

RE: SOURCE

Slutrapport för projekt

Återbruk av bäddsand från fluidbäddpannor

Projektperiod: Juni 2017 – April 2018
Projektnummer: 44232-1
Diarienummer: 2017-001968

Med stöd från:



STRATEGISKA
INNOVATIONS-
PROGRAM

Återbruk av bäddsand från fluidbäddpannor

Reuse of bed material from fluidized bed boilers

Titel på projektet – svenska Återbruk av bäddsand från fluidbäddpannor
Titel på projektet – engelska Reuse of bed material from fluidized bed boilers
Universitet/högskola/företag RISE Energy Technology Center (RISE ETC)
Adress Box 726; 941 28 Piteå
Namn på projektledare Fredrik Weiland (RISE ETC)
Namn på ev övriga projektdeltagare Jurate Kumpiene, Chloe Protopapa och Marcus Öhman (Luleå tekniska universitet), Alexey Sepman (RISE ETC), Urban Lundmark (Smurfit Kappa Piteå), Rickard Pellny (Övik Energi), Simon Lysell (Umeå Energi), Robert Stensson (Kalmar Energi), Karl Selander (Jämtkraft), Anna Wikman (BDX)
Nyckelord: 5-7 st Fluidbädd, bäddsand, agglomerering, återvinning, förbränning

Med stöd från:



STRATEGISKA
INNOVATIONS-
PROGRAM

Förord

Närmare 100 svenska fluidbäddpannor eldas med biobränsle och/eller avfall. Agglomerering av aska och bäddmaterial är en av de största utmaningarna. Det förhindras genom att avlägsna stor mängd bäddsand och bottenaska från eldstaden. Huvuddelen av denna fraktion går i dagsläget till deponi. Syftet med detta förprojekt var att långsiktigt bidra till minskad förbrukning av jungfrulig sand genom förbättrade metoder för sandregenerering och återföring till bädden. Projektet, som genomförs tillsammans med fem svenska fluidbäddpanneägare och en leverantör av jungfrulig bäddsand, har också arbetat för att identifiera och föreslå andra lämpliga applikationer för återvunnen bäddsand/bottenaska för ett optimalt resursutnyttjande och minskade deponimängder.

Innehållsförteckning

Sammanfattning	3
Summary	4
Inledning och bakgrund	6
Genomförande	7
Analys av bäddsandsprover med SEM/EDS	10
Miljömässig karakterisering av bäddsand och rejekt.....	10
Genomförande	10
Partikelstorleksfördelning	11
Totalämnesanalys (XRF)	11
En-steps lakning.....	11
Sekventiell lakning	11
Fosforextraktion.....	12
Resultat och diskussion.....	12
Bäddsandsanalys med SEM/EDS	12
Smurfit Kappa Piteå.....	12
Umeå Energi	15
Övik Energi.....	17
Kalmar Energi.....	18
Jämtkraft	19
Miljömässig karakterisering	20
Zink i partikelstorleksfraktioner	21
Aska som skogsgödsel	22
Zinklakbarhet	23
Materialens beteende i olika miljöer.....	23
Materialens lämplighet som skogsgödsel vs som konstruktionsmaterial	25
Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg	26
Publikationslista.....	27
Projektkommunikation.....	27
Referenser	27
Bilagor	28

Sammanfattning

Förbränning i fluidbäddpannor är den mest lämpade tekniken för fuktigt bibränsle och används idag vid närmare 100 svenska anläggningar. Ett av de största driftsproblemen förknippade med fluidbäddpannor är agglomerering av bäddmaterial. Agglomerering kan leda till försämrad fluidisering och i värsta fall total sintring av bädden med kostsamma underhållsstopp som följd. Agglomereringsförhindrande åtgärder inom industrin är bl.a. att hålla en hög sandomsättning i bädden för att på så sätt avlägsna bioaska och kladdiga partiklar. Utmatad bottenaska/bäddsand, s.k. rejekt, läggs idag huvudsakligen på deponi. Rejektfraktionen har många gånger förhöjda halter av vissa askbildande element för att kunna nyttjas i andra tillämpningar. Zink (Zn) är ett sådant exempel. Projektets ambition var att bringa klarhet hur Zn är associerad med bottenaska/bäddsand, samt om rejekt kan användas i andra tillämpningar, t ex som konstruktionsmaterial inom väg- och byggbranchen.

Projektet inleddes med provtagning av bäddsand och bottenaska från fem olika fluidbäddpannor vid; Smurfit Kappa Piteå, Umeå Energi, Övik Energi, Kalmar Energi och Jämtkraft. Bottenaskan består av originalsandkorn, externa mineralkorn (kontaminerat material som följer med bränslet), enskilda askkomponenter och askkomponenter associerade med originalsandkorn och externa mineralkorn. Provtogs från två olika provtagningspositioner i respektive panna, dels direkt från bäddens utmatningsskruvar och dels från den rejektfraktion som inte recirkuleras tillbaka till pannan. Det förstnämnda provet, hädanefter benämnd Bäddsand, representerar förhållandena i bädden, medan det sistnämnda provet (Rejekt) representerar vad som idag till stor del läggs på deponi. Från varje panna togs prover vid tre olika provtagningstillfällen under ca en veckas drift, dvs. ungefär ett prov varannan dag.

Varje prov delades sedermera i två representativa delar, varav den ena halvan användes för miljömässig karakterisering vid avdelningen för avfallsteknik vid Luleå tekniska universitet, medan den andra halvan analyserades med avseende på elementarsammansättning och morfologi m.h.a. SEM/EDS (svepelektronmikroskopi/energidispersiv röntgenspektroskopi).

Analyserna av bäddsand visade på förekomst av både gamla kvartskorn och kvartskornsderivat innehållande alkalisilikater hos vissa av pannorna. Med utgångspunkt från dessa resultat bör man vara försiktig med att reducera den redan relativt låga bäddomsättningen ytterligare, utan istället fokusera på alternativt nyttjande av utmatad bottenaska, s.k. rejekt.

Zinkhalten i aska brukar vara den begränsade faktorn för askåterföring till skogen. Inga analyserade prover från de fem pannorna som ingick i denna studie överskred den av Skogstyrelsen rekommenderade maxhalten av Zn i aska (dvs 7000 mg/kg). Alla analyserade askor är därför lämpliga att användas som skogsgödsel med avseende på zinkhalt.

Provsiktning och analys av Zn i sorterade partikelstorleksfraktioner visade ingen tydlig generell anrikning av Zn i någon storleksfraktion. Enligt Naturvårdverkets rekommendationer på zinknivåer för aska, som kan användas som konstruktionsmaterial inom väg- och byggbranschen, uppfyller samtliga askor kravet på lakbara Zn-halter. Däremot överskrids den rekommenderade totala Zn-halten på 120 mg/kg av samtliga rejekt prover, vilket är en nivå som inte ens många originalsandprover klarar att uppfylla. Resultaten i denna studie visade att ca 40 % av den totala Zn-halten var starkt bunden till materialmatrisen och kommer därmed med stor sannolikhet inte lösas upp under vanligt förekommande miljöförhållanden. Det innebär därför en minimal risk för spridning till grund- och ytvatten samt till levande organismer.

Rejektfraktionen från pannorna i studien bör således kunna användas både till skogsgödsling och som konstruktionsmaterial, men en material- och platsspecifik riskbedömning rekommenderas i varje enskilt fall.

Summary

Combustion in fluidized bed boilers is the most suitable technique for moist biofuel and is currently used in nearly 100 Swedish plants. One of the biggest operating problems in fluidized bed boilers is the agglomeration of bed material. Agglomeration can lead to impaired fluidization and, in worst case, total sintering of the bed with costly maintenance stops as a consequence. Agglomeration preventive measures in industry include to keep a high sand turnover in the bed, thus removing bio ash and sticky particles. Disposed bottom ash / bed sand, so-called reject, is today mainly deposited on landfills. The reject fraction has many times elevated levels of certain ash-forming elements to be used in other applications. Zinc (Zn) is such an example. The project's ambition was to clarify how Zn is associated with bottom ash / bed sands, and if rejects can be used in other applications, such as construction materials in roads and buildings.

The project began with sampling of bed sand and bottom ash from five different fluid bed boilers at; Smurfit Kappa Piteå, Umeå Energy, Övik Energi, Kalmar Energy and Jämtkraft. Bottom ash consists of original sand grains, external mineral granules (contaminated material that accompanies the fuel), individual ash components and ash components associated with original grains and external minerals. Samples were taken from two different sampling positions in the respective boiler; directly from the bed output screws and from the reject fraction that is not recycled back to the boiler. The former sample, hereinafter referred to as bed sand, represents the conditions in the bed, while the latter test (reject) represents what is currently largely deposited on landfills. From each boiler samples were taken at three different sampling times during about one week of operation, i.e. about one sample every other day.

Each sample was later divided into two representative parts, one of which was used for environmental characterization at the waste engineering department at Luleå University of Technology, while the other half was analyzed with regard to elemental

composition and morphology using SEM / EDS (scanning electron microscopy / energy dispersive x-ray spectroscopy).

The analyzes of bed sands showed the presence of both old quartz grain and quartz grain derivatives containing alkali silicates in some of the boilers. Based on these results, care should be taken to reduce the already relatively low bed sand turnover further, instead focusing on alternative utilization of discharged reject fraction.

The zinc content of ash is usually the limited factor for ash recycling to the forest. None of the analyzed samples from the five boilers exceeded the maximum recommended concentration of Zn in ash (ie 7000 mg / kg) recommended by the Swedish Forest Agency. All analyzed ashes are therefore suitable for use as forest fertilizer with respect to zinc content.

Sieving and analysis of Zn in sorted particle size fractions showed no clear general enrichment of Zn in any size fraction. According to the Swedish Environmental Protection Agency's recommendations on zinc levels in ashes to be used as construction materials in the road and construction industry, all ashes meet the requirement for leachable Zn level. On the other hand, the recommended total Zn content of 120 mg / kg was exceeded by all samples. The results in this study showed that approximately 40% of the total Zn content was strongly bound to the elemental matrix and will, therefore most probably, not be dissolved under common environmental conditions. This means a minimal risk of spreading to groundwater and surface-water as well as to living organisms.

Thus, the reject fraction from the boilers in this study could be used as forest fertilizers as well as construction materials, but a material and site-specific risk assessment is recommended in each case.

Inledning och bakgrund

Förbränning i fluidbäddpannor (FB-pannor) är den mest lämpade tekniken för fuktigt biobränsle och används idag vid närmare 100 svenska anläggningar. Ett av de största driftsproblemen förknippade med fluidbäddpannor är agglomerering av bäddmaterial. Agglomerering kan leda till försämrad fluidisering och i värsta fall total sintring av bädden med kostsamma underhållsstopp som följd. Biobränsleaska innehåller stor andel alkali- (framförallt kalium, K) och alkaliska jordartsmetaller (framförallt kalcium, Ca). Dessa element bildar tillsammans med kisel (Si) från kvartshaltig natursand en omgivande alkalirik silikat-beläggning runt och ibland i ursprungssandkornen. För kombinerade biobränsle- och avfallspannor styr avfallsdirektivet förbränningen mot $>850\text{ °C}$ och en uppehållstid >2 sekunder. Alkalisilikater har smälttemperaturer från 710 °C och uppåt beroende på sammansättning (Grimm, Öhman, Lindberg, Fredriksson, & Boström, 2012), vilket betyder att de kan vara i smält form vid normal bäddtemperatur i vanliga fluidbäddpannor. Dessa beläggningsskikt anses vara den dominerande orsaken till agglomereringsproblematiken (Brus, Öhman, & Nordin, 2005). Den generella trenden är att smälttemperaturen för alkalisilikaterna ökar om Ca anrikas. Mycket unga beläggningsskikt består oftast av en K-rik silikatsmälta. Kontinuerlig diffusion av Ca in till skiktet, via de Ca-rika askpartiklar som fastnar på bäddkornsytan, leder till att andelen smälta minskar och att kristallina Ca-silikater börjar bildas i takt med att skiktet åldras. Det betyder att skiktet blir mer Ca-rikt över tiden, vilket också minskar risken för agglomerering orsakad av klibbiga lager på bäddmaterialet (He, Ji, Boström, Backman, & Öhman, 2016). Lagertillväxten är initialt någon μm per dygn men avtar paraboliskt med tiden (Brus, Öhman & Nordin 2005). För äldre kvartskorn bildas efterhand (1-2 veckor gamla korn) ett kaliumrikt silikatlager inuti kvartskornet (ett s k spricklager) vid eldning av typiska skogsbränslen. Efterhand kan tillväxten av dessa spricklager leda till att kvartskornet kan gå sönder och bilda små kaliumrika silikatsmältor som kan fastna på väggar i eldstad och cyklon (He, Skoglund, & Öhman, Time-Dependent Crack Layer Formation in Quartz Bed Particles during Fluidized Bed Combustion of Woody Biomass, 2017). På dessa bäddkornsderivat kan sedan yngre bäddkorn fastna och tillsammans bildar dessa bäddmaterialbeläggningar på eldstadsväggar, cyklonväggar och återföringsrör/-gälar (Tranvik, Öhman, & Sanati, 2007).

Agglomereringsförhindrande åtgärder inom industrin är bl.a. att hålla en hög sandomsättning i bädden för att på så sätt avlägsna bioaska och kladdiga partiklar. Även med den förhållandevis låga sandomsättningen i Smurfit Kappa Piteås biopanna, så avlägsnas uppemot ca 15 ton bottenaska per dygn, vilket motsvarar ett lastbilslast om dagen för den $132\text{ MW}_{\text{th}}$ stora pannan. Utmatad bottenaska/bäddsand läggs idag huvudsakligen på deponi. Tillförsel av proportionerlig mängd jungfrulig bäddsand är dels tärande på våra naturresurser, men innebär dessutom en betydande kostnad för industrin i samband med inköp, samt transporter till och från anläggningen.

Fraktionen sand/bottenaska har många gånger förhöjda halter av vissa askbildande element för att kunna nyttjas i andra tillämpningar. Zink (Zn) är ett sådant exempel. Projektets ambition är att bringa klarhet hur Zn är associerad med bottenaska, samt om

sand/bottenaska kan användas i andra tillämpningar, t ex som konstruktionsmaterial inom väg- och byggbranschen.

Genomförande

Projektet inleddes med provtagning av bäddsand och bottenaska från de fem olika fluidbäddpannorna. Bottenaskan består av originalsandkorn, externa mineralkorn (kontaminerat material som följer med bränslet), enskilda askkomponenter och askkomponenter associerade med originalsandkorn och externa mineralkorn. Prov togs från två olika provtagningspositioner i respektive panna, dels direkt från bäddens utmatningsskruvar och dels från den rejektfraktion som inte recirkuleras tillbaka till pannan. Det förstnämnda provet, hädanefter benämnd Bäddsand, representerar förhållandena i bädden, medan det sistnämnda provet (Rejekt) representerar vad som idag till stor del läggs på deponi. Från varje panna togs prover vid tre olika provtagningstillfällen under ca en veckas drift, dvs. ungefär ett prov varannan dag. Fluidbäddpannornas driftbetingelser, så som t.ex. bränslelast och temperaturer, registrerades i samband med varje specifikt prov. Pannspecifikationer och driftbetingelser vid provtagning sammanfattas i Tabell 1.

Varje prov delades sedermera i två representativa delar, varav den ena halvan användes för miljömässig karakterisering vid avdelningen för avfallsteknik vid Luleå tekniska universitet, medan den andra halvan analyserades med avseende på elementarsammansättning och morfologi m.h.a. SEM/EDS (svepelektronmikroskopi/ energidispersiv röntgenspektroskopi).

Tabell 1. Anläggnings-specifikationer och driftbetingelser vid provtagning av bäddsand och bottenaska.

Anläggning	Smurfit Kappa Piteå	Umeå Energi	Övik Energi	Kalmar Energi	Jämtkraft
Anläggningstyp	BFB ¹	BFB	BFB	BFB	CFB ²
Designkapacitet (MW)	132	110	130	90	125
Tillverkare	Kvaerner	Andritz	Valmet	Valmet	Foster Wheeler
Pannsand (storleksfraktion)	BDX ³ (0,5/1,2)	BDX (0,5/1,2)	BDX (0,5/1,2)	B95 ⁴	BDX (0,2/0,6)
<u>Driftbetingelser vid provtagning</u>					
Bränslelast (MW)	58-82	50-61	54-68	28	42-85
Sandmängd i pannan (ton)	120	180	135	100	40
Omsättning jungfrulig sand (ton/dygn)	9,5	6,6	10	3,2	2,3
Utmatning bottenaska (ton/dygn)	10	2	12	i.u.	Ingen uppgift (i.u.)
Utmatning flygaska (ton/dygn)	7	17	5	i.u.	i.u.
Primärluft (Nm³/s)	11,3	7,1	14,0	11	13-18
(°C)	223	190	196	185	173
Sekundärluft (Nm³/s)	4,4	14,2	5,2	3,4	7,5-18
(°C)	219	193	208	185	179
Tertiärluft (Nm³/s)	2,1	-	0,2	0,8	-
(°C)	219	-	208	192	-
Rökgasrecirkulation (Nm³/s)	5,5	10,6	3,2	-	-
Bäddtemperatur (°C)	830	760	830	850	-

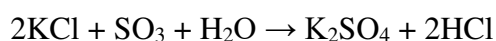
¹ BFB - Bubblande fluidbädd

² CFB – Cirkulerande fluidbädd

³ BDX – Kvantshaltig natursand levererad av BDX Piteå

⁴ B95 – Kvantshaltig natursand (B95) från Baskarp

Framförallt Jämtkrafts panna hade stora lastvariationer mellan de olika provtagningsstillfällena. Därför presenteras vissa värden i Tabell 1 med intervall för högsta och lägsta värdet under provtagningsperioden. Övriga tabellvärden är medelvärderade. Samtliga pannor använder sig av en pansand som består av siktad natursand med högt kvartsinnehåll. Varje panna hade sin specifika bränslemix vid provtagningsperioden (se Tabell 2). Smurfit Kappa utmärkte sig genom att huvudsakligen elda bark (84 %). I övriga pannor utgjorde bark ca 30-55 % av bränslemixen. Istället eldades större andel spån (20-36 %). Övik Energi och Jämtkraft tillsatte en mindre andel torv i bränslemixen. Torv är ett lämpligt bränsle för samförbränning med biomassa eftersom mängden alkaliklorider i rökgaserna minskar (t.ex. KCl(g)), vilket också leder till reducerad risk för korrosion på överhettartuber (Kassman, Pettersson, Steenari, & Åmand, 2013). Umeå Energi och Kalmar Energi tillsatte istället svavelgranuler till bränslet under provtagningsperioden för att uppnå samma effekt genom att sulfatisera gasformigt KCl(g) via reaktionen:



Tabell 2. Bränslemix för de fem fluidbäddpannorna under provtagningsperioden.

<i>Anläggning</i>	<i>Smurfit Kappa Piteå</i>	<i>Umeå Energi</i>	<i>Övik Energi</i>	<i>Kalmar Energi</i>	<i>Jämtkraft</i>
<i>Bark (%)</i>	84	55	44	30	30
<i>Grot (%)</i>	1	5	-	50	10
<i>Stamvedsflis (%)</i>	2	10	-	-	15
<i>Returflis (%)</i>	6	-	-	-	10
<i>Spån (%)</i>	2	30	36	20	30
<i>Torv (%)</i>	-	-	16	-	5
<i>Bioslam & Fiberrejekt (%)</i>	5	-	4	-	-
<i>Summa</i>	100	100	100	100	100

Från Tabell 1 går det utläsa att det skiljer en del i vad gäller pannornas driftbetingelser. Exempelvis körde Umeå Energi med förhållandevis litet flöde primärluft och rätt stor andel rökgasrecirkulation (tillsattes i primärluften). Bäddtemperaturen i Umeå Energis panna var också lägst i jämförelse med de övriga pannorna.

Analys av bäddsandsprover med SEM/EDS

Representativa bäddsandsprover gjöts in i epoxi följt av slipning och polering för att erhålla fina tvärsnittsytor på sandkornen. Proverna analyserades sedan med hjälp av svepelektronmikroskopi (SEM, Hitachi TM3030Plus) med EDS-detektor (energidispersiv röntgenspektrometer, Bruker XFlash 430-H). Framförallt tjockleken och sammansättningen på sandkornens beläggningsskikt studerades och jämfördes.

Miljömässig karakterisering av bäddsand och rejekt

Syftet med denna del av projektet var att undersöka miljömässiga egenskaper hos bäddsand och utforska dess möjliga tillämpningsområden.

Zink (Zn) är det kritiska ämne som vanligtvis anrikas i bäddsanden och begränsar dess återföring till skogsmark. Enligt Skogsstyrelsens rekommendationer (Skogsstyrelsen, 2008), ska aska ha minst 500 mg/kg Zn och högst 7000 mg/kg Zn för att kunna återföras till skogen. Även begränsningar på andra ämnen anges.

Huvudfrågan i detta fall är hur är Zn associerad med bäddsand och/eller rejekt? Dvs, kan man avskilja någon/några fraktioner som är anrikade på Zn? På det sättet skulle man kunna minska mängden material med förhöjda halter av Zn för vidare hantering. De avskilda rena fraktionerna skulle även kunna användas i andra tillämpningar, t ex som konstruktionsmaterial inom väg- och byggbranschen. Huvudfrågan som ska besvaras i detta fall är huruvida det finns miljörisker med Zn-spridning från bäddsand i sådana tillämpningar eller inte. För att kunna svara på denna fråga, behöver materialet undersökas med avseende på ämnens lakbarhet i olika miljöer (t ex oxiderande, reducerande, försurade).

Totala metallhalter i aska har ofta liten relation med lakbara halter och därigenom med miljörisker. Metallöslighet beror på i vilka föreningar (kemiska former) och mineralfaser som dessa metaller uppstår. För att kunna uppskatta mängden Zn som finns bundna i olika faser (t ex karbonater, bundna till oxider, sulfider) och på så sätt förutse deras lakbarhet vid olika miljöförhållanden kan en sekventiell lakning tillämpas. Metoden baseras på utlakning av material i flera steg där starkare lösningsmedel och mer aggressiva lakningsförhållanden används successivt på samma prov för att laka ut hårdare bundna metaller. Denna information kan sedan användas för att välja lämpliga materialhanteringsmetoder.

Genomförande

Prover från de fem fluidbäddpannorna i studien, uppdelade i ”rejekt” och ”bäddsand” fraktioner, levererades till LTU Miljölaboratorium. Proverna bestod av tre replikat per material tagna olika dagar. Mängden prover varierade mellan 1,4 och 3,7 kg per prov. Alla prover (totalt 30) hanterades separat.

Materialen har karakteriserats enligt standardiserade metoder med avseende på pH, konduktivitet (ISO 7888, 1985) samt torrhalt (TS) (SS 028113, 1981).

Partikelstorleksfördelning

Proverna har sorterats genom torrsiktning i 15 partikelstorleksfraktioner, >25; 20; 10; 6,3; 5; 4; 2; 1; 0,63; 0,5; 0,4; 0,315; 0,2; 0,16; <0,063 mm enligt ISO/TS 17892-4. Vikt på varje fraktion noterades.

Totalämnesanalys (XRF)

Ett delprov av varje partikelstorleksfraktion maldes, homogeniserades och analyserades för totalhalt av ämnen med röntgenfluorescensspektrometri (XRF).

En-steps lakning

En-steps batchvisa lakttest med L/S 10 användes för att bestämma utlakningen av metaller från varje partikelstorleksfraktion av rejekt och hela bulkprov av sand enligt EN 12457/4. Till lakningen användes avjoniserat vatten och en rotationsutrustning med 7 rpm i 24±1h. Suspensionen av material och vatten filtrerades genom 45 µm membranfilter. Elektrisk konduktivitet och pH uppmättes på filtraten. Metallinnehållet i filtraten analyserades med ICP-OES (Perkin–Elmer Optima 2000 DV) i Miljölaboratoriet vid Luleå tekniska universitet.

Sekventiell lakning

Alla siktade delprov av rejekt har slagits ihop till ett prov och homogeniserades. Sandprover har använts som de levererades. Ett gram av varje homogeniserat provmaterial tillsattes i Teflon-rör och lakades i fem steg (Tabell 3). Lakvattnen analyserades med avseende på Zn med hjälp av ICP-OES.

Tabell 3. Sekvens av lakning av material och betydelse av de fem fraktionerna med avseende på miljörisker.

Steg	Form	Laklösning	Kommentarer
I	Utbytbara metallformer	1.0 M NH ₄ -acetat, pH 6,5 i 16 h	Här frigörs ämnen som är lösliga och kan lätt bytas ut mot andra konkurrerande joner i vatten. Utgör högsta miljörisker.
II	Metaller bundna i karbonater (syralösliga)	1 M Na-acetat, pH 5,0 i 5 h	Kemiska metallformer som är känsliga mot miljöförsurning
III	Metaller bundna till järn- och manganoxider (reducerbara)	0.04 M NH ₂ OH·HCl i 25 % ättiksyra, pH 2,0 i 96°C i 6 h	Ämnen frigörs om redox-potentialen sjunker (vattenmättad miljö, minskad syrediffusion, förhöjd syreförbrukning etc.)
IV	Metaller bundna till organiskt material och i sekundära sulfider (oxiderbara)	30 % H ₂ O ₂ i 85°C i 1 h	Här används en starkt oxiderande lösning som i stort sätt lakar ut allt som finns kvar i lakbara fraktioner. Efterliknar förhållanden vid övergång från kraftigt reducerande till oxiderande
V	Överblivna metaller (eller residualen)	Kungsvatten (HNO ₃ : HCl, 1:3 v/v) i 195 °C i 10 min	Ämnen är hårdbundna i materialmatrisen (oftast silikater) och betraktas som icke lösliga under de vanligt förekommande miljöförhållandena. Utgör försumbara miljörisker

Fosforextraktion

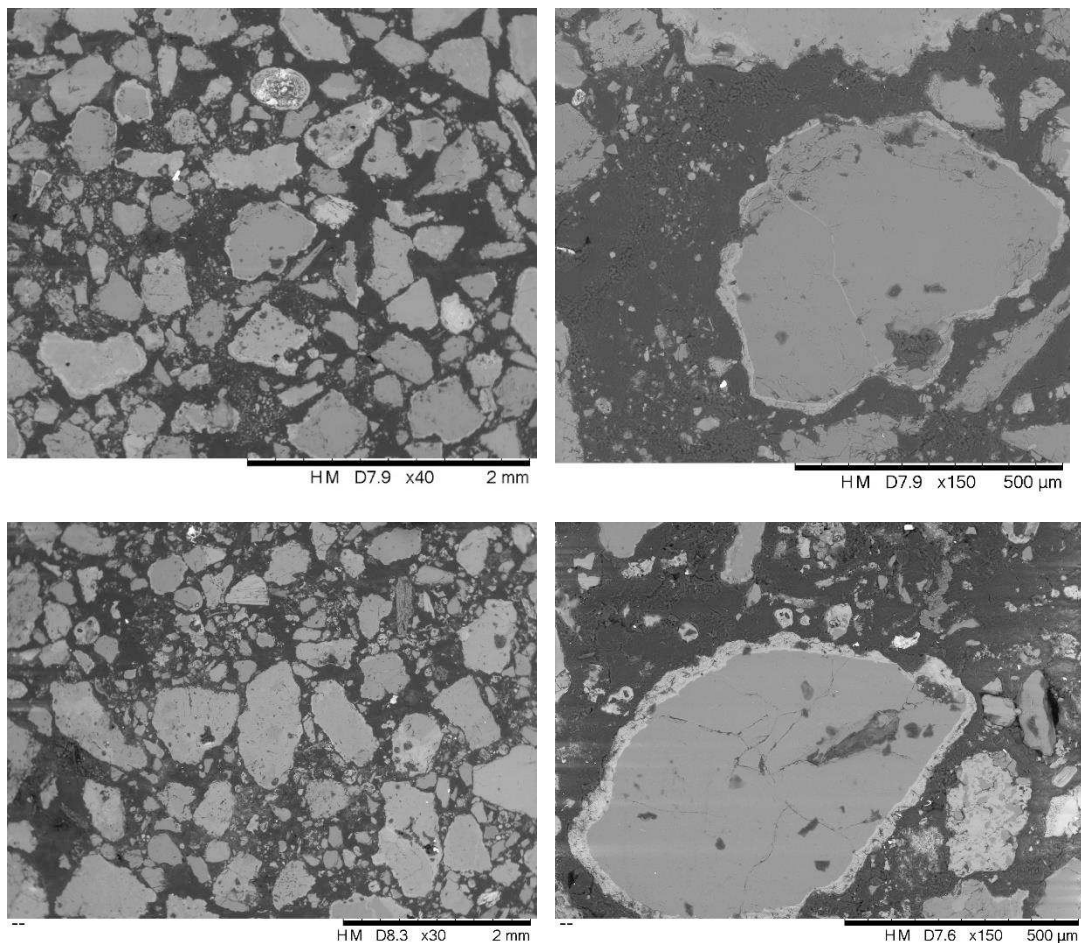
Växttillgänglig fosfor (P) extraherades i 0,02 M kalciumlaktat - 0,01 M HCl-lösning vid pH 3,7. Prover blandades med lösningen och skakades på en rotationsutrustning i 90 min i rumstemperatur. Suspensionen av material och vatten filtrerades genom 45 µm membranfilter och analyserades med ICP-OES.

Resultat och diskussion

Bäddsandsanalys med SEM/EDS

Smurfit Kappa Piteå

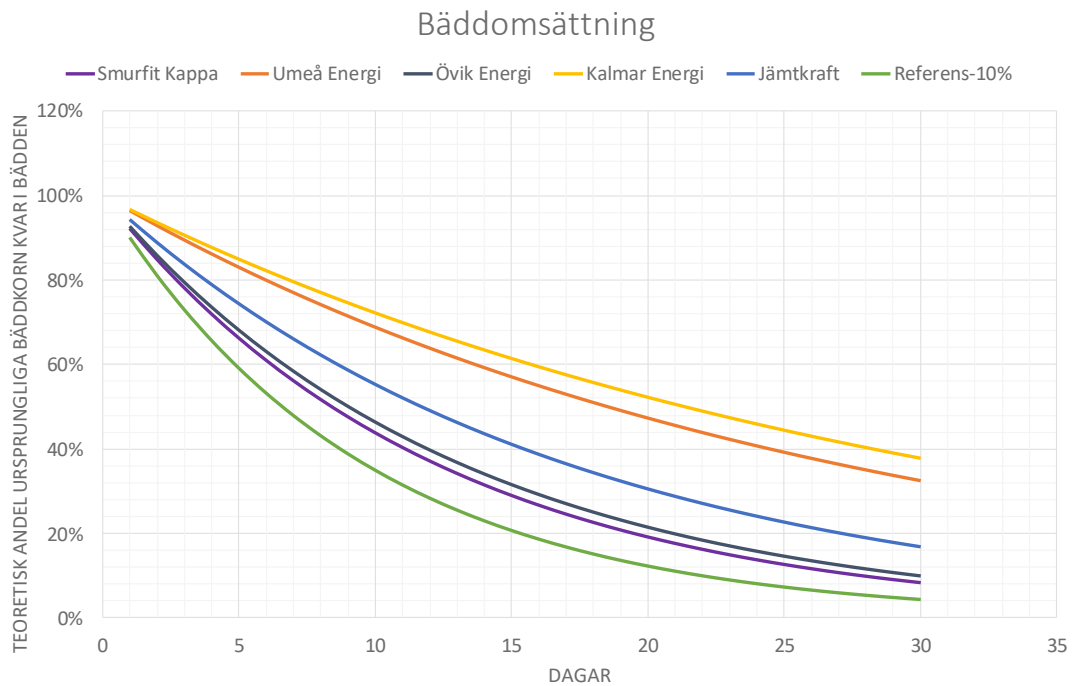
Smurfit Kappas biopanna går i stort sett kontinuerligt över året. Proverna togs ut under årets varmare period, när pannan kördes vid ca 45-60 % av maxlast.



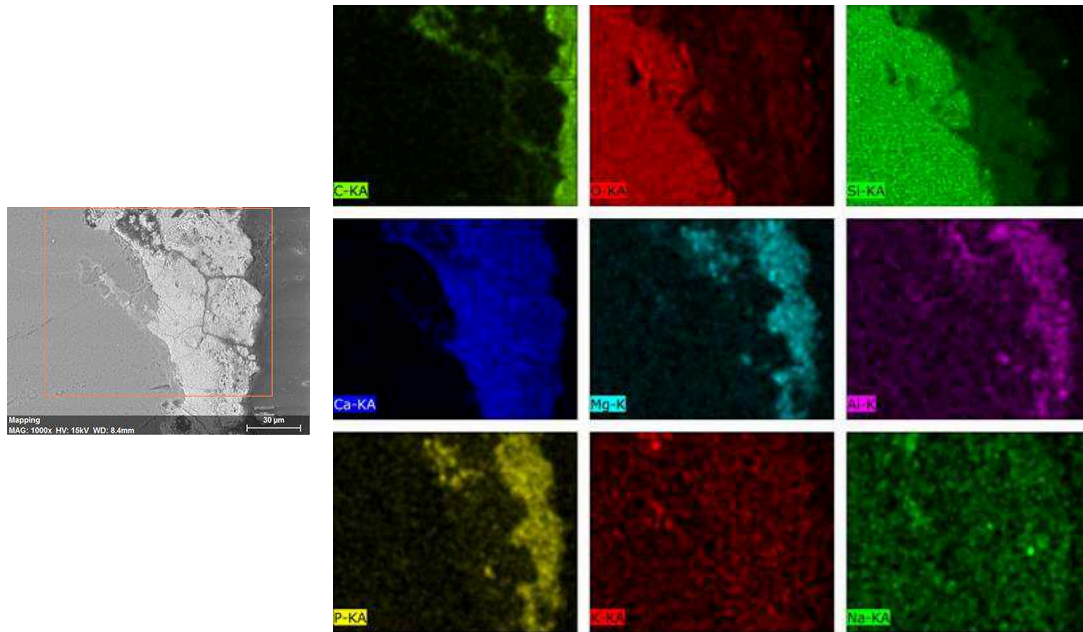
Figur 1. Bildexempel från SEM analys på typiska bäddkorn återfunna i bäddprover tagna från Smurfit Kappa.

Bäddkornen i bilden utgör en blandning av relativt unga, d v s har tunna eller inga lager alls, och äldre med väl utvecklade och tjocka lager. De äldre bäddkornen har ett välutvecklat inre mer homogent/sintrat lager såväl som ett yttre mer

heterogent/partikulärt lager. Det äldre bäddkornet uppe till höger har också utvecklat ett begynnande spricklager. Resultaten från tidigare studie där typisk skogsbränslemix eldades i en 30 MW BFB visar på att kvartspartiklar med en lagertjockleken om 30 μm (tjockleken hos de två bäddkorn som visas i figuren) bedömdes ha en ålder på ca 10-15 dagar. Vid den teoretiska bäddomsättning som angetts av Smurfit Kappa (ca 8 %) så skall teoretiskt ungefär 30-40 % av kvartsbäddskornen ha en ålder på 10-15 dagar, se Figur 2.



Figur 2. Teoretisk andel ursprungliga bäddkorn kvar i bädden för de olika pannorna i studien, samt en referenskurva vid 10 % bäddomsättning per dygn.

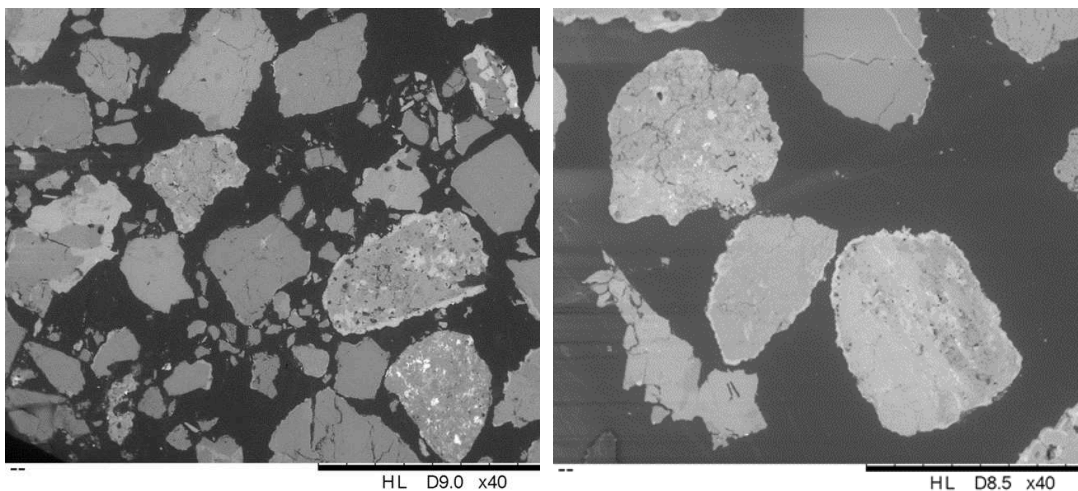


Figur 3. SEM EDS elementanalys på typisk lagerbildning hos äldre kvartskorn, exempel från Smurfit Kappa.

Av Figur 3 framgår att det yttre mer inhomogena/partikulära lagret runt kvartskornen består av askbildande element som dominerar bränslemixen d v s Ca, P, Al, Mg. P och Al härrör mest troligt från bioslammet. Det inre mer homogena lagret består till största delen av Ca, Si och O.

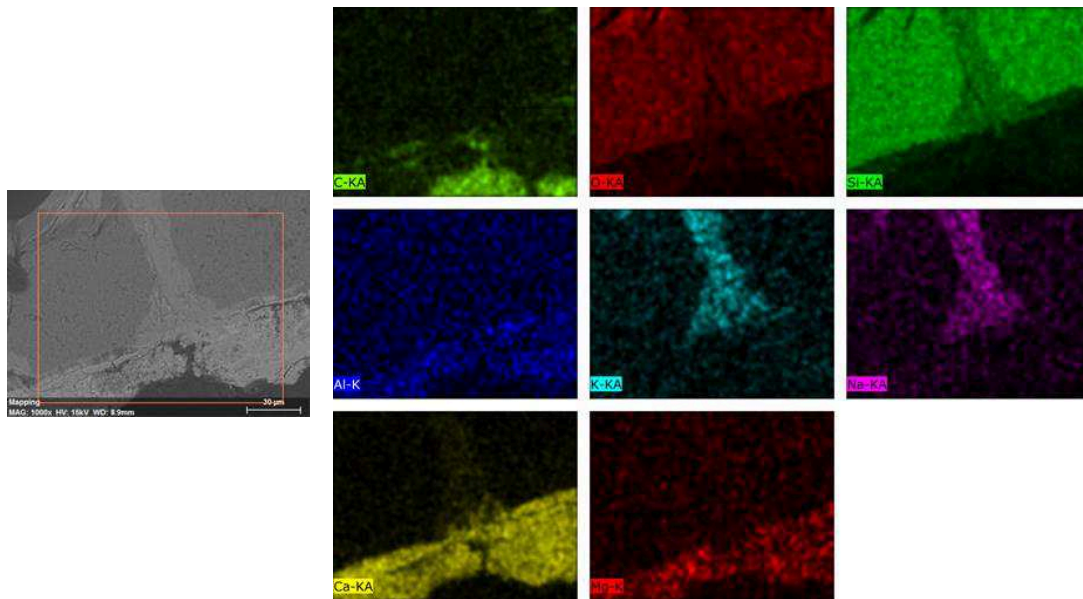
Umeå Energi

Biobränslepannan hos Umeå Energi körs generellt under vinterhalvåret. Bäddsandsprover togs ut precis innan nedstängningen för sommarstoppet, vilket innebar att pannan kördes vid reducerad last. Det innebar också att pannan hade en relativt låg bäddsättning, endast ca 4 %, vid tidpunkterna för bäddsandsprovtagning.



Figur 4. Bildexempel från SEM analys på typiska bäddkorn återfunna i bäddprover tagna från Umeå Energi.

Även i de analyserade bäddproverna från Umeå Energi (Figur 4) utgörs provet av en blandning av relativt unga bäddkorn d v s har tunna eller inga lager alls och äldre bäddkorn med väl utvecklade lager. Några av bäddkornen har ett tjockt mycket välutvecklat inre/spricklager och i bilden kan också ett antal bäddkornsderivat skönjas som förmodligen härrör från de alkalisilikater (spricklager) som bildas i kärnan hos äldre kvartskorn som sedan har fragmenterat.



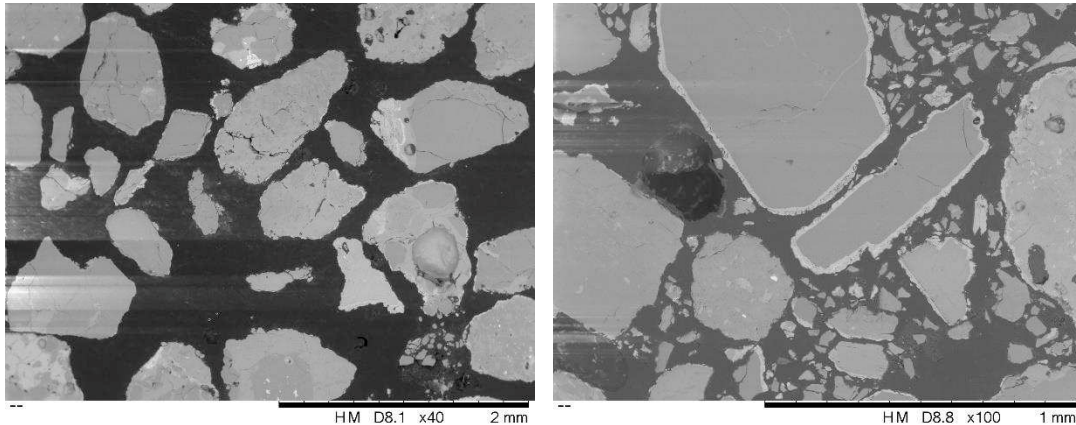
Figur 5. SEM EDS elementanalys på typisk lagerbildning hos äldre kvartskorn, exempel från Umeå Energi.

I Figur 5 (t.v.) ses en förstoring av ett bäddkornlager bildat på ett äldre kvartskorn. Här återfinns ett yttre lager som domineras av Ca och ett s k spricklager som domineras av K, Na och Si (förutom O).

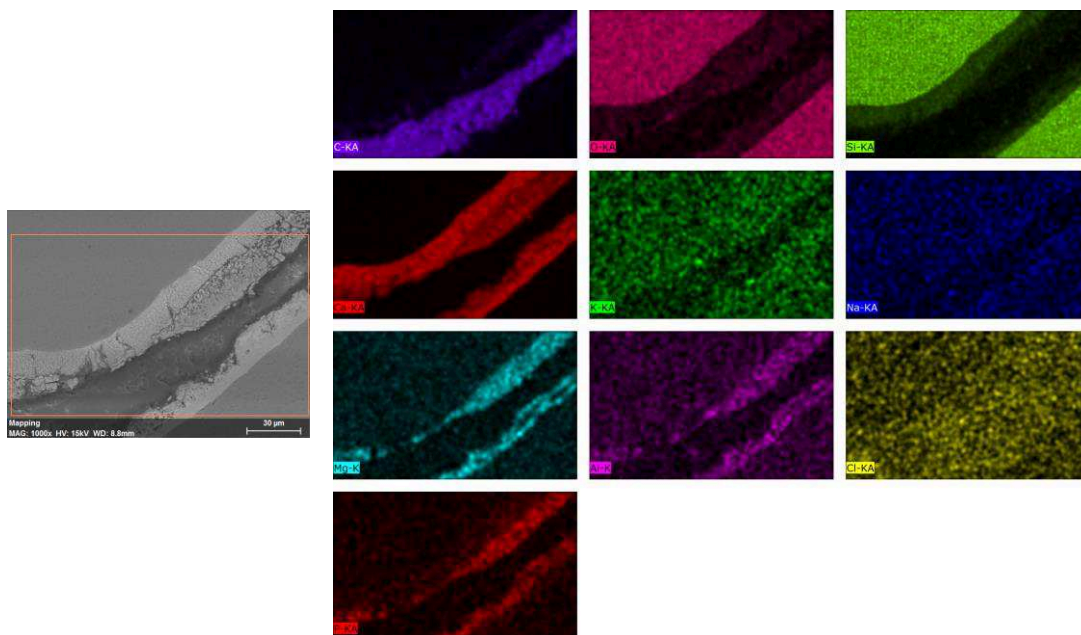
Analyserna visar på förekomst av gamla kvartskorn och kvartskornsderivat innehållande alkalisilikater. Med utgångspunkt från dessa resultat bör man vara försiktig med att reducera den redan mycket låga bäddomsättningen ytterligare. Detta kan eventuellt ge bekymmer med förekomst av grova partiklar i bädd och bäddmaterialbeläggningar på eldstadsytor ovan bädden.

Övik Energi

Bäddsandsprover från fluidbäddpannan hos Övik Energi togs ut strax efter det att pannan startats upp efter sommarstoppet. Det innebär att de äldsta kornen maximalt kan ha varit i bädden någonstans mellan 7-14 dagar. Även dessa bäddprov innehåller bäddkorn men snarlik lagerkaraktäristik som de tidigare diskuterade bäddproverna från Smurfit Kappa och Umeå Energi (se Figur 6).



Figur 6. Bildexempel från SEM analys på typiska bäddkorn återfunna i bäddprover tagna från Övik Energi.

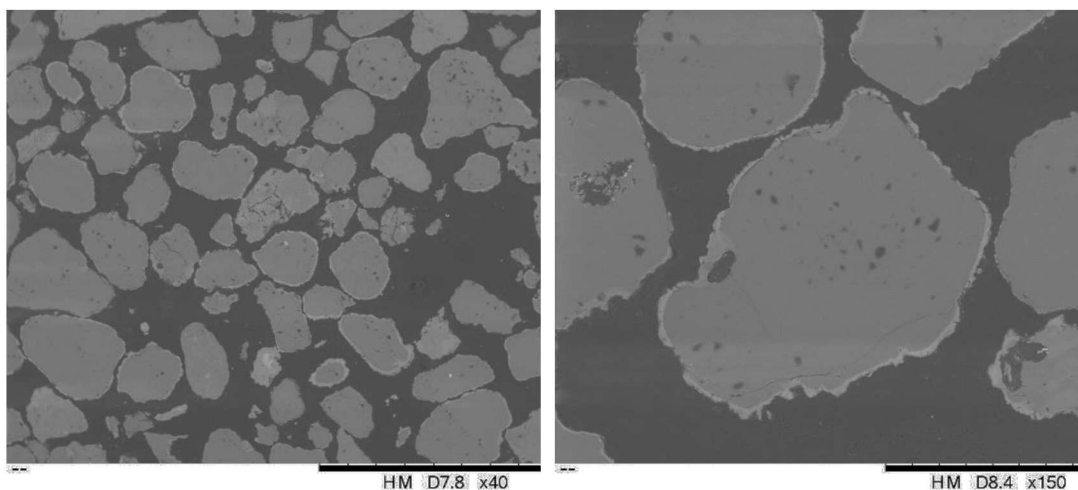


Figur 7. SEM EDS elementanalys på typisk lagerbildning hos äldre kvartskorn, exempel från Övik Energi.

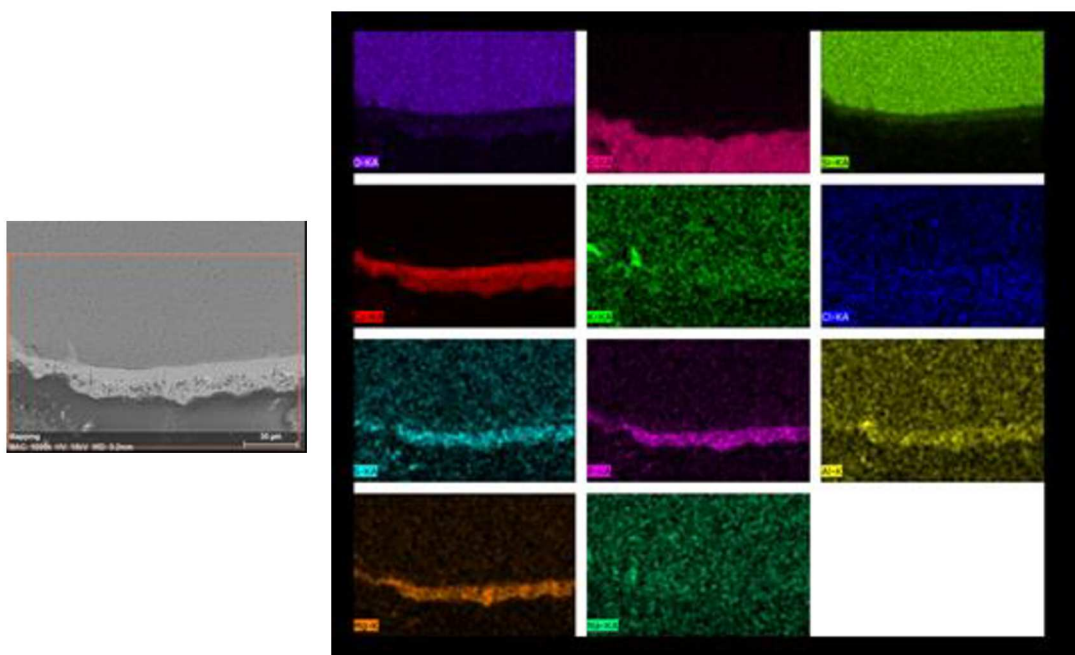
Figur 7 (t.v.) visar typisk lagerbildning runt ett äldre kvartskorn och i likhet med tidigare studerade kvartskorn från de andra anläggningarna så består det yttre mer heterogena lagret av flertalet askbildande element emedan det inre mer homogena lagret består till största delen av Ca, Si och O.

Kalmar Energi

Likt pannan i Övik, så togs proverna från Kalmar Energi ett par veckor efter uppstarten efter sommarstoppet. Det innebär att de äldsta kornen maximalt kan ha varit i bädden någonstans mellan 7-14 dagar. Bäddproverna innehåller bäddkorn med snarlik lagerkaraktäristik som de föregående diskuterade bäddproverna från de andra anläggningarna (se Figur 8 och Figur 9).



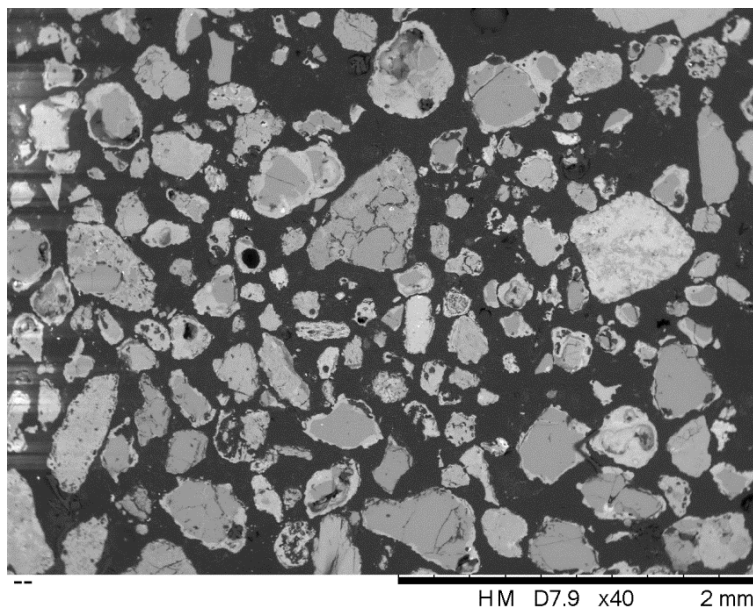
Figur 8. Bildexempel från SEM analys på typiska bäddkorn återfunna i bäddprover tagna från Kalmar Energi.



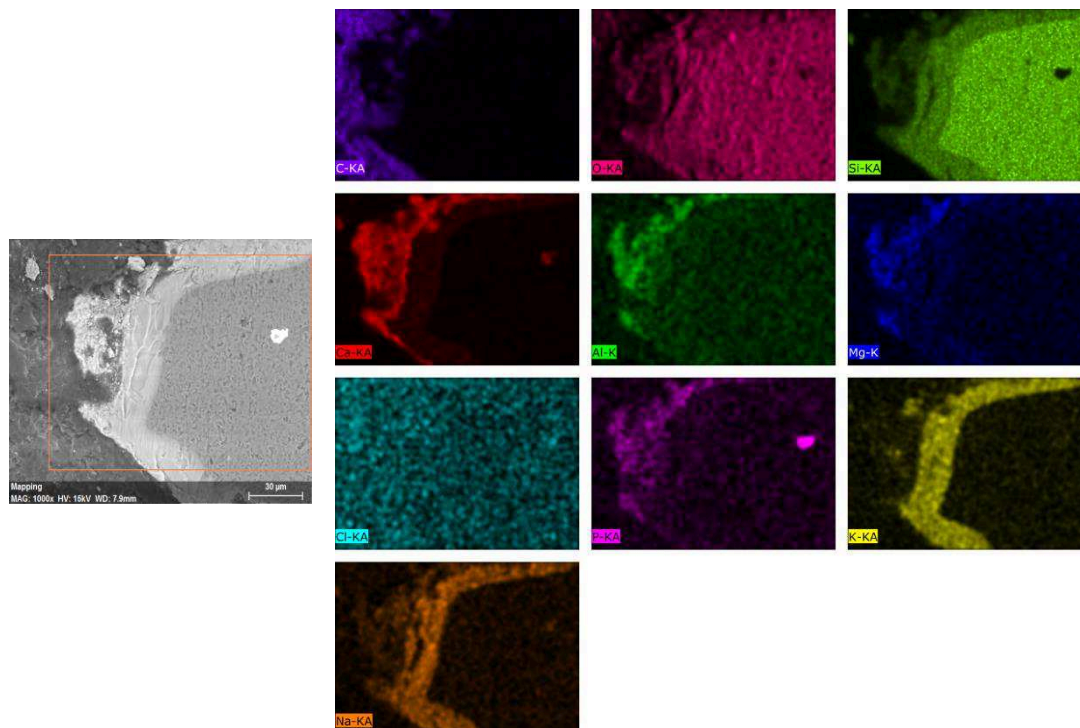
Figur 9. SEM EDS elementanalys på typisk lagerbildning hos äldre kvartskorn, exempel från Kalmar Energi.

Jämtkraft

Bäddsandsproverna från Jämtkrafts cirkulerande fluidbäddpanna (CFB) togs under månadsskiftet maj-juni, efter en lång period av kontinuerlig drift. Av Figur 10 framgår att bäddprovet innehåller en hel del bäddkorn med välutvecklade tjocka inre lager såväl som spricklager. I figuren återfinns också ett flertal bäddkornsderivat som förmodligen härrör från de alkalisilikater (spricklager) som bildas i kärnan hos äldre kvartskorn som sedan har fragmenterat.



Figur 10. Bildexempel från SEM analys på typiska bäddkorn återfunna i bäddprover tagna från Jämtkrafts CFB-panna.



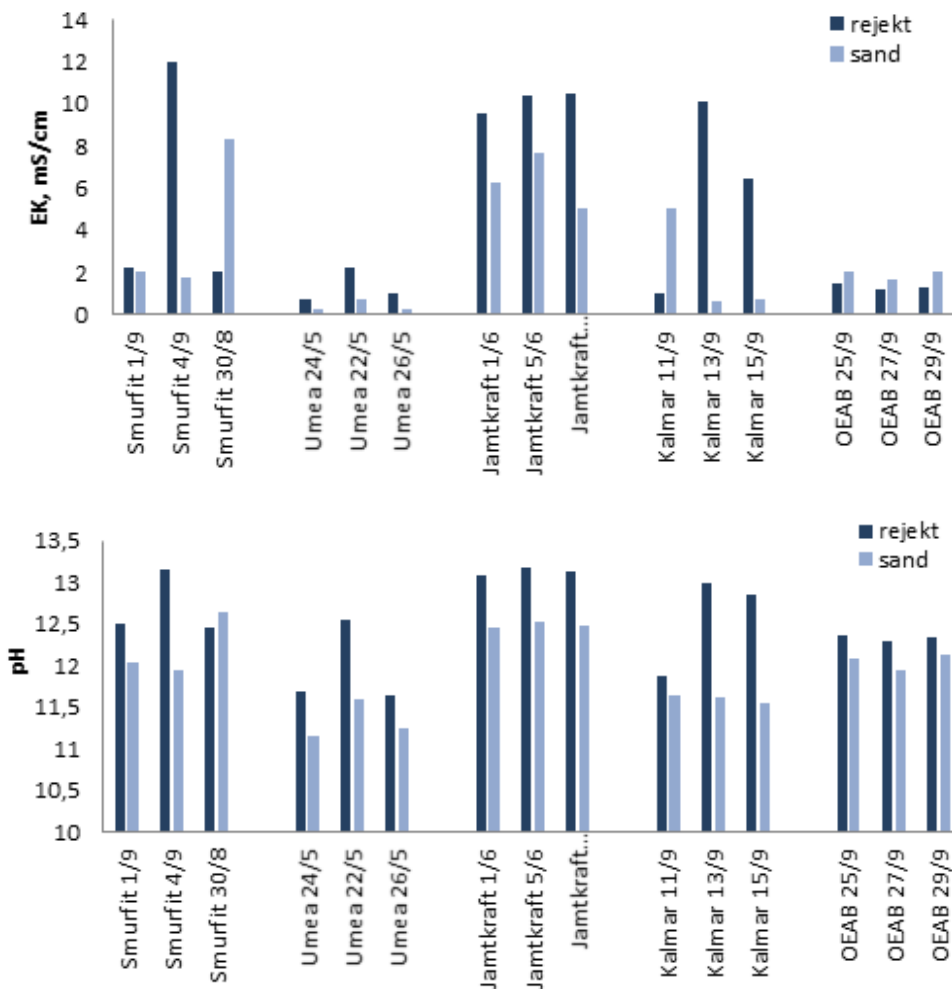
Figur 11. SEM EDS elementanalys på typisk lagerbildning hos äldre kvartskorn, exempel från Jämtkraft.

I Figur 11 (t.v.) ses en förstoring av ett kvartskornslager bildat på ett äldre korn. Här återfinns ett yttre lager som domineras av Ca och ett antal andra element och ett inre lager som domineras av K, Na och Si (förutom O).

Analyserna visar på förekomst av gamla kvartskorn och kvartskornsderivat innehållande alkalisilikater. Med utgångspunkt från dessa resultat bör man vara försiktig med att reducera den redan relativt låga bäddomsättningen ytterligare. Detta kan eventuellt ge bekymmer med förekomst av bäddmaterialbeläggningar på eldstadsväggar, cyklonväggar och återföringsrör/-gälar.

Miljömässig karakterisering

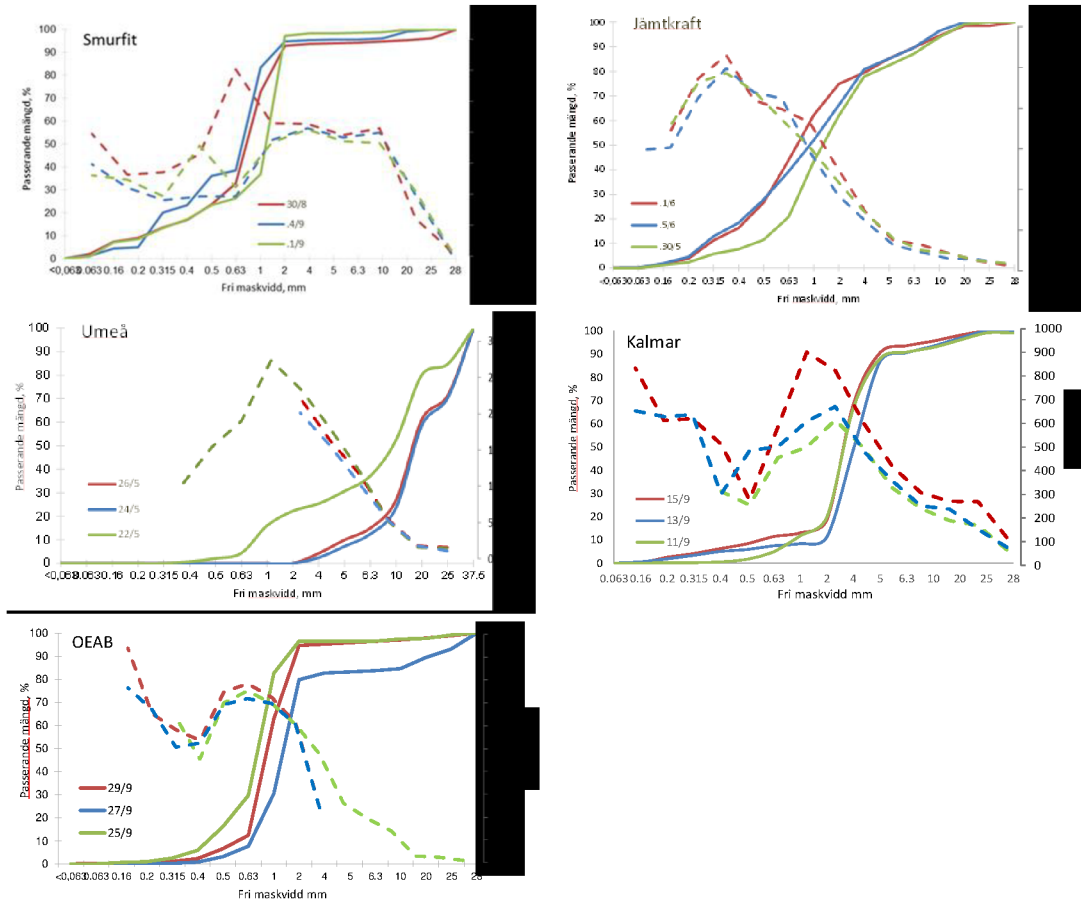
Analysresultaten på elektrisk konduktivitet (EK) och pH i samtliga prover har sammanställts i Figur 12. Värderna för vissa material varierade avsevärt mellan prover tagna olika dagar (replikat) och redovisas separat. Högre EK är en indikation på att materialet innehåller mer askelement än orginalsand, t ex Smurfit 4/9, Kalmar 13/9. pH-värden av dessa prover var också högre. Enbart genom att mäta EK kan man se stora skillnader mellan replikat och uppskatta materialets innehåll (sand vs aska).



Figur 12. Elektrisk konduktivitet (EK) och pH i rejeckt och bäddsand.

Zink i partikelstorleksfraktioner

Rejektfraktionen innehöll en del stora, stenliknande partiklar som visuellt kunnat betraktas som geologiskt material som hamnade i pannor med uttagna GROT (rötter och grenar). Däremot sönderfaller dessa partiklar av en lätt tryckkraft, vilket innebär att partiklarna med största sannolikhet var aggregerade mindre ask- och bäddsandspartiklar, och inte naturliga stenar. Enligt Zn-fördelning i partikelstorleksfraktionerna kunde man inte identifiera hur Zn är associerad med bäddsand. Några fraktioner hade något lägre zinkhalt (t ex partiklar större än 20 mm), men massan av aska i dessa partikelstorleksfraktioner var relativt liten (upp till ca 10 %). Högsta halten av Zn uppmättes i rejeckt prover från Jämtkraft. Även bäddsand från Jämtkraft innehöll betydande mängd Zn (4584 ± 236 mg/kg, Tabell 4). Figur 13 visar partikelstorleksfördelning för samtliga rejeckt-prover med zinkhaltens fördelning i dem.



Figur 13. Partikelstorleksfördelning (hel linje) och koncentration av total zink (streckad linje) i rejekt prover från Smurfit Kappa, Jämtkraft, Umeå Energi, Kalmar Energi och Övik Energi (OEAB).

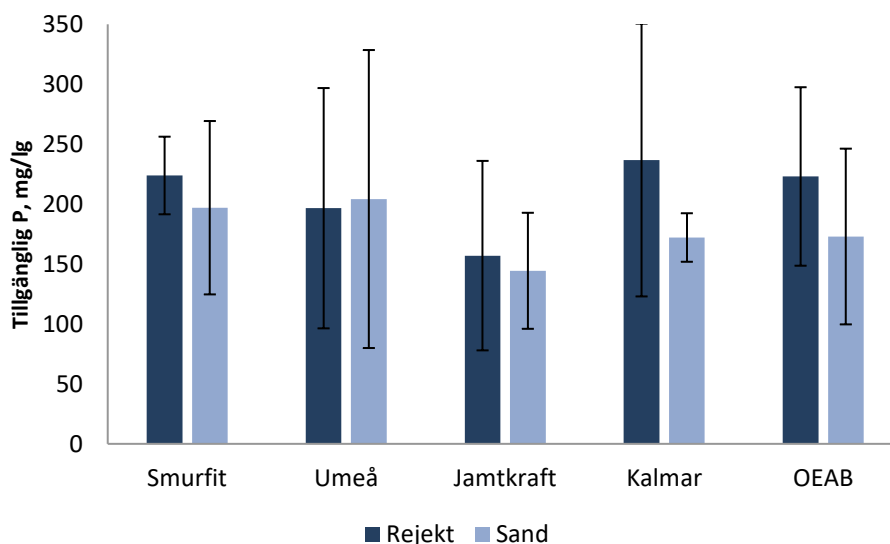
Tabell 4. Koncentration av zink i bäddsandsprover.

Värme Kraft	Zn, mg/kg	
	Medelvärde, n=3	Standard avvikelse
Smurfit	1839	22
Umeå	473	339
Jämtkraft	4584	236
Kalmar	545	80
OEAB	752	20

Aska som skogsgödsel

Förhöjd zinkhalt i aska brukar vara den begränsande egenskap som hindrar askåterföring till skogen. Enligt Skogsstyrelsens rekommendationer (Skogsstyrelsen, 2008), ska aska innehålla högst 7000 mg/kg Zn för att kunna återföras till skogen. Inte en enda partikelstorleksfraktion av samtliga prover överskred detta värde (Figur 13). Det innebär att med avseende på zinkhalt har askan full potential att kunna spridas på

skogsmark för återföring av näring. Även andra kritiska ämnen, såsom kadmium, krom, bly, nickel och vanadin var under de rekommenderade maxhalterna. Halten av fosfor var i genomsnitt 2 ± 1 g/kg, vilket är något lägre än den som rekommenderas av Skogstyrelsen (7 g/kg). Dessutom enbart ca 10 % av denna mängd kan vara lättillgänglig för växtupptag (Figur 14). Skillnader mellan rejekt och sand prover samt mellan pannorna med avseende på tillgänglig P var icke signifikanta.



Figur 14. Växttillgänglig fosfor i rejekt och bäddsand från samtliga pannor.

Zinklakbarhet

Enligt den standardlaktest som används för att bedöma avfallens lämplighet att deponeras i en deponi för inert, icke farligt eller farligt avfall, kan samtliga prover betraktas som inert avfall. Enbart några prover av rejekt lakade detekterbara halter av Zn. Utlakning av Zn i majoriteten av prover samt i alla sandprover var under instrumentets detektionsgräns. Detta laktest används även i en bedömning av avfallens lämplighet för återvinning i anläggningsarbete (SNV, 2010) (se avsnitt i denna rapport ”Materialens lämplighet som skogsgödsel vs som konstruktionsmaterial”).

Materialens beteende i olika miljöer

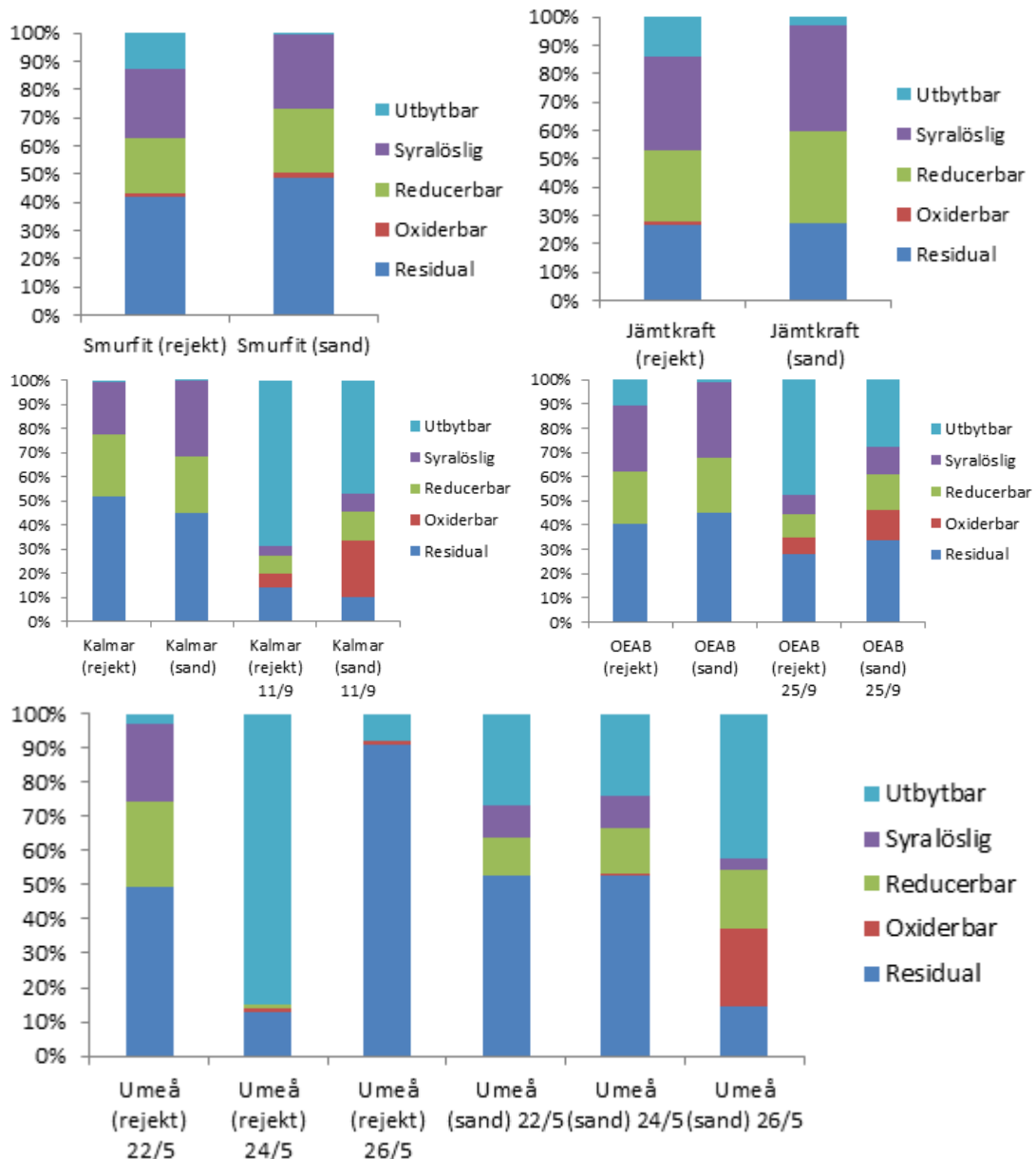
I Figur 15 redovisas procentuell fördelning av ämnen mellan de fem kemiska fraktionerna i prover (se beskrivning i Tabell 3). Skillnader mellan tre replikat i prover från Smurfit Kappa och Jämtkraft var små och resultat redovisas som medelvärde av tre replikat. För prover från Övik Energi (OEAB) och Kalmar Energi, skiljde sig ett prov påtagligt från de andra två och därför redovisas detta separat. Alla tre replikat från Umeå Energi skilde sig avsevärt från varandra, vilket skulle resulterat till ett missvisande medelvärde. Alla tre prover redovisas därför separat.

En tydlig skillnad mellan rejekt och bäddsand med avseende på zinkfördelning i olika kemiska fraktioner i samtliga prover var en högre halt av löslig Zn i rejekt jämfört med bäddsand (Figur 15, Utbytbar fraktion). Det innebär att en högre halt av Zn (från 1 % i Kalmar prov till 85 % i Umeå prov) kan lösas upp vid kontakt med vatten som innehåller andra joner. Förutom i ett prov från Kalmar Energi, ett prov från Umeå

Energi och ett från Övik Energi, utgjorde utbytbar Zn-fraktion ca 1-14 % av den totala zinkhalten. De tre ovannämnda prover hade betydligt högre halt av utbytbar Zn (69 %, 85 %, respektive 47 % av den totala zinkhalten). Ytterligare mängd av Zn som kan lösas upp vid miljöförurning varierade allt från obefintlig (två rejektprover från Kalmar) till 38 % (Jämtkraft). Mycket liknande halter skulle kunna lösas upp vid reducerande förhållanden, dvs efter att materialen har legat en längre tid i en vattenmättad miljö.

Oxiderbar fraktion var i de flesta prover obefintlig. Det innebär att det finns liten risk för Zn utsläpp från material vid starkt oxiderande förhållanden. Residualen är den fraktion som extraheras sist vid hög temperatur och i en blandning av koncentrerade syror. Metaller i denna fraktion är hårbundna i materialmatrisen (oftast silikater) och betraktas som icke lösliga under de vanligt förekommande miljöförhållandena. Mängden Zn uppmätt i residualen kommer inte utgöra några miljörisker. Förutom ett avvikande prov från Kalmar Energi och samtliga prover från Umeå Energi, så innehöll bäddsandfraktionen en större andel Zn i residualen än rejekt-proverna. Halterna varierade från 10 till 91 % av den totala zinkhalten.

Sammanfattningsvis kan man konstatera att det var ganska stora variationer mellan pannor och replikat med avseende på Zn löslighet. I genomsnitt, fanns ca 40 % av den totala zinkhalten av rejekt i residualen, dvs fraktionen med försumbara miljörisker, och 28 % i den lättlösliga formen. Det innebär att en betydande andel av Zn finns starkt bunden i materialmatrisen och förväntas inte att lösas upp, spridas till vatten och blir biotillgänglig för levande organismer. Under de vanligt förekommande miljöförhållanden, dvs vid materialens kontakt med neutralregnvatten, kommer i genomsnitt en tredje del av den totala zinkhalten kunna lösas upp och möjligen spridas till grund och ytvatten, samt blir tillgänglig för biologiska system.



Figur 15. Procentuell fördelning av Zn mellan fem kemiska fraktioner i rejekt och bäddsand. Kemiska fraktioner: I – utbytbar, II – syralöslig (karbonater), III – reducerbar (ämnen bundna till Fe-Mn oxider), IV – oxiderbar (ämnen bundna till organiskt material eller som sekundära sulfider), V – residualen.

Materialens lämplighet som skogsgödsel vs som konstruktionsmaterial

Eftersom ingen av proverna överskred den av Skogsstyrelsen rekommenderade halten av Zn, är samtliga materialen lämpliga för återföring till skog med avseende på detta ämne. Naturvårdsverket har tagit fram rekommendationer för återvinning av avfall i anläggningsarbete (SNV, 2010). För användning av avfall som utgör en risk som är mindre än ringa anges nivåer på totala och lakbara halter av kritiska ämnen. För Zn, är dessa 120 mg/kg total Zn och 4 mg/kg lakbar Zn.

Med avseende på Zn-lakbarhet skulle alla material kunna användas som konstruktionsmaterial eftersom ingen av de analyserade materialen och partikelstorleksfraktionerna överskred gränsvärdet på 4 mg/kg lakbar Zn. Den totala Zn-halten skulle däremot vara begränsande för materialens återvinning som t ex konstruktionsmaterial. Enbart de grövsta fraktionerna i vissa material (dvs >10 mm från Övik Energi och >25 mm från Smurfit Kappa) skulle uppfylla kravet för den totala zinkhalten. Däremot är massan i dessa partikelstorleksfraktioner ganska liten (4-15 % av de totala askproven). Om deponering är den lösning som skulle övervägas för askor, kan åtminstone dessa fraktioner enkelt ”friklassas”.

Det bör noteras att de av Naturvårdsverket framtagna nivåer är enbart rekommendationer och utifall användning av aska i anläggningsarbete önskas, skulle en fördjupad materialkaraktisering behövas göras. Denna kan omfatta bl.a. sekventiell lakning som har genomförts i denna studie. Med hjälp av denna test kan man påvisa att ca 40 % av den total Zn inte utgör någon miljö- eller hälsorisk. Den av Naturvårdsverket angivna nivån för total Zn baseras på en beräkningsmodell av riktvärden för förorenad jord. Modellen omfattar flera exponeringsvägar, bl.a. direktkontakt med materialet, oralt intag av partiklar, odling av grönsaker, som inte är aktuella i vissa applikationer (t ex då aska anläggs i vägbyggnad under asfalttäckning). Fallspecifika metallnivåer skulle rekommenderas att beräknas genom justering av bl.a. exponeringsvägar, utifall användning av aska i anläggningsarbete blir aktuell.

Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg

Analyserna av bäddsand visade på förekomst av både gamla kvartskorn och kvartskornsderivat innehållande alkalisilikater hos vissa av pannorna. Med utgångspunkt från dessa resultat bör man vara försiktig med att reducera den redan relativt låga bäddomsättningen ytterligare, utan istället fokusera på alternativt nyttjande av utmatad bottenaska, s.k. rejekt.

Zinkhalten i aska brukar vara den begränsade faktorn för askåterföring till skogen. Samtliga analyserade prover från de fem pannorna som ingick i denna studie överskred inte den av Skogstyrelsen rekommenderade maxhalten av Zn i aska (dvs 7000 mg/kg). Alla analyserade askor är därför lämpliga att användas som skogsgödsel med avseende på zinkhalt.

Provsiktning och analys av Zn i sorterade partikelstorleksfraktioner visade ingen tydlig generell anrikning av Zn i någon storleksfraktion. Elektrisk konduktivitet, som är en indikation på salthalt och kan användas för att särskilja mellan askämnen och orginalsand, varierade avsevärt mellan replikat i prover från vissa pannor. Inte det heller kunde användas för att tydligt identifiera ”rena” sandfraktioner.

Enligt Naturvårdsverkets rekommendationer på zinknivåer i aska, som övervägs att användas som konstruktionsmaterial inom väg- och byggbranschen, uppfyller samtliga askor kravet på lakbara Zn-halter. Däremot överskrider de totala Zn halter i samtliga rejekt prover den rekommenderade nivån på 120 mg/kg. Inte ens orginalsandprover uppfyller detta krav.

Enligt fördelning av Zn i olika kemiska former, är ca 40 % av den totala Zn-halten i analyserade askor starkt bunden i materialmatrisen och kommer med stor sannolikhet inte lösas upp under de vanligt förekommande miljöförhållandena. Utom några avvikande delprov, utgör den lösliga Zn ca 1-14 % av den totala zinkhalten i askor. Det innebär att den betydande andelen av Zn i askor kommer att vara bunden till materialpartiklar och innefattar en liten risk för spridning till grund- och ytvatten samt till levande organismer. Däremot är material- och platspecifik riskbedömning med omräknade riktvärden på totalzink motiverade i fall aska kommer att övervägas att användas som konstruktionsmaterial.

Publikationslista

Vid tidpunkten för denna rapport har projektet inte hunnit publicera resultaten i några andra sammanhang.

Projektkommunikation

Projektresultaten har diskuterats internt inom projektgruppen vid ett antal möten under projekttiden. Därmed har samtliga projektpartners, d v s Smurfit Kappa, Umeå Energi, Övik Energi, Kalmar Energi, Jämtkraft och BDX fått del av resultaten för kunskapspridning i respektive organisationer.

Referenser

[Ange referenser och källor så att läsaren enkelt kan hitta materialet.](#)

- Brus, E., Öhman, M., & Nordin, A. (2005). Mechanisms of bed agglomeration during fluidized-bed combustion of biomass fuels. *Energy and Fuels*, 825-832.
- Grimm, A., Öhman, M., Lindberg, T., Fredriksson, A., & Boström, D. (2012). Bed agglomeration characteristics in fluidized-bed combustion of biomass fuels using olivine as bed material. *Energy and Fuels*, 4550-4559.
- He, H., Ji, X., Boström, D., Backman, R., & Öhman, M. (2016). Mechanisms of quartz bed particle layer formation in fluidized bed combustion of wood-derived fuels. *Energy and Fuels*, 2227-2232.
- He, H., Skoglund, N., & Öhman, M. (2017). Time-Dependent Crack Layer Formation in Quartz Bed Particles during Fluidized Bed Combustion of Woody Biomass. *Energy & Fuels*, 1672-1677.
- Kassman, H., Pettersson, J., Steenari, B.-M., & Åmand, L.-E. (2013). Two strategies to reduce gaseous KCl and chlorine in deposits during biomass combustion - injection of ammonium sulphate and co-combustion with peat. *Fuel Processing Technology*, 170-180.
- Skogsstyrelsen. (2008). Rekommendationer vid uttag av avverkningsrester och askåterföring. Jönköping: Skogsstyrelsens förlag.
- Tranvik, A., Öhman, M., & Sanati, M. (2007). Bed material deposition in cyclones of wood fuel fired CFB's. *Energy & Fuels*, 104-109.

RE:

SOURCE

Med stöd från:



STRATEGISKA
INNOVATIONS-
PROGRAM

Bilagor

Administrativ bilaga – Skickas separat.