

Återvinning av fosfor och energi ur avloppsslam genom termisk behandling i fluidiserad bädd

– Utvärdering och optimering
av prestanda för slutprodukten

*Nils Skoglund,
Dan Boström,
Alejandro Grimm,
Marcus Öhman*



Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SVU) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvatten
Management

SVU styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Agneta Granberg, ordförande	Göteborgs Stad
Daniel Hellström, sekreterare	Svenskt Vatten
Henrik Aspegren	VA SYD
Per Ericsson	Norrvatten
Stefan Johansson	Skellefteå kommun
Henrik Kant	Göteborg Vatten
Lena Ludvigsson-Olafsen	Smedjebackens kommun
Kenneth M. Persson	Sydvatten AB
Lars-Gunnar Reinius	Stockholm Vatten AB
Bo Rutberg	Sveriges Kommuner och Landsting
Lena Söderberg	Svenskt Vatten
Lisa Osterman	Örebro kommun

Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan återopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB
Box 47607
117 94 Stockholm
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Återvinning av fosfor och energi ur avloppsslam genom termisk behandling i fluidiserad bädd – Utvärdering och optimering av prestanda för slutprodukten
Title of the report:	Thermal treatment of sewage sludge in fluidized beds for phosphorus and energy recovery – Evaluation and performance optimization for the final product
Rapportnummer:	2012-10
Författare:	Nils Skoglund och Dan Boström, Umeå universitet. Alejandro Grimm och Marcus Öhman, Luleå tekniska universitet.
Projektnummer:	29-104
Projektets namn:	Återvinning av fosfor och energi ur avloppsslam genom termisk behandling i fluidiserad bädd
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling, Naturvårdsverket
Rapportens omfattning	
Sidantal:	50
Format:	A4
Sökord:	Återvinning, Fosfor, Avloppsslam, Termisk behandling
Keywords:	Recovery, Phosphorus, Sewage sludge, Thermal treatment
Sammandrag:	Förbränning av pelleterat rötslam i fluidbädd medger produktion av askpellets med högt innehåll av växttillgängligt fosfor. För att höja halten av K och Ca är sameldning med biobränsle lämpligt, exempelvis åkerbränslen. Bäddtemperaturen bör vara så hög som möjligt utan att påverka driftsäkerhet för att öka flyktigheten hos miljöpåverkande ämnen. Uppehållstiden för slampelletsen i bädden bör vara så låg som möjlig för att undvika att pelletsen nöts sönder.
Abstract:	Combustion of pelletized sewage sludge in a fluidized bed allows the production of ash pellets with high P availability for plants. Co-combustion with biofuels, e.g. agricultural residues, is a suitable approach to raise the levels of K and Ca. The bed temperature used should be as high as possible without putting plant availability at risk in order to volatilize potentially harmful elements. Residence time for the ash pellet in the bed should be made as short as possible to improve ash recovery.
Målgrupper:	Branschaktörer (VA, Energibolag, Miljö- och energikonsulter, Process), Myndigheter, Forskare
Rapport:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2012
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Förord

Föreliggande rapport redovisar resultaten från Svenskt vatten Utveckling projektet SVU 29-104. Projektet har delfinansierats med medel från Naturvårdsverkets miljöforskningsanslag.

Resultaten från detta projekt kommer även att redovisas i två planerade vetenskapliga artiklar som också kommer att ingå i Nils Skoglunds (Umeå universitet) och Alejandro Grimms (Luleå tekniska universitet) doktorsavhandlingar. Författarna riktar ett stort tack till Evelina Brännvall och Jurate Kumpiene vid Luleå tekniska universitet som utfört laktesterna på de producerade askpelletsen.

Luleå i April 2012

Innehåll

Förord.....	3
Sammanfattning.....	6
Summary	8
1 Inledning	10
1.1 Bakgrund	10
1.2 Syfte	12
2 Genomförande	13
2.1 Förbränningsförsök med enstaka slamgranuler i rörugn.....	13
2.2 Förbränningsförsök med rötslamspelletts i fluidiserad bädd	17
3 Resultat och diskussion	23
3.1 Förbränningsförsök med enstaka slamgranuler i rörugn.....	23
3.2 Förbränningsförsök i bubblande fluidbädd	24
4 Slutsatser	47
5 Referenser.....	49

Sammanfattning

För att öka utnyttjandet av rötat avloppsslam som gödningsmedel kan termisk behandling genom exempelvis förbränning vara intressant. Det medför positiva effekter som energiåtervinning och termisk destruktion av läkemedelsrester och patogener. Halterna av miljöpåverkande grundämnen i slammet kan sänkas genom att vissa grundämnen volatiliserar. Tidigare försök har visat att rötslam genom sitt oorganiska innehåll (P, S, Si, Al) har en positiv effekt vid sameldning med bränslen som har höga alkalihalter. Den här studien syftar till att utreda hur mycket fosfor som kan återvinnas ur avloppsslam genom termisk behandling i fluidiserad bädd, i vilket form det föreligger och hur miljöpåverkande grundämnen återfinns.

Slam fällt med järnsulfat eldades i rörugn i preliminära försök, sedan utfördes försök i bänkskala i en fluidiserande bädd (5 kW) vid 800° C och 950° C. De bränslen som pelleterades var slam fällt med polyaluminiumhydroxiklorid och järn(II)sulfat, där två olika blandningar med additiv gjordes (K resp K + Ca) för varje slam. Totalt gjordes 19 försök i rörugn och 12 i fluidbädd. Från fluidbäddsförsöken togs prover från bäddaska, cyklonaska och partiklar vilka analyserades med ICP-AES om möjligt, annars SEM/EDS för elementarsammansättning och XRD för att undersöka vilka föreningar som bildats. Bäddaska med partikelstorlek över 1,2 mm refereras till som askpellet, en slutprodukt av slamförbränning.

Rörugnsförsöken visade att uppehållstiden för partiklarna i ugnen och bränslepartikelstorleken (inom studerade gränser) har liten inverkan på de huvudsakliga asktransformationsreaktionerna vilket gjorde att endast en pelletstorlek (6 mm) användes i fluidbäddsförsöken. Resultaten från fluidbäddsförsök visar att en stor del (oftast >80 %) av det oorganiska materialet stannar i bildade askpellets (partiklar >1,2 mm). En viss anrikning av fosfor och kalcium sker i askpellets. P återfinns främst som whitlockit i formen $\text{CaKMg}(\text{PO}_4)_7$, ett relativt fosforrikt mineral där Ca delvis substituerats med andra grundämnen som exempelvis K, Mg och Fe. En del miljöpåverkande grundämnen, särskilt Ag, Hg och till viss del Cd, drivs av från askpellets med ökande bäddtemperatur. Mindre flyktiga (t.ex. Cu och Ni) anrikas dock i askpellets. Laktester visar att additiv innehållande K och Ca både kan förbättra växttillgängligheten hos P samt minska mängden som lakas ut i vatten.

De producerade askpelletsarna har sånär som på koppar lägre halter av miljöpåverkande ämnen än gällande gränsvärden för askspridning i skogsmark. Halten fosfor hos bildade askpellets – även utan innehåll av additiv – är högre än rekommenderade lägsta halt för spridning på skogsmark men kalium och kalcium böras adderas till askpellets för det användningsområdet. Spridning på åkermark bestäms av hur mycket fosfor eller miljöpåverkande ämnen som får spridas per hektar och år, där 22 kg fosfor per hektar och år är maximal spridning för de flesta svenska jordar men 10–15 kg/ha-år är mer normalt. Trots att Cd-halten i askpellets är något hög kan en normal fosforgiva ges med 11 av 12 askpellets producerade i studien enligt

REVAQ-certifiering. Anrikningen av exempelvis Cu, Sn och Zn i askpellets gör att halterna överstiger gränsvärden för åkermark för vissa askpellets. Generellt produceras askpellets med höga halter fosfor relativt miljöpåverkande grundämnen, men sameldning med biobränsle kan förbättra dessa egenskaper.

Förbränning av pelleterat rötslam i fluidbädd producerar askpellets med högt innehåll av växttillgängligt fosfor. För att höja halten av K och Ca är sameldning med biobränsle lämpligt, exempelvis åkerbränslen. Bäddtemperaturen bör vara så hög som möjligt utan att påverka driftsäkerhet för att öka flyktigheten hos miljöpåverkande ämnen. Uppehållstiden för slampelletsen i bädden bör vara så låg som möjlig för att undvika att pelletsen nöts sönder.

Summary

In order to increase the use of digested sewage sludge as fertilizer thermal treatment such as combustion may be used. Positive effects include energy recovery, thermal destruction of pathogens and pharmaceutical residues and possible volatilization of elements that are harmful to the environment. Earlier studies have shown that sewage sludge improves combustion properties of alkali-rich biofuels due to its high content of P, S, Si and Al. The present work aims to determine how much P can be recycled from sewage sludge by thermal treatment in fluidized beds, in what chemical compounds it is present and where elements harmful to the environment are found.

Experiments were performed in two steps; first sludge precipitated with iron sulphate was fired in a tube furnace, then fuel mixtures were fired in a bench-scale fluidized bed (5 kW) at 800° C and 950° C. The pelletized fuels were made from sludge precipitated with polyaluminium chloride and iron(II)sulphate, K and K + Ca were also introduced as additives to the fuels. In total, 19 tube furnace and 12 fluidized bed experiments were conducted. Fluidized bed experiments yielded bed ash, cyclone ash and total dust samples. For elemental analysis, ICP-AES was used when applicable and SEM/EDS when it was not. Qualitative analysis was done with XRD. Bed ash with a particle size over 1.2 mm is referred to as ash pellet, the final product of the thermal treatment of sewage sludge.

Tube furnace experiments show that residence time for the particles in the oven and particle size (within studied range) have little impact on the main ash transformation reactions, therefore only one pellet size (6 mm) was used in the fluidized bed experiments.

Fluidized bed experiments show that a large part (mostly >80%) of the inorganic material is captured in the ash pellet. P and Ca levels are somewhat increased. P is found as whitlockite, $\text{CaKMg}(\text{PO}_4)_7$, a mineral relatively rich in P and where Ca can be substituted with other elements such as K, Mg and Fe. Some harmful elements, in particular Ag, Hg and to some extent Cd, are depleted in ash pellets with an increase of bed temperature. Less volatile elements (e.g. Cu and Ni) are enriched in the ash pellet. Leaching tests show that additives containing K and Ca may improve the availability of P for plants while also decreasing the amount of P leached into water.

The content of P in the ash pellets – even when not containing additives – is higher than the recommended minimum levels for the use of ash in forest land but K and Ca should be added to reach the recommended levels. Use of ash from sludge in agriculture is regulated by the amount of P and harmful elements that can be spread per 10 000 m² and year. The maximum amount of P that can be used as fertilizer is 22 kg/10 000 m²·year for most Swedish soils, but 10–15 kg is a more common amount. Despite the somewhat high Cd-content in ash pellets a normal amount of P can be distributed using the product from 11 out of 12 experiments based on REVAQ certification limits. The enrichment of, example given, Cu, Sn and Zn in ash pellets causes the levels to exceed legislated limits for some elements

both for forest lands and agricultural areas. In general, sludge combustion produces ash pellets with a high amount of P compared to harmful, but this could possibly be improved by co-combustion with biofuels.

Combustion of pelletized sewage sludge in a fluidized bed produces ash pellets with high P availability for plants. Co-combustion with biofuels, e.g. agricultural residues, is a suitable approach to raise the levels of K and Ca. The bed temperature used should be as high as possible without putting plant availability at risk in order to volatilize potentially harmful elements. Residence time for the ash pellet in the bed should as short as possible to improve ash recovery.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Angreppssättet att termiskt behandla avloppsslam i bubblande fluidiserande bädd (BFB) kan vara en intressant väg för att reducera avfallsmängderna samtidigt som man kan återvinna energi och fosfor i sådan form att materialet blir växttillgängligt. Ur processkemisk/-teknisk synvinkel torde det finnas stora möjligheter att genom processkontroll av förbränningstemperatur, oxidations/reduktionsmiljö (stökiometri) och additiv/-bränsletillsats kunna styra processen mot optimala betingelser för återvinning av slammets fosforinnehåll såväl som reduktion av oönskade spårelement (kadmium, silver, bly, kvicksilver, arsenik, koppar, krom och zink). Förutom att optimera det oorganiska innehållet vid förbränning destrueras även eventuella toxiska organiska föreningar samt smittoämnen och läkemedelsrester som kan återfinnas i avloppsslam (Fick m.fl., 2011).

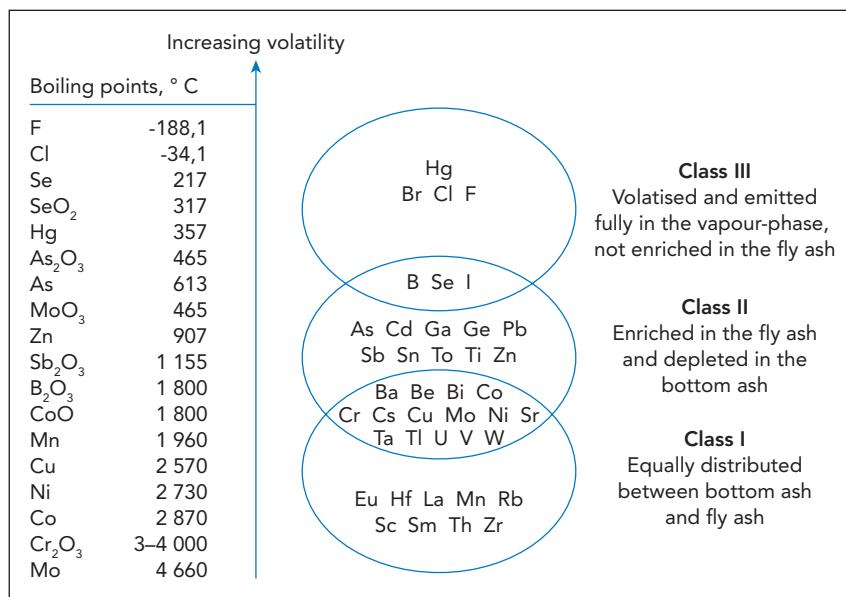
Företaget Värmemekanik har tagit fram en teknik som bygger på termisk behandling av avloppsslam i fluidiserande bädd. Tekniken går kortfattat ut på att först torka och samtidigt granulera/pelletera avloppsslammet tillsammans med ett eventuellt additiv-/samgranuleringsbränsle i en trumtork och därefter termiskt behandla granulen i en bubblande fluidbädd (varm sandbädd) med eller utan ett fastbränsle (ex K och/eller Ca-rikt biobränsle). Efter det att granulens organiska innehåll förbränts återstår sedan en hård askgranul som kan separeras från sandbädden. Potentiella avnämare av tekniken är t ex regioner som har ett utökat/tillgängligt värmebehov/-avsättning om ca 30 GWh eller mer och som har en slamproduktion större än ca 1 000 ton TS (räknat på torr basis)/år.

I förbehandlingssteget är det meningen att nyttja en etablerad teknik som bygger t ex på trumtorkningsteknik. Denna teknik har nyttjats i ett flertal industriella anläggningar för torkning av olika avloppsreningsslam och andra bioslam/industrislam. Med denna torkteknik produceras granuler med en torrhalt upp emot ca 85 %. I en fullskalanläggning skulle en trumtork kunna integreras med den befintliga förbränningsanläggningen för att erhålla en maximal anläggningsverkningsgrad.

Med egna medel och stöd från Kunskapsbron – genom Teknikbrostiftelsen i Lund – har Värmemekanik låtit utvärdera processen/tekniken under 2002/03 i ett första pilotförsök i en bubblande bädd i bänkskala (5 kW). Under dessa försök nyttjades/eldades granulerat slam där järnsulfat nyttjats som fällningskemikalie. Till bränslet/granulen tillsattes även kalk i själva bränsleinmatningssystemet. Under dessa försök erhöles en 80-procentig återvinning av fosfor i form av kalciumfosfat till de askgranuler som producerades (Öhman m.fl., 2003).

Det är allmänt känt att många tungmetaller/-föreningar är relativt flyktiga, de avgår alltså från fast form i bränslet till gasfas under förbränningsförloppet. Man brukar ibland dela in tungmetallerna i olika klasser I–III som beskriver deras flykthalt i förbränningssammanhang. Många tungmetaller (de som återfinns i klass II och III i figur 1) avgår från bottenaskan och

bildar en gas. Denna gas kondenserar sedan ut som enskilda fina partiklar ($<1\ \mu\text{m}$) eller på andra partiklar i förbränningsanläggningens konvektionsdel ($<700^\circ\text{C}$). Detta medför möjligheter till tungmetallseparering hos de ingående slamgranulerna om dessa kan tas ut som bottenaska från t ex en bubblande fluidbädd. Detta är grundkonceptet i denna teknik som vi i föreliggande arbete avser att utvärdera/studera.



Figur 1 Partitionering av spårelement vid förbränning eller förgasning. Från kurskompendiet "Emissioner vid förbränning" av Zevenhoven R, Kilpiinnen M, Helsinki University of Technology 2001.

Efter genomfört pilotförsök lämnades en patentansökan in under 2003. Ansökan resulterade i ett godkänt patent under 2005 med reg. nr. C2-526 600 (Värmemekanik AB, 2005). Patentet utgår från den teknik som bygger på den allmänt tillgängliga fluidbäddsteknik vilket utgör grunden för den process som avses att studeras i detta arbete. Patentet reglerar specifika delkonstruktioner som bland annat berör detaljer i kylningsprocessen av utgående askgranuler och processtyrning av vissa komponenter. Detta innebär att resultaten från detta projekt även kommer att vara allmänt applicerbara på andra förbränningsanläggningar av fluidbäddstyp.

För att öka näringsvärdet och växttillgängligheten hos den producerade granulen ses kaliumtillsats i form av kaliumrika åkergrödor eller billiga additiv som ett intressant tillvägagångssätt, det vill säga att samgranulera eller alternativt samelda slammet med ett kaliumrikt biobränsle. Tidigare arbeten har visat på fosfors stora affinitet till kalium under förbränningsprocessen bland annat i fluidiserade bäddar och den stora möjligheten till att producera olika kaliuminnehållande fosfater (Boström m.fl. 2009, Grimm m.fl. 2011, Boström m.fl. 2012). Att samelda/samgranulera slam och andra biobränslen skulle också öka möjligheten till en ökad ekonomisk lönsamhet för processen då större anläggningar kan byggas utifrån dimensionerat/regionalt slamproduktion. Det torkade slammet (ca 85 % TS) har ett värmevärde på 12–15 MJ/kg och innehåller oorganiska komponenter (P, S, Si,

Al) som motverkar uppkomsten av askrelaterade driftsproblem (bäddagglomering, beläggingsbildning och korrosion) vid sameldning med problematiska kaliumrika biobränslen (Gyllenhammar m.fl., 2007). Att samelda/samgranulera rötslam och kaliumrika biobränslen och därigenom återvinna fosfor och energi ur avloppsslam genom termisk behandling i fluidiserad bädd samtidigt som uppkomsten av askrelaterade driftsproblem kan minskas vid introduktion av svåra biobränslen på markanden kan därför vara en intressant applikation.

1.2 Syfte

Projektets syfte är därför att i bänkskala (5 kW) under relevanta förhållanden, det vill säga vid förbränning av avloppslamsmixar i fluidiserande bädd, bestämma:

- möjlig fosforutvinningsgrad
- möjligheten att kunna styra bildandet av fosforinnehållande faser mot hög växttillgänglighet
- möjlig separation av miljöpåverkande grundämnen från slammet

I slutändan är målsättningen att kunna föreslå optimala driftsstrategier och optimal förbehandling/mixar för att genom termisk behandling av slam i bubblande fluidbäddar erhålla:

- Hög återvinningsgrad av fosfor och dessutom i en sådan form att den är växttillgänglig
- Reducering av slammets innehåll av giftiga ämnen, exempelvis bly, kvicksilver, kadmium, silver, arsenik, zink
- Fullständig hygienisering av slutprodukten
- Effektiv energiåtervinning
- Helt automatiserad behandlingsprocess som kan drivas kontinuerligt utan ständig bemanning

2 Genomförande

Inom projektet genomfördes såväl förbränningsförsök av enstaka slamgranuler i labbskala/rörugn som bänkskaleförsök i bubblande fluidbädd (5 kW) under kontinuerlig inmatning av slampelletens med varierande slamsammansättning. De variabler som ändrades för råmaterialet var dels de använda rötslammen vars sammansättning bestäms till viss del av vilka fällningskemikalier som använts, järn(II)sulfat alternativt polyaluminiumhydroxiklorid, och additiv. Ett kalium- och ett kalciumrikt additiv nyttjades för att både utvärdera möjligheten att styra mot växttillgängliga fosfat och simulera eventuella sameldningseffekter med K och Ca rika biobränslen. Dessutom användes processtemperatur och stökiometri (luft/bränsleförhållande) som variabler under försöken.

Andel återvunnen fosfor i utgående askpellets relativt ingående bränsle bestämdes för bänkskaleförsöken. Färdigställningen hos bildade produkter och andelen växttillgängligt fosfor bestämdes dels utifrån fas-/mineralsammansättningen och dels utifrån lakningsförsök. Övriga egenskaper som bestämdes hos den producerade produkten (askpelletsen) var dess tungmetallinnehåll, form och hanterbarhet.

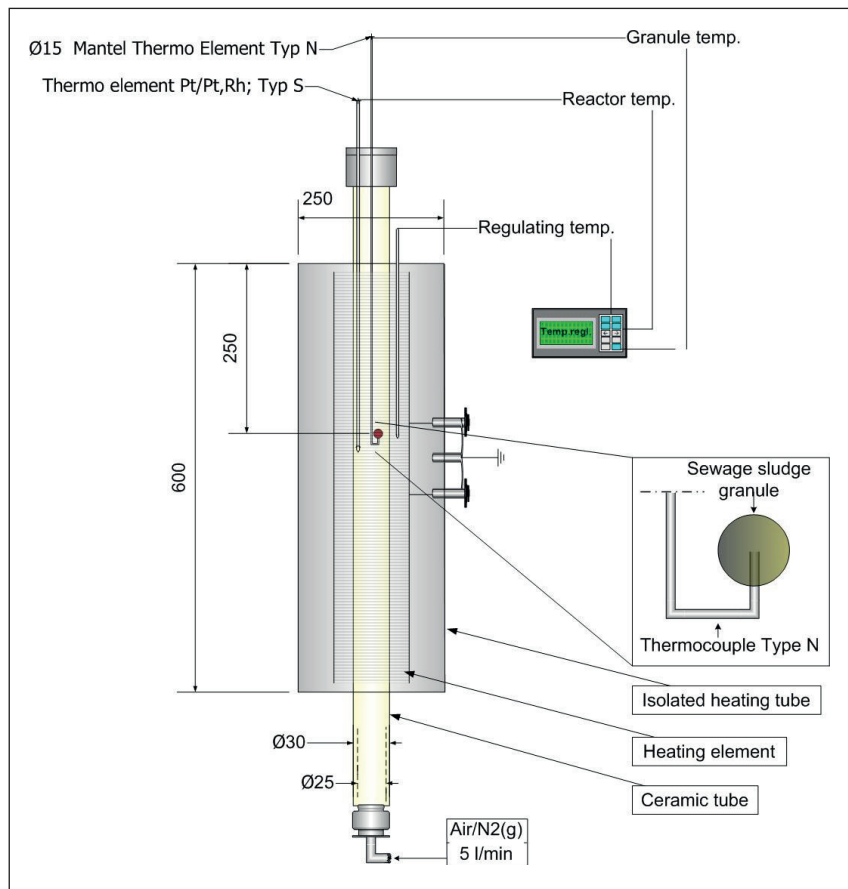
2.1 Förbränningsförsök med enstaka slamgranuler i rörugn

Förbränningsförsöken med enstaka slamgranuler i rörugn tillämpades i huvudsak på grund av att man med dessa enklare försök kan genomföra relativt många tester med små mängder material och under en relativt begränsad tid. Försöken genomfördes med slamgranuler som fördes in i en förvärmad rörugn (figur 2). De parametrar som varierades inkluderar ugnstemperatur, uppehållstid, syrenehåll i förbränningsatmosfären (stökiometri), inblandningsgrad av additiv (i detta fall CaO och KCl) samt storlek på slamgranulen. Även försök med in situ-mätningar av temperaturen i pelleten för att studera utbränningsförloppet genomfördes. Frågor som kan besvaras utifrån dessa försök är:

- Hur lång tid tar det för slamgranulens organiska innehåll att brinna ut.
- Vilka askmineral bildas generellt i den utbrunna slamgranulen (askgranulen).
- Vilka fosforinnehållande mineral bildas.
- Kan man ”styra” bildningen av fosforinnehållande mineral med inblandning av additiv och andra bränslen.
- Hur påverkar parametrar som temperatur, uppehållstid och stökiometri mineralbildningen.

De svar som erhöles var kvalitativa och kan inte direkt överföras till en fluidbäddssituation och ersätter därför inte fluidbäddsförsök. Däremot kan man få mycket värdefull principiell information som är oundgänglig för att ”snäva in” försöksplaneringen och därmed omfattningen av de betyd-

ligt mer tids- och resurskrävande fluidbäddsförsöken. För att ytterligare öka effektiviteten vid genomförandet utfördes rörugnsförsöken utifrån statistisk experimentell försöksplanering.



Figur 2 Schematisk bild över rörugnen.

2.1.1 Nyttjade rötslam och additiv vid rörugnsförsöken

Det rötslamsprov som nyttjades vid rörugnsförsöken var fällt med järnsulfat och kom från Himmerfjärdsverket (Södertälje). Slambränslets innehåll av huvudelement och askbildande huvudelement samt tungmetaller framgår av Tabell 1 och 2 (analyserat med ICP-AES). Bränslet analyserades också kvalitativt med pulverröntgendiffraktion (XRD) för att försöka bestämma fosfors förekomstform (föreslagningsform) i materialet. Ett aluminiumfosfat och tre olika järnfosfathydrat kunde identifieras. Troligtvis finns även andra fosfater närvarande men dessa kunde inte detekteras.

Tabell 1 Bränslesammansättning – huvudelement (% av TS) samt fukt- (% av TS) och askhalt (% av TS).

Komponent			
C	23,20	Fukthalt	10,08
H	0,82	Askhalt	51,5
N	2,94		
O	13,43		

Tabell 2 Bränslesammansättning – askbildande huvudelement

K ¹	0,56	Al ¹	2,91	Si ¹	6,87
Na ¹	0,29	Fe ¹	10,77	P ¹	3,23
Ca ¹	2,42	Mn ¹	0,105	S ¹	0,84
Mg ¹	0,40	Ti ¹	0,164	Cl ¹	0,032
As ²	5,73	Cr ²	95	Pb ²	34,9
Cd ²	1,51	Cu ²	374	Zn ²	882

¹ (viktpcent av TS) samt ett urval av tungmetaller² och arsenik (mg/kg av TS).

För att modifiera slammet askkemi användes finmald (< 50 µm) CaO(s) och fint pulver av KCl(s) som additiv. Slammet blandades med vatten och arbetades ihop till en massa som granuleras i en granuleringsplatta i labbskala (diam. ca 600 mm). Granulerna torkades sedan vid 105° C ner till en fukthalt <10 % och förvarades sedan i en exikator vid rumstemperatur innan de nyttjades i rörugnsförsöken.

2.1.2 Förbränningsförsök

Ugnstemperaturen kontrollerades med en Eurotherm 801 regulator och temperaturen i ugnen mättes med ett typ S termoelement (Pt/Pt, Rh). Kvävgas användes för att åstadkomma reducerande förhållanden i ugnen. Gas leddes in i ugnsröret underifrån med ett flöde av 5 Nl/min. För oxiderande förhållanden användes ett motsvarande flöde av tryckluft. Ett metallfilter i början av ugnsröret användes för att fördela gasflödet jämt och för att undvika turbulens.

Granulerna drogs upp och in i det uppvärmda reaktorröret underifrån i en liten korg gjord av rostfri ståltråd. Den totala uppehållstiden för granulerna i ugnen mättes från det att granulen nått in till varmaste zonen i ugnen tills att granulen lyftes ur ugnen. Efter förbränningsförsöken förvarades granulerna i en exikator.

Initiala försök

Eftersom uppehållstiden för den utbrunna slamgranulen i den heta ugnen var en av försöksparametrarna, måste utbränningstiden bestämmas. Det vill säga, den tid det tog för slamgranulerna att brinna upp och reduceras till aska. Den totala tiden för granulen i ugnen utgjordes alltså av utbränningstiden plus uppehållstiden för de utbrunna granulerna. Anledningen till att uppehållstiden valdes som en parameter var att denna tid ansågs kunna påverka asktransformationsreaktionerna, det vill säga, askkomponenterna skulle få tid på sig att reagera med varann.

Utbränningstiden bestämdes på följande sätt; hål för termoelement borrades i granuler (9 och 13 mm) som monterades hängande i mantlade typ N termoelement i en rörugn (se Figur 2). Ett luftgasflöde passerade granulen under förbränningsförsöken. Ugnstemperaturen samt temperaturen inuti granulerna mättes och utbränningstiden bestämdes till den tidpunkt då de två temperaturerna sammanföll. Utifrån dessa initiala förbränningsförsök bestämdes utbränningstiden till 15 min för försöken vid 700° C och till 12 min för försöken vid 900° C. Baserat på tidigare erfarenhet bestämdes den totala tiden till utbränningstiden +30 min för fallen med lång uppehållstid och till endast utbränningstiden för fallen med kort total tid.

Genomförande – rörugnsförsöken

Totalt utfördes 19 försök där följande parametrar varierades:

- *Uppehållstiden:* För att bestämma lämplig uppehållstid genomfördes ett antal initiala förbränningsförsök (se initiala försök ovan). Med uppehållstid avses den tid granulaskan tillbringar i ugnen efter det att granulens organiskt innehållande material förbränts. Olika lång uppehållstid kan eventuellt förväntas ha effekt på askmineralbildningen.
- *Stökiometrin i förbränningsgasen:* Eftersom syrekoncentrationerna i en realistisk förbränningssituation kan antas variera påtagligt varieras syretillförseln för att kunna studera effekten på askbildningsreaktionerna. För att effekterna skulle bli tydliga valdes inärt atmosfär (kvävgas) samt luft (21 % O₂).
- *Storleken på granulerna:* Asktransformationsreaktionerna kan eventuellt påverkas av granulstorlek. Två storlekar valdes därför att studeras: 9 och 13 mm.
- *Ugnstemperatur:* Temperaturen antas påverka utbränningen och askomvandlingsreaktionerna. Två temperaturer valdes; 700 och 900° C. Dessa relativt låga temperaturer valdes eftersom tillämpningarna av projektet avser fluidiserad förbränning av slam.
- *Additiv:* Ett kalcium- (CaO) och ett kaliumbaserat (KCl (s)) additiv nyttjades.

Utifrån ovanstående parametrar designades en försöksmatris baserad på en fraktionell faktoriserad experimentell design med totalt 18 försök (se tabell 3). Dessutom utfördes ett försök med tillförsel av KCl, experiment nr 19.

Tabell 3 *Fraktionell faktoriserad experimentell design.*
Två replikat; exp no. 17, 18

Exp Nr	Tid (min efter utbränd kula)	CaO (vikt-% TS)	Storlek (mm)	Atmosfär (N ₂ /luft)	Ugnstemperatur (° C)
1	0	3,38	9	N ₂	900
2	30	3,38	9	N ₂	700
3	0	20	9	N ₂	700
4	30	20	9	N ₂	900
5	0	3,38	13	N ₂	700
6	30	3,38	13	N ₂	900
7	0	20	13	N ₂	900
8	30	20	13	N ₂	700
9	0	3,38	9	luft	700
10	30	3,38	9	luft	900
11	0	20	9	luft	900
12	30	20	9	luft	700
13	0	3,38	13	luft	900
14	30	3,38	13	luft	700
15	0	20	13	luft	700
16	30	20	13	luft	900
17	30	20	13	luft	900
18	30	20	13	luft	900
19	30	KCl -3,38	13	luft	900

2.1.3 Kemisk XRD-analys av granulaskan

Alla granulaskor, det vill säga utbrända slamgranuler, analyserades med hjälp av pulveröntgendiffraktometri (XRD). För analysen användes en Bru-

ker d8Advance diffraktometer med θ - θ geometri, utrustad med en primär Göbelspegel och Våntec1 linjedetektor. Proven maldes omsorgsfullt och exponerades under 6–12 timmar. Diffraktogrammen analyserades kvalitativt med hjälp av Brukers mjukvarusystem och referensdata från PDF-2 (Powder Diffraction File, 2004). Därefter utfördes en semi-kvantitativ bestämning av de med hjälp av Rietveld teknik (Brukers TOPAS) baserat på referensdata från ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, 2011).

2.2 Förbränningsförsök med rötslamspellet i fluidiserad bädd

Förbränningsförsök av pelleterade mixar av slam utfördes i en bubblande fluidbädd (5 kW) under kontinuerlig inmatning av pelleterat slam med varierande sammansättning beroende på fällningskemikalie (fällt med järn(II)sulfat och polyaluminiumhydroxiklorid), slamadditiv (K_2CO_3 respektive $CaCO_3$ och K_2CO_3) och varierande processtemperatur (800 respektive 950° C). Totalt utfördes 12 st försök.

Resultaten från förbränningsförsöken av de enstaka slamgranulerna, som var framtagna av slam fallt med järnsulfat, visade att skillnader i uppehållstid och diameter inte hade någon betydelse på de huvudsakliga asktransformationsprocesserna som berör fosforkemin. Dessa variabler hade alltså, inom det studerade området, ingen signifikant effekt på bildade fosfater (sammansättning och mängd), se kapitel 3.1. Utifrån dessa försök framgår att utbränningstiden är tillräcklig för att de huvudsakliga asktransformationsreaktionerna ska hinna ske. Därför nyttjades endast en slampelletstorlek (diam. = 6 mm) under försöken i fluidiserande bädd.

Vid förbränning i rörgn av granuler som inte innehöll additiv bands fosfor i huvudsak till kalciumfosfaterna hydroxyapatit $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ och whitlockit $Ca_3(PO_4)_2$ såväl vid låg (700° C) som hög ugnstemperatur (900° C). Uppenbarligen räckte det Ca som återfanns i slammet att överföra de Fe- och Al-fosfater som återfanns i slammet innan förbränning till olika kalciumfosfater. Vid tillsats av extra CaO som bränsleadditiv i överskott dominerade apatit och för rent slam whitlockit. Av försöken med förbränning av slam med tillsats av KCl framgår att kaliumtillsatsen måste överstiga Al-koncentrationen i slammet då silikatet leucit ($KAlSiO_6$), som observerades i detta fall, och som är ett vanligt förekommande askmineral vid förbränning av biobränslen, uppenbarligen är mer stabil än de K-fosfater som eftersträvades. Försök med relativt hög halt av K-additivtillsats och även med hög halt av Ca-tillsats utfördes därför vid eldningsförsöken i fluidbädden. Halterna valdes för att efterlikna en låg inblandningshalt av slampelletts tillsammans med biobränsle.

Askpellets från bädden (>1,2 mm), cyklonaska (>10 μm) och totalstoft (<10 μm) samlades in och analyserades. Anledningen till att fraktionen bäddaska över 1,2 mm valdes ut som askpellets var att även om den siktade bäddsand som användes i dessa försök är av en storleksfraktion som är betydligt mindre än 1,2 mm (200–250 μm) så utnyttjas osiktad sand i industriell skala. Storleksfördelningen hos kornen i den så kallade industri-sand kan variera kraftigt. Det är därför viktigt att plocka ut en så stor par-

tikelstorlek på de askpellets som analyseras att det motsvarar vad som kan filtreras ut i en fullskalig anläggning utan att ta med stora mängder bädd-sand. Partikelstorlekar för cyklonaska och totalstoft begränsas av systemet som användes för studien, där cyklonen skiljer av grov flygaska ($>10\text{ }\mu\text{m}$) och totalstoft bestäms genom partikelmätning i rökaskanalen efter cyklo-nen. De askpellets som bildats lakttestades för att undersöka lösligheten av olika grundämnen, speciellt fosfor, samt för att undersöka hur olika additiv påverkar löslighet av dessa grundämnen. Utifrån analysresultaten kan man dra slutsatser angående:

- Var näringsämnen återfinns
- Vilka mineral som bildas i utbrunna askpellets
- Vilken form som fosfor föreligger
- Var miljöpåverkande grundämnen återfinns
- Växttillgänglighet hos fosfor i askpellets

2.2.1 Bränslepreparering – nyttjade rötslam och additivinblandningar

Tidigare kartläggning av sammansättning hos olika svenska rötslam med avseende på askbildande huvudkomponenter visar att sammansättningen varierar något och att det är främst skillnad i fällningskemikalie samt mängd fällningskemikalie som slår igenom. Därmed är det i första hand innehållet av järn och aluminium som varierar (Herstad m.fl., 2011). Till försöken nyttjades därför rötslamsprov från två olika kommunala reningsverk användes där olika fällningskemikalier använts i processen. De kemikalier som använts var polyaluminium-hydroxikloridlösning (PAC) (Ekoflock 91, Eka Chemicals) vid Tuvans reningsverk i Skellefteå kommun respektive järnsulfat (Fe(II)SO_4) (COP, Kemira) vid Öns reningsverk i Umeå kom-mun. Det PAC-fällda slammet (slam A) kunde anskaffas hygieniserat och pelleterat (20 % fukthalt) medan det järn(II)sulfatfällda endast erhöles som avvattnat (ca 60 % fukthalt), vilket innebar att det måste hygieniseras och torkas innan fortsatt behandling. Det senare utfördes vid ca 130°C och resulterade i en fukthalt på ca 10 %. Provet fällt med järn(II)sulfat (slam B) hade liknande sammansättning som det prov som nyttjades under försöken i rörugnen. Därefter maldes de båda slammen (var för sig) och delades upp i tre fraktioner; en omodifierad fraktion, en med inblandning av endast K_2CO_3 ($>98\%$ Fisher Scientific) och en med en mix av K_2CO_3 och CaCO_3 ($>98\%$ Fisher Scientific). Inblandningen av respektive additiv utfördes för att nå ett molförhållande K-P på 1:1 respektive ett molförhållande K-P-Ca på 1:1:1 i färdig pellets.

Totalt sex olika blandningar förbereddes för pelletering. Preliminära pel-leteringsförsök visade att slammaterialen hade för låg fukthalt för att kunna pelleteras. Fukthalten höjdes därför till ca 30 % och ca 3 % rapsolja tillsat-tes, varvid pelletering kunde genomföras utan problem med 6 mm pellets av god hållfasthet som resultat. Av tabell 4 framgår sammansättningarna hos de pellets som producerats med avseende på energiinnehåll, askbildande huvudelement och tungmetallinnehåll. I tabellen framgår även några intres-santa molförhållanden mellan fosfor, kisel, alkali och alkaliska jordartsme-taller i de sex olika pelleterade kvalitéterna.

Tabell 4 Bränslekaraktäristik – askbildande huvudelement och spårelement hos de färdiga pelletsfraktionerna.

	Referens ¹ medel (min–max)	Slam A	Slam A + K (P:K = 1:1)	Slam A + K + Ca (P:K:Ca = 1:1:1)	Slam B	Slam B + K (P:K = 1:1)	Slam B + K + Ca (P:K:Ca = 1:1:1)
% av TS							
Askhalt	n.a.	35,0	38,0	40,1	38,9	43,1	44,6
LVV ²	n.a.	13,8	13,6	12,7	13,3	12,7	12,0
Si	4,5 (1,6–15)	3,90	3,64	3,42	2,95	2,74	2,53
P	2,7 (1,1–5,5)	3,37	3,19	2,95	3,88	3,61	3,44
K	0,44 (0,07–1,2)	0,42	3,90	4,03	0,32	5,40	4,34
Na	0,35 0,08–3,0)	0,25	0,23	0,22	0,16	0,16	0,14
Ca	2,8 (0,62–19)	2,21	1,99	4,16	2,59	2,46	4,45
Mg	0,34 (0,08–0,63)	0,29	0,27	0,25	0,25	0,24	0,23
Al	4,0 (0,68–9,2)	5,50	5,13	4,78	1,71	1,60	1,48
Fe	4,9 (0,44–15)	2,83	2,52	2,35	10,07	9,44	8,81
S	0,9 (0,42–2,6)	1,12	1,04	1,03	1,16	0,94	1,07
Cl	n.a.	0,046	0,044	0,042	0,026	0,020	0,019
mg/kg av TS							
Ag	7,4 (1,1–33)	2,53	1,94	1,90	2,06	1,92	2,20
As	4,7 (1,6–14)	18,2	17,8	17,3	3,83	3,51	3,81
Cd	1,4 (0,58–11)	1,51	1,47	1,45	0,82	0,76	0,82
Cr	33 (10–83)	35,3	31,9	30,7	29,9	29,8	26,7
Cu	390 (78–1800)	337,0	313,0	298,0	115,0	113,0	106,0
Hg	1,1 (0,2–4,3)	0,59	0,61	0,55	0,39	0,58	0,58
Ni	20(7–168)	18,9	17,1	17,6	26,0	25,5	24,4
Pb	33 (11–110)	28,4	27,2	27,0	12,0	11,6	11,8
Sn	22 (5–40)	14,9	13,6	13,5	11,5	2,69	10,9
Zn	550 (230–2300)	810,0	779,0	747,0	531,0	497,0	466,0
Molförhållande							
P/K ³	–	10,06	1,03	0,92	15,15	0,85	1,00
P/(K+Ca) ³	–	1,65	0,69	0,46	1,72	0,59	0,50
P/Si ³	–	0,78	0,79	0,78	1,19	1,20	1,23
K/Al ³	–	0,05	0,53	0,58	0,13	2,32	2,02

¹ Data från Naturvårdsverkets rapport nr 5148 (2001)

² MJ/kg av TS

³ Beräknat molförhållande i färdig pellets

PAC-slamprovet (Slam A) innehåller något mindre fosfor än järn(II)sulfat-slam (Slam B). Vidare innehåller det mer kisel, alkalimetaller och klor. Slam B innehåller mer kalcium vilket har visats inverka positivt på bränslens förbränningsegenskaper i fluidbädd. För båda slammen överstiger fosforhalten innehållat av både alkali och alkaliska jordartsmetaller. För jämförelse redovisas också halter (medelvärden och min – max värden) för olika askbildande huvudelement och spårelement analyserade på 47 avloppslamprover från tidigare utfört arbete inom ramen för Naturvårdsverket (2001). Av analysresultaten som redovisas i tabell 4 framgår att halterna av de askbildande ämnena i de nyttjade slamproven i detta arbete påvisar typiska sammansättningar som likande svenska slam fällda med samma fällningskemikalie. Även halterna hos de analyserade spårelementen i de nyttjade slamproverna påvisar typiska halter sånär som på halten arsenik i slam A som har klart förhöjda halter i jämförelse med tidigare analyserade svenska slam. Detta har sannolikt ett samband med att slam A, från Tuvans reningsverk, påverkas av mineraler och gruvdrift i Skellefteåområdet vilket ger höga halter av vissa miljöpåverkande grundämnen i strömmarna in till reningsverket.

För att ytterligare bestämma bränslets egenskaper utfördes även en lågtemperaturinaskning av råmaterialen för att se vilka kristallina faser som föreligger i de båda slammen. Resultaten från lågtemperaturinaskningen (ca 150° C) och efterföljande XRD-analyser visade att det kristallina materialet i båda materialen främst utgörs av silikater, se tabell 5. Dels innehåller slammen kvarts men också plagioklasmineralen albit och mikroklin, där de aluminiuminnehållande plagioklaserna förekommer i högre grad i slam A. Slam B innehåller även en viss mängd hematit. Inget fosfor återfanns i kristallin form, något som pekar mot att en högre reaktionstemperatur krävs för att bilda önskade fosfater för de slam som använts här.

Tabell 5 Resultat av XRD-analys av lågtemperaturinaskade slampellets, angivet i viktprocent av kristallint material.

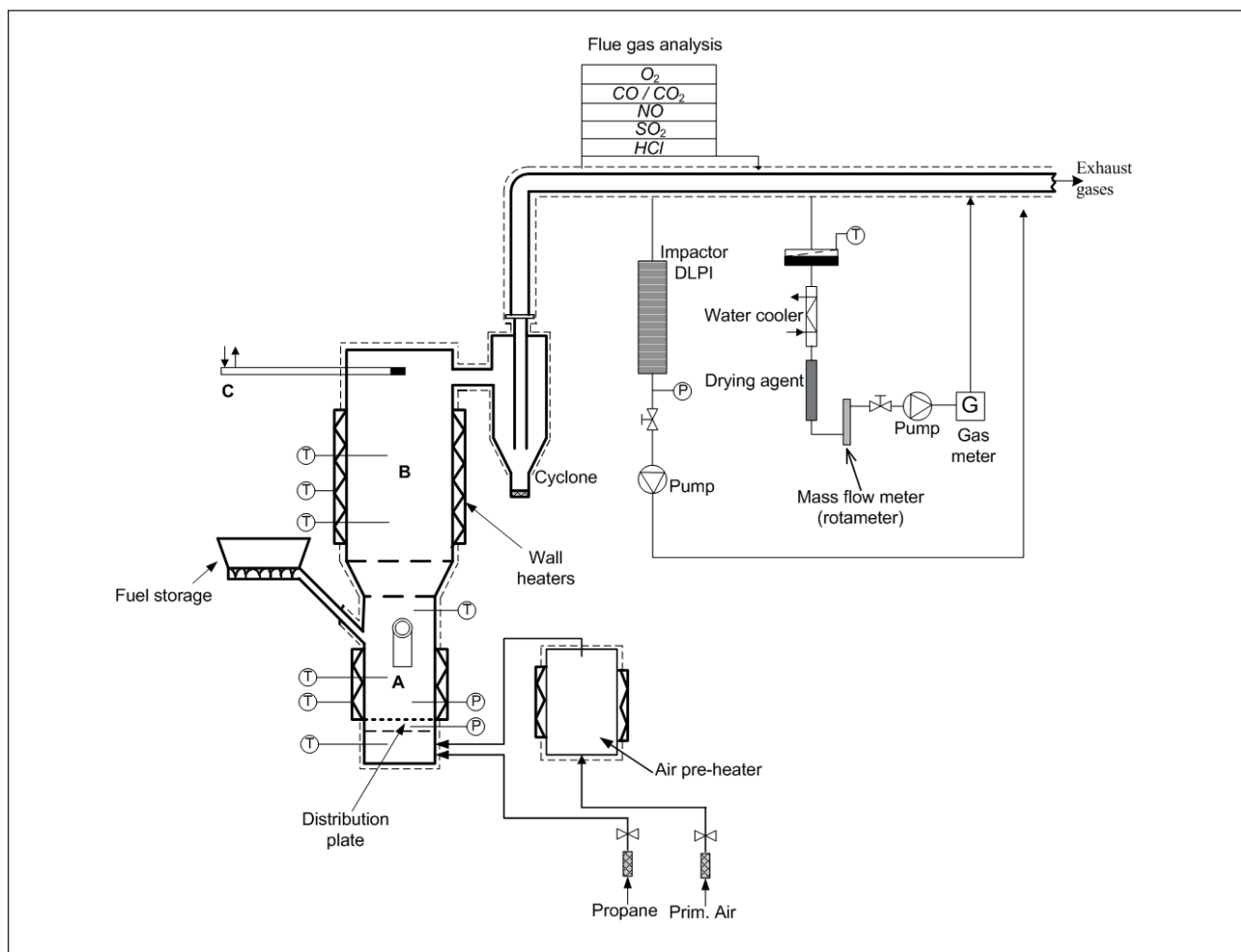
	Slam A	Slam B
Kvarts	40	52
Albit	39	16
Mikroklin	21	27
Hematit		5

2.2.2 Förbränningsförsök i bubblande fluidbädd (5 kW)

Försöken utfördes i en fluidbäddreaktor med bubblande bädd i liten bänkskala (5 kW), se figur 3. Anläggningen som är byggd i rostfritt stål (253 MA) är 2 m hög, har en diameter på 100 mm i bäddregionen och en diameter på 220 mm i fribordssektionen. En perforerad platta i rostfritt stål med 1 % öppen hålarea (90 hål) användes som distributionsplatta. Som bäddmaterial användes 540 gram kvartssand (>98 % SiO₂) per försökstillfälle med en storleksfraktion på 200–250 mm.

Samtliga slampellets-kvaliteter (totalt 6 stycken) förbrändes vid en bäddtemperatur på 800° C respektive 950° C, totalt utfördes 12 stycken försök. I samtliga försök förbrändes bränslet under 1–2 h vilket motsvarade en total eldad slammängd på ca 0,4–0,8 kg/försök. Under hela förbränningsfasen hölls en fluidiseringshastighet på 10·Umf (80 Nlprim.luft/min) vilket motsvarar en hastighet om ca 1 m/s, vilket är en relativt normal hastighet hos bubblande fluidbäddar i full skala, samt en utgående syrgashalt på i medel 8–10 %. Syreöverskottet i dessa försök är högre än de som är typiska i fullskaleanläggning, typiskt 3–5 %. Tidigare arbeten visar dock på liknande askkemiska processer i den nyttjade bänkskaleanläggningen som i fullskaleanläggningar vid förbränning av biomassa (Öhman, 1999). Temperaturen i fribordet var 800° C respektive 950° C med en maximal avvikelse av ±10° C i höjddled och kontrollerades genom separat temperaturreglering av eleffekten till de fem väggvärmarsektionerna.

Under förbränningsförsöken genomfördes provtagning av totalstof (PM_{tot}, totala massan av partiklar i rökgas per volym- och tidsenhet) enligt principer i standardmetod (SS-EN 13284-1) och kvartsfilter nyttjades för att kunna analysera avsatta partiklar med ICP-AES och ICP-MS. Efter varje försök vägdes allt material som återfanns i bädden och i cyklonen och sparades för vidare kemisk analys. Bädden separerades i två fraktioner – en fraktion med material större än 1,2 mm som innehöll utbrunna slampellets och en mindre än 1,2 mm som framförallt innehöll begagnat bäddmaterial.



Figur 3 Schematisk bild över fluidbäddreaktorn samt provtagningspunkter. A: bäddsektion; B: fribord-sektion.

All producerad askpellets var kvar under hela experimentet, provet på den producerade askpelletsen togs alltså ut efter att experimentet avslutats och bädden hade svalnat. Mängden ingående oorganiskt material som fördelades mellan bädd-, cyclon- och filteraska (totalstoft) beräknades utifrån analys av sammansättningen i de tre olika fraktionerna.

2.2.3 Karaktärisering av uttagna ask-/partikelfraktionier

Kemisk karaktärisering

Avgörande för ett framgångsrikt implementering av denna teknik är de presumtiva avnämarnas intresse av produkten. På goda grunder kan man anta att dessa vill ha en produkt som inte innehåller smittoämnen och läkemedelsrester (som kan finnas i ursprungsslammet) samt tungmetallhalter över fastställda gränsvärden. De förra överlever inte en förbränning och de senare har vi, och även andra, visat att det är möjligt att uppnå en kraftig reduktion av vid förbränning (Boman m.fl. 2006, Nordin m.fl. 1999). Det återstår dock i detta projekt att visa hur långt det är möjligt bli av med tungmetallerna i en relevant processatmosfär för detta material. Den viktigaste egenskapen är emellertid fosforinnehållet och växttillgängligheten hos de bildade fosforföreningarna.

Utbrunna slampellets (s.k. askpellets, bäddaskfraktionen >1,2 mm) analyserades med ICP-AES och ICP-MS för att bestämma dess elementarsammansättning, det vill säga innehållet av huvudbeståndsdelar och tungmetaller. En enkel kvantifiering av hållfastheten utfördes också på askpellets efter fluidbäddsförsöken där bildade askpellets bröts sönder med fingrarna för att bestämma sprödheten. För att bestämma vilka kemiska föreningar som bildats analyserades bildade askpellets med röntgendiffraktion (XRD). För analysen användes en Bruker d8Advance diffraktometer med θ - θ geometri, utrustad med en primär Göbelspegel och Våntec1 linjedetektor. Proven maldes omsorgsfullt och exponerades under 6–12 timmar. Diffraktogrammen analyserades kvalitativt enligt 2.1.3.

Cyklonaska (flygaska >10 μm) analyserades med SEM/EDS för att bestämma dess huvudbeståndsdelar, inga tungmetaller inkluderades då halterna är för låga för att detekteras med EDS. Denna metod valdes då mängden cyklonaska inte var tillräcklig för analysmetoder med lägre detektionsgränser. För analysen användes ett svepelektronmikroskop av modellen Philips model XL30 kombinerat med en energi-dispersiv röntgenspektrometer (EDS).

Totalstofffilter med partikelprover (flygaska och fina partiklar $\leq 10 \mu\text{m}$) analyserades med ICP-AES och ICP-MS för att bestämma dess innehåll av huvudbeståndsdelar och tungmetaller.

Laktester

För att undersöka eventuellt värdet som gödningsmedel hos framtagna askpellets utfördes systematiska lakstudier på askpellets framställda vid en förbränningstemperatur av 800° C från samtliga bränslen i tabell 4. Därigenom kan resultaten från lakstudierna kopplas till förekomsten av de olika fosforinnehållande mineralen i bildade askpellets.

För lakstudierna användes dels en generell standard för utvärdering av urlakning där vatten används som extraktionslösning (SS-EN 12457-4, Karaktärisering av avfall – laktest, kontrolltest för urlakning från granulära material och slam) samt en standard för så kallad växttillgänglig extraktion av fosfor där ammoniumacetat/ättiksyralösning används som extraktionslösning (SS 028310, AL-metoden). I Sverige är AL-metoden en vanlig metod för att extrahera en löslig fraktion av näringsämnen som bland annat fosfor, kalium och kalcium ur jordbruksmark. Då producerade askpellets har stora likheter med mineral är metoden lämplig för extraktion av så kallad växttillgänglig fosfor ur askpellets till ett extrakt som därefter analyseras kvantitativt. Halter av intressanta grundämnen i extraherade lösningar från SS-EN 12457-4 och AL-metoden bestämdes med hjälp av ICP-AES.

3 Resultat och diskussion

3.1 Förbränningsförsök med enstaka slamgranuler i rörugn

En påtaglig skillnad i färg mellan tre olika kategorier granuler observerades; förbränning vid 700° C resulterade i röda granuler, förbränning vid 900° C i gulbruna granuler och behandling under reducerande förhållanden i svarta granuler.

Resultaten från utvärderingarna av XRD analyserna av de 19 förbränningsförsöken återges i tabell 6. I tabellhuvudet är experimentnummer och parametrar återgivna analogt med experimentmatrisen (tabell 3). De observerade askmineralen är grupperade enligt följande indelning:

- 1) Sandmineral, kvarts och fältspat (albit och mikroklin).
- 2) Fosforinnehållande mineral.
- 3) Järninnehållande mineral i andra föreningar än med fosfor.
- 4) Typiska askmineral som allmänt bildas vid förbränning av biomassa.
- 5) Kalciummineral utan fosfor eller kisel vilket indikerar ett "överskott" av kalcium.

Kvarts tillsammans med fältspaterna (albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) och mikroklin (KAlSi_3O_8)) i askorna, kan beskrivas som sand. Det vill säga något som inte har bildats under förbränningen utan som har naturligt ursprung. Av försöken med förbränning av slam med tillsats av KCl framgår att kaliumtillsatsen bör överstiga Al-koncentrationen i slammet då silikatet leucit (KAlSi_2O_6) observerades i detta fall. Leucit är ett vanligt förekommande askmineral vid förbränning av biobränslen och tycks uppenbarligen vara mer stabil än de K-fosfater som eftersträvades. Försök med högre K-additivtillsats och med varierande sammansättning utfördes därför vid de efterföljande eldningsförsöken i fluidbädden (5 kW).

En stor del av det järn (Fe) som finns i slammet kommer från järnsulfat som tillförts för att fälla ut fosfor som järnfosfat. Då inert gas (kvävgas, N_2) fick flöda genom ugnsröret blev förhållandena tillräckligt reducerande för att järn skulle bilda martensit och α -Fe. Vid den högre temperaturen (900° C) reduceras även fosfater genom bildning av Fe-fosfider (Fe_2P och Fe_3P). När förbränning av granulerna sker under oxiderande förhållanden återfinns huvuddelen av järnet som hematit (Fe_2O_3) och maghemit (Fe_2O_3). I båda fallen ser man att fosfor huvudsakligen binds till Ca-fosfater, apatit och whitlockit, förutom under reducerande förhållanden och hög temperatur då alltså även Fe-fosfider bildas.

Kalciumhalten (Ca) i slammet ser ut ha betydelse för vilken av de två Ca-fosfaterna som ska dominera under oxiderande förhållanden; vid hög Ca-halt dominerar apatit och whitlockit vid låg Ca-halt. Under reducerande förhållanden är effekten av Ca koncentrationen mindre tydlig; båda fosfatfaserna förekommer samtidigt i varierande mängder. Uppenbarligen räcker den naturliga halten av Ca i slammet för att "överföra" fosforinnehållet från Fe-fosfat till Ca-fosfat. Att höga halter Ca (20 viktprocent) representerar ett stort överskott tar sig även uttryck i att Ca-föreningar som kalciumoxid (CaO), portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kalcit (CaCO_3) och anhydrit (CaSO_4) då bildas.

En annan effekt av hög Ca-halt ser dock ut att vara bildning av gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al,Si})\text{O}_7$). Detta Ca-aluminosilikat är, som tidigare nämnts, ett vanligt förekommande mineral i biobränsleaskor. Överskottet Ca har alltså reagerat med en del av de förhållandevis stora mängderna reaktivt kisel (Si) i slammet. Det kan inte uteslutas att också en del kvarts (SiO_2) deltagit i denna reaktionen, eftersom kvarts relativt sett ser ut att minska vid hög Ca-halt. Det senare kan dock också vara en utblandningseffekt.

Tabell 6 Semikvantitativ XRD-analys av granulaskor producerade i rörugnen. De olika mineralens andelar är angivna i viktprocent.

Exp. no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Atmosfär	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	luft	luft	luft	luft	luft	luft	luft	luft	luft	luft	luft
CaO %	3,38	3,38	20	20	3,38	3,38	20	20	3,38	3,38	20	20	3,38	3,38	20	20	20	20	KCl
T (°C)	900	700	700	900	700	900	900	700	700	900	900	700	900	700	700	900	900	900	900
Storl. (mm)	9	9	9	9	13	13	13	13	9	9	9	9	13	13	13	13	13	13	13
Tid (min)	0	30	0	30	0	30	0	30	0	30	0	30	0	30	0	30	30	30	30
Kvarts	33	34	27	18	42	29	17	34	33	19	14	15	23	22	10	14	7	13	11
Albit	16	28	13	4	18	19	8	12	14	18	11	7	14	14	5	13	11	9	10
Mikroklin	6	15	8	11	8	12	10	10	10	8	7	5	7	8	7	9	7	10	9
Apatit	5	4	6	15	10	5	11	5			23	26			27	27	28	27	22
Whitlockit	16	8	7	19	10	6	13	8	22	24	13	12	24	28	17		13	10	
Fe ₂ P	4			6		16	1												
Fe ₃ P	14			5		9	2												
Hematit									18	27	7	10	24	24	6	5	5	5	27
Maghemit		3			3				3	3	4	5	8	4	5	5	6	6	
α-Fe	3	3	5	4	4	2	2	9											
Martensit	3	5	4	3	5	2	10	3											
Gehlenit			2								9	6			8	18	14	12	
Leucit																			21
Kalksten											1				1				
Kalcit			7																
Summa	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Inga tydliga effekter av förlängd uppehållstid kan iakttas. Det ser därmed ut som om utbränningstiden är tillräcklig för att de huvudsakliga asktransformationsreaktionerna ska hinna ske. Inte heller någon tydlig effekt av granulstorlek observerades.

Som nämnts tidigare ser den högre temperaturen (900° C) ut att vara en av förutsättningarna för att Fe-fosfider ska bildas vid reducerande förhållanden. I övrigt kan inte några tydliga effekter av temperaturen iakttas för förekommande asktransformationsprocesser för de askbildande huvudelementen i studerade slamgranuler.

3.2 Förbränningsförsök i bubblande fluidbädd

Fraktionen av stora bäddaskpartiklar (>1,2 mm) innehöll askpellets – pellets som brunnit ut och krympt i storlek men där askan behållit formen av en pellet. En del av dessa hade spruckit upp och/eller nötts sönder under förbränningsprocessen vilket gjorde att bäddmaterialet ändrade färg beroende på vilken typ av slam som eldats. Förbränning av slam A producerade askpellets med en brandgul färg och förbränning av slam B producerade röda pellets vilket i det fallet beror på bildade järnoxider, främst hematit. Dessa färger återfanns i bäddaskan för samtliga temperaturer.

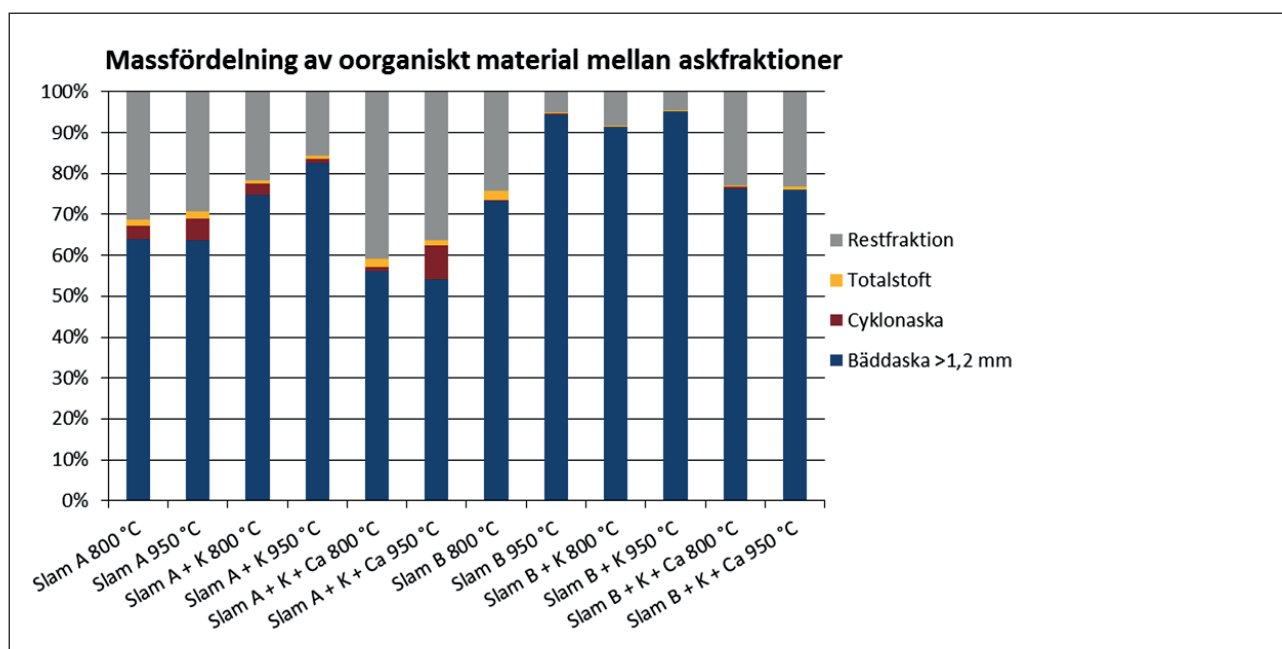
Av tabell 7 och figur 4 framgår att det mesta av den oorganiska delen av bränslet stannar i bädden och att minst 50 % av det materialet stannar i storleksfraktionen >1,2 mm det vill säga i slutprodukten (askpelletsen). Bäddaska med mindre storlek än 1,2 mm exkluderades helt i den här studien då den storleksfraktionen är svår att skilja från bäddmaterialet både i full skala och i bänkskala. Vid förbränning av slam A stannar mindre av materialet i den större bäddaskfraktionen jämfört med förbränning av slam B. Det resulterar även i en högre mängd cyklonaska (flygaska >10 µm). Den totala mängden bildade partiklar som återfinns i rökgaser (PM_{tot}, <10 µm) är relativt låg för samtliga bränslen i jämförelse med ingående mängd aska i systemet. Den fraktion av aska som stannade i bädden men hade en storlek under 1,2 mm samt eventuella beläggningar i fluidbäddsreaktorn och i rökgaskanalen benämns i fortsättningen restfraktion. Slam A bildade det lägsta antalet av större askpellets, sannolikt beroende på att de som bildats under förbränningen var relativt spröda och därför hade många av dem nötts ner till mindre bäddaskpartiklar (<1,2 mm). Även för slam B var bildade askpellets spröda men inte i samma grad som de från slam A och därför kunde en stor del av den oorganiska innehållet i slammet återfinnas. Addition av endast kalium gav den högsta andelen aska kvar i bädden som stora partiklar (askpellets). Mycket förenklat kan detta sägas motsvara sameldning med så kallade åkerbränslen som exempelvis vetealm, vilka ofta har högt innehåll av alkalimetaller.

Tabell 7 Ingående och utgående fraktioner till/från försöksanläggningen (massbalans).

Bränsle	Bädd-temp. (° C)	Ingående mängd oorganiska komponenter		Utgående mängd oorganiska komponenter			Skillnad "rest" In/ut (vikt-%)
		Ingående mängd bränsle (g)	Teoretisk mängd bränsleaska (g)	Bäddprov >1,2 mm(g)/Vikt-% av ingående bränsleaska	Cyklonprov (g)/Vikt-% av ingående bränsleaska	Partiklar i rökgas (g) ¹ /Vikt-% av ingående bränsleaska	
Slam A	800	812	297,3	190/64	10,0/3,4	4,5/1,5	31
Slam A	950	655	239,8	153/64	12,5/5,2	3,9/1,6	29
Slam A+K	800	716	286,5	214/75	8,5/3,0	2,0/0,7	21
Slam A+K	950	423	169,4	140/83	1,8/1,1	1,2/0,7	15
Slam A+K+Ca	800	635	265,0	149/56	2,7/1,0	5,3/2,0	41
Slam A+K+Ca	950	615	256,6	139/54	21,5/8,3	3,2/1,2	36
Slam B	800	719	292,0	214/73	0,6/0,2	6,5/2,2	25
Slam B	950	812	329,7	311/94	0,8/0,2	1,3/0,4	5,4
Slam B+K	800	672	298,9	273/91	0,0/0	0,6/0,2	8,8
Slam B+K	950	624	144,1	137/95	0,1/0,1	0,6/0,4	4,5
Slam B+K+Ca	800	708	332,4	254/76	1,0/0,3	1,4/0,4	22
Slam B+K+Ca	950	429	201,4	153/76	0,4/0,2	1,4/0,7	23

¹ Mängden partiklar i rökgaserna efter cyklonavskiljning har beräknats (stofthalten i rökgaserna är känd och total mängd producerad gas är teoretiskt beräknad).

Den absolut största delen av askan i restfraktionen härstammar från bäddaska som föreligger i partiklar under 1,2 mm. För samtliga bränslen med hög mängd restfraktion (>10 %) var det en tydlig färgskiftning i bäddmaterialet från sandfärgat till att likna de askpellets som bildats. Densiteten är relativt låg hos de askpellets som bildas och deras hållfasthet är relativt låg då de relativt lätt bryts sönder med fingrarna. En effektiv avskiljningsprocess som mellan bäddmaterial och bäddaska skulle kunna leda att mer av



Figur 4 Relativ mängd aska i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för respektive bränsle och bäddtemperatur.

den producerade askan kan utnyttjas. Av tidigare försök i rörugnen framgår att uppehållstider på några minuter räcker för att uppnå fullständig bränslekonvertering och slutgiltig askreaktionsprocess. Utifrån ovanstående resultat bör därför de färdiga askpelletsen avlägsnas klart tidigare än efter de 1–2 h som många av de askpellets i dessa försök tillbringat i bädden.

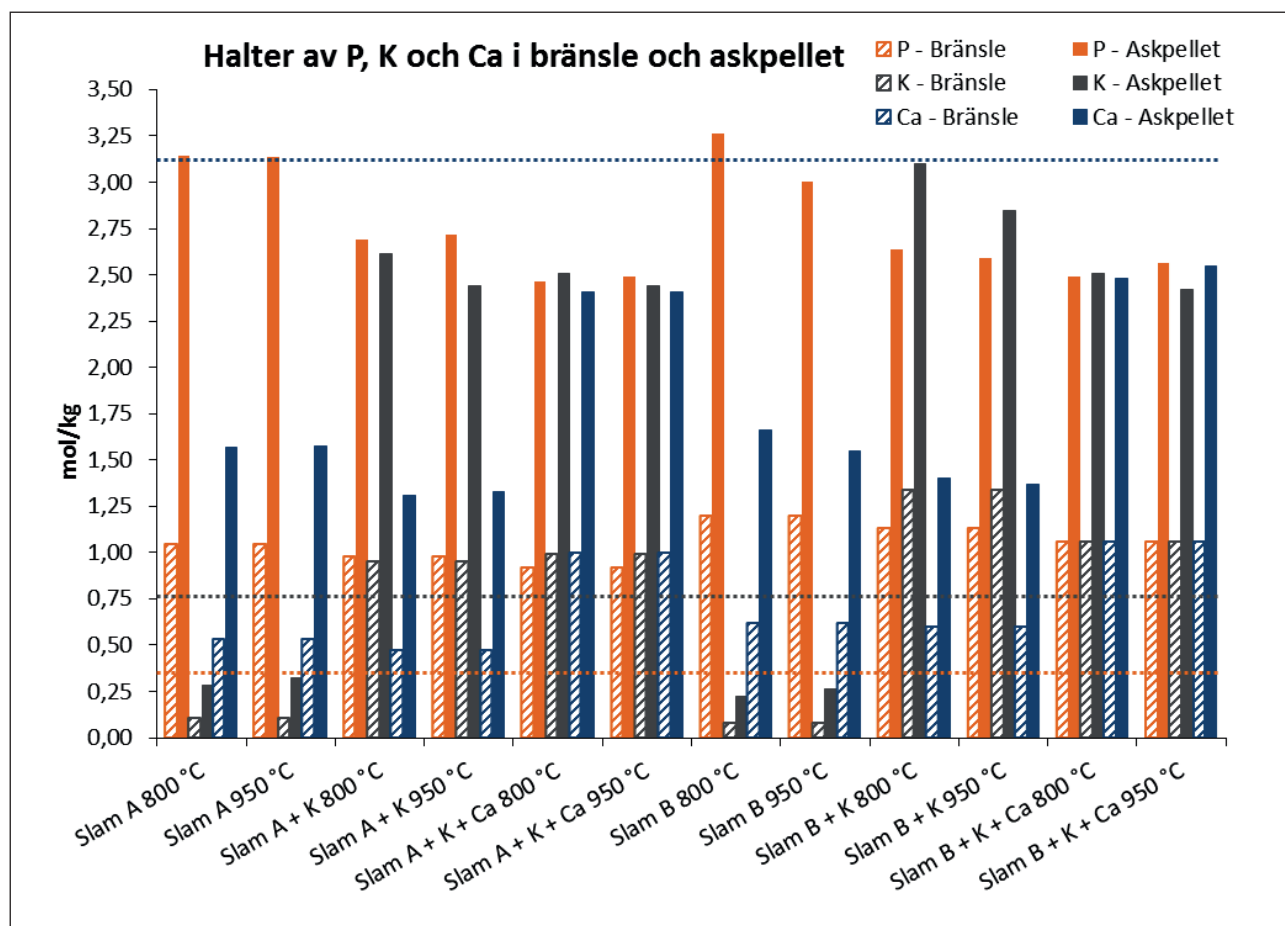
3.2.1 Kemisk sammansättning hos producerad askpellet

De kvantitativa analyserna av den kemiska sammansättningen visar halterna av näringsämnen (P, K, Ca) och ett urval av intressanta grundämnen (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn) i askpellets som bildats under förbränningsprocessen. Här diskuteras även vilka föreningar som identifierats med kvalitativ XRD-analys. Där det är tillämpligt anges lägsta rekommenderade halter av näringsämnen samt högsta rekommenderade halter av övriga grundämnen för spridning av askprodukter på skogsmark enligt Skogsstyrelsen (Skogsstyrelsen, 2001). Även Naturvårdsverkets kungörelse SNFS 1994:2 (Naturvårdsverket, 1994 och 1998) angående spridning av slam på åkermark, gränsvärden för metaller angivna i svensk lagstiftning (SFS, 1998) och värden enligt certifieringsprogrammet REVAQ (Kärrman m.fl., 2007, Svenskt Vatten 2012) har tagits i beaktande. Värden som anges av Naturvårdsverket sätter begränsningar för hur mycket slam som får spridas per hektar och hur mycket tungmetaller som får ackumuleras över tid, därför anges endast Skogsstyrelsens värden då de lätt kan överföras på genomförda försök.

Elementarsammansättning

Förbränningsprocessen höjer effektivt de relativa halterna av oorganiska näringsämnen (P, K, Ca) räknat per viktenhet, främst genom att de organiska delarna brinner ut (se figur 5). Effekter av reaktionstemperatur kan ses

på blandningar med endast K_2CO_3 , där mindre kalium stannar i askpellets vid 950°C jämfört med 800°C . Askpellets som bildats vid förbränning av slam B utan additiv innehåller något mindre fosfor och kalcium vid högre reaktionstemperatur vilket kan bero på att det bildats fosfater som hamnat i en mindre bäddaskfraktion. När additiv blandas in sjunker halten fosfor i bildade askpellets vilket sannolikt beror på en utspädningseffekt då de relativa koncentrationerna mot bränslesammansättningen är oförändrade i stort.

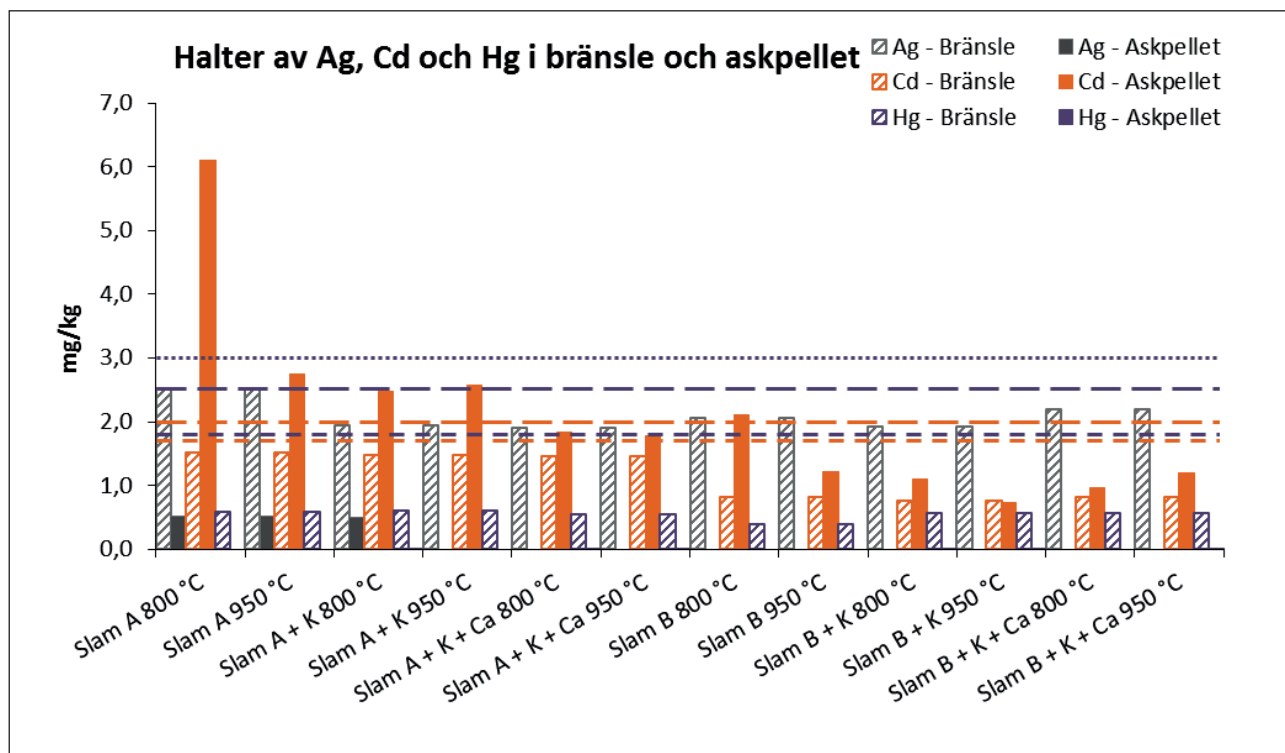


Figur 5 Halter av fosfor, kalium och kalcium i bränsle respektive bildade askpellets för samtliga bränslen och bäddtemperaturer. Skogsstyrelsens rekommenderade lägsta halter av respektive grundämne för spridning av askprodukter i skogsmark anges med prickad linje – orange för fosfor, grå för kalium och blå för kalcium.

För omodifierat slam A höjs fosforhalten i askpellets relativt bränsle ungefär tre gånger och för slam B är effekten nästan lika god. Rekommenderade lägsta halter för fosfor (0,32 mol/kg) för spridning på skogsmark överstigs för såväl bränsle som bildade askpellets för samtliga blandningar. Båda typerna av slam som använts har för låga halter kalium och kalcium för att nå upp till lägsta rekommenderade halter. Genom inblandning av additiv så höjs halterna av kalium i både slam A och slam B i bränslen och askpellets tillräckligt för att nå över lägsta rekommenderade nivå (0,77 mol/kg). Kalciumnivåerna är dock under rekommenderade gränsvärdet för spridning på skogsmark (3,12 mol/kg) även för de bränsleblandningar där kalcium använts som additiv.

Enligt resultaten i figur 5 kan man se att askpellets som bildas vid förbränning av slam kan spädas ungefär nio gånger innan fosforhalten är lägre än vad som rekommenderas för spridning av askprodukter på skogsmark. Det är intressant vid eventuellt val av biomassa för sameldning. Vidare kan man se att ett sameldnings- alternativt samgranuleringsbränsle bör väljas så att det tillför både kalium och kalcium för att nå upp till rekommenderade halter av P, K och Ca i den slutliga pelletsaskan.

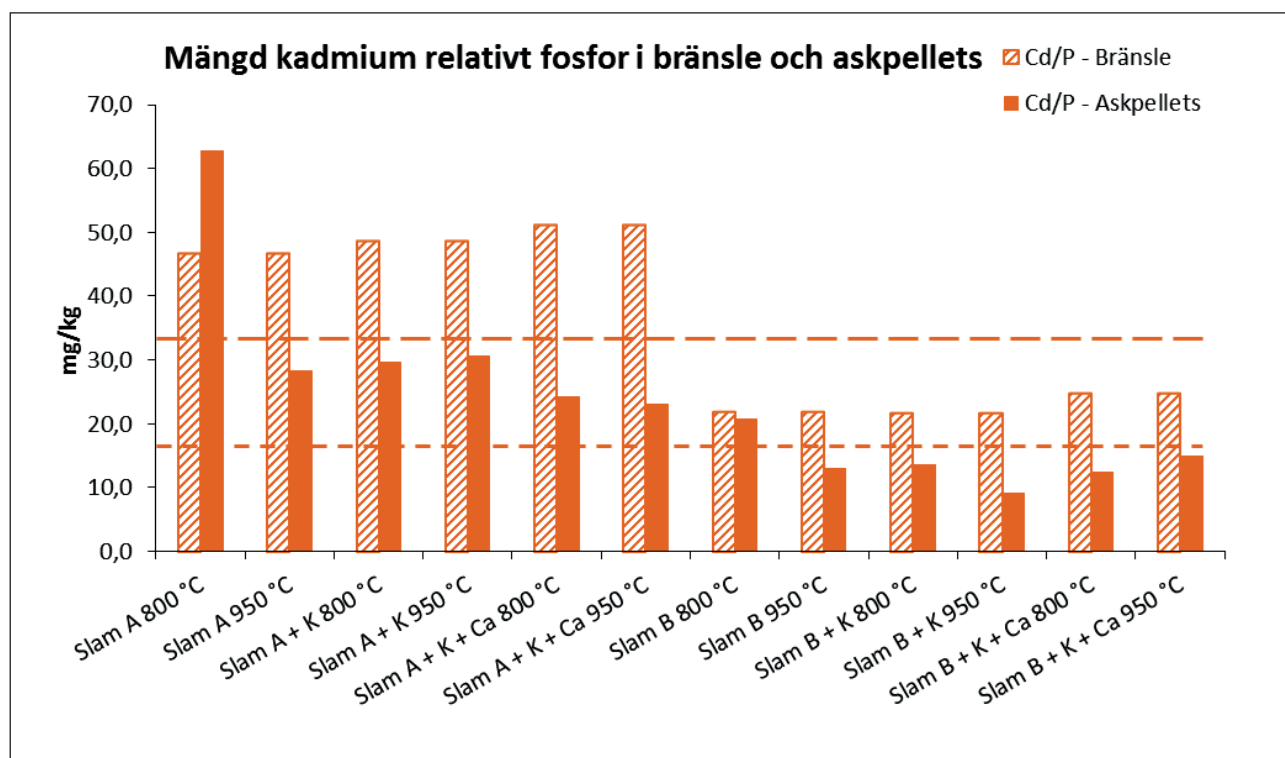
Av de 60 spårämnen som ska analyseras enligt REVAQ (2012) fokuseras här på Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn och Zn då absoluta halter i produkten angetts i lagstiftning (SFS, 1998) och REVAQ (Kärrman m.fl., 2007). Anledningen är att för slam där gränsvärden överskrids kan sameldning av slam med bibränslen bidra till att sänka problematiska halter i bildade askpellets – och för val av sameldningsbränsle är absoluta halter mer användbara än relativa halter. Även om en del av tungmetallerna volatiliserar eller återfinns i andra askfraktioner så är det endast Ag och Hg som har väldigt låga halter i askpellets jämfört med pelleterade slam och slamblandningar (figur 6). För samtliga bränsleblandningar och förbränningstemperaturer ökar halterna av Cr, Cu, Ni, Pb, Sn och Zn i bildade askpellets vid jämförelse med halten i det introducerade bränslet (figur 7–10) helt analogt med hur oorganiska näringsämnen anrikas i askpellets. Arsenikhalten ökar i samtliga askpellets utom för slam B eldat vid 950° C och kadmium-halten sjunker i några enstaka fall (se figur 6).



Figur 6 Halter av silver, kadmium och kvicksilver i bränsle respektive bildade askpellets för samtliga bränslen och bäddtemperaturer. Skogsstyrelsens rekommenderade högsta halt av kvicksilver (lila) för spridning av aska på skogsmark anges med prickad linje. Lagstiftade gränsvärden för spridning av slam på åkermark anges som streckade linjer med långa streck och Naturvårdsverkets rekommenderade värden (2002) anges som korta streckade linjer för kadmium (orange) och kvicksilver (lila).

Silver och kvicksilver hade mycket låga halter i bildade askpellets vilket innebär att de var under detektionsgränsen i flera fall, vilket markeras i figur 6 som saknade staplar. Silver kunde endast återfinnas i askpellets från förbränning av slam A samt slam A med kaliuminblandning vid 800° C. Samtliga bränslen och askpellets låg under gränsvärdet för kvicksilver både gällande användning på skogsmark (3 mg/kg) och åkermark (2,5 mg/kg enligt lagstiftning, 1,8 mg/kg rekommenderat enligt Naturvårdsverket (2002)).

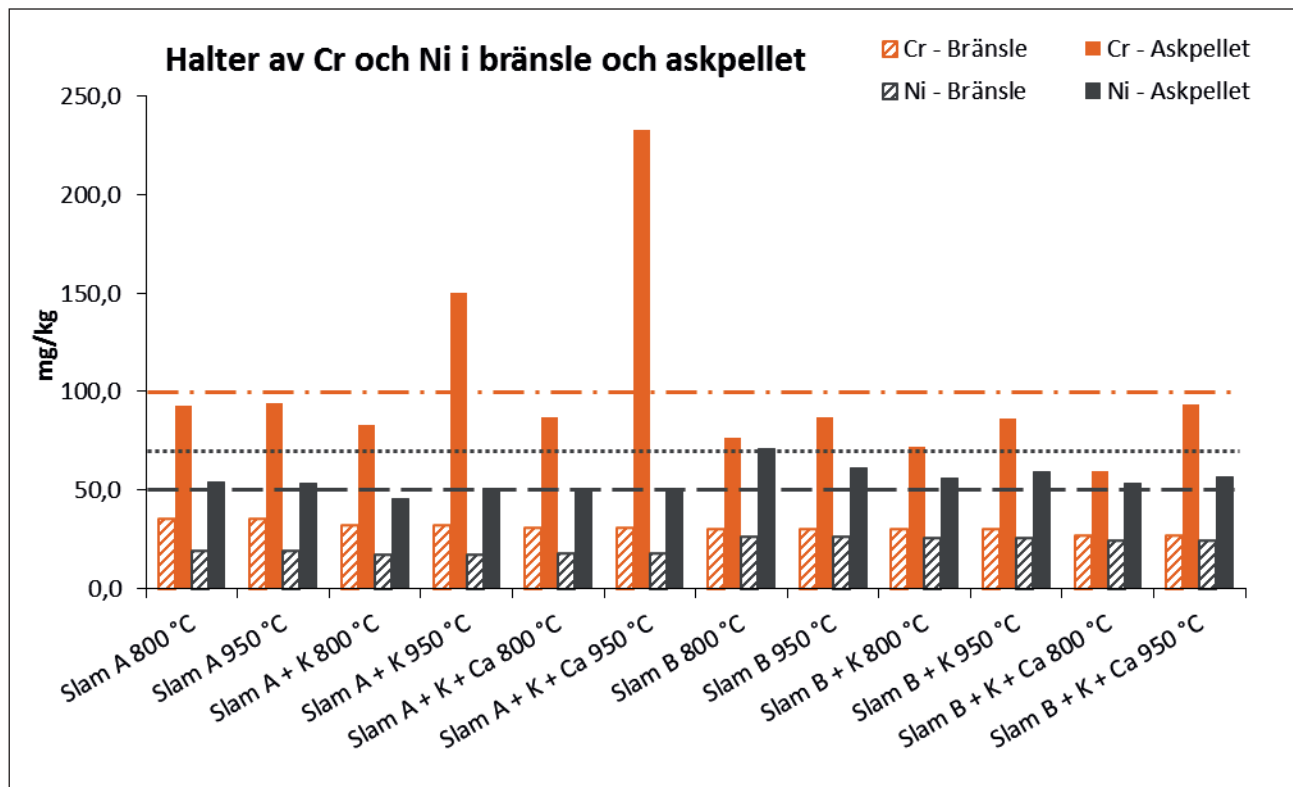
Båda typerna av slam innehåller relativt låga halter av kadmium men dock i paritet med medelvärdet hos 47 tidigare uttagna och karakteriserade slam, vilket även leder till relativt låga halter i bildade askpellets (se figur 6) som ligger långt under rekommenderade högsta halt för spridning av aska på skogsmark (30 mg/kg). Det lagstiftade kravet på kadmiumhalt för spridning av slam på åkermark är däremot endast 2,0 mg/kg med en rekommenderad sänkning till 1,75 mg/kg från Naturvårdsverket (2002). Därmed överstiger kadmiumhalterna i askpellets producerade av slam A, slam A med kaliumadditiv samt slam B vid 800° C det lagstiftade kravet och i samtliga eldningar med slam A överstiger kadmiumhalten 1,75 mg/kg.



Figur 7 Halter av kadmium relativt fosfor i bränsle respektive bildade askpellets för samtliga bränslen och baddtemperaturer. Relativ halt som regleras enligt REVAQ-certifiering år 2012 anges dels som gällande (streckad linje med långa streck) och målet för år 2025 (streckad linje med korta streck).

Halten av kadmium relativt fosfor (se figur 7) förbättras kraftigt genom förbränning i samtliga fall utom för slam A utan additiv eldat vid 800° C. REVAQs gränsvärde för 2012 är 33 mg Cd/kg P vilket samtliga askpellets klarar utom slam A vid 800° C. Målet till år 2025 är 17,0 mg/kg vilket endast askpellets från slam B klarar generellt, enda undantaget där är slam B vid 800° C. Värt att notera inför eventuell sameldning med biobränsle är

att för de rena bränslena så stannar betydligt mer kadmium i askpellets vid 800° C än vid 950° C, en skillnad som inte är lika tydlig när additiv blandas in i respektive slam. Då sjunker mängden kadmium i askpellets både för slam A och för slam B. Den absoluta halten kadmium ökar i askpellets jämfört med slam, men halten kadmium relativt fosfor minskar vilket gör att effekterna bör vägas mot varandra. Eftersom fosforinnehållet är avgörande för om askpellets ska spridas på åkermark är sannolikt effekten att halten kadmium relativt fosfor sjunker avgörande för utnyttjande av askpellets.

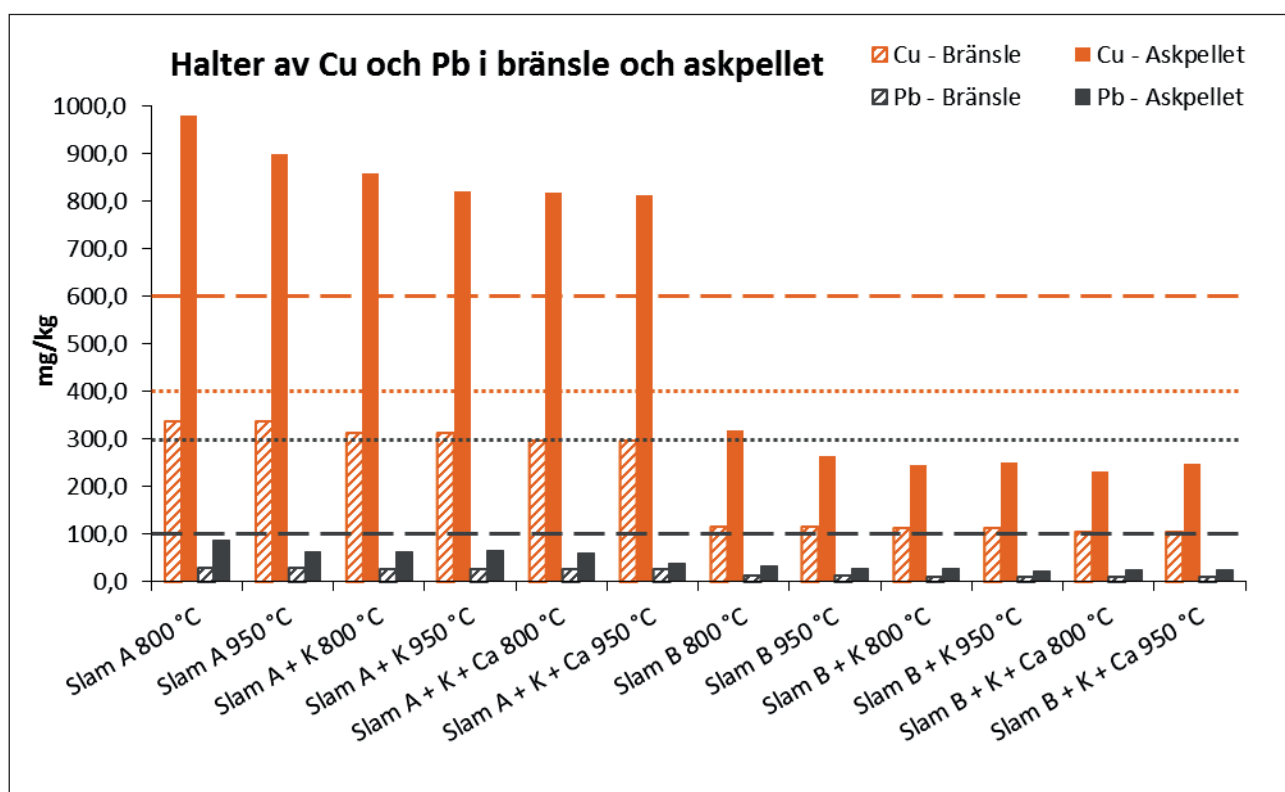


Figur 8 Halter av krom (orange) och nickel (grå) i bränsle respektive bildade askpellets för samtliga bränslen och bäddtemperaturer. Skogsstyrelsens rekommenderade högsta halt av nickel för spridning av aska i skogsmark anges med prickad linje och lagstiftat värde för nickelhalt vid spridning av slam på åkermark anges med streckad linje, för krom är halten för båda användningsområdena 100 mg/kg.

Innehållet av krom i askpellets är beroende av processtemperatur i dessa försök. Figur 8 visar att under samtliga försök utom för slam A utan additiv så binds mer krom i askpellets där eldningar skett vid 950° C jämfört med 800° C. Den ökade kromhalten vid högre processtemperatur beror sannolikt på avgång av krom från reaktortväggen som innehåller kromstål, alltså en ökning som inte är direkt kopplad till krominnehåll i slammen. För slam B behöver det inte innebära några direkta problem, men för slam A så överstiger kromhalten i askpellets från båda eldningarna vid 950° C med additiv gränsvärdet för krom (100 mg/kg) vilket gäller både för askspridning i skogsmark och för slamspridning på åkermark. Nickelhalten överstiger den rekommenderade halten för askspridning på skogsmark (70 mg/kg) endast vid eldning av slam B vid 800° C (se figur 8) och då endast marginellt. Däremot är nickelhalten över gränsvärdet för spridning på åkermark (50

mg/kg) i tio av tolv eldningar, där endast förbränning av slam A med additiv av kalium och både kalium och kalcium har halter strax under gränsvärdet. Nickelhalterna ligger dock inte långt över 50 mg/kg så det kan eventuellt lösas genom sameldning.

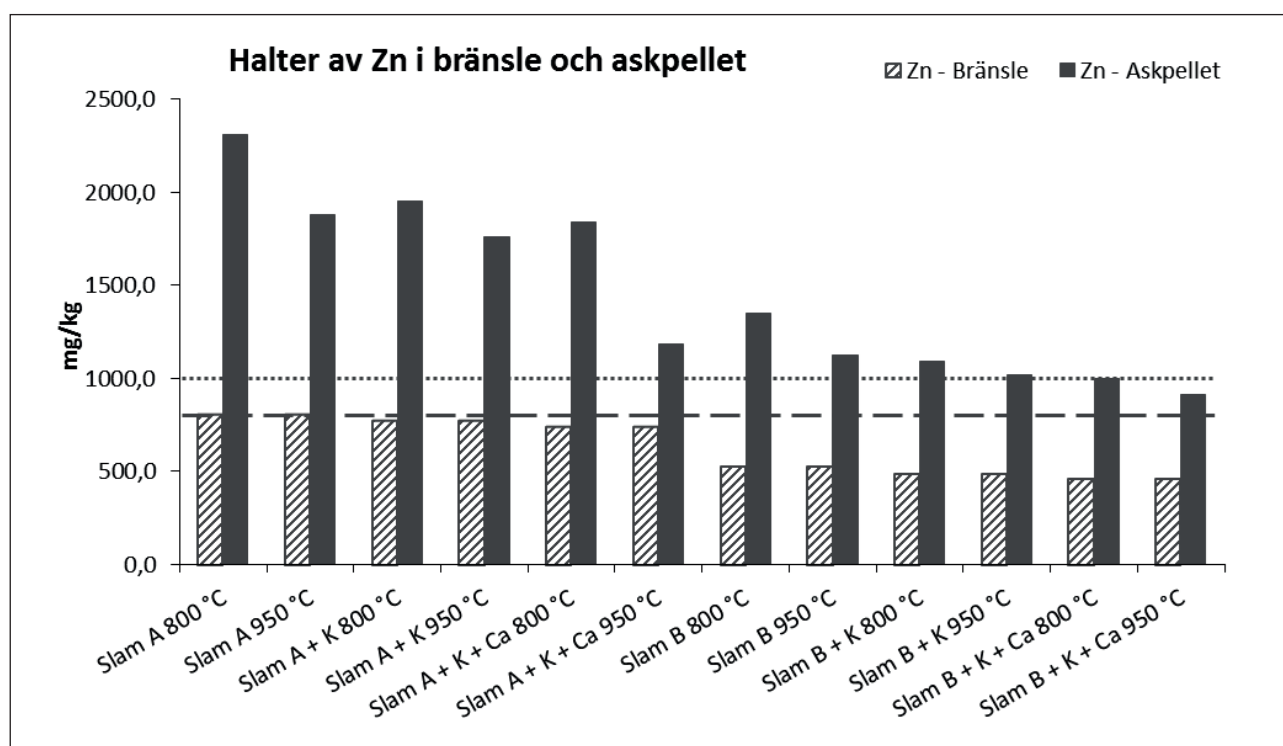
Kopparhalten i slam A är relativt hög i jämförelse med slam B vilket leder till höga kopparhalter i de askpellets som bildas vid förbränning (se figur 9). Kopparhalten i slam A är dock i nivå med medelvärdet från 47 tidigare uttagna slamprover. I samtliga försök med slam A överstiger halterna gränsvärden både för spridning av aska på skogsmark (400 mg/kg) och för slam på åkermark (600 mg/kg). Vid förbränning av slam B anrikas också mängden koppar i askpellets men halterna blir aldrig för höga. För de ej modifierade bränslena kan man också se en viss temperatureffekt där mer koppar stannar kvar i askpellets vid lägre processtemperatur. En liknande trend av anrikning och temperatureffekt kan observeras för bly (se figur 9) vilket beror på att bly volatiliserar i högre grad vid högre processtemperaturer. Ingen av bränsleblandningarna producerar askpellets med halter i närheten av rekommenderat gränsvärde för askspridning på skogsmark (300 mg/kg). Samtliga askpellets ligger också under lagstiftad halt för spridning på åkermark (100 mg/kg).



Figur 9 Halter av koppar (orange) och bly (grå) i bränsle respektive bildade askpellets för samtliga bränslen och bäddtemperaturer. Skogsstyrelsens rekommenderade högsta halter för spridning av aska i skogsmark anges med prickad linje och lagstiftade högsta halter för spridning av slam på åkermark anges med streckad linje.

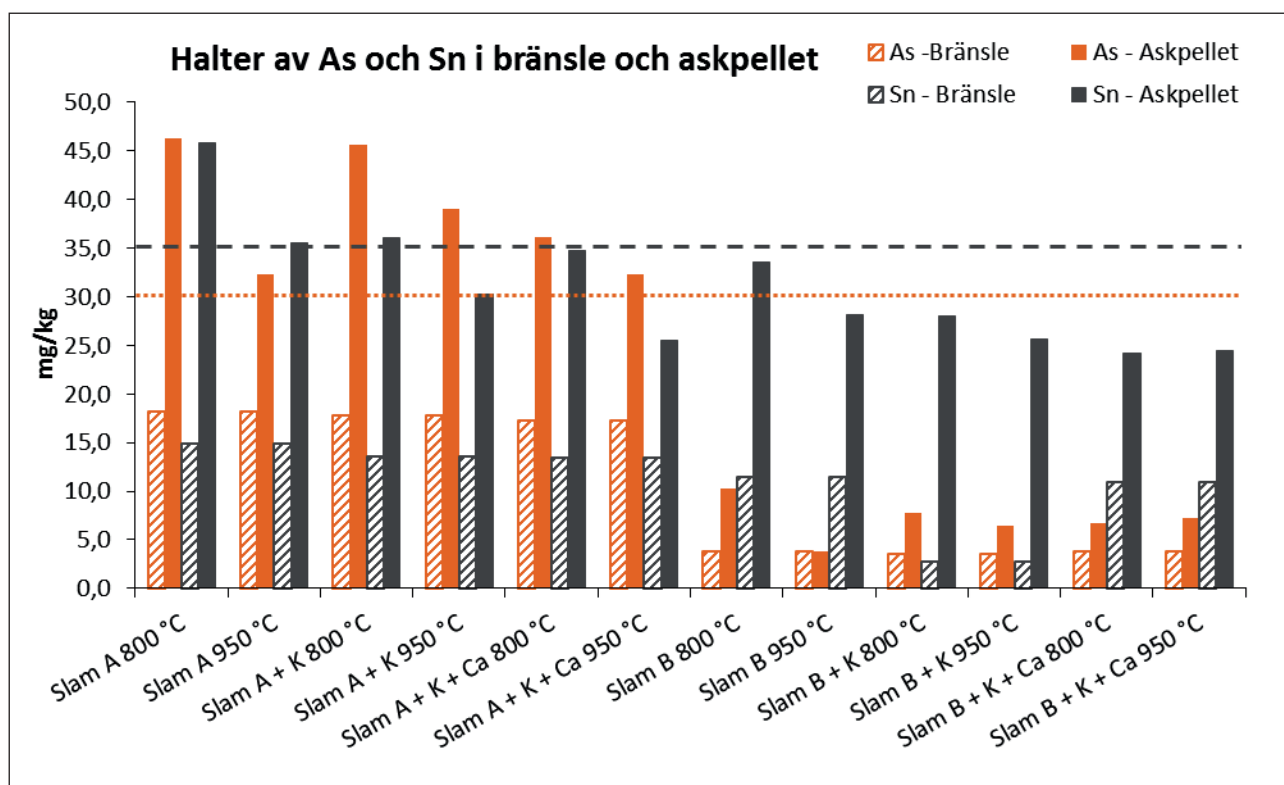
Zinkhalten i askpellets producerade både av slam A och slam B ligger över den lägsta rekommenderade nivån för askspridning på skogsmark (1 000 mg/kg, se figur 10). Den lagstiftade högsta tillåtna zinkhalten för slamsprid-

ning på åkermark är 800 mg/kg, därmed kan man inte samtidigt uppfylla båda kraven. De pelleterade icke termiskt behandlade bränslena har för låga zinkhalter jämfört med Skogsstyrelsens rekommendation för skogsmark. Slam A har de högsta nivåerna där det omodifierade slammet ligger något över gränsvärdet för åkermark. Askpellets från samtliga bränslen av slam A har tillräckligt höga zinkhalter för askspredning på skogsmark. Slam B med inblandning av additiv producerar askpellets som ligger strax över eller strax under den rekommenderade nivån för skogsmark. Samtliga askpellets har för höga zinkhalter jämfört med gränsvärden för åkermark. Temperatureffekter som observeras syns främst för slam A och slam A med additiv av kalium och kalcium, då en ökad temperatur leder till lägre zinkhalter i askpellets på grund av att zink blir volatil.



Figur 10 Halter av zink i bränsle respektive bildade askpellets för samtliga bränslen och bäddtemperaturer. Skogsstyrelsens rekommenderade lägsta halter för spridning av aska i skogsmark anges med prickad linje och lagstiftad högsta halt för spridning av slam på åkermark anges med streckad linje.

Slam A:s relativt höga arsenikinnehåll (4 ggr högre än medelvärdet hos 47 uttagna slam) gör att effekten av förbränning liknar den för koppar (se figur 11); även om bränsleblandningarna var och en för sig inte överskrider gränsvärdet för askspredning på skogsmark (30 mg/kg för arsenik) så leder förbränningen till att den totala halten i bildad askpellets hos slam A överstiger rekommenderad halt. Temperaturberoendet hos arsenik är en tydlig trend för samtliga bränslen innehållande slam A, där arsenikhalten i askpellets minskar kraftigt vid en högre processtemperatur. Det gäller även för slam B där halten i askpellets blir lägre än i bränslet vid 950 °C. Till viss del syns samma effekt när man tillsatt kalium men det gäller inte för slam B med kalium och kalcium. Tennhalten i askpellets följer samma trend som för



Figur 11 Halter av arsenik (orange) och tenn (grå) i bränsle respektive bildade askpellets för samtliga bränslen och bäddtemperaturer. Skogsstyrelsens rekommenderade högsta halt för spridning av aska i skogsmark anges med prickad linje och Naturvårdsverkets rekommenderade högsta halt för spridning av slam på åkermark anges med kort streckad linje.

arsenik vad gäller temperatureffekt. Gränsvärdet för spridning på åkermark (35 mg/kg) överskrids av askpellets från slam A utan additiv vid båda förbränningstemperaturerna samt av slam A med kalium vid 800°C.

De kvantitativa analyserna tyder på att slam liknande slam A, som är ovanligt rikt på arsenik och har höga halter av tungmetaller, vilket troligen beror på området slammet kommer ifrån, sannolikt kräver någon typ av sameldning eller ytterligare additiv för att producerade askpellets ska kunna nyttjas vid spridning på skogsmark eller åkermark. Även om fosfor och kalium stannar i askpellets i höga halter så är kalciumhalten lägre än rekommenderat för tillförsel till skogsmark. Utöver det så är Cu-halten för höga i de askpellets som bildas relativt gällande riktlinjer.

Slam B producerar askpellets som i likhet med slam A har hög fosfor- och kaliumhalt men saknar en del kalcium. För det slam som provats här så klarar det även i stort rekommenderade högsta halter för miljöpåverkande grundämnen. Krom- och nickelhalterna är något höga för vissa eldningar vilket sannolikt beror på reaktorspecifika omständigheter samtidigt som zinkhalten ligger på gränsen till rekommenderade nivåer för två blandningar och strax under gränsen i en blandning.

Ska askpellets som producerats genom förbränning användas för spridning i skogsmark, oavsett fällningskemikalie, bör man genomföra en analys av kalciumbehovet då innehållet är lågt i det ingående råmaterialet. Det senare kan sannolikt lösas genom sameldning/granulering med biobränslen.

Beräkningar enligt gällande värden för tungmetaller i REVAQ (2012) visar att kadmiumhalten i bildade askpellets är vad som främst begränsar hur många kilogram askpellets som får spridas per ha och år på jordbruksmark (se tabell 8). Omodifierat slam A och slam B förbränt vid 800° C producerar askpellets med den högsta kadmiumhalten för respektive typ av slam. Den maximala gränsen för spridning av fosfor är 22 alternativt 35 kg/(ha·år) beroende på var i Sverige spridningsområdet ligger. De enda askpellets som ligger långt under detta värde på grund av kadmiumhalten är de som producerats av slam A utan additiv förbränt vid 800° C. Då mängden kadmium som får spridas på åkermark sjunker från år till år sänks också mängden fosfor som sprids. Trots detta ligger samtliga askpellets från slam B nära den övre gränsen för spridning av fosfor. För slam A begränsas mängden fosfor tidigare av kadmiumhalten i askpellets, men mängden är ändå inom de normala 10–15 kg fosfor/ha·år som generellt nyttjas idag (Kärrman m.fl., 2007). Detta bör ställas i relation till värden från figur 6 och 7, där man ser att trots att kadmiumhalten ökar i askpellets relativt slam så sjunker samtidigt halten kadmium relativt fosfor.

Tabell 8 Mängd fosfor som kan spridas på åkermark genom askpellets angivet i kg/ha·år beräknat enligt REVAQ baserat på kadmiumhalt. Årtalen hänvisar till värden från REVAQs regler för mängd kadmium som får spridas per hektar och år, vilket räknats om till motsvarande maximala fosforspridning.

	Slam A		Slam A + K (P:K = 1:1)		Slam A + K + Ca (P:K:Ca = 1:1:1)		Slam B		Slam B + K (P:K = 1:1)		Slam B + K + Ca (P:K:Ca = 1:1:1)	
Temp (° C)	800	950	800	950	800	950	800	950	800	950	800	950
2012	11,5	25,5	24,3	23,6	29,9	31,4	34,7	55,3	52,9	79,0	57,9	48,1
2015	10,2	22,7	21,6	21,0	26,6	27,9	30,8	49,2	47,1	70,2	51,4	42,7
2018	8,9	19,9	18,9	18,4	23,2	24,4	27,0	43,0	41,2	61,4	45,0	37,4
2021	7,7	17,0	16,2	15,7	19,9	20,9	23,1	36,9	35,3	52,7	38,6	32,0
2025	5,9	13,1	12,5	12,1	15,4	16,1	17,8	28,4	27,2	40,6	29,7	24,7

Fassammansättning

Resultaten från utvärdering av XRD-analyserna av de 12 förbränningsförsöken återges i tabell 9. Fosfor återfanns i en specifik typ av kristallin förening (whitlockit), där den relativa andelen av det totala kristallina materialet skiljde sig något åt mellan de olika försöken. Det beror dels på att en varierande mängd av den specifika fosfaten bildades och dels på att mängden av kristallint material som totalt bildades i askpellets varierar mellan försöken. Den varierade bränslesammansättningen och olika bäddtemperaturerna påverkade främst vilka typer av silikater som bildades. Addition av kalium samt kalium och kalcium gav även sulfatbildning när halterna blev tillräckligt höga. För slam B bildades hematit som tydligt färgade bäddaskan röd, vilket tyder på att järn lämnar andra strukturer där det haft varierande oxidationstal för att fullständigt oxideras och då kristallisera ut. De observerade föreningarna är grupperade enligt följande indelning:

- 1) Fosfater
- 2) Silikater (kiselbaserade föreningar)
- 3) Sulfater
- 4) Järnoxider

I samtliga tolv försök återfinns fosfor kristallint i whitlockit med något varierande innehåll av alkali, alkaliska jordartsmetaller samt järn och eventuellt

även tungmetaller. En ideal och "ren" whitlockit har sammansättningen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ men när andra grundämnen introduceras så ändras strukturen något vilket ger en förändring av diffraktogrammet. Den förändringen beror på att när flera olika grundämnen binder in till fosfatgrupperna ändras den kristallina volym som används för att beskriva de nya atomernas position. Förenklat kan det sägas bero på de introducerade atomerna inte har samma storlek och/eller laddning som kalciumjoner. Den struktur som användes vid förfining av diffraktogrammen var $\text{Ca}_9\text{KMg}(\text{PO}_4)_7$, vilken innehåller 3,5 gånger mer av positivt laddade joner (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) och ortofosfat (PO_4^{3-}) än grundfasen. Denna fosfatstruktur resulterar i ett liknande diffraktogram även om Fe^{3+} skulle substituera för kalium och magnesium. Det tyder på att den har en hög flexibilitet för att absorbera positivt laddade metalljoner vilket eventuellt skulle kunna innebära att även tungmetaller kan absorberas.

Silikaterna som följde med bränslet in var kvarts, mikroklin och albit (se tabell 5). Vid förbränning så förändras bindningarna kring de olika silikatmineralen beroende på den kemiska omgivningen. För de omodifierade bränslen så bildas kristobalit – en modifikation av kiseldioxid som normalt bildas vid högre temperaturer, men när det finns andra grundämnen som kan interagera med mineralet kan det även bildas vid något lägre temperaturer. När kalium blandas in i respektive slam så bildas mer mikroklin i Slam A vid 800° C. Kalium binds i leucit vid högre reaktionstemperatur, en reaktion som sker redan vid 800° C för Slam B men sker nästan fullständigt för Slam A vid 950° C där mikroklin och albit helt försvinner. Vid inblandning av både kalium och kalcium förskjuts dock leucitbildning till en bäddtemperatur av 950° C för båda slamtyperna. Vid den lägre temperaturen ser man i stället en ökning av albit och mikroklin. Sulfatbildning i askpellets sker vid addition av kalium samt kalium och kalcium till båda typerna av bränslen. Föreningarna som bildas i bädden är arkanit (K_2SO_4) vilken finns för samtliga bränslen i nämnda blandningar samt anhydrit (CaSO_4) vilken endast finns när Slam A med inblandning av kalium och kalcium förbränts med en bäddtemperatur av 800° C.

Järnoxiderna som bildas är maghemit med ett litet inslag av hematit vid 800° C för omodifierade bränslen, där endast slam A behåller en del mag-

Tabell 9 Identifierade kristallina faser i bildade askpellets för samtliga bränsleblandningar vid varierande processtemperatur. Halterna anges i viktprocent av kristallint material.

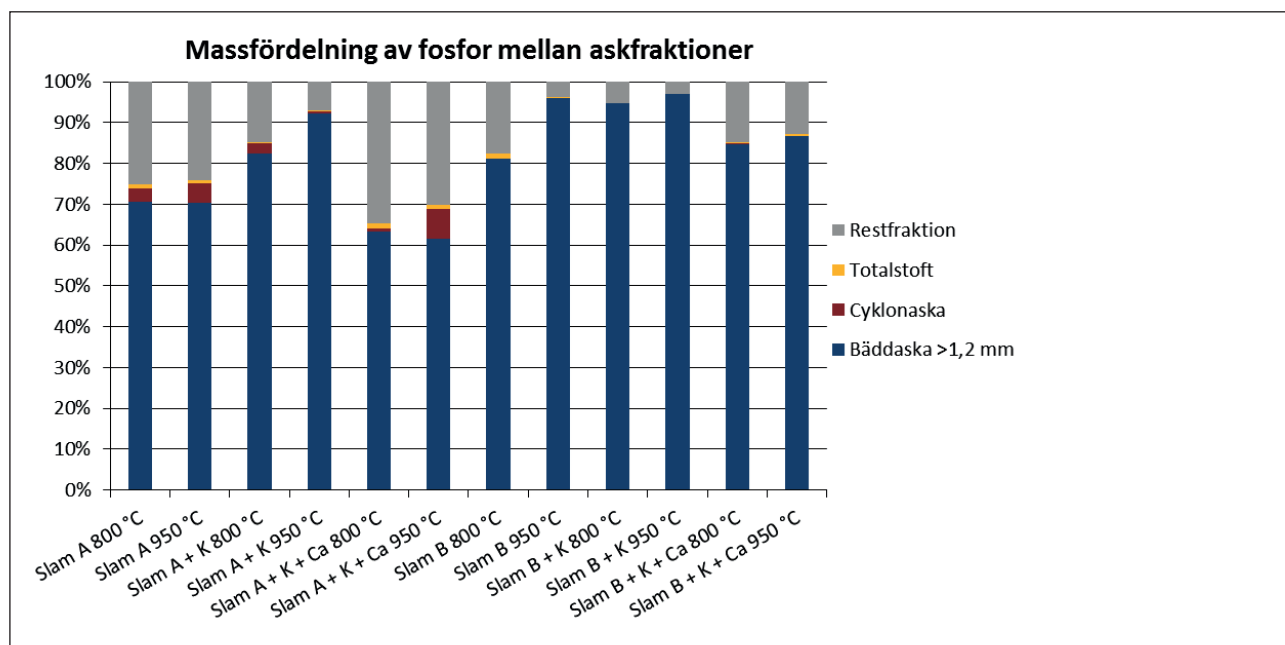
Temp (°C)	Slam A		Slam A + K (P:K = 1:1)		Slam A + K + Ca (P:K:Ca = 1:1:1)		Slam B		Slam B + K (P:K = 1:1)		Slam B + K + Ca (P:K:Ca = 1:1:1)	
	800	950	800	950	800	950	800	950	800	950	800	950
Whitlockit	31	45	35	27	46	53	29	20	26	12	26	32
Kvarts	22	12	18	16	14	8	21	16	9	13	10	7
Kristobalit	10	13					11	11				
Albit	7	16	6		11	2	8	14	9	9	11	5
Mikroklin	19	2	17		16	9	20	6	2	7	13	3
Leucit				43		11			11	23		17
Arkanit			17	4	4	7			14	9	8	6
Anhydrit					3							
Hematit	1	8	7	10	6	10	2	33	29	27	32	30
Maghemit	10	4					9					

hemit vid 950° C. För slam B vid den högre bäddtemperaturen samt i försöken med additiv dominerar hematit helt och hållet.

Av resultaten i tabell 9 kan man se att för de rötslam som använts i den här studien fångas fosfor i whitlockit oavsett additiv och förbränningstemperatur. Den högsta andelen whitlockit återfinns i slamprov eldade vid 950° C där K och Ca adderats. Vidare är whitlockit ett relativt fosforrikt mineral vilket kan ses som en fördel när det gäller användning som gödningsmedel.

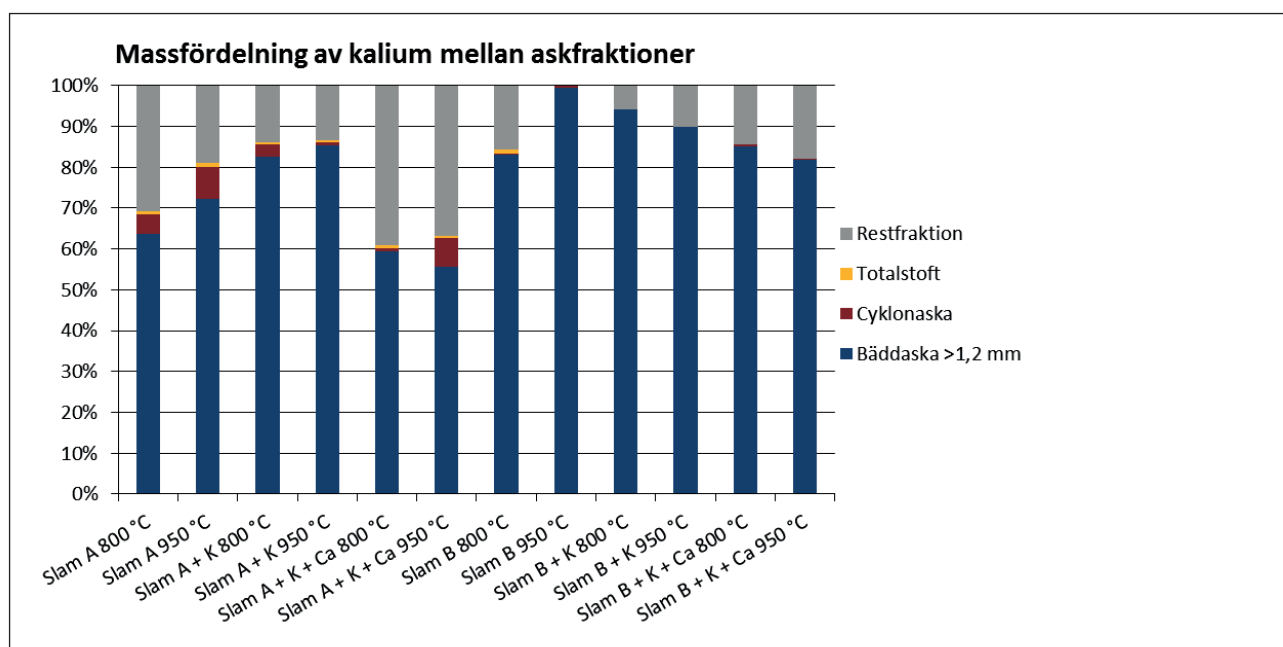
3.2.2 Distribution av oorganiska näringsämnen mellan bildade askfraktioner

Av de näringsämnen som ingår i slam och stannar i aska vid förbränning så fokuseras här på fosfor, kalium och kalcium. Då den största delen av de oorganiska ämnena återfinns i fraktionen av stora bäddaskpartiklar gäller även detta för P, K och Ca. En mycket stor del av ingående fosfor, oftast över 80 % stannar i bäddaskan (se figur 12). Restfraktionen av fosfor återfinns sannolikt i den fraktion av bäddaskpartiklar som exkluderats (<1,2 mm) vilket tyder på en ännu högre bindingsgrad i bäddaska. Generellt så är mängden fosfor i stora bäddaskpartiklar högre för slam B där över 80 % av ingående fosfor återfinns för samtliga bränslen. Variationen följer samma trend som för massfördelningen av total mängd oorganiskt material vilken också kan relateras till hårdheten hos originalpellets. Addition av endast kalium har en positiv inverkan på uppbindning av fosfor i bildade askpellets för båda typerna av slam. Däremot ger addition av både kalium och kalcium en ökad mängd fosfor i restfraktionen vilket kan tyda på att Ca-K-fosfater bildas i den mindre fraktionen av bäddaska. Ingen tydlig effekt av temperatur kan urskiljas utom i fallet slam A med kaliumadditiv, där en högre temperatur leder till en betydlig högre uppbindning av ingående fosfor i askpellets.



Figur 12 Relativ mängd fosfor i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för samtliga bränslen och bäddtemperaturer.

Uppfångning av ingående kalium från bränslet är hög i askpellets för bränslen gjorda av slam B (>80 %, se figur 13), men slam A har en sämre uppfångningsgrad vilket liknar det som ses för fosfor och troligen beror på sämre hållfasthet hos originalgranulen. Temperaturen spelar också en viss roll för kalium när det blandats in med slam B, där halterna i askpellets sjunker vid högre temperatur. Vid försöket med ej modifierat slam B eldat vid 950° C blev den totala mängden uppmätt kalium relativt beräknad mängd kalium som introducerats bränslet enligt analyser över 100 %. Det kan bero på bränslevariationer samt till viss del på kontamination av fältspater som finns i bäddsand. När slam A sameldas med både kalium och kalcium försvinner en del kalium från askpellets till restfraktionen vilken sannolikt i huvudsak består av mindre bäddaskpartiklar. För slam A och dess blandningar är halten av kalium i cyklonaska och partiklar högre än för motsvarande blandningar innehållande slam B samtidigt som mängden cyklonaska och partiklar totalt sett också är högre för slam A (se figur 4), det senare beror troligen också på sämre hållfasthet hos originalpelletsen.

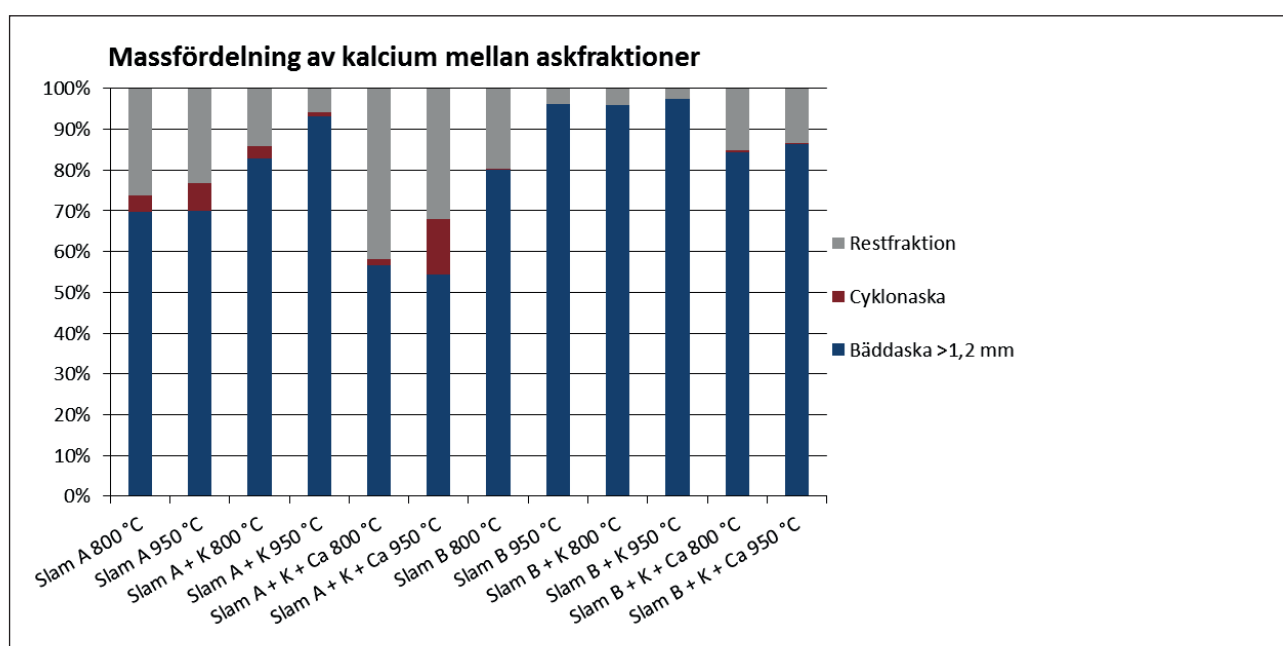


Figur 13 Relativ mängd kalium i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för samtliga bränslen och bäddtemperaturer.

Kalcium bildar generellt inte flyktiga föreningar men kan transporteras med rökgaserna som små partiklar och stannar då antingen i cyclonavskiljning men kan ibland återfinnas i föreningar som bildat fina partiklar. Analysmetoden som användes för totalstoftfilter medgav inte analys av kalcium, så i figur 14 visas endast bäddaska, cyklonaska och restfraktion. Här syns samma trend som för fosfor och kalium, slam A bildar askpellets med sämre hållfasthet vilket leder till mer cyklonaska och partiklar innehållande kalcium jämfört med slam B för samtliga blandningar.

Resultaten för samtliga bränsleblandningar och temperaturer tyder på att mängden introducerad fosfor och kalcium som blir kvar i askpellets är tydligt sammankopplade för de bränslen och blandningar som användes i den

här studien. Kalium följer samma mönster i stort, med något lägre andel i askpellets för högre temperaturer när slam B blandats med additiv. Generellt följer samtliga tre näringsämnen den totala askfördelningen (se figur 4) men andelen av införd fosfor är generellt högre i askpellets än andelen av den totala askan som återfinns i askpellets. Alltså har man anrikat askpellets på fosfater, vilket var ett delmål. Slam B och dess blandningar håller kvar den största andelen näringsämnen i askpellets vilket troligen beror på högre hållfasthet. Addition av kalium ger en positiv effekt, däremot ger addition av både kalium och kalcium en något positiv effekt för slam B men för slam A sänks andelen näringsämnen som stannar i askpellets. Den största förlusten av näringsämnen för samtliga bränslen och blandningar sker sannolikt när askpellets sorteras ut från bädden då det är där storleken på restfraktionen avgörs. Det pekar på vikten av att ingående askgranuler har tillräckligt hög hållfasthet samt att materialet sikats ut från bädden med jämna mellanrum.



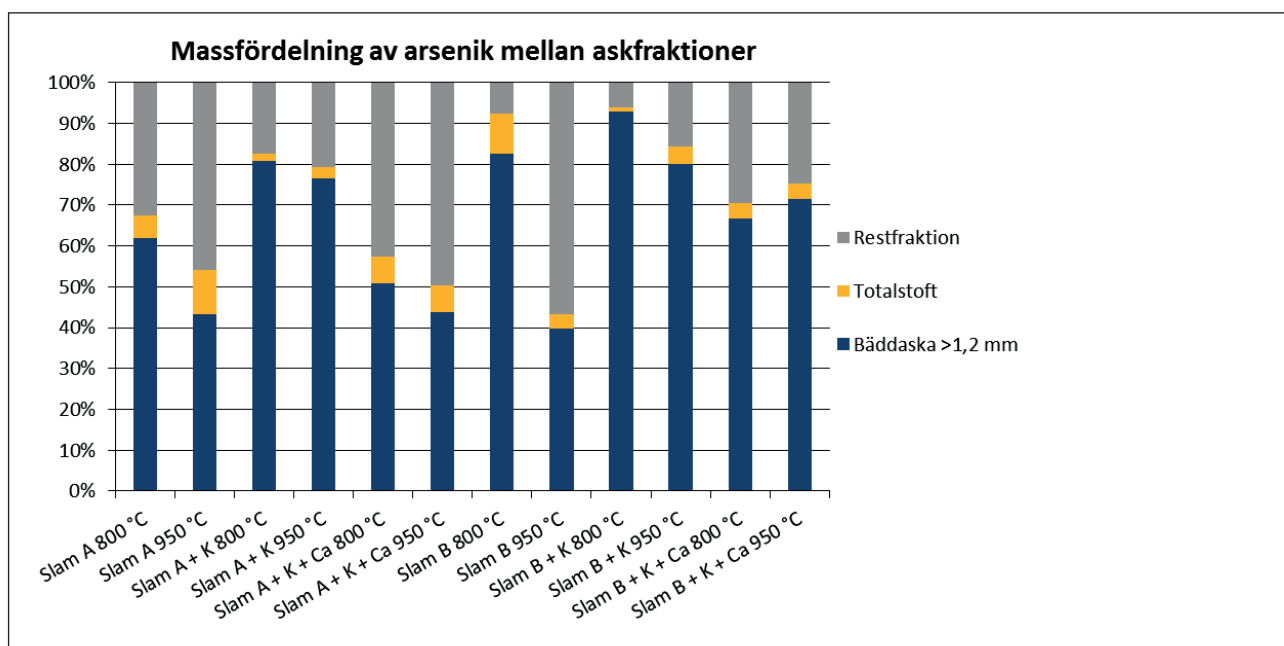
Figur 14 Relativ mängd kalcium i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för samtliga bränslen och bäddtemperaturer.

3.2.3 Distribution av miljöpåverkande grundämnen mellan bildade askfraktioner

De miljöpåverkande grundämnena som diskuteras här är huvudsakligen As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb och Zn. Analyserna som presenteras har gjorts på askpellets (bäddaska >1,2 mm) samt totalstoftfilter och restfraktionen har beräknats utifrån bränsleanalysen. Silver exkluderas, då det inte kunde analyseras varken med SEM/EDS i cyklonaska på grund av låga halter eller på totalstoftfilter med ICP-AES. Kvicksilver är liksom silver väldigt intressant men inte heller det kunde analyseras då halterna var under detektionsgränsen i bildade partiklar (ICP-AES) och i cyklonaska. För både silver och kvicksilver är dock halterna väldigt låga i askpellets relativt introducerat material vilket tyder på att det blivit volatiliserat.

I ett flertal försök återfinns högre totala halter av särskilt krom, men även andra ämnen, än vad som introducerats med bränslet enligt analyserna. Det beror sannolikt till viss del på en kombination av de heterogena bränslen som används och analysosäkerheter som har stor effekt på de låga halter som uppmätts. I fallet krom kan även tillskott komma från materialet i reaktorväggen, då det kromstål som används kan skala vid högre temperatur. Det anges i figurerna som att ingen restfraktion finns, i stället används den totala mängden funnen i askpellets och totalstoftanalys som ett mått på den totala halten. Det är sannolikt en underskattning då varken bäddaska <1,2 mm eller cyklonaska kan inkluderas men ger en grund för diskussion av hur fördelningen av aska ser ut. Baserat på figur 4 antas att den största delen av restfraktionen är i mindre bäddaskpartiklar för samtliga prover, då cyklonaskan endast utgör en mindre del av det totala askinnehållet för samtliga bränsleblandningar.

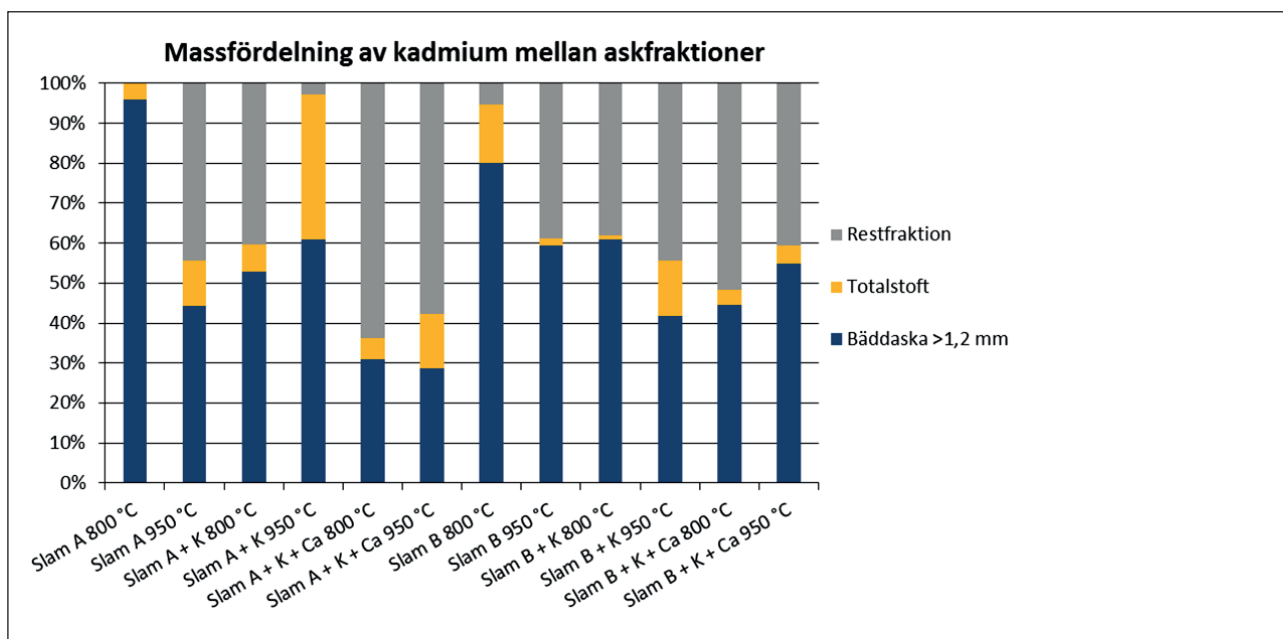
Arsenik stannar i högre grad i askpellets vid inblandning av endast kalium för båda slamtyperna som använts (se figur 15), vilket också leder till relativt låga mängder arsenik i totalstoft. För de omodifierade slammen ger en bäddtemperatur på 800° C en mycket högre mängd arsenik i askpellets än vid 950° C. Det är en effekt som syns, men inte lika uttalat, för de blandningar där endast kalium adderats samt för slam A med kalium och kalcium-additiv. Det omvända gäller för slam B med additiv av kalium och kalcium, där andelen introducerad arsenik som stannar i askpellets ökar något med stigande processtemperatur.



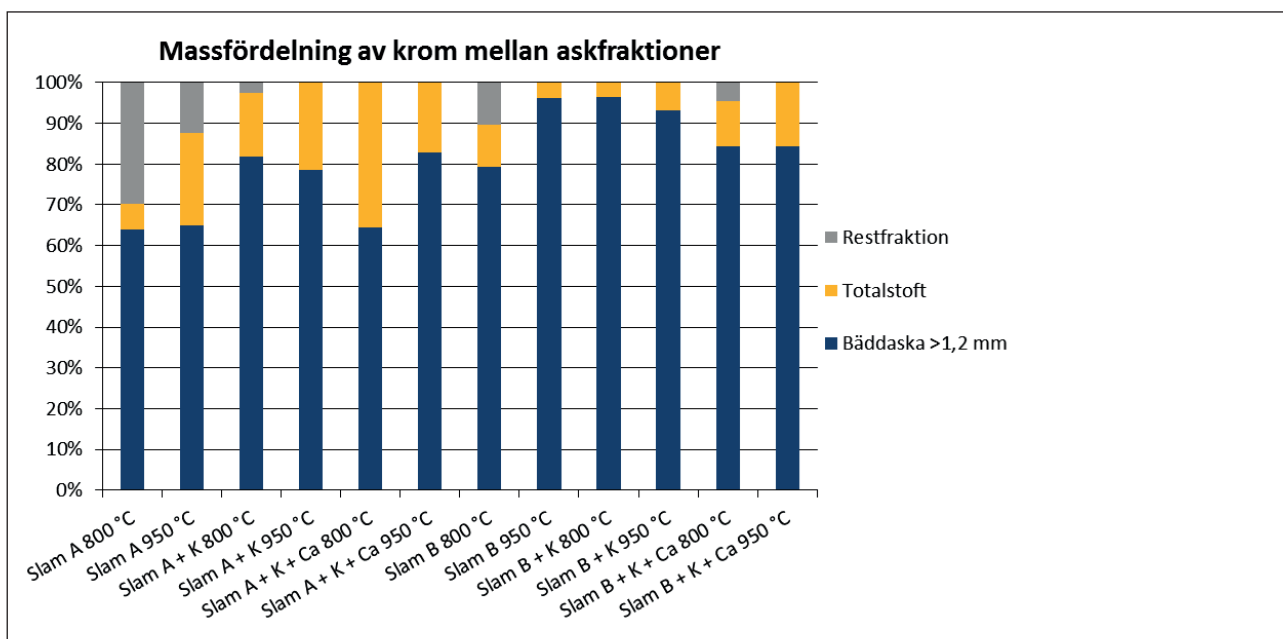
Figur 15 Relativ mängd arsenik i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för samtliga bränslen och bäddtemperaturer.

Kadmium bör anrikas i flygaska enligt vad som anges i figur 1. Den effekten är temperaturberoende vilket syns för samtliga bränsleblandningar utom för omodifierat slam B (se figur 16), där en större andel av introducerat kadmium återfinns i totalstoft vid en bäddtemperatur på 800° C än vid 950° C.

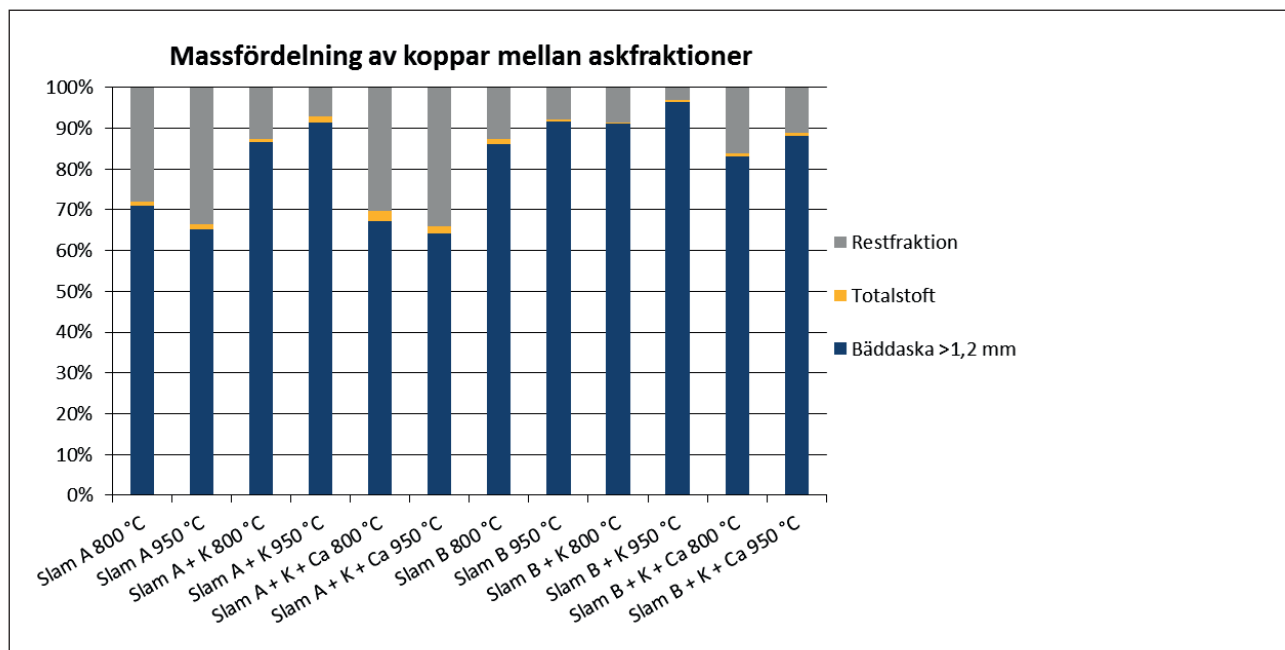
Andelen kadmium i producerade askpellets minskar med ökande process-temperatur för de ej modifierade slammen. Vid inblandning av kalium i slam A ökar andelen introducerat kadmium i askpellets med högre processtemperatur, men det omvända gäller när kalium och kalcium används som additiv. Slam B visar en motsatt trend med en minskning av kadmium i askpellets vid högre temperatur när kalium används som additiv och en ökad andel när både kalium och kalcium adderas till slammet. För slam A eldat vid 800° C blev den totala mängden kadmium över 100 % enligt vad som introducerats enligt beräkningar baserat på bränsleanalysen.



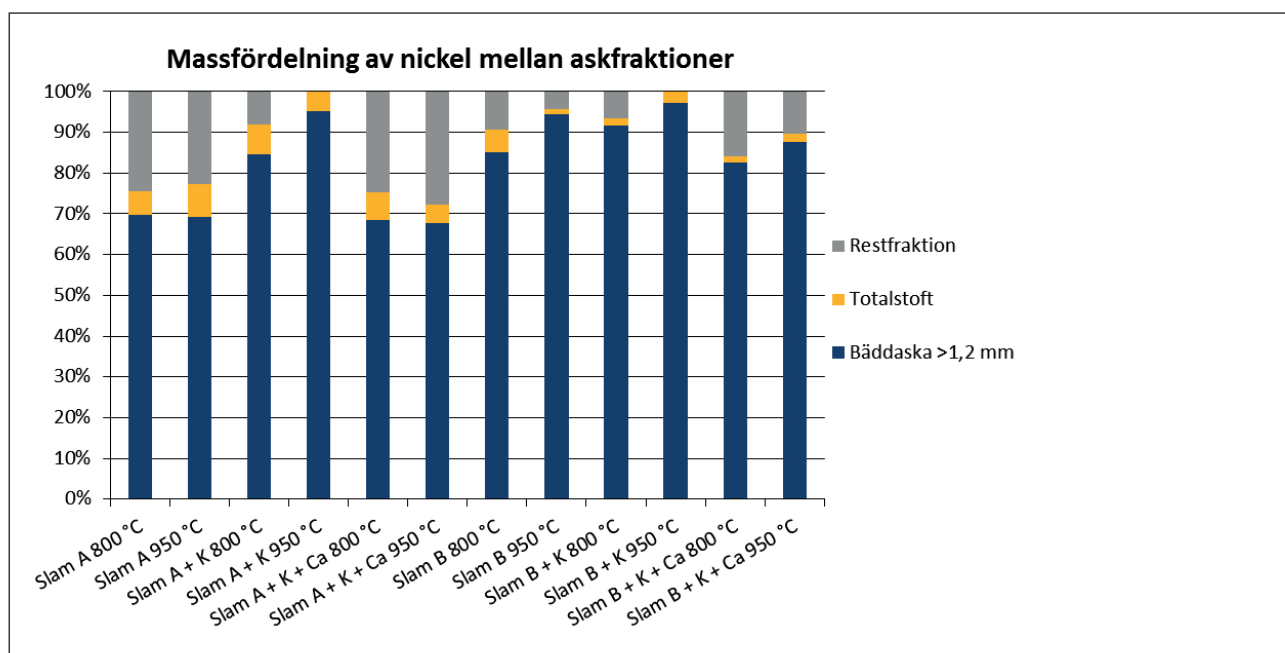
Figur 16 Relativ mängd kadmium i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för samtliga bränslen och bäddtemperaturer.



Figur 17 Relativ mängd krom i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för samtliga bränslen och bäddtemperaturer.



Figur 18 Relativ mängd koppar i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för samtliga bränslen och bäddtemperaturer.



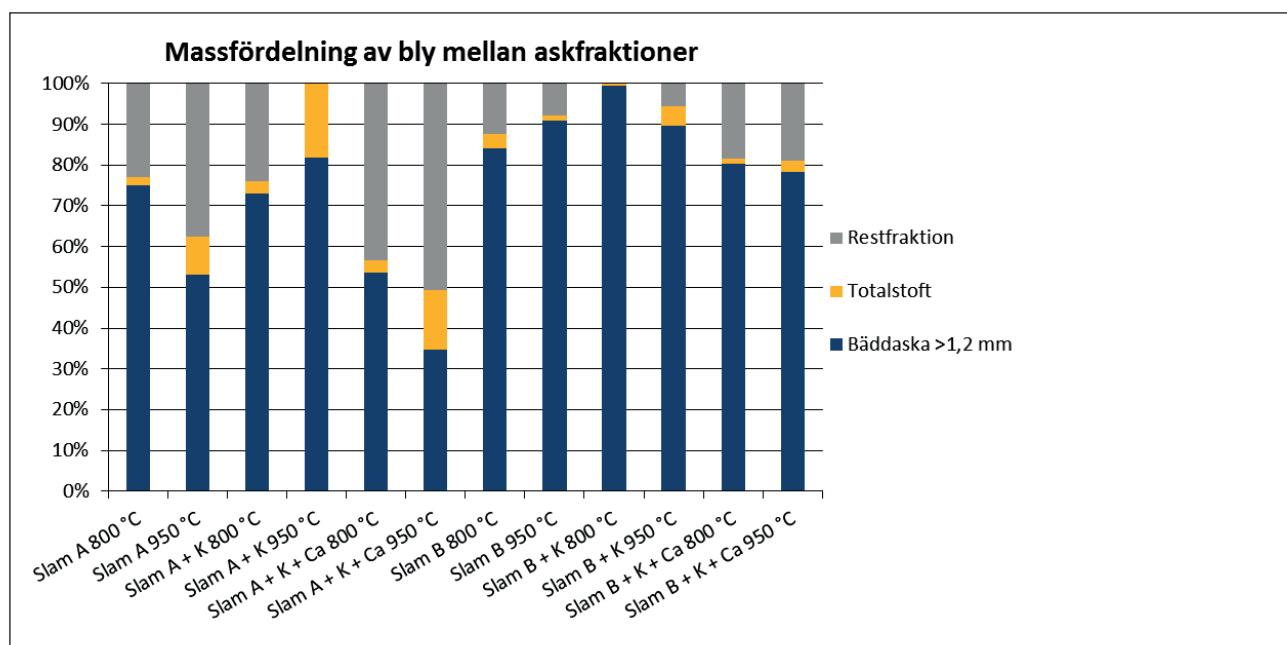
Figur 19 Relativ mängd nickel i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för samtliga bränslen och bäddtemperaturer.

Krom uppvisar högre totala halter än beräknat från bränsleanalyser för sju av tolv försök (se figur 17) och den överstigande halten är betydande i flera av dessa fall. Det tyder på kontamination av krom som släppt från det material som används i fluidbäddsreaktorn, särskilt då den totala halten ökar vid högre temperatur. För slam A utan additiv stannar ungefär samma andel krom i askpellets, men vid den högre bäddtemperaturen återfinns betydligt mer krom i totalstoft. För slam B ökar i stället andelen krom i askpellets vid en högre processtemperatur, vilket också sker för slam A med kalium

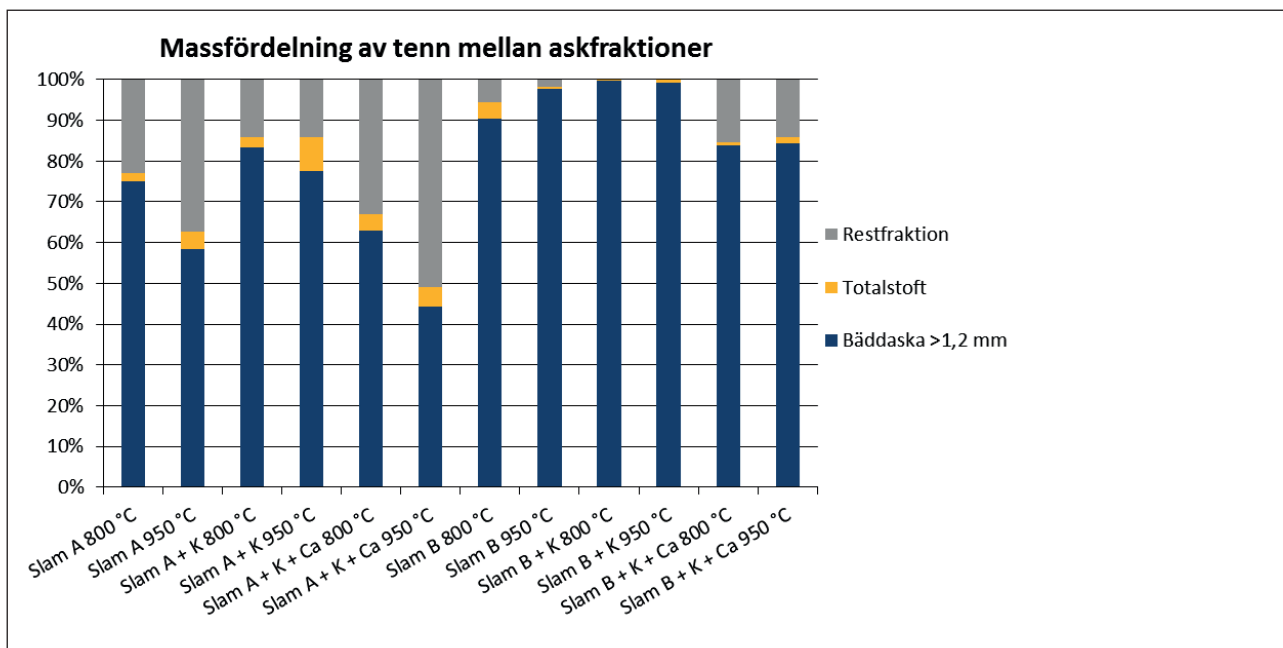
och kalcium. Inblandning av enbart kalium gör att andelen krom i askpellets ökar för slam A, även här ger en högre processtemperatur att mer krom återfinns i totalstoft. För slam B ger kaliumaddition en liknande effekt med hög andel av introducerat krom i askpellets och något mer i totalstoft vid 950° C. Vid addition av både kalium och kalcium är andelen krom i askpellets ungefär densamma oberoende av temperatur för slam B men mer krom återfinns i totalstoft vid 950° C.

Koppar och nickel fördelas på ett likartat sätt vid förbränning i fluidbädd (se figur 18 och 19) för slam A respektive slam B. Nickel är mer flyktigt vilket gör att en större andel återfinns i totalstoft, men både koppar och nickel stannar till största delen i bildade askpellets. För slam A är andelen koppar i askpellets något högre vid en bäddtemperatur av 800° C för omodifierat slam och vid inblandning av kalium och kalcium men för nickel är andelen ungefär densamma oberoende av temperatur. Vid inblandning av endast kalium i slam A ökar andelen av introducerat koppar och nickel i askpellets. Det gäller även för slam B där inblandning av kalium ger högst andel koppar och nickel i askpellets. Omodifierat slam B ger en högre andel koppar och nickel i totalstoft vid en lägre bäddtemperatur, men när additiv blandas in ökar andelen i totalstoft vid 950° C. För slam A utan additiv ger en bäddtemperatur på 950° C en högre andel koppar och nickel i totalstoft, men när additiv introduceras återfinns en högre andel av koppar och nickel i totalstoft vid 800° C.

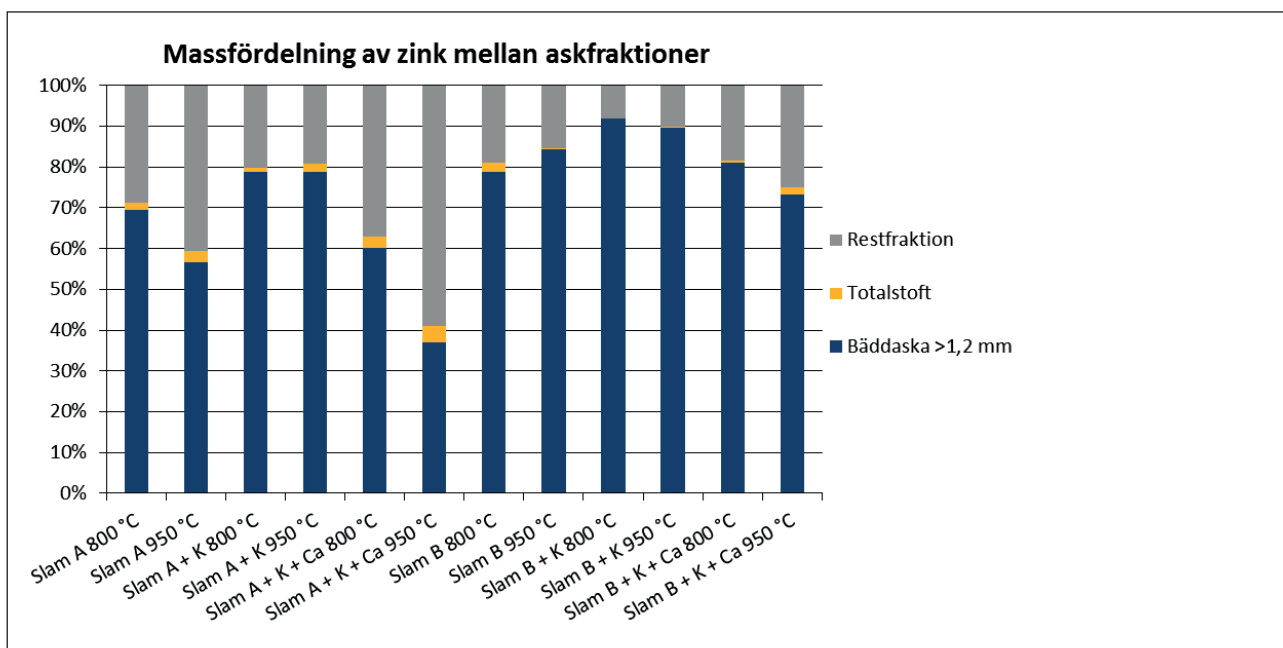
Bly, tenn och zink betraktas i likhet med kadmium som grundämnen som med ökande bäddtemperatur bör anrikas i flygaska och minska i bäddaska (se figur 1). Resultaten i figur 20, 21 och 22 visar att det antagandet gäller för samtliga slam A och för slam B med additiv. Bly är mer volatilt vilket också speglas i att den visar en högre andel i totalstoft än tenn och zink. Ökningen av andel i totalstoft är också markant vid den högre bädd-



Figur 20 Relativ mängd bly i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för samtliga bränslen och bäddtemperaturer.



Figur 21 Relativ mängd tenn i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för samtliga bränslen och bäddtemperaturer.



Figur 22 Relativ mängd zink i viktprocent i de olika askfraktionerna beräknat utifrån den teoretiska mängden aska för samtliga bränslen och bäddtemperaturer.

temperaturen. Omodifierat slam B visar dock på en minskning av andel bly, tenn och zink i totalstoft, vilket kan bero på reaktioner i bädden som sker mer effektivt vid högre temperatur. Vid tillförsel av andra katjoner i form av kalium och kalcium sker i stället en volatilisering av bly, tenn och zink då de inte längre binds i bädden av andra askbildande grundämnen. Kalium ger den högsta andelen bly i askpellets för slam A och slam B vid 950° C respektive 800° C. Addition av kalium och kalcium ger lägre andel av både bly och zink i askpellets för slam A, men för slam B syns effekten först vid

bäddtemperaturen 950° C. Tenn och zink uppvisar väldigt liknande trender för askfördelningen, men mer tenn återfinns generellt i totalstoft. Då en hög andel zink är önskvärd för spridning på skogsmark är det fördelaktigt om zink binds i askpellets, något som kaliumaddition verkar påverka positivt.

Uppdelningen av miljöpåverkande grundämnen mellan olika askfraktioner kan ses som styrande vad gäller val av processtemperatur. Dessutom påverkar det vilken typ av additiv eller material som bör sameldas. Resultaten här tyder på att man bör välja en så hög temperatur för förbränning som möjligt utan att kompromissa med driftsäkerhet för anläggningen. Det krävs för att nå en hög grad av volatilisering av kadmium, krom och till viss del bly – men redan 800° C räcker för att andelen av silver och kvicksilver i askpellets ska sjunka till knappt detekterbara nivåer. En hög bäddtemperatur kan leda till att grundämnen som nickel och koppar anrikas något i bädden, men som visas ligger de halterna här under rekommenderade nivåer för spridning på skogsmark.

3.2.4 Växttillgänglighet hos fosfor i producerad askpellet

Växttillgänglighet hos fosfor i producerade askpellets baseras främst på lakning med ammoniumacetat/ättiksyralösning (AL-metoden), se tabell 10. Det är en standard som normalt används för att fosforklassificera jordprover och är därför lämplig för att bestämma urlakning av fosfor ur askpellets vilka också har ett högt mineraliskt innehåll. Vidare ges i tabell 10 värden för urlakning i vatten för de näringsämnena som diskuterats tidigare samt ett urval av miljöpåverkande grundämnen. Samtliga värden som anges är från askpellets producerade vid en bäddtemperatur av 800° C. På grund av låga halter i extraktionslösningen exkluderas några replikat från analysen för flera av de miljöpåverkande grundämnena, då resultatet var under detektionsgränsen. Därför exkluderas även standardavvikelsen då den i några fall endast baseras på ett prov. Kviksilver kunde inte analyseras alls på grund av för låga halter i proverna.

Tabell 10 Halter i mg/kg vid urlakning av grundämnen från askpellets producerade vid 800° C.

	Slam A	Slam A + K (P:K = 1:1)	Slam A + K + Ca (P:K:Ca = 1:1:1)	Slam B	Slam B + K (P:K = 1:1)	Slam B + K + Ca (P:K:Ca = 1:1:1)
Växttillgängligt fosfor (AL-metoden) mg/kg av TS						
P	2093 ± 116	1916 ± 407	2613 ± 28	1913 ± 20	1527 ± 119	3669 ± 67
P/P _{tot} ¹	2,1 ± 0,12	2,3 ± 0,49	3,4 ± 0,04	1,9 ± 0,02	1,9 ± 0,15	4,8 ± 0,09
Extraktion med vatten mg/kg av TS						
P	27,4 ± 0,18	83,9 ± 0,50	0,99 ± 0,15	56,5 ± 4,2	138,1 ± 1,8	2,40 ± 0,11
K	362 ± 15	21915 ± 270	16479 ± 983	764 ± 645	26339 ± 562	26482 ± 448
Ca	611 ± 10	394 ± 9,0	2527 ± 116	2036 ± 32	99 ± 6,6	4217 ± 200
Ag ²	0,001	0,002	0,003	0,001	0,003	0,002
As ²	0,670	0,20	0,10	0,74	0,15	0,10
Cd ²	0,010	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr ²	0,035	0,25	7,02	0,00	0,61	3,11
Cu ²	0,416	0,01	0,07	0,01	0,01	0,01
Ni ²	1,80	0,03	0,13	0,22	0,01	0,06
Pb ²	0,03	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03
Zn ²	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02

¹ Andel växttillgängligt fosfor av totalt fosfor i askpellets i procent.

² Kursiva siffror markerar att minst ett replikat hade halter under detektionsgränsen av grundämnet.

För växttillgänglig fosfor uppvisar slam A ingen signifikant skillnad mellan omodifierat slam och där kalium tillsatts. Vid addition av kalium och kalcium stiger däremot mängden växttillgänglig fosfor. Detsamma gäller för slam B där effekten av addition av både kalium och kalcium är ännu tydligare. Här syns tydligt att addition av endast kalium sänker mängden fosfor som lakas ut. De relativa halterna av växttillgänglig fosfor skiljer sig inte signifikant mellan de olika typerna av omodifierat slam. Om man jämför med sammansättningen hos askpellets ger addition av kalium och kalcium en stor ökning av andelen tillgänglig fosfor för båda typerna av slam. En relativ ökning av andelen fosfor i askpellets som är växttillgänglig kan eventuellt ske för slam A med inblandning av kalium, men den statistiska osäkerheten är för hög för att det kan slås fast.

Hur halterna av de näringsämnen som studerats här (P, K, Ca) förändras vid urlakning med vatten är intressant för att se hur mycket av tillförd näring som transporteras bort av vatten i marken på en spridningsyta. Fosfor uppvisar en trend som är liknande för de båda typerna av slam. Askpellets producerade av slam B ger upphov till mer vattenlösligt fosfor än de av slam A. Addition av kalium till omodifierat slam ger en signifikant höjning av mängden fosfor som är vattenlösligt. Däremot ger addition av både kalium och kalcium en mycket kraftig sänkning av mängden vattenlöslig fosfor. Relativt mängden ingående fosfor i askpellets kan mängden vattenlöslig fosfor betraktas som låg för samtliga bränslen, men jämfört med växttillgänglig fosfor är mängden vattenlösligt fosfor hög för slam med inblandning av kalium.

Kalium löses ut i vatten ungefär i dubbelt så hög grad ur slam B jämfört med slam A trots att kaliumhalten är lägre i slam B i de ej modifierade bränslena. Vid addition av kalium respektive kalium och kalcium till bränslet stiger dock mängden som löses ut kraftigt för båda typerna av slam. Det beror sannolikt på att de sulfater som bildats i dessa askpellets enligt tabell 8 har hög vattenlöslighet. Relativt mängden kalium i bränslet försvinner ungefär hälften i vattenlösning för samtliga bränslen där additiv blandats in.

Kalcium beter sig liknande som kalium för de ej modifierade slammen, det lakas ur betydligt mer från slam B än från slam A. Addition av endast kalium sänker däremot mängden kalcium som lakas ut i vatten, där den kraftigaste effekten syns för slam B. Minskningen av urlakning är så stor att askpellets från slam B med K_2CO_3 förlorar mindre kalcium ut i vattenlösning än vad slam A med kalium gör. Inblandning av både kalium och kalcium gör att kalcium återigen lakas ur i mycket högre grad från askpellets producerade av slam B.

För de miljöpåverkande ämnen som anges i tabell 9 är halterna som lakas ut i vatten generellt väldigt låga. Jämfört med halten av respektive grundämne i askpellets är de oftast under 1 %. Undantagen är krom vid inblandning av kalium och kalcium i båda slamtyperna samt nickel vid förbränning av slam A. Addition av kalium och kalcium i slam A gör att 8 % av krom i askpellet löses ut i vatten, motsvarande siffra för slam B är 5 %. Andelen nickel som löses ut från askpellets producerade vid förbränning av slam A är 3 %.

Laktesterna visar att mängden växttillgänglig fosfor är som störst för askpellets producerade av slam med inblandning av både kalium och kalcium. Laktesterna i vattenlösning tyder på att man med dessa additiv även sänker mängden fosfor som löses ut i vatten. Addition av endast kalium ger den lägsta växttillgängligheten av fosfor vid förbränning av slam B. Däremot ger addition av kalium i slam A ingen signifikant förändring av mängden växttillgänglig fosfor. Lakning av miljöpåverkande grundämnen tyder på att mängderna som lakas ut i vatten är låga. Det krävs alltså att man gör regelbundna analyser av mark där askpellets används som gödningsmedel för att se att högsta tillåtna halter av tungmetaller inte överstiger rekommenderade värden. Den låga lösligheten innebär dock att gödsling med askpellets inte bör medföra någon kraftig momentan ökning av tungmetaller i markvattnet, utan att urlakningen sannolikt sker över lång tid vilket borde leda till en liten miljöpåverkan.

4 Slutsatser

- En fosforutvinningsgrad på ofta över 80 % och för några försök uppemot 95 % kunde erhållas vid behandling av rötslam i en bubblande fluidiserad bädd i bänkskala (5 kW) det vill säga andelen fosfor som var kvar i framställda askpellets i förhållande till ingående ej termisk behandlad slampellets. Liknande siffror erhöles för näringsämnen kalcium och kalium såväl med som utan additivtillsats (CaCO_3 resp. K_2CO_3). Den näst största askfraktion som innehöll dessa näringsämnen återfanns i finare bäddfraktion (< 1,2 mm) och den något sprödare askpellets producerad av slam A gav upphov till en högre andel fin bäddfraktion. Då försöken med enstaka pellets i en rörugn visar på att de huvudsakliga asktransformations-reaktionerna sker inom den tid det tar för slampelletsen att brinna upp (några minuter) bör en optimerad hållfasthet såväl som uttagsprocess från bädden kunna ge ännu högre utvinningsgrader av fosfor än de som erhöles i detta arbete.
- Fosfor återfinns i askpelletsen som whitlockit, $\text{Ca}_9\text{KMg}(\text{PO}_4)_7$, oavsett additiv och förbränningstemperatur med lite olika sammansättning av Ca, K, Mg och Fe inbäddat i fosfatstrukturen. Den högst andelen whitlockit återfinns i slamprov eldade vid 950° C där K och Ca adderats. Whitlockit är ett relativt fosforrikt mineral vilket kan ses som en fördel när det gäller användning som gödningsmedel. Laktesterna visade också att mängden växttillgänglig fosfor är som störst för askpellets producerade av slam med inblandning av både kalium och kalcium. Laktesterna i vattenlösning tyder på att man med dessa additiv även sänker mängden fosfor som löses ut i vatten.
- Andelen silver och kvicksilver reducerades till mycket låga nivåer (knappt detekterbara) i den producerade askpelletsen. Kadmium, bly, arsenik och zink kunde reduceras till 20–40 % av ingående halt i slammet vid den högre bäddtemperaturen (950° C). Övriga tungmetaller som koppar, nickel och krom kunde ej reduceras i någon större omfattning. Lakning av miljöpåverkande grundämnen från de producerade askpelletsarna tyder dock på att mängderna som lakas ut i vatten är låga.
- Halten av kadmium relativt fosfor sjunker kraftigt i askpellets jämfört med i slam, men framtida krav på högsta förhållande mellan Cd/P kan göra att sameldning eller andra åtgärder behövs. Med normala fosforgivor på 10–15 kg/ha·år på åkermark uppfyller nästan samtliga producerade askpellets kraven för maximal kadmiumtillförsel fram till 2025 (högst 0,37 g Cd/ha·år) redan idag.
- Utifrån de två olika slamproverna som nyttjats i detta arbete, ett slam fällt med järnsulfat och ett fällt med polyaluminiumhydroxikloridlösning, vilka båda har typiska sammansättningar vad gäller innehåll av askbildande huvudkomponenter och spårelement i jämförelse med tidigare karakteriserade svenska slam, framgår att de producerade askpelletsarna har sånär som på koppar lägre tungmetallhalter än gällande gränsvärden för spridning av askprodukter på skogsmark. Halten fosfor hos bildade

askpellets – även utan innehåll av additiv – är högre än rekommenderade lägsta halt för spridning på skogsmark. Kalium och kalcium måste adderas i relativt rikliga proportioner för att nå upp till rekommenderade halter för spridning på skogsmark. Spridning på åkermark bestäms av hur mycket fosfor eller miljöpåverkande ämnen som får spridas per hektar och år, där 22 kg fosfor per hektar och år är maximal spridning för de flesta svenska jordar men 10–15 kg/ha·år är mer normalt. Trots att Cd-halten i askpellets är något hög kan en normal fosforgiva ges med 11 av 12 askpellets producerade i studien enligt REVAQ-certifiering. Anrikningen av exempelvis Cu, Sn och Zn i askpellets gör att halterna överstiger gränsvärdena för åkermark för vissa askpellets. Generellt produceras askpellets med höga halter fosfor relativt miljöpåverkande grundämnen, men sameldning med biobränsle kan förbättra dessa egenskaper.

- Totalt tyder resultaten från förbränningsförsöken tillsammans med analyser och lakttester av askpellets på att en sameldning/samgranulering med ett kalium- och kalciumrikt biobränsle, eventuellt ett så kallat åkerbränsle, är att rekommendera för att behålla så mycket oorganiskt material som möjligt i askpellets samtidigt som mest andel växttillgängliga fosfater bildas och kalium och kalciumhalterna uppgår till rekommenderade lägsta nivåer. Baddtemperaturen bör väljas så högt som är möjligt utan att förlora driftsäkerhet p g a baddsintring och beläggingsbildning. I detta arbete har baddtemperaturer på 950° C kunnat användas utan att askrelaterade driftsproblem erhållits även vid en relativt hög tillförsel av kaliumadditiv. Det senare visar på möjligheten att samelda/granulera problematiska kaliumrika åkerbränslen med slam för att därigenom kunna introducera svåra biobränslen i fluidiserad baddteknik. Eventuella patogener och läkemedelsrester i rötslammet förstörs också under förbränningsprocessen vilket gör askpellets mer lämpligt som gödningsmedel än obehandlat rötslam.

5 Referenser

- Boman, C., Öhman, M., Nordin, A. (2006). *Trace element enrichment and behaviour in wood pellet production and combustion processes*. Energy&Fuels, 20, 993–1000.
- Boström, D., Eriksson, G., Boman, C., Öhman, M. (2009). *Ash transformations in fluidized bed combustion of rapeseed meal*. Energy&Fuels, 23, 2700–2706.
- Boström, D., Skoglund, N., Grimm, A., Boman, C., Öhman, M., Broström, M., Backman, R. (2012). *Ash transformation chemistry during thermochemical conversion of biomass*. Energy&Fuels, 26, 85–93.
- Fick, J., Lindberg, R.H., Kaj, L., Brorström-Lundén, E. (2011). *Results from the Swedish National Screening Programme 2010, Subreport 3. Pharmaceuticals*. IVL Report B2014.
- Grimm, A., Skoglund, N., Boström, D., Öhman, M. (2011). *Bed agglomeration characteristics in fluidized quartz bed combustion of phosphorus rich biomass fuels*. Energy&Fuels. 2011, 25, 937–947.
- Gyllenhammar M. et al. (2007). Ramprogram – Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem, Etapp 2. Rapport nr 1037, Värmeforsk December 2007, ISSN 1653–1248.
- Herstad, S, et al. (2011) Ramprogram – Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem, Etapp 3. Rapport nr 1167, Värmeforsk Januari 2011, ISSN 1653–1248.
- Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) (2011). National Institute of Standards and Technology, Fachinformationzentrum Karlsruhe: Karlsruhe, Germany.
- Kärrman, E., Malmqvist, P-A., Rydhagen, B., Svensson, G. (2007). *Utvärdering av REVAQ-projektet*. Svenskt Vatten Utveckling, Rapport nr 2007-02.
- Naturvårdsverket (2001). *Halter av 61 spårelement i avloppsslam, stallgödsel, handelsgödsel, nederbörd samt i jord och gröda*. Naturvårdsverket rapport 5148. ISBN 91-620-5148-2.
- Nordin, A., Backman, R. (1998), *Heavy metal behaviour during combustion and gasification of biomass fuels-comparison between chemical equilibrium and experimental results*. In: Obernberger I, editor. *Ashes and particulate emissions from biomass combustion – formation, characterization, evaluation, treatment*. Graz: dbv-Verlag; 1998 p. 119–134.
- SFS 1998:944 *Förordning om förbud m.m. i vissa fall i samband med hantering, införsel och utförsel av kemiska produkter*.
- Skogsstyrelsen (2001), *Rekommendationer vid uttag av skogsbränsle och kompensationsgödsling*, Skogsstyrelsens Meddelande 2:2001, ISSN 1100-0295.

SNFS 1994:2 *Skydd för miljön, särskilt marken, när avloppsslam används i jordbruket.*

SNFS 1998:4 *Statens naturvårdsverks föreskrifter om ändring i kungörelsen om skydd för miljön, särskilt marken, när avloppsslam används i jordbruket.*

Svenskt Vatten (2012), *Regler för certifieringssystemet REVAQ – återvunnen växtnäring.* Utgåva 2.2.

The Powder Diffraction File, PDF-2 (2004). International Center for Diffraction Data: Newtown Square, PA.

Värmemekanik AB, Patent nr C2-526 600 (2005). *Metod för termisk behandling av brännbart, fosforinnehållande material samt användning av ett system för genomförande av metoden,* Rolf Lund, Bjärred, Värmemekanik AB.

Öhman M. (1999). *Experimental studies on bed agglomeration during fluidized bed combustion of biomass fuels.* PhD Dissertation, Umeå University.

Öhman, M., Hedman, H., Boström, D., Nordin, A., Brus, E. (2003) *Försök med termisk behandling av avloppsslam i bubblande fluidbädd i bänkskala.*



Box 47607, 117 94 Stockholm
Tel 08 506 002 00
Fax 08 506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se