



CHALMERS



Återanvändning av bottenaska från förbränning av biomassa med ilmenit som bäddmaterial

KBTX10-19-08

EMMA ARVIDSSON, MY DAHLBOM JÄRVINEN, ALEXANDER HELLDAL,
JOSEFINE KJELLANDER, AMANDA ROS & EMMA WESTERBORN

KANDIDATRAPPORT 2019

Återanvändning av bottenaska från förbränning av biomassa med ilmenit som bäddmaterial

Emma Arvidsson, My Dahlbom Järvinen, Alexander Helldal,
Josefine Kjellander, Amanda Ros och Emma Westerborn



Institutionen för Kemi och Kemiteknik
Avdelningarna för Oorganisk miljökemi 1, Energi och material samt Kemi- och kemiteknik
KBTX10-19-08

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 16 maj 2019

Förord Vi vill rikta ett stort tack till våra handledare Pavleta Knutsson och Robin Faust för allt stöd, hjälp och svar på frågor vi fått under projektets gång.

© Emma Arvidsson, My Dahlbom Järvinen, Alexander Helldal, Josefine Kjellander, Amanda Ros och Emma Westerborn, 2019.

Handledare: Pavleta Knutsson och Robin Faust, Avdelningarna för Oorganisk miljö kemi 1, Energi och material, Kemi- och kemiteknik

Examinator: Anna Martinelli, Avdelningarna för Tillämpad kemi, Kemi- och kemiteknik.

Kandidatuppsats 2019
Institutionen för kemi- och kemiteknik
Avdelningarna för Oorganisk miljö kemi 1, Energi och material, Kemi- och kemiteknik.
KBTX10-19-08
Chalmers Tekniska Högskola
SE-412 96 Göteborg
Telefon +46 31 772 1000

Omslag: Topografisk bild på ilmenitpartiklar som tagits med hjälp av SEM-EDS.

Sammanfattning

I takt med att samhällets energibehov blir allt större krävs att energiproduktionen effektiviseras. För att energibehovet ska passa in i ett hållbart samhälle krävs att energiproduktionen utnyttjar alla resurser på bästa sätt. Ett sätt att effektivisera energiproduktionen i cirkulerande fluidiserade bäddpannor, CFB, är att nyttja mineralen ilmenit, tillsammans med sand, som bäddmaterial. Detta ger många fördelar, så som ökad nettoeffekt och minskat behov av sekundär luft. Nackdelen är ytterligare komponenter i bottenaskan, som är ett restproduktflöde från processen. Att ta hand om bottenaska med flera olika komponenter blir svårare då de olika komponenterna kan ha olika hanteringskrav. I dagsläget deponeras all bottenaska från pannan, vilket betyder att resurser som skulle vara av intresse att återanvända går till spillo. Detta går inte i linje med fokuset på ett hållbart samhälle och det finns därav intresse att ta fram bättre hanteringsätt av bottenaskan.

Syftet med projektet var därmed att studera hanteringsmöjligheter för bottenaska från förbränningen, som på förhand var uppdelad i en magnetisk samt en ickemagnetisk fraktion. Syftet med avseende på den magnetiska fraktionen var att undersöka procentandelen ilmenit i fraktionen och den använda ilmenitens möjlighet till återanvändning i förbränningsprocessen samt eventuell användning i pigmenttillverkning. Syftet med avseende på den ickemagnetiska fraktionen var att undersöka möjligheten att använda denna fraktion för askåterföring i naturen.

I projektet användes magnetseparerad aska från EON:s CFB-panna i Örtofta. Den magnetiska fraktionen innehöll främst ilmenit och den ickemagnetiska fraktionen innehöll främst sand- och askpartiklar. För respektive fraktion undersöktes ingående kemiska föreningar samt de kristallina faserna, dessutom studerades huruvida lakning påverkade fraktionernas innehåll. Lakning användes också för att mäta mängden urlakade näringsämnen från den ickemagnetiska fraktionen för att avgöra om denna fraktion lämpades för askåterföring. Dessutom undersöktes ifall mortling av fraktionerna var en möjlig metod för att effektivisera lakningsprocessen.

Slutsatser som kunde dras från detta projekt var att den ickemagnetiska fraktionen inte lämpade sig för askåterföring enligt de uppmätta resultaten, då mängden urlakad kalium och kalcium var för låg. Däremot finns det resultat som tyder på att större mängd av ämnena möjligen skulle kunna urlakas och vid intresse bör detta utredas vidare. Det visade sig dessutom att mortlingen inte hade någon effekt på urlakningen av varken kalium eller kalcium.

Vad gäller den magnetiska fraktionen kunde det inte konstateras något konkret huruvida den magnetiska fraktionen lämpar sig för återanvändning i samma förbränningsprocess, då detta kräver ytterligare storskaliga experiment. Den magnetiska fraktionen kunde däremot eventuellt vara lämplig för vidareanvändning i pigmentproduktion via sulfatprocessen, ytterligare studier krävs för att bekräfta detta. Det kunde dock inte fastställas huruvida den magnetiska fraktionen skulle vara lämplig för pigmentproduktion i kloridprocessen. För att säkerställa detta behövs gränsvärden från pigmentindustri som nyttjar kloridprocessen samt ytterligare studier av den magnetiska fraktionen i bottenaskan. Precis som för den ickemagnetiska fraktionen visade sig mortlingen inte ha någon effekt på urlakningen av kalium och kalcium.

Abstract

Management opportunities of bottom ash from a combustion using ilmenite as bed material

As the energy demand in society grows, the efficiency of the energy production has to increase. At the same time, all available resources need to be utilized in an optimal manner to achieve a more sustainable society. A possible way to increase the efficiency of the energy production in a circulating fluidized bed boiler, CFB, is to combine ilmenite with sand as bed material. This leads to several advantages, such as increased net effect and decreased need for secondary flow of air, but also the disadvantage of additional components in the bottom ash. The management of the bottom ash becomes increasingly difficult when several components are included as these may bring separate requirements for deposit. Currently, all bottom ash from the boiler is deposited at landfills. Consequently, the potential resources which could be of interest, are lost. This doesn't align with the aim of a more sustainable society, hence there exists an interest to improve management of the different ash components.

The overall aim of the project was therefore to study the management opportunities of bottom ash from the combustion in a CFB boiler using sand and ilmenite as bed material. The bottom ash had been separated in advance into a magnetic and a non-magnetic fraction. The aim concerning specifically the magnetic fraction was to examine its percentage of ilmenite and the possibility of the utilized ilmenite to be recycled back to the combustion process or used in pigment manufacturing. The aim concerning the non-magnetic fraction was to examine the possibility of utilizing it by returning the ash to nature.

During the project, ash from the EON CFB boiler in Örtofta was used, which had already been magnetically separated. The magnetic fraction contained mainly ilmenite, and the non-magnetic fraction contained mainly sand and ash particles. The chemical and morphological content of each fraction were examined and it was also studied whether leaching affected the content of the fractions. The leaching was further used to measure the amount of leached nutrients from the non-magnetic fraction and hence determine whether it would be appropriate to return it to nature. Additionally, some samples were grinded as a possible method to increase the efficiency of the leaching procedure.

A conclusion drawn from the project was that the non-magnetic fraction would not be appropriate to return to nature due to its low potassium and calcium content. There is, however, potential and if an interest exists it should be examined further. It was demonstrated though, that the grinding had no effect on the leaching of either potassium or calcium.

Concerning the magnetic fraction, no concrete conclusion could be drawn considering whether the magnetic fraction is appropriate for recycling back to the same combustion process, as it would require further experiments. It could be concluded however, that it is potentially appropriate as a resource in pigment manufacturing that utilizes the sulphate process, though additional studies are required. Considering pigment manufacturing that utilizes the chloride process, it could not be concluded whether the magnetic fraction would be suitable. To conclude this would require limits from pigment manufacturers that utilizes the chloride process concerning the amount of calcium and magnesium. It would also require further experiments of the magnetic fraction in the bottom ash. It could likewise the non-magnetic fraction, be concluded that the grinding of the magnetic fraction had no effect on the leaching of potassium and calcium.

Innehåll

Sammanfattning	iv
Abstract	v
1 Bakgrund	1
2 Syfte	2
3 Teori	2
3.1 Förbränning i fluidiserad bäddpanna	2
3.2 Ilmenit och dess användningsområden	3
3.2.1 Framställning av pigment	3
3.2.2 Ilmenit i förbränningspannor	3
3.3 Trädbränsle	4
3.4 Aska	4
3.5 Askåterföring	4
3.6 Deponi	5
3.6.1 Deponiklasser	6
4 Instrument	6
4.1 Atomspektroskopi	6
4.1.1 Atomabsorptionsspektroskopi	6
4.1.2 Induktiv kopplad plasma-optisk emissionsspektroskopi	7
4.2 Svepelektronmikroskopi kopplad med energidispersiv röntgenspektroskopi	7
4.3 Röntgenpulverdiffraktion	7
5 Metod	8
5.1 Lakning	8
5.2 Analys av lakvätska	9
5.3 SEM-EDS	9
5.4 Röntgenpulverdiffraktion	10
6 Resultat	10
6.1 Analys av lakvätska	10
6.1.1 Magnetisk fraktion	10
6.1.2 Ickemagnetisk fraktion	11
6.1.3 Jämförelse av resultat	12
6.2 SEM-EDS	14
6.2.1 Färsk ilmenit	14
6.2.2 Magnetisk fraktion	14
6.2.3 Ickemagnetisk fraktion	17
6.2.4 Lakningens effekt på kalium	20
6.2.5 Lakningens effekt på kalcium	20
6.2.6 Titan-järnkvoter från punktanalyser	21
6.2.7 Ilmenitkvoter i magnetisk och ickemagnetisk fraktion	22
6.3 Röntgenpulverdiffraktion	23
7 Diskussion	24
7.1 Magnetseparation - Hur välseparerade blev de olika fraktionerna?	24
7.2 Förbättrade mortlingen urlakningen av kalcium och kalium?	24

7.3	Magnetisk fraktion - Lämpar sig bottenaskan för återanvändning som syrebärare och korrosionshämmare i en CFB?	25
7.4	Magnetisk fraktion - Lämpar sig bottenaskan för pigmenttillverkning?	25
7.5	Ickemagnetisk fraktion - Lämpar sig bottenaskan för askåterföring?	26
7.6	Felkällor	27
7.6.1	Analys av lakvätskan	27
7.6.2	SEM-EDS	28
7.6.3	Röntgenpulverdiffraktion	28
7.6.4	Övriga felkällor	28
7.7	Samhälleliga och etiska aspekter	29
8	Slutsats	29
	Källförteckning	31
	Appendix 1	I
8.1	Resultat från AAS	I
8.2	Resultat från ICP-OES	III
	Appendix 2	V
8.3	Resultat från SEM-EDS	V
	Appendix 3	VIII
8.4	Resultat från XRD, Magnetisk fraktion	VIII
8.5	Resultat från XRD, Ickemagnetisk fraktion	X

1 Bakgrund

I dagens samhälle blir energibehoven allt större, samtidigt blir jordens resurser allt mer begränsade. Detta betyder att en av människans utmaningar är att effektivisera och således öka energiproduktionens hållbarhet. För att energiproduktionen ska kunna förbättras behövs effektiva förbränningspannor. En vanligt förekommande panna i dagens energiproduktion är en cirkulerande fluidiserad bäddpanna, CFB, och det finns idag ungefär 3100 MW termisk nettoeffekt installerad i Sverige [1]. I en fluidiserad förbränningspanna blandas bränslepartiklar i en het bädd med inert material som är fluidiserad med hjälp av förbränningsluften. Detta gör att bädden beter sig som en fluid vilket ger kraftig omrörning och mer effektiv förbränning [2]. I de flesta pannor används kiselsand som bäddmaterial vilket ger en jämn temperaturprofil i pannan [3]. Dessutom fångar sanden upp askpartiklar som annars skulle fastna på tillgängliga ytor i pannan och skapa korrosion [4].

Vid utveckling av kemcyklisk förbränning, vilket är en teknik som frångår förbränningen från luft och istället låter syre transporteras till bränslekammaren med en syrebärare, studerades mineralen ilmenit, FeTiO_3 , av H. Leion et al. [5]. Syrebärare är metalloxider som transporterar syre från syrerika zoner till syrefattiga zoner. Vid applikation av syrebärare i CFB ger det en jämnare temperaturfördelning och därmed mer effektiv förbränningsprocess [6]. Resultat från Krafringens förbränningsanläggning i Örtofta 2018, där biomassa i form av träflis och grot användes som bränsle, visade att nyttjande av ilmenit som delkomponent i bäddmaterialet minskade behovet av additionell luft i pannan med 30 procent. Dessutom ökades även pannans termiska nettoeffekt från 115 MW till 123 MW jämfört med användning av endast sand [2].

I de fall då ilmenit använts som delkomponent i bäddmaterialet har det visat sig att ilmeniten, förutom att ha en effektiviserande effekt på förbränningen, även har haft en hämmande effekt på både agglomerering och korrosion i pannan [4]. I en förbränningsprocess där biomassa nyttjas som bränsle kan salter innehållandes alkalimetaller vilka är naturligt förekommande komponenter i biomassan, exempelvis kalium, interagera med bäddmaterialet och bilda en blandning med låg smältpunkt. Detta leder till att bäddmaterialet agglomererar vilket innebär att de finfördelade partiklarna klumpar ihop sig och bildar större partiklar [7]. Agglomereringen försvårar fluidiseringen och försämrar effektiviteten i pannan. De smälta och förångade alkalialterna leder också till ökad förekomst av korrosion på pannväggarna, vilket leder till minskad värmeöverföring och således även sämre verkningsgrad i pannan [8]. När ilmenit används som bäddmaterial kan kalium diffundera in i ilmenitpartiklarna och således inte vara tillgängligt för smältning och förångning. På detta sätt motverkas den korrosion och agglomerering som sker på grund av kalium.

Från förbränningspannan fås två restprodukter, flygaska och bottenaska [9]. I detta projekt är bottenaskan i fokus. Med ilmenit som delkomponent i bäddmaterialet består bottenaskan av askpartiklar, ilmenit och kiselsand. Idag deponeras bottenaskan från förbränningen men det är av intresse att ta vara på ilmeniten och resterande delar av bottenaskan och på så sätt nyttja de restströmmar som genereras i processen. Ett möjligt tillvägagångssätt för att utveckla denna förbränningsprocess är att separera den nyttjade ilmeniten från bottenaskan. På så sätt fås två separata strömmar, innehållandes ilmenit respektive resterande bottenaska, vilket dels underlättar avfallshantering och dels, förhoppningsvis även öppnar upp för vidareanvändning av respektive ström.

När det gäller den nyttjade ilmeniten är ett tänkbart användningsområde att återanvända partiklarna i förbränningsprocessen och återutnyttja dem som syrebärare och agglomerationshämmare [4]. Om detta inte är möjligt skulle det vara av intresse att utreda om den nyttjade ilmeniten från förbränningen skulle kunna vidareanvändas som råvara i andra processer, som exempelvis pigmentproduktion [10].

Ett möjligt användningsområde för den resterande, icke ilmenit innehållande, askan skulle kunna vara att återföra den till naturen där biobränslena utvunnits. Detta är positivt ur ett kretsloppsperspektiv eftersom näringsämnen transporteras bort från markerna vid skogsmaterialuttag [11]. Denna utarmning av näringsämnen som sker vid kraftiga materialuttag kan anses negativt påverka den långsiktiga

skogsproduktionen och kan i förlängingen leda till näringsbrist i skogsmarker [12]. Behovet av askåterföring är dessutom av ytterligare vikt i de fall där grot används som biobränsle i förbränningen, eftersom grotuttaget eliminerar den naturliga näringsåtervinningen som annars sker när avverkningsresterna lämnas i naturen [13]. Askåterföring kan även motverka biomassauttagets försurande effekter och kan således tänkas användas som ett komplement till kalkning [11]. Därmed kan askan anses ha en god effekt på skogens tillväxt om den återförs i försurade eller näringsfattiga marker.

Att vidare utreda möjligheten att hantera restprodukterna från CFB-pannan kan maximera och effektivisera nyttjandet av en ändlig resurs som bryts ur berggrunden och öka den ekonomiska hållbarheten i att använda ett betydligt dyrare bäddmaterial än sand. Om därmed detta projekt påvisar denna möjlighet kan en effekt vara en mer hållbar användning av ilmenit, både ur ett ekonomiskt och miljömässigt perspektiv.

2 Syfte

Syftet med detta projekt är att identifiera hanteringsmöjligheterna för bottenaska från en CFB där ilmenit nyttjas som bäddmaterial. Den bottenaska som studeras kommer från EON:s CFB i Örtofta där grot och träflis används som bränsle. Specifikt ska hanteringsmöjligheterna för själva ilmeniten samt askkomponenterna efter förbränningsprocessen undersökas. De hanteringsmöjligheter av ilmenit efter förbränningsprocessen som kommer studeras är pigmenttillverkning samt eventuell möjlighet för återanvändning i samma förbränningsprocess. Den hanteringsmöjlighet som avses för askkomponenterna är askåterföring till naturen, enligt svenska riktlinjer, istället för deponi. Dessutom kommer det undersökas hurvida mortling kan förbättra förutsättningarna för hanteringsmöjligheterna av bottenaskan.

Den huvudsakliga metoden som användes för att undersöka de ovan nämnda syftena var lakning, med förhoppning att kunna urlaka näringsämnen. Vid analys av lakvätskan studerades tre uppsättningar av varje prov, medan i SEM-EDS och XRD studerades endast en uppsättning prov.

3 Teori

För att underlätta förståelsen kring resterande delar av rapporten kommer begrepp inom förbränningspannor och de biobränslen som kan användas i dem, ilmeniten och dess användningsområden, samt aska, askåterföring och deponi att förklaras i följande avsnitt.

3.1 Förbränning i fluidiserad bäddpanna

Vid förbränning av fast bränsle kan ett inert bäddmaterial användas i en så kallad fluidiserad bäddpanna, för att få hög effekt på förbränningen [3]. En fluidiserad bäddpannas funktion bygger på principen att luft blåses från botten av pannan med sådan hastighet att de fasta bäddpartiklarna sätts i rörelse. Beroende på hastigheten på luften kan två olika typer av fluidisation åstadkommas, bubblande och cirkulerande. Den fluidisationstyp som är aktuell i pannan i Örtofta, där proverna i detta projekt är hämtade från, är cirkulerande fluidisation.

I en cirkulerande fluidiserad bäddpanna, CFB, har luften såpass hög hastighet att det inerta bäddmaterialet dras med gasflödet, upp i en så kallad stigardel i pannan. Efter stigardelen separeras de fasta partiklarna från gasen genom att de fasta partiklarna faller ner genom en cyklon och på så vis återförs till eldstaden. Det är i bottendelen av bädden som majoriteten av omvandlingen av bränslet sker och det är även där bränslet matas in. En del av slutförbränningen sker dock även i cyklonen och från cyklonen flödar de varma rökgaserna till konvektionsstråket, som tar upp värmet från rökgaserna [14].

Oftast är bäddmaterialet som används i fluidiserade bäddpannor kiselsand och ett vanligt problem vid förbränning av biomassa i en sådan anläggning är att de inerta partiklarna agglomererar, det vill säga klumpar ihop sig. Graden av denna typ av agglomeration beror främst på innehållet och sammansättningen i askan som bildas vid förbränningen samt vad temperaturen och vad atmosfären i pannan är. Just bränslen som innehåller höga halter kalium anses vara särskilt problematiska ur en agglomereringsaspekt, vilket beror på att askan som bildas från dessa bränslen har en relativt låg smältpunkt. Detta, i kombination med höga temperaturer och reducerade förhållanden i förbränningszonen, leder i sin tur till att alkalimetaller (till exempel kalium eller kalcium) släpps ut från bränslet under förångningen och sedan fångas upp, antingen av bäddmaterialet, alternativt försvinner bort från pannan i gasfas. Om alkalimetallerna fångas upp av de inerta bäddmaterialpartiklarna kan det leda till att de agglomererar, vilket i sin tur försämrar fluidiseringen i pannan, eftersom de agglomererade partiklarna blir större och tyngre. I fortsättningen kommer alkali som bundits till bäddmaterialet att benämnas som orenheter. Alkalimetaller släppta i gasfas kan även orsaka korrosion på värmeöverföringsutrustningen i pannan, vilket leder till minskad värmeöverföring och därmed sämre verkningsgrad [4].

3.2 Ilmenit och dess användningsområden

I dagsläget är det främsta kommersiella användningsområdet av ilmenit som källa till titandioxid, TiO_2 , som i sin tur används som pigment. Ofta uppgraderas ilmeniten till syntetisk titandioxid som ett steg före pigmenttillverkningen. Ett relativt nytt användningsområde för ilmenit är som bäddmaterial i förbränningspannor, där FeO fasen används som syrebärare.

3.2.1 Framställning av pigment

Ilmenit innehåller naturligt 40-65% TiO_2 , där resterande innehåll i mineralen är järnoxid. Ilmeniten kan även omvandlas till syntetisk rutil [10], som är en mineral bestående av 90-95% TiO_2 [10] [15]. För framställning av pigment används vanligen antingen sulfatprocessen eller kloridprocessen. I sulfatprocessen kan ilmenit eller syntetisk rutil användas som råvara och smältas ner tillsammans med svavelsyra. Detta görs för att kunna lösa titan i ilmeniten, som därefter hydrolyseras och fälls ut, för att slutligen bilda titandioxid. I kloridprocessen krävs högre halter av titan vilket gör att naturligt förekommande ilmenit inte är optimal som råvara i denna process, utan här kan istället syntetisk rutil användas.

I kloridprocessen bildas TiCl_4 i gasfas, vilken därefter kondenseras. TiCl_4 förångas sedan åter och gasen oxideras och bildar TiO_2 samt klorgas [16]. En nackdel med kloridprocessen är att den, jämfört med sulfatprocessen, är känsligare för till exempel CaO och MgO [17]. Dessa är vanligt förekommande i ilmenit som kommer från förbränningspannor med biomassa som bränsle [4]. Till kloridprocessens fördel uppges den dock ha ett mindre energibehov och generera mindre restflöden som kräver vidare rening [18].

3.2.2 Ilmenit i förbränningspannor

Att nyttja ilmenit som bäddmaterial i en CFB har visat sig ha goda effekter för syrefördelningen i pannan samtidigt som ilmenit fungerar väl som agglomerationshämmare. I förbränningsprocessen har det observerats att ilmenit kan motverka den korrosion och agglomerering som orsakas av alkalimetaller, så som kalium, från bränslet. Detta sker eftersom kaliumet diffunderar in i ilmenitpartiklarna, där det reagerar och bildar KTi_2O_6 [4]. På detta sätt minskar den mängd kalium som är tillgänglig för att skapa både lågtemperatursmältor i pannan och korrosion på pannväggarna [4] [8].

Vid förbränning är tillgången till syre en avgörande faktor som påverkar processens effektivitet [6]. Vid nyttjandet av heterogena bränslen, som exempelvis biomassa, är det av stor vikt att uppnå god

blandning av bränslet och syret för att förbränningsprocessen ska uppnå god effektivitet [19]. Ett sätt att förbättra kontakten mellan syret och bränslet är därmed att i pannan byta ut delar av bäddmaterialet till en metalloxid (MeO) som fungerar som en syrebärare, till exempel järnoxid (FeO) i ilmenit [6]. I pannan kan syrebäraren absorbera och frigöra syre genom en serie redox-reaktioner. MeO absorberar syre i de delar av pannan med god syretillgång och bildar MeO_2 . Syret frigörs sedan när MeO_2 kommer i kontakt med bränslet i pannans mer syrefattiga områden och återgår tillbaka till metalloxid [19]. Detta leder till att förbränningen kan ske vid en mer enhetlig temperatur som resulterar i en mer homogen förbränningsprocess i de fall då syrebärare används som en del av bäddmaterialet istället för enbart sand [2]. En stor fördel med att använda ilmenit som bäddmaterial är därmed att kravet på luftöverskott i processen reduceras, vilket leder till att värmeförlusten via rökgaserna minskas [19]. Dessutom kan utsläppen av kväveoxider och svaveloxider reduceras genom att överskottet av luft begränsas samtidigt som en jämnare fördelningen av syre och bränsle i pannan uppnås [6].

3.3 Trädbränsle

Trädbränsle är bibränsle från obehandlad trädråvara [20]. I den förbränningspanna som är av intresse i detta projekt används två typer av trädbränsle, dels träflis och dels grot. Träflis är en typ av trädbränsle som består av sönderdelat material som huvudsakligen kommer från vedspill, avverkningsrester, bark eller bränsleved [21]. Grot är ett annat typ av trädbränsle som består av grenar, rötter och toppar. Grot är främst avverkningsrester från avverkning av massa- och timmerved. Om inte grot tas ut som trädbränsle lämnas dessa avverkningsrester generellt kvar i skogsmarkerna med syfte att återföra näringsämnen samt motverka förurning [13].

3.4 Aska

Aska är den restprodukt som bildas vid förbränning av bränsle och består i huvudsak av fasta partiklar och fragment som inte reagerat eller förbränts under processen [22]. Aska har generellt ett högt pH-värde och är en reaktiv komponent [12]. Från förbränning erhålls aska i två former, flygaska och bottenaska [9]. Flygaska består av finfördelade förbränningsrester som transporteras ut från pannan av rökgaserna [23]. Bottenaskan är de restpartiklar från förbränningen som ansamlas på botten av pannan efter förbränningen och består i huvudsak av förbränningsrester samt bäddmaterial [24].

Sammansättningen av aska skiljer sig beroende på val av bränsle, förbränningsutrustning samt asktyp [25]. Variationer av innehållet i askan beror främst på skillnader av bränslets sammansättning, som förutom typ av biomassa, beror på tillståndet på de förädlingsmarker där råvaran skördas. De generella elementen i aska från förbränning är kalcium (Ca), kalium (K), magnesium (Mg), aluminium (Al), fosfor (P), järn (Fe) och svavel (S). Dessutom kan bottenaskan innehålla en rad olika typer av spårämnen så som zink (Zn), nickel (Ni) och bor (B) [9]. Värt att notera är att kisel (Si) kan påvisas vid studier av aska vilket dels är en komponent i askan och dels orsakas av att sand ibland används som bäddmaterial vid förbränning [25].

3.5 Askåterföring

Syftet med askåterföring till naturen i Sverige är att motverka långsiktiga negativa effekter som i huvudsak härrör till förurning och förluster av näringsämnen i marker och vattendrag [12]. Askåterföring är motiverat i de områden där biomassa-uttaget är av betydande omfattning och riskerar att ge bestående påverkan på markens tillstånd [11]. Enligt avfallshierarkin, som beskriver prioritetsordningen vid hantering av avfall, kan askåtervinning ses som materialåtervinning av restprodukt från förbränningen [26]. Askåterföring är således ett motiverat hanteringssätt av avfall från förbränning om det är genomförbart.

Den främsta orsaken till askåterföring är att bibehålla ett naturligt och levande markbestånd. Näringsgödsling med hjälp av aska är särskilt befogat att nyttja i skogsområden där stora uttag av grot eller avverkningsrester gjorts. Detta eftersom askan då kompenserar för den näringsbortförelse som annars sker och således kan riskera att hämma skogens tillväxt [13]. Dock kan askåterföring riskera att förändra vegetationen i de områden där aska återförs. Detta beror delvis på att askåterföringen ändrar näringsbalansen vilket har varierande inverkan på olika arter [27]. Därmed är det viktigt att innan askåterföring görs, utreda hurvida det finns känsliga eller hotade arter som kan tänkas påverkas av askåterföringen.

För askan finns det bestämda riktvärden för vad den bör innehålla för att lämpa sig för askåterföring [12]. Detta är av vikt då det krävs att askan innehåller tillräckligt av näringsämnen för att askåterföringen ska ha önskad effekt. Det är samtidigt avgörande att se till att inga skadliga ämnen, så som tungmetaller tillförs naturen eftersom dessa kan skada marker och påverka kvaliteten hos yt- och grundvatten [11]. I Sverige har Skogsstyrelsen tillsammans med Naturvårdsverket tagit fram riktvärden för rekommenderade halter av näringsämnen i askan samt gällande gränsvärden för halter av tungmetaller som tilläts i askan [12].

Exempel på två näringsämnen som kan återföras genom gödsling med aska är kalium och kalcium. Kalium är ett viktigt näringsämne som bland annat är betydande för metaboliska processer och bidrar till att förbättra kvaliteten och stresstoleransen hos växterna [28]. Ett annat viktigt näringsämne är kalcium som har en roll i flertalet tillväxtprocesser och ingår i olika fysiologiska och biokemiska reaktioner [29]. Kalcium har dessutom en neutraliserande effekt på försurade jordar [30].

Askåterföringens nytta kan påverkas av en rad olika fenomen och beror delvis på jordens kvalitet. I minerogena marker som är rika på mineralämnen, är det största problemet risken för kvävebrist [31]. Då aska inte innehåller kväve kan den inte på egen hand användas för att förbättra tillväxten i dessa marker. Det har dock påvisats att gödsling med både kväve och aska i kvävefattiga marker i vissa fall har resulterat i förbättrad skogstillväxt på lång sikt, genom att askan förbättrar mineraliseringen av kvävet [27]. Viktigt att notera är dock att detta inte alltid är fallet utan ibland har effekt av kombinerad gödsling helt uteblivit [30]. I näringsfattiga marker är syftet med askåterföringen att tillföra nödvändiga näringsämnen samt motverka försurning [12]. Askåterföring i dessa marker har även visats sig ha indirekta, motverkande effekter på försurning i närliggande vattendrag samtidigt som trädens tillväxt förbättrades [11]. Askans inverkan på trädstillväxten påverkas därmed av markens tillgång på kväve. Ju högre andel kväve i marken desto bättre effekt får askåterföringen på trädens tillväxt [27]. Dock finns en viss risk för att askan kan reducera växternas upptagningsförmåga av kväve i kväverika marker [12]. Således är det av stor vikt att ha kontroll på markens innehåll och behov, så att inte askåterföringen leder till urlaking av andra nödvändiga komponenter.

3.6 Deponi

Deponering är en behandlingsmetod av avfall som finns i eller på jorden och innebär att avfallet lagras på särskilt avsedda områden [32]. Enligt avfallshierarkin är deponi det sista alternativet vid val av hanteringsmetod, och görs således enbart då andra alternativ av någon orsak inte är genomförbara [26]. På deponier kan avfall från exempelvis industrier, gruvor och hushåll lagras tillsammans med förorenade jordmassor och askor från energiproduktion [33]. Den generella utgångspunkten gällande deponering är att endast det avfall som inte kan tas om hand på annat sätt deponeras. Detta medför att det i Sverige krävs att avfallet har behandlats med olika typer av kemiska och mekaniska metoder, som primärt gynnar återvinning, och i andra hand minimerar farliga effekter hos avfallet [34].

3.6.1 Deponiklasser

I Sverige delas deponier in i tre klasser som beror av avfallets egenskaper. Dessa är deponi för farligt avfall, deponi för icke farligt avfall samt deponi för inert avfall [34]. Med farligt avfall avses ämnen som är klassificerade som farligt till följd av dess möjliga effekter på omgivning, miljö och människors hälsa [34]. Farligt avfall inkluderar ämnen som är brandfarliga, frätande, explosiva, hälsoskadliga eller toxiska för människa och miljö [35]. Det är dock viktigt att notera att avfallet endast ska betraktas som farligt om koncentrationen av ämnena är tillräckligt höga för att avfallet ska kunna ha skadlig effekt. Med icke farligt avfall avses ämnen som inte klassas som farligt avfall [32]. Med inert avfall avses i huvudsak ämnen som inte inverkar på andra ämnen samt ämnen som inte reagerar kemiskt eller fysiskt med andra substanser [36].

Behovet av att klassificera deponier beror främst på att olika krav på hantering av deponeringsområden och säkerhetsåtgärder ställs beroende på avfallets klassificering. Den främsta risken vid deponering är att skadliga ämnen transporteras till omgivningen med lakvatten eller deponigas [32] [37]. Därmed är det av vikt att ta hänsyn till aspekter så som uppsamling av grund- och ytvatten, bottentätning och avslutande täckning [33].

4 Instrument

Under de laborativa delarna av detta projekt har ett antal instrument använts, dessa beskrivs mer ingående i kommande avsnitt.

4.1 Atomspektroskopi

Spektroskopi bygger på att atomer har olika karaktäristiska energinivåer. Vilket gör att absorption eller emission för en viss våglängd direkt kan påvisa förekomst av en viss typ atomen. Från ekvation 1 [38] kan således koncentrationen, c , av en visst ämne i provet beräknas för absorptionsspektroskopi. P och P_0 är intensitet av en viss våglängd innan respektive efter passage genom provet. Förutsättningen för detta är att proportionalitetskonstanten, k , är känd.

$$kc = \log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1)$$

Samma förhållande gällande koncentrationen gäller även för emissionsspektroskopi, med skillnaden att det logaritmiska förhållandet av intensiteterna, P och P_0 byts ut mot intensiteten av det emitterade ljuset.

Proportionalitetskonstanten kan fås genom att bereda standardprover innehållande samma typ av ämne, där det enda som varierar är ämnets koncentration. En plot av absorbansen eller intensiteten av det emitterade ljuset för respektive koncentration ger genom dess linjärregression ett värde för detta förhållande och en så kallad kalibreringskurva skapas. På så sätt kan kvantifiering av en okänd koncentration utföras [39].

Det finns flera typer av olika atomspektrometri, de två som används i detta projekt är atomabsorptionsspektroskopi och induktivt kopplad plasma-optisk emissionsspektroskopi.

4.1.1 Atomabsorptionsspektroskopi

Atomabsorptionsspektroskopi, AAS, kräver att provet belyses med en bestämd våglängd. Detta kan göras med hjälp av en hålkatodlampa i vilken atomerna av det grundämne som valts att undersökas

exciteras. När dessa sedan deexciteras emitteras näst intill monokromt ljus av bestämd intensitet. Detta ljus riktas sedan in i flamman som innehåller provet [39][40]. Flamman drivs av att etyn förbränns med luft som oxidationsmedel vilket gör att flamman håller en temperatur på 2 400 - 2 700 K. Den höga temperaturen gör att vätskan i provet förångas och analyterna delas upp atomärt. I flamman absorberas de fotoner som träffar atomer, vilka kan exciteras vid fotonens våglängd [39]. Ljuset som passerat flamman går in i en monokromator för att endast släppa förbi den våglängd som valts att studeras [38]. Intensiteten av detta ljus registreras därefter av en detektor och koncentrationen i provet kan beräknas enligt ekvation 1 [39].

4.1.2 Induktiv kopplad plasma-optisk emissionsspektrokopi

I induktiv kopplad plasma-optisk emissionsspektrokopi, ICP-OES, används en argonplasma som håller en temperatur på 6000 - 10 000 K [39]. Plasma håller en mer stabil temperatur än flammor och på grund av dess höga temperatur exciteras en större andel av provet vilket gör den lämplig för emissionspektroskopi [39]. De exciterade elementen i provet deexciteras mycket kort efter att de lämnat plasman och emitterar då ljus. Intensitet av valda våglängder för ljuset registreras med hjälp av en fotomultiplikator. Detta kan sedan kvantifieras med hjälp av en kalibreringskurva och således ges koncentrationen av ämnen som emitterar ljus vid denna våglängd [39][41].

4.2 Svepelektronmikroskopi kopplad med energidispersiv röntgenspektroskopi

I ett svepelektronmikroskop (SEM) fokuseras elektroner i vakuum med hjälp av elektromagnetiska linser till en stråle med mycket liten diameter och hög elektrondensitet. Denna stråle sveps över provytan som ska avbildas och som resultat av interaktionen mellan elektronstrålen och provytan produceras olika signaler som fångas upp av detektorer och presenteras på en datorskärm. Dessa signaler är bland annat sekundärelektroner, bakåtspridda elektroner och röntgenstrålning [42].

Detektionen av sekundärelektroner används för att producera en bild där provets topografiska struktur visas [42]. Topografin beror på antalet sekundärelektroner som detekteras vilket i sin tur beror på lutningen av provytan [43]. En punkt på provytan kommer alltså att avbildas som ljusare ju fler sekundärelektroner som detekteras [44].

De detekterade bakåtspridda elektronerna används för att producera en bild som med hjälp av kontrast visar den atomära kompositionsfördelningen i provet [42]. Bildkontrasten beror på antalet bakåtspridda elektroner som når detektorn vilket i sin tur beror på det effektiva atomnumret i provet och orienteringen mellan den infallande strålen och atomplanen i provet [43]. Precis som för sekundärelektroner kommer bilden bli ljusare för en punkt där många bakåtspridda elektroner detekteras, alltså vid högre atomnummer [44].

Den detekterade röntgenstrålningen kan användas för att utföra en grundämnesanalys (energidispersiv röntgenspektroskopi (EDS)), alltså vilka grundämnen provet består av och i vilken utsträckning [42]. Analysen kan utföras eftersom röntgenstrålens våglängder är specifika för ett visst grundämne [45]. Detta beror på att skillnaden i energi mellan de olika energinivåerna som elektronerna faller mellan är specifik för varje grundämne [42].

4.3 Röntgenpulverdiffraktion

Röntgenpulverdiffraktionen (X-ray powder diffraction (XRD)) används främst för att relativt snabbt kunna identifiera kristallina material. Detta görs genom att accelerera elektroner mot provet med hjälp av en spänningsdifferential. Intensiteten på de diffrakterade strålarna ut från provet detekteras sedan

kontinuerligt av en detektor. Denna intensitet uppnås när ekvation 2 är uppfylld, där λ beskriver den inkommande strålens våglängd, d är avståndet mellan atomplanen i kristallen och θ är vinkeln på den utgående strålen. För att kunna identifiera alla intensitetstoppar som materialet ger upphov till roteras detektorn med olika vinklar mot provet, i detta projekt mellan vinklarna 10-90 grader [46] [47]. Dessa intensitetstoppar kan sedan plottas med hjälp av en dator för att sedan kunna identifiera de kristallina faser som finns i provet.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2)$$

5 Metod

Metodavsnittet är uppdelat i de olika experiment som utfördes, både förberedelse av proven samt analysmetoderna som användes beskrivs. I projektet användes följande förkortningar vid benämning av proven: *M* för magnetisk fraktion och *OM* för ickemagnetisk fraktion. De mortlade proven, vilka mortlades med jämn hastighet och tryck i 5 minuter, benämndes som *M mortlad* respektive *OM mortlad*.

Bottenaskan som undersöktes erhöles från EON, Örtofta, och togs ur en CFB-panna där grot och träffis använts som biobränsle. Bottenaskan hämtades från pannan den 2018-04-21 och var redan uppdelad i magnetisk och ickemagnetisk fraktion när den levererades.

Syftet med metoderna är att kunna undersöka de beskrivna frågeställningarna. Lakningen utfördes för att se hur mycket kalium och/eller kalcium som kunde lakas ur proven. Det valdes att testas en kortare, ickedriven lakning samt en längre, driven lakning. Med driven lakning menas att lakvätskan byttes ut under lakningens gång, detta för att förskjuta jämvikten och på så vis se om det kunde ge upphov till en mer effektiv urlakningsprocess, se avsnitt 5.1 för beskrivning.

För den magnetiska fraktionen var förhoppningen att en minskad kaliumkoncentration i ilmeniten kunde leda till att den lämpade sig för återanvändning i processen. Lakningen av den ickemagnetiska fraktionen syftade till att undersöka viktprocenten urlakad kalium och kalcium som lakas ur och efter jämförelse med gränsvärden kunna avgöra huruvida askan är lämplig för askåterföring. Dessutom var det av intresse att undersöka om mortling av proverna innan lakning kunde öka mängden urlakad kalcium och kalium. Vid en ideal mortling skulle det yttre lagret på partiklarna nötas bort och göra det möjligt att laka ur kalium som diffunderat in i kärnan.

Syftet med de analyserna som genomfördes var att både undersöka vilka kemiska föreningar som fanns i askan från start, och sedan se hur koncentrationerna ändrades efter lakning. Även lakvätskan undersöktes för att kunna kvantifiera urlakad mängd av kalcium och kalium. Oanvänd ilmenit, det vill säga ilmenit som ej varit i pannan, analyserades för att kunna användas som referens.

5.1 Lakning

Lakningen utfördes i tre replika för varje fraktion, magnetisk eller ickemagnetisk, och typ av prov, mortlad och ickemortlad. För varje prov som lakades togs tre provrör fram och i varje provrör mättes 1 gram av provet upp. Därefter adderades 10 ml milliQ-vatten och proverna ställdes på ett skakbord med konstant hastighet.

Tre dygn efter start avlägsnades 5 ml av lakvätskan och överfördes till ett nytt provrör för att starta den drivna lakningen. Om lakvätskan såg väldigt grumlig ut ställdes proven åt sidan för att låta de fasta partiklarna sedimentera och lakvätskan klarna, därefter avlägsnades 5 ml lakvätska. Sedermera adderades nya 5 ml av milliQ-vatten till provrören och detta upprepades för samtliga provrör som därefter åter ställdes på skakbordet. Proceduren upprepades på samma sätt efter fem, sju och sedan

tio dagar. När de 5 ml lakvätska avlägsnats och sparats efter tio dagar, togs resterande lakvätskan som var kvar i provrören ut och kasserades. De lakade, fasta partiklarna torkades sedan i ett dragskåp och lakningen var därmed avslutad.

Efter att resultaten analyserats insågs att även en endagslakning var av intresse, se avsnitt 5.2. Denna utfördes därför med samma mängder som tidigare prover.

5.2 Analys av lakvätska

För analys av lakvätskan användes AAS samt ICP-OES. De prover som valdes för analys var lakvätskan från båda fraktionerna, både mortlad och omortlad, som lakats i tre och tio dagar och analysen gjordes med avseende på kalium och kalcium. 5 ml lakvätska spädades med 45 ml milliQ-vatten och för att minska risken att få partiklar i analysvätskan fick de spädda proverna stå i kyl för att sedimentera i minst 24 timmar före analysen. Analysen utfördes med PinAAcle 500 Flame AA Spectrometer där en kalibreringskurva skapats från standarder med koncentrationerna 1, 2,5 och 5 ppm av analyten. För att koncentrationerna i proverna skulle vara inom kalibreringsintervallet krävdes ytterligare spädning av vissa prover, se tabell 6 och 7 i appendix 1. Viktprocenten urlakat ämne kunde sedan beräknas genom ekvation 3.

$$[Urlakat\ vikt-\%] = \left(c_{obs} \left(\frac{[Totalvolymprov]}{[Volym\ lakvätska]} \right)_{spädning} V_{prov} \right) / m_{aska} \quad (3)$$

c_{obs} är den koncentration som uppmätts i spektrofotometern, V_{prov} är volymen lakvätska som askfraktionen lakats i och m_{aska} är massan aska som lakats.

Försöken avbröts efter att analys utförts på alla fraktioner och olika tidslängder på lakningen, med undantaget att analysen aldrig genomfördes för kalium i ickemagnetisk fraktion efter tredagars lakning, mortlad och omortlad. Grunden till detta var att resultatet tycktes ge orimligt höga koncentrationer, dessutom gav försök med nya standardlösningar mycket avvikande resultat.

I en följande försöksomgång utfördes ytterligare spädning för att koncentrationen skall vara inom kalibreringsintervallet. Spädningen redovisas i tabell 7 i appendix 1. Resultatet från denna omgång visade att det var motiverat att studera kalium under en kortare lakningstid än tre dagar, vilket sedan gjordes. För dessa prover spädades inte 5 ml lakvätska med 45 ml milli-Q utan istället spädades 1 ml prov med 9 ml milli-Q, samma spädningsförhållande erhöles dock. Ytterligare spädning som gjordes för att provet skulle ligga inom kalibreringsintersintervallt redovisas i tabell 7 i appendix 1.

Med bakgrunden att avvikande resultat erhöles i de två försöksomgångarna med hjälp av AAS beslutades att även en annan metod, ICP-OES, skulle användas, så att dessa resultat kunde jämföras. Inför denna analys var proven spädda till samma förhållande (1:10) med Milli-Q, som vid analysen med AAS. Proven spädades sedan ytterligare till 1 ml prov och 9 ml HNO_3 . Instrumentet som användes för analysen var ICAP 6500 ASX 520 och de standarder som användes för att skapa kalibreringskurvan var 10, 50 och 100 ppm. Mätningarna gjordes vid ett antal olika våglängder och det erhöles koncentrationer av kalium och kalcium för mätningarna med samtliga våglängder, men de våglängder vars resultat som sedan valdes att användas i vidare beräkningar var 796,896 nm för kalium, respektive 317,933 nm för kalcium. Den urlakade mängden kunde med hjälp av de erhållna koncentrationerna beräknas i viktprocent med hjälp av ekvation 3.

5.3 SEM-EDS

SEM-EDS utfördes på alla prov, även färsk ilmenit som referens, och inför analysen förbereddes proverna genom ingjutning i epoxy. Epoxyn slipades med slippapper innan analys för att få bästa möjliga

analysresultat. Ett prov analyserades i taget i SEM. Innan provet sattes in i instrumentet sköljdes det med etanol och torkades med tryckluft för att få bort all eventuell damm. När provet monterats genomfördes först en översiktlig visuell analys av provet och partiklarna utseende och därefter togs en bild i förstoring 215x för att få en översiktsbild på provet. En uppskattning av andelen ilmenitpartiklar i M olakad prov samt OM olakat prov gjordes genom att andelen partiklar räknades i fyra olika områden i respektive prov. Med hjälp av dessa fyra värden beräknades medelvärdet av andelen ilmenit. Därefter valdes en typisk partikel ut för analys, och bilden förstörades på den del av lagret och partikeln som var av intresse. Förstoringen slutade på kring 3500-4000x.

Elementanalys genomfördes på ungefär 6 stycken punkter (med punktanalys) samt på två linjer (med linjeanalys). För linjeanalyserna användes följande inställningarna: "Line resolution" 512, "Pixel time" 500 och "Number of passes" 2. I vissa fall utfördes även en så kallad områdesanalys, med inställningarna: "Map resolution" 128, "Pixel time" 50 och "Number of passes" 2. När analyserna var klara exkluderades orimliga grundämnen bort från resultatet, och i linjeanalyserna exkluderades syre från resultaten. I alla prov analyserades minst två stycken partiklar och för vissa prov upprepades analyserna på ytterligare fler. Detta berodde på hur homogena partiklarna i provet var. Att inte fler än två stycken partiklar per prov undersöktes berodde på begränsad tid och tillgång till SEM-EDS.

5.4 Röntgenpulverdiffraktion

Röntgenpulverdiffraktion (X-ray powder diffraction (XRD)) användes för att analysera vilka kristallina faser proverna bestod av. Efter att proverna hade lakats, som beskrivet i avsnitt 5.1 förbereddes de genom torkning i dragskåp minst tre dygn samt mortling av proverna till ett fint pulver. För analysen användes programmet "Diffrac Eva" som består av en databas med intensitetsdiffraktogram för olika kristallina fasers diffraktion. Första steget i analysen var att låta programmet själv matcha diffraktogrammet från instrumentet med databasens diffraktogram efter angivning av vilka grundämnen provet bestod av. Denna matchning förbättrades sedan analytiskt genom att matcha intensitetstopparna med diffraktogram från databasen. När alla intensitetstoppar identifierats var analysen klar.

6 Resultat

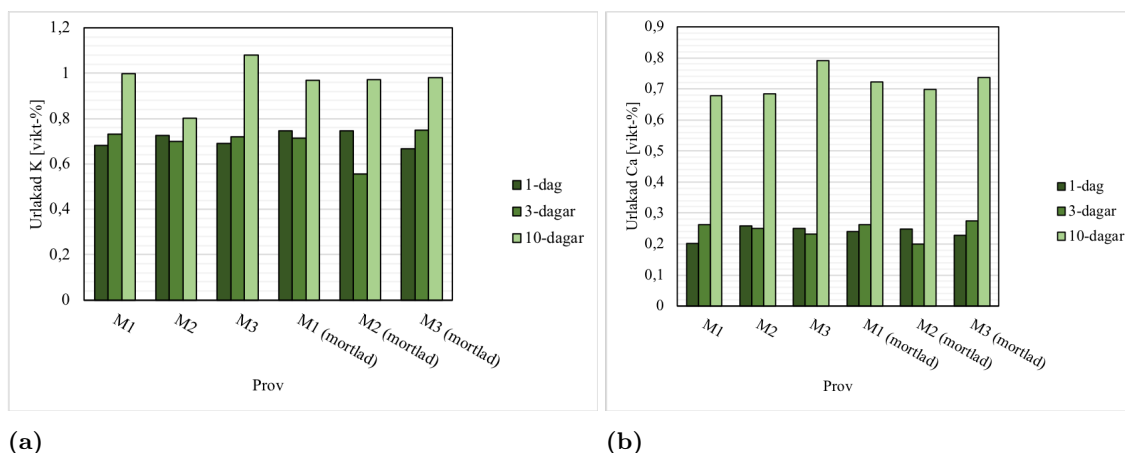
Resultaten från laborationerna och analyserna beskrivna i avsnitt 5 presenteras nedan, uppdelat för respektive metod.

6.1 Analys av lakvätska

Vätskan från de lakade proverna dekanterades och analyserades med hjälp av både ICP-OES och AAS för att uppmäta koncentrationen av ämnena kalium och kalcium i lakvattnet. Resultaten presenteras i form av diagram i avsnitt 6.1.1 och 6.1.2 i fyra olika delar: urlakad mängd kalium och kalcium för magnetisk samt icke magnetisk fraktion. De resultat som presenteras är främst erhållna med hjälp av ICP-OES, men det presenteras även en jämförelse mellan resultaten erhållna med hjälp av ICP-OES respektive AAS. Resultat av medelvärden för den urlakade mängden kalium respektive kalcium med hjälp av AAS presenteras endast i tabell 5 och 4 samt för ICP-OES i tabell 8 och 9 i appendix 1.

6.1.1 Magnetisk fraktion

Resultaten för urlakad mängd kalium respektive kalcium i den magnetiska fraktionen presenteras i figur 1.



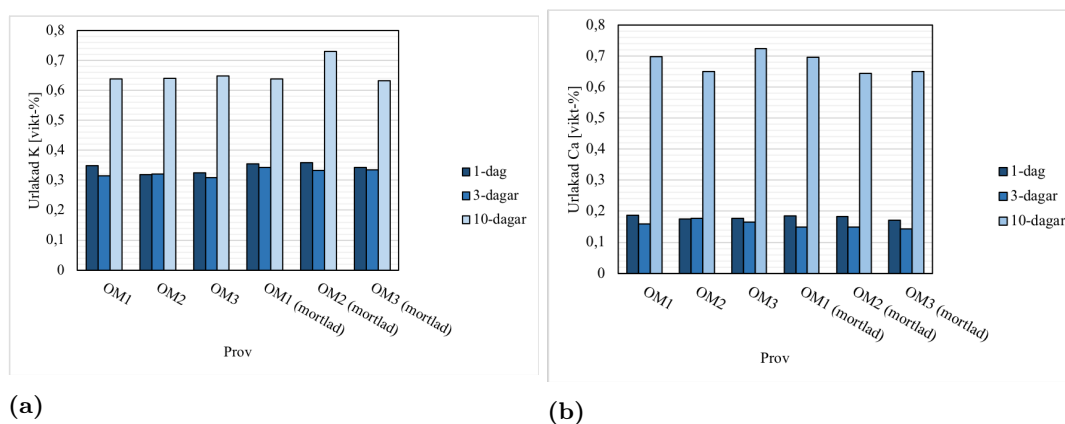
Figur 1: Urlakad mängd näringsämnen ur magnetisk fraktion, där (a) visar kalium och (b) visar kalcium.

I figur 1 kan det för både kalium och kalcium noteras en ökning från en till tio dagar. Det kan noteras att mer kalium än kalcium lakas ut för samtliga prover, skillnaden ämnena emellan är dock mindre efter tio dagar. Samtliga medelvärden för den urlakade mängden kalcium och kalium ur den magnetiska fraktionen presenteras i tabell 8 i appendix 1. De erhållna resultaten visar att det är osäkert om urlakningen är fullständig efter tio dagar. Dessutom visar resultaten på att mortlingen inte hade någon effekt på hur mycket kalium, respektive kalcium som lakades ut, eftersom både de mortlade och icke mortlade proverna uppvisar liknande koncentrationer.

Provuppsättningarna visar på små spridningar i resultatet, den maximala differensen inom en uppsättning uppgår till 0,27 vikt-% för kalium och 0,11 vikt-% för kalcium. Det framgår i figur 1 att de resultat som avviker mest från trenden är M2 lakad i tio dagar samt mortlad M2 lakad i tre dagar, båda med avseende på kalium.

6.1.2 Ickemagnetisk fraktion

Resultaten för urlakad mängd kalium respektive kalcium ur den icke magnetiska fraktionen presenteras i figur 2.



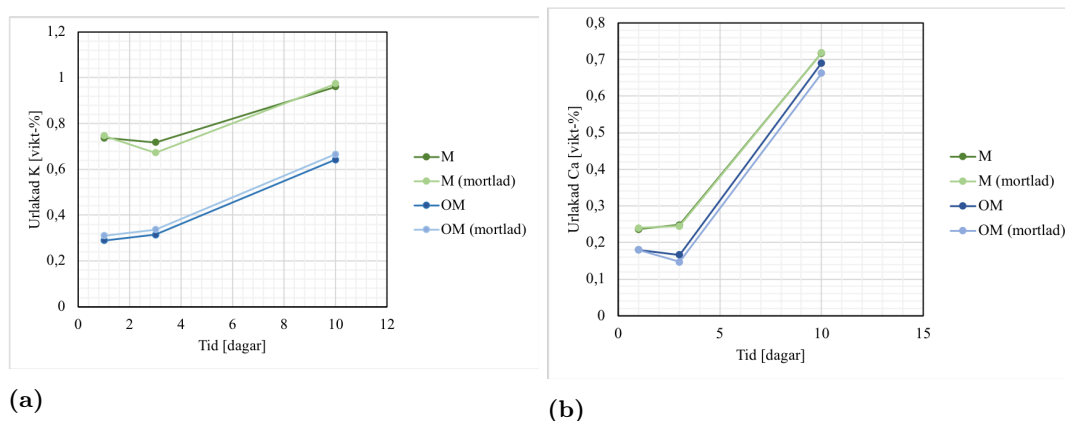
Figur 2: Urlakad mängd näringsämnen ur omagnetisk fraktion, där (a) visar kalium och (b) visar kalcium.

I figur 2 kan det konstateras att mängden som lakats ut ur de fasta bäddpartiklarna visar en tydlig ökning från en till tio dagar. Samtliga medelvärden för den urlakade mängden kalcium och kalium ur den icke magnetiska fraktionen presenteras i tabell 9 i appendix 1. I likhet med urlakningen ur den magnetiska fraktionen kan det inte fastställas att lakningen är fullständig efter tio dagar, det kan alltså finnas lösligt kalium respektive kalcium kvar i partiklarna. Dessutom kan det konstateras att mortling av partiklarna inte ger någon signifikant effekt på urlakningen av varken kalium eller kalcium, eftersom den urlakade mängden näringsämnen antar i princip samma värden för både de mortlade och icke mortlade proven.

Vid en jämförelse ämnena emellan kan det noteras att kalium lakas ut snabbare än kalcium de första tre dagarna men att det efter tio dagar totalt sett lakas ut något mer kalcium. Resultatet har en liten spridning inom uppsättningarna. Kalium har en differens inom uppsättningarna på maximalt 0,011 vikt-% och kalcium 0,056 vikt-%.

6.1.3 Jämförelse av resultat

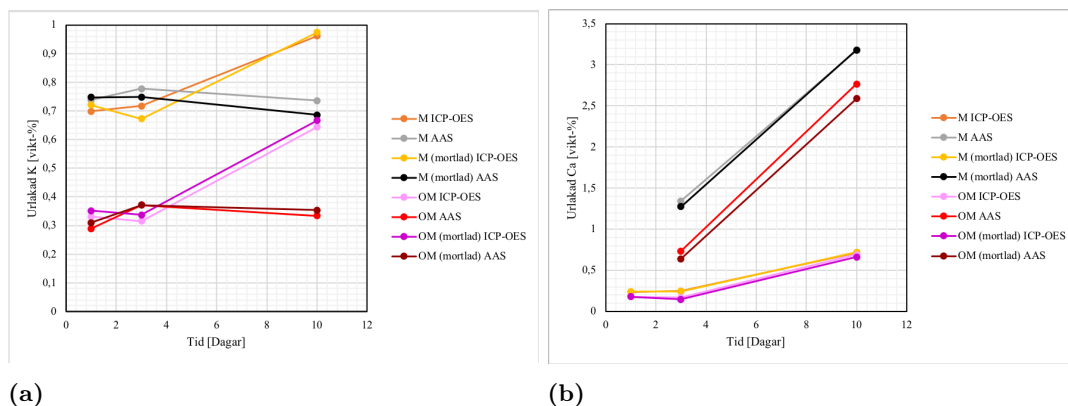
En jämförelse av resultaten som redovisades i avsnitt 6.1.1 och 6.1.2 presenteras i figur 3.



Figur 3: Urlakad mängd näringsämnen över tid, där (a) visar K och (b) visar Ca.

Det kan i figur 3 noteras att graferna för både mortlade och icke mortlade prover tenderar att följa samma trend för urlakad mängd kalium och kalcium med tiden, där det syns en ökning från en till tio dagar. Således har mortlingen ingen signifikant inverkan på mängden kalium, respektive kalcium som lakas ur partiklarna. Det skall dock noteras att urlakningshastigheten är snabbare för kalium i den magnetiska fraktionen de första dagarna och slutskedet av lakningen är det kalcium som lakas ur snabbare. Dessutom kan konstateras att graferna för den urlakade mängden kalcium ur magnetisk respektive ickemagnetisk fraktion ligger närmre varandra än de för den urlakade mängden kalium.

Som beskrevs i metodavsnittet utfördes först analys av lakvätskan med hjälp av AAS, men på grund av en osäkerhet angående tillförlitligheten hos dessa resultat genomfördes även en analys med hjälp av ICP-OES. Figur 4 visar skillnaderna i resultaten erhållna med hjälp av de tidigare nämnda metoderna för kalium respektive kalcium.



Figur 4: Jämförelse av resultat för medelvärden av urlakad mängd näringsämnen erhållna med hjälp av ICP-OES, där (a) visar K och (b) visar Ca.

Utifrån figur 4 kan det noteras att de uppmätta koncentrationerna urlakad kalcium är markant mindre för ICP-OES än för AAS. Vad gäller kalium noteras en liten skillnad för en- och tredagarsproverna, men resultaten för tiogarsproverna är markant större för ICP-OES jämfört med AAS. Det kan således utifrån dessa grafer konstateras att det finns en signifikant skillnad mellan resultaten från de två olika analysmetoderna, de mest tillförlitliga resultaten tros dock vara de erhållna med hjälp av ICP-OES, detta eftersom instrumenten i ICP-OES är känsligare för lägre koncentrationer än AAS.

Resultaten för den urlakade mängden näringsämnen är avgörande i frågan om askan bör återanvändas som askäterföring i naturen eller ej. Detta bestäms utifrån om värdena på den urlakade mängden näringsämnen överstiger de gränsvärden som är satta av Skogsstyrelsen tillsammans med Naturvårdsverket. En jämförelse av den urlakade mängden näringsämnen och de aktuella gränsvärdena visas i tabell 1 [11]. Det bör dock noteras att Skogsstyrelsens gränsvärde är omgjorda från g näringsämne/kg aska till viktprocent.

Tabell 1: Jämförelse av resultat från tiogars lakning med gränsvärden från Skogsstyrelsen [11].

Fraktion	Ämne	Behandling	Urlakad viktprocent	Gränsvärde viktprocent
Magnetisk	Kalium	Icke-Mortlad	0,960	3
		Mortlad	0,974	3
	Kalcium	Icke-Mortlad	0,718	12,5
		Mortlad	0,719	12,5
Ickemagnetisk	Kalium	Icke-Mortlad	0,643	3
		Mortlad	0,666	3
	Kalcium	Icke-Mortlad	0,690	12,5
		Mortlad	0,662	12,5

Resultaten i tabell 1 visar att värdena från urlakningen av den analyserade ickemagnetiska fasen inte når upp till skogsstyrelsens rekommenderade gränsvärde för näringsämnena som torr aska bör innehålla.

Nedan presenteras resultaten från analyserna som gjordes med SEM-EDS. Avsnitten är uppdelade i magnetisk fraktion respektive ickemagnetisk fraktion. Först presenteras en beskrivning av översiktsbilder för varje fraktion samt grafer över elementfördelning för linjeanalyser i de fall då detta är av relevans. Därefter presenteras ett avsnitt där möjliga effekter av lakning påvisas som följs av ett avsnitt gällande resultat från punktanalyser samt partikelfördelning. I graferna över linjeanalyserna representeras varje element av en särskild färg. Att notera är att dessa färger valdes av programmet vari graferna gjordes och gick inte att ändra. Den procent som anges graferna visar på den högsta toppens intensitet och är till för att förstå skalan mellan graferna.

6.2.1 Färsk ilmenit

Dessutom genomfördes ett antal punktanalyser för att säkerställa vilka ämnen den färska ilmenitpartikeln innehöll. Precis som förväntat visade resultatet från punktanalyserna att färsk ilmenit består av syre, titan och järn. Dessutom hittades små mängder magnesium.

För de magnetiska proven analyserades både mortlade och omortlade fraktioner av olakade prover samt prover som lakats i tre respektive tio dagar. För samtliga magnetiska prov presenteras översiktsbilder med tillhörande linjeanalyser.

14

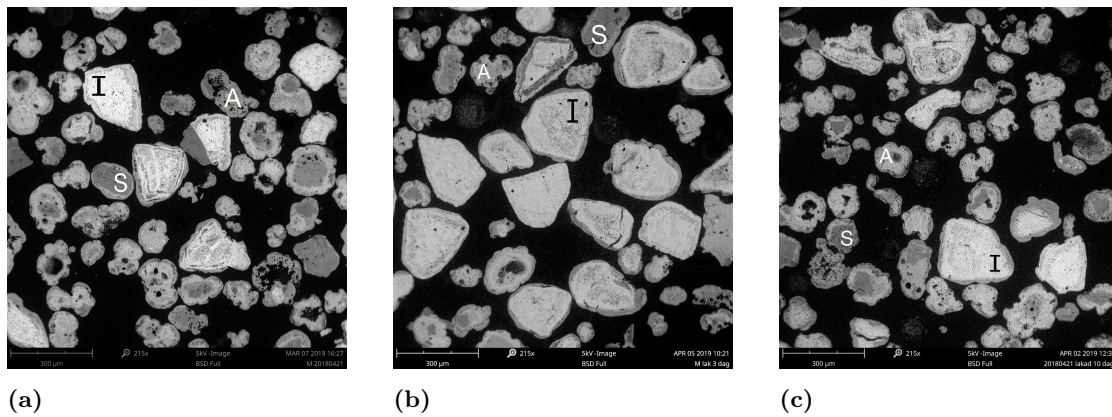


Figure 6: Översiktsbilder från SEM för tre magnetiska prov där det i (a) redovisas magnetiskt olakat prov, i (b) redovisas magnetiskt tredagars lakat prov och i (c) redovisas magnetiskt tiogdagars lakat prov.

I figur 6 syns dels partiklar med större och något kantig form och dels mindre partiklar med rundare och mer popcorn-liknande form. Vissa partiklar har tydliga nyansskillnader med markanta lager på utsidan. Dessutom är de flesta större partiklarna av ljusare karaktär medan de mindre oftast är något mörkare. De med en ljusare mitt och mörkare kant är oftast ilmenitpartiklar, och ett exempel på denna är märkt med "I" i figur 6. I samma figur är dessutom ett typexempel på en askpartikel märkt med "A", och en sandpartikel är märkt med "S". Notera att översiktsbilderna i figur 6 inte representerar förhållandet mellan ilmenit och små partiklar. För resultat på detta, se avsnitt 6.2.7. Vid jämförelse mellan de tre översiktsbilderna i figur 6 kan således ingen tydlig skillnad avläsas. I samtliga prov finns partiklar med tydliga lager och de flesta partiklarna har samma form och storlek.

Magnetiskt prov, linjeanalyser

För de tre proven från den magnetiska fraktionen gjordes även linjeanalyser på partiklar som identifierats som ilmenit genom punktanalys. I figur 7 redovisas en utvald linjeanalys för olakat, tredagars lakat samt tiogdagars lakat magnetiskt prov. Resterande linjeanalyser som genomfördes visade på liknande trender som de i figur 7.

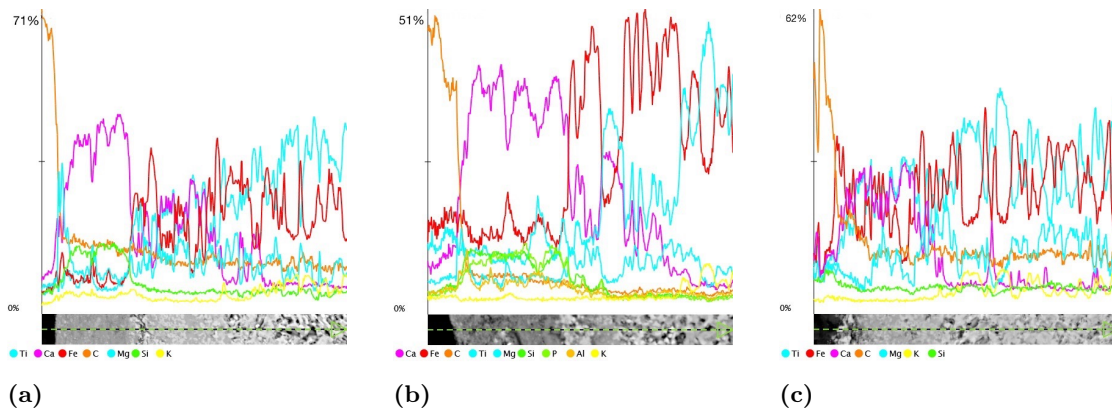


Figure 7: Linjeanalyser från EDS för tre magnetiska prov där a) magnetiskt olakat prov, b) magnetiskt tredagars lakat prov och c) magnetiskt tiogdagars lakat prov.

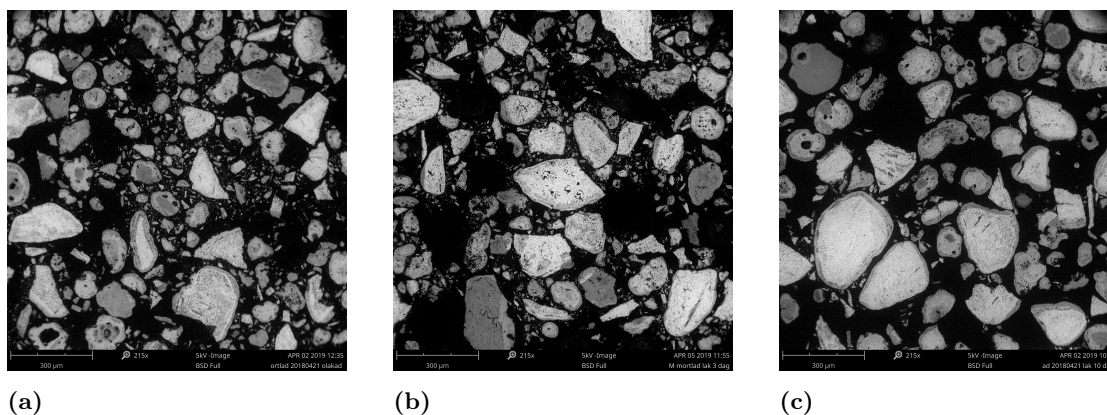
I linjeanalyserna i figur 7 går det att se att nivån av både titan och järn är lägre i lagret och ökar

sedan inåt i partikeln. Dock kan det noteras att nivån av titan och järn i c) är något mer jämn genom hela provet samt att det i b) hittas högre järntoppar än i de andra proverna. I samtliga linjeanalyser är koncentrationen av kalcium högre i lagret och avtar sedan genom partikeln porösa och oporösa del. Även kisel återfinns i samtliga linjeanalyser med generellt låga nivåer i förhållande till järn och titan, i a) och b) hittas en något högre kiselkoncentration i lagret som inte kan noteras i c).

Kaliumkoncentrationen är generellt låg i förhållande till järn och titan i samtliga linjeanalyser. I a) kan det ses en något högre koncentration i lagret som avtar in mot mitten av den analyserade linjen för att sedan åter öka i partikeln porösa del. I b) och c) noteras ingen nivåökning i lagret, däremot ökar nivån något i partikeln mitt. I samtliga linjeanalyser är koncentrationen av magnesium relativt låg i förhållande till järn och titan längs hela den analyserade linjen med några toppar i mellanlagret. Notera att nivån av magnesium i a) och b) avtar något i partikeln porösa del medan nivån istället ökar i c) i den porösa delen. I a) kan noteras en hög topp av magnesium i det yttre lagret. Det kan konstateras att samtliga linjeanalyser följs åt relativt bra, med undantaget att det i b) återfinns låga koncentrationer av fosfor och aluminium vilket inte noterats i a) eller c).

Mortlat magnetiskt prov, översiktsbilder

För den mortlade magnetiska fraktionen analyserades tre prover, ett olakat, ett tredagars lakat samt ett ti dagars lakat prov. Översiktsbilder för dessa tre prov redovisas i figur 8.



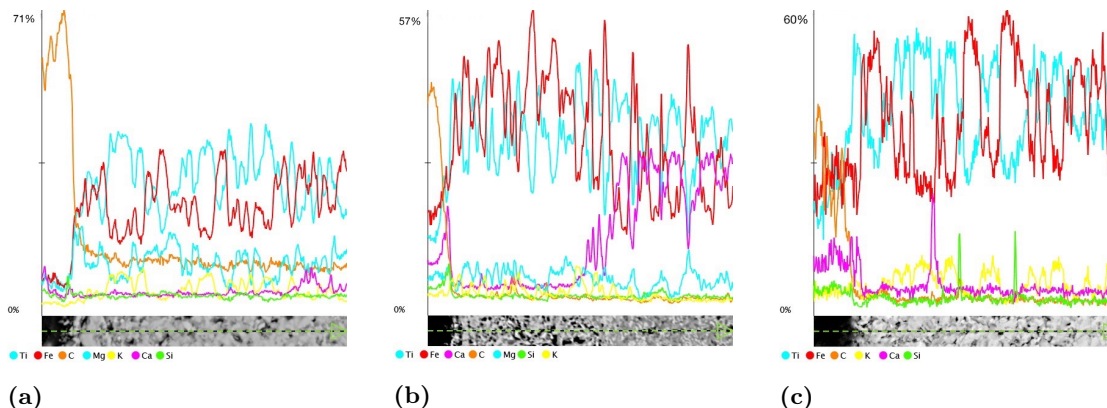
Figur 8: Översiktsbilder från SEM för tre mortlade magnetiska prov där det i a) redovisas mortlat magnetiskt olakat prov, i b) redovisas mortlat magnetiskt tredagars lakat prov och i c) redovisas mortlat magnetiskt ti dagars lakat prov.

I samtliga översiktsbilder i figur 8 hittas dels partiklar av större storlek med något kantig form och dels partiklar av mindre storlek med mer rund form. En hel del av partiklarna har nyansvariationer gentemot varandra med både ljusa och mörka segment. Dessutom hittas fragment av varierande storlek, nyanser och form. Vid jämförelse av översiktsbilder av mortlade magnetiska prov kan det konstateras att mängden små fragment är betydligt högre i olakat prov i a) än i de lakade proven i b) och c). Detta beror troligen på att de små fragmenten togs med upp när lakvattnet byttes ut, se avsnitt 5.1. Förutom mängden små fragment kan proven beskrivas som lika med avseende på partiklarnas nyans, form och struktur.

Mortlat magnetiskt prov, linjeanalyser

För de tre proven av den mortlade magnetiska fraktionen gjordes linjeanalyser på en ilmenitpartikel där mortlingen haft effekt. Analysen är gjord på den del av partikeln där lager sänkades. Att notera är dock att dessa partiklar fortfarande hade lager på andra områden samt att det i den mortlade ickemagnetiska fraktionen även hittades partiklar med intakta lager, se figur 8. Analys gjordes även

genom lager, men det erhöjls liknande resultat som från de ej mortlade partiklarna, se figur 7, och därmed valdes dessa resultat att inte visas. I figur 9 redovisas en utvald linjeanalys för olakat, tredagars lakat samt ti dagars lakat prov. Resterande linjeanalyser som genomfördes på trasig partikel visade på liknande trender som de i figur 9.



Figur 9: Tre linjeanalyser från EDS genom mortlad partikel i magnetisk fraktion där a) visar olakat prov, b) visar tredagars lakat prov och c) visar ti dagars lakat prov.

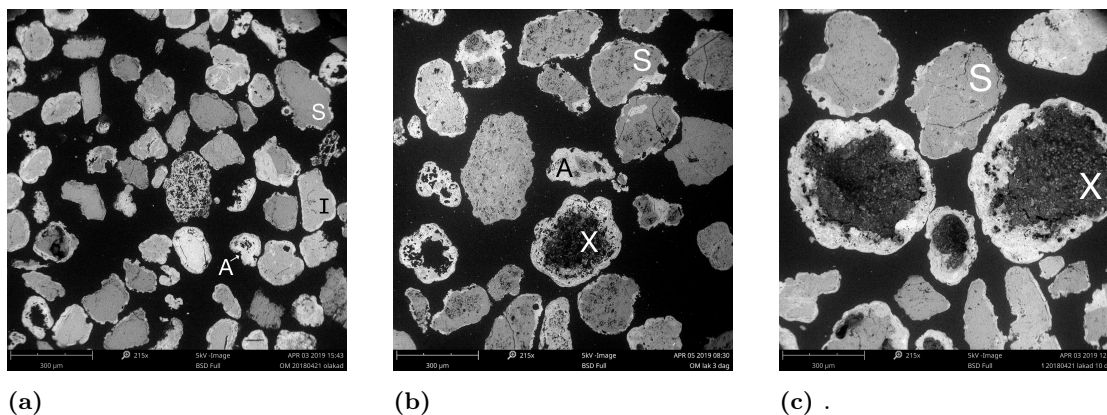
I figur 9 kan det noteras att nivån av titan och järn följs åt i samtliga linjeanalyser där koncentrationen av järn och titan är högre än resterande element i respektive prov. Koncentrationen av kalium och kisel är generellt mycket låga i de tre linjeanalyserna i förhållande till andra ämnen med ett fåtal toppar längs den analyserade linjen. Dock är nivåerna av kalium något högre än nivån av kisel i både a) och c). Nivån av kalcium är generellt mycket låg i a) och c) medan kalciumkoncentrationen i b) är betydlig högre i den släta delen av partikeln. Det kan konstateras att samtliga linjeanalyser följs åt relativt bra, med undantaget att kalciumkoncentrationen är högre inuti partikeln i b) samt att ingen magnesium hittas i ti dagars lakade provet, se figur 9 c). Detta beror dock på just denna partikel, i andra partiklar för de ti dagars lakade provet hittas små mängd magnesium.

6.2.3 Ickemagnetisk fraktion

För den ickemagnetiska fraktionen analyserades både hela och mortlade prov, dels olakade och dels prover som lakats i tre respektive tio dagar. För samtliga ickemagnetiska prov presenteras översiktsbilder samt beskrivning av typiska partiklar.

Ickemagnetiskt prov, översiktsbilder

För den ickemagnetiska fraktionen analyserades tre prover, ett olakat, ett tredagars lakat samt ett ti dagars lakat prov. På samtliga prov togs en översiktsbild som redovisas i figur 10.



Figur 10: Översiktsbilder från SEM för tre ickemagnetiska prov där det i a) redovisas ickemagnetiskt olakat prov, i b) redovisas ickemagnetiskt tredagars lakat prov och i c) redovisas ickemagnetiskt tiogagars lakat prov.

I figur 10 kan det noteras en del partiklar med väldigt raka definierade kanter samt en mängd partiklar med mjukare och rundare former. Majoriteten av partiklarna är av mörkare nyanser med en tunn ljus kant och antas därför vara sandpartiklar. Se partiklar markerade med "S" i figur 10 för exempel. Det finns även en del partiklar som är ljusa med en otydlig eller obefintlig kant som antas vara "askpartiklar" och exempel på dessa är markerade med "A". Vid jämförelse av översiktsbilderna kan det ses en förändring i partikelsstorlek mellan det olakade ickemagnetiska provet i a) samt de lakade proverna i b) och c). I det olakade provet är partiklarna av mindre storlek i jämförelse med de lakade proven där storleken ökar ju längre provet lakas. I det tiogagars lakade provet i c) återfinns partiklar av mycket stor storlek som är betydligt större än partiklarna i a). I de ickemagnetiska lakade proverna kan dessutom noteras stora partiklar med mycket mörk kärna som täcks av ett tjockt ljus lager, exempel på dessa är markerade med ett "X" i figur 10. Dessa partiklar hittades inte i det ej lakade ickemagnetiska provet. Utöver detta är resterande partiklar i samtliga ickemagnetiska prov av liknande karaktär, form och nyans.

Ickemagnetiskt prov, partikelanalys

Utifrån de partiklar som funnits i översiktsbilderna analyserades tre typer av partiklar, sandpartikel, askpartikel samt den stora partikel med mörk mitt och ett tjockt ljus lager som hittades i de lakade proven. Ämneskoncentrationen i partiklar i samma prov kunde skilja sig en del åt, men följde samma trender. Därför presenteras genomsnittliga värden.

Sandpartiklarna är, som tidigare nämnt, de partiklar som i översiktsbilderna i figur 10 är markerade med ett "S" och är av mörkare karaktär med ett tunt ljus lager. Dessa partiklar innehåller störst andel kisel med ett genomsnittligt värde på cirka 45 % inuti partikeln, samt medelhöga koncentrationer av kalium och aluminium på 11 % respektive 14%. I lagret finns medelhöga koncentrationer av kalcium tillsammans med en låg nivå av titan på cirka 13%, halten av titan endast är drygt 1 %. I några av sandpartiklarna noteras även koncentrationer av natrium.

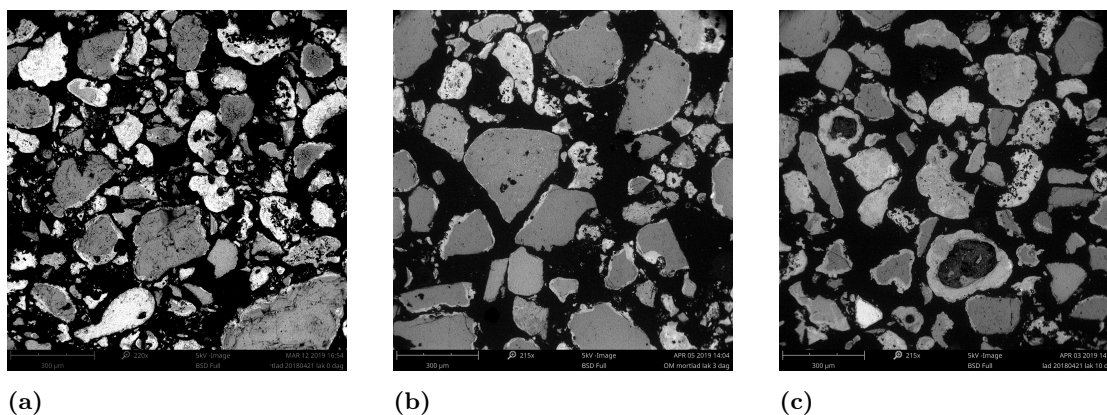
Askpartiklarna är de något mindre partiklarna med ljusare karaktär samt med mer oregelbunden form som kan hittas i översiktsbilderna i figur 10. Exempel på askpartiklar är som nämnt markerat med ett "A" i figuren. Vissa av askpartiklarna har dessutom tunna lager som är av något ljusare kontrast än resterande del av partikeln. Vid de elementanalyser som är gjorda på dessa typer av partiklar hittades olika element i samtliga prov. De innehöll generellt mest kisel och kalcium som i de flesta partiklarna låg något över 25 %. Dessutom hittas ganska låga koncentrationer av magnesium och aluminium med en ungefärlig genomsnittlig atomkoncentration på 7 % respektive 5 %. Även mycket låga koncentrationer av zink, kalium samt titan hittades på ca 2 %.

De stora partiklarna med mörk kärna och tjockt ljus lager hittades i de båda lakade proven i figur 10 b) och c), exempel på dessa är markerade med ett "X" i samma figur. I dessa typer av partiklar kunde generellt noteras en hög koncentration av kisel på drygt 40 % där kisel fördelningen ökade något inåt i partikeln. I de stora partiklarna hittas även höga atomkoncentrationer av kalcium som i de flesta partiklarna är på cirka 20 %. Längs de analyserade linjerna hittas generellt jämna, ganska låga koncentrationer av titan, aluminium och kalium där varje element har en genomsnittlig atomkoncentration på 5 %.

För samtliga typer av partiklar kan det konstateras att fördelningen av ämnen generellt var relativt lika mellan olakade och lakade partiklar av samma typ. Att notera är att samtliga partiklar även innehåller kol och syre som kommer från epoxyn samt från oxidering under förbränningen, dessa är dock inte av intresse för partikelanalysen och därmed redovisas inte atomkoncentrationerna för dessa ämnen. I appendix 2 redovisas en linjeanalys tillsammans med tillhörande atomkoncentrationer för en genomsnittlig partikel av respektive typ som beskrivits ovan. Dessutom redovisas atomkoncentrationer av elementen för de tiodagars lakade proven för att kunna utreda effekterna av lakning.

Mortlat ickemagnetiskt prov, översiktsbilder

För den mortlade ickemagnetiska fraktionen analyserades tre prover, ett olakat, ett tredagars lakat samt ett tiodagars lakat prov. På samtliga prov togs en översiktbild som redovisas i figur 11.



Figur 11: Översiktsbilder från SEM för tre mortlade ickemagnetiska prover där det i a) redovisas mortlat ickemagnetiskt olakat prov, i b) redovisas mortlat ickemagnetiskt tredagars lakat prov och i c) redovisas mortlat ickemagnetiskt tiodagars lakat prov.

I figur 11 kan noteras dels partiklar av större storlek med något kantig form och dels fragment av varierande storlek av olika nyanser och form. De större partiklarna är av mörkare nyanser och några av dem har en tunn ljus kant. Notera att det olakade ickemagnetiska mortlade provet i a) innehåller en mycket stor mängd ljusa små fragment av varierande form och storlek. Vid jämförelse av översiktsbilder av mortlade ickemagnetiska prov kan det ses att mängden små fragment är betydligt högre i det olakade mortlade ickemagnetiska provet i a) än i de lakade proven i b) och c). Mängden små fragment är mycket liten i det mortlade ickemagnetiska provet som lakats i tio dagar och nivån i det prov som lakats i tre dagar är något högre. I det tiodagars lakade ickemagnetiska provet i c) hittas enstaka stora partiklar med mycket mörk kärna som täcks av ett tjockt ljus lager. Dessa partiklar kan inte identifieras i det olakade eller tredagars provet i a) och b).

Mortlat ickemagnetiskt prov, partikelanalys

Utifrån de partiklar som hittats i översiktsbilderna för de mortlade ickemagnetiska proven analyserades två typer av partiklar. De partiklar som vidare analyserades är sandpartikel och askpartikel. Att den

stora partikel med mörk mitt och ett tjockt ljus lager som hittades i de lakade ickemagnetiska proven inte analyserades vidare berodde på att de inte hittades i samma kvantitet i de mortlade proven. Resultatet visade liknade element och koncentrationer som i de hela ickemagnetiska proven och därmed antogs ingen egentlig skillnad mellan mortlade och hela partiklar. De avvikelser som uppkom kan snarare antas bero på skillnader mellan enskilda partiklar istället för provens bearbetning. I appendix 2 redovisas linjeanalys och atomkoncentration för en genomsnittlig partikel av respektive typ från mortlad ickemagnetisk fraktion.

6.2.4 Lakningens effekt på kalium

För att enkelt jämföra lakningens effekt på kalium presenteras i figur 12 linjeanalyser för kalium på olakad partikel, partikel som lakats i tre dagar samt partikel som lakats i tio dagar i den magnetiska fraktionen. I figuren markeras partikelns olika delar med en linje för att förtydliga övergångarna mellan partikelns strukturer.

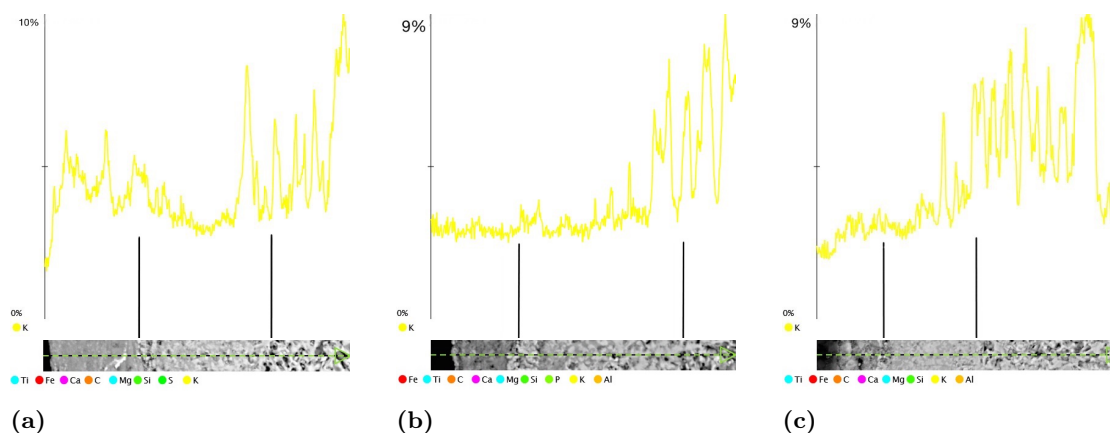


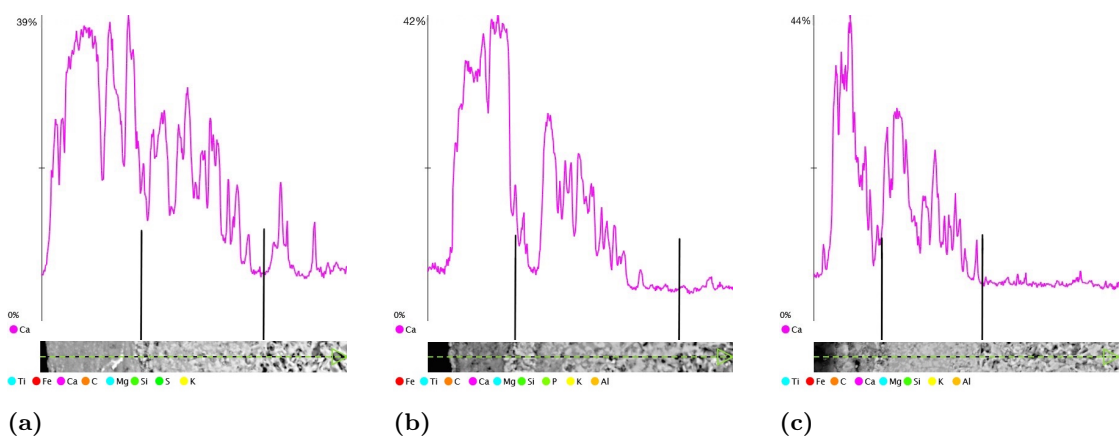
Figure 12: Linjeanalyser från EDS av kalium för tre magnetiska prov där a) visar olakat magnetiskt prov, b) visar tredagars lakat magnetiskt prov och c) visar tiodagars lakat magnetiskt prov.

I figur 12 kan noteras att det olakade provet i a) har högre koncentration av kalium i den yttre delen av lagret, vilket är markerat som den första sektionen i figurerna, än vad som finns i de lakade proven i b) och c). Detta visar därmed på att kalium har lakats ur från partiklen. I samtliga linjeanalyser kan det i den tredje sektionen ses en ökad koncentration av kalium med en intensitet på 10% respektive 9%, vilket tyder på att ingen urlakning har skett från de porösa delarna av partiklarna. Att nivån av kalium ser ut att öka tidigare i analys c) än i b) beror på att den mer släta delen av partiklen, i sektion två, är bredare i b) än i c).

En liknande analys gjordes för motsvarande prov i den ickemagnetiska fraktionen men där kunde ingen synlig förändring av kaliumnivån noteras. Istället var kaliumkurvan mycket lik mellan olakat och tredagars lakat prov med mycket låg nivå i lagret och något högre koncentration inuti partiklen. Den största skillnaden var att ingen kalium noteras i det tiodagars lakade provet.

6.2.5 Lakningens effekt på kalcium

För att enkelt jämföra lakningens effekt på kalcium presenteras i figur 13 linjeanalyser för kalcium för olakade, tredagars lakade samt tiodagars lakade prov av den magnetiska fraktionen. I figuren markeras partikelns olika delar med en linje för att förtydliga övergångarna mellan partikelns strukturer.



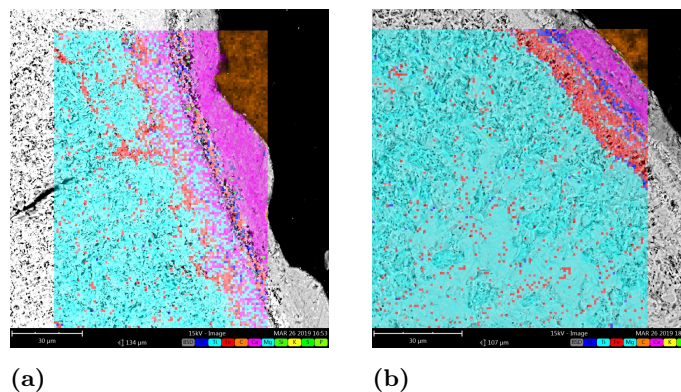
Figur 13: Linjeanalyser från EDS av kalcium för tre magnetiska prov där a) visar olakat magnetiskt prov, b) visar tredagars lakat magnetiskt prov och c) visar tiodagars lakat magnetiskt prov.

Vid jämförelse mellan de tre kalciumprofilerna i figur 13 kan det noteras en skillnad mellan linjen i a) och linjerna i b) och c). I de lakade proven i b) och c) syns en tydligare dal mellan den första och andra sektionen som inte är lika djup i a). Detta tyder på kalcium kan ha lakats ut från det yttre lagret. Dessutom kan det avläsas att linjen i a) inte avtar lika snabbt och i samma grad som i linjerna b) och c) i partikelns porösa del i sektion tre. Därmed kan även en skillnad av kalciumkoncentrationen möjligen noteras i den porösa delen av partikeln mellan olakat magnetiskt prov och de lakade magnetiska proven.

En liknande analys gjordes för motsvarande prov i ickemagnetisk fraktion men där kunde ingen tydlig förändring av kalciumnivå noteras. Möjligen kan sägas att kalciumtoppen var något lägre i förhållande till kiselnivån i det tiodagars lakade provet. Annars var kalciumnivåerna lika mellan olakat, tredagars lakat samt tiodagars lakat prov.

6.2.6 Titan-järnkvoter från punktanalyser

På partiklar i den magnetiska fraktionen gjordes punktanalyser för att undersöka om titan- och järnkvoter påverkades av lakningen, samt områdesanalyser för att visa på spridningen av ämnena i partikeln. Områdesanalyserna är gjorda på olakat respektive 10 dagars lakat prov och dessa presenteras i figur 14.



Figur 14: Områdesanalyser från EDS på typisk partikel i magnetiskt prov där a) visar olakat partikel och b) visar tiodagars lakad partikel.

Ett antal punktanalyser gjordes på två typiska ilmenitpartiklar i prov av färsk ilmenit, olakad magnetiskt prov, tredagars lakat magnetiskt prov samt tiodagars lakat magnetiskt prov. Av dessa beräknades ett medelvärde som presenteras i tabell 2.

Att notera, vilket syns i figur 14, är att lokala skillnader mellan olika punkter i ilmeniten var tydliga i flera av analyserna. Därmed redovisas medelvärdet av kvoterna för porös respektive oporös del av partikeln i tabell 2 tillsammans med varje partikels resultatintervall. Ett undantag för detta är den färska ilmeniten som bestod av liknande struktur genom hela partikeln, därför redovisas samma medelvärde för porös och oporös del. Då resultaten för de två partiklarna av samma prov var så spridd, valdes dessutom de att hållas separerade i tabell 2.

Tabell 2: Andel titan i förhållande till järn för färsk ilmenit, olakad magnetiskt prov samt två lakade magnetiska prov, där P står för partikel.

Prov	Porös del av partikel		Oporös del av partikel	
	Medelvärde	Resultatintervall	Medelvärde	Resultatintervall
Oanvänd ilmenit	0,86	0,78-0,93	0,86	0,78-0,93
Magnetisk olakad P1	2,3	1,72-2,88	0,77	0,59-0,9
Magnetisk olakad P2	1,11	0,73-1,49	0,85	0,35-1,13
Magnetisk lakad 3 dagar P1	2,43	1,88-3,33	1,12	1,03-1,22
Magnetisk lakad 3 dagar P2	0,95	0,87-1,06	0,91	0,77-1,11
Magnetisk lakad 10 dagar P1	0,96	0,93-0,98	0,92	0,84-1,0
Magnetisk lakad 10 dagar P2	1,44	1,29-1,59	0,96	0,7-1,23

Från tabell 2 kan avläsas att inget likvärdigt resultat gällande förändring av titan-järn kvoten kunde noteras med de resultat som genererades genom punktanalysen. Möjligtvis att det kan ses en något ökande mängd titan i förhållande till järn i de tiodagars lakade provet i förhållande till det olakade provet för den oporösa delen av partikeln, men resultatet är inte entydigt. Även för de porösa delarna av partiklarna noteras att samtliga punktanalyser på nyttjad ilmenit har en högre titan-järnkquot än den färska ilmeniten. Dock är dessa värden väldigt spridda mellan analyser av partiklar med samma laktid.

6.2.7 Ilmenitkvoter i magnetisk och ickemagnetisk fraktion

Från den översiktliga uppskattningen av andelen ilmenitpartiklar i den magnetiska respektive ickemagnetiska fraktion beräknades procentuellt medelvärde. I det magnetiska provet var medelvärdet 44 % ilmenit medan medelvärdet i det ickemagnetiska provet var 3 % ilmenit. Värt att notera är att det i den magnetiska fraktionen hittades stora mängder små partiklar av mer rund, popcornliknande form, något som inte hittades i samma utsträckning i den ickemagnetiska fraktionen. På ett fåtal av dessa partiklar gjordes punktanalys som visade på att partiklarna möjligen skulle kunna vara askpartiklar. I den ickemagnetiska fraktionen hittades som nämnt endast 3 % ilmenitpartiklar, som i jämförelse med ilmenitpartiklarna i det magnetiska provet tyckts vara betydligt mindre i storlek men av liknade struktur och form.

6.3 Röntgenpulverdiffraktion

I följande avsnitt presenteras resultaten från XRD-instrumentet. I tabell 3 visas de kristallina faserna för de olika proverna. Se figur 21-26 i appendix 3 för de analyserade intensitetsdiffraktogram.

Tabell 3: Kristallina faser mot relativ höjd för respektive intensitetstopp.

Fraktion	Behandling	Högst intensitet	Medelintensitet	Mindre fraktioner
Magnetisk	Ej lakad	$\text{CaTi}_{0,678}\text{Fe}_{0,322}\text{O}_{2,839}$ $\text{Ti}_{0,354}\text{Fe}_{2,616}\text{Al}_{0,03}\text{O}_4$	$\text{Mg}_{1,55}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ TiFeO_3	CaTiO_3 $\text{TiO}_{0,5}\delta\text{-TiO}_{0,5}$ SiO_2 $\text{K}_6\text{Ti}_2\text{O}_7$
	Lakad 10 dagar	$(\text{Fe}_{2,5}\text{Ti}_{0,5})_{1,04}\text{O}_4$ $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,90}$	$\text{Fe}(\text{TiO}_3)$ $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{K}_{0,675}\text{Ti}_4\text{O}_8$ $\text{Ti}_{1,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,4}\text{O}_3$ $\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,45}\text{O}$ $\text{Ca}_{0,44}\text{Ti}_{0,56}\text{O}_2$
	Mortlad, lakad 10 dagar	$\text{Ti}_{0,354}\text{Fe}_{2,616}\text{Al}_{0,03}\text{O}_4$ $\text{CaTi}_{0,678}\text{Fe}_{0,322}\text{O}_{2,839}$	TiFeO_3	MgO TiO $\text{K}_{1,46}\text{Ti}_{7,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{16}$
Ickemagnetisk	Ej lakad	SiO_2	CaSiO_3	K_3FeO_2 KAlSi_3O_8 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ Na_2TiO_3
	Lakad 10 dagar	SiO_2	CaSiO_3 K_3FeO_2	Na_2TiO_3 KAlSi_3O_8 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$
	Mortlad, lakad 10 dagar	SiO_2	KAlSi_3O_8	CaSiO_3 Na_2TiO_3 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ K_3FeO_2

Resultaten av XRD-analysen i tabell 3 visar att det är stor skillnad mellan de två fraktionerna. Ilmenit (TiFeO_3) har detekterats som en kristallin fas med medelintensitet i alla tre magnetiska prover. Också flera varianter av järn titan oxid har hög intensitet, dessa innehåller dock aluminium eller kalcium i flera fall. Dessutom har ett större antal faser innehållande kalcium detekterats i det ej lakade provet samt det tiodagars lakade provet än i det mortlade tiodagars lakade provet. I det ej lakade provet kan en fas innehållande magnesium ses med medelintensitet, medan magnesium endast finns i faser med låg intensitet i de två lakade proverna. Ilmenit har inte detekterats i de ickemagnetiska proverna, vilket innebär ett innehåll på mindre än 5 vikt-% som är detektionsgränsen för instrumentet. De ickemagnetiska proverna karaktäriseras istället av den höga intensiteten av kvarts, samt att kisel istället för titan är den vanligast förekommande beståndsdel givet att syre exkluderas. Det är också mycket mindre skillnader proven emellan jämfört med i den magnetiska fraktionen. De kristallina faserna är alla samma oavsett behandling av provet, det som dock skiljer sig för ett fåtal faser är intensitetshöjden.

7 Diskussion

I diskussionsavsnittet vävs de erhållna resultaten ihop för att kunna dra slutsatser kring de olika fraktionernas möjlighet till att vidareanvändas. De faktorer som kan ha påverkat resultaten diskuteras under avsnitt 7.6 och de samhälleliga och etiska aspekterna av projektet diskuteras i avsnitt 7.7.

7.1 Magnetseparation - Hur välseparerade blev de olika fraktionerna?

De prov som tillhandahölls inför laborationerna var redan uppdelade i en magnetisk fraktion och en ickemagnetisk fraktion. Förhoppningen var att endast ilmenitpartiklar bör hamnat i den magnetiska fraktionen, och resterande i den ickemagnetiska fraktionen. En enkel men noggrann separation av ilmenit från resterande komponenter i bottenaskan förenklar möjligheten till återanvändning.

I avsnitt 6.2.7 beskrivs hur väl magnetseparationen av bottenaskan gått, där resultaten från SEM-EDS blev ca 44 % ilmenit i den magnetiska fraktionen samt ca 3 % ilmenit i den ickemagnetiska fraktionen. I tabell 3 under avsnitt 6.3 visas det att inga ilmenitpartiklar upptäckts vid röntgendiffraktion av den ickemagnetiska fraktionen. Således betyder det att mängden ilmenit bör vara under 5 vikt-%, vilket stödjer resultatet från avsnitt 6.2.7. Resultaten pekar därför på att separation av ilmenitpartiklar från sandpartiklarna fungerar mycket väl, medan askpartiklar hamnar i både magnetisk och ickemagnetisk fraktion. Som nämnts i samma avsnitt hittas i den ickemagnetiska fraktionen en stor mängd små partiklar vilket direkt minskar den procentuella andelen ilmenit. Därför skulle det vara av intresse att testa att först sila askan innan magnetseparation. Genom att först avskilja de små partiklarna skulle magnetseparationen troligen lyckas bättre och leda till en magnetisk fraktion med en mycket högre andel ilmenit.

7.2 Förbättrade mortlingen urlakningen av kalcium och kalium?

En metod som föreslogs kunna förbättra urlakningen av kalcium och kalium ur de fasta partiklarna var mortling innan lakning. Detta eftersom sönderdelning av partiklarna borde öka kontaktytan mellan partikel och lakvätska, vilket då skulle förbättra möjligheterna för lakning. Det kan dock utifrån figur 3, för både den ickemagnetiska och den magnetiska fraktionen, konstateras att mortlingen inte påverkade urlakningen av varken kalcium eller kalium avsevärt, eftersom graferna för mortlat och ickemortlat prov i båda fraktionerna följer samma trend.

Vad gäller den ickemagnetiska fraktionen kan det i figur 15 samt 18 i appendix 2 observeras att kalcium främst befinner sig i sandpartiklarnas lager. Således skulle en förklaring till den oförändrade lakningen av kalcium vara att partiklarna delats på ett sätt att lagrets kontaktyta med lakvätska inte ökats väsentligt.

I fallet med kalium i den ickemagnetiska fraktionen, som främst hittades i sandpartiklarnas kärna, är det svårare att förklara varför mortlingen inte hade någon effekt på lakningen. Detta eftersom kontaktytan mellan partikel och lakvätska borde öka oavsett hur partiklen delades. En förklaring till detta kan vara att det kalium som finns i sandpartiklarnas kärna är såpass hårt bundet och olösligt att det inte lakas ut, oavsett kontaktytan med lakvätskan. Detta stöds av XRD-resultatet i tabell 3 då de kristallina faser som den ickemagnetiska fraktionen bestod av är samma oavsett behandling.

För askpartiklarna i den ickemagnetiska fraktionen är det också svårt att hitta en förklaring till den frånvarande effekten av mortling. I linjeanalyser från SEM-EDS i figur 16 och 19 i appendix 2 ses att fördelningen av kalcium och kalium är relativt jämn i de analyserade askpartiklarna. Detta bör tala för att mortlingen skulle ha effekt på lakningen eftersom kontaktytan med lakvätskan ökar oavsett hur partiklen delas. Då detta inte var fallet skulle den uteblivna effekten av mortlingen möjligen bero på att andelen olakbara komponenter var såpass hög i askpartiklarna att lakningen inte förbättrades,

oavsett lakytans storlek.

Vad gäller den magnetiska fraktionen kan det konstateras utifrån figur 12 och 13 att det, i likhet med sandpartiklarna i den ickemagnetiska fraktionen, främst är från partikelns yttre lager som kalium respektive kalcium har lakats ur. Således kan liknande resonemang angående mortlingens uteblivna effekt på kontaktytan för de lakbara komponenterna även appliceras på den magnetiska fraktionen.

7.3 Magnetisk fraktion - Lämpar sig bottenaskan för återanvändning som syrebärare och korrosionshämmare i en CFB?

En av återvinningsmöjligheterna för den magnetiska fraktionen som avsågs undersökas i detta projekt var om ilmenitenpartiklarna i askan kan återanvändas som korrosionshämmare och syrebärare i en förbränningsprocess. Detta kräver både att tillräcklig mängd alkalimetaller kan lakas ur partiklarna och att partiklarna har viss mekanisk styrka för att tåla de turbulenta förhållanden som råder i en CFB. Det sistnämnda är dock inget som har undersökts i detta projekt och bör således utredas ytterligare om det skulle bli aktuellt med återanvändning av partiklarna i förbränningsprocessen. Detta är heller inget som det har påträffats några gränsvärden för i litteraturen.

Eftersom användandet av ilmenit som bäddmaterial i en förbränningspanna är en relativt ny och oprövad metod, samt att studier liknande detta projekt inte har genomförts tidigare, finns det inga gränsvärden på hur mycket orenheter partiklarna får lov att innehålla för att de ska vara fördelaktiga att använda som bäddmaterial. Detta skulle förslagsvis kunna undersökas vidare genom experiment med ilmenit-bäddpartiklar med varierande innehåll av orenheter. Det kan alltså konstateras att det i dagsläget inte är uppenbart att de använda bäddpartiklarna kan återanvändas i samma process.

Då det främst är kalium som orsakar agglomeration, vilket beskrivs i avsnitt 3.2.2, är det relevant att studera vilken effekt lakning har på mängden kalium i bäddpartiklarna. Utifrån avsnitt 6.2.4 kan det konstateras att mängden kalium i partiklarnas yttre lager minskar då partiklarna lakas men att mängden kalium i partikelns centrum är mer eller mindre konstant, detta framgår i figur 12. Som nämdes i avsnitt 3.2.2 behöver kalium kunna diffundera in i partikeln för att agglomeration ska motverkas. Detta betyder att även om kalium har lakats ur partiklarna har det förmodligen, med metoderna som tillhandahållits i detta projekt, inte lakats ur tillräckligt mycket ur partikkelkärnan för att partiklarna ska kunna återanvändas i processen.

7.4 Magnetisk fraktion - Lämpar sig bottenaskan för pigmenttillverkning?

Ett syfte med projektet var att undersöka om den magnetiska fraktionen är lämplig för vidareanvändning i pigmenttillverkning. För att göra detta undersöktes mängden titan samt orenheter i proverna med SEM-EDS. Dessutom undersöktes vilka kristallina faser som innehöll titan med hjälp av XRD. En jämförelse gjordes mellan lakade och olakade prover där även inverkan av mortling undersöktes.

En av de två vanligaste pigmenttillverkningsprocesserna är kloridprocessen, vilken beskrivs i avsnitt 3.2.1. Där framgår det att signifikanta nivåer av kalcium och magnesium är orenheter som kloridprocessen ej klarar av att hantera. Då nivåerna av kalcium i lagret är höga i relation till titan- och järnnivåerna i både de ej mortlade proverna i figur 7 och de mortlade proverna i figur 9 skulle dessa nivåer kunna anses vara signifikanta. Däremot sjunker kalciumkoncentrationen i lagret efter lakning, se figur 7 och 9. Nivån av kalcium i lagret kan dock även efter lakning anses vara hög i relation till titan- och järnnivåerna, och därmed ses som signifikant. I dessa figurer visas även nivåerna av magnesium vilka är relativt låga i jämförelse med titan och järnnivåerna, dock med ett antal toppar som eventuellt innebär att magnesium nivåerna blir signifikanta för processen. Även i XRD resultatet har flertalet kristallina faser innehållande kalcium och magnesium detekterats både mortlad och ej mortlad magnetisk fraktion, se tabell 3. Om nivåerna av både kalcium och magnesium skulle kunna anses

signifikanta, innebär detta att ingen fraktion lämpar sig för vidareanvändning i kloridprocessen. Dock ska tilläggas att inga litterära gränsvärden gällande kloridprocessen har påträffats samt att nivån av kalcium troligen är den begränsande faktorn då oanvänd ilmenit inte innehåller kalcium men däremot innehåller viss del magnesium, enligt avsnitt 6.2.1. Det ska också noteras att utifrån de erhållna resultaten i avsnitt 6.1.1 och 6.1.2 kan det inte dras några slutsatser kring när urlakningen är fullständig. Detta betyder att en större mängd kalium och magnesium möjligtvis skulle kunna lakas ur partiklarna. För att få kännedom om när fullständig urlakning uppnåtts är det nödvändigt att genomföra driven lakning längre än tio dagar, detta för att se när koncentrationen av de nämnda ämnena i lakvätskan inte längre ökar.

Den andra av de två vanligaste processerna för pigmenttillverkning är sulfatprocessen. I avsnitt 3.2.1 presenterades att sulfatprocessen inte är lika känslig för orenheter, vilket dock medför ett pris i form av större avfallsflöden och högre energibehov jämfört med kloridprocessen. Till följd av den ökade tåligheten för denna process ter det sig troligt att bottenaskan skulle kunna användas i denna process oavsett orenheter. Detta förutsatt att titanhalten i ilmeniten är tillräckligt hög.

I avsnitt 6.2.6 presenteras kvoten mellan titan och järn i ilmenitpartiklar. Resultaten visar att det inte gick att se någon tydlig trend som tyder på att kvoten varken ökar eller minskar efter lakning. Det finns sålunda inget som tyder på att titanhalten är mindre än i den oanvända ilmeniten och därmed skulle göra den sämre lämpad för pigmentproduktion. Att vara medveten om är dock att analyserna endast utfördes på ett fåtal partiklar, i detta fall endast 2 partiklar per prov, vilket gör att resultaten inte kan anses vara statistiskt säkerställda. Effekterna av detta förklaras ytterligare i avsnitt 7.6.2. Resultatet bör därmed tolkas med försiktighet och för framtida undersökningar bör fler partiklar per prov undersökas för att säkerställa slutsatsen. Ytterligare något som kan ha påverkat resultaten är att partiklarna i proven troligen befunnit sig i förbränningspannan olika länge, se avsnitt 7.6.4. En ilmenitpartikel som befunnit sig längre i förbränningspannan kommer vara mer porös jämfört med en ilmenitpartikel som varit kortare tid i pannan, vilket således påverkar ilmenitkvoterna. Av denna anledning kan jämförelserna mellan resultaten som presenteras i tabell 2 vara missvisande, då det med statistisk säkerhet inte kan påvisas om partiklarna som undersöktes befunnit sig i pannan samma tidslängd.

7.5 Ickemagnetisk fraktion - Lämpar sig bottenaskan för askåterföring?

En del av syftet var att undersöka möjligheten att använda den ickemagnetiska fraktionen till askåterföring. Detta gjordes bland annat genom att undersöka lakbarheten av näringsämnena kalcium och kalium med ICP-OES och sedan jämföra de uppmätta koncentrationerna efter lakningen med Skogsstyrelsens gränsvärden, som presenteras i tabell 1. Dessa gränsvärden angavs som andelen näringsämne i askan och resultatet från ICP-OES angavs som koncentration näringsämne som lakats ut. Därför tolkades den uppmätta koncentrationen från lakningen som den minsta andel näringsämne som bör finnas i den ickemagnetiska fraktionen. Det bör dock noteras att det finns en möjlighet att den ickemagnetiska fraktionen innehåller högre andel kalcium och kalium än vad som uppmätts i lakvätskan. I tabell 1 kan avläsas att andelen kalium och kalcium i lakvätskan inte uppnår Skogsstyrelsens gränsvärden. Utifrån detta resultat bör således den ickemagnetiska fraktionen inte rekommenderas för askåterföring utan den bör istället läggas på deponi.

Enligt resultaten från grundämnesanalysen av partiklarna i den ickemagnetiska fraktionen, se figur 15-19 i appendix 2, hittades inte några farliga komponenter. Därmed kan den ickemagnetiska fraktionen läggas på deponi för ickefarligt avfall. Att tillägga är att i några av de undersökta askpartiklarna hittades låga nivåer av zink. Vid låga nivåer är zink till nytta för naturen, men kan vid höga koncentrationer ha skadliga effekter [48]. På grund av detta rekommenderas vidare studier av partiklarnas innehåll för att helt utesluta att de innehåller signifikanta koncentrationer av farliga komponenter.

Askåterföring bör dock inte uteslutas helt eftersom det utifrån figur 3 inte kan dras några slutsatser

om att mättnadspunkten uppnåtts varken för kalium eller kalcium efter tiodagars lakning. Det finns således en möjlighet för fortsatt urlakning av näringsämnen ur partiklarna. Potentiellt skulle detta kunna innebära att andelen kalcium och kalium är betydligt högre än de uppmätta koncentrationerna i lakvätskan och därmed skulle den ickemagnetiska fraktionen kunna nyttjas för askåterföring. Även resultatet från linjeanalyserna av de tiodagars lakade partiklarna i figur 20 i appendix 2 påvisar att det finns såväl kalium som kalcium kvar i partiklarna. Vidare hittades med hjälp av XRD-analys dessutom flertalet faser innehållande kalium och kalcium i det tiodagars lakade provet vilka är svagt lösliga [49][50]. Dessa kristallina faser har också funnits i både olakade samt tredagars lakade prover av ickemagnetisk fraktion, vilket stärker möjligheten för vidare urlakning. Dock bör det noteras att det möjligtvis kan finnas ej funna komponenter innehållande kalium och kalcium i den ickemagnetiska fraktionen som både kan vara av löslig eller olöslig karaktär. Alltså skulle det vara av intresse att vidare utreda partiklarnas komponentsammansättningar samt deras löslighet i vatten vid olika temperaturer och utföra lakningen över längre tid. Detta för att potentiellt kunna laka ur större mängd kalcium och kalium.

Ett annat sätt att förbättra förutsättningarna för askåterföring skulle kunna vara att separera askpartiklarna från sandpartiklarna. I resultat från SEM-EDS i figur 15 och 16 i appendix 2 kan noteras att askpartiklarna hade en högre halt kalcium än sandpartiklarna. Detta skulle kunna motivera ett försök att separera askpartiklarna från sandpartiklarna innan askåterföring för att på så vis erhålla mer kalcium per andel aska som återförs till naturen. Att notera är att andelen kalium inte var högre i askpartiklarna, utan atomkoncentrationen av kalium varierande avsevärt mellan olika askpartiklar och sandpartiklar. Detta betyder att separationen skulle ha större effekt på urlakningen av kalcium än kalium. Då separationen av askpartiklar från sandpartiklar innebär ytterligare ett steg i processen krävs att behovet av askkomponenterna är tillräckligt motiverat för att det ska vara befogat att addera detta steg till processen. Detta eftersom ett extra steg medför både ökade kostnader och större energiförbrukning.

Efterfrågan av aska kan dock bli tillräcklig om användningen av biomassa från skogsmarker ökar eftersom detta leder till ökat behov av näringstillförsel. I de fall av ökat nyttjande av skogsresurser är det även troligt att användningen av grot som råvara skulle kunna öka. Detta eftersom behovet av att nyttja en resurs till fullo ökar då resurstillgången är begränsad. Då näringsgödsling är av särskild vikt vid nyttjande av grot som bränsle i förbränningsprocessen skulle därmed askbehovet kunna bli tillräckligt för att motivera det extra separationssteget i processen.

7.6 Felkällor

Flertalet felkällor kan ha uppkommit under projektets gång. Dessa utvecklas i avsnitten nedan.

7.6.1 Analys av lakvätskan

Vid AAS och ICP-OES skapas en kalibreringskurva med hjälp av standarder spädda till ett antal kända koncentrationer enligt avsnitt 4.1. Det är sedan utifrån denna kurva som mätningarna på själva proverna relateras. Således är det ytterst viktigt att kalibreringskurvan blir representativ för de angivna koncentrationerna, om den är fel kommer även resultaten för proverna blir inkorrekta.

Kalibreringskurvan blir inkorrekt om till exempel proven inte omblandas tillräckligt innan de används och alltså inte är homogena. Att kalibreringskurvan blir missvisande kan även bero på laborativa fel, som att samma pipett har använts till flera olika koncentrationer eller att kontaminering har skett.

I spektroskopiska metoder är det viktigt att ta hänsyn till att det kan finnas element i provet som interfererar med det spektrum som är karaktäristiskt för analyten. För att undvika detta används flera olika våglängder vid ICP-analysen, men risken kvarstår. En sådan felaktighet skulle ge upphov till att

den detekterade koncentrationen blir högre än den verkliga.

7.6.2 SEM-EDS

Vid analyserna med SEM-EDS utfördes ett antal noggranna analyser men endast på ett fåtal partiklar i varje prov. Det var dessutom svårt att veta huruvida de partiklar som valdes var de mest representativa. Partiklarna som valdes ut för analys jämfördes med varandra för att försöka säkerställa att analyserna skedde på liknande partiklar i varje prov. Det fanns dock vissa svårigheter att göra detta vilket kan resulterat i missvisande resultat. SEM-EDS-analyserna utfördes även till en början av olika personer vid olika tillfällen, vilket kan orsakat variation i de partiklar som valdes och därmed påverkat resultaten. Att inte fler partiklar undersöktes berodde på begränsad tid i SEM-EDS-laboratoriet samt långa analystider. Det begränsade antalet partiklar samt det val av partiklar som analyserna genomfördes på gör därmed att resultaten från endast SEM-EDS bör tolkas med försiktighet.

7.6.3 Röntgenpulverdiffraktion

Då XRD-analyserna genomfördes analytiskt medför det att de intensitetstoppar som matchades med instrumentets intensitetsdiffraktogram inte med fullständig säkerhet är de kristallina faser som finns i provet. Detta innebär även att det kan finnas andra kristallina faser med liknande intensitetstoppar. Möjligheten till en bra analys beror dessutom fullständigt på inmatningen av provets grundämnen, vilka grundades i resultatet från SEM-EDS. Är dessa inte korrekta blir listan över möjliga diffraktogram inkomplett eller inkorrekt. Det bör också noteras att alla faser inte kan detekteras då XRD endast gör utslag för prover som innehåller minst 5 vikt-% av en kristallin fas. Består provet alltså av ett stort antal olika faser, vilka är under 5 vikt-%, kan en stor del av provet ej detekteras.

Ett annat fenomen inom XRD-analys är bakgrundsbruset, något som mer eller mindre beror på hur fint pulvret är och om provet är fuktigt. Mortlingen som utfördes inför XRD-analysen har alltså en avgörande roll. En betydande felkälla är således att ingen standardisering antogs för denna mortling, utan den avslutades när pulvret ansågs vara fint. Detta är något som kan innebära att viktiga intensitetstoppar göms i bruset och därmed blir svåra att detektera, se skillnaden i appendix 3 mellan figur 22 och 24. Det finns alltså en risk att vissa kristallina faser missats. Det motsatta kan också ske, att vissa intensitetstoppar blir högre än de idealt skulle vara. Detta leder till ökat fokus på att identifiera matchningar för dessa under den analytiska processen.

7.6.4 Övriga felkällor

En betydande felkälla som möjligtvis påverkat resultatet är att partiklarnas tid i förbränningspannan är okänd, dessutom kan det vara spridning partiklarna emellan. Således kan partiklarna som undersökts haft olika lång tid för att absorbera ämnen som kalcium och kalium. Därmed kan de bestått av olika mängd kalcium och kalium som diffunderat olika långt in, vilket kan påverkat hur väl lakningen fungerat. För SEM-EDS, där endast ett fåtal partiklar studerats, kan därmed resultaten påverkats av att partiklar studerats och jämförts utan vetskap om partiklarnas inbördes uppehållstid.

Felkällor angående mortlingen är främst att den genomfördes för hand, vilket innebar att det var osannolikt att alla prover genomgått samma behandling. För att försöka minimera påverkan av denna felkälla utfördes mortlingen enligt en satt standard, se avsnitt 5. Ytterligare en felkälla som är nämnvärd är de vågar som använts vid laborationer, då en felmätning på vågen påverkar beräkningarna på den urlakade vikt% näringsämnen.

7.7 Samhälleliga och etiska aspekter

En fungerande och hållbar energiproduktion är av stor vikt för långsiktigt välmående samhällen. För att uppnå detta krävs ständig effektivisering såväl i förbränningsprocessen som i råvaru- och avfallshanteringen. En nyttoaspekt med detta projekt som skulle kunna främja en hållbar energiproduktion är att fler industrier börjar använda ilmenit i sina förbränningsprocesser. Detta skulle kunna ske om ytterligare studier visar på att vidareanvändning av komponenter i bottenaskan är möjlig, vilket skulle leda till energieffektiva processer. Byte till ilmenit som bäddmaterial leder dessutom till minskad agglomeration och korrosion, vilket i sin tur gynnar värmeöverföringen i pannan samt pannans livslängd. Med avseende på dessa aspekter kan ilmenit i bäddmaterialet anses vara samhällsnyttigt, eftersom processen i högre utsträckning nyttjar jordens resurser på ett mer effektivt sätt.

Ökad användning av ilmenit som bäddmaterial skulle dock kunna leda till ökad utarmning av jungfruliga resurser, då ilmenit bryts ur berggrunden. Detta kan få effekter på både lokal och global nivå. På lokal nivå kan det ge mer direkt skada på enskilda grupper eller samhällen där nya gruvor byggs eller existerande gruvor expanderas. På global nivå är effekterna utarmning av en ändlig resurs samt utsläppen som denna utvinning bidrar med. Om vidare studier efter detta projekt påvisar att återanvändning av använd ilmenit i hög grad är möjlig skulle det leda till en bromsning av denna utarmning och ett mer effektivt resursutnyttjande.

Stora uttag av biomassa från naturen leder till obalans av den naturliga näringsbalansen i naturen. Därför kan askåterföring anses ha samhällsnyttiga effekter genom att återföringen av dessa näringsämnen bidrar till att förhindra denna obalans och i förlängningen möjligtvis motverka den näringsbrist som kan riskera att påverka skogens tillväxt.

8 Slutsats

Det kan efter detta projekt påvisas att magnetseparation av bottenaska fungerar väl för att separera bort ilmenitpartiklar från sand- och askpartiklar. I den magnetiska fraktionen hamnar däremot inte endast ilmenitpartiklar, som är önskvärt, utan även mindre sand- och askpartiklar. Att sila bottenaskan innan eller efter magnetseparation skulle därmed kunna förbättra uppdelningen.

Efter projektet kan det konstateras att den magnetiska fraktionen av bottenaskan från CFB-pannor med förbränning av biomassa skulle kunna lämna sig för återanvändning som bäddmaterial i förbränningsprocessen. Det behövs dock ytterligare experimentella studier, både kring hur mycket kalium som måste lakas ur partiklarna, men även kring vilken mekanisk styrka som krävs hos bäddpartiklarna.

Ytterligare en slutsats som kan dras för den magnetiska fraktionen, dock med viss osäkerhet, är att den magnetiska fraktionen av bottenaskan är passande som råvara för pigmentproduktion genom sulfatprocessen. Det är också osäkert huruvida den magnetiska fraktionen skulle vara passande som råvara i kloridprocessen på grund av processens känslighet för kalcium och magnesium. Därtill är det av intresse att vidare undersöka titanhalten i ilmeniten för att styrka denna slutsats. I framtida studier skulle det även vara intressant att undersöka om sulfatprocessen med den magnetiska fraktionen från bottenaska som råvara ger upphov till mindre, samma eller högre avfallsflöden, energibehov och ekonomisk vinst jämfört med kloridprocessen med råvaran färsk ilmenit.

Vad gäller den ickemagnetiska fraktionen är slutsatsen angående askåterföring som hanteringsmöjlighet att den inte rekommenderas. Denna fraktion bör snarare läggas på deponi som icke-farligt avfall. Dock ses potential till askåterföring men då krävs vidare studier angående den maximala lakbarheten för det kalium och kalcium som finns i bottenaskan. Detta skulle kunna undersökas genom att laka under en längre tidsperiod. Dessutom borde vidare studier på farliga ämnen i askan och dess påverkan utföras för att på så sätt kartlägga alla askans möjliga effekter på naturen.

För mortlingen drogs slutsatsen att denna behandling av askan inte påverkade mängden urlakad kalcium eller kalium, varken ur den magnetiska- eller ickemagnetiska fraktionen. Det skulle vid intresse dock kunna göras liknande experiment för att undersöka en mer effektiv mortlingsmetod samt hur mortling påverkar urlakning av andra näringsämnen.

Ett flertal idéer för specifika vidare studier har diskuterats. Gemensamt för hela projektet är dock att lakning används som metod för att försöka uppnå de aktuella syftena för projektet. Därför skulle det vara av intresse att i vidare studier undersöka om och i så fall hur det går att förbättra urlakningsprocessen. Förslagsvis undersökes att använda ett annat lakmedel än vatten, olika temperaturer på det lakmedel som används eller längre lakningstider. Om urlakningsprocessen kan förbättras skulle det gynna flertalet av de hanteringsmöjligheter som diskuterats.

Källförteckning

- [1] F. Lind, "CFB och BFB pannor i Sverige och Europa.", opublicerat, 2018.
- [2] P. Moldenhauer, A. Gyllén, H. Thunman och F. Lind, "A Scale-Up Project for Operating a 115 MWth Biomass-Fired CFB boiler with Oxygen Carriers as Bed Material", i *5th International Conference on Chemical Looping*, 2018, [Online]. URL: <https://research.chalmers.se/publication/505154>.
- [3] A. Corcoran, P. Knutsson, F. Lind och H. Thunman, "Comparing the structural development of sand and rock ilmenite during long-term exposure in a biomass fired 12 MWth CFB-boiler", *Fuel Processing Technology*, årg. 171, s. 39–44, 2018, [Online]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.11.004.
- [4] A. Corcoran, J. Marinkovic, F. Lind, H. Thunman, P. Knutsson och M. Seemann, "Ash Properties of Ilmenite Used as Bed Material for Combustion of Biomass in a Circulating Fluidized Bed Boiler", *Energy & Fuels*, årg. 28, nr 12, s. 7672–7679, 2014, [Online]. DOI: 10.1021/ef501810u.
- [5] H. Leion, A. Lyngfelt, M. Johansson, E. Jerndal och T. Mattisson, "The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion", *Chemical Engineering Research and Design*, årg. 86, s. 1017–1026, 2008, [Online]. DOI: 10.1016/j.cherd.2008.03.019.
- [6] H. Thunman, F. Lind, C. Breitholtz, N. Berguerand och M. Seemann, "Using an oxygen-carrier as bed material for combustion of biomass in a 12-MWth circulating fluidized-bed boiler", *Fuel*, årg. 113, s. 300–309, 2013, [Online]. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.073.
- [7] F. Scala, "Particle agglomeration during fluidized bed combustion: Mechanisms, early detection and possible countermeasures", *Fuel Processing Technology*, årg. 171, s. 31–38, 2018, [Online]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.11.001.
- [8] M. Bartels, W. Lin, J. Nijenhuis, F. Kapteijn och J. R. van Ommen, "Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention", *Progress in Energy and Combustion Science*, årg. 34, nr 5, s. 633–666, 2008, [Online]. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.04.002.
- [9] E. Karlton, et al., "Wood Ash Recycling – Possibilities And Risks", i *Sustainable use of forest biomass for energy: a synthesis with focus on the Baltic and Nordic region*, D. Röser, A. Asikainen, K. Raulund Rasmussen, I. Stupak, utg., Dordrecht, Nederländerna: Springer, 2008, kap. 4, [Online]. URL: <https://www.springer.com/us/book/9781402050534>.
- [10] W. Zhang, Z. Zhu och C. Y. Cheng, "A literature review of titanium metallurgical processes", *Hydrometallurgy*, årg. 108, nr 3, s. 177–188, 2011, [Online]. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.04.005.
- [11] Skogsstyrelsen, *Rekommendationer vid uttag av avverkningsrester och askåterföring*, ser. 0283-4413 ; 2008:2. Jönköping: Skogsstyrelsen, 2008, [Online]. URL: <https://www.skogsstyrelsen.se/globalassets/bruks-skog/godsling/rekommendationer-avverkningsrester-och-askaterforing.pdf>.
- [12] Energimyndigheten, *Miljöeffekter av skogsbränsleuttag och askåterföring i Sverige : en syntes av Energimyndighetens forskningsprogram 1997 till 2004*, ser. ER: 2006:44. Eskilstuna: Statens energimyndighet, 2006.
- [13] Skogsstyrelsen, "Skogsbränsle, grot", 2017, [Online]. URL: <https://www.skogsstyrelsen.se/bruks-skog/skogsbransle/> (hämtad 2019-03-07).
- [14] F. Normann, M. Rydén, R. Johansson, L.-E. Åhman, S. Harvey och L. Elmroth, *Energiteknik - Version för Energiteknik - ENM160 - 2016*. Avdelningen för Energiteknik, Chalmers Tekniska Högskola, 2016.
- [15] Nationalencyklopedin, "Rutil", [Online]. URL: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/rutil> (hämtad 2019-05-03).

- [16] K. K. Sahu, T. C. Alex, D. Mishra och A. Agrawal, "An overview on the production of pigment grade titania from titania-rich slag", *Waste Manage Res* 2006, s. 75, 2006, [Online]. DOI: 10.1177/0734242X06061016.
- [17] D. Filippou och G. Hudon, "Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment industries", *JOM*, årg. 61, nr 10, s. 36, okt. 2009, [Online]. DOI: 10.1007/s11837-009-0150-3.
- [18] KRONOS Worldwide, Inc., "History", 2012, [Online]. URL: <https://kronostio2.com/en/about-kronos/company-history> (hämtad 2019-05-06).
- [19] F. Lind, A. Corcoran och H. Thunman, "Validation of the oxygen buffering ability of bed materials used for OCAC in a large scale CFB boiler", *Powder Technology*, årg. 316, s. 462–468, 2017, [Online]. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.12.048.
- [20] Nationalencyklopedin, "Trädbränsle", [Online]. URL: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/tr%C3%A4dbr%C3%A4nsle> (hämtad 2019-03-05).
- [21] Energimyndigheten, *Produktion av oförädlade trädbränslen 2016*, ser. ES: 2017:9. Eskilstuna: Energimyndigheten, 2016.
- [22] Nationalencyklopedin, "Aska", [Online]. URL: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/aska> (hämtad 2019-03-05).
- [23] R. M. Pitman, "Wood ash use in forestry – a review of the environmental impacts", *Forestry: An International Journal of Forest Research*, årg. 79, nr 5, s. 563–588, 2006, [Online]. DOI: 10.1093/forestry/cpl041.
- [24] Wood Ash Database, Sveriges Lantbruksuniversitet, "Bottenaska", 2006, [Online]. URL: http://woodash.slu.se/swe/page.cfm?id=ashtypes_bot (hämtad 2019-04-17).
- [25] B. M. Steenari, L. G. Karlsson och O. Lindqvist, "Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration", *Biomass and Bioenergy*, årg. 16, nr 2, s. 119–136, 1999, [Online]. DOI: 10.1016/S0961-9534(98)00070-1.
- [26] Svenska Miljöinstitutet, "Avfallshierarkin", 2016, [Online]. URL: <https://www.ivl.se/sidor/vara-omraden/avfall/avfallshierarkin.html> (hämtad 2019-02-26).
- [27] N. Huotari, E. Tillman-Sutela, M. Moilanen och R. Laiho, "Recycling of ash – For the good of the environment?", *Forest Ecology and Management*, årg. 348, s. 226–240, 2015, [Online]. DOI: 10.1016/j.foreco.2015.03.008.
- [28] G. N. Mitra, "Potassium (K) Uptake", i *Regulation of Nutrient Uptake by Plants: A Biochemical and Molecular Approach*. New Dehli, Indien: Springer, 2015, kap. 4, [Online]. URL: <https://www.springer.com/gb/book/9788132223337>.
- [29] —, "Calcium (Ca) Uptake", i *Regulation of Nutrient Uptake by Plants: A Biochemical and Molecular Approach*. New Dehli, Indien: Springer, 2015, kap. 5, [Online]. URL: <https://www.springer.com/gb/book/9788132223337>.
- [30] A. Saarsalmi, A. Smolander, M. Kukkola, M. Moilanen och J. Saramäki, "30-Year effects of wood ash and nitrogen fertilization on soil chemical properties, soil microbial processes and stand growth in a Scots pine stand.", *Forest Ecology and Management*, årg. 278, s. 63–70, 2012, [Online]. DOI: 10.1016/j.foreco.2012.05.006.
- [31] B. Hånell, *Arealer för skogsgödsling med träaska och torvaska på organogena jordar i Sverige*, ser. 0282-3772 ; 872. Stockholm: Värmeforsk, 2004, [Online]. URL: <https://energiforsknedia.blob.core.windows.net/media/19098/arealer-for-skogsgodsling-med-traaska-och-torvaska-pa-organogena-jordar-i-sverige-varmeforskrappport-872.pdf>.
- [32] Statens Geotekniska Institut, "Deponier och avfall", 2018, [Online]. URL: <http://www.swedgeo.se/sv/vagledning-i-arbetet/deponi/> (hämtad 2019-02-26).

- [33] Naturvårdsverket, "Deponering av avfall: Vägledning om regelverket inom deponeringsområdet", 2018, [Online]. URL: <https://www.naturvardsverket.se/Stod-i-miljoarbetet/Vagledningar/Avfall/Deponering-av-avfall-/> (hämtad 2019-02-26).
- [34] S. 2001:512, *Förordning av deponering av avfall*, [Online]. URL: http://www.riksdagen.se/sv/dokument-lagar/dokument/svensk-forfattningssamling/forordning-2001512-om-deponering-av-avfall_sfs-2001-512 (hämtad 2019-02-26).
- [35] Naturvårdsverket, "Klassning av farligt avfall- detta är farligt avfall", 2013, [Online]. URL: <https://www.naturvardsverket.se/upload/stod-i-miljoarbetet/vagledning/avfall/klassificering/farligt-avfall-klassificering-20130213.pdf> (hämtad 2019-02-28).
- [36] S. 2012:371, *Förordning om ändring i förordningen om deponering av avfall*, [Online]. URL: http://www.riksdagen.se/sv/dokument-lagar/dokument/svensk-forfattningssamling/forordning-2001512-om-deponering-av-avfall_sfs-2001-512 (hämtad 2019-02-28).
- [37] Avfall Sverige, "Deponering", 2019, [Online]. URL: <https://www.avfallsverige.se/avfallshantering/avfallsbehandling/deponering/> (hämtad 2019-02-26).
- [38] G. M. Hieftje, "Atomic spectrometry", 2014, [Online]. DOI: 10.1036/1097-8542.060800.
- [39] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis, 7th edition*. W. H. Freeman and Company, 2007.
- [40] *SPECIFICATIONS PinAAcle 500 Flame AA Spectrometer*, Instrulab, USA, [Online]. URL: <http://www.instrulab.com.ar/pdfs/espectro/octubre2015/Pinnacle%5C%20500%5C%20Specifications.pdf> (hämtad 2019-03-05).
- [41] M. J. Cope och G. F. Kirkbright, "Some aspects of analytical atomic emission spectroscopy using inductively coupled plasma sources", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, årg. 16, s. 581-588, 1983, [Online]. DOI: 10.1088/0022-3735/16/7/001.
- [42] Hitachi High-Technologies Corporation, *Let's Familiarize Ourselves with the SEM!* Tokyo: Hitachi High-Technologies Corporation, 2013.
- [43] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, ser. Springer series in optical sciences. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998, [Online], vol. 45. DOI: 10.1007/978-3-540-38967-5.
- [44] M. Halvarsson och A. Jansson, "Elektronmikroskopi", 2012, [Online]. URL: <https://www.chalmers.se/sv/centrum/fysikcentrum/utbildning/fol/Documents/LABPMF9.pdf>.
- [45] Nationalencyklopedin, "Svepelektronmikroskop", [Online]. URL: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/elektronmikroskop/svepelektronmikroskop> (hämtad 2019-03-26).
- [46] B. L. Dutrow och C. M. Clark, "X-ray Powder Diffraction (XRD)", 2017, [Online]. URL: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html (hämtad 2019-03-12).
- [47] P. Hofmann, *Solid state physics - an introduction*. Wiley-VCH Verlag GmbH och co.KGaA, 2015.
- [48] O. Pettersson, "Tungmetaller i odling och miljö", *Aktuellt från lantbruksuniversitetet*, årg. 422, 1994.
- [49] Lenntech, "Aluminum and water: reaction mechanisms, environmental impact and health effects", 2019, [Online]. URL: <https://www.lenntech.com/periodic/water/aluminium/aluminum-and-water.htm> (hämtad 2019-04-10).
- [50] CAMEO Chemicals, "Wollastonite: Physical Properties", 2019, [Online]. URL: <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/21230> (hämtad 2019-04-10).

Appendix 1

8.1 Resultat från AAS

I tabell 4 och 5 presenteras medelvärden urlakad vikt-% kalium respektive kalcium för samtliga prov-upsättningar. Dessa resultat beräknades utgående från resultaten i andra omgångens AAS-resultat.

Tabell 4: Medelvärden för urlakad viktprocent i AAS [M].

Fraktion	Ämne	Behandling	Dagar Lakade	Viktprocent
M	K	Icke-Mortlad	1	0,737490358
M	K	Icke-Mortlad	3	0,777634161
M	K	Icke-Mortlad	10	0,735864008
M	K	Mortlad	1	0,747353343
M	K	Mortlad	3	0,747815948
M	K	Mortlad	10	0,685428843
M	Ca	Icke-Mortlad	3	1,34511806
M	Ca	Icke-Mortlad	10	3,174218251
M	Ca	Mortlad	3	1,273410214
M	Ca	Mortlad	10	3,17785832

Tabell 5: Medelvärden för urlakad viktprocent i AAS [OM].

Fraktion	Ämne	Behandling	Dagar Lakade	Viktprocent
OM	K	Icke-Mortlad	1	0,289246298
OM	K	Icke-Mortlad	3	0,371059696
OM	K	Icke-Mortlad	10	0,333506826
OM	K	Mortlad	1	0,310270172
OM	K	Mortlad	3	0,37161656
OM	K	Mortlad	10	0,353783223
OM	Ca	Icke-Mortlad	3	0,734367778
OM	Ca	Icke-Mortlad	10	2,743426295
OM	Ca	Mortlad	3	0,637372742
OM	Ca	Mortlad	10	2,588374384

I tabell 6 och 7 presenteras hur proverna späts för att ligga inom kalibreingsintervallet vid AAS-analysen. För omagnetisk fraktion lakad tre dagar gjordes inga analyser för kalcium i första omgången, därav ”-”.

Tabell 6: Spädning av lakadvätksa inför AAS-analys [Första omgången].

Fraktion	Ämne	Behandling	Dagar Lakade	Spädning [ml prov/ml vatten]
M	K	Icke-Mortlad	3	0,05/9,95
M	K	Icke-Mortlad	10	0,25/4,75
M	K	Mortlad	3	0,05/9,95
M	K	Mortlad	10	0,25/4,75
M	Ca	Icke-Mortlad	3	0,05/9,95
M	Ca	Icke-Mortlad	10	ingen
M	Ca	Mortlad	3	0,05/9,95
M	Ca	Mortlad	10	ingen
OM	K	Icke-Mortlad	3	0,05/9,95
OM	K	Icke-Mortlad	10	0,25/4,75
OM	K	Mortlad	3	0,05/9,95
OM	K	Mortlad	10	0,25/4,75
OM	Ca	Icke-Mortlad	3	–
OM	Ca	Icke-Mortlad	10	ingen
OM	Ca	Mortlad	3	–
OM	Ca	Mortlad	10	ingen

Tabell 7: Spädning av lakadvätksa inför AAS-analys [Andra omgången].

Fraktion	Ämne	Behandling	Dagar Lakade	Spädning [ml prov/ml vatten]
M	K	Icke-Mortlad	1	(1/9) och (0,5/9,5)
M	K	Icke-Mortlad	3	0,5/9,5
M	K	Icke-Mortlad	10	1/4
M	K	Mortlad	1	(1/9) och (0,5/9,5)
M	K	Mortlad	3	0,5/9,5
M	K	Mortlad	10	1/4
M	Ca	Icke-Mortlad	3	0,25/9,75
M	Ca	Icke-Mortlad	10	0,5/4,5
M	Ca	Mortlad	3	0,25/9,75
M	Ca	Mortlad	10	0,5/4,5
OM	K	Icke-Mortlad	1	(1/9) och (0,5/9,5)
OM	K	Icke-Mortlad	3	1/8
OM	K	Icke-Mortlad	10	(bara originalspädning)
OM	K	Mortlad	1	(1/9) och (0,5/9,5)
OM	K	Mortlad	3	1/8
OM	K	Mortlad	10	(bara originalspädning)
OM	Ca	Icke-Mortlad	3	0,25/9,75
OM	Ca	Icke-Mortlad	10	0,5/4,5
OM	Ca	Mortlad	3	0,25/9,75
OM	Ca	Mortlad	10	0,5/4,5

8.2 Resultat från ICP-OES

I tabell 8 och 9 presenteras medelvärden för urlakad vikt-% kalium och kalicium ur magnetiska respektive omagnetiska fraktioners provuppsättningar beräknade utgående från resultatet från ICP-analysen. Även gram urlakat ämne per kilogram torr aska är presenterat.

Tabell 8: Medelvärden för urlakad viktprocent i ICP-OES [M].

Fraktion	Ämne	Behandling	Dagar Lakade	Viktprocent	g urlakat ämne / kg torr aska
M	K	Icke-Mortlad	1	0,697886492466447	7,00
M	K	Icke-Mortlad	3	0,717400718358887	7,17
M	K	Icke-Mortlad	10	0,960575771192596	9,61
M	K	Mortlad	1	0,719675814394659	7,20
M	K	Mortlad	3	0,672869499786461	6,73
M	K	Mortlad	10	0,973997125950742	9,74
M	Ca	Icke-Mortlad	1	0,236419844143277	2,36
M	Ca	Icke-Mortlad	3	0,248195136242746	2,48
M	Ca	Icke-Mortlad	10	0,717638592803451	7,18
M	Ca	Mortlad	1	0,23945497374676	2,40
M	Ca	Mortlad	3	0,244944311135455	2,45
M	Ca	Mortlad	10	0,718641784646075	7,19

Tabell 9: Medelvärden för urlakad viktprocent i ICP-OES [OM].

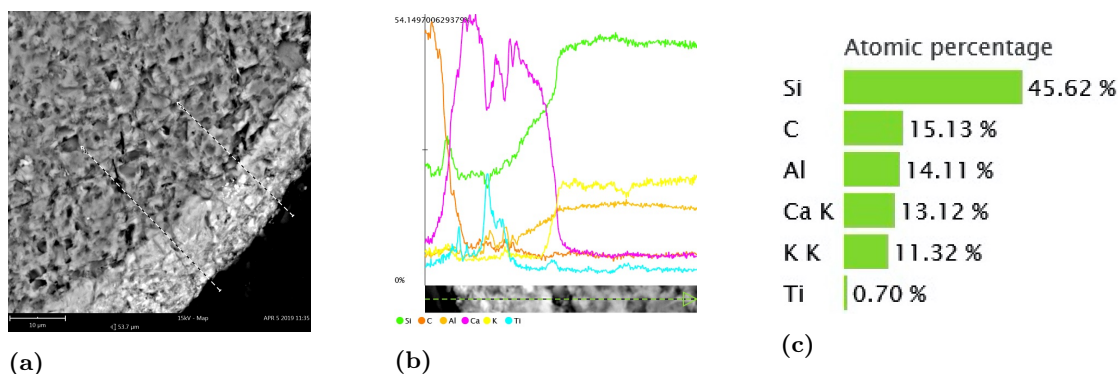
Fraktion	Ämne	Behandling	Dagar Lakade	Viktprocent	g Ämne / kg Torr aska
OM	K	Icke-Mortlad	1	0,33105708243901	3,31
OM	K	Icke-Mortlad	3	0,314740350600409	3,15
OM	K	Icke-Mortlad	10	0,642954848056557	6,43
OM	K	Mortlad	1	0,351752251947681	3,52
OM	K	Mortlad	3	0,336823111385492	3,37
OM	K	Mortlad	10	0,666326437908531	6,66
OM	Ca	Icke-Mortlad	1	0,179553477193434	1,80
OM	Ca	Icke-Mortlad	3	0,166614590684229	1,67
OM	Ca	Icke-Mortlad	10	0,690366602292166	6,90
OM	Ca	Mortlad	1	0,179781503980342	1,80
OM	Ca	Mortlad	3	0,147328096650088	1,47
OM	Ca	Mortlad	10	0,662493360066041	6,62

Appendix 2

8.3 Resultat från SEM-EDS

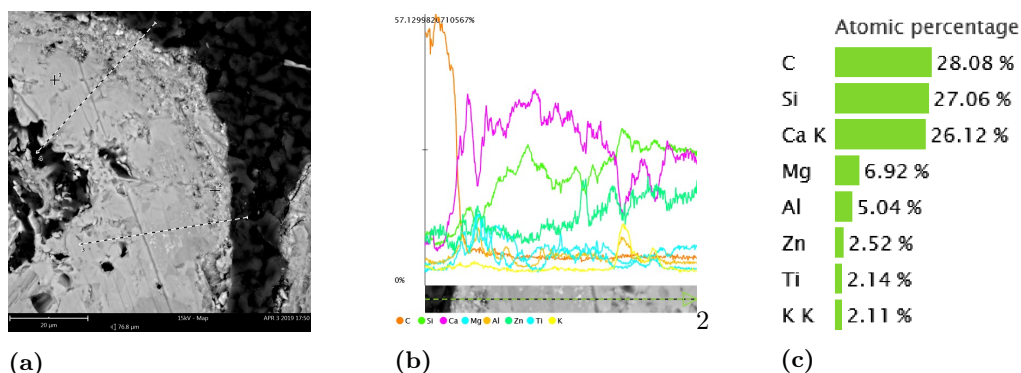
Ickemagnetiskt prov

I figur 15 visas partikelbild, linjeanalys samt atomkoncentrationer för typisk sandpartikel i icke-magnetiskt prov. Sandpartiklarna är de partiklar som i översiktssbilderna i figur 10 som är av mörkare karaktär med ett mycket tunt ljus lager.



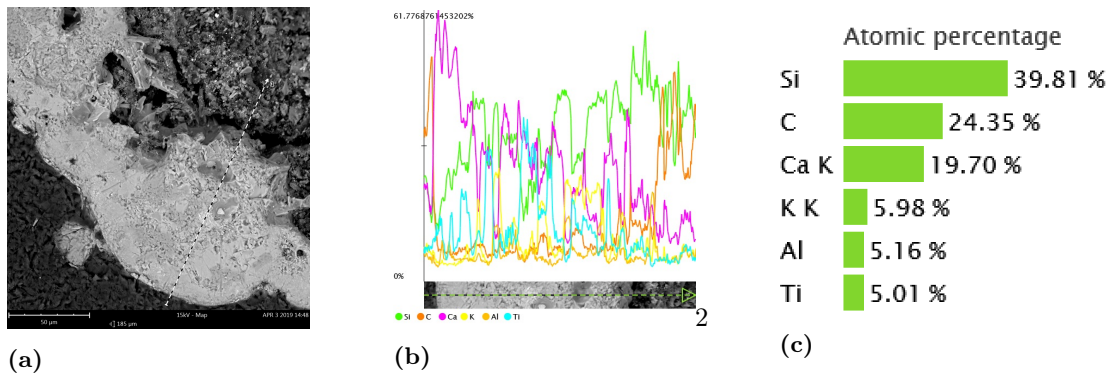
Figur 15: Analys av sandpartikel i icke-magnetiskt prov där a) visar översiktssbild, b) visar linjeanalys och c) visar atomkoncentration i %.

I figur 16 visas partikelbild, linjeanalys samt atomkoncentrationer för typisk askpartikel i icke-magnetiskt prov. Askpartiklarna är de något mindre partiklar med ljusare karaktär och oregelbunden form som kan hittas i översiktssbilderna i figur 10.



Figur 16: Analys av askpartikel i icke-magnetiskt prov där a) visar översiktssbild, b) visar linjeanalys och c) visar atomkoncentration i %.

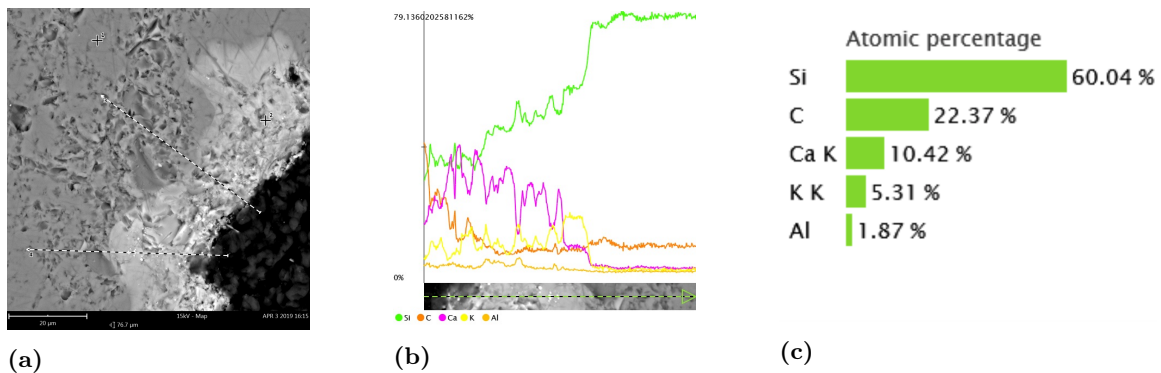
I figur 17 visas partikelbild, linjeanalys samt atomkoncentrationer för typisk stor partikel med mörk mitt och tjockt ljus lager i icke-magnetiskt prov. De stora partiklarna är de partiklarna med mörk kärna och tjockt ljus lager hittas i de båda lakade proven i figur 10.



Figur 17: Analys av stor partikel med mörk mitt och tjockt ljus lager i ickemagnetiskt prov där a) visar översiktssbild, b) visar linjeanalys och c) visar atomkoncentration i %.

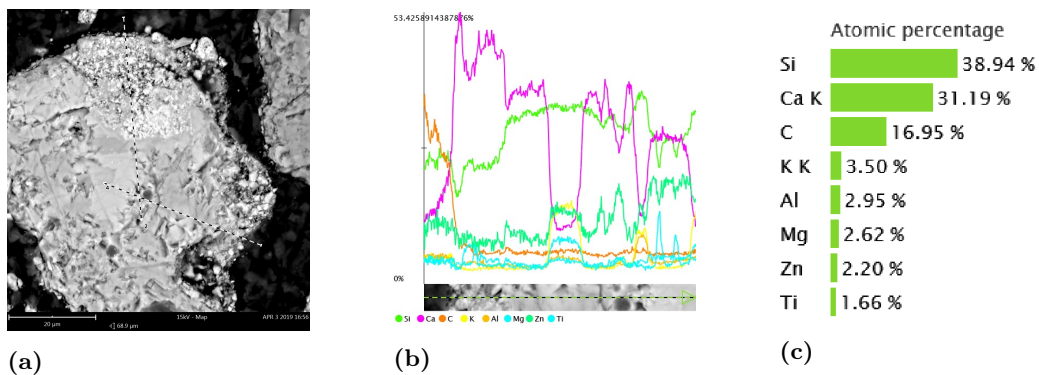
Mortlat ickemagnetiskt prov

I figur 18 visas partikelbild, linjeanalys samt atomkoncentrationer för typisk sandpartikel i mortlat ickemagnetiskt prov. Sandpartiklarna är de partiklar som i översiktssbilderna i figur 11 som är av mörkare karaktär med ett mycket tunt ljus lager.



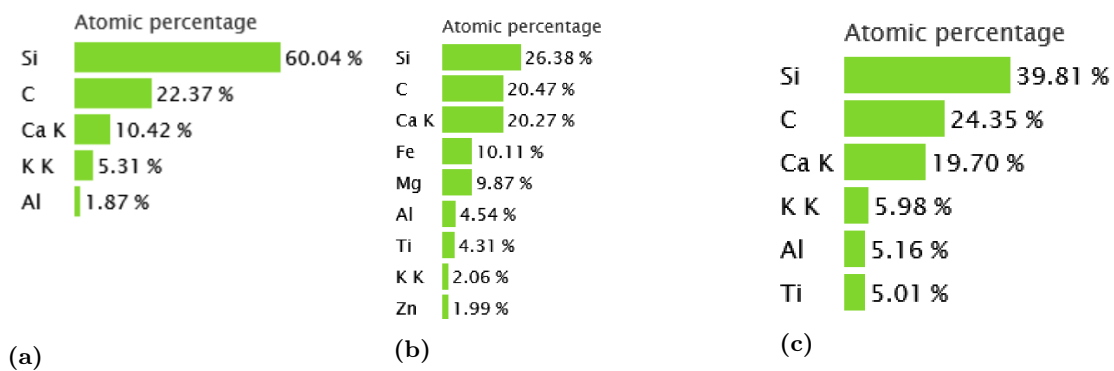
Figur 18: Analys av sandpartikel i mortlat ickemagnetiskt prov där a) visar översiktssbild, b) visar linjeanalys och c) visar atomkoncentration i %.

I figur 19 visas partikelbild, linjeanalys samt atomkoncentrationer för typisk askpartikel i mortlat icke-magnetiskt prov. Askpartiklarna är de något mindre partiklar med ljusare karaktär och oregelbunden form som kan hittas i översiktssbilderna i figur 11.



Figur 19: Analys av askpartikel i mortlat icke-magnetiskt prov där a) visar översiktsbild, b) visar linjeanalys och c) visar atomkoncentration i %.

I figur 20 visas atomkoncentrationer för en tiodagars lakad sandpartikel, askpartikel samt typisk stor partikel med mörk mitt och tjockt ljus lager i icke-magnetiskt prov.

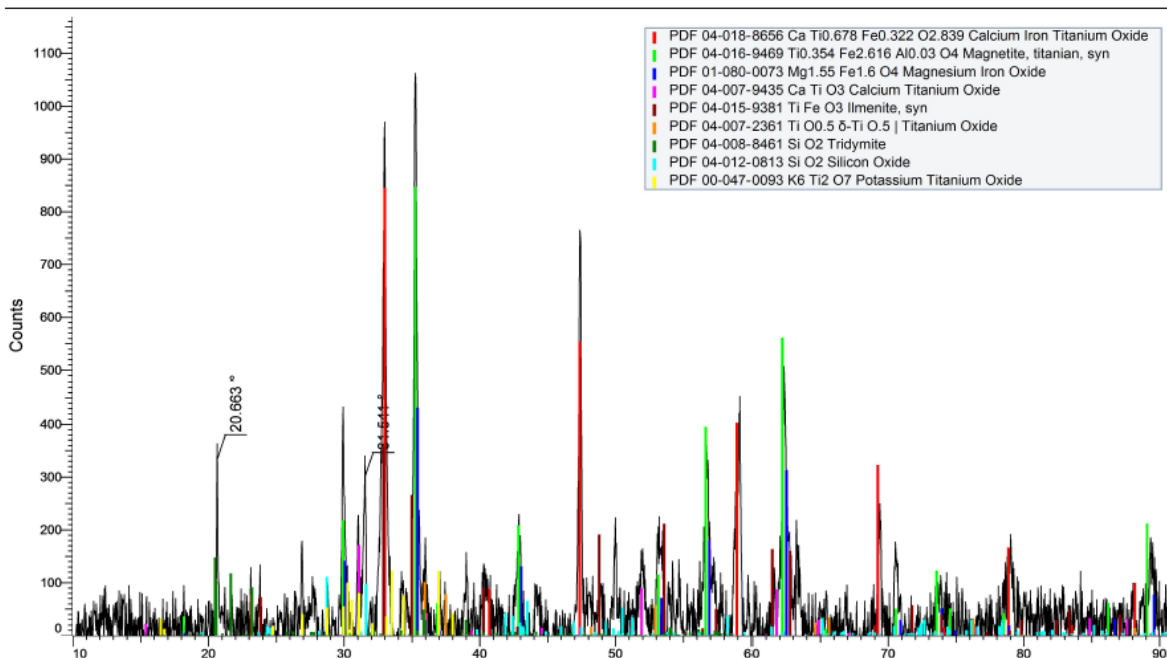


Figur 20: Atomkoncentration av typiska partiklar i icke-magnetiskt fraktion där a) visar sandpartikel, b) visar askpartikel och c) visar stor partikel med mörk mitt och tjockt ljus lager.

Appendix 3

8.4 Resultat från XRD, Magnetisk fraktion

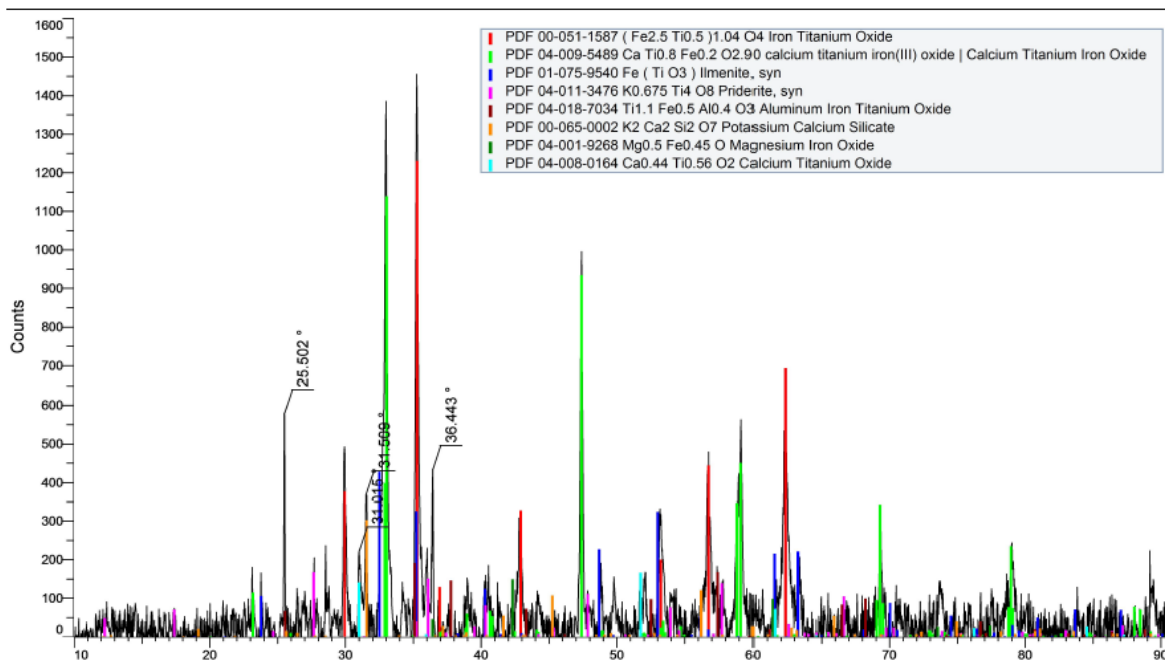
I följande diffraktogram, figur 21, visas intensiteten mot vinkeln för den ej lakade magnetiska fraktionen samt vilka kemiska föreningar som tagits fram genom analys av intensitetstopparna.



Figur 21: XRD-resultat för magnetisk fraktion som ej är lakad.

I figur 21 ses olika intensitetstoppar för olika kemiska föreningar vilka porträtteras i olika färger, efter programmets eget behag. De högsta topparna visar tydlig matchning med kalcium järn titan oxid i rött samt magnetit, titanian, syn i ljusgrönt. De övriga föreningarna matchar i stor utsträckning enbart till en eller fåtalet mindre toppar.

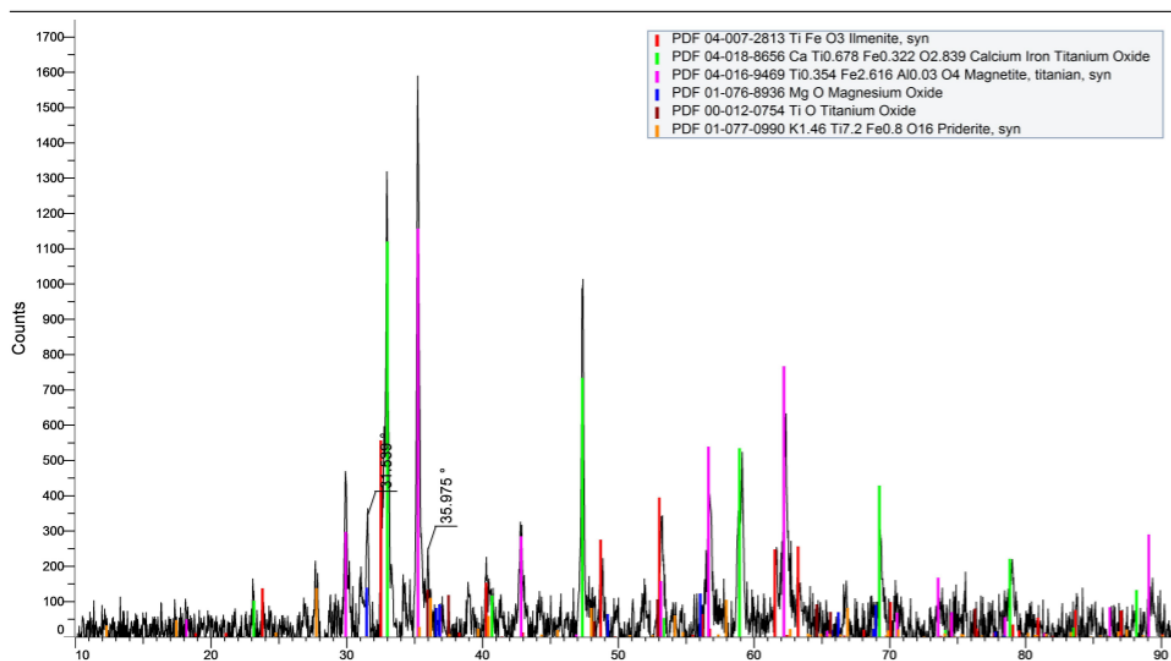
Nästkommende diffraktogram, figur 22 visar intensitet mot vinkel för den magnetiska fraktionen som lakats i 10 dagar samt utförd analys.



Figur 22: XRD-resultat för magnetisk fraktion som är lakad 10 dagar.

Figur 22 visar viss förändring jämfört med resultatet i figur 21 då de högsta intensitetstopparna består av järn titan oxid i rött och kalcium titan järn oxid i ljusgrönt. En av dessa förändringar är alltså att aluminium inte längre är en komponent i de högsta topparna, dock finns det kvar i föreningar med lägre intensitetstoppar. En annan förändring som kan observeras är att mängden av varje komponent som finns i varje förening skiljer sig. Vidare ses också att intensiteten för de högsta topparna har ökat något. Topparna för ilmenit, syn är något mer framträdande i figur 22 än i figur 21.

Följande diffraktogram, figur 23, presenterar intensiteten mot vinkeln samt analys av föreningar gjorda på den mortlade magnetiska fraktionen som lakats i 10 dagar.

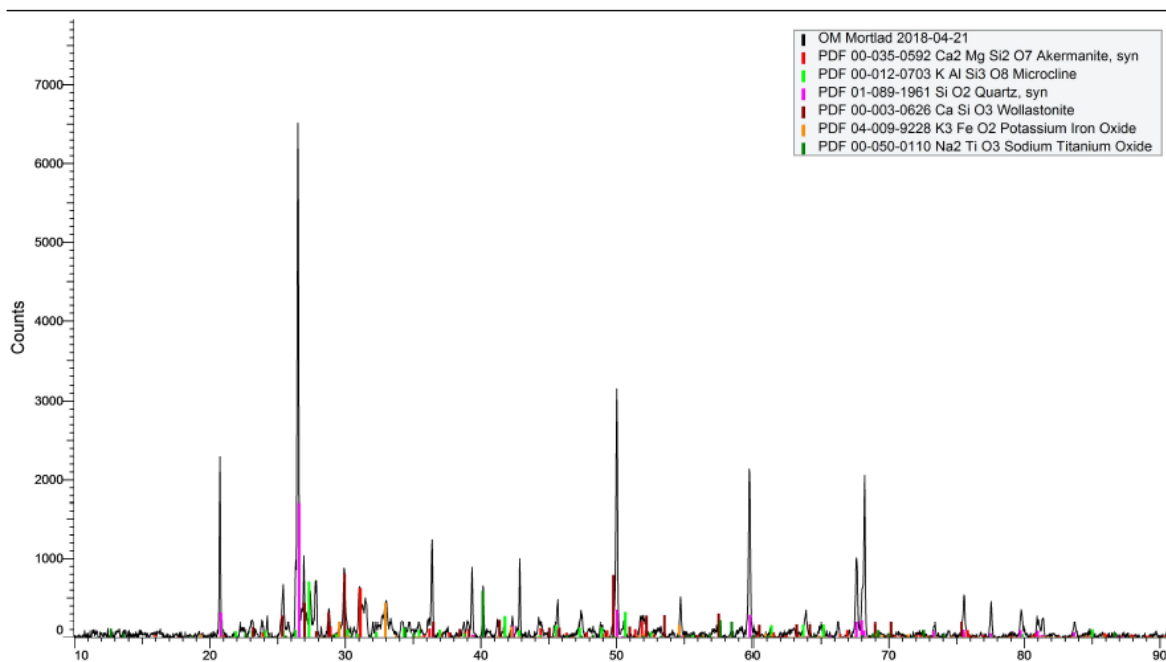


Figur 23: XRD-resultat för magnetisk fraktion, mortlad och lakad 10 dagar.

I figur 23 har ingen förändring skett med avseende på de högsta intensitetstopparna jämfört med figur 21. Däremot är ilmenit, syn topparna högre och mer framträdande än i figur 21, vilket alltså är likt i figur 22.

8.5 Resultat från XRD, Ickemagnetisk fraktion

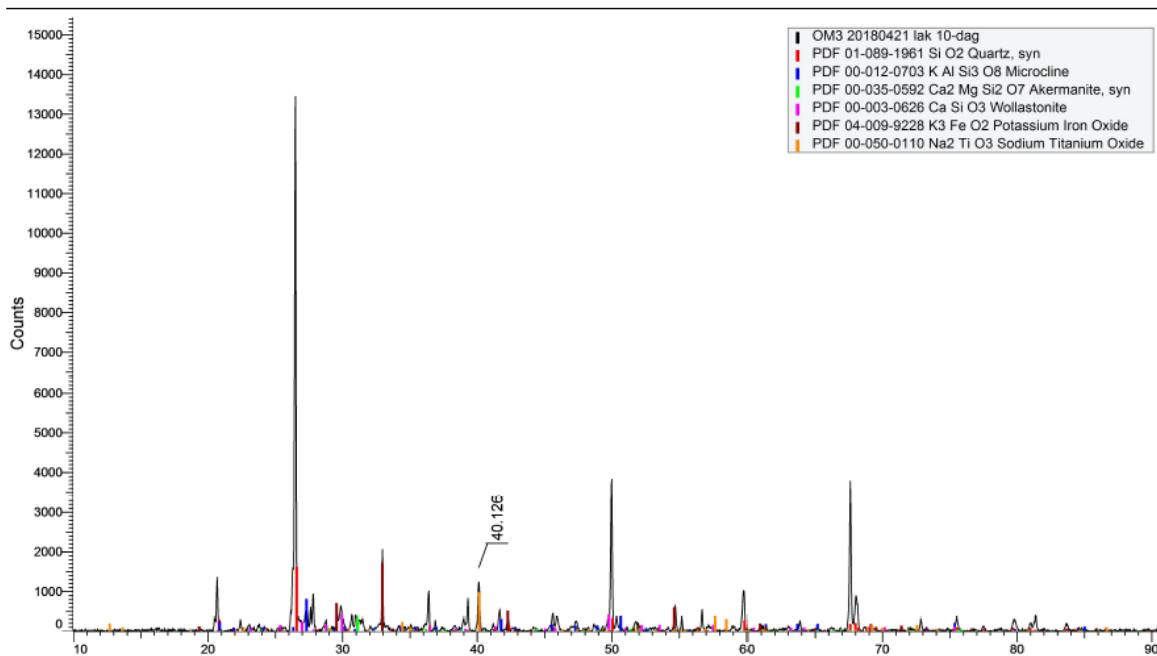
I följande diffraktogram, figur 24, presenteras den ej lakade icke-magnetiska fraktionens intensitetstoppar mot vinkeln samt den utförda analysen av kemiska föreningar.



Figur 24: XRD-resultat för icke-magnetisk fraktion som ej är lakad.

Figur 24 visar tydligt att den ej lakade icke-magnetiska fraktionen till stor del består av föreningar innehållande kisel. Den mest påtagliga föreningen är kvarts, syn eftersom den har matchat med alla högre toppar i diffraktogrammet. De övriga föreningarna matchar med en eller ett fåtal lägre toppar.

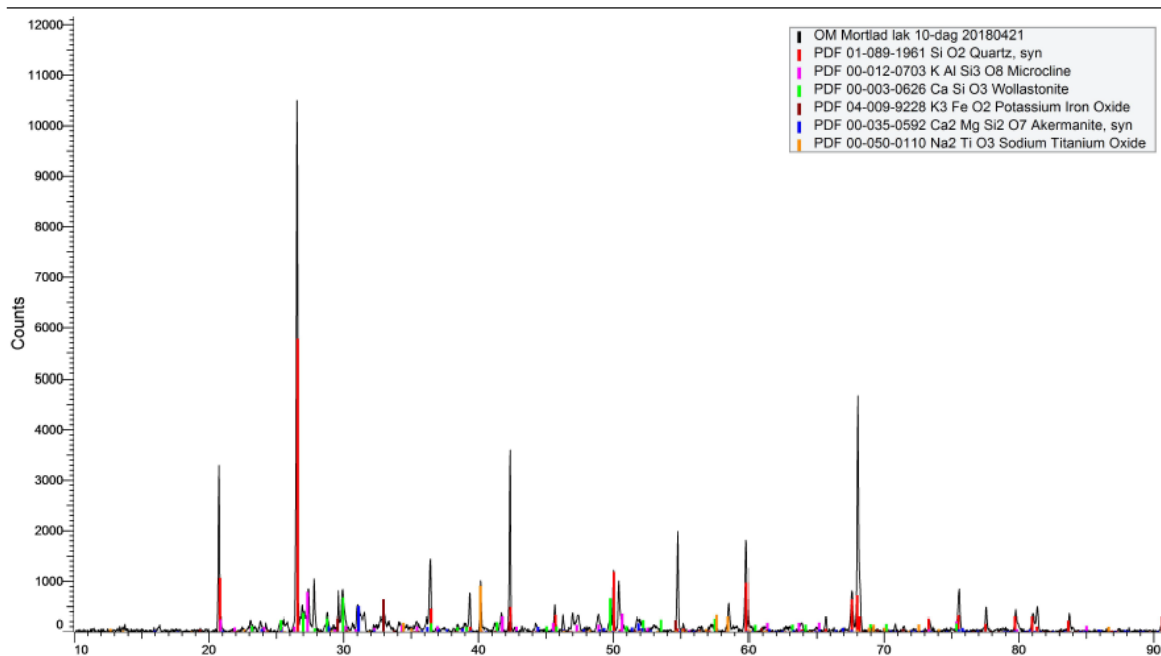
Diffraktogrammet nedan, figur 25, visar intensitet mot vinkel samt analys av kemiska föreningar för den icke-magnetiska fraktionen som har lakats i 10 dagar.



Figur 25: XRD-resultat för icke-magnetisk fraktion som är lakad 10 dagar.

I figur 25 ses liten förändring jämfört med figur 24. Fortfarande är de högsta topparna matchade med kvarts, syn och alla övriga föreningar är samma matchningar. Det som skiljer figurerna åt är höjden på intensitetstopparna då dessa är påtagligt högre i figur 25 än i figur 24. Även flertalet toppar som relativt sett ser låga ut i figur 25 är medelhöga jämfört med topparna i figur 24.

I sista diffraktogrammet, figur 26, visas den mortlade icke-magnetiska fraktionen som lakats i 10 dagar. Diffraktogrammet visar intensitetstopparna mot vinkeln samt analysen som gjorts av kemiska föreningar.



Figur 26: XRD-resultat för icke-magnetisk fraktion, mortlad och lakad 10 dagar.

På samma sätt som för icke-magnetisk fraktion som lakats 10 dagar ses liten skillnad i figur 26 jämfört med figur 24. Kvarts, syn är återigen den dominerande föreningen med de högsta intensitetstopparna. Dessutom är topparna betydligt högre i figur 26 än i figur 24, vilket också sågs i figur 25. De övriga föreningarna ses också i figur 26 vara samma som i de tidigare två diffraktogrammen.