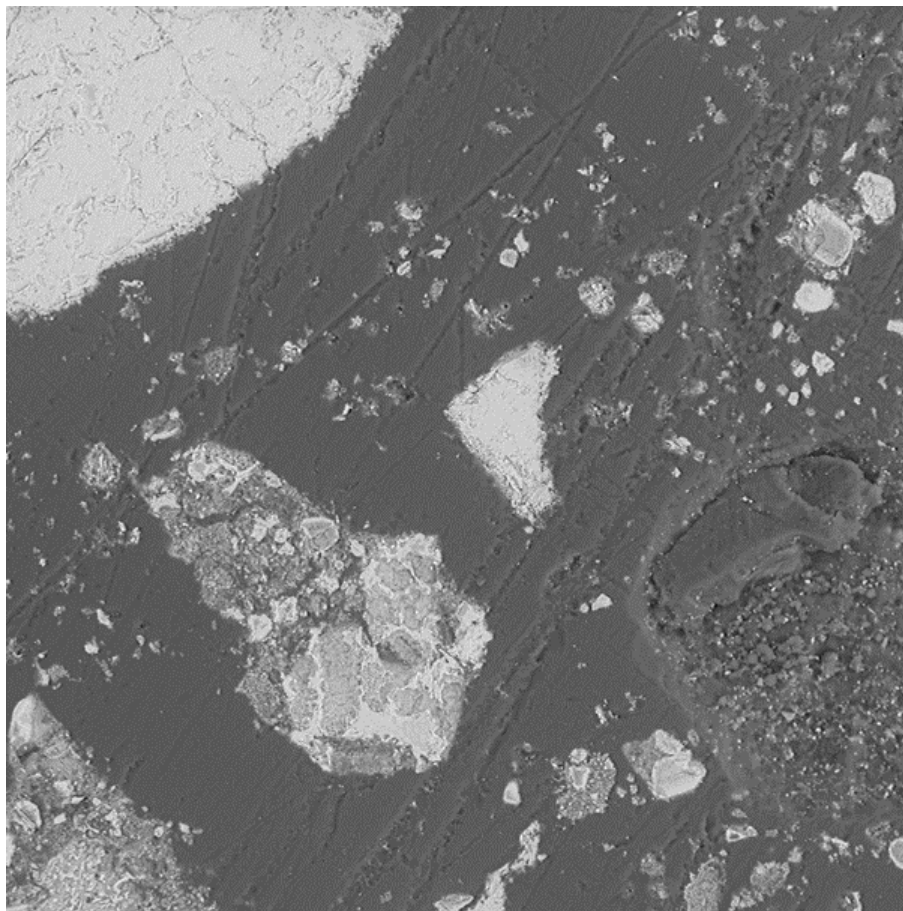
Figur 66: Punktanalys och ämnesinnehåll i smältan på agglomererade ilmenitpartiklar i provet med ilmenit och KH_2PO_4 .



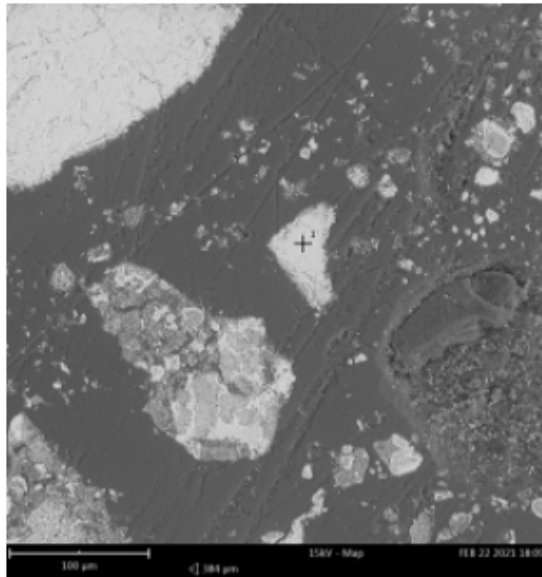
Figur 67: Punktanalys och ämnesinnehåll i en kant på en ensam ilmenitpartikel i provet med ilmenit och KH_2PO_4 .

E Samlade bilder och analyser från prov med blandningar av ilmenit och LD-slagg

E.1 Ilmenit och LD-slagg, referensprov

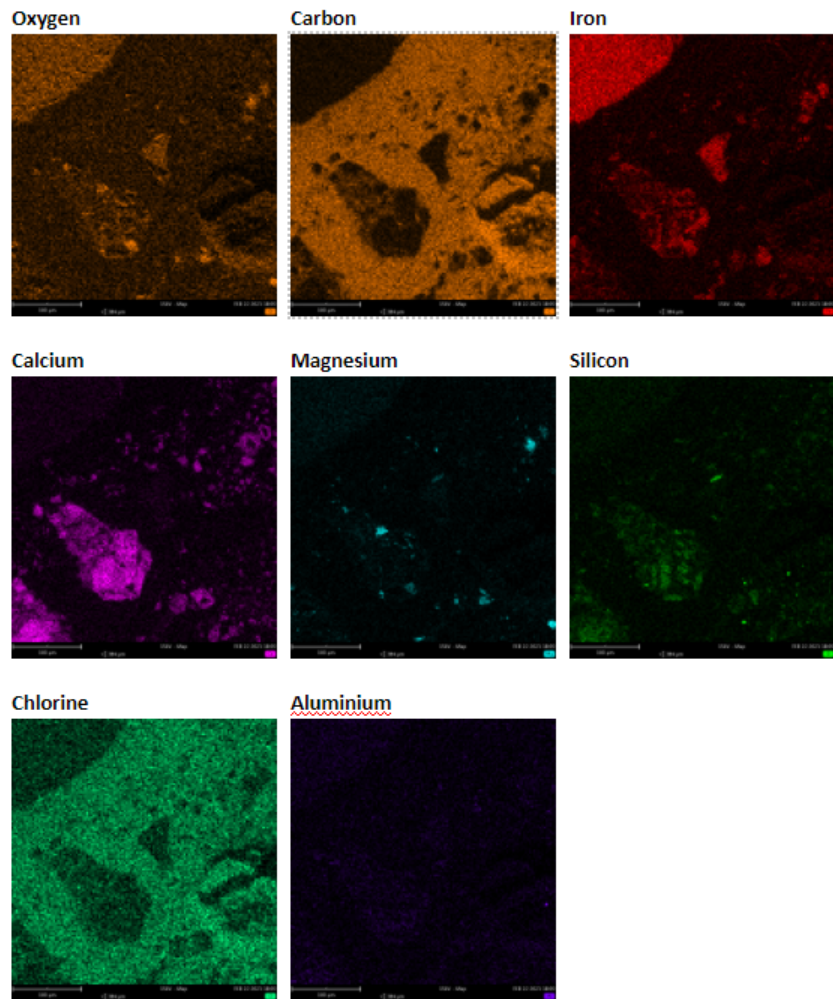


Figur 68: SEM-bild av referensprov med ilmenit och LD-slagg.

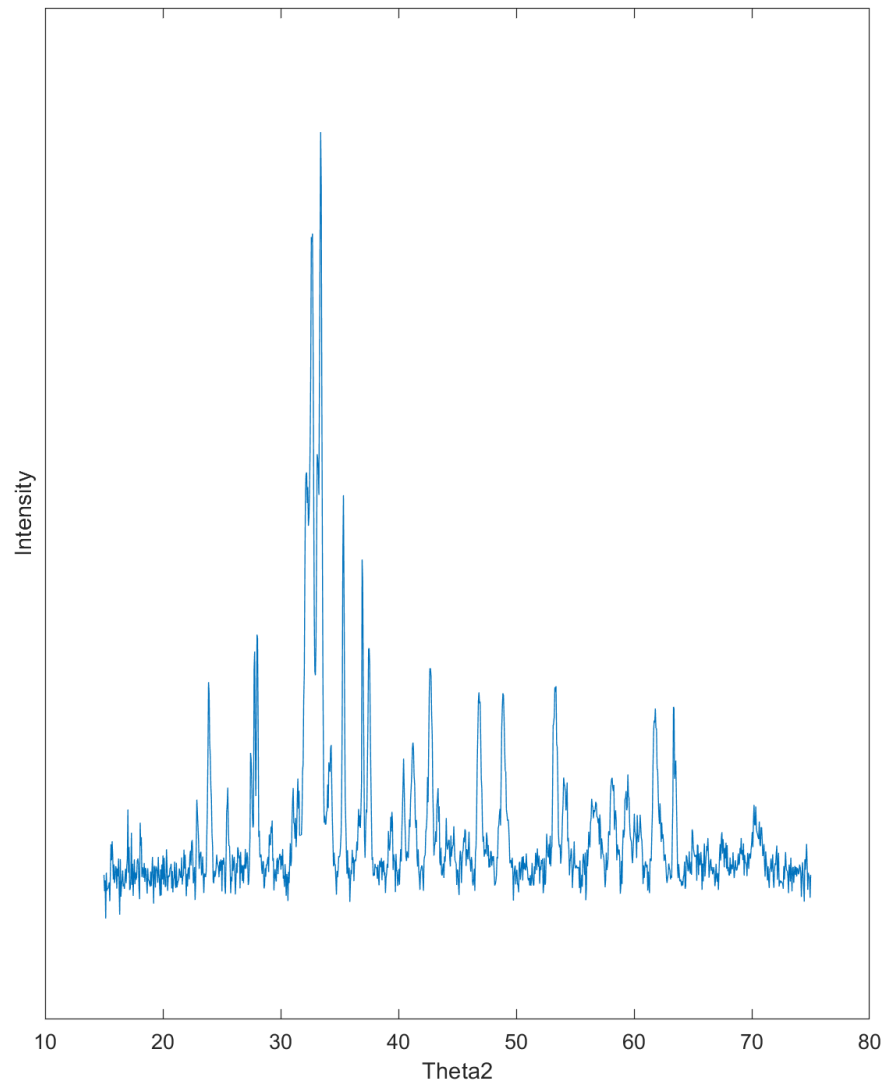


Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	64.91	40.38
26	Fe	Iron	13.60	29.53
22	Ti	Titanium	12.98	24.16
6	C	Carbon	5.26	2.46
12	Mg	Magnesium	2.37	2.24
20	Ca K	Calcium	0.57	0.89
14	Si	Silicon	0.31	0.34

Figur 69: Punktanalys och ämnesinnehåll på en ilmenitpartikel i referensprov med ilmenit och LD-slagg.

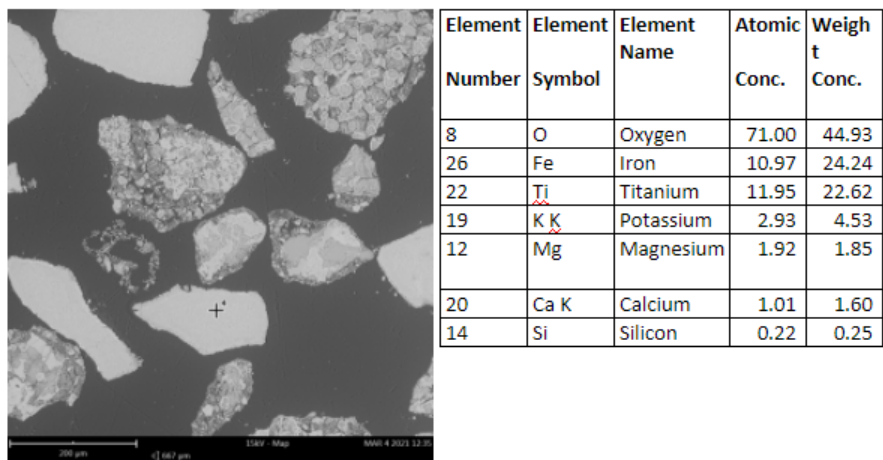


Figur 70: EDS-kartläggning över referensprov med ilmenit och LD-slagg.

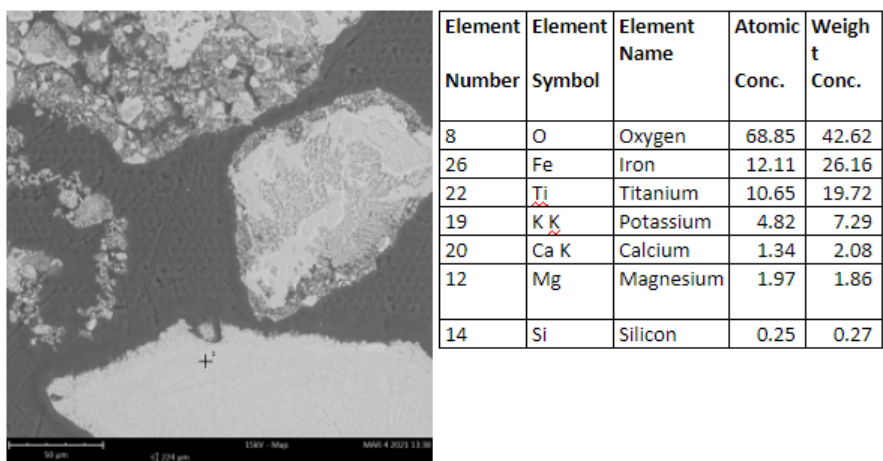


Figur 71: Diffraktogram från XRD-analys av referensprov med ilmenit och LD-slagg.

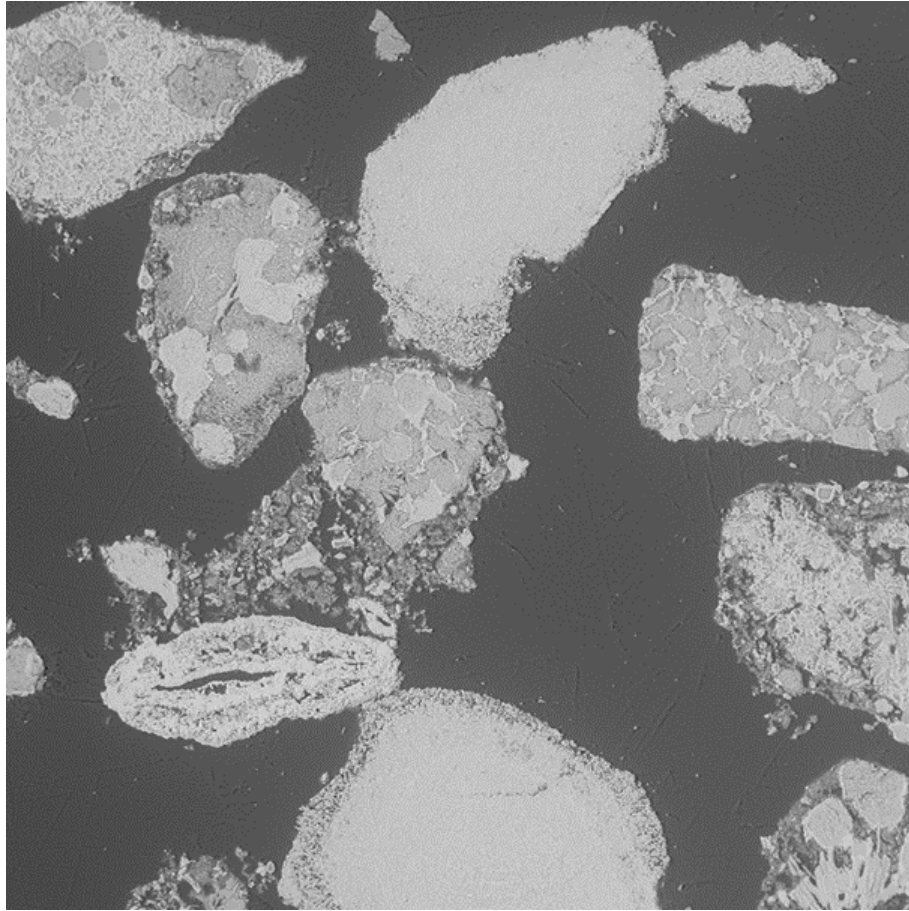
E.2 Ilmenit och LD-slagg med K_2CO_3



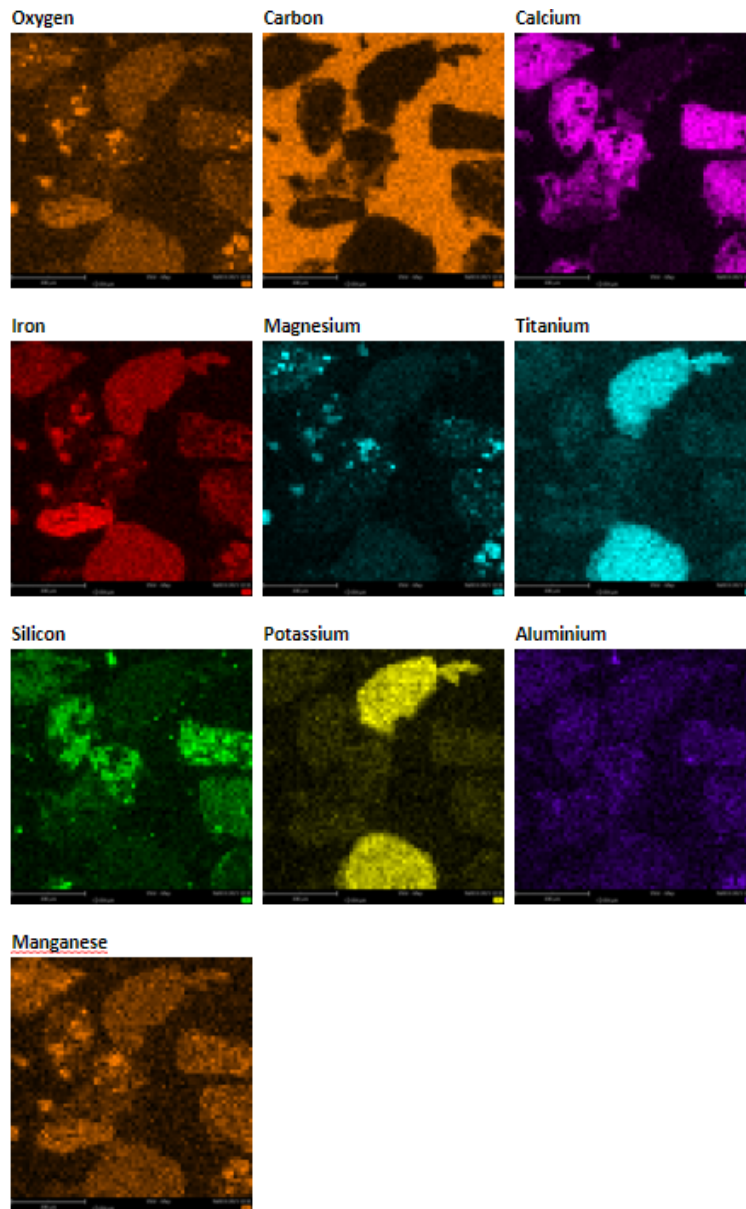
Figur 72: Punktanalys och ämnesinnehåll i mitten av ilmenitpartikel i prov med ilmenit, LD-slagg samt K_2CO_3 .



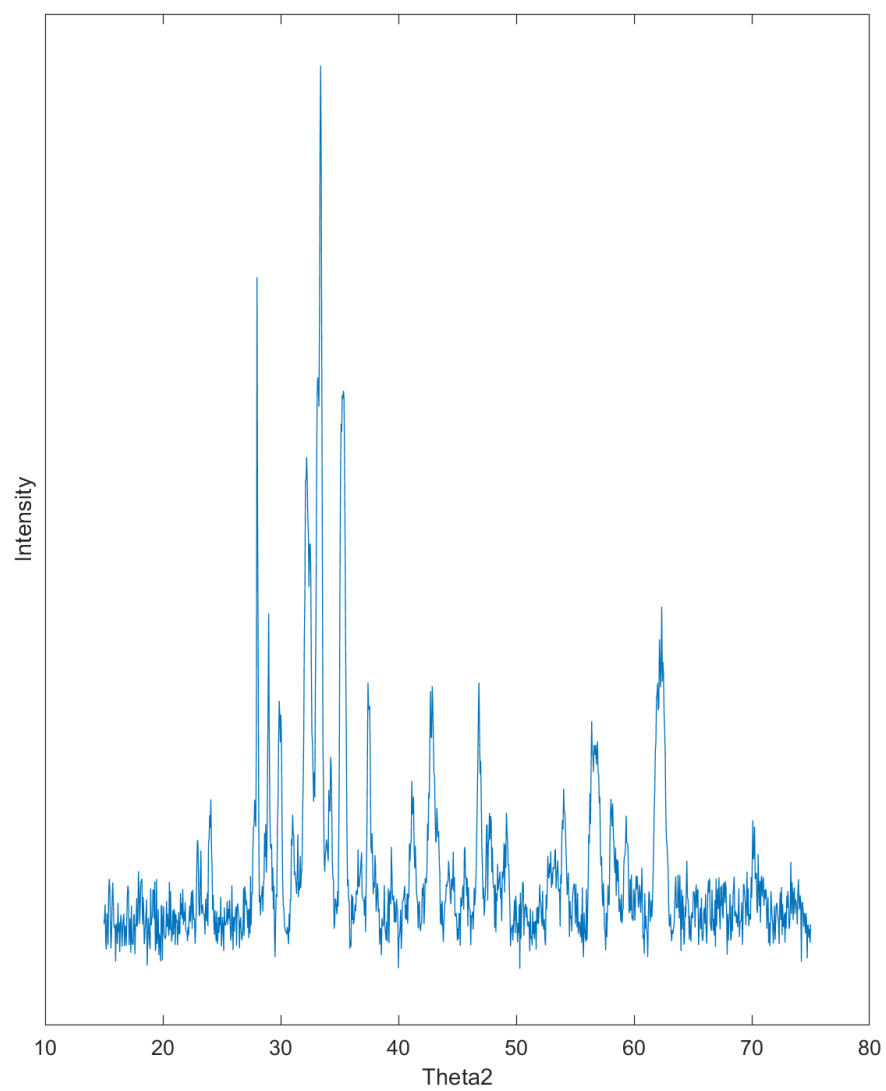
Figur 73: Punktanalys och ämnesinnehåll närmre kant av samma ilmenitpartikel som figur 72, i prov med ilmenit, LD-slagg samt K_2CO_3 . 1200x förstoring.



Figur 74: SEM-bild av prov med ilmenit, LD-slagg samt K_2CO_3 .

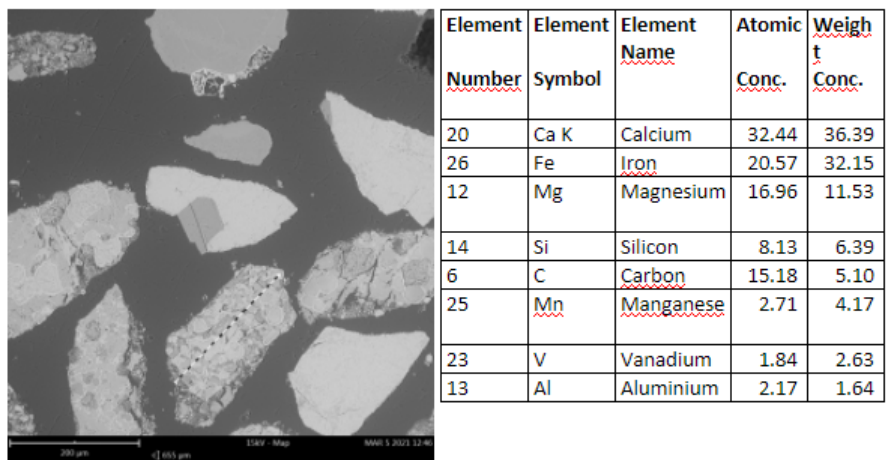


Figur 75: EDS-kartläggning över prov med ilmenit, LD-slagg samt K_2CO_3 .

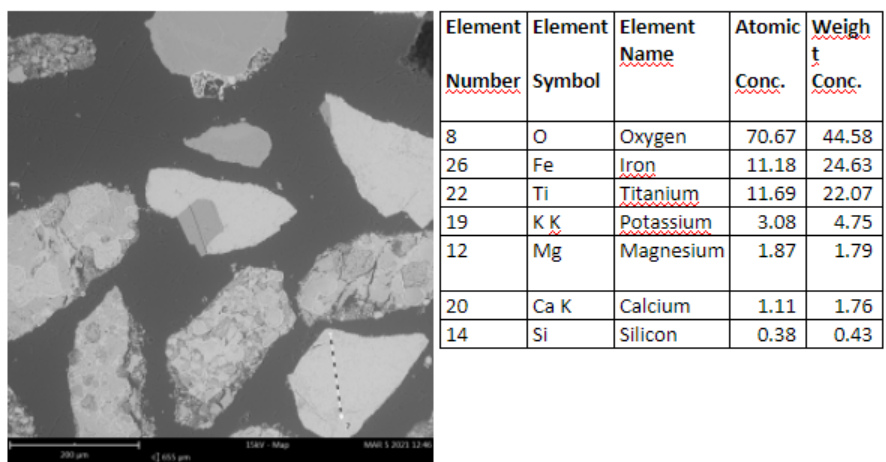


Figur 76: Diffraktogram från XRD-analys prov med ilmenit, LD-slagg samt K_2CO_3 .

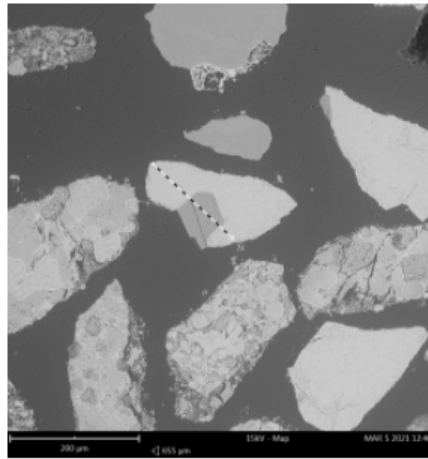
E.3 Ilmenit och LD-slagg med K_2SO_4



Figur 77: Linjeanalys och ämnesinnehåll över LD-partikel i prov med ilmenit, LD-slagg samt K_2SO_4 .

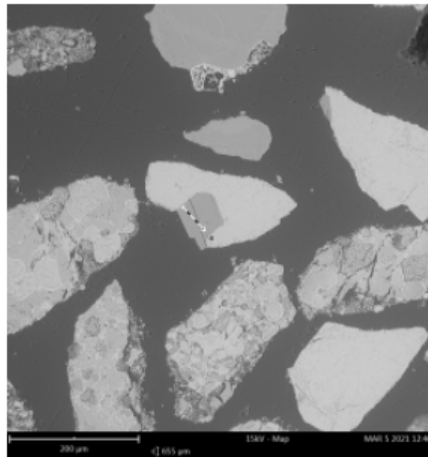


Figur 78: Linjeanalys och ämnesinnehåll över ilmenitpartikel i prov med ilmenit, LD-slagg samt K_2SO_4 .



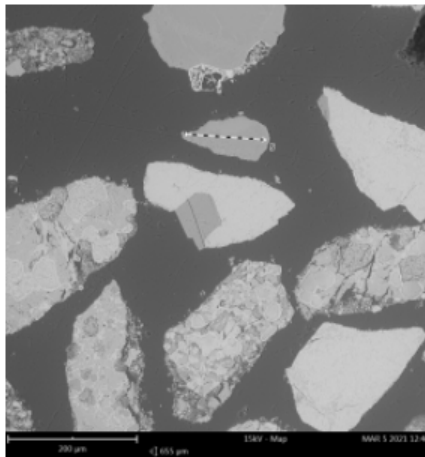
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	64.73	44.66
26	Fe	Iron	7.81	18.81
22	Ti	Titanium	7.25	14.97
12	Mg	Magnesium	6.58	6.90
14	Si	Silicon	4.75	5.75
13	Al	Aluminium	2.46	2.86
19	K K	Potassium	1.62	2.73
6	C	Carbon	4.10	2.13
20	Ca K	Calcium	0.69	1.19

Figur 79: Linjeanalys och ämnesinnehåll över ilmenitpartikel med orenhet i prov med ilmenit, LD-slagg samt K_2SO_4 .



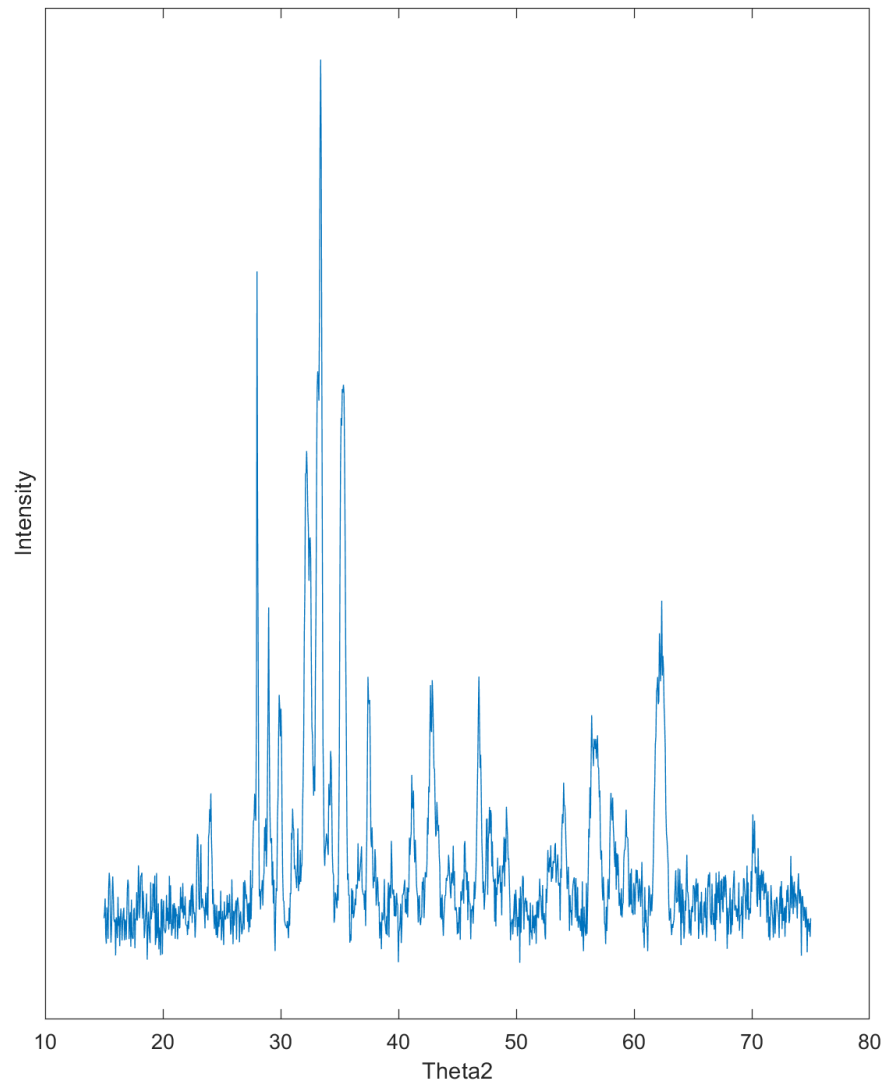
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	63.94	46.74
14	Si	Silicon	10.61	13.61
12	Mg	Magnesium	10.52	11.68
13	Al	Aluminium	5.64	6.95
26	Fe	Iron	2.53	6.46
19	K K	Potassium	3.35	5.98
22	Ti	Titanium	2.40	5.24
75	Re	Rhenium	0.22	1.87
20	Ca K	Calcium	0.80	1.46

Figur 80: Linjeanalys och ämnesinnehåll över orenhet i ilmenitpartikel i prov med ilmenit, LD-slagg samt K_2SO_4 .



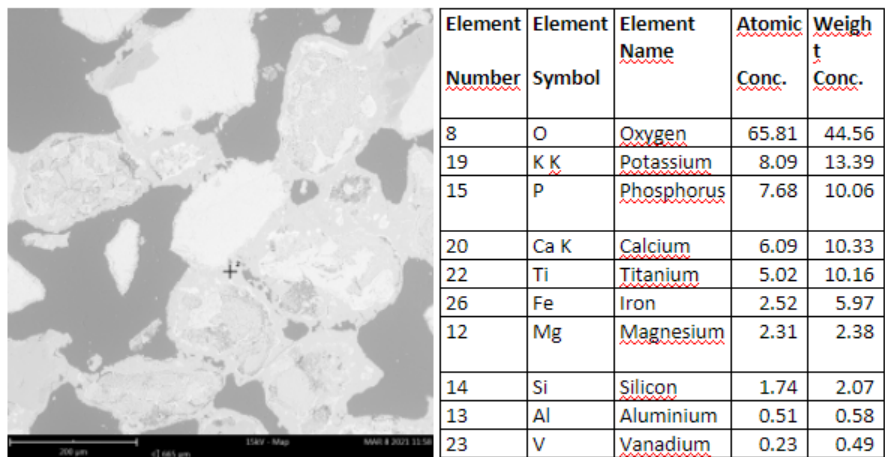
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	64.26	48.60
14	Si	Silicon	13.98	18.56
12	Mg	Magnesium	13.63	15.65
26	Fe	Iron	3.00	7.91
19	K K	Potassium	3.06	5.65
20	Ca K	Calcium	1.07	2.03
13	Al	Aluminium	0.69	0.88
22	Ti	Titanium	0.32	0.73

Figur 81: Linjeanalys och ämnesinnehåll över fristående orenhet i prov med ilmenit, LD-slagg samt K_2SO_4 .

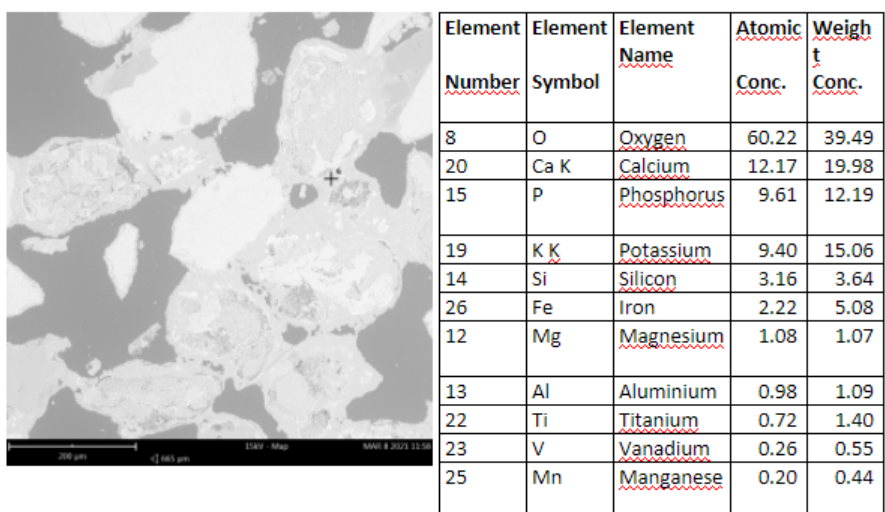


Figur 82: Diffraktogram från XRD-analys prov med ilmenit, LD-slagg samt K_2SO_4 .

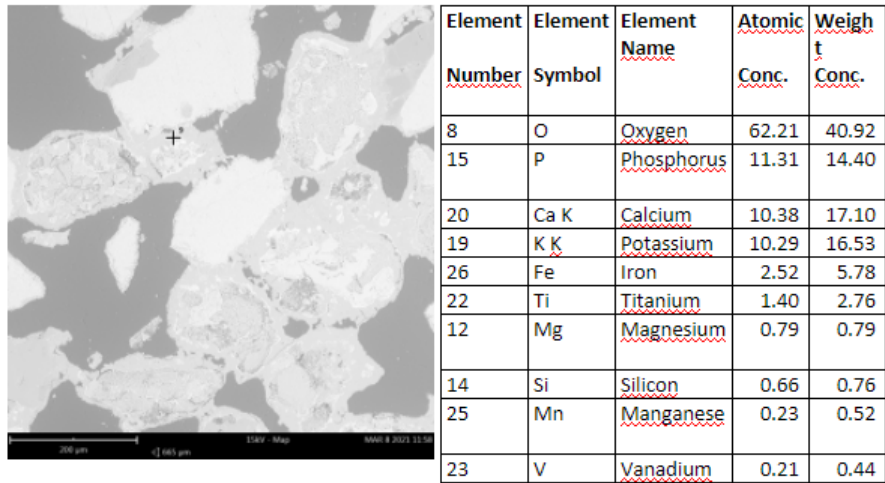
E.4 Ilmenit och LD-slagg med KH_2PO_4



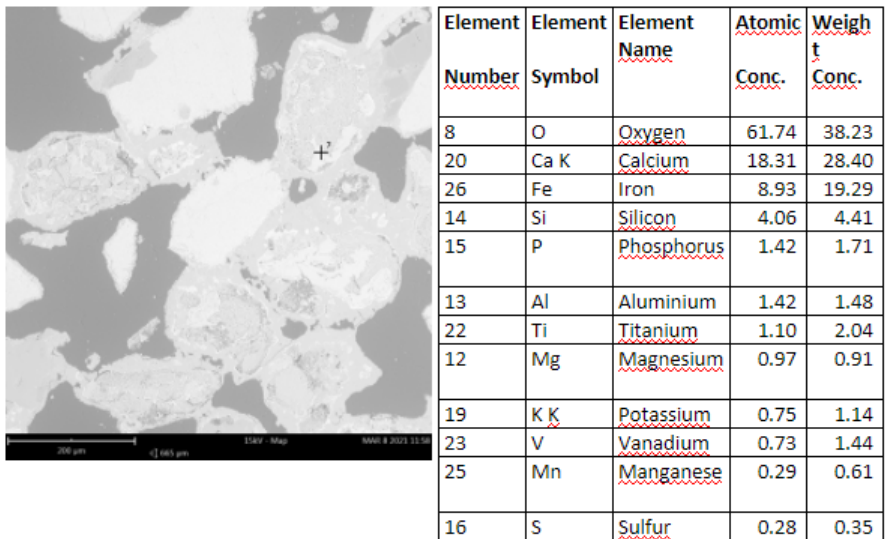
Figur 83: Punktanalys och ämnesinnehåll på smälta i prov med ilmenit, LD-slagg samt KH_2PO_4 .



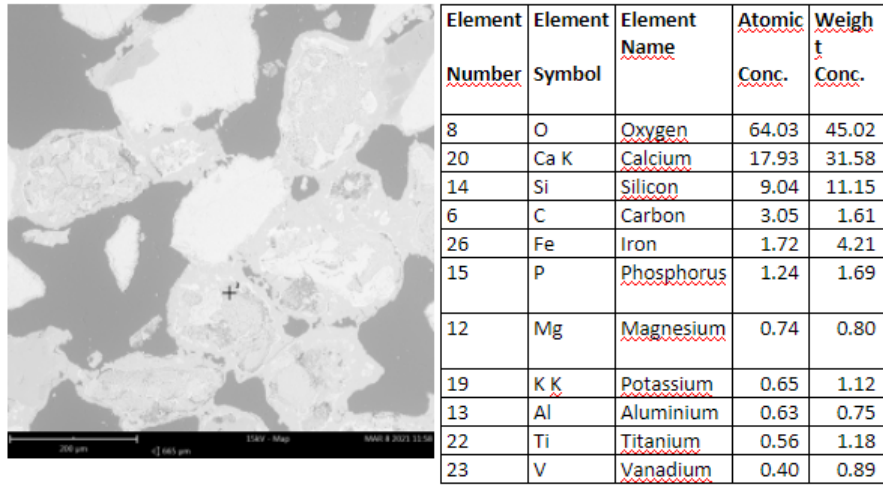
Figur 84: Punktanalys och ämnesinnehåll på smälta i prov med ilmenit, LD-slagg samt KH_2PO_4 .



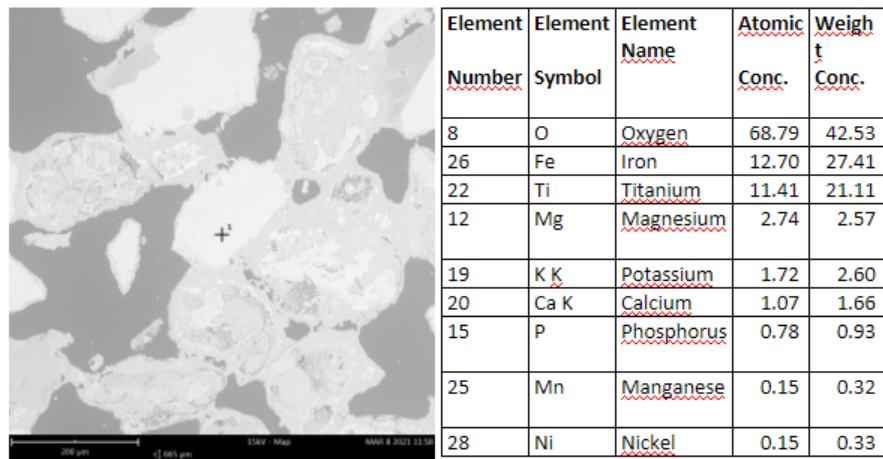
Figur 85: Punktanalys och ämnesinnehåll på smälta i prov med ilmenit, LD-slagg samt KH_2PO_4 .



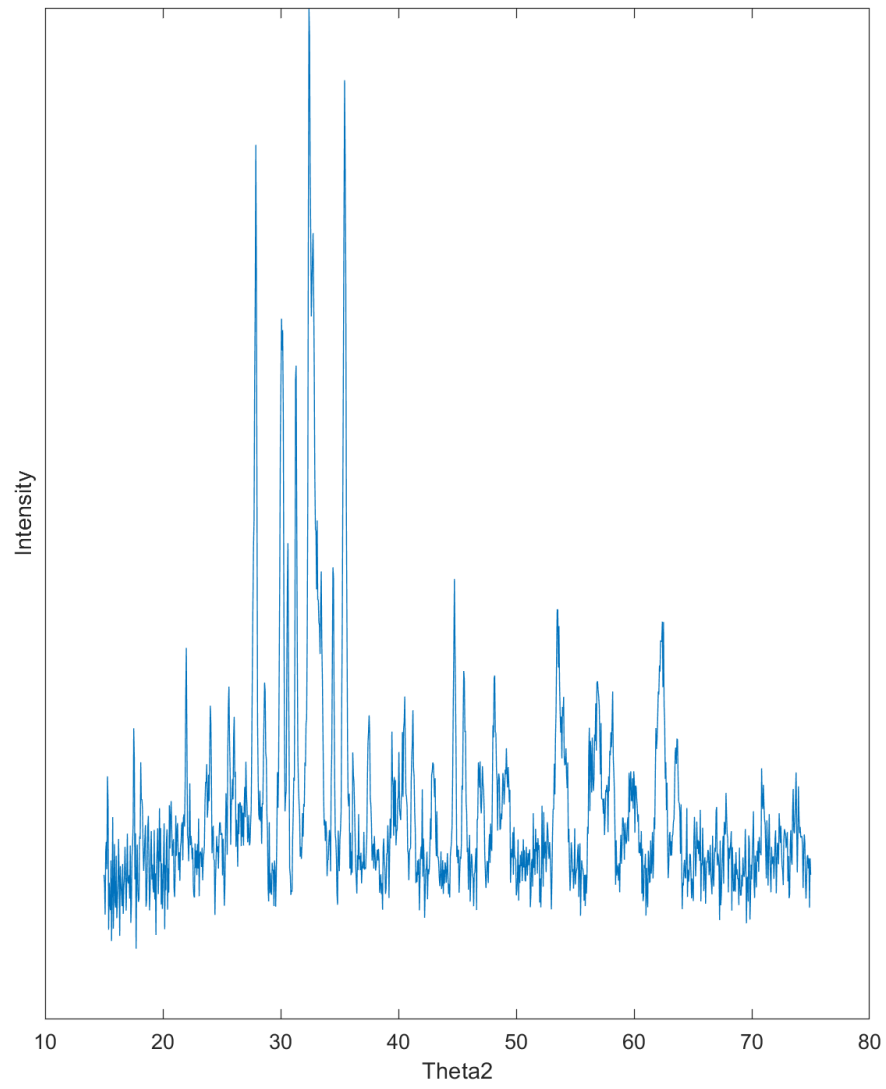
Figur 86: Punktanalys och ämnesinnehåll på LD-partikel vid smälta i prov med ilmenit, LD-slagg samt KH_2PO_4 .



Figur 87: Punktanalys och ämnesinnehåll på LD-partikel vid smälta i prov med ilmenit, LD-slagg samt KH_2PO_4 .



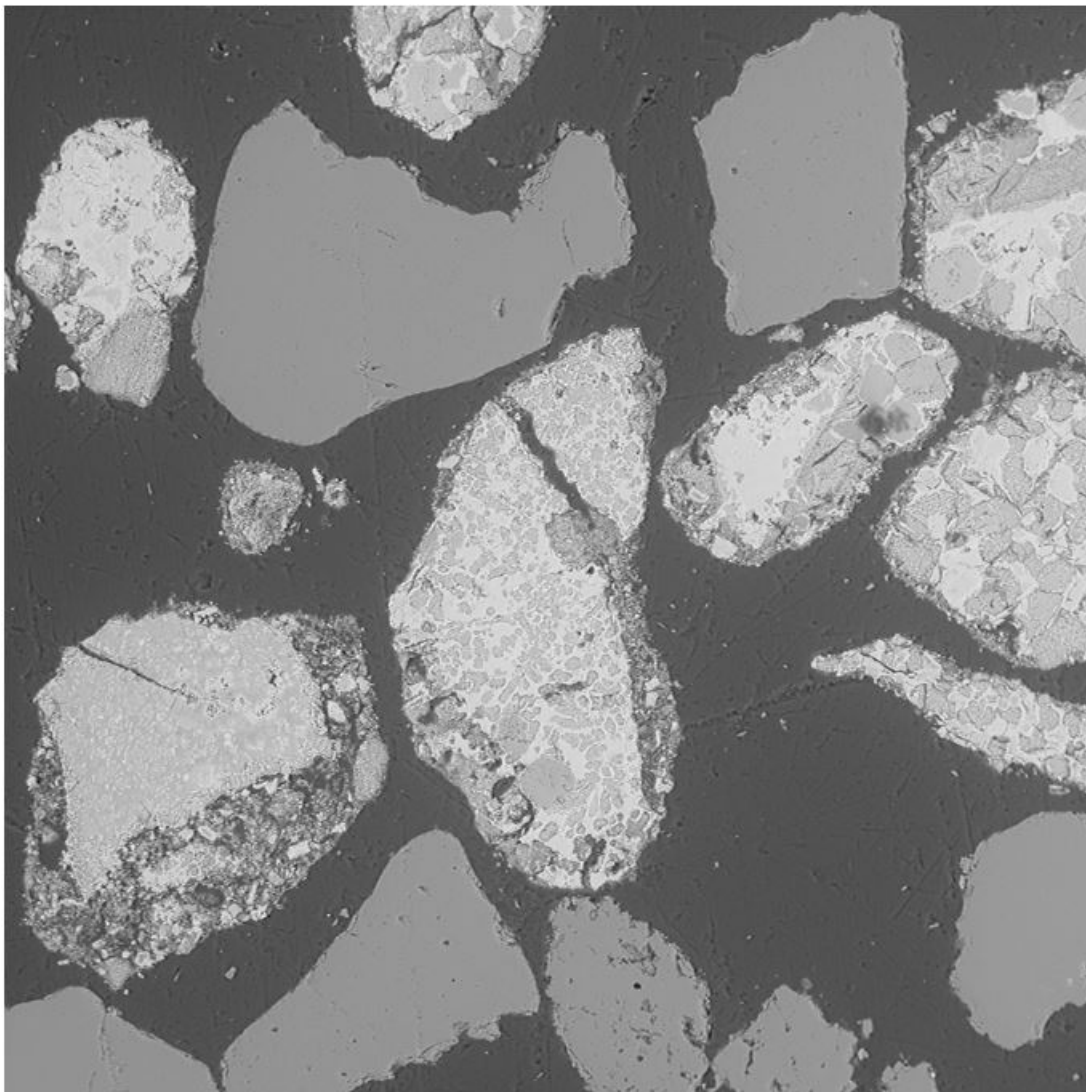
Figur 88: Punktanalys och ämnesinnehåll på ilmenitpartikel vid smälta i prov med ilmenit, LD-slagg samt KH_2PO_4 .



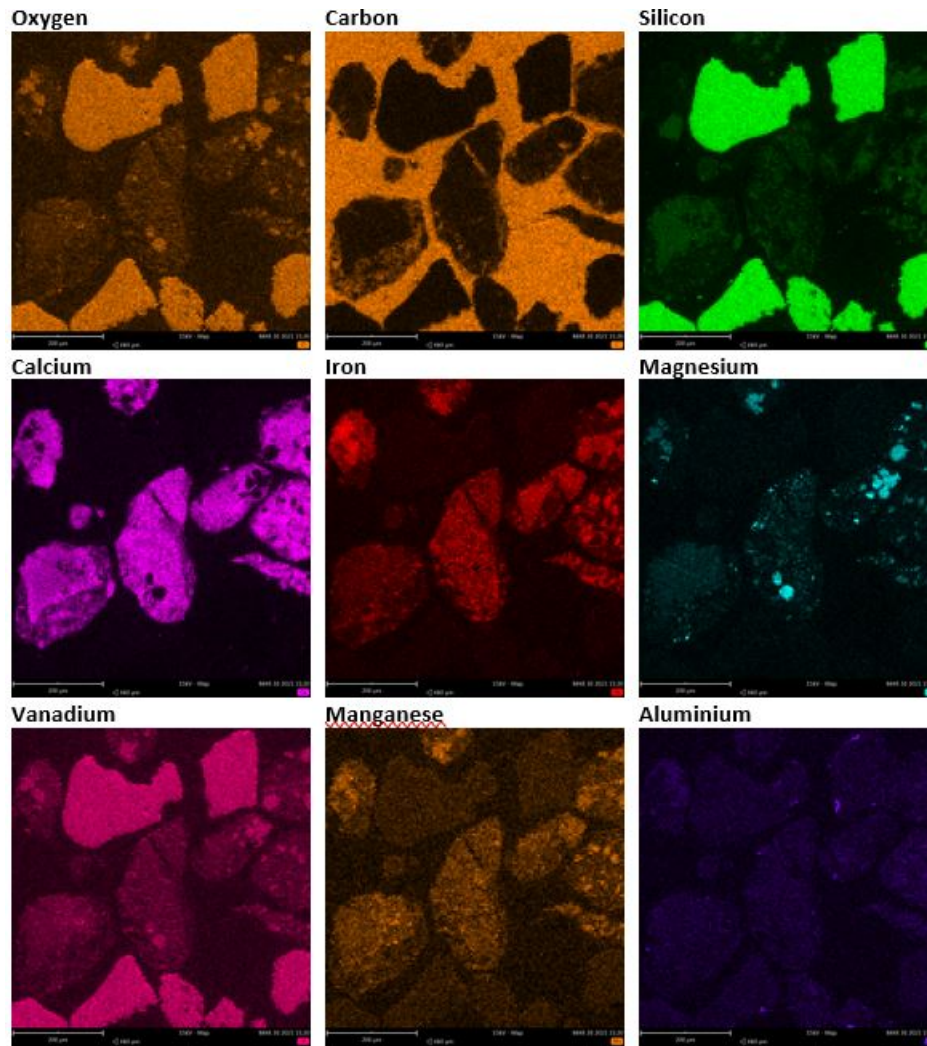
Figur 89: Diffraktogram från XRD-analys prov med ilmenit, LD-slagg samt KH_2PO_4

F Samlade bilder och analyser från prov med blandningar av sand och LD-slagg

F.1 LD-slagg och sand, referensprov

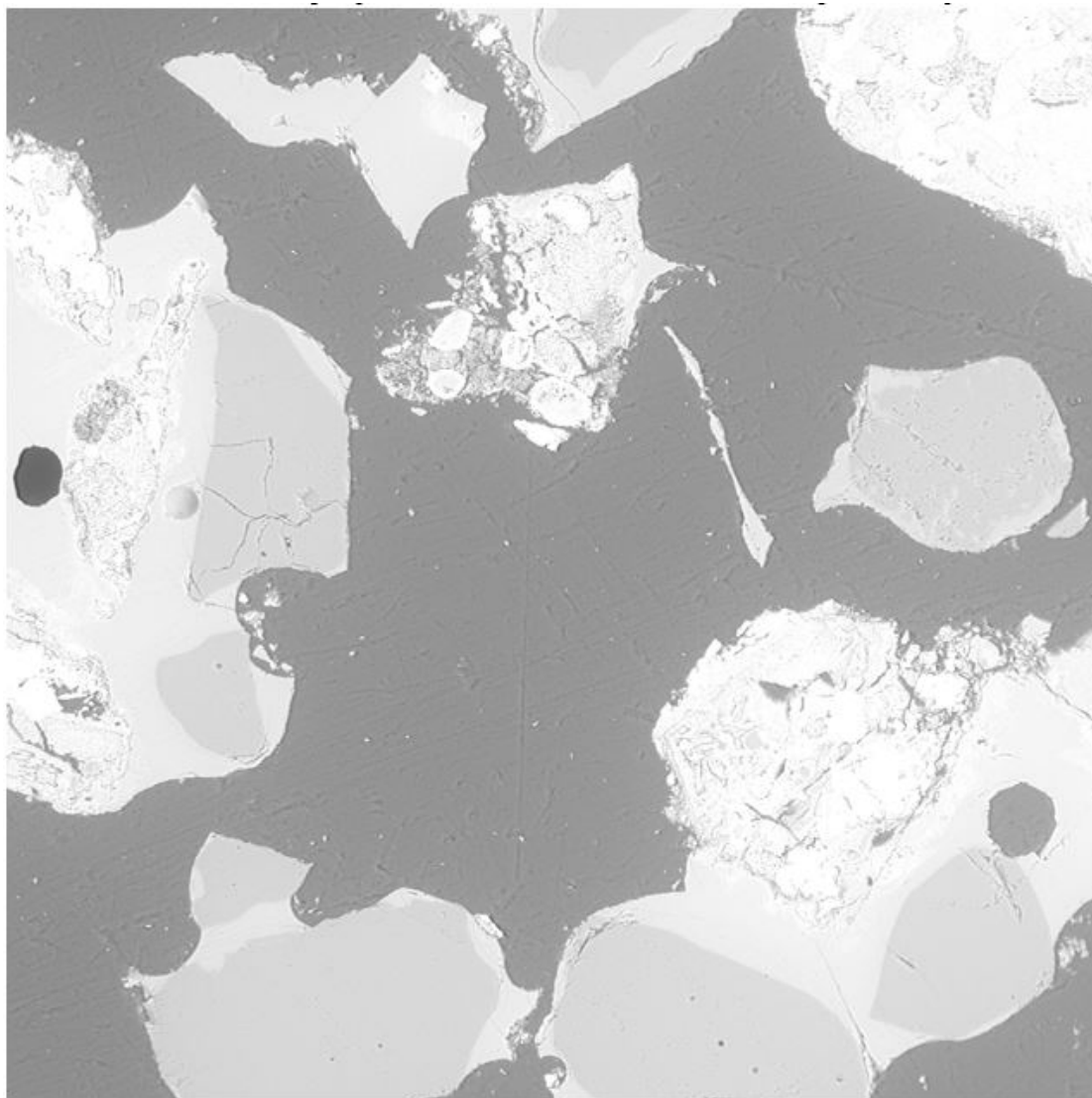


Figur 90: SEM-bild av referensprovet med LD-slagg och sand, utan askkomponent.

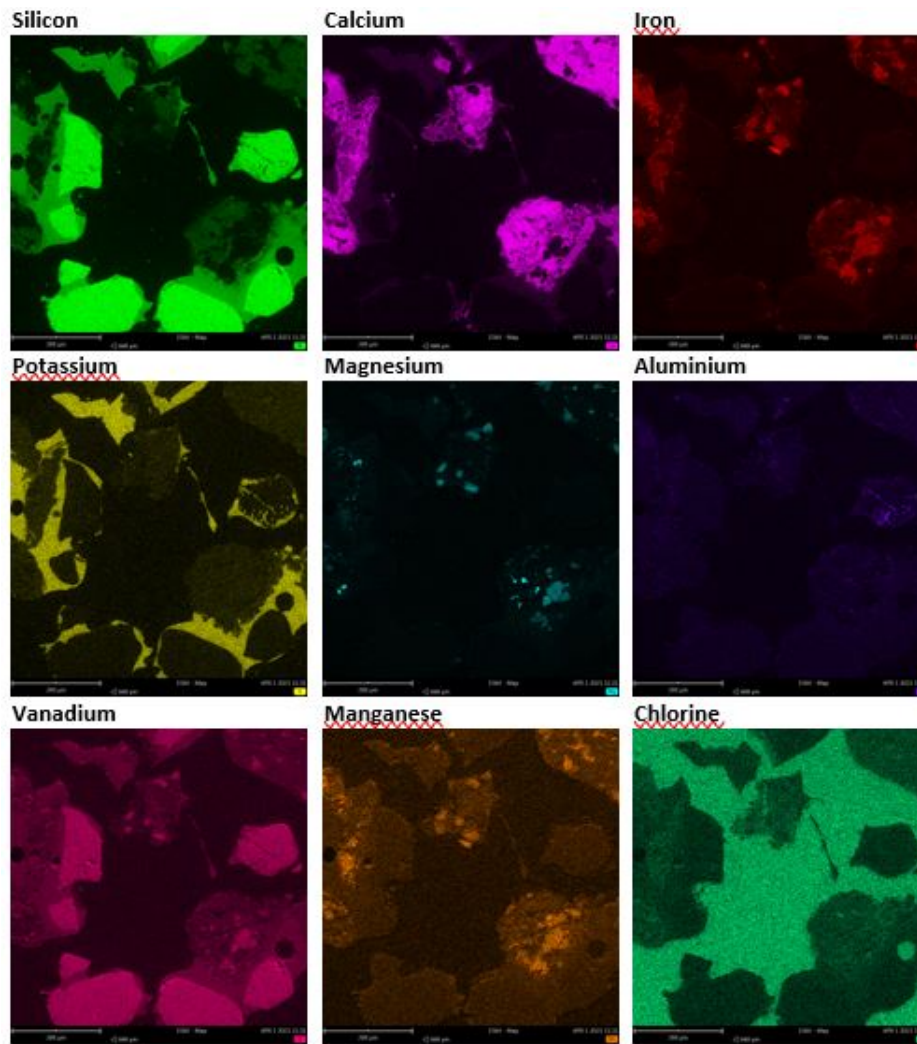


Figur 91: EDS-kartläggning över referensprovet med LD-slagg och sand.

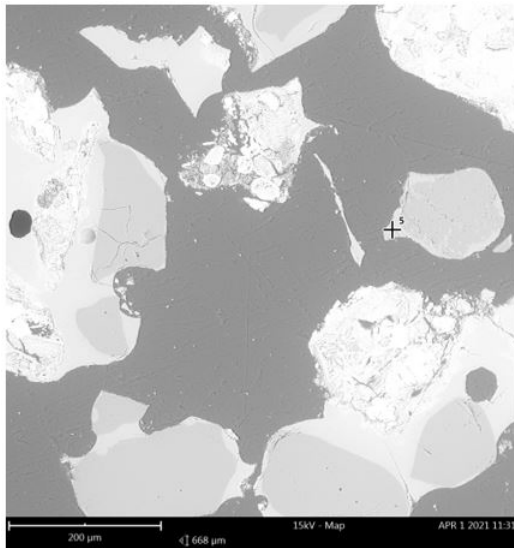
F.2 LD-slagg och sand med K_2CO_3



Figur 92: SEM-bild av provet med LD-slagg, sand och K_2CO_3 .



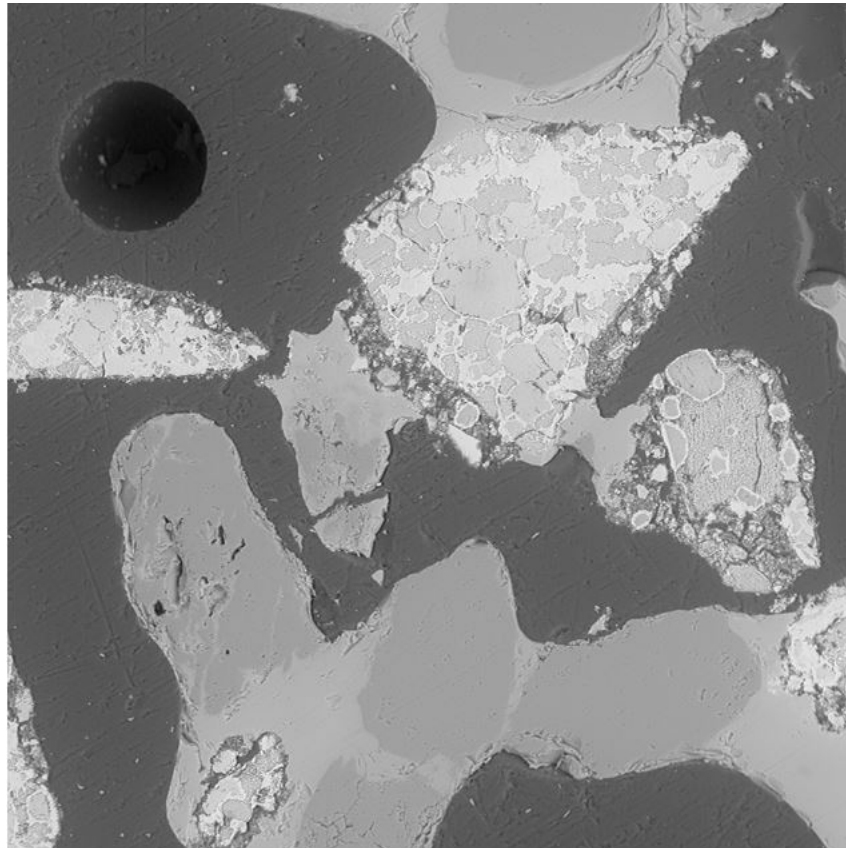
Figur 93: EDS-kartläggning över provet med LD-slagg, sand och K_2CO_3 .



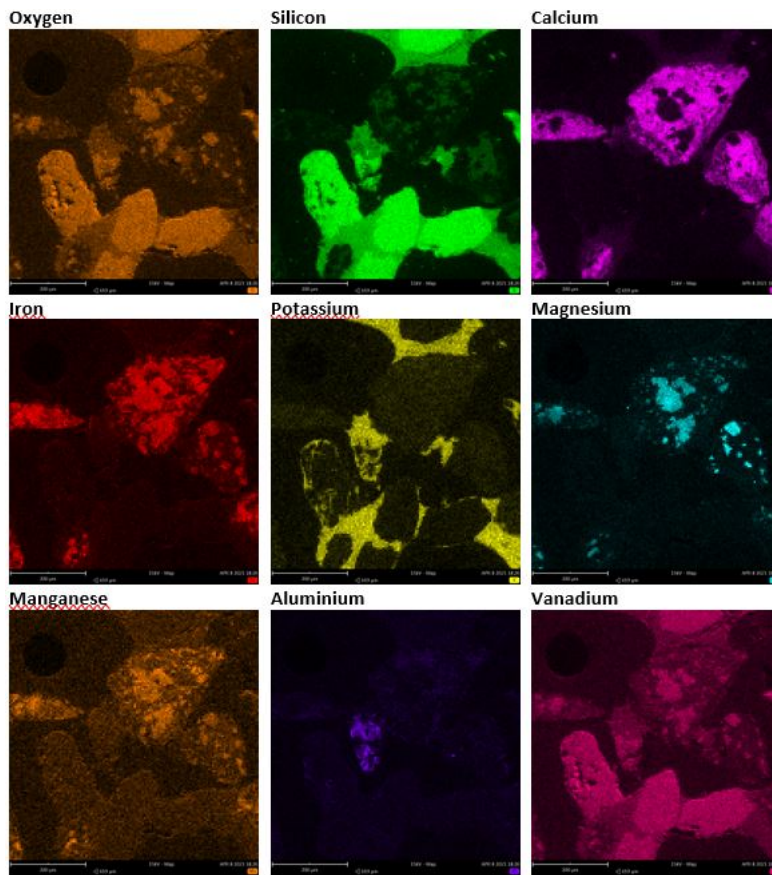
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	67.69	52.68
14	Si	Silicon	24.96	34.11
19	K K	Potassium	4.44	8.45
13	Al	Aluminium	1.26	1.65
20	Ca K	Calcium	0.93	1.81
12	Mg	Magnesium	0.43	0.50
26	Fe	Iron	0.29	0.80

Figur 94: Linjeanalys av smältan i provet med LD-slagg, sand och K_2CO_3 .

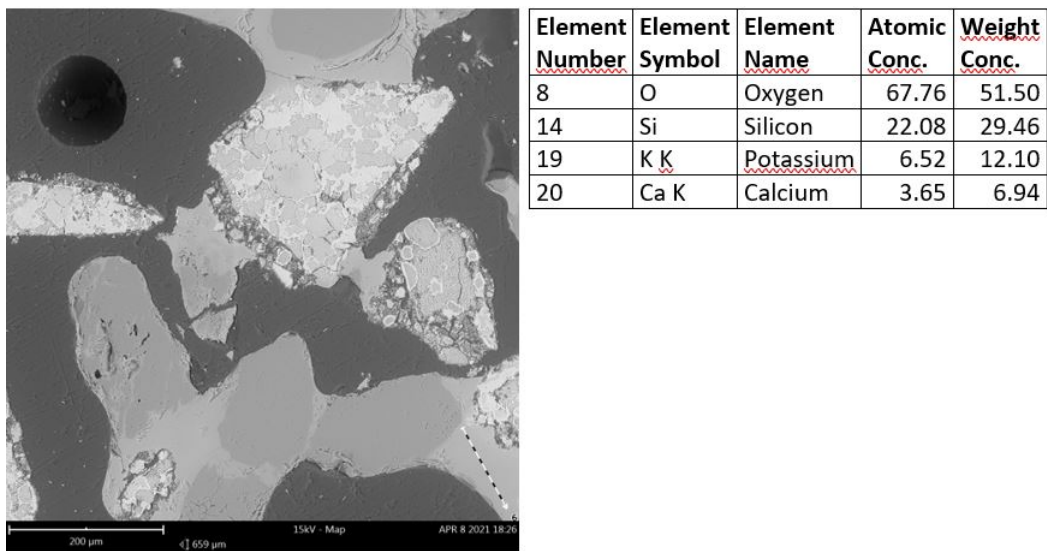
F.3 LD-slagg och sand med K_2SO_4



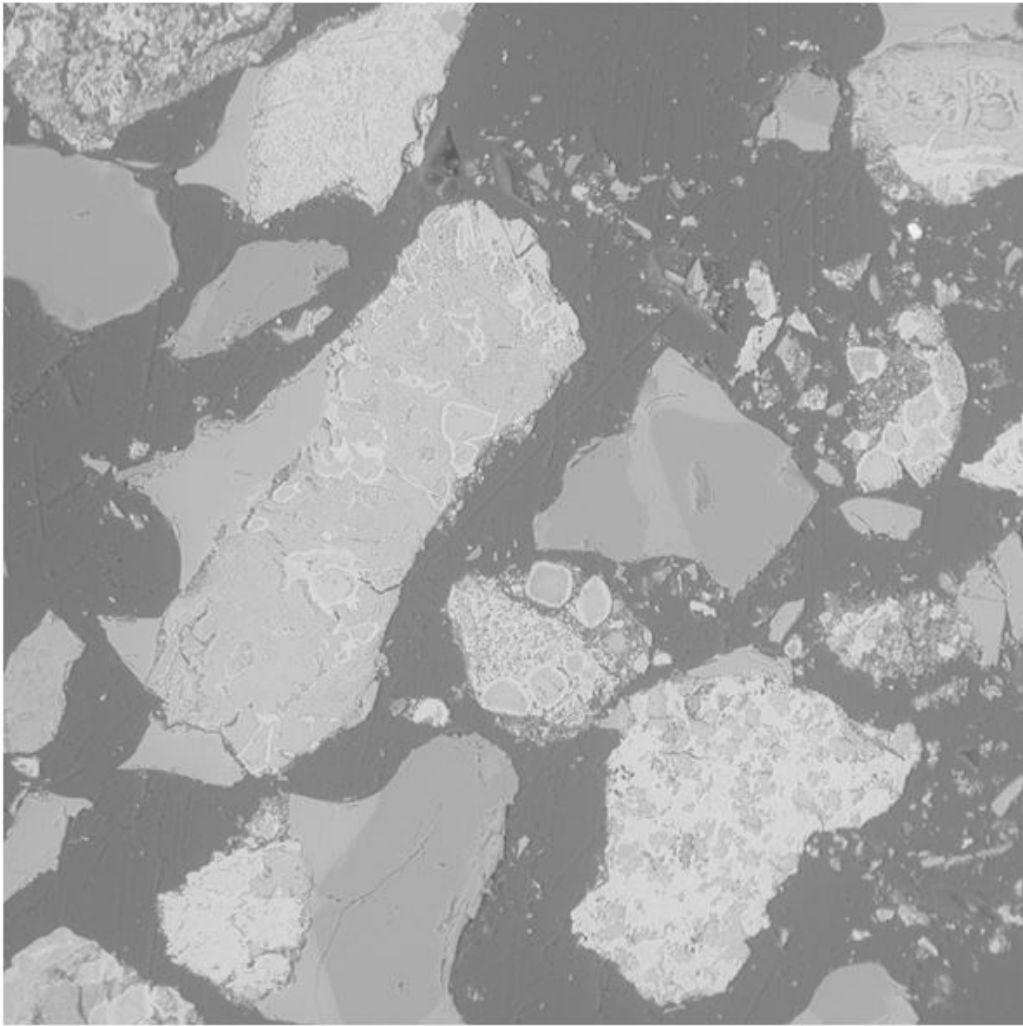
Figur 95: SEM-bild av provet med LD-slagg, sand och K_2SO_4 .



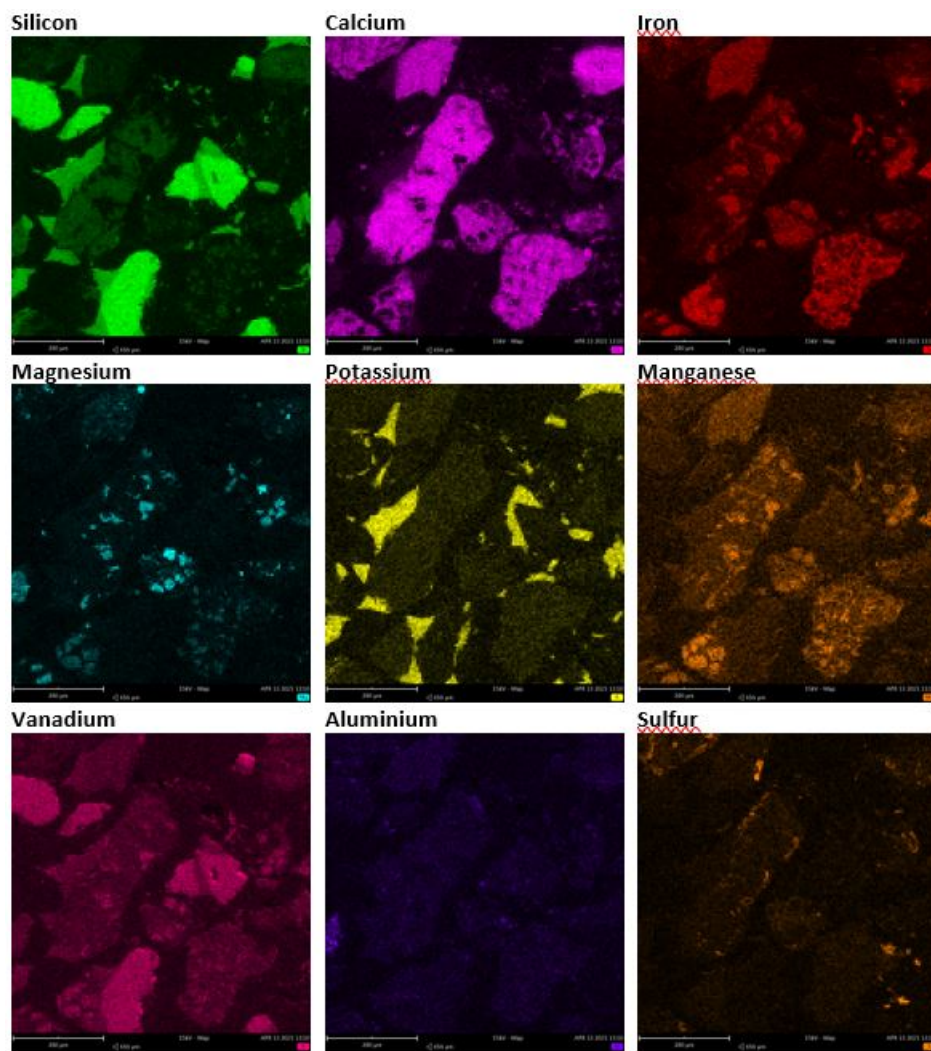
Figur 96: EDS-kartläggning över provet med LD-slagg, sand och K_2SO_4 .



Figur 97: Linjeanalys av smältan i provet med LD-slagg, sand och K_2SO_4 .

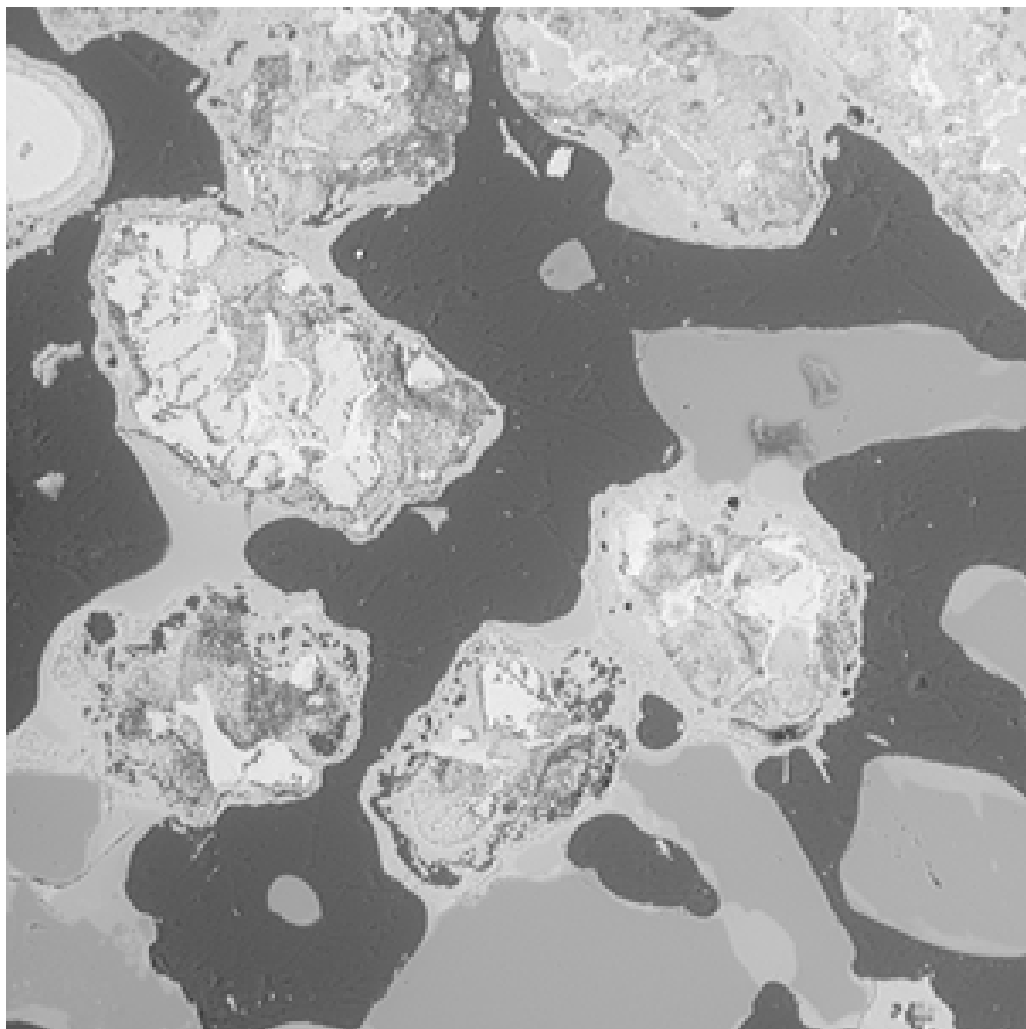


Figur 98: SEM-bild av en annan del av provet LD-slagg, sand och K₂SO₄.

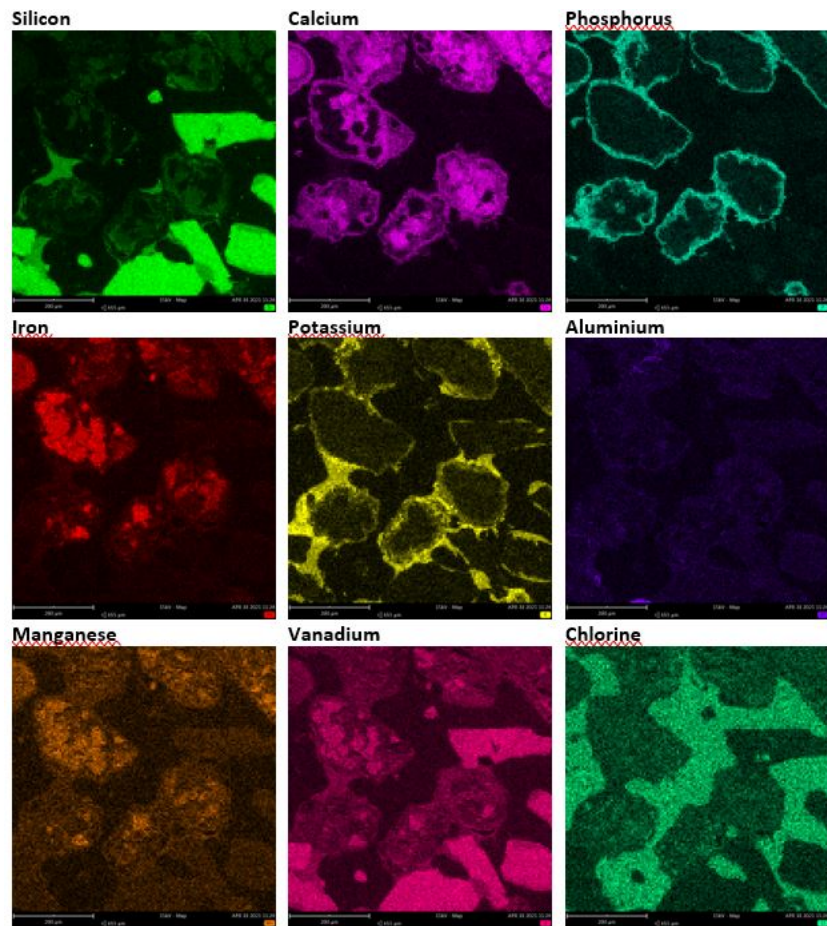


Figur 99: EDS-kartläggning av en annan del av provet LD-slagg, sand och K_2SO_4 . Här syns bland annat ansamlingar av svavel.

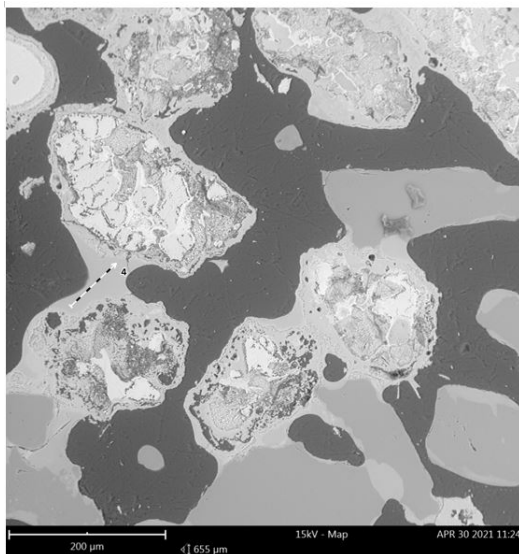
F.4 LD-slagg och sand med KH_2PO_4



Figur 100: SEM-bild av provet med LD-slagg, sand och KH_2PO_4 .



Figur 101: EDS-kartläggning över provet med LD-slagg, sand och KH_2PO_4 .

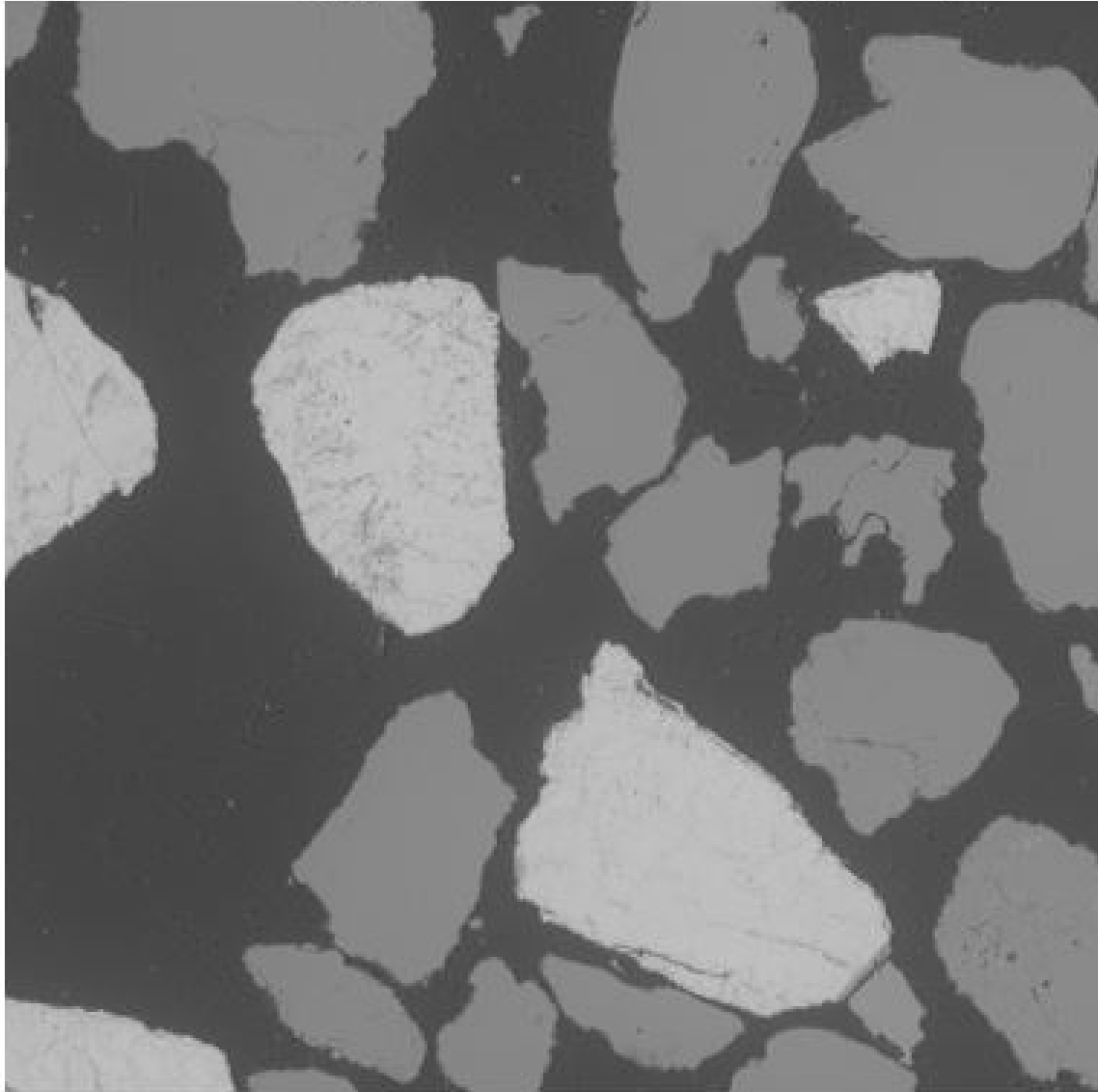


<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
8	O	Oxygen	67.43	50.75
14	Si	Silicon	19.37	25.60
19	K K	Potassium	6.58	12.10
20	Ca K	Calcium	1.96	3.70
12	Mg	Magnesium	1.82	2.08
26	Fe	Iron	1.49	3.92
15	P	Phosphorus	0.81	1.19
13	Al	Aluminium	0.53	0.67

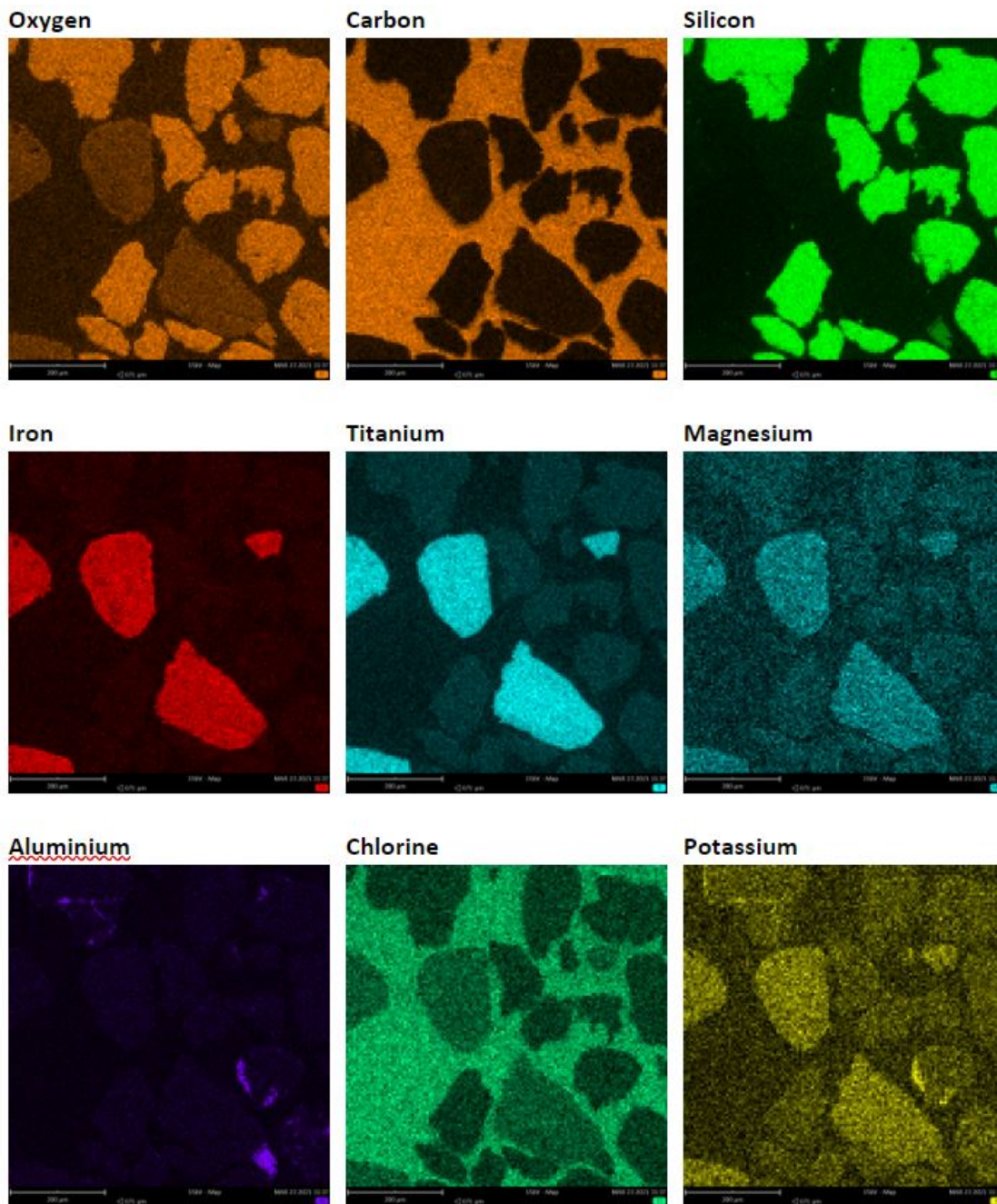
Figur 102: Linjeanalys av smältan i provet med LD-slagg, sand och KH_2PO_4 .

G Samlade bilder och analyser från prov med blandningar av sand och ilmenit

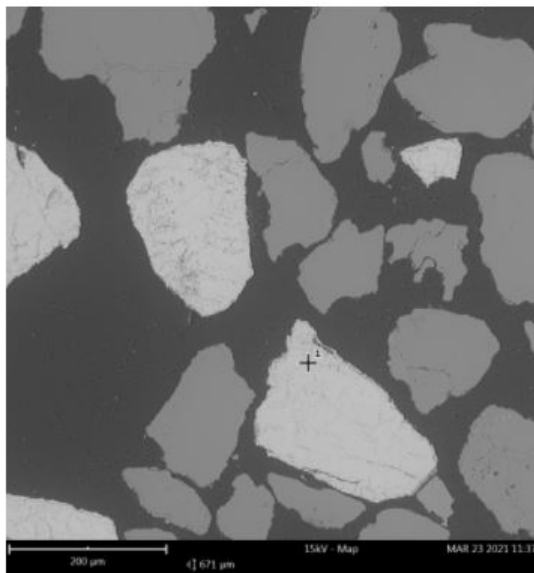
G.1 Ilmenit och sand, referensprov



Figur 103: SEM-analys över referensprovet med ilmenit och sand.

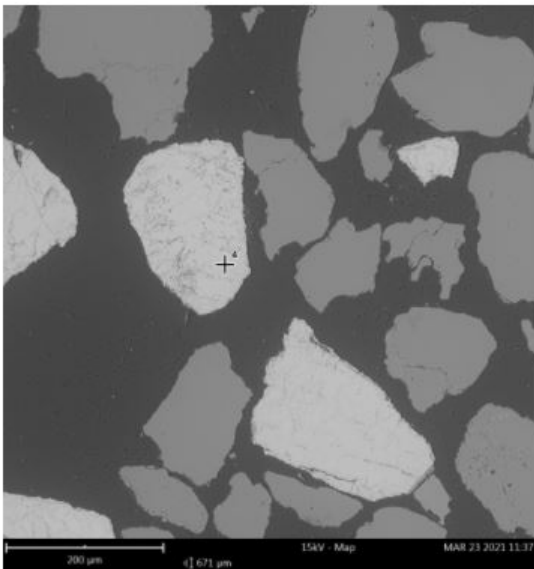


Figur 104: EDS-kartläggning över referensprovet med ilmenit och sand.



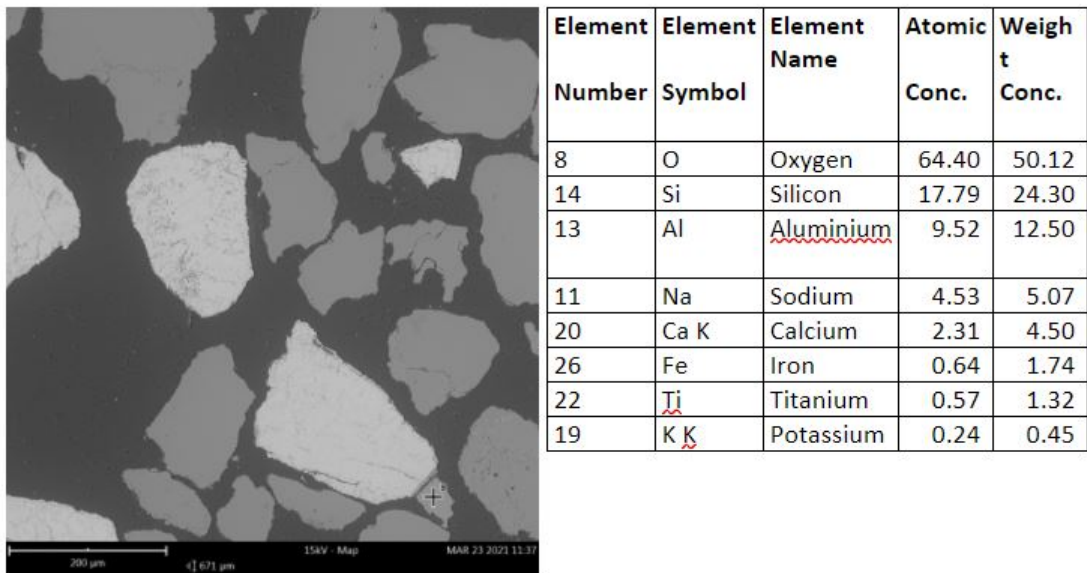
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	61.50	36.67
26	Fe	Iron	14.38	29.93
22	Ti	Titanium	14.29	25.49
14	Si	Silicon	4.25	4.45
6	C	Carbon	3.48	1.56
12	Mg	Magnesium	2.11	1.91

Figur 105: Punktanalys och ämnesinnehåll i en ilmenitpartikel i referensprovet med ilmenit och sand.



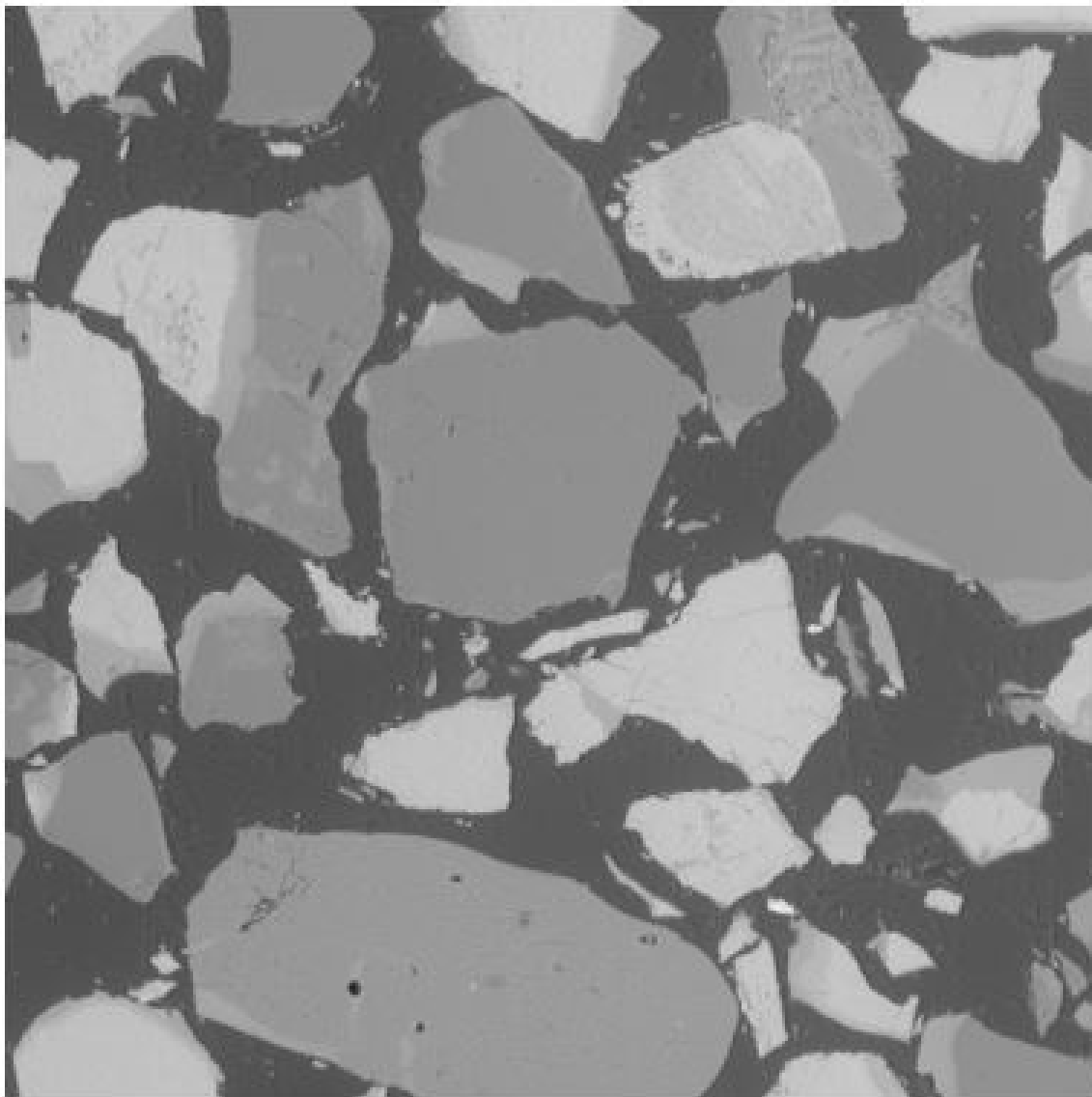
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	65.20	40.21
26	Fe	Iron	14.61	31.45
22	Ti	Titanium	11.42	21.08
14	Si	Silicon	3.50	3.79
6	C	Carbon	3.09	1.43
12	Mg	Magnesium	2.18	2.04

Figur 106: Punktanalys och ämnesinnehåll i en ilmenitpartikel i referensprovet med ilmenit och sand.

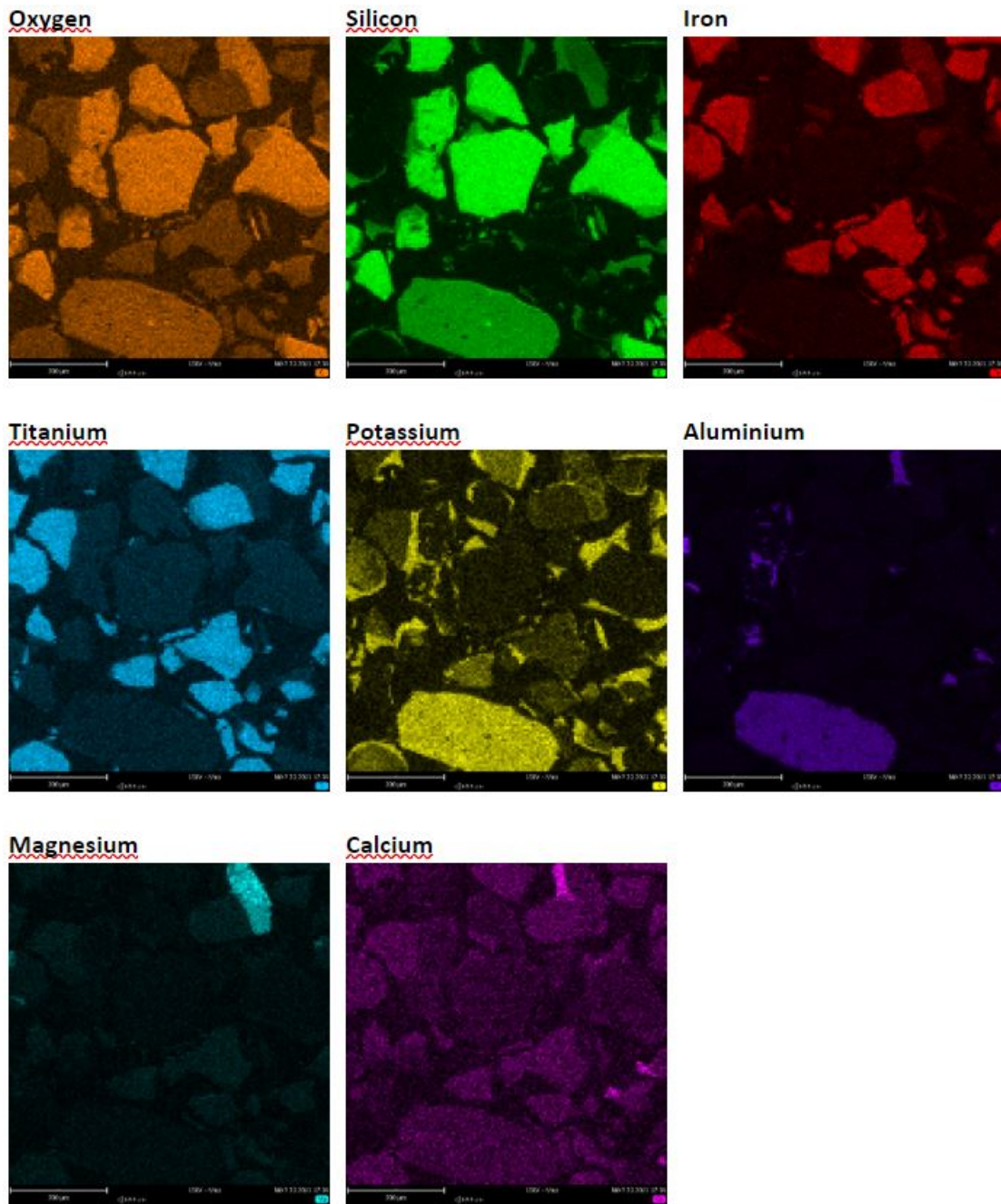


Figur 107: Punktanalys och ämnesinnehåll i en orenhet i en ilmenitpartikel i referensprovet med ilmenit och sand.

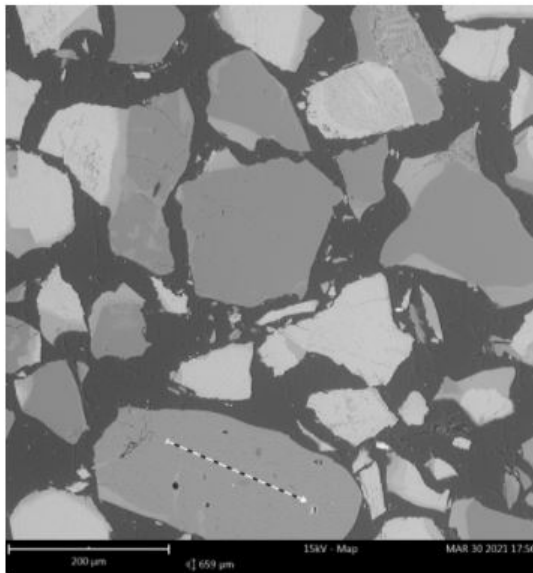
G.2 Ilmenit och sand med K_2CO_3



Figur 108: SEM-analys över referensprovet med ilmenit och sand med K_2CO_3 .

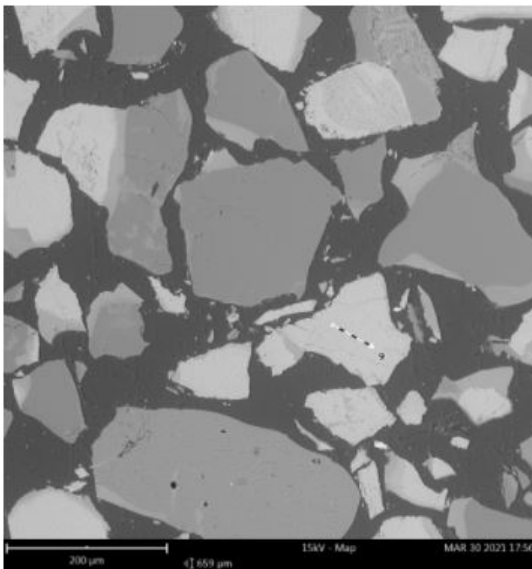


Figur 109: EDS-kartläggningen över provet med ilmenit och sand med K_2CO_3 .



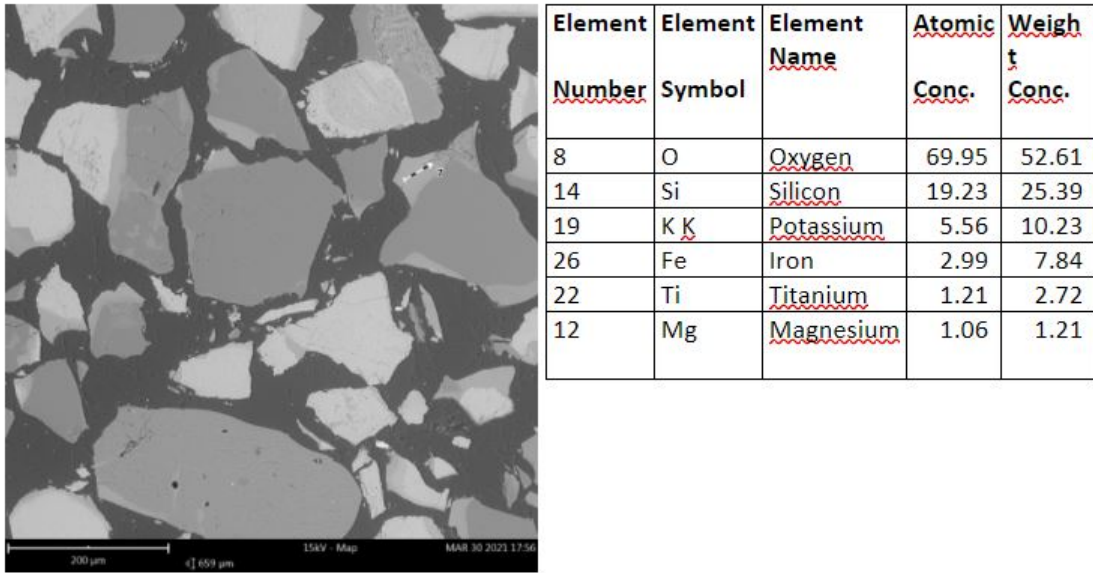
<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
8	O	<u>Oxygen</u>	67.29	52.46
14	Si	<u>Silicon</u>	19.71	26.97
13	Al	Aluminium	7.43	9.76
19	<u>K K</u>	<u>Potassium</u>	5.18	9.86
22	Ti	<u>Titanium</u>	0.40	0.94

Figur 110: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en orenhet i ilmenit i provet med ilmenit och sand med K_2CO_3 .



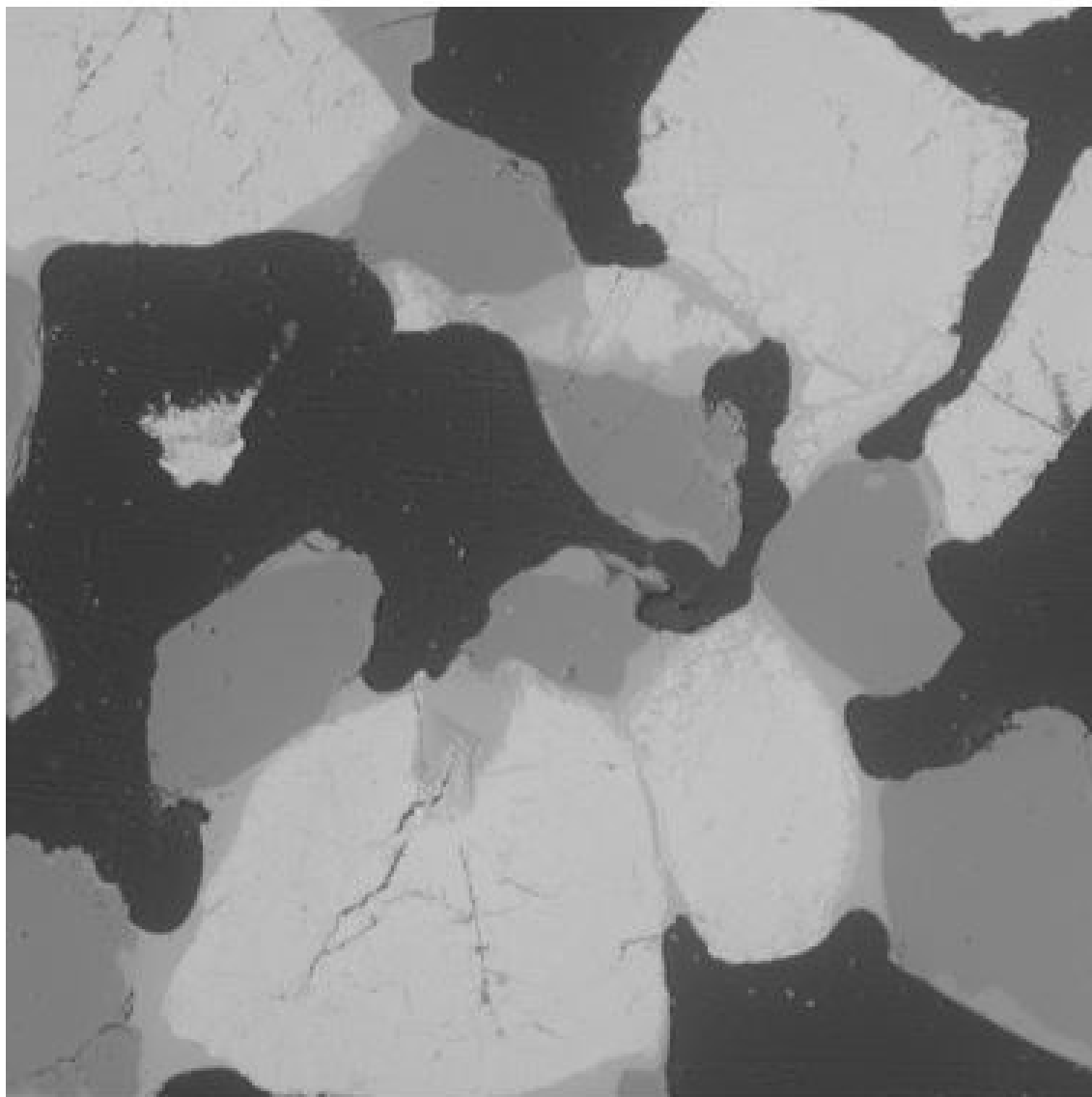
<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
8	O	<u>Oxygen</u>	70.08	44.43
26	Fe	Iron	12.35	27.32
22	Ti	<u>Titanium</u>	11.36	21.54
14	Si	<u>Silicon</u>	2.94	3.27
12	Mg	<u>Magnesium</u>	2.77	2.67
19	<u>K K</u>	<u>Potassium</u>	0.50	0.78

Figur 111: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en ilmenitpartikel i provet med ilmenit och sand med K_2CO_3 .

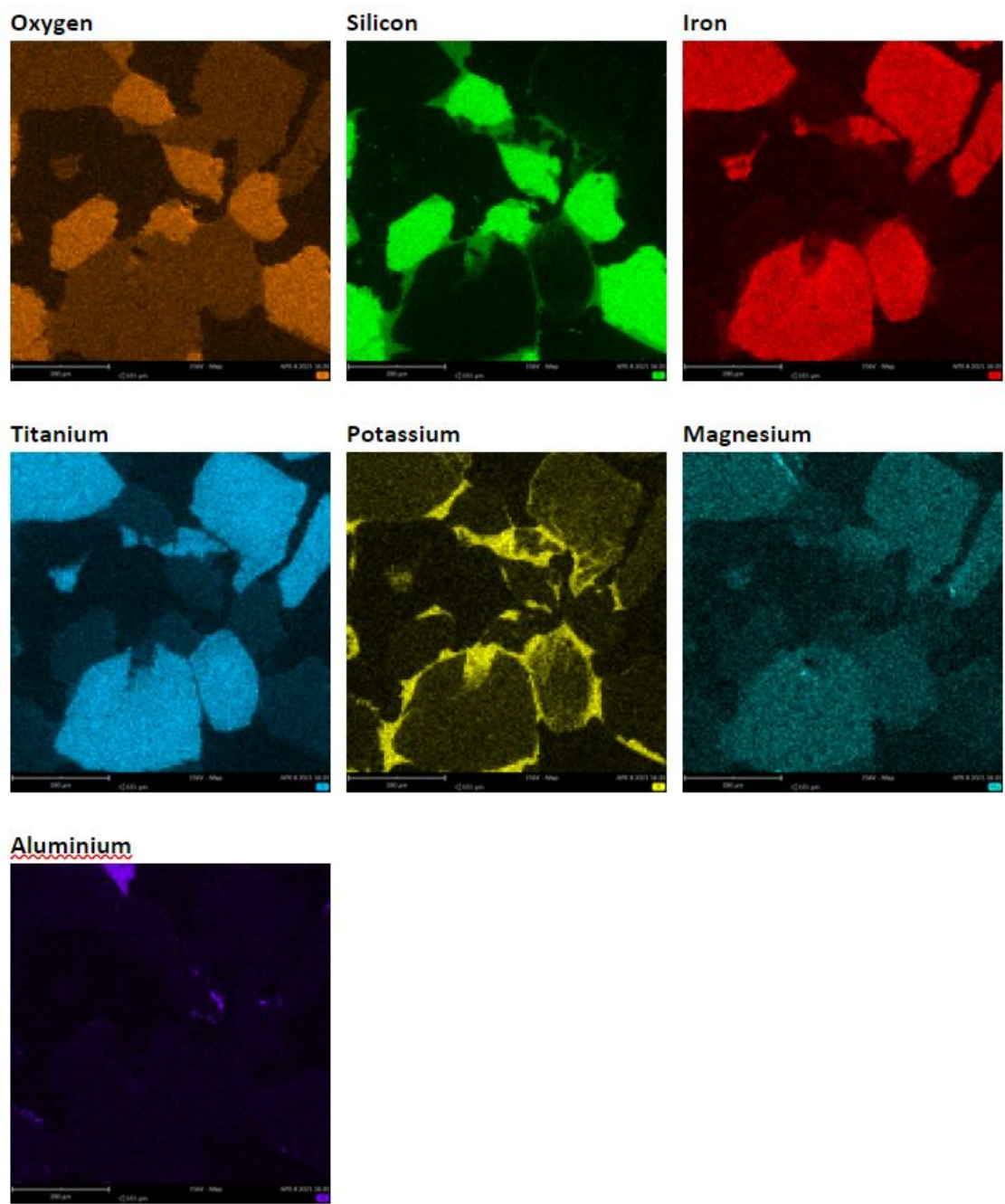


Figur 112: Linjeanalys och ämnesinnehåll på kanten av en sandpartikel i provet med ilmenit och sand med K_2CO_3 .

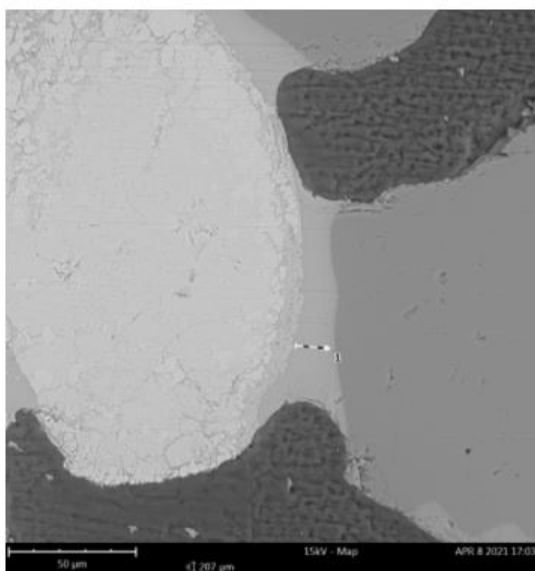
G.3 Ilmenit och sand med K_2SO_4



Figur 113: SEM-analys över referensprovet med ilmenit och sand med K_2SO_4 .

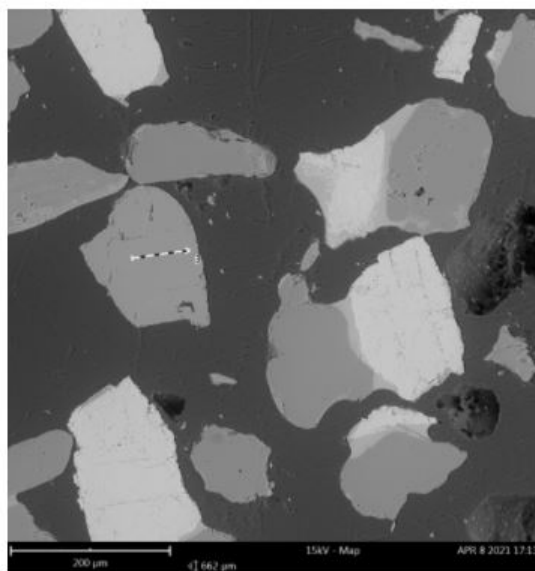


Figur 114: EDS-kartläggning över provet med ilmenit och sand med K_2SO_4 .



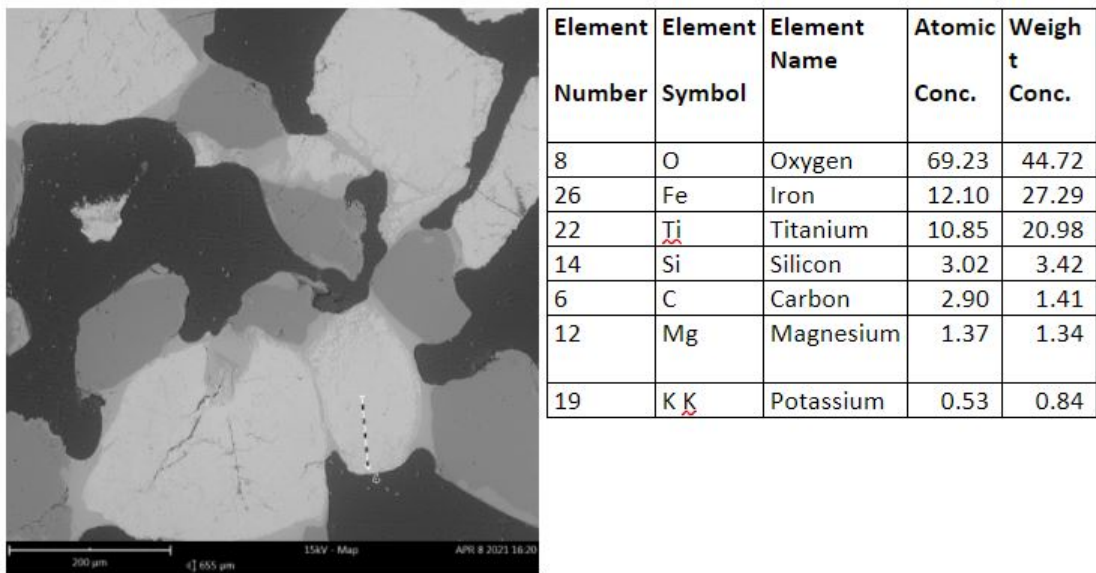
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	70.93	53.19
14	Si	Silicon	18.02	23.72
19	K K	Potassium	5.42	9.94
26	Fe	Iron	3.02	7.91
22	Ti	Titanium	2.06	4.63
12	Mg	Magnesium	0.54	0.61

Figur 115: Linjeanalys och ämnesinnehåll i smälta mellan två partiklar i provet med ilmenit och sand med K_2SO_4 .



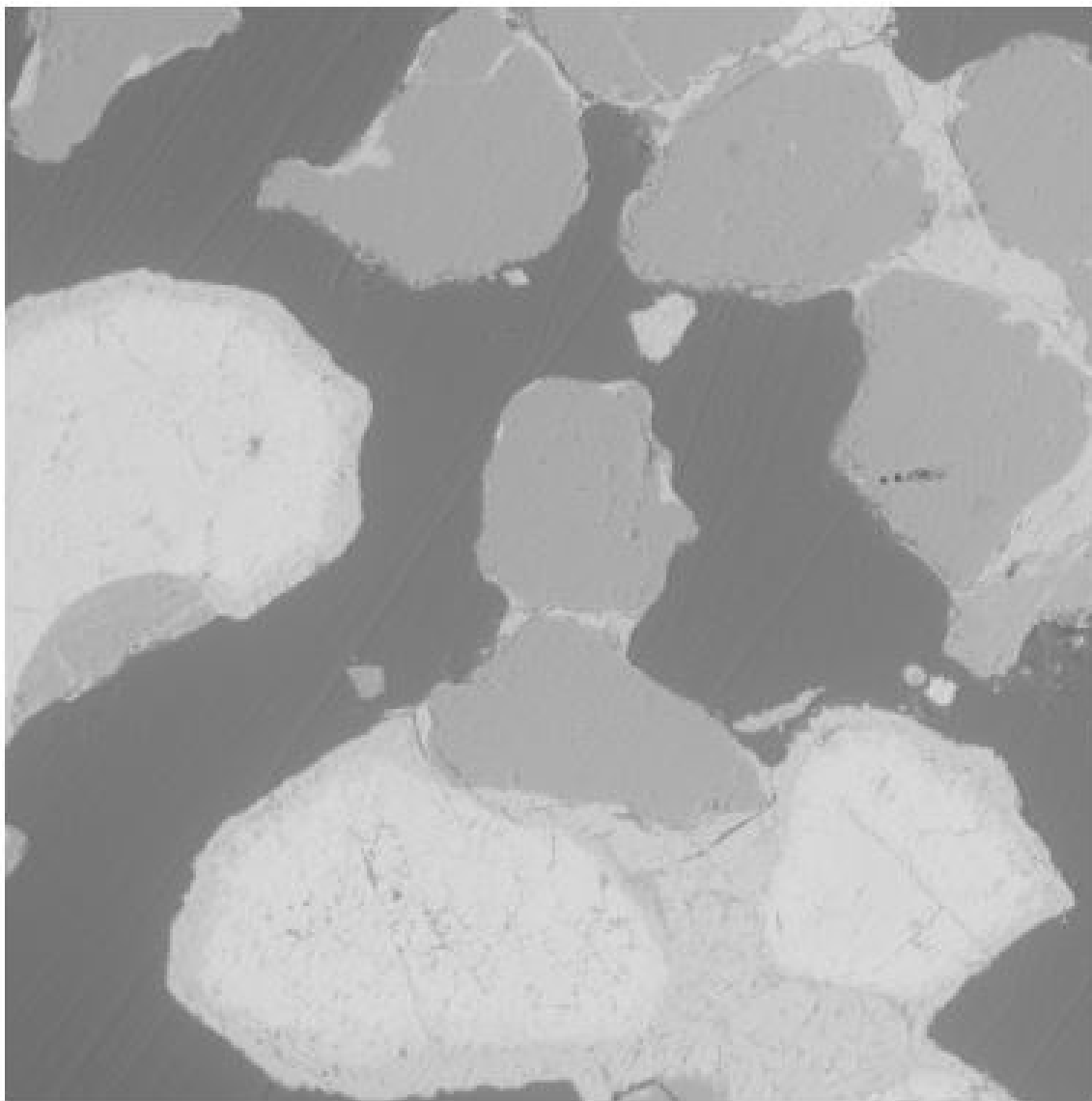
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	66.97	52.15
14	Si	Silicon	19.80	27.07
19	K K	Potassium	5.41	10.30
13	Al	Aluminium	7.61	9.99

Figur 116: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en sandpartikel i provet med ilmenit och sand med K_2SO_4 .

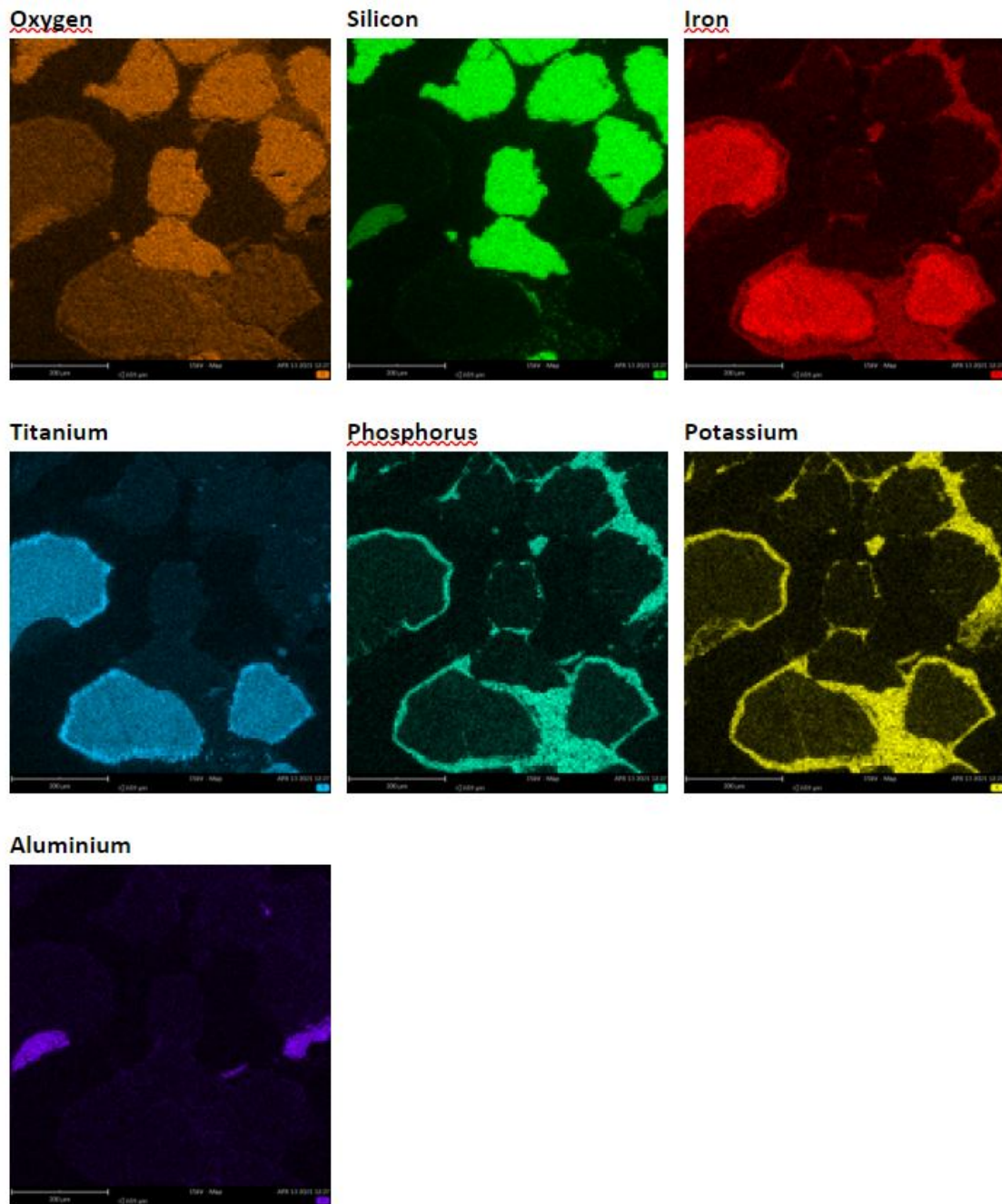


Figur 117: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en agglomererad ilmenitpartikel i provet med ilmenit och sand med K_2SO_4 .

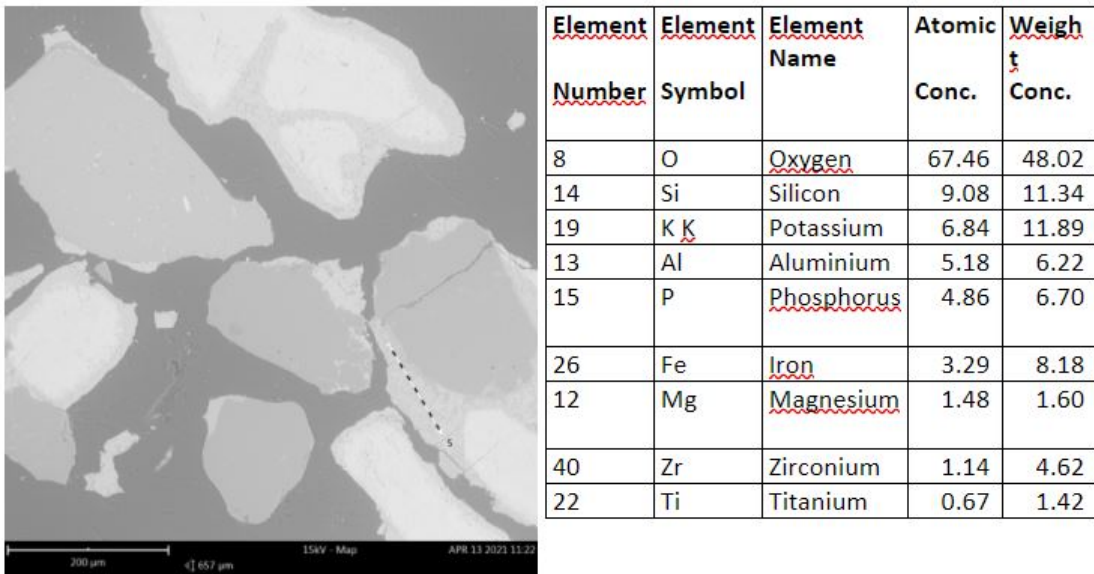
G.4 Ilmenit och sand med KH_2PO_4



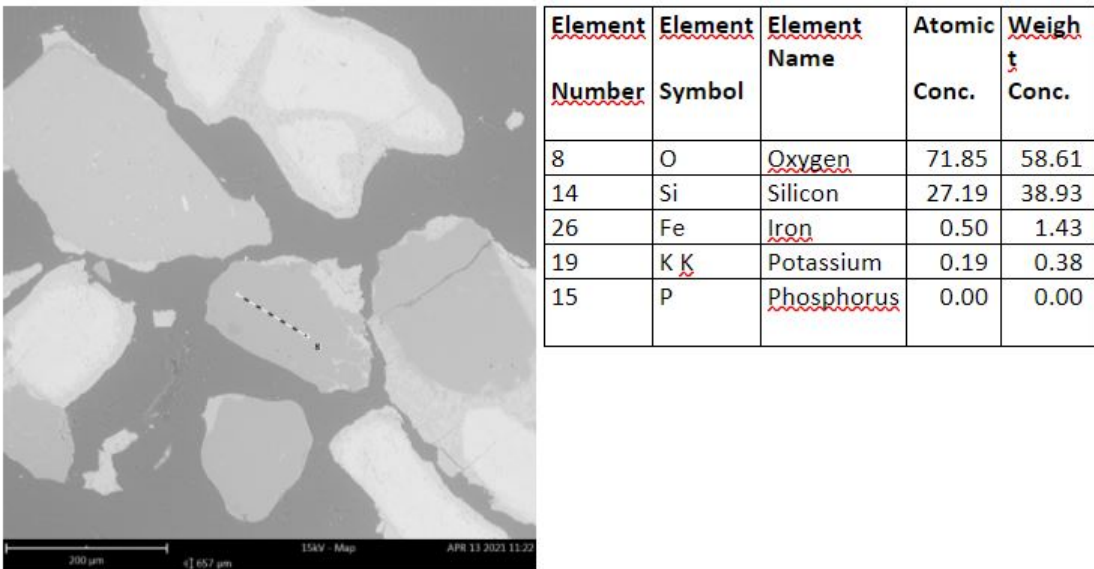
Figur 118: SEM-analys över referensprovet med ilmenit och sand med KH_2PO_4 .



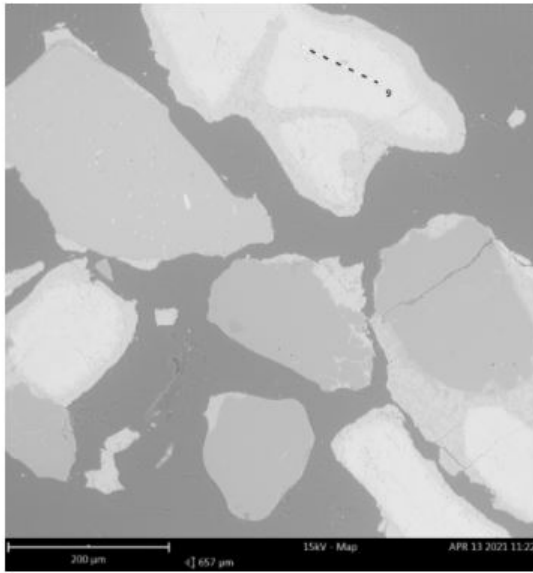
Figur 119: EDS-kartläggning över referensprovet med ilmenit och sand med KH_2PO_4 .



Figur 120: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en smälta runt om två partiklar i provet med ilmenit och sand med KH_2PO_4 .



Figur 121: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en sandpartikel i provet med ilmenit och sand med KH_2PO_4 .



<u>Element Number</u>	<u>Element Symbol</u>	<u>Element Name</u>	<u>Atomic Conc.</u>	<u>Weight Conc.</u>
8	O	<u>Oxygen</u>	70.41	44.09
26	Fe	<u>Iron</u>	13.54	29.60
22	Ti	Titanium	11.26	21.10
14	Si	Silicon	2.20	2.41
12	Mg	<u>Magnesium</u>	1.78	1.70
15	P	<u>Phosphorus</u>	0.42	0.51
19	<u>K K</u>	Potassium	0.38	0.59

Figur 122: Linjeanalys och ämnesinnehåll i en ilmenitpartikel i provet med ilmenit och sand med KH_2PO_4 .

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige
www.chalmers.se



CHALMERS