

## Materialåtervinning

*av bottenaska från biomassaservad energiproduktion*

JOHANNA ENGVALL

JOSEFIN GUNNARSSON

TIM HAAGENSEN THORNSTRÖM

SARA LARSSON

MAJA NELLSTRÖM

MARTIN RAISSE

Institutionen för kemi och kemiteknik

Avdelningen för energi och material

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2017

Kandidatarbete KBTX10-17-08

# Materialåtervinning

av bottenaska från biomassaservad energiproduktion

JOHANNA ENGVALL, JOSEFIN GUNNARSSON, TIM HAAGENSEN THORNSTRÖM, SARA LARSSON, MAJA NELLSTRÖM & MARTIN RAISSE

Göteborg 2017 © JOHANNA ENGVALL, JOSEFIN GUNNARSSON, TIM HAAGENSEN THORNSTRÖM, SARA LARSSON, MAJA NELLSTRÖM & MARTIN RAISSE, 2017

Handledare: Pavleta Knutsson & Jesper Knutsson  
Institutionen för kemi och kemiteknik  
Avdelningen för energi och material  
Chalmers tekniska högskola  
SE-412 96 Göteborg  
Sverige  
Telefon + 46 (0)31-772 1000

Omslag:  
Bäddmaterialet, ilmenit, som använts vid förbränning av träpellets i Chalmers CFB-panna. Bilden är förstoraad 200 gånger med svepelektronmikroskopi.  
Göteborg, Sverige 2017

## Abstract

Climate change is a global and increasing problem, primarily caused by carbon dioxide emissions. In order to decrease emissions, associated with electricity and heat production, biomass, has seen an increase in usage. The biomass is combusted in a circulating fluidized bed, where the bed material achieves an efficient heat transfer and oxygenation.

Combustion of biomass is coupled to a string of challenges. One of them being the management of residual flows containing bottom ash, which today is stored in landfill sites. The usage of landfill sites is not a sustainable solution, one of the reasons being the presence of toxic metals in the residual flows. In addition, forests are being depleted of trace metals and a resource in form of metals and bed material are lost. Because of the reasons mentioned above, the residual flows should be reused or recycled instead of being dumped at a landfill site.

The purpose of this project was to examine leaching as a method to enable reuse and recycling of bottom ash, using the following bed materials: olivine, manganese, ilmenite and feldspar.

The laboratory work began with an evaluation of the efficiency of four different leaching agents. These agents were later on used to perform a sequential extraction on ilmenite. Finally, leaching with water as a leaching agent was refined by increasing the temperature and adjusting the pH value. Synthetical sea water was also used as an alternative to regular water.

The sequential extraction performed on ilmenite resulted in a more porous surface, which indicates a change in mechanical and chemical properties. In conclusion, the amount of metals leached is not enough to enable reuse of bottom ash.

A substantial amount of trace metals was leached with water as the agent, as well as a small amount of toxic and other metals. This indicates that the leachate could be returned to forests. The results also show that sea water generally is more efficient in leaching toxic metals. Temperature increase had no significant impact. The adjusting of pH resulted in the highest amount leached substances from all bed materials, although the leachate for this method requires additional reprocessing before usage.

A conclusion regarding the bed materials' ability to be reused could not be made. In order to achieve this, EDX should have been performed as well as experiments in a small-scale laboratory reactor.

To enable reuse of bed material in a fluidized bed, a more manageable leaching agent is needed. With an increase in reused bed material, the amount which today is stored in landfill sites will decrease which means that combustion of biomass becomes a more sustainable process.

## Sammanfattning

Biomassa har börjat användas i allt större utsträckning som alternativ till fossila bränslen. Biobränslet förbränns i en cirkulerande fluidiserad bäddpanna där ett bäddmaterial används för att uppnå en effektiv värmeöverföring och syresättning i pannan.

En av de största utmaningarna kopplat till förbränningen av biomassa är hantering av restproduktflödet, bottenaska, som erhålls. I dagsläget deponeras den största delen av bottenaskan vilket inte är en hållbar lösning, bland annat på grund av att bottenaskan innehåller skadliga metalljoner. Deponering innebär även att näringsämnen utarmas från skogsmark och att en resurs, i form av metaller och bäddmaterial, går förlorad. Därför bör bottenaskan återanvändas eller återvinnas, istället för att läggas på deponi.

Syftet med arbetet var att undersöka lakning som metod för att möjliggöra återanvändning av använt bäddmaterial och återvinning av bottenaska, då bäddmaterialen; olivin, manganmalm, ilmenit och fältspat har använts.

Det laborativa arbetet inleddes med en utvärdering av fyra olika lakningsmedel. Dessa lakningsmedel användes sedan vid utförandet av en sekventiell extraktion på ilmenit. Slutligen optimerades lakning med vatten genom att höja temperaturen samt reglera pH. Även syntetiskt havsvatten undersöktes som ett alternativ till vanligt vatten.

Den sekventiella extraktionen som genomfördes på ilmenit visade att bäddmaterialets yta blev mer porös, vilket tyder på förändringar i mekaniska och kemiska egenskaper. Slutsatsen som dras är att den mängd som urlakades inte är tillräcklig för att möjliggöra återanvändning av bottenaska.

En betydande mängd näringsämnen urlakades med vatten som lakningsmedel. Även små mängder skadliga och övriga metalljoner urlakades. Detta tyder på att lakningsvätskan kan användas för att återföra näringsämnen till skogen. Resultaten visade även att havsvatten främst urlakade skadliga metalljoner. Temperaturökningen gav ingen markant skillnad på urlakningen. Regleringen av pH-värde gav störst total urlakad mängd från samtliga bäddmaterial men lakningsvätskan från denna metod innebär att ytterligare upparbetning krävs innan återanvändning.

Vidare slutsatser angående bäddmaterialets förmåga att återanvändas i förbränningspannan kunde inte dras, då detta hade krävt information från analys med till exempel EDX samt småskaliga experiment i laborationsreaktorer.

För att möjliggöra återanvändning av bäddmaterialen i en förbränningspanna hade ett mer arbetsvänligt lakningsmedel behövts. Med ökad mängd återanvänt bäddmaterial kan mängden som deponeras minska vilket leder till att förbränning av biobränslen blir en mer hållbar process.



# Förord

Detta kandidatarbete har utförts vid institutionen för kemi och kemiteknik på Chalmers tekniska högskola i Göteborg. Arbetet är en experimentell undersökning av möjligheten till förbehandling av bäddmaterial som skulle tillåta dess återanvändning. Förhoppningen är att resultaten ska kunna användas för vidare forskning i ämnet.

Kontaktuppgifter till författarna:

Johanna Engvall: johengva@student.chalmers.se

Josefin Gunnarsson: josgun@student.chalmers.se

Tim Haagensen Thornström: timth@student.chalmers.se

Sara Larsson: larsara@student.chalmers.se

Maja Nellström: nmaja@student.chalmers.se

Martin Raisse: raise@student.chalmers.se

# Innehåll

<b>1</b>	<b>Inledning</b>	<b>1</b>
1.1	Syfte . . . . .	2
1.2	Avgränsningar . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Teori</b>	<b>4</b>
2.1	Cirkulerande fluidiserad bäddpanna . . . . .	4
2.2	Biobränsle . . . . .	6
2.3	Agglomeration . . . . .	6
2.4	Bäddmaterial . . . . .	6
2.5	Restproduktflöden från förbränning av biomassa . . . . .	9
2.6	Hantering av restproduktflöden . . . . .	9
2.6.1	Deponi . . . . .	9
2.6.2	Alternativa användningsområden . . . . .	11
2.7	Askans vattenlöslighet . . . . .	11
2.8	Instrument för analys . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Metod</b>	<b>16</b>
3.1	Utvärdering av lakningsmedel . . . . .	16
3.2	Sekventiell extraktion . . . . .	17
3.3	Optimering av vatten som lakningsmedel . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Resultat</b>	<b>19</b>
4.1	Utvärdering av lakningsmedel . . . . .	19
4.1.1	Lakning med vatten som lakningsmedel . . . . .	21
4.1.2	Lakning med magnesiumdiklorid som lakningsmedel . . . . .	22
4.1.3	Lakning med natriumacetat som lakningsmedel . . . . .	23
4.1.4	Lakning med askorbinsyra som lakningsmedel . . . . .	24
4.1.5	Kungsvatten som lakningsreferens . . . . .	25
4.2	Sekventiell extraktion . . . . .	26
4.3	Optimering av vatten som lakningsmedel . . . . .	28
<b>5</b>	<b>Diskussion och slutsats</b>	<b>34</b>
5.1	Utvärdering av lakningssteg . . . . .	34

5.2	Sekventiell extraktion . . . . .	35
5.3	Optimering av vatten som lakningsmedel . . . . .	35
5.4	Felkällor . . . . .	36
5.5	Framtida försök . . . . .	37
5.6	Slutsats . . . . .	38
<b>Litteraturförteckning</b>		<b>39</b>
<b>A Optiska bilder från SEM</b>		<b>i</b>
<b>B ICP-MS</b>		<b>v</b>
B.1	Förberedelse av prover till ICP-MS . . . . .	v
B.2	Koncentrationsberäkning för ICP-MS . . . . .	v
<b>C Tillverkning av havsvatten</b>		<b>vi</b>
<b>D Rådata</b>		<b>vii</b>
<b>E Uppskalning av lakning</b>		<b>xii</b>

# 1

## Inledning

Klimatförändringar är ett växande globalt miljöproblem som främst orsakas av koldioxidutsläpp från förbränning av fossila bränslen som kol, olja och gas. För att minska utsläppen av koldioxid kopplade till el- och värmeproduktion, har alternativa bränslen som biomassa börjat användas i allt större utsträckning. Till skillnad från fossila bränslen kan biomassa anses vara ett koldioxidneutralt bränsle. Den teknik som används idag och som är mest effektiv vid förbränning av biomassa är cirkulerande fluidiserad bäddpanna (CFB-panna). I en CFB-panna används ett bäddmaterial för att maximera värmeöverföring och syresättning vid förbränningen. Kvantssand är det bäddmaterial som främst används inom industrin idag (Nicklasson, 2015).

Att biomassa anses vara ett koldioxidneutralt bränsle är fördelaktigt, men dess förbränning är kopplad till en rad utmaningar. Ett problem är att alkaliska komponenter i biomassan deltar i oönskade reaktioner med kiseloxid i kvartssanden (Lin, Dam-Johansen & Frandsen, 2003). De oönskade reaktionerna leder med tiden till klumpbildning, även kallat agglomeration, som orsakar sämre värmeledning och fluidisering av bäddmaterialet. Detta leder i sin tur till att bäddmaterialet måste bytas ut kontinuerligt för att upprätthålla en effektiv förbränning (Mettanant, Basu & Butler, 2009).

För att komma tillrätta med problemen som orsakas av agglomeration forskas det på nya typer av bäddmaterial. Forskningen strävar efter att finna nya bäddmaterial som har låg tendens till agglomeration, men som även har katalytiska egenskaper och är syrebärande (Berdugo Vilches, Marinkovic, Seemann & Thunman, 2016). Flera bäddmaterial undersöks och väntas nå marknaden inom de närmsta åren, men även de nya bäddmaterialen kommer behöva bytas ut kontinuerligt. Förhoppningen är dock att utbytet kan ske mer sällan på grund av lägre kiseloxidhalter i de nya bäddmaterialen.

Ett annat problem kopplat till förbränning av biomassa är restproduktflödena, i form av flyg- och bottenaska, som bildas kontinuerligt. Bottenaska, som är agglomerat av aska och förbrukat bäddmaterial, måste antingen återanvändas, återvinnas eller deponeras. I dagsläget sker återanvändning av bottenaskan i väldigt liten utsträckning. Samma sak gäller återvinning. Endast en liten del av bottenaskan används inom byggnadsbranschen som utfyllnad i vägbyggen eller deponier (Ribbing & Bjurström, 2011).

Den största delen av bottenaskan läggs på deponi, vilket inte är en önskvärd lösning på grund av flera olika anledningar. En anledning är att näringsämnen i bottenaskan går förlorad vid deponering. För att undvika utarmning av marken bör näringsämnena i bottenaskan återföras. Deponering av bottenaskan innebär även en förlorad resurs i form av bäddmaterial och metaller som skulle kunna återvinnas. Ytterligare en anledning till att deponering inte är önskvärd är att bottenaskan från förbränning i CFB-pannor innehåller skadliga metalljoner. Dessa kan urlakas vid kontakt med vatten och på så sätt spridas till närliggande miljö (Kleja, Elert, Gustafsson, Jarvis & Norrström, 2006). Utsläpp och spridning av skadliga metalljoner bör undvikas eftersom de bioackumuleras i vävnad hos djur och människor (Gupta & Rastogi, 2008). Närvaron av skadliga metalljoner i bottenaska är inte bara problematiskt vid deponering utan även vid återanvändning och återvinning.

Enligt Gupta och Rastogi (2008) kan olika metoder, såsom lakning, användas för att avlägsna skadliga metalljoner från solida material. Många lakningsprocedurer har undersökts för utvinning av metalljoner men mestadels på flygaska och inte med syftet att återvinna bäddmaterial. Med en väl utformad lakningsmetod kan både skadliga metalljoner och askkomponenter avlägsnas från bottenaskan. Detta ökar möjligheten till återanvändning och återvinning av bottenaskan vilket i sin tur kan minska behovet av deponering.

## 1.1 Syfte

Syftet med projektet var att undersöka lakning som en potentiell metod för att avlägsna metalljoner och näringsämnen från restproduktflödet, bottenaska, som erhålls vid förbränning av biomassa. Det slutliga målet var att undersöka möjligheten till återvinning av bottenaskan eller återanvändning av de alternativa bäddmaterialen, olivin, ilmenit, manganmalm och fältspat.

## 1.2 Avgränsningar

På grund av tekniska begränsningar och tidsbrist, avgränsades projektet enligt följande:

- Utförande av XRD (X-ray diffraction) för att undersöka bäddmaterialens kristallstruktur.
- Utförande av EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) för analys av ytans kemiska sammansättning.
- Optimering av lakningsmedlen genomfördes endast på vatten.
- Sekventiell extraktion utfördes endast för ilmenit.

- Endast positiva joner i lakningsvätskan undersöktes.
- Studien utfördes endast på bottenaska från förbränning av ett biobränsle, träpellets.

Om fler analysmetoder hade använts för såväl fast- som vätskefas hade mer information kunnat erhållas rörande avlägsnandet av aska från bäddmaterialet. Med hjälp av IC (Ion Chromatography) hade även negativa joner kunnat detekteras i lakningsvätskan. Genom EDX hade en specifik sammansättning av bottenaskans yta kunnat fås och därigenom en tydligare bild av lakningens inverkan. Baserat på denna information hade en lämplig lakningsmetod för respektive bäddmaterial enklare kunnat utformats. Sammanfattningsvis hade det varit möjligt att avgöra om återanvändning av bäddmaterial eller återvinning av metaller hade varit aktuellt.

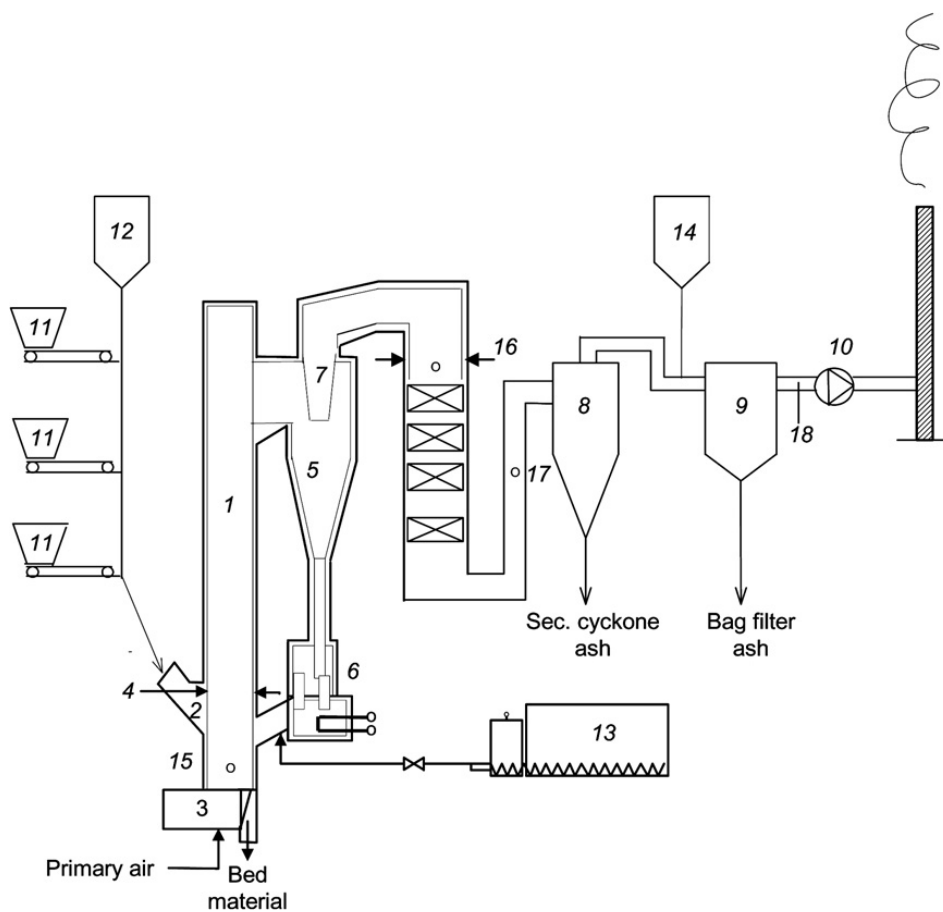
# 2

## Teori

I detta avsnitt presenteras teorin som ligger till grund för genomförandet av arbetet. Inledningsvis beskrivs den cirkulerande fluidiserad bäddpanna (CFB-panna) som drivs på Chalmers, följt av teori kring biobränsle med fokus på träpellets. Vidare introduceras problemet agglomeration av aska och bäddmaterial, som kan uppstå vid förbränning. Därefter presenteras de undersökta bäddmaterialen och restproduktflödena som bildas vid förbränning av biomassa. Vidare beskrivs hur hanteringen av restproduktflödena går till och slutligen redogörs för hur vattenlöslighet kan användas för att avlägsna komponenter från bottenaska.

### 2.1 Cirkulerande fluidiserad bäddpanna

Bäddmaterialen som har undersökts i detta arbete har använts i CFB-pannan på Chalmers tekniska högskola. I figur 2.1 presenteras en schematisk bild över CFB-pannan (Pettersson, Zevenhoven, Steenari & Åmand, 2008). Pannan består bland annat av en förbränningskammare samt en primär- och en sekundär-cyklon. I den nedre delen av förbränningskammaren matas bränslet och bäddmaterialet tillsammans. I botten av förbränningskammaren blåser förbränningsluft in kontinuerligt vilket medför att partiklarna övergår i ett vätskeliknande tillstånd som fyller kammaren. De partiklar som når toppen av förbränningskammaren avskiljs i den heta primär-cyklonen. Då partiklarna rör sig nedåt i primär-cyklonen återvinns de från rökgasen och kan därmed återföras i botten av förbränningskammaren. Bottenaskan tas ut i botten av förbränningskammaren. Rökgasen som når primär-cyklonens utlopp kyls varefter de grövsta partiklarna i rökgasen avskiljs i den kalla sekundär-cyklonen. Återstående partiklar tas upp i ett stofffilter (Pettersson m. fl., 2008).



**Figur 2.1:** CFB-pannan på Chalmers tekniska högskola: (1) Förbränningskammare; (2) Bränsletillförel; (3) Inlopp av primärluft; (4) Inlopp av sekundärluft; (5) Het primärcyklon; (6) Förslutning av slingan; (7) Kanal för cyklonutlopp; (8) Kall sekundärcyklon; (9) Stofffilter; (10) Recirkulationsfläkt för rökgaser; (11) Bränslebehållare; (12) Sandbehållare; (13) Slampump; (14) Behållare för hydratiserad kalk; (15) Öppning för provtagning av bottenaska; (16)-(18) Mät punkt (Pettersson m. fl., 2008).



## 2.2 Biobränsle

Biobränsle är ett förnyelsebart bränsle som framställs från någon form av biomassa. Med avseende på ursprung kan biobränslen delas in i; skogsbränslen, halmbränslen och energigrödor (Warell & Egnéus, 2017).

I biobränslen finns askformiga element som Si, Ca, Mg, K, Na och P (Loo & Koppejan, 2008). Dessa element formar alkali-klorider vid förbränningen vilket leder till agglomering. Det finns även en liten mängd Al, Mn och tungmetalljoner i bränslet (Loo & Koppejan, 2008). Dessa metalljoner frigörs vid förbränningen och binder in till askan.

I detta arbete har träpellets använts som biobränsle vid förbränning i en CFB-panna. Bränslet består av träflisor som har sammanpressats till små, cylinderformiga pellets med en diameter på 6-8 mm (Nationalencyklopedin, 2017).

## 2.3 Agglomeration

I en CFB-panna kan partiklarna i bäddmaterialet, som resultat av oönskade reaktioner med askan, klibba ihop och bilda agglomerat (Fryda, Panopoulos & Kakaras, 2008). De oönskade reaktionerna sker på grund av att biobränslen innehåller alkalimetaller (bl.a. Na och K) som reagerar med Cl, Si, Al, S och bildar ett klibbigt lager som smälter i pannan och leder till att bäddmaterialet agglomererar (Lin m. fl., 2003).

Agglomeraten som bildas i pannan beror på bränslets sammansättning, askinnehåll, temperatur och rökgaser (Marinkovic, 2016). Zevenhoven-Onderwater m. fl. (2006) har visat att det finns tre möjliga interaktioner: partikeln agerar som en bärare för asklagret (lagret består av ämnen från bränslet), partiklar och askkomponenter reagerar kemiskt med varandra (lagret består av komponenter från bränslet och bäddmaterialet) eller en kombination av de två interaktionerna.

Agglomeration leder till minskad fluidisering och onödiga stopp av pannan då bäddmaterialet måste bytas (Mettanant m. fl., 2009). Agglomeration kan undvikas genom att använda alternativa bäddmaterial som innehåller låga halter kiseldioxid eller genom att tillsätta komponenter som binder flyktiga alkaliska komponenter (Mettanant m. fl., 2009). Ett annat alternativ är att kontinuerligt byta ut bäddmaterialet.

## 2.4 Bäddmaterial

I en CFB-panna används bäddmaterial för att jämna ut fördelningen av värme och syre i pannan vilket effektiviserar förbränningen. För att uppnå detta krävs vissa mekaniska och kemiska egenskaper hos bäddmaterialet (Marinkovic, 2016). De mekaniska

egenskaper som är önskvärda hos bäddmaterialet är förmågan att stå emot termisk och mekanisk nedbrytning. De kemiska egenskaper som önskas är katalytisk och syrebärande förmåga.

Bäddmaterialets syrebärande förmåga medför, förutom en jämn och effektiv förbränning, att utsläppen av kolmonoxid blir lägre (Nicklasson, 2015). Den syrebärande förmågan bidrar även till ökad pannverkningsgrad och mindre korrosion i pannan, vilket ger lägre kostnader för drift och underhåll.

Användandet av bäddmaterial med katalytiska egenskaper ger en ökad bränsleomsättningsgrad samt låga halter av tjära, svavel och alkalikomponenter i förbränningsgasen (Marinkovic, 2016). Detta är fördelaktigt då både alkalikomponenter och svavel orsakar agglomeration.

Utöver mekaniska och kemiska egenskaper behöver aspekter rörande miljö och ekonomitas i beaktning. Ett bäddmaterial som är billigt och lättillgängligt är fördelaktigt ur ett ekonomiskt perspektiv. Ur ett miljöperspektiv är frånvaro av skadliga ämnen som exempelvis tungmetaller önskvärt. Nedan presenteras de undersökta bäddmaterialens ursprung och egenskaper. Bäddmaterialens typiska kemiska sammansättning presenteras i tabell 2.1.

### **Olivin**

Olivin är namnet på en grupp silikatmineraler som huvudsakligen förekommer i magmatiska bergarter. Kristaller av olivin är glasartade med olivgrön färg, vilket har gett upphov till deras namn. Olivingruppen består av en serie fasta material med varierande mängd  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  och  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  där serien sträcker sig från rent  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  till rent  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Mason, 2015). Olivin har katalytiska egenskaper vid förgasning av kolväten (Vilches, 2016), vilket är en fördel då malmen används som bäddmaterial. Genom att tillsätta oorganiska material som exempelvis  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kan den katalytiska förmågan förbättras ytterligare. Olivins förmåga att transportera syre är dock låg vilket är en nackdel vid förbränning. En annan nackdel är att malmen ofta består av höga halter nickel och krom, vilka är problematiska vid slutförvaring av bottenaskan (Vilches, Marinkovic, Seemann & Thunman, 2016).

### **Manganmalm**

Manganmalm förekommer ofta i kombinationer med järn i jordskorpan (C. Linderholm, Lyngfelt, Cuadrat & Jerndal, 2012). Malmen framställs i stora mängder och är relativt billig. Färgen på manganmalm beror på dess sammansättning som i sin tur beror på varifrån den har utvunnits. Den manganmalm som har använts i detta projekt har en mörkbrun till svart färg och består till störst del av  $\text{MnO}_2$  (Elding, 2017). En fördel med manganmalm som bäddmaterial är dess syrebärande förmåga (Vilches, Lind, Ryde & Thunman, 2017). En annan fördel är att manganmalm är paramagnetiskt, vilket medför att bäddmaterialet lättare kan separeras från askan (C. Linderholm m. fl., 2012).

### Fältspat

Fältspat är en naturligt förekommande malm med stor geografisk spridning. Kristaller av fältspat är färglösa, vita eller rosa och består av aluminiumsilikat med varierande proportioner av Ca, K och Na (Daintith & Martin, 2010). En undergrupp inom fältspatfamiljen är alkali-fältspat vars allmänna formel är  $(K, Na)AlSi_3O_8$ . En fördel med att använda alkali-fältspat som bäddmaterial är att dess höga K- och Na-koncentration förbättrar den katalytiska nedbrytningen av kolväten (Berguerand, Marinkovic, Vilches & Thunman, 2016). Ytterligare en fördel är att fältspat inte bidrar till agglomeration.

### Ilmenit

Ilmenit är en brunsvart malm som huvudsakligen består av järn och titanoxider (Borg, 2015, 8 oktober). Kostnaden för malmen är låg och den produceras i stora mängder över hela världen. Ilmenit är ofarlig för människor och miljö (C. Linderholm m. fl., 2012). Den har även god förmåga att transportera syre samt hög mekanisk styrka och god stabilitet vid förbränning i fluidiserade bäddar (Vilches m. fl., 2017). Ilmenit är även paramagnetisk. Som tidigare nämnt medför detta att separationen av aska från bäddmaterial är lättare att genomföra.

**Tabell 2.1:** Sammansättningen (%w/w) i oanvänt bäddmaterial. Data för sammansättning av alkali-fältspat från Berguerand m. fl. (2016), olivin från Vilches m. fl. (2016) och manganmalm och ilmenit från Vilches m. fl. (2017). Massprocenten för manganmalm och ilmenit summeras inte till hundra eftersom de är i oxiderade tillstånd.

Kemiska ämnen	Olivin	Manganmalm	Alkali-fältspat	Ilmenit
SiO <sub>2</sub>	41.7	7.95	61.5	0.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46	6.42	18.8	0.35
K <sub>2</sub> O	-	1.19	8.4	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.4	7.36	0.11	35.0
CaO	-	2.63	1.2	0.02
Na <sub>2</sub> O	-	-	4.3	-
TiO <sub>2</sub>	-	0.392	0.01	51.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0.08	-
MgO	49.6	0.418	0.04	1.0
MnO <sub>2</sub>	-	59.7	<0.0078	1.3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	-	-	-
NiO	0.32	-	-	-

## 2.5 Restproduktflöden från förbränning av biomassa

Vid förbränning bildas aska, som representerar det oförbrända materialet. Askan från en CFB-panna delas in i flyg- och bottenaska. Flygaskan följer rökgaserna och samlas upp i olika rökgasfilter, se figur 2.1. Bottenaskan, som mestadels består av bäddmaterial och aska som agglomererat, tas ut i botten av pannan (Olsson & Westling, 2002).

I Sverige år 2006 producerades 660 000 ton bottenaska varav 40 000 ton erhöles från biomassa. Motsvarande siffror för flygaska är 500 000 ton respektive 35 000 ton (Ribbing & Bjurström, 2011). Bioaska består till största del av olika föreningar av Ca, Si, Al, Ti, Fe, Mg, Na, K, S och P (Olanders & Steenari, 1995). Sammansättningen av askan beror på vilket biobränsle som används och hur förhållandena vid förbränningen ser ut; vilken typ av panna som används och vid vilken temperatur förbränningen sker.

Beroende på flyktighet och interaktionen mellan bäddmaterialet och askan, kommer askkomponenterna antingen hamna i flyg- eller bottenaskan (Khan, de Jong, Jansens & Spliethoff, 2009). Från förbränning av biomassa blir upp till 3 % av bränslet bottenaska (Ribbing & Bjurström, 2011). I en finsk studie av Dahl, Nurmesniemi, Pöykiö och Watkins (2009) har innehållet i bottenaska specificerats vid förbränning av bland annat pellets, sågspån och bark. Baserat på studien kan motsvarande kvantiteter för svensk bottenaska beräknas, se tabell E.1.

## 2.6 Hantering av restproduktflöden

Nedan beskrivs de negativa konsekvenser som fås av deponering samt hur dessa kan reduceras. Alternativa användningsområden för bottenaskan beskrivs även i detta stycke.

### 2.6.1 Deponi

Avfall som inte kan återanvändas eller återvinnas läggs på deponi, men deponering är inte en hållbar lösning varken socialt, ekonomiskt eller miljömässigt. Samhället strävar därför mot att minimera mängden avfall som läggs på deponi (Arvidsson m. fl., 2012).

En bidragande orsak till att deponering inte är en hållbar lösning är att avfallet kan innehålla skadliga metalljoner. En annan orsak är att deponier upptar stora ytor under en lång tid. De flesta deponier i Sverige kommer med dagens deponeringstakt finnas i 30-100 år (Arvidsson m. fl., 2012). Den uppskattade totala ytan och kostnaden för att täcka över stängda deponier är 25 km<sup>2</sup> respektive 6 miljarder kronor (Svantesson, 2016).

Två huvudsakliga strategier kan användas för att minska de negativa miljöeffekterna som deponering orsakar. Den ena strategin går ut på att utforma deponier på sådant

**Tabell 2.2:** Metalljoner och näringsämnen i mängden bottenaska som produceras årligen i Sverige vid förbränning av biobränslen(Dahl m. fl., 2009)

Ämne	Innehåll i aska (kg per år)
Näringsämnen	
Ca	768 000
P	16 000
S	8 000
Na	4 000
K	3 600
Övriga metalljoner	
Al	368 000
Mg	84 000
Si	10 000
Mn	7 200
Ni	760
Cr	600
Co	100
Mo	40
Skadliga metalljoner	
Zn	6 400
Cu	400
Pb	120
As	120
Cd	12
Hg	1,2

sätt att utsläppen från avfallet minskar på lång sikt. Den andra har som mål att minska både mängd och toxicitet hos det deponerade avfallet (Wigart, 2017).

För att minska mängden som läggs på deponi och främja återvinning har en skatt införts på avfall som deponeras. Skatten infördes år 2000 och har sedan dess höjts från 250 kr till 500 kr per ton avfall (Arvidsson m. fl., 2012), (Regeringskansliet, 2014). Införandet av skatten har bidragit till en kraftig minskning av mängden avfall som läggs på deponi (Arvidsson m. fl., 2012). En åtgärd som kan minska avfallets toxicitet är avlägsnandet av skadliga metalljoner innan deponering. Om denna åtgärd vidtas skulle avfallet kunna deponeras för en lägre kostnad. Åtgärden bidrar även till att möjligheten till återvinning

och återanvändning av avfallet ökar. Detta leder i sin tur till en minskning av mängden avfall som läggs på deponi (Tang, 2015).

### 2.6.2 Alternativa användningsområden

Av restproduktflödena flyg- och bottenaska återanvänds flygaska i störst utsträckning. Flygaskan har visat sig vara lämplig att använda som stabiliserande material i vägar som annars hade drabbats av tjäle (Ribbing & Bjurström, 2011). I samma rapport beskriver Ribbing och Bjurström att andra användningsområden för flygaskan är konstruktionsmaterial för parkeringsplatser och vägar, fyllnadsmaterial i betong och sluttäckning av deponier.

Bottenaskans fina partiklar med ojämn storleksfördelning gör det svårt att använda den som konstruktionsmaterial (Ribbing & Bjurström, 2011). På vissa platser i Sverige har bottenaska från förbränning av biobränsle använts som isolering och fyllning i ledningsgravar (Arm & Tiberg, 2010). Denna användning har på senare tid minskat då bottenaskans höga pH kan orsaka korrosion hos vissa typer av rörledningar. Bottenaska används dock främst som fyllnadsmaterial vid sluttäckning av deponier (Arvidsson m. fl., 2012) då osäkerhet råder kring att använda restproduktflöden, som bottenaska, i gator som kan behöva grävas upp vid renovering (Arm & Tiberg, 2010).

Askor kan även användas som gödning inom skogsbruk. För att detta ska kunna ske måste askan innehålla en tillräckligt stor mängd näringsämnen för att göra nytta, men en begränsad mängd skadliga metalljoner. I dagsläget används endast en liten del av den producerade mängden återförbar aska som gödningsmedel i skogar (Gustavsson & Fråne, 2014). Detta beror främst på att askåterföring inte är kostnadseffektivt jämfört med andra användningsområden.

## 2.7 Askans vattenlöslighet

När bottenaskan deponeras och kommer i kontakt med vatten (t.ex. grund- och regnvatten) kan askan lösas upp i form av joner eller som komplex (Kleja m. fl., 2006). Vidare visade Kleja m. fl. att de urlakade komponenterna hamnar i grundvattnet och/eller vattendrag där de kan vara giftiga för levande organismer.

Hur stor mängd som urlakas från askkomponenterna beror på faktorer som tid, pH, temperatur, storleken av de formade komplexen eller förekomsten av konkurrerande joner (Kleja m. fl., 2006). Piñerez (2013) har genomfört en studie på lakningstid då flygaska har urlakats stegvis med olika lakningsmedel. Detta kallas sekventiell extraktion. Piñerez studie visade att urlakningen av metalljoner stannade av efter sex timmar. Dijkstra, van der Sloot och Comans (2006) visade i sin studie på bottenaska från förbränning av hushållsavfall att mängden näringsämnen som urlakas stannar av efter 24 timmar.

### pH som faktor vid lakning

Av de ovan nämnda faktorerna anses pH vara en av de viktigaste (Zhang, He, Shao & Li, 2008). Askan som läggs på deponi har i regel högt pH (Brannvall & Kumpiene, 2016) men på grund av surt regn kommer pH sänkas i miljön där askan deponeras (Menz & Seip, 2004). I en studie av Wang, Teng, Wang, och Ban (2004) där flygaska från förbränning av hushållsavfall undersöktes, visades det att urlakning av tungmetalljoner främst påverkas av pH. Urlakningen av exempelvis Ag, Cr, Hg, Ni, Pb är högre vid lågt pH. Izquierdo och Querol (2012) visade samma sak i sin studie om lakning av flygbioaska. Vidare visade studien att ämnen såsom As, B, Cr, Mo, Sb, Se, V och W urlakas mer vid ett pH kring 7-10.

### Temperatur som faktor vid lakning

Zhang m. fl. (2008) visade att temperaturen inte har en signifikant inverkan på mängden tungmetalljoner som urlakas. Samtidigt beskriver Ugurlu (2004) i sin studie på flygaska från förbränning av hushållsavfall att en temperaturökning från 23 till 50 °C minskar mängden urlakade tungmetalljoner. I en annan studie av Querol m. fl. (2001) där lakning av flygaska från kolförbränning undersöktes, visas att en större mängd essentiella metaller som K, Ca, Na och Mg urlakas i vatten med en förhöjd temperatur.

Det är också viktigt att ha kunskap om lakningsbeteendet hos de olika komponenterna för att kunna förutspå vad som kommer att ske när aska deponeras alternativt för att möjliggöra materialåtervinning.

## 2.8 Instrument för analys

I detta projekt användes analysinstrumenten Scanning electron microscope (SEM) och Inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). SEM användes för att undersöka bottenaskans topografi före och efter den sekventiella extraktionen samt vid optimering av vatten som lakningsmedel. ICP-MS användes för både kvantitativ och kvalitativ analys av lakningsvätskan. Instrumentet Microwave digester användes även vid lakning med kungsvatten. Instrumenten beskrivs i följande avsnitt.

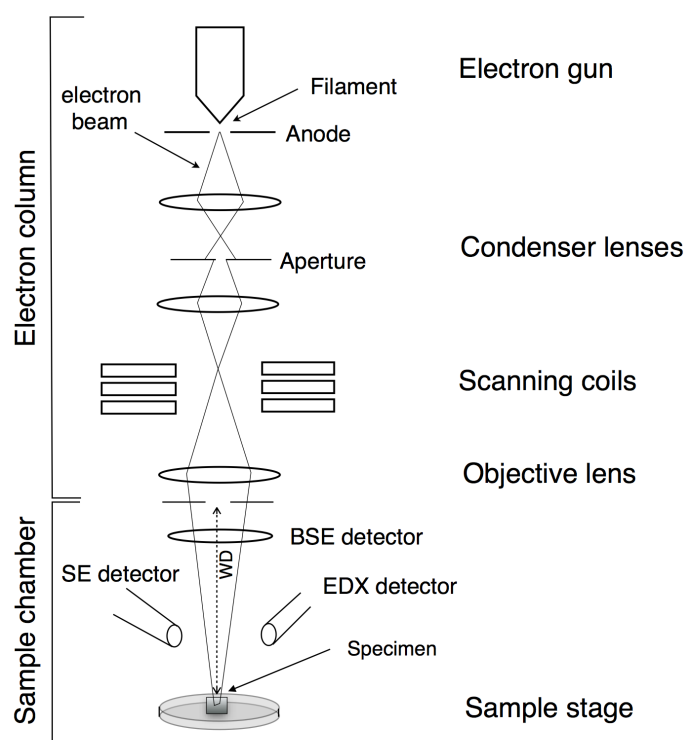
### SEM- Scanning electron microscope

SEM används för att undersöka fasta materials topografi och kemiska sammansättning (Gianfrancesco, 2016). Mikroskopet består av en elektronkolonn och en provkammare (Goldstein m. fl., 2002), vilket illustreras i figur 2.2. I elektronkolonnen, som hålls under vakuum, finns en elektronkälla som genererar elektroner och skapar en elektronstråle. I kolonnen finns även linser som fokuserar elektronstrålen och svepspolar som styr elektronstrålen i x- och y-led.

Den del av provytan som ska avbildas och analyseras, träffas av elektronstrålen i provkammaren (Goldstein m. fl., 2002). Vidare beskriver Goldstein m. fl. att interaktionen mellan elektronstrålen och provytan leder till tre olika signaler i provkammaren; sekundärelektroner, tillbakaspridda elektroner och alstrad röntgenstrålning. Sekundäre-

lektroner är elektroner som emitteras från ytan då provet träffas av elektronstrålen. Dessa elektroner detekteras av en *Everhart-Thornley Detector* (ETD). De tillbakaspridda elektronerna har högre energi än sekundärelektronerna och tränger därför längre ner i provet. Elektronerna emitteras och detekteras av en *Solid State Detector* (SSD).

Den alstrade röntgenstrålen genereras då elektronstrålen träffar provytan och stöter bort en elektron i det inre skalet hos en atom. Den tomma platsen som bildas i det inre skalet ersätts med en elektron från det yttre skalet. Då detta sker alstras röntgenstrålning som detekteras av *Energy Dispersive X-ray* (EDX). Detektorerna mäter de elektroner/fotoner som avges från varje punkt på ytan. Antal upptäckta elektroner styr intensiteten hos den fokuserade elektronstrålen och ger mikroskopet dess utsignal.



**Figur 2.2:** Schematisk bild över ett svepelektronmikroskop (Persdotter, 2017)

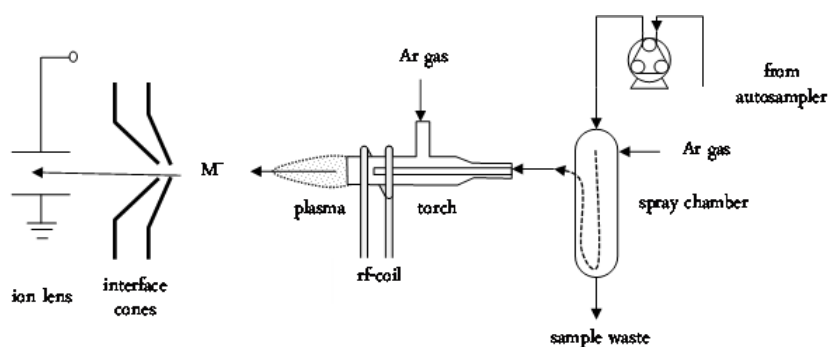
### ICP-MS - Inductively coupled plasma mass spectroscopy

ICP-MS är en metod som används för kvantitativ och kvalitativ analys av komponenterna i en lösning (Thomas, 2013). Instrumentet som har använts i denna studie är en Thermo Fisher iCapQ. Provlösningen pumpas in till en nebulisator och bildar en aerosol med argongas. Därefter transporteras provet till en plasma som genererar envärda katjoner. Dessa katjoner förs vidare till masspektrometern i vilken provet når en quadropol som filtrerar bort oväsentliga analyter, medan joner med en specifik massa-laddningskvot passerar. Därefter detekteras jonerna och en signal, vars intensitet är proportionell mot



koncentrationen av elementet i lösning, erhålls (Thomas, 2013). Som nämnt ovan genereras endast katjoner, vilket innebär att anjoner inte går att detektera med ICP-MS. I figur 2.3 visas en schematisk bild över de olika delarna i ICP-MS.

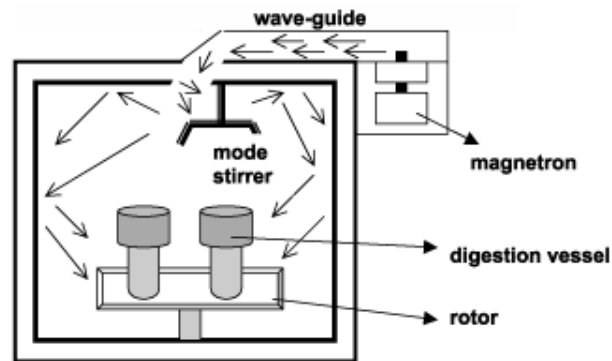
För att kunna tolka resultaten från ICP-MS förbereds standardlösningar bestående av ett eller flera element med kända koncentrationer. Dessa standarder analyseras för att skapa en kalibreringskurva (Gaines, 2005). Då signalresponsen i instrumentet är linjärt i mätområdet kan räta linjens ekvation appliceras och ett värde kan erhållas på elementkoncentrationen i de undersökta proverna. Med ICP-MS kan över 80 grundämnen bestämmas med kort analystid genom att masspektrometern gör snabba svep över de valda massorna.



Figur 2.3: Schematisk bild över ICP-MS (Knutsson, 2013)

### Microwave digester

I en microwave digester exponeras ett prov för en stark syra i ett stängt kärl. Tryck och temperatur ökar med hjälp av mikrovågor. Det låga pH-värdet tillsammans med den höga temperaturen i lösningen leder till att både hastigheten av termisk nedbrytning och lösligheten av tunga metalljoner ökar (Smith & Arsenault, 1996). Lösningen kan sedan analyseras för att ta reda på innehållet i det ursprungliga provet. I figur 2.4 illustreras en schematisk bild över microwave digester.



**Figur 2.4:** Schematisk bild över microwave digester [redigerad] (de Oliveira, 2003)

# 3

## Metod

Det laborativa arbetet syftade till att undersöka hur lakning påverkar bottenaska från förbränning med fyra olika bäddmaterial. Lakningen genomfördes både på använt och oanvänt bäddmaterial där det använda bäddmaterialet har genomgått förbränning. Arbetet inleddes med en analys av bottenaskan med hjälp av SEM, se appendix A. Därefter utvärderades hur fyra olika lakningssteg påverkade bottenaskan med kungsvatten som referens. De olika lakningsstegen med tillhörande lakningstider och pH-värden som har utvärderats i denna rapport, valdes utifrån ett examensarbete av Piñerez (2013) där sekventiell extraktion studerats. De undersökta lakningsstegen användes sedan vid utförandet av en sekventiell extraktion på ilmenit. Det lakningsmedel som är enklast att implementera inom industrin är vatten då det är lättillgängligt, billigt och ofarligt. Lakning med vatten optimerades därför genom att variera pH och temperatur. Havsvatten är, liksom vatten, en lättillgänglig, billig och ofarlig resurs. Därför genomfördes även lakning med syntetiskt havsvatten vid varierad temperatur.

### 3.1 Utvärdering av lakningsmedel

Alla lakningssteg nedan genomfördes på 1 g prov, om inget annat anges.

#### **Steg 1 - Vattenlösliga joner**

Vid extraktion av vattenlösliga joner användes vatten som lakningsmedel. 20 ml MilliQ-vatten adderades till respektive falconrör och proverna sattes på skakning i 24 timmar.

#### **Steg 2 - Utbytbara joner**

20 ml 0,98 M MgCl<sub>2</sub> adderades till proverna i falconrör och skakades i 24 timmar.

#### **Steg 3 - Joner bundna till ytoxider och karbonater**

1 M natriumacetatlösning, vars pH korrigerats med saltsyra till 5,03, användes som lakningsmedel. 10 ml av lösningen adderades till proverna och skakades i 5 timmar.

**Steg 4 - Joner bundna till järn- och manganoxider**

0,2 M askorbinsyra användes som lakningsmedel. 20 ml av askorbinsyran adderades till proverna och skakades i 16 timmar.

**Steg 5 - Restfraktion**

Kungsvatten användes som lakningsmedel. 0,2 g av vardera prov vägdes upp i teflonrör. 12 ml kungsvatten adderades till vardera prov. Teflonrören placerades sedan i en microwave digester under 50 minuter vid 180°C.

Efter vardera steg ovan, centrifugerades proverna i 3 minuter under 2000 g-krafter och dekanterades därefter. Den dekanterade lakningsvätskan analyserades med ICP-MS, förberedelserna finns i appendix B.

**3.2 Sekventiell extraktion**

I den sekventiella extraktionen genomfördes de ovan beskrivna lakningsstegen efter varandra med tre replikat av 5 g använd respektive oanvänd ilmenit. I tabell 3.1 presenteras provmängder och lakningstider för respektive lakningssteg i den sekventiella extraktionen. Efter vardera lakningssteg centrifugerades och dekanterades proverna. Den fasta fasen som erhöles från dekanteringen lakades vidare i efterföljande lakningssteg. Vätskan som erhöles från vardera steg analyserades med ICP-MS. Den fasta fasen från sista steget analyserades med SEM.

**Tabell 3.1:** Lakningsstegen i den sekventiella extraktionen

Steg	Lakningsmedel	Mängd lakningsmedel (ml)	Lakningstid (h)
1	MilliQ-vatten	20	24
2	Magnesiumdiklorid	20	6
3	Natriumacetat	10	6
4	Askorbinsyra	20	16
5	Kungsvatten	12	6

**3.3 Optimering av vatten som lakningsmedel**

Vatten användes som lakningsmedel i det första steget av den sekventiella extraktionen. Detta lakningssteg optimerades genom att undersöka hur höjd temperatur och reglering av pH påverkade lakningen. Vid temperaturhöjningen genomfördes lakning med milliQ-vatten vid rumtemperatur och vid 80°C. Temperaturhöjningen genomfördes på samma sätt med syntetiskt framställt havsvatten som lakningsmedel, se appendix C för recept. Vid pH-regleringen hölls pH på vattnet under 7 då lakningen genomfördes. Optimeringen

genomfördes med tre replikat av 1 g använt respektive oanvänt bäddmaterial och 20 ml lakningsmedel användes till vardera prov.

#### **Rumstemperatur**

Proverna vägdes upp i falconrör och milliQ-vatten adderades till vardera prov. Proverna sattes sedan på skakning i 24 timmar varefter de centrifugerades och dekanterades. Vätskefasen från dekanteringen analyserades med ICP-MS. Proceduren upprepades med havsvatten istället för milliQ-vatten.

#### **Höjd temperatur**

Proverna vägdes upp i plastburkar och milliQ-vatten adderades till vardera prov. Proverna blandades och värmdes under omrörning till 80°C i 24 timmar med hjälp av en värmeplatta. Därefter fördes vätskan över till falconrör för att sedan centrifugeras och dekanteras. Den dekanterande vätskan analyserades med ICP-MS. Proceduren upprepades med havsvatten istället för milliQ-vatten.

#### **Reglering av pH**

Proverna vägdes upp i falconrör och milliQ-vatten adderades till vardera prov. Under 1 h kontrollerades pH-värdet var 15:e minut med hjälp av en pH-mätare. Då pH-värdet var högre än 7 adderades utspädd saltsyra så att pH sjönk under 7. Därefter centrifugerades och dekanterades proverna för att kunna analysera vätskan med ICP-MS.

# 4

## Resultat

Detta avsnitt inleds med en utvärdering av de undersökta lakningsmedlen. Därefter presenteras resultaten från den sekventiella extraktionen som genomfördes på bäddmaterialet, ilmenit. Slutligen redovisas resultatet från optimeringen av vatten som lakningsmedel. Lakningen genomfördes på använt och oanvänt bäddmaterial, där använt bäddmaterial har genomgått förbränning.

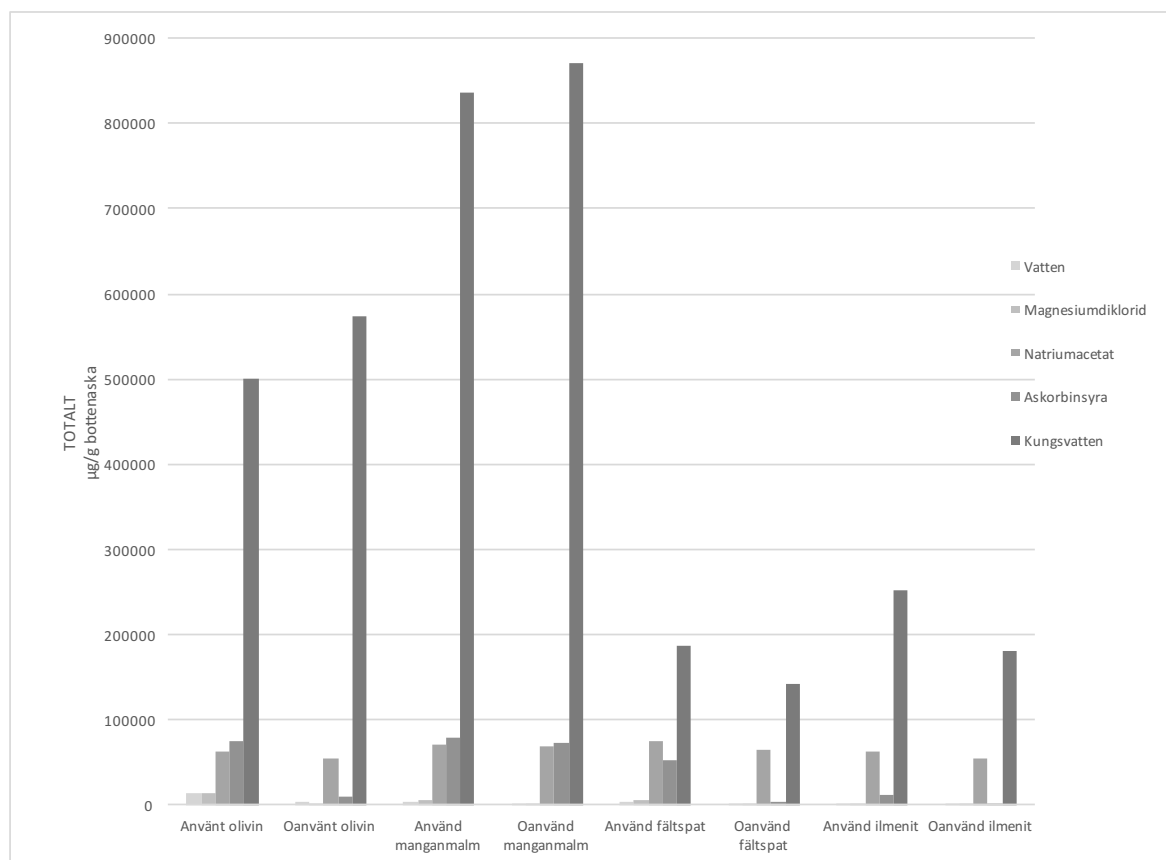
De urlakade komponenterna i kommande figurer har delats in i kategorierna: övriga metalljoner (Ni, Mo, Co, Cr, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Si), skadliga metalljoner (Pb, As, Cd, Zn, Cu) och näringsämnen i jonform (Na, K, P, Ca, S) (Olsson & Westling, 2002), (L. Linderholm, 2017). Kategoriseringen av skadliga metalljoner har gjorts enligt Naturvårdsverkets klassificering av metaller som anses vara miljögifter. Zink och koppar är dock skadliga främst vid höga koncentrationer. I kategorin övriga metalljoner ingår bland annat Cr och Ni som är hälsofarliga vid höga koncentrationen. Värdena i figurerna har tagits fram genom analys av lakningsvätskan med ICP-MS. Vissa koncentrationvärden var negativa vilket innebär att värdena låg under instrumentets detektionsgräns. Dessa värden justerades till noll.

### 4.1 Utvärdering av lakningsmedel

I figur 4.1 presenteras den totala mängden som urlakades från respektive bäddmaterial med de undersökta lakningsmedlen. Kungsvatten används endast som en pseudotalanalys vid jämförelse med de undersökta lakningsmedel. I figurer 4.2-4.6 utvärderas samtliga lakningsmedel var för sig.

### Total urlakningsmängd från respektive lakningsmedel

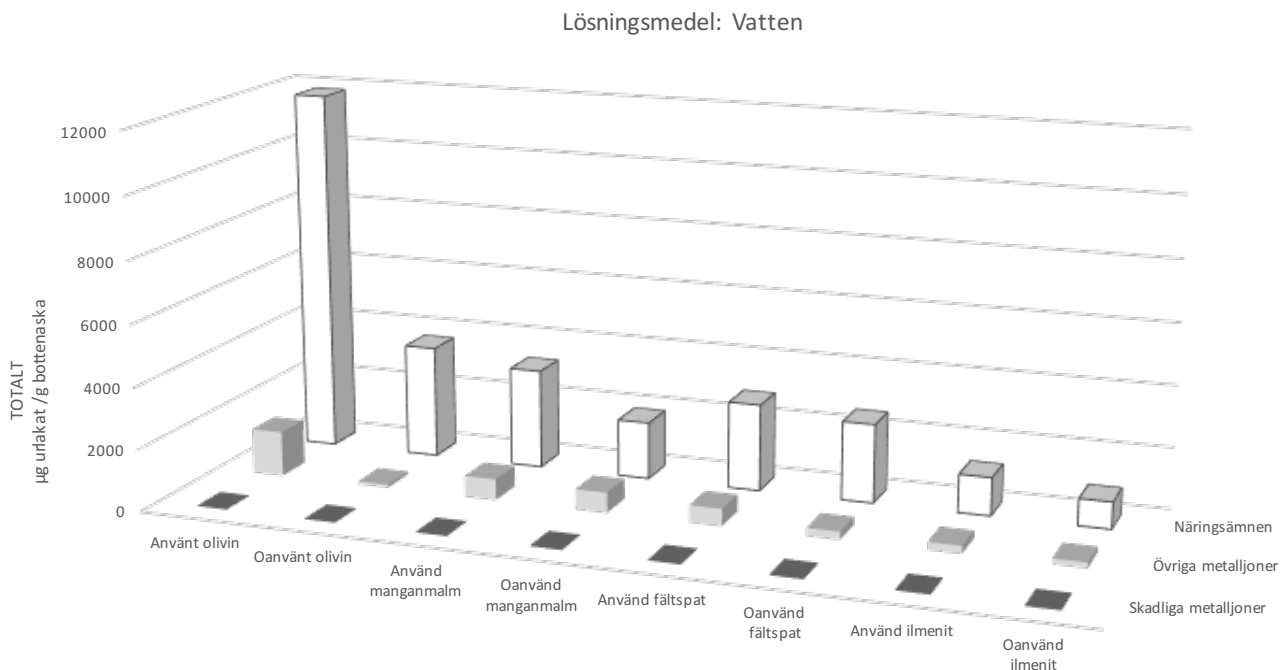
Figur 4.1 visar, som väntat, att störst mängd urlakades från samtliga bäddmaterial med referensen, kungsvatten som är en stark syra. Minst mängd urlakades med vatten. Magnesiumdiklorid och natriumacetat urlakade ungefär lika stor mängd och skillnaden mellan de olika bäddmaterialen är liten. Askorbinsyra urlakade ungefär lika stor mängd som magnesiumdiklorid och natriumacetat då lakningen utfördes på manganmalm, använd fältspat och använt olivin. För resterande urlakades ungefär lika stor mängd med askorbinsyra som med vatten.



**Figur 4.1:** Total mängd urlakade komponenter från fyra bäddmaterial med fyra olika lakningsmedel och referensen, kungsvatten.

### 4.1.1 Lakning med vatten som lakningsmedel

I figur 4.2 observeras att den totala urlakningsmängden från respektive bäddmaterial till största del består av näringsämnen. Störst mängd näringsämnen och övriga metalljoner urlakades från använt olivin. För resterande använt och oanvänt bäddmaterial urlakades liknande halter av näringsämnen och övriga metalljoner. Inga skadliga metalljoner urlakades från något bäddmaterial.

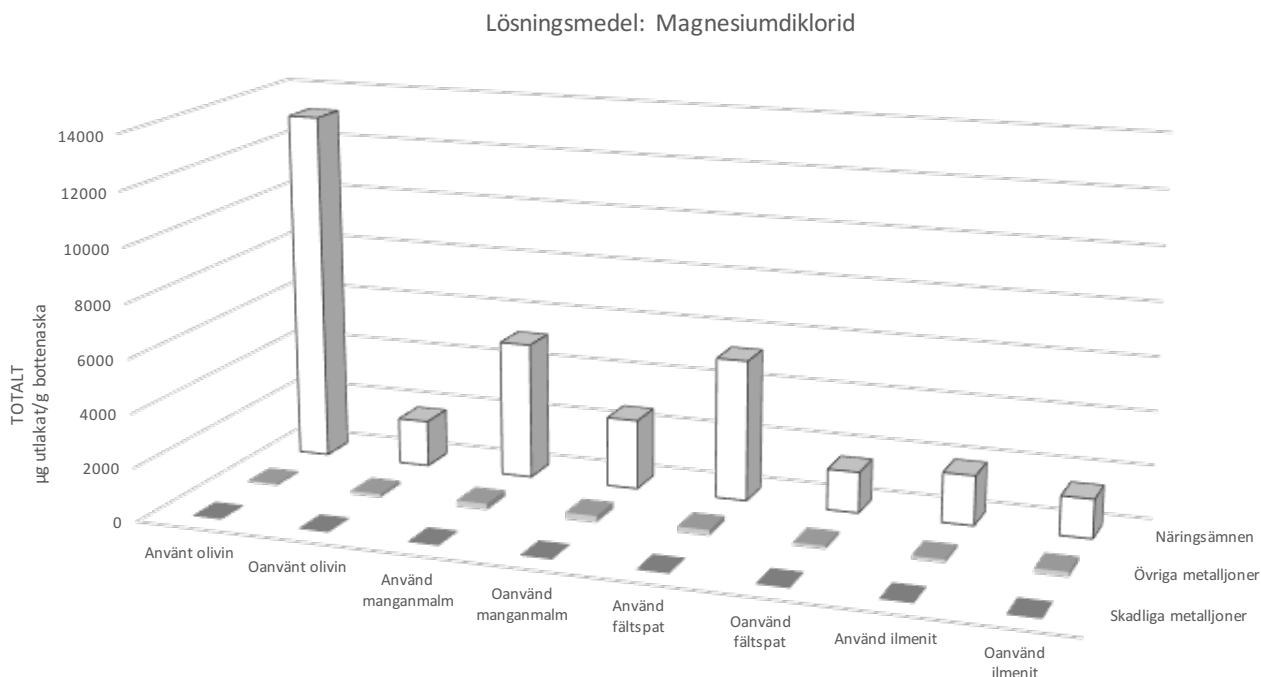


**Figur 4.2:** Mängd skadliga metalljoner, övriga metalljoner och näringsämnen som har urlakats från använt/oanvänt bäddmaterial då vatten använts som lakningsmedel.



### 4.1.2 Lakning med magnesiumdiklorid som lakningsmedel

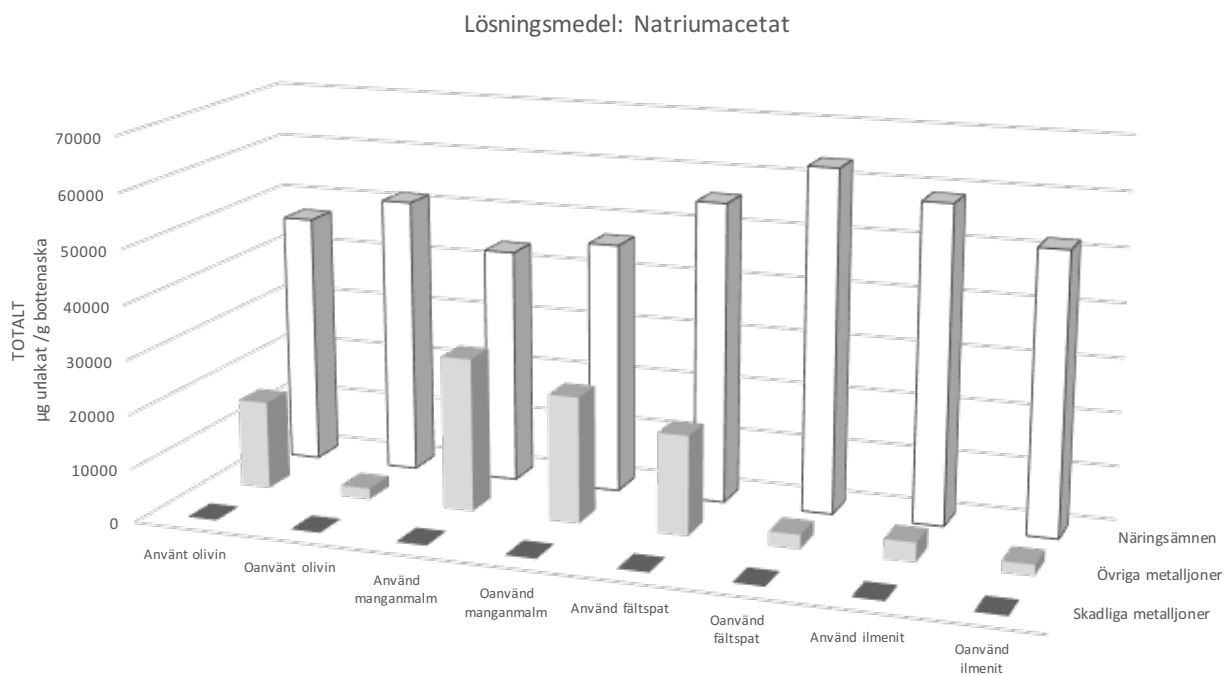
I figur 4.3 noteras att den urlakade mängden, från respektive bäddmaterial, till största del består av näringsämnen. Störst mängd näringsämnen urlakades från använt olivin. En större mängd näringsämnen urlakades från använt jämfört med oanvänt bäddmaterial. En liten mängd skadliga och övriga metalljoner urlakades från samtliga använda och oanvända bäddmaterial.



**Figur 4.3:** Mängd skadliga metalljoner, övriga metalljoner och näringsämnen som urlakats från använt/oanvänt bäddmaterial då magnesiumdiklorid använts som lakningsmedel.

### 4.1.3 Lakning med natriumacetat som lakningsmedel

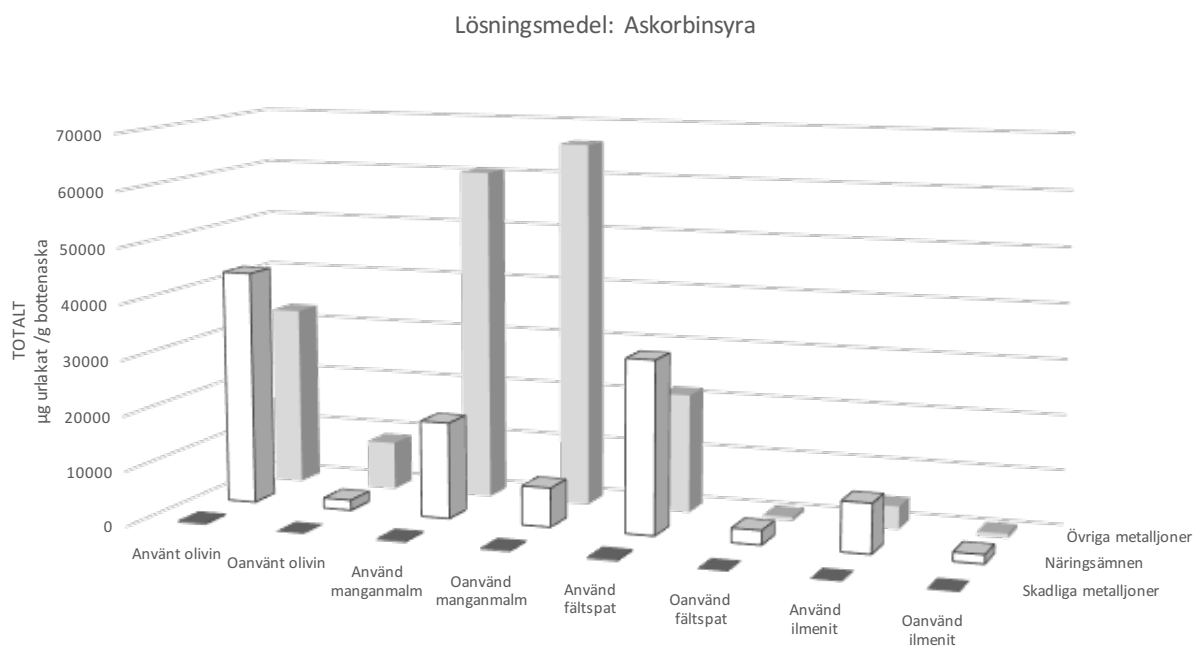
I figur 4.4 observeras att näringsämnen utgör störst del av den urlakade mängden från samtliga använda och oanvända bäddmaterial. En större mängd näringsämnen urlakades från oanvänt jämfört med använt. Detta gäller för alla bäddmaterial utom ilmenit. Det urlakades störst mängd övriga metalljoner från använd och oanvänd manganmalm. För olivin, manganmalm och fältspat urlakades en större mängd övriga metalljoner från använt jämfört med oanvänt. En liten mängd skadliga och övriga metalljoner urlakades från ilmenit.



**Figur 4.4:** Mängd skadliga metalljoner, övriga metalljoner och näringsämnen som urlakats från använt/oanvänt bäddmaterial då natriumacetat använts som lakningsmedel.

#### 4.1.4 Lakning med askorbinsyra som lakningsmedel

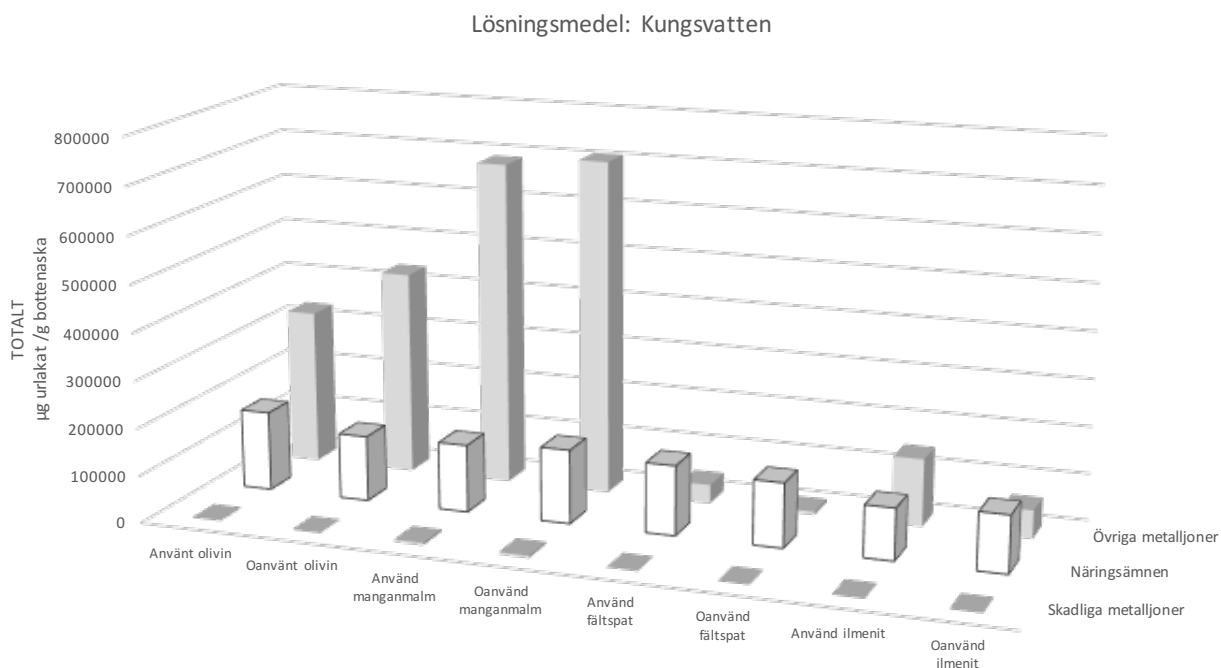
Figur 4.5 visar att störst mängd övriga metalljoner urlakades från de använda bäddmaterialen jämfört med de oanvända. Detta gäller för alla bäddmaterial utom manganmalm. Det urlakades störst mängd näringsämnen från använt olivin och använd fältspat. Från använda bäddmaterial urlakades mer näringsämnen jämfört med oanvända. En liten mängd skadliga metalljoner urlakades från samtliga använda och oanvända bäddmaterial.



**Figur 4.5:** Mängd skadliga metalljoner, övriga metalljoner och näringsämnen som urlakas från använt/oanvänt bäddmaterial då askorbinsyra använts som lakningsmedel.

### 4.1.5 Kungsvatten som laktionsreferens

I figur 4.6 noteras att störst mängd övriga metalljoner urlakades från manganmalm. En viss mängd övriga metalljoner urlakades även från använt och oanvänt olivin. Ungefär lika stor mängd näringsämnen urlakades från samtliga använda och oanvända bäddmaterial. En liten mängd skadliga metalljoner urlakades från använda och oanvända bäddmaterial.

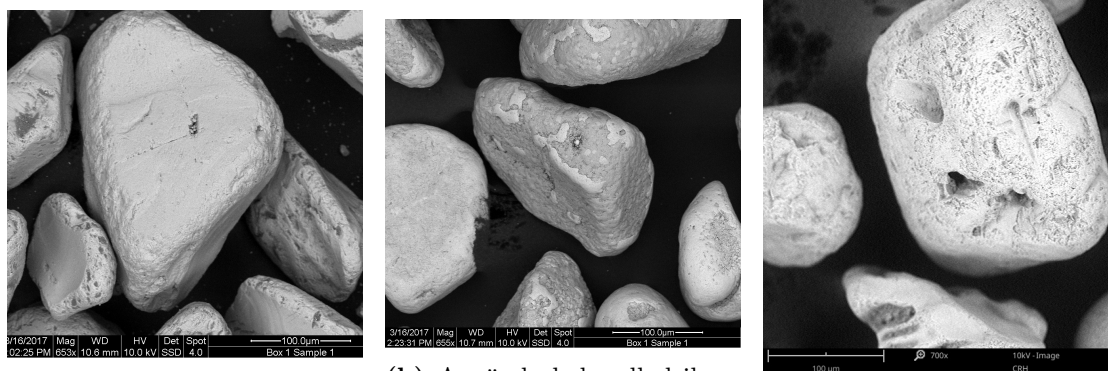


**Figur 4.6:** Mängd skadliga metalljoner, övriga metalljoner och näringsämnen som urlakats från använt/oanvänt bäddmaterial med referensen, kungsvatten.

## 4.2 Sekventiell extraktion

Bäddmaterialet ilmenit utsattes för sekventiell extraktion med de fyra undersökta lakningsmedlen. I figur 4.7 presenteras bilder från SEM av ilmenit innan förbränning, 4.7a, efter förbränning, 4.7b, samt ilmenit som har genomgått den sekventiella extraktionen, 4.7c. Därefter presenteras figur 4.8 som visar urlakade näringsämnen, övriga metalljoner och skadliga metalljoner för vardera lakningsmedel i den sekventiella extraktionen. Avslutningsvis presenteras tabell 4.1 som illustrerar mängden urlakade skadliga metalljoner från använd ilmenit i den sekventiella extraktionen.

I figur 4.7 illustreras strukturskillnader på ytan hos bäddmaterialet, ilmenit. Oanvänd ilmenit innan lakning, 4.7a, har en slät, jämn yta. Hos använd ilmenit innan lakning, 4.7b, syns en kontrastskillnad som kan bero på att ett asklager har bildats på bäddmaterialet. Kontrastskillnaden innebär att ytan är ojämn då elektronerna som träffar provet tränger olika djupt ner. De mörkare partierna innebär att elektronerna tränger djupare ner i provet. Efter den sekventiella extraktionen, 4.7c, verkar ytan hos använd ilmenit vara något mer porös.



(a) Oanvänd obehandlad ilmenit. (100  $\mu\text{m}$ )

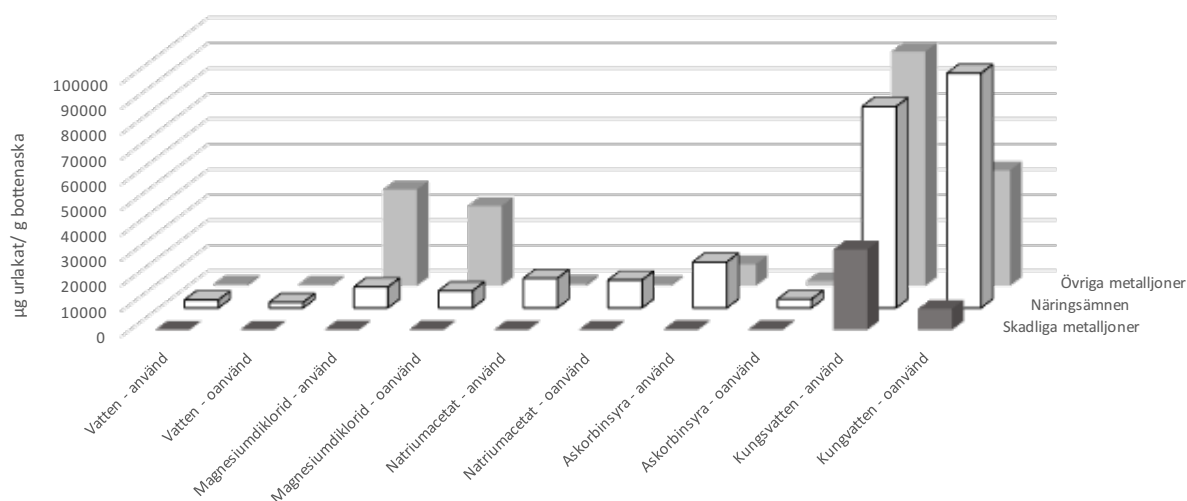
(b) Använd obehandlad ilmenit. (100  $\mu\text{m}$ )

(c) Använd ilmenit efter sekventiell extraktion. (100  $\mu\text{m}$ )

**Figur 4.7:** Bild (a) och (b) visar obehandlad ilmenit och bild (c) visar behandlad ilmenit. Obehandlad och behandlad syftar på ilmenit innan respektive efter den sekventiella extraktionen. Bilderna är förstörade cirka 650 gånger. Microbar visas inom parentes under respektive bild.

I figur 4.8 observeras att magnesiumdiklorid urlakade störst mängd övriga metalljoner. Askorbinsyra urlakade störst mängd näringsämnen. En jämförelse med kungsvatten visar att den sekventiella extraktionen inte urlakade total mängd från någon av kategorierna.

## Sekventiell extraktion av ilmenit



**Figur 4.8:** Mängd skadliga metalljoner, övriga metalljoner och näringsämnen som urlakats från använd/oanvänd ilmenit i den sekventiella extraktionen.

I tabell 4.1 redovisas att kungsvatten, som väntat, urlakade störst mängd skadliga metalljoner. Bortsett från kungsvatten är askorbinsyra det länkingsmedel som urlakade störst mängd skadliga metalljoner medan vatten urlakade minst mängd. Den urlakade mängden skadliga metalljoner består till störst del av kadmium. Detta gäller för alla länkingsmedel.

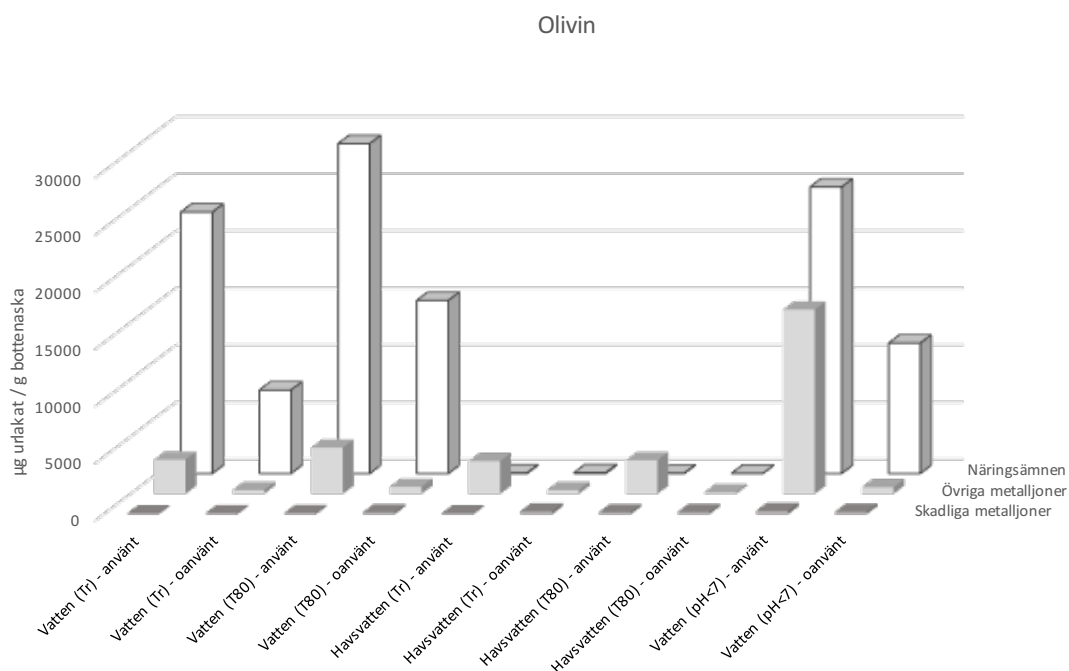
**Tabell 4.1:** Mängd [ $\mu\text{g/g}$  bottenaska] skadliga metalljoner som lakats ur från använd ilmenit under den sekventiella extraktionen

Ämne	Vatten	Magnesiumdiklorid	Natriumacetat	Askorbinsyra	Kungsvatten
<b>Cd</b>	13,41	62,26	61,09	87,42	15471,27
<b>Pb</b>	7,23	47,46	21,06	77,72	8945,30
<b>As</b>	7,61	29,21	22,04	62,01	4302,16
<b>Cu</b>	1,97	26,71	0,66	29,72	0
<b>Zn</b>	1,79	33,48	17,63	46,91	3075,79
<b>Totalt</b>	32,02	199,12	122,48	303,79	31794,51

### 4.3 Optimering av vatten som lakningsmedel

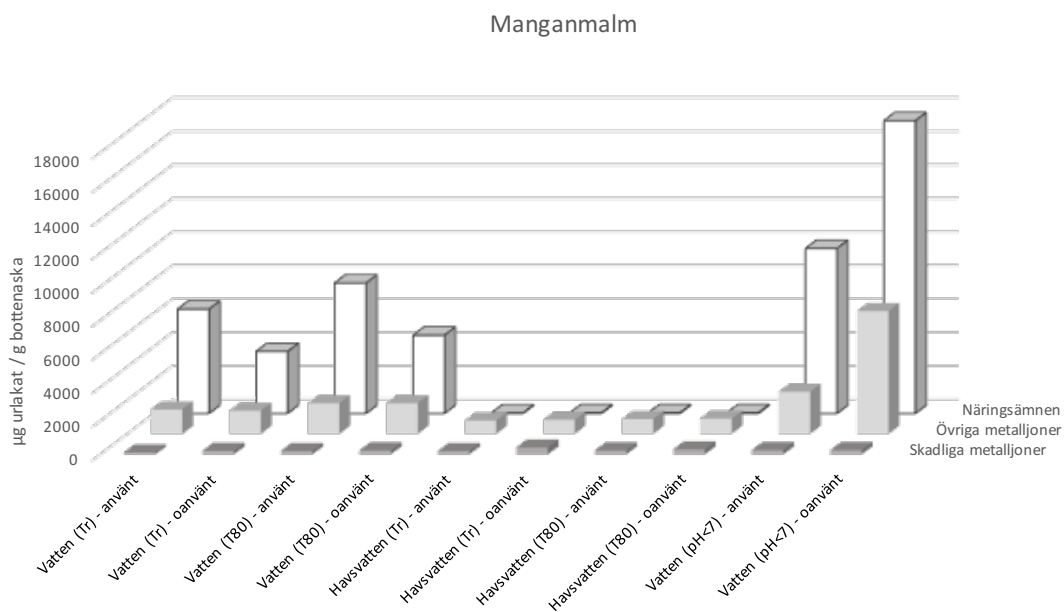
I figur 4.13 presenteras SEM-bilder av ilmenit vid olika lakningsförhållanden. Bilder för resterande bäddmaterial redovisas i Appendix A. I figurerna 4.9-4.12 presenteras lakning med vatten och havsvatten vid olika lakningsförhållanden. Ca, Na, K och Mg detekteras som mättade av analysinstrumentet då havsvatten användes som lakningsmedel. Dessa komponenter är därför inte inräknade i resultaten för näringsämnen och övriga metalljoner.

I figur 4.9 observeras att störst mängd näringsämnen urlakades från använt olivin med vatten som lakningsmedel vid  $80^{\circ}\text{C}$ . Störst mängd övriga metalljoner urlakades från använt olivin med pH-reglerat vatten ( $\text{pH} < 7$ ). För alla undersökta lakningssteg urlakades en liten mängd skadliga metalljoner. Vatten vid  $80^{\circ}\text{C}$  urlakade en något större mängd näringsämnen och övriga metalljoner jämfört med rumstempererat vatten. Vid temperaturhöjning av havsvatten till  $80^{\circ}\text{C}$  urlakades ungefär en lika stor mängd näringsämnen, skadliga metalljoner och övriga metalljoner jämfört med rumstemperatur.



**Figur 4.9:** Mängd skadliga metalljoner, övriga metalljoner och näringsämnen som urlakats från använt/oanvänt olivin.

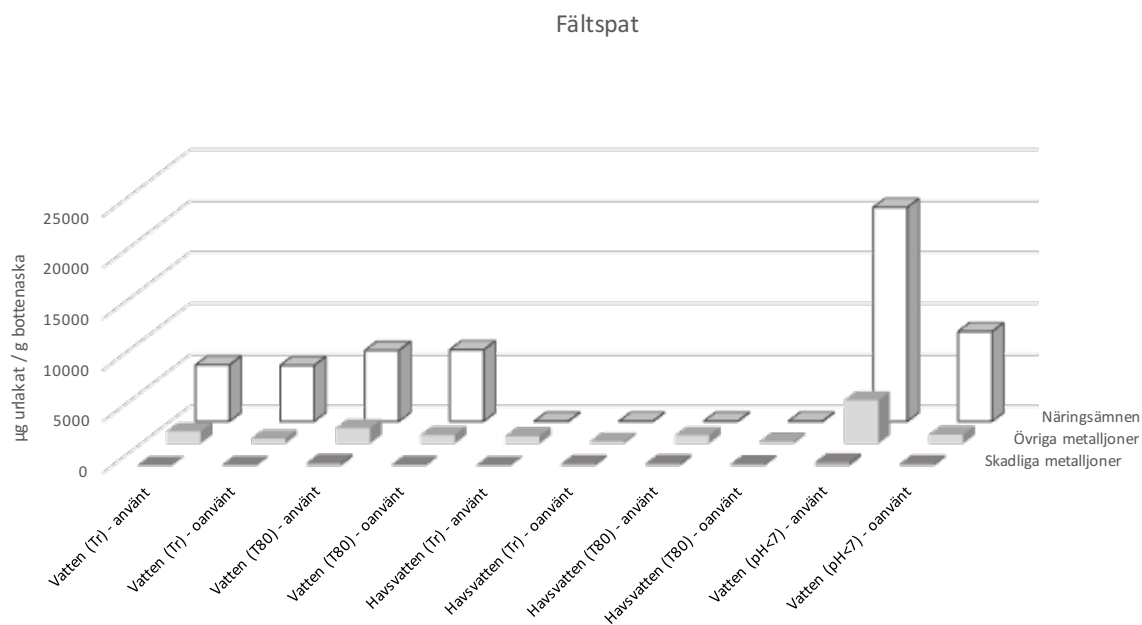
I figur 4.10 observeras att störst mängd näringsämnen och övriga metalljoner urlakades från oanvänd manganmalm med pH-reglerat vatten. En mindre mängd skadliga metalljoner urlakades från samtliga laktionssteg. Vatten vid 80°C urlakade en något större mängd näringsämnen och övriga metalljoner jämfört med rumstempererat vatten. Temperaturhöjningen till 80°C påverkade inte urlakningen hos havsvatten.



**Figur 4.10:** Mängd övriga metalljoner, skadliga metalljoner och näringsämnen som urlakats från använd/oanvänd manganmalm.

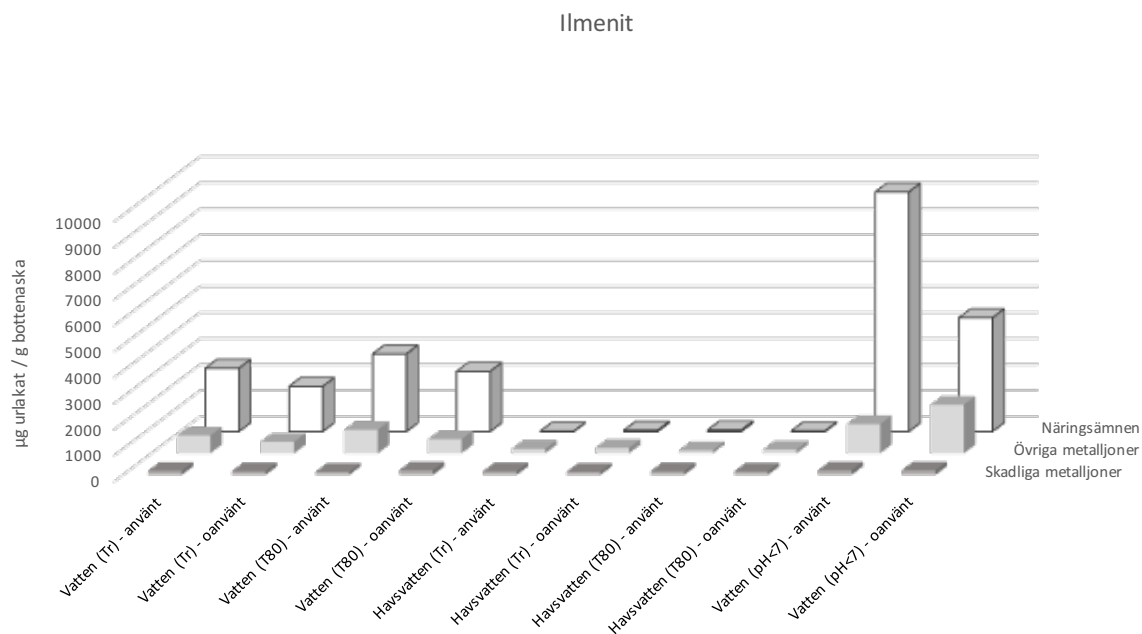


I figur 4.11 observeras det att störst mängd näringsämnen och övriga metalljoner urlakades från använd fältspat med pH-reglerat vatten. En mindre mängd skadliga metalljoner urlakades från samtliga lakningssteg. Vatten vid 80°C gav en något större mängd urlakade näringsämnen och övriga metalljoner jämfört med vatten vid rumstemperatur. Havsvatten vid 80°C gav ingen ökad urlakningsmängd jämfört med havsvatten vid rumstemperatur.



**Figur 4.11:** Mängd övriga metalljoner, skadliga metalljoner och näringsämnen som urlakats från använd/oanvänd fältspat.

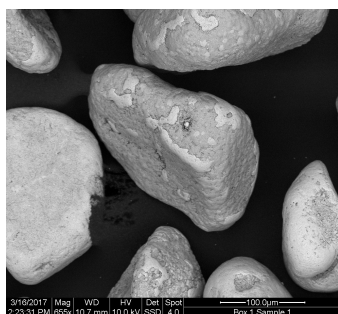
I figur 4.12 observeras att störst mängd näringsämnen urlakades från använd ilmenit med pH-reglerat vatten. Störst mängd övriga metalljoner urlakades från oanvänd ilmenit med pH-reglerat vatten. En mindre mängd skadliga metalljoner urlakades från samtliga lakningssteg. Vattnet vid 80°C gav en något större mängd urlakade näringsämnen och övriga metalljoner jämfört med rumstempererat vatten. För havsvatten medförde temperaturhöjningen ingen skillnad i urlakningsmängd.



**Figur 4.12:** Mängd övriga metalljoner, skadliga metalljoner och näringsämnen som urlakats från använd/oanvänd ilmenit.

I figur 4.9-4.12 observeras sammanfattningsvis att störst mängd näringsämnen urlakades med pH-reglerat vatten från alla använda och oanvända bäddmaterial utom olivin. För samtliga bäddmaterial observeras vissa trender. Störst mängd övriga metalljoner urlakades med pH-reglerat vatten. Alla undersökta lakningssteg urlakade en liten mängd skadliga metalljoner. Temperaturhöjningen av vatten urlakade en något större mängd näringsämnen och övriga metalljoner jämfört med vatten vid rumstemperatur. För havsvatten gav temperaturökningen ingen signifikant ökning av urlakningsmängd. Resultaten från optimering av vatten användes för en uppskalning av de urlakade mängderna från ilmenit, enligt årsproduktionen av bottenaska i Sverige. Exakta värden visas i tabell E.1 i Appendix E.

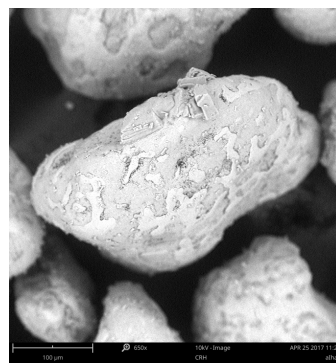
Figur 4.13 illustrerar använd ilmenit innan lakning, 4.13a, samt vid olika lakningsförhållanden, 4.13b-4.13f. I figur 4.7a visas oanvänd ilmenit innan lakning. En jämförelse med 4.13a tyder på att bäddmaterialet är täckt med ett lager av aska. Ingen signifikant skillnad kan observeras av ytan på bilderna 4.13b och 4.13e. När ilmenit lakas med vatten vid  $80^{\circ}\text{C}$  syns en något större kontrastskillnad. Då ilmenit har lakats med pH-reglerat vatten, 4.13c, och havsvatten vid  $80^{\circ}\text{C}$ , 4.13f, verkar ytan ha blivit mer porös. Motsvarande bilder för övriga tre bäddmaterial presenteras i Appendix A.



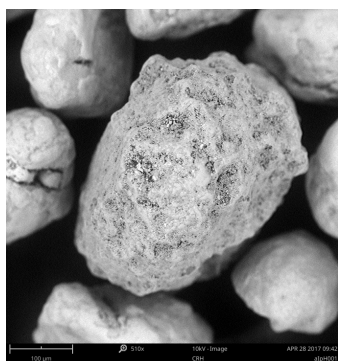
(a) Obehandlad använd ilmenit. ( $100\ \mu\text{m}$ )



(b) Använd ilmenit som lakats med vatten i 24 h. ( $100\ \mu\text{m}$ )



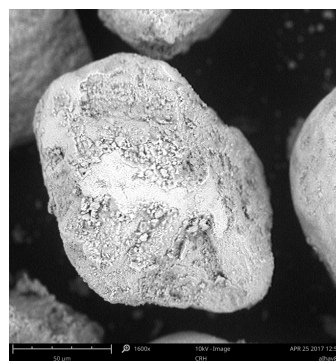
(c) Använd ilmenit som lakats med havsvatten i 24 h. ( $100\ \mu\text{m}$ )



(d) Använd ilmenit som lakats i MilliQ med pH-reglering. ( $100\ \mu\text{m}$ )



(e) Använd ilmenit som lakats med vatten i  $80^{\circ}\text{C}$  i 24 h. ( $50\ \mu\text{m}$ )



(f) Använd ilmenit som lakats med havsvatten i  $80^{\circ}\text{C}$  i 24 h. ( $50\ \mu\text{m}$ )

**Figur 4.13:** Bild (a) till (f) visar använd ilmenit som genomgått lakning vid olika lakningsförhållanden. Obehandlad syftar på ilmenit innan lakning. Microbar visas inom parentes under respektive bild.

Tabell 4.2 visar att ju större mängd adderad saltsyra desto större mängd urlakades. Detta gäller för alla kategorier och samtliga bäddmaterial. Mängden urlakade skadliga metalljoner påverkas dock minst av en ökad mängd adderad saltsyra. Störst mängd saltsyra adderades till använt olivin för att hålla pH under 7. Minst mängd saltsyra krävdes för att hålla pH under 7 då lakning genomfördes på ilmenit.

**Tabell 4.2:** Mängd adderad saltsyra vid pH-reglering jämfört med totalt urlakat av olika bäddmaterial

Bäddmaterial	Adderad saltsyra [ml]	Näringsämnen [ $\mu\text{g/g}$ bottenaska]	Övriga metalljoner [ $\mu\text{g/g}$ bottenaska]	Skadliga metalljoner [ $\mu\text{g/g}$ bottenaska]	Totalt urlakat [ $\mu\text{g/g}$ bottenaska]
Olivin - Använt	17.7	25 087	16 143	313	41 671
Manganmalm - Använd	3.6	9 848	2 512	253	12 678
Fältspat - Använd	10.8	20 855	4 228	369	25 621
Ilmenit - Använd	0.2	9 221	1 122	177	10 531

# 5

## Diskussion och slutsats

I detta avsnitt analyseras och diskuteras projektets resultat. Avsnittet inleds med en generell diskussion följt av utvärdering och jämförelse kring de undersökta laktionsmedlens effektivitet. Därefter diskuteras den sekventiella extraktionen samt optimeringen av vatten som laktionsmedel. Vidare diskuteras möjliga felkällor och förslag på fortsatta försök inom området. Slutligen presenteras en slutsats.

Resultaten som presenteras visar att olika mängder urlakades från använtjämfört med oanvänt bäddmaterial. I vissa fall urlakades en större mängd från oanvänt. Detta kan bero på att askan har reagerat med bäddmaterialet vilket försvårar urlakningen. Då en större mängd urlakades från använt kan askkomponenter ha urlakats.

Ett laktionsmedel som endast urlakar komponenterna från askan, men inte från bäddmaterialet, är fördelaktigt då detta möjliggör återanvändning av bäddmaterialet. Orsaken är att bäddmaterialets mekaniska och kemiska egenskaper i sådana fall bibehålls.

Laktionsvätskan som erhålls innebär ett problem då komponenter från flera kategorier urlakas med ett och samma laktionsmedel. Det kommer alltid finnas spår av de andra komponenterna och därför kommer vätskan kräva uppärbetning och rening i minst ett ytterligare steg.

### 5.1 Utvärdering av laktionssteg

När vatten används som laktionsmedel urlakas små mängder skadliga och övriga metalljoner men en desto större mängd näringsämnen. Därför skulle laktionsvätskan kunna användas för att återställa näringsbalansen i skogen.

Resultaten visar även att en stor mängd näringsämnen urlakades från använt olivin då vatten eller magnesiumdiklorid användes som laktionsmedel. Vatten är dock det mest kostnadseffektiva och miljövänliga laktionsmedlet. Vatten som förbehandling innan urlakning med magnesiumdiklorid hade kunnat resultera i att en större mängd näringsämnen urlakas. Detta skulle kunna undersökas i en sekventiell extraktion.

En observation för samtliga bäddmaterial är att natriumacetat urlakar mellan 40 000-60 000  $\mu\text{g}$  näringsämnen/ $g$  bottenaska och 5 000-40 000 med askorbinsyra. Natriumacetat urlakar joner bundna till yttoxider och karbonater medan askorbinsyra urlakar joner bundna till järn- och manganoxider. Joner som binder in till karbonater är bland annat näringsämnena, natrium och kalcium. Joner bundna till järn- och manganoxider är främst övriga metalljoner. Detta kan förklara varför natriumacetat är bättre än askorbinsyra vad gäller urlakning av näringsämnen.

## 5.2 Sekventiell extraktion

Den ökade porositeten hos använd och behandlad ilmenit, se figur 4.7, indikerar att de kemiska och mekaniska egenskaperna kan ha förändrats. Förändringar på partiklarnas yta kan medföra sämre värmeledningsförmåga samt sämre katalytisk och syrebärande förmåga, vilket försvårar möjligheten till återanvändning av bäddmaterialet.

Då det antas att kungsvatten urlakar total mängd som är möjlig att urlaka från bottenaskan, tyder figur 4.7 på att de undersökta lagningsmedlen endast urlakar en bråkdel av den totala mängden. Detta är ofördelaktigt då den bottenaska som läggs på deponi inte bör innehålla skadliga metalljoner. Genom att utföra sekventiell extraktion på övriga bäddmaterial hade resultaten kunnat jämföras och en slutsats dras angående vilket bäddmaterial som är bäst lämpat för denna sekventiella extraktion.

De skadliga metalljonerna urlakades mest av askorbinsyra, dock är mängden liten vid jämförelse med kungsvatten, se tabell 4.1. Detta innebär att en viss mängd skadliga metalljoner finns kvar i bottenaskan och vidare forskning kring detta behövs för att hitta en effektivare separationsmetod. Tabellen visar att askorbinsyra främst urlakar Cd, Pb och As, som är skadliga redan vid små koncentrationer. Med askorbinsyra urlakades endast 0,56 % Cd, 0,87 % Pb och 1,44 % As, av mängden som urlakades med kungsvatten. Även detta tyder på att ett effektivare lagningsmedel behövs för att avlägsna skadliga metalljoner.

## 5.3 Optimering av vatten som lagningsmedel

SEM-bilderna i figur 4.13 visar att vatten som lagningsmedel, oavsett temperatur, verkar orsaka en upplösning av asklagret. Partiklarna från urlakning med pH-reglering ( $\text{pH} < 7$ ) och havsvatten har en uppruggad yta som kan bero på mekanisk nedbrytning eller agglomererade saltkristaller.

Vid rumstemperatur är vatten betydligt effektivare som lagningsmedel jämfört med havsvatten för urlakning av näringsämnen och övriga metalljoner från ilmenit. För skadliga metalljoner är skillnaden mellan vatten och havsvatten inte lika stor, då endast 13 % mer urlakas i vatten, se figur 4.12. Samma trender ses hos samtliga bäddmaterial. Detta tyder

på att havsvatten är lämpligare som lagningsmedel än vatten för att avlägsna skadliga metalljoner innan askan återförs till skogen, då näringsämnen finns kvar i askan.

Vid analys av havsvatten var halten av K, Na, Ca och Mg över detektionsgränsen för instrumentet. Ytterligare spädningar hade behövts för att säkerställa vilka näringsämnen som kommer från havsvattnet och vilka som eventuellt har urlakats från askan.

I figur 4.12 illustreras att värmning till 80 °C gynnade urlakning från använd ilmenit, då mängden urlakade näringsämnen ökade med cirka 23 %. Urlakning av övriga metalljoner ökade med cirka 25 % för vatten men för havsvatten minskade mängden med 62 %. Dock minskade urlakningen av skadliga metalljoner med cirka 26 % för vatten och cirka 2 % för havsvatten. Även om spillvärme finns tillgängligt hos industrin innebär värmningen investerings- och driftkostnader.

Under pH-reglering, se tabell 4.2, krävdes mer tillsatt syra för de använda materialen jämfört med de oanvända. Detta kan bero på att askans höga pH-värde höjer lösningens pH. För att hålla pH under 7 krävdes mer syra för vissa bäddmaterial jämfört med andra. Med avseende på mängden syra som tillsattes, kan ilmenit anses passa bäst för denna metod. Orsaken är att minst mängd saltsyra krävdes för att hålla pH under 7.

Värden från tabell E.1 i appendix E avviker från förväntade värden, vilket troligtvis beror på att ett annat biobränsle har använts. Förutsättningarna i förbränningspannorna kan också varit olika. Att skala upp värden från en laboration är missvisande då lagningsförhållandena med största sannolikhet är annorlunda vid uppskalning. Dock kan de ge en antydning om hur kvantiteterna skulle kunna bli.

## 5.4 Felkällor

Magnesiumkoncentrationen i magnesiumdikloridets referensprov var väldigt låg. Därför gjordes en kontrollberäkning av koncentrationen utifrån tillverkningen av lösningsmedlet. Detta visade att referensprovet borde haft en koncentration på 0,2 g/ml. För lakning med magnesiumdiklorid användes detta värde istället som referens vid beräkning av magnesiumhalten i lagningsvätskan. Den detekterade magnesiumhalten för utvärderingsstegen var cirka 0,05 g/g bottenaska jämfört med cirka 0,24 g/g bottenaska för den sekventiella extraktionen. Detta tyder på fel med standardlösningarna som användes vid ICP-MS analys av utvärderingsstegen. Andra standarder användes för sekventiella extraktionen och optimering av lagningssteg. Resultaten från dessa är därför mer tillförlitliga.

Mätpunkterna varierar mycket i ICP-MS. Det kan bero på att proven är kontaminerade med partiklar från luft, utrustning eller instrument. För att säkerställa värdena hade fler replikat behövts. Troligtvis är askans sammansättning och storleksfördelning tillräckligt jämn för att det inte ska påverka variationen. Variationerna skulle kunna minskas genom att anpassa kalibreringskurvan till de olika stegen och undvika extrapolering.

Sammansättning av joner i den urlakade fasen kan ha förändrats från det att vätskan dekanterades till att analys genomfördes. Koncentrationen av joner kan alltså inte bestämmas direkt utan det blir en förskjutning.

Vid utvärderingen av de enskilda lakningsstegen genomfördes endast ett replikat. Detta har lett till att experimentets tillförlitlighet kan ifrågasättas.

När den sekventiella analysen genomfördes på ilmenit, användes 5 g prov till samma mängd lösningsmedel som för 1 g. Det ökade förhållandet mellan fast- och vätskefas kan ha påverkat urlakad mängd.

## 5.5 Framtida försök

Vidare optimering skulle kunna göras när vatten eller havsvatten används som lakningsmedel. Att laka bottenaskan med vatten upprepade gånger hade kunnat öka mängden urlakade näringsämnen och övriga metalljoner. För havsvatten hade lakningen kunnat upprepas med syfte att urlaka fler skadliga metalljoner.

Det mest optimala steget från vattenoptimeringen kan sättas in i en sekventiell extraktion för att undersöka hur detta påverkar vidare urlakning. Detta hade varit relevant för samtliga bäddmaterial.

Som nämnt i avgränsningar kan ytterligare information rörande bottenaskans struktur och sammansättning erhållas om instrument som XRD och EDX finns tillgängligt. Med framtagna data kan slutsatser rörande vilket lakningsmedel som är bäst lämpat för att separera näringsämnen, övriga och skadliga metalljoner från bäddmaterialet dras. Dessutom kan den ursprungliga mängden av ovan nämnda komponenter fastställas.

Ytterligare ett tillvägagångssätt som kan stärka att askan urlakats fullständigt är att behandla med epoxi, vilket möjliggör analys av bäddmaterialens tvärsnitt med hjälp av EDX. Denna informationen kan användas för att jämföra det oanvända och använda bäddmaterialet, därefter kan slutsatser dras angående dess förmåga att återanvändas. Efter lakning finns en risk för att bäddmaterialet endast blivit belagt med ett lager av joner från lakningsmedlet, medan näringsämnen, övriga och skadliga metalljoner fortfarande är bundet till bäddmaterialet. EDX-analys hade kunnat ge ett definitivt svar på om lakningen lyckats eller inte.

För att stärka slutsatsen rörande bäddmaterialets förmåga att återanvändas, krävs försök i småskaliga labbreaktorer. Genom att mäta fluidisering, den syrebärande och katalytiska förmågan hos det urlakade bäddmaterialet kan ett beslut angående återanvändning tas om önskade gränsvärden uppfylls.

Detta projekt har endast fokuserat på hur den fasta fasen, i form av bottenaska, bör hanteras efter lakning, men även vätskefasen måste behandlas på ett hållbart sätt. Vätskefasen innehåller olika halter av kategorierna; näringsämnen, skadliga metalljoner och



övriga metalljoner. Näringsämnen kan återföras till skog om skadliga metalljoner kan avlägsnas och övriga metalljoner kan återvinnas. För att uppnå detta måste kategorierna separeras från varandra och från lagningsvätskan. Hur detta kan möjliggöras är något framtida studier kan undersöka. Utmaningen ligger främst i separationen av de olika ämnena. Separationen från lagningsvätskan kan potentiellt ske med indunstning eller elektrolys.

Slutligen bör fler replikat genomföras för att stärka undersökningens validitet. Detta eliminerar eventuella tillfälligheter i både provberedning och utförande av experiment.

## 5.6 Slutsats

Resultaten från den sekventiella extraktionen som genomfördes på ilmenit, visar att det använda bäddmaterialet fortfarande innehåller en stor mängd komponenter som försvårar återanvändning. Resultaten från analys med SEM indikerar även att de mekaniska och kemiska egenskaperna påverkats av lakningen, vilket inte gynnar återanvändning i en förbränningspanna.

Inga säkra slutsatser kan dras angående det använda bäddmaterialets förmåga att återanvändas. Orsaken till detta är avsaknaden av information kring den kemiska sammansättningen hos bottenaskan. Denna information hade kunnat fås från analys med epoxi-behandlat prov analyserat med EDX och experiment utfört i småskaliga laborationsreaktorer.

Vid optimering av vatten som lagningsmedel visar resultaten att havsvatten urlakade en viss mängd skadliga metalljoner, samtidigt som näringsämnen inte urlakades i samma utsträckning som för vatten. Detta är fördelaktigt då det möjliggör askåterföring till skog. Vatten med pH-reglering ( $\text{pH} < 7$ ) är även ett möjligt alternativ för urlakning av skadliga metalljoner. Detta gäller speciellt för ilmenit då en liten mängd syra krävdes för att uppnå pH-regleringen.

Vid ett optimalt scenario hade vatten kunnat användas som lagningsmedel i syfte att återföra näringsämnen till skogen. För avlägsning av skadliga metalljoner hade ett arbetsvänligt lagningsmedel möjliggjort återanvändning av bottenaskan i förbränningspannan utan att kemiska eller mekaniska egenskaper försämras. Detta hade minskat mängden avfall som läggs på deponi vilket är ett steg närmare till att göra förbränningen av biobränsle till en mer hållbar process.

# Litteraturförteckning

- Arm, M. & Tiberg, C. (2010). *Handbok - bottenaskor från kol-, torv- och biobrännsläddning i väg- och anläggningsarbeten*. Linköping: Statens geotekniska institut (SGI).
- Arvidsson, L., Heander, E., Hedenstedt, A., van Praagh, M., Persson, K. M. & Serti, S. (2012). *Aufall sveriges deponihandbok*. Malmö.
- Berdugo Vilches, T., Marinkovic, J., Seemann, M. & Thunman, H. (2016). Comparing active bed materials in a dual fluidized bed biomass gasifier: Olivine, bauxite, quartz-sand, and ilmenite. *Energy & Fuels*, 30(6), 4848-4857. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00327
- Berguerand, N., Marinkovic, J., Vilches, T. B. & Thunman, H. (2016). Use of Alkali-Feldspar as Bed Material for Upgrading a Biomass-Derived Producer Gas from a Gasifier. *Chemical Engineering Journal*, 295.
- Borg, C. (2015, 8 oktober). New Type of Bed Material Turbo Charges Combined Heat and Power Plants. Hämtad från <https://www.chalmers.se/en/areas-of-advance/energy/news/Pages/New-type-of-bed-material-turbo-charges-combined-heat-and-power-plants.aspx>
- Brannvall, E. & Kumpiene, J. (2016). Fly Ash in Landfill Top Covers - a Review. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 18, 11-21. doi: 10.1039/C5EM00419E
- Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R. & Watkins, G. (2009). Comparison of the Characteristics of Bottom Ash and Fly Ash from a Medium-Size (32 MW) Municipal District Heating Plant Incinerating Forest Residues and Peat in a Fluidized-Bed Boiler. *Fuel Processing Technology*, 90(7-8), 871-878. doi: 10.1016/j.fuproc.2009.04.013
- Daintith, J. & Martin, E. (2010). *Dictionary of Science (6th Edition)*. New York: Oxford University Press.
- de Oliveira, E. (2003). *Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and*

- Future Trends. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(2), 174 - 182. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532003000200004>
- Dijkstra, J. J., van der Sloot, H. A. & Comans, R. N. (2006). The leaching of major and trace elements from {MSWI} bottom ash as a function of ph and time. *Applied Geochemistry*, 21(2), 335 - 351. Hämtad från <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S088329270600014X> doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.11.003>
- Elding, L. I. (2017). *Mangan*. I Nationalencyklopedin. Hämtad 2017-03-15, från <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/mangan>
- Fryda, L., Panopoulos, K. D. & Kakaras, E. (2008). Agglomeration in Fluidized Bed Gasification of Biomass. *Powder Technology*, 181, 307–320. doi: 10.1016/j.powtec.2007.05.022
- Gaines, P. (2005). *ICP Operations - A Guide for New ICP Users*. Virginia: Inorganic Ventures.
- Gianfrancesco, A. D. (2016). *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*. United Kingdom: Elsevier.
- Goldstein, J. I., Lynman, C. E., Newbury, D. E., Lifshin, E., Echlin, P., Sawyer, L., ... Michael, J. R. (2002). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers.
- Gupta, V. & Rastogi, A. (2008). Biosorption of Lead from Aqueous Solutions by Green Algae Spirogyra Species: Kinetics and Equilibrium Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 407–417. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.028
- Gustavsson, M. & Fråne, A. (2014). *Askåterföring: "bra för miljön" eller "bara dyrt?"*. Göteborg, Sweden: IVL Svenska Miljöinstitutet.
- Izquierdo, M. & Querol, X. (2012). Leaching Behaviour of Elements from Coal Combustion Fly Ash: an Overview. *International Journal of Coal Geology*, 94, 54 - 66. (Minerals and Trace Elements in Coal) doi: <http://doi.org/10.1016/j.coal.2011.10.006>
- Khan, A., de Jong, W., Jansens, P. & Spliethoff, H. (2009). Biomass Combustion in Fluidized Bed Boilers: Potential Problems and Remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1), 21 - 50. doi: 10.1016/j.fuproc.2008.07.012
- Kleja, D. B., Elert, M., Gustafsson, J. P., Jarvis, N. & Norrström, A.-C. (2006). *Metallers mobilitet i mark* (nr. 5536). Stockholm: Naturvårdsverket.
- Knutsson, J. (2013). *Passive sampling for monitoring of inorganic pollutants in water* [Doktorsavhandling]. Göteborg, Sverige: Department of Civil and Environmental

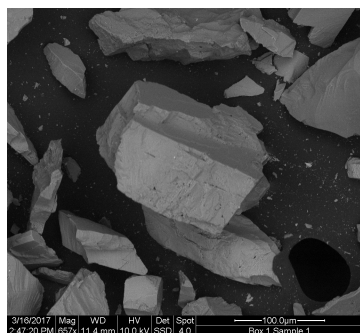
- Engineering.
- Lin, W., Dam-Johansen, K. & Frandsen, F. (2003). Agglomeration in Bio-Fuel Fired Fluidized Bed Combustors. *Chemical Engineering Journal*, 96(1–3), 171–185. doi: 10.1016/j.cej.2003.08.008
- Linderholm, C., Lyngfelt, A., Cuadrat, A. & Jerndal, E. (2012). Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels – Operation in a 10 kW Unit with Two Fuels, Above-Bed and In-Bed Fuel Feed and Two Oxygen Carriers, Manganese Ore and Ilmenite. *Fuel*, 102, 812-813. doi: 10.1016/j.fuel.2012.05.010
- Linderholm, L. (2017). *Metaller som miljögift*. Naturvårdsverket. Hämtad 2017-05-08, från <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Manniska/Miljogifter/Metaller/>
- Loo, S. V. & Koppejan, J. (2008). *The handbook of biomass combustion & co-firing*. Earthscan.
- Marinkovic, J. (2016). *Choice of Bed Material: a Critical Parameter in the Optimization of Dual Fluidized Bed Systems* [Doktorsavhandling]. Göteborg, Sverige: Department of Energy and Environment.
- Mason, J. (2015). *Introducing Mineralogy*. Edinburgh: Dunedin Academic Press.
- Menz, F. C. & Seip, H. M. (2004). Acid Rain in Europe and the United States: an Update. *Environmental Science & Policy*, 7(4), 253 - 265. doi: <http://doi.org/10.1016/j.envsci.2004.05.005>
- Mettanant, V., Basu, P. & Butler, J. (2009). Agglomeration of Biomass Fired Fluidized Bed Gasifier and Combustor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87(5), 656–684.
- Nationalencyklopedin. (2017). *Pellets*. Hämtad från [http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/pellets-\(energitekn-br%C3%A4nsle\)](http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/pellets-(energitekn-br%C3%A4nsle))
- Nicklasson, L. (2015). Material som kan förändra en bransch. *Chalmers Magasin*(3), 14-17.
- Olanders, B. & Steenari, B.-M. (1995). Characterization of Ashes from Wood and Straw. *Biomass and Bioenergy*, 8(2), 105 - 115. doi: 10.1016/0961-9534(95)00004-Q
- Olsson, B. & Westling, O. (2002). *Skogsbränslecykelns näringsbalans* (nr. b1669). Göteborg: SLU, Institutionen för ekologi och miljövärd.
- Persdotter, A. (2017). *Svepelelektronmikroskopi och röntgen diffraktion*. Göteborg.
- Pettersson, A., Zevenhoven, M., Steenari, B.-M. & Åmand, L.-E. (2008). Application of

- Chemical Fractionation Methods for Characterisation of Biofuels, Waste Derived Fuels and CFB Co-Combustion Fly Ashes. *Fuel*, 87, 3183–3193. doi: 10.1016/j.fuel.2008.05.030
- Piñerez, I. (2013). *Study of the Sequential Extraction of Copper and Zinc from MSWI Filter Fly Ash*. Department of Chemical and Biological Engineering.
- Querol, X., Umaña, J., Alastuey, A., Ayora, C., Lopez-Soler, A. & Plana, F. (2001). Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems. *Fuel*, 80(6), 801 - 813. doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00155-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00155-1)
- Regeringskansliet. (2014). *Lag (1999:673) om skatt på avfall*. Hämtad 2017-04-26, från [https://www.riksdagen.se/sv/dokument-lagar/dokument/svensk-forfattningssamling/lag-1999673-om-skatt-pa-avfall\\_sfs-1999-673](https://www.riksdagen.se/sv/dokument-lagar/dokument/svensk-forfattningssamling/lag-1999673-om-skatt-pa-avfall_sfs-1999-673)
- Ribbing, C. M. & Bjurström, H. G. (2011). *The Swedish Ash Programme with Focus on Bioashes: Ashes Are a Resource in a Sustainable Society*. Berlin: Springer.
- Smith, F. E. & Arsenault, E. A. (1996). Microwave-Assisted Sample Preparation in Analytical Chemistry. *Talanta*, 43, 1207-1268. doi: 10.1016/0039-9140(96)01882-6
- Svantesson, I. (2016). *Avfallsanläggningar med deponering*. Hämtad 2017-04-27, från <http://www.avfallsverige.se/avfallshantering/avfallsanlaegningar/>
- Tang, J. (2015). *Recovery of copper and zinc in ashes from municipal solid waste combustion*. Göteborg: Institutionen för kemi och kemiteknik, Industriell materialåtervinning, Chalmers tekniska högskola.
- The Lab Rat. (u. å.). *Synthetic Sea Water Recipe*. Hämtad 2017-03-21, från <http://www.thelabrat.com/protocols/SyntheticSeaWater.shtml>
- Thomas, R. (2013). *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*. Florida: CRC Press.
- Ugurlu, A. (2004). Leaching Characteristics of Fly Ash. *Environmental Geology*, 46(6), 890–895. doi: 10.1007/s00254-004-1100-6
- Vilches, T. B. (2016). *Strategies for Controlling Solid Biomass Conversion in Dual Fluidized Bed Gasifiers*. Institutionen för energi och miljö, Energiteknik, Chalmers tekniska högskola,.
- Vilches, T. B., Lind, F., Ryde, M. & Thunman, H. (2017). Experience of More than 1000 h of Operation with Oxygen Carriers and Solid Biomass at Large Scale. *Applied Energy*, 190, 1176-1177. doi: 10.1016/j.apenergy.2017.01.032
- Vilches, T. B., Marinkovic, J., Seemann, M. & Thunman, H. (2016). Comparing Active

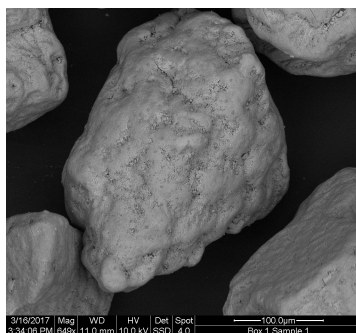
- Bed Materials in a Dual Fluidized Bed Biomass Gasifier: Olivine, Bauxite, Quartz-Sand, and Ilmenite. *Energy & Fuels*, 30(6), 4848-4857.
- Wang, J., Teng, X., Wang, H., & Ban, H. (2004). Characterizing the Metal Adsorption Capability of a Class F Coal Fly Ash. *Environmental Science and Technology*, 38, 6710-6715. doi: 10.1021/es049544h
- Warell, J. & Egnéus, H. (2017). *Biobränsle*. Nationalencyklopedin. Hämtad från <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/biobr%C3%A4nsle>
- Wigart, K. (2017). *Deponering av avfall*. Naturvårdsverket. Hämtad från <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Manniska/Miljogifter/Metaller/>
- Zevenhoven-Onderwater, M., Öhman, M., Skrifvars, B.-J., Backman, R., Nordin, A. & Hupa, M. (2006). Bed agglomeration characteristics of wood-derived fuels in fbc. *Energy & Fuels*, 20(2), 818-824. doi: 10.1021/ef050349d
- Zhang, H., He, P.-J., Shao, L.-M. & Li, X.-J. (2008). Leaching Behavior of Heavy Metals from Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash and its Geochemical Modeling. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 10(1), 7-13. doi: 10.1007/s10163-007-0191-z

# A

## Optiska bilder från SEM



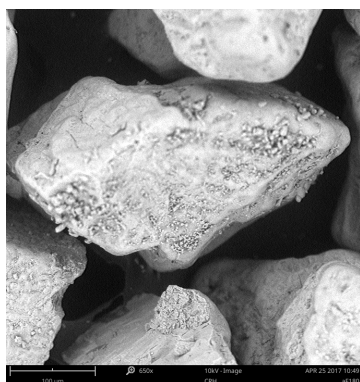
(a) Obehandlad fältspat. (100µg)



(b) Obehandlad använd fältspat. (100µg)



(c) Använd fältspat som lakats med vatten i 24 h. (100µg)

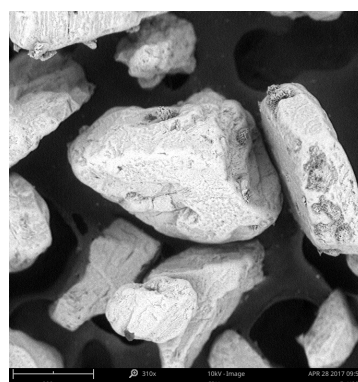


(d) Bottenaska som lakats med vatten i 80°C i 24h. (100µg)



(e) Använd fältspat som lakats med havsvatten i 24 h. (100µg)

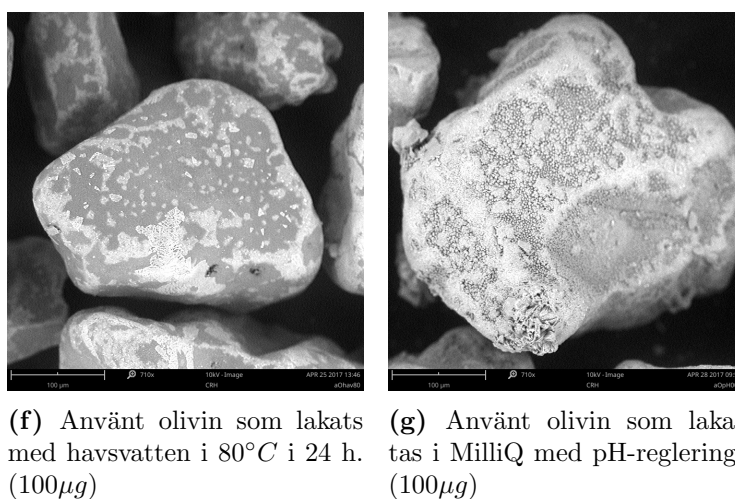
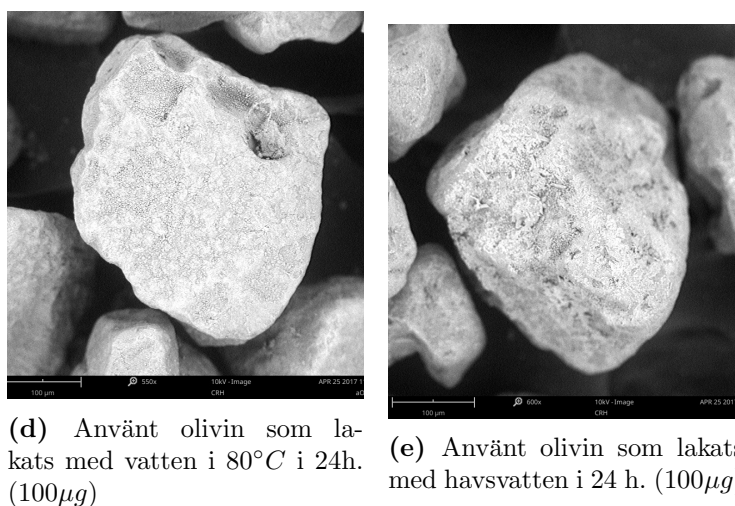
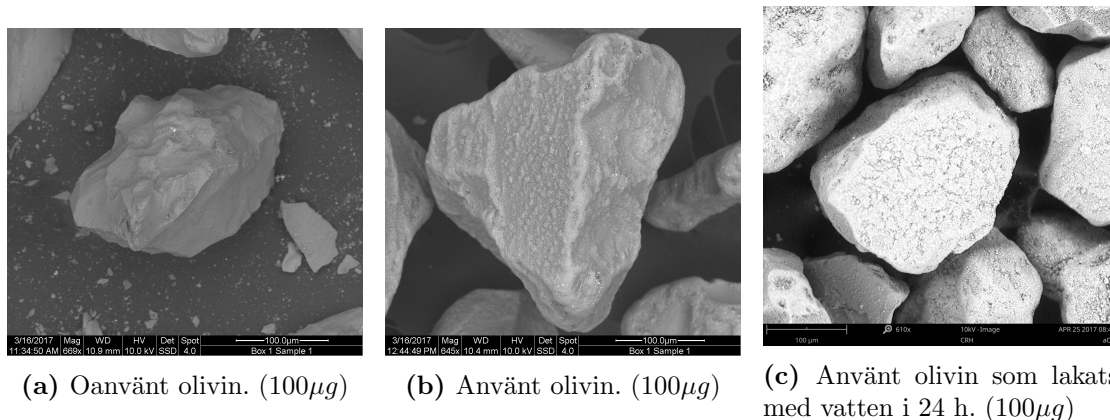
(f) Använd fältspat som lakats med havsvatten i 80°C i 24 h. (100µg)



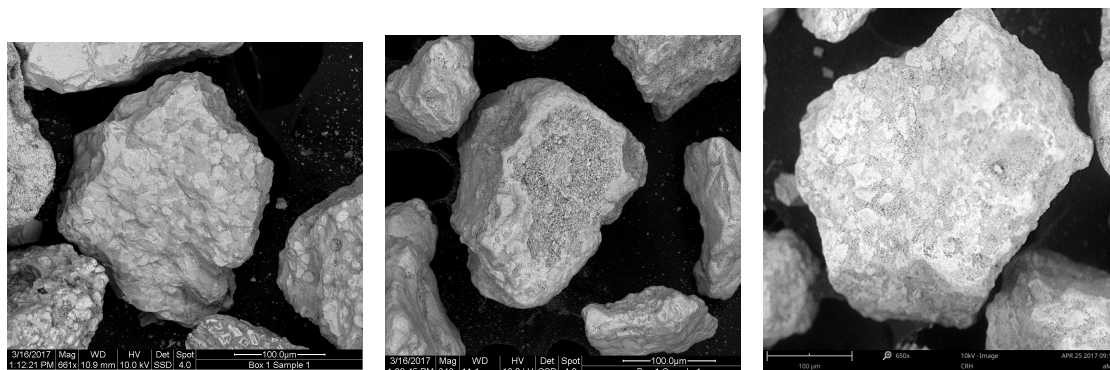
(g) Använd fältspat som lakats i MilliQ med pH-reglering. (200µg)

**Figur A.1:** Bild (a) till (g) visar fältspat som gått genom de olika varianterna av steg 1. Längden på mätaren visas under respektive bild i µg.





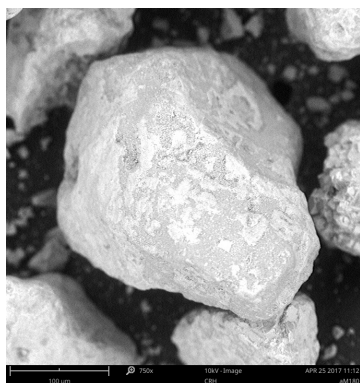
**Figur A.2:** Bild (a) till (g) visar olivin som gått genom de olika varianterna av steg 1. Längden på mätaren visas under respektive bild i  $\mu$ g.



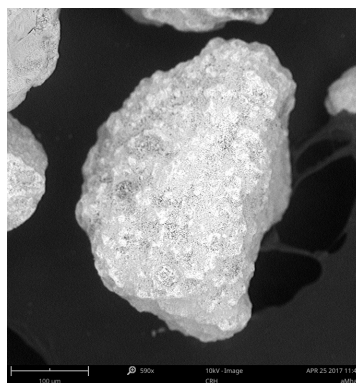
(a) Oanvänd manganmalm. (100 $\mu$ g)

(b) Använd manganmalm. (100 $\mu$ g)

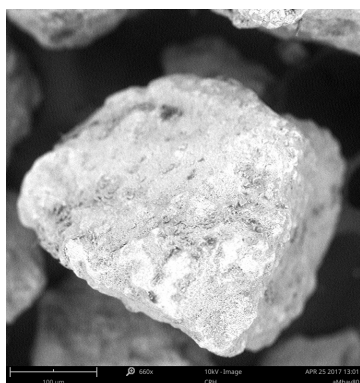
(c) Använd manganmalm som lakats med vatten i 24 h. (100 $\mu$ g)



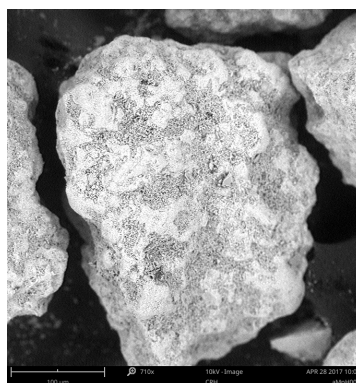
(d) Använd manganmalm som lakats med vatten i 80°C i 24h. (100 $\mu$ g)



(e) Använd manganmalm som lakats med havsvatten i 24 h. (100 $\mu$ g)



(f) Använd manganmalm som lakats med havsvatten i 80°C i 24 h. (100 $\mu$ g)



(g) Använd manganmalm som lakatas i MilliQ med pH-reglering. (100 $\mu$ g)

**Figur A.3:** Bild (a) till (g) visar manganmalm som gått genom de olika varianterna av steg 1. Längden på mätaren visas under respektive bild i  $\mu$ g.

# B

## ICP-MS

### B.1 Förberedelse av prover till ICP-MS

Lösningarna späddes med MilliQ-vatten till olika koncentrationer med total volymen 10 ml. Steg 5 späddes 1:100, steg 2 och 4 späddes 1:5, steg 3 späddes 1:10 och steg 1 späddes 1:2. Falconrören vändes sedan upp och ned för att blanda provet. 0.1 ml HNO<sub>3</sub> tillsattes alla prov utom steg 5 då denna vätska redan var tillräckligt sur.

Standardlösningar förbereddes med MilliQ till följande koncentrationer; 0 µg/l, 1 µg/l, 10 µg/l, 100 µg/l, 1000 µg/l, 2500 µg/l, 5000 µg/l.

### B.2 Koncentrationsberäkning för ICP-MS

Koncentrationen i provet som analyseras i ICP-MS är inte samma som ICP-MS detekterar. Koncentrationen av ämne a i provet beräknas med hjälp av:

- provvolymen,  $V$
- koncentrationen för det specifika ämnet i blankprovet,  $C_{a, blank}$
- koncentrationen detekterad genom ICP-MS,  $C_{a, ICP-MS}$
- massa aska i provet,  $m$

$$C_a = \frac{(C_{a, ICP-MS} - C_{a, blank}) \cdot V}{m}$$

# C

## Tillverkning av havsvatten

1 liter havsvatten tillreddes genom att lösa 25 g NaCl, 11 g MgCl $\cdot$ H $_2$ O, 4 g Na $_2$ SO $_4$  2 g CaCl $_2$  och 0.7 g KCl i 850 ml milliQ. Lösningens pH kontrollerades med en pH-mätare då pH skulle vara under 7. Därefter späddes lösningen upp till 1 000 ml (The Lab Rat, u. å.).

# D

## Rådata

	Total koncentration $\mu\text{g/g}$ aska				
	Vatten	MgCl <sub>2</sub>	NaOAc	Askorbinsyra	Kungvatten
Använt Olivin	13300,46	13201,1	63214,8	76133,3	500258,2
Örnvänt Olivin	3747,19	1862,0	54683,7	10602,5	573408,1
Använd Manganmalm	3920,6	5339,1	72082,1	78567,6	836538,2
Örnvänd Manganmalm	2571,8	2843,5	69878,6	73795,2	869926,1
Använd Fältspat	3392,31	5482,2	74221,2	53496,2	187473
Örnvänd Fältspat	2810,03	1639,1	65989,1	3246,9	142733,9
Använd Ilmenit	1481,7	1970,7	62146,7	13096,3	252631,6
Örnvänd Ilmenit	1037,2	1637,2	53969,5	2419,9	180286,4

**Figur D.1:** Rådata för total mängd urlakat i utvärdering av extraktionssteg

				Näringsämnen	Farliga metaller	Övriga metaller	Totalt
				Ca K P S Na	As Pb Cd Cu Zn		
6/2 a01	sample	Använt Olivin	activated	11820,5	0,0	1450,4	13300,5
6/2 u01	sample	Önvänt Olivin	unused	3661,9	0,0	85,3	3747,2
6/2 aM1	sample	Använd Manganmalm	activated	3234,1	0,0	675,0	3920,6
6/2 uM1	sample	Önvänt Manganmalm	unused	1863,5	0,0	648,9	2571,8
6/2 aF1	sample	Använd Fältspat	activated	2827,6	0,0	549,5	3392,3
6/2 uF1	sample	Önvänt Fältspat	unused	2562,9	0,0	247,1	2810,0
6/2 aI1	sample	Använd Ilmenit	activated	1241,3	0,0	240,4	1481,7
6/2 uI1	sample	Önvänt Ilmenit	unused	868,9	0,0	169,1	1037,2
a02	sample	Använt Olivin	activated	13132,4	0,0	63,6	13201,1
u02	sample	Önvänt Olivin	unused	1733,2	0,0	128,8	1862,0
aM2	sample	Använd Manganmalm	activated	5111,3	0,0	223,9	5339,1
uM2	sample	Önvänt Manganmalm	unused	2611,6	0,0	239,2	2843,5
aF2	sample	Använd Fältspat	activated	5270,1	0,0	199,0	5482,2
uF2	sample	Önvänt Fältspat	unused	1527,8	0,0	111,3	1639,1
aI2	sample	Använd Ilmenit	activated	1854,2	0,0	116,5	1970,7
uI2	sample	Önvänt Ilmenit	unused	1452,5	0,0	176,4	1637,2
6/2 a03	sample	Använt Olivin	activated	46773,6	25,6	16336,4	63214,8
6/2 u03	sample	Önvänt Olivin	unused	51504,8	0,0	2002,6	54683,7
6/2 aM3	sample	Använd Manganmalm	activated	43581,8	69,6	28408,0	72082,1
6/2 uM3	sample	Önvänt Manganmalm	unused	46469,0	78,9	23327,2	69878,6
6/2 aF3	sample	Använd Fältspat	activated	55703,5	46,7	18347,7	74221,2
6/2 uF3	sample	Önvänt Fältspat	unused	63442,9	0,0	2546,2	65989,1
6/2 aI3	sample	Använd Ilmenit	activated	58620,4	0,4	3525,9	62146,7
6/2 uI3	sample	Önvänt Ilmenit	unused	51983,4	0,0	1986,0	53969,5
a04	sample	Använt Olivin	activated	42748,0	376,4	32930,6	76133,3
u04	sample	Önvänt Olivin	unused	1860,8	0,6	8741,1	10602,5
aM4	sample	Använd Manganmalm	activated	17532,8	344,1	60630,5	78567,6
uM4	sample	Önvänt Manganmalm	unused	7107,9	278,0	66376,7	73795,2
aF4	sample	Använd Fältspat	activated	31356,8	369,0	21654,0	53496,2
uF4	sample	Önvänt Fältspat	unused	2599,7	1,4	645,8	3246,9
aI4	sample	Använd Ilmenit	activated	8947,1	8,8	4127,3	13096,3
uI4	sample	Önvänt Ilmenit	unused	1613,4	0,3	790,8	2419,9
7/2 a05	sample	Använt Olivin	activated	168470,6	592,8	330796,9	500258,2
7/2 u05	sample	Önvänt Olivin	unused	138700,1	1,3	434706,7	573408,1
7/2 aM5	sample	Använd Manganmalm	activated	143297,2	4642,3	688598,7	836538,2
7/2 uM5	sample	Önvänt Manganmalm	unused	156347,7	4332,0	709037,6	869926,1
7/2 aF5	sample	Använd Fältspat	activated	147263,4	622,1931495	39563,83146	187473
7/2 uF5	sample	Önvänt Fältspat	unused	136120,5	1,1	6612,4	142733,9
7/2 aI5	sample	Använd Ilmenit	activated	109197,2	390,7	143043,7	252631,6
7/2 uI5	sample	Önvänt Ilmenit	unused	120776,2	1,4	60026,9	180286,4
7/2 aF5	sample	Använd Feldspar	activated	146915,7	614,7	42255,3	189802,3
7/2 aF5b	sample	Använd Feldspar	activated	147611,1	629,7	36872,4	185144,2

Figur D.2: Rådata för utvärdering av extraktionssteg

	B	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	
Vatten - Använd	10,37	159,96	21,55	6,96	591,36	42,89	1990,03	763,80	201,73	0,00	6,14	3,82	
Vatten - Oanvänd	8,02	0,00	21,76	4,63	394,31	25,49	1925,90	28,11	198,65	15,02	9,63	5,04	
Magnesiumdiklorid - Använd	44,90	233,44	37269,26	42,38	523,54	75,84	6505,47	1237,06	209,02	0,00	11,95	26,31	
Magnesiumdiklorid - Oanvänd	13,02	61,90	30478,60	14,57	757,00	21,26	6541,62	72,99	51,51	15,35	25,79	0,00	
Natriumacetat - Använd	11,57	11030,45	11,37	47,15	765,60	168,48	362,77	128,61	12,48	0,00	7,91	13,46	
Natriumacetat - Oanvänd	0,00	10535,82	6,01	10,57	404,56	0,00	378,11	4,22	114,76	20,38	5,07	30,37	
Askorbinsyra - Använd	8,79	641,50	956,85	1104,15	1082,86	1970,73	2440,20	3401,31	9689,16	146,65	46,85	151,61	
Askorbinsyra - Oanvänd	2,30	36,80	53,93	236,84	323,50	24,90	2326,99	27,95	1021,94	50,84	0,00	43,06	
Kungsvatten - Använd	6359,69	0,00	5660,36	3090,83	5874,45	8877,95	62551,61	8227,15	0,00	6777,30	0,00	8635,50	
Kungsvatten - Oanvänd	1473,84	8842,46	5267,48	4571,79	4179,64	4813,56	63052,51	7095,41	8992,94	3160,80	5017,86	3193,72	
	Fe56	Fe57	Ni58	Co	Ni60	Cu	Zn	As	Mo	Cd111	Cd113	Pb207	Pb209
Vatten - Använd	12,33	7,75	6,74	10,33	12,68	1,97	1,79	7,61	1,05	5,11	8,30	4,47	2,76
Vatten - Oanvänd	0,81	16,77	6,70	11,70	3,11	6,72	6,45	5,18	13,36	9,44	2,46	15,72	6,77
Magnesiumdiklorid - Använd	34,96	32,32	20,19	39,51	39,43	26,71	33,48	29,21	19,62	22,00	40,27	7,91	39,55
Magnesiumdiklorid - Oanvänd	31,41	44,30	61,31	51,98	19,81	26,98	0,00	40,83	59,05	48,97	5,05	9,55	61,81
Natriumacetat - Använd	2,42	2,24	6,37	10,57	10,86	0,66	17,63	22,04	17,77	25,43	35,66	21,06	0,00
Natriumacetat - Oanvänd	33,51	23,20	6,76	9,18	17,23	29,17	14,27	23,02	21,17	15,56	11,96	13,90	19,20
Askorbinsyra - Använd	2509,19	2438,02	31,98	23,25	6,61	29,72	46,91	62,01	40,32	73,23	14,20	16,61	61,11
Askorbinsyra - Oanvänd	560,56	504,59	58,10	68,49	22,07	15,45	40,78	31,44	15,71	13,76	34,68	42,75	95,48
Kungsvatten - Använd	29718,34	26642,36	2900,29	0,00	430,43	0,00	3075,79	4302,16	2883,54	10912,95	4558,32	5112,85	3832,45
Kungsvatten - Oanvänd	8783,80	11538,17	0,00	0,00	0,00	0,00	1219,20	0,00	0,00	2043,40	3179,67	1861,16	0,00

BILAGA D. RÅDATA

		leachable ratio (ug/g)														
Vatten		B	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe56	Fe57	
Rum	Använd Manganmalm	38,35778518	105,240047	217,499721	13,37383018	1033,236786		0	1616,684986	4408,64058	99,9058413	2,809509504	83,45482337	0	30,39623021	4,98617631
Rum	Öansvänd Manganmalm	2,441849225	33,39197	11,582764	56,66291086	1168,267139		7,987984438	1335,730745	491,577907	1828,5777	5,179815603	29,235161	0	34,8446293	63,4764227
Rum	Använd Ilmenit	17,38915412	202,311607	90,7827424	16,55735725	475,7201249		0	1510,842399	632,946638	93,0945914	36,15629309	0	0	2,54649487	
Rum	Öansvänd Ilmenit	59,12956275	47,318504	8,97979542	0	330,6343918		0	1449,157887	110,700775	129,831228	1,772346926	0	0	0	28,3194948
Rum	Använd Olivin	52,16207982	702,89031	114,36265	36,95902418	2749,991824		10,7216248	2376,200963	19777,0004	20,0301509	2,024556734	8,820717891	30,94927318	9,046385	25,1519139
Rum	Öansvänd Olivin	0	79,8007909	153,934623	39,72952902	0		0	1476,368761	323,288297	5429,45968	40,77624829	16,43832725	0	20,05823607	36,0092665
Rum	Använd Fältspat	51,83813372	1659,38975	9,53379448	46,38566903	1005,618077		0	1602,55505	1565,95793	683,099558	30,70230169	11,58289336	24,69125773	1,886166194	9,79505792
Rum	Öansvänd Fältspat	38,86424742	113,208083	50,3155892	9,373951206	348,8426445		0	1441,813015	218,148406	3695,01003	0	0	0	2,463942738	10,2169573
80	Använd Olivin	65,80850178	978,174705	162,741709	104,7776269	3452,91797		19,34533145	2989,99389	24778,7308	114,058988	53,62938399	49,07634772	44,65340438	4,620185016	39,4704612
80	Öansvänd Olivin	14,94284965	317,625684	363,421731	41,99629256	0		0	3171,343102	563,90925	11103,6308	15,17403931	30,39281237	61,91148891	26,97962378	40,7363686
80	Använd Fältspat	42,67813907	2024,10475	48,9253166	10,71167082	1253,918056		0	1999,443264	1983,22425	920,909349	16,725546	45,00937301	0	32,67771105	20,8215553
80	Öansvänd Fältspat	62,57999352	188,694679	226,458515	8,704635913	383,0089581		46,44763967	1783,27216	359,919116	4608,99181	18,18418615	27,54687959	0	0	32,5792886
80	Använd Ilmenit	41,03541717	126,326243	96,8498237	11,69532702	617,7105269		20,12075037	1856,176322	778,020416	209,178869	32,06266406	0	0	69,02542658	14,3037336
80	Öansvänd Ilmenit	21,64760142	18,1070926	6,50939016	0	372,7631683		41,5932119	1881,090892	112,939411	261,989924	33,944839	27,66525664	16,17017593	28,7689362	9,06707459
80	Använd Manganmalm	110,5892371	140,577293	312,751612	62,27961006	1316,889271		0	2024,939801	5427,85062	191,572366	73,5006334	8,83890444	4,943260812	0	24,4904063
80	Öansvänd Manganmalm	49,28164232	127,23901	65,2221838	35,25535333	1413,592371		9,507054844	1667,976847	589,697106	2274,22527	0	17,43066726	32,32088122	99,88392303	60,9418821
Havsvatten																
Rum	Använd Manganmalm	17,89636522	S	S	125,90984	538,1914555		34,4489939	0	S	S	7,390462973	0	0	0	12,5656493
Rum	Öansvänd Manganmalm	24,26687486	S	S	33,30796396	661,1011983		41,54390818	0	S	S	25,24943467	0	45,67027677	21,4883126	0
Rum	Använd Olivin	95,82874911	S	S	46,65120916	2700,332559		42,02547484	0	S	S	0	0	27,78262584	0	0
Rum	Öansvänd Olivin	17,93383254	S	S	90,31048188	0		66,20403305	0	S	S	101,309701	0	15,87062653	43,09260344	0
Rum	Använd Fältspat	51,8322093	S	S	87,40266929	466,9574967		18,62807489	0	S	S	26,94095544	0	0	20,7529928	0
Rum	Öansvänd Fältspat	38,85340343	S	S	41,16963963	0		28,33759782	0	S	S	67,16951627	0	40,001115	0	0
Rum	Använd Ilmenit	83,60069365	S	S	57,8060279	0		12,09312975	0	S	S	0	0	0	0	43,2155276
Rum	Öansvänd Ilmenit	0	S	S	25,19085931	0		48,88320996	0	S	S	38,4308917	0	39,00487132	0	0
80	Använd Olivin	90,3421702	S	S	67,25343069	2759,825677		29,99923404	0	S	S	40,09284723	6,526175331	20,82751466	0	2,77792399
80	Öansvänd Olivin	21,26265467	S	S	30,88023435	0		0	0	S	S	16,11173044	0	23,74691126	0	45,66119557
80	Använd Fältspat	57,73933858	S	S	51,88884674	529,7555375		23,97334294	0	S	S	36,00012403	15,63664377	44,72730621	0	0
80	Öansvänd Fältspat	81,38002144	S	S	17,39806285	0		30,03459737	0	S	S	6,137597579	0	46,28948926	6,175696379	13,6195153
80	Använd Ilmenit	17,60313234	S	S	6,208293331	0		60,02591169	0	S	S	2,045617726	0	20,48883705	11,49498137	0
80	Öansvänd Ilmenit	12,33591745	S	S	8,88008787	0		25,5700661	0	S	S	16,07821187	0	14,47214212	20,59816442	0
80	Använd Manganmalm	57,1601011	S	S	77,84199804	586,8051998		42,59241189	0	S	S	60,15514092	11,50794007	39,94049446	0	19,0186957
80	Öansvänd Manganmalm	48,87028472	S	S	79,48954952	666,6685653		44,35712794	0	S	S	0	0	66,39011827	26,00233922	4,93226305
pH																
Använd Ilmenit	9,899777383	195,623577	58,3974094	41,85108189	797,2327996		25,54249943	2442,458843	6340,75327	217,04722	32,86723003	0	47,96524018	5,984301204	36,123375	
Öansvänd Ilmenit	9,175029521	42,128407	1131,91791	7,16743577	485,0495562		27,59732067	2351,456926	1604,9058	355,728017	14,98751572	25,68456274	26,79019828	51,80982458	22,4571411	
Använd Fältspat	138,4683555	6748,63654	88,1278812	128,6588504	3561,330613		72,23265334	5867,219231	5319,56288	2877,75257	132,2890274	41,8107132	15,15312491	20,4201015	81,36685253	
Öansvänd Fältspat	63,5857915	135,918611	35,9368946	37,80357131	499,1857684		7,952397352	2473,951563	439,884299	5711,35918	10,2034371	60,64893817	32,32768738	25,77169188	14,2708216	
Använd Manganmalm	65,97710514	241,611089	138,711576	61,39530343	2009,156975		41,53489726	2923,866074	6531,15411	109,487813	57,0248729	0	50,75900505	29,98652323	1,70692803	
Öansvänd Manganmalm	0	69,5581887	643,804895	191,9872315	6110,090878		39,79571324	3006,787947	10987,1388	3374,0041	16,26815849	18,29689399	52,25946917	35,94539092	61,9228334	
Använd Olivin	127,789327	1093,74652	2584,78382	49,9872133	13023,84183		63,09987579	4634,304243	18761,7291	534,023636	53,8409268	142,8203044	0	10,47421414	73,4844465	
Öansvänd Olivin	0	139,990838	253,746561	33,38342601	0		31,29068686	2397,006688	468,952193	8380,66887	40,46113491	10,03569539	21,58095335	19,01485271	27,3122887	

Figur D.4: Rådata för optimering av extraktion med vatten



BILAGA D. RÅDATA

NIS8	Co	Ni60	Cu	Zn	As	Mo	Cd111	Cd113	Pb207	Pb207	Totalt	Näringsämnen	Övriga metaller	Farliga metaller	
0	0	0	0	0	0	1,61504184	75,66220203	86,3273139	1,320860687	21,3341315	0,49094317	7841,336811	6230,471456	1461,419279	111,0882911
12,49694271	0	0	0	51,91109174	55,32644771	0,14772668	0	42,0505832	28,72709198	6,14214174	19,4994452	5285,258471	3697,266308	1381,745786	203,8045283
18,47860475	0	36,47476438	17,78161674	6,30720943	15,3974679	3,365887525	29,6354826	18,57995834	55,4940791	14,0537635	3293,916236	2439,195235	680,0822692	157,2495777	
35,77853986	34,84243028	0	44,93220826	20,40194965	16,8775173	0	4,07666271	8,96983787	12,6239932	33,3965197	2377,743644	1737,008394	440,3269991	141,2786887	
0	8,877803147	0	17,70862005	0	17,0702626	0	9,12554533	0	0	33,2969603	26002,39108	22886,84347	2986,184147	77,20138825	
7,488697632	24,93347259	0	49,28584512	0	0,00067861	0	16,9430523	0	0	31,1844035	7745,699912	7308,917531	339,3684008	97,4139795	
30,73094746	0	0	0	17,01443507	0,00151431	10,97506344	0	18,87194219	0	21,3691355	6801,998677	5511,002288	1181,901228	57,25702703	
49,24252109	21,17956475	1,568638913	22,87803307	0	16,8944636	0	22,1010289	0	23,8766014	5,29206752	6091,289787	5468,179535	493,2038097	91,04219442	
22,8343998	92,47068256	23,64203859	0	0	55,76993642	0	0	4,324621621	32,0339942	25,1215281	33114,19532	28880,30376	4050,834148	117,2489081	
0	36,2723995	0	24,46169077	0	57,5973172	0	35,9316132	0	39,5133738	18,4440483	15964,28503	15156,50884	616,8852965	175,9480433	
35,33526938	40,63127449	0	0	10,3363393	35,2246077	0	69,048333	6,351450884	79,7452943	97,0287463	8772,850293	6927,68161	1504,755773	297,7347715	
44,97701597	35,27957465	59,28228708	28,74568506	0	18,3382158	0	32,9861191	15,59599338	14,7975378	1,97920055	7998,369496	6987,32541	836,0213411	112,4427517	
24,87017193	31,53583843	0	16,20470139	30,68412704	0	2,77402557	0,19816321	5,350704529	0	64,2441636	4048,367415	2989,8226	900,8275378	116,6818598	
20,00806899	17,57669201	7,220296161	31,47880941	14,45437297	25,3134756	0	22,2189584	0	51,9946441	31,9488287	3054,471121	2315,720532	539,6938979	177,4009892	
19,13775053	3,204961493	0	0	31,2825927	0	1,813691385	28,3806605	52,69549549	37,9573137	48,3544102	9922,04989	7784,940278	1827,850102	198,6704725	
26,00573974	38,33577189	0,970787643	2,533450387	137,9998259	24,873246	46,20724858	27,7716639	5,931484823	30,1930073	0	6783,396417	4668,645287	1836,16681	229,3026783	
27,69061921	19,46887593	0	26,99492993	39,47670963	42,6291601	67,96028207	7,26361589	18,05839574	36,776406	21,5707826	1044,28945	34,44589939	799,177185	192,7699999	
0	6,061385747	0	29,709452	106,5238314	28,2854804	44,07968307	87,1476045	84,03197569	27,6770275	42,0940425	1308,638432	41,54390818	836,9582551	405,8693939	
5,818948902	19,41624503	40,23527103	6,588740833	15,9198243	28,8329479	21,5847218	11,4674815	24,33546977	0	0	3086,833427	42,02547484	2861,821581	87,15762246	
13,86296328	21,99216717	0	4,777759012	78,16293578	68,7885102	57,79622354	18,8018481	88,29294333	7,22565608	19,429491	683,8467759	66,20403305	344,2347668	255,4741435	
49,36673089	0	27,35559178	0	6,754452791	16,6067924	43,76122807	0	29,7428613	7,0311074	0	853,133163	18,62807489	722,537665	60,13521386	
0	23,23914923	0	0	38,68613755	52,0649655	36,09011005	36,8325158	52,15576001	14,3390495	0	468,8989597	28,35759782	207,6093302	194,0784283	
3,350024036	52,98846472	0	9,436124127	14,83870478	28,0539468	11,86436665	15,3121439	61,19480521	10,5500045	0	404,3039635	12,09312975	169,2244109	139,3857292	
0	17,93817671	0	23,437668	0	30,5055242	86,81794955	0	58,03805156	0	8,73148286	377,0786852	48,98320996	207,3827486	120,7127266	
0	16,35134665	0	46,38849845	32,27075421	17,7517686	36,9112045	20,3980522	61,74427444	0	0	3249,460873	29,99923404	2950,566121	178,5533479	
0	0	0	17,15808877	5,932492954	64,6508528	26,53005561	21,561891	44,46480362	0	45,1038776	363,0647888	0	142,9301274	198,8720068	
28,6884758	21,58662153	0	30,60963664	15,44429414	43,2300222	66,23039714	69,1336201	73,23753766	15,0546434	0	1122,936388	23,97334294	794,5139527	246,7097542	
48,80185	0	11,65750509	30,28500836	33,0538961	39,3708742	37,45033573	39,9045442	20,7660577	0,13924508	0	462,5642601	30,03459737	187,3300522	163,6195891	
18,65670813	54,985259	2,465894024	0	0	26,756316	0	19,5190534	50,52209803	0	39,0711402	319,8432426	60,02591169	116,3455906	135,868608	
0	36,47914291	0	32,70251908	9,365574372	11,6316827	42,5586265	13,5569669	63,98909485	0	0	307,8322028	25,57500661	139,0664118	130,8548679	
24,0602741	16,26066287	0	1,423710146	60,38590716	29,9827033	49,81882893	23,7514675	41,456299	0	72,7194599	1214,881294	42,59241189	885,4092349	229,7195466	
0	12,9118739	21,36130927	0	140,1408314	39,3053939	32,90702934	51,0167538	29,03576495	0	29,4786251	1292,86783	44,35712794	910,6630479	288,9773691	
49,24188656	4,417498819	0	50,78639784	26,00953475	7,96042979	48,23959096	21,1196331	37,76735993	15,768483	17,6884138	10330,766	9221,425413	1122,340332	177,1004742	
44,08467704	5,687914524	13,96148749	37,64449923	1,132478219	29,0481297	33,56761817	0	23,79511525	33,030232	52,043811	6430,854391	4381,816468	1863,165839	176,6970546	
23,15485853	23,6684536	77,29086001	30,52926654	78,01598733	60,6042343	34,5169662	0	86,22667187	70,4284531	43,0656016	25620,53222	20885,40387	4227,789775	368,8702148	
37,16270355	50,32927731	37,94692328	46,93758336	9,822421984	0	38,86864427	27,7759293	41,68260996	24,392092	51,4053646	9914,781014	8768,706047	880,4732654	202,0159093	
31,96662902	52,81540654	36,8973289	56,77805966	38,37258285	26,2831682	41,52851765	41,8755066	47,14775178	0	42,1602031	12678,19243	9847,653983	2511,949069	252,6122721	
37,0745987	30,68020375	90,78865468	108,9183856	30,41324247	36,5178916	42,39401412	20,587063	25,19411825	24,3524989	0	25049,79098	17477,28475	7326,513028	245,9931999	
65,51146184	50,22147588	29,75074207	118,5875178	0	42,1109116	58,6591096	7,14056971	23,8866222	50,0967831	37,5805681	41670,8234	25086,90343	16143,37564	312,7550126	
48,62805053	23,37413985	17,11322887	32,24822928	14,81015047	47,0798129	88,79842506	34,9897558	29,73050888	20,0301754	34,9734138	12215,52008	11417,90927	583,7487566	213,8620465	

Figur D.5: Rådata för optimering av extraktion med vatten

# E

## Uppskalning av lakning

**Tabell E.1:** Den förväntade mängden metalljoner och näringsämnen i bottenaska från förbränning av biobränsle jämförs med olika lakningsmedel (Dahl m. fl., 2009). Antal kilogram metalljoner urlakade från använd ilmenit med vatten, havsvatten och pH-reglerat vatten vid rumstemperatur baserat på den totala mängden bottenaska; 40 000 ton (Ribbing & Bjurström, 2011). S betyder att lösningen är mättad.

Ämne	Innehåll i aska [ <i>kg/år</i> ]	Vatten		Havsvatten		pH-reglerat vatten
		$T_{rum}$	$T_{80}$	$T_{rum}$	$T_{80}$	
Ca	678 000	3 700	8 400	S	S	8 700
P	16 000	0	800	480	2 400	1 000
S	8 000	60 000	74 000	0	0	97 700
Na	4 000	8 000	5 050	S	S	7 800
K	3 600	25 000	31 000	S	S	254 000
Al	368 000	660	470	2 300	250	1 700
Mg	84 000	3 600	3 900	S	S	2 300
Si	10 000	19 000	24 700	0	0	32 000
Ni	760	1 500	1 000	0	850	0
Cr	600	0	0	600	0	0
Zn	64 000	250	1 200	600	0	1 040
Cu	400	700	650	380	0	2 030
Pb	120	2 800	2 600	420	1 600	1 340
As	120	600	0	1 100	1 070	320
Cd	12	1 930	220	3 060	2 800	2 360