
Svenskt Vatten

UTVECKLING

Rapport

Nr 2021-1

Återvinning av fosfor från avloppsslam genom samförbränning

Hållfasthet och sammansättning hos askresten

Gustav Haggström

Thomas Hannl

Nils Skoglund

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.

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

Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten AB

POSTADRESS BOX 14057, 16714 Bromma

BESÖKSADRESS Gustavslundsvägen 12, 16751 Bromma

TELEFON 08-506 002 00

E-MAIL svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se

RAPPORTENS TITEL: Återvinning av fosfor från avloppsslam genom samförbränning. Hållfasthet och sammansättning hos askresten

TITLE OF THE REPORT: Recovery of phosphorus from sewage sludge by co-combustion - Durability and composition of produced ash granule/-residue

FÖRFATTARE: Gustav Häggström, Thomas Hannl och Marcus Öhman, Luleå tekniska universitet, Nils Skoglund, Umeå universitet

RAPPORTNUMMER: 2021-1

ANTAL SIDOR: 36

SAMMANDRAG: Projektet visar att det vid förbränning av avloppsslam går att separera fosfor från de flesta tungmetaller. Fosfor hittas i de grövre askfraktionerna medan tungmetaller avgår till gasfasen. Genom samförbränning med kaliumrik biomassa, i detta fall vete-halm och solrosfröska, fick man mer växttillgängliga fosfater än de som bildas vid förbränning av enbart slam. För bästa resultat bör slam och biomassa sammanfogas i pellets, briketter eller granuler.

SUMMARY: Combustion experiments were performed using single pellets containing sewage sludge and mixtures of sewage sludge/wheat straw and sewage sludge/sunflower husk. P, K, and Ca were found in the ash formed at amounts close to 100% of what was present in the fuel. For fuel mixtures containing high admixtures of the K-rich agriculture residues, in addition to Ca-whitlockite, the more plant-available K-containing phosphates, K-Mg-whitlockite, and $KCaPO_4$ were also identified. A number of hazardous elements, especially Cd, Hg, Pb, Zn and Cr, could be driven off from the formed ash residue/granule.

SÖKORD: Återvinning, fosfor, avloppsslam, samförbränning

KEYWORDS: Recovery, phosphorus, sewage sludge, co-combustion

MÅLGRUPPER: VA-bolag, energibolag, konsulter, myndigheter, forskare

RAPPORT: Finns att hämta hem som pdf från Vattenbokhandeln. <https://vattenbokhandeln.svensktvatten.se/>

UTGIVNINGÅR: 2021

UTGIVARE: © Svenskt Vatten AB

Om projektet

PROJEKTNUMMER: 18-122

PROJEKTETS NAMN: Hållbar återvinning av fosfor från avloppsslam genom fluidbäddsförbränning

PROJEKTETS FINANSIERING: Svenskt Vatten Utveckling, Luleå tekniska universitet, Umeå universitet

Förord

Föreliggande rapport redovisar resultaten från SVU-projekt 18-122. Författarna riktar ett stort tack till projektets interna referensgrupp bestående av företagen Sandviken Energi AB (SEAB) och dess dotterbolag Sandviken Energi Vatten AB (SEVAB, medlem i Svenskt Vatten), Andritz och Pöyry.

Innehåll

Förord.....	2
Sammanfattning.....	4
Summary	5
1. Introduktion.....	6
1.1 Bakgrund	6
1.2 Syfte och mål.....	8
2. Genomförande.....	10
2.1 Sampelletering av slam och K-rika åkerbränslen.....	10
2.2 Förbränningsförsök av enstaka pellets i labskala	12
2.3 Karaktärisering av producerad askpellets-/återstod.....	14
3. Resultat	15
3.1 Termokemiska modellberäkningar	15
3.2 Hållfasthet och utseende hos producerade askpellets-/återstod	16
3.3 Kemisk sammansättning hos producerad askpellets-/återstod.....	18
4. Diskussion	31
4.1 Hållfasthet hos bildad askgranul/askåterstod	31
4.2 P i askåterstod	31
4.3 Spårelement i askåterstod.....	32
4.4 Praktisk tillämpbarhet.....	32
5. Slutsatser	34
Referenser.....	35

Sammanfattning

Projektet visar att det vid förbränning av avloppsslam går att separera fosfor från de flesta tungmetaller. Fosfor hittas i de grövre askfraktionerna medan tungmetaller avgår till gasfasen. Genom samförbränning med kaliumrik biomassa, i detta fall vetehalm och solrosfröskal, fick man mer växttillgängliga fosfater än de som bildas vid förbränning av enbart slam. För bästa resultat bör slam och biomassa sammanfogas i pellets, briketter eller granuler.

Slam från svenska avloppsreningsverk innehåller ungefär 5 800 ton fosfor per år, varav cirka 25 procent återförs till åkermark. För att situationen ska bli hållbar behöver mer av slammets fosfor återföras till produktiv mark, och det innebär att många avloppsslam behöver behandlas genom tekniska lösningar. Det har bland annat föreslagits processer som återvinner fosfor ur den aska som bildas vid förbränning av slammets. Termisk behandling av slam oskadliggör olika organiska föreningar, men däremot inte tungmetaller. Därför bör fokus ligga på hur olika processer kan avskilja fosfor och andra önskvärda ämnen från tungmetaller.

Tidigare forskning i labbskala visar på möjligheten att genom förbränning av avloppsslam i en fluidiserad bädd producera askgranuler med växttillgängliga fosfater och samtidigt avgifta slammets. Det har också visats att askgranulens hållfasthet är kritisk för effektiv återvinning av slammets fosfor i en fluidbädd i industriell skala. Syftet med det här projektet var att utvärdera möjligheterna att direkt i eldstaden producera och extrahera ut växttillgängliga fosfater i form av hårda askgranuler genom sampelletering av avloppsslam med olika kaliumrika biobränslen.

Det slam som användes var ett typiskt svenskt avloppsslam från SYVAB (Himmerfjärdsverket). Försöken utfördes dels i en liten fluidbädd i labbskala, dels i en eluppvärmd ugn vid 800 och 950 °C. Den bildade askgranulens hållfasthet och kemiska sammansättning bestämdes. Nästan 100 procent av den mängd fosfor, kalium och kalcium som fanns i bränslet hittades i den askrest som bildades. För bränslemixar med hög inblandning av de kaliumrika åkerbränslena bildades mer växttillgängliga fosfater än dem man får vid förbränning av enbart slam. Flera tungmetaller kunde drivas av från den bildade askresten. Halten tungmetaller i förhållande till fosforhalten i den bildade askresten sänktes signifikant för kadmium, kvicksilver, bly, zink och krom jämfört med den ingående bränslemixen.

Hållfasthet och hårdhet hos den utbrunna askresten blev väsentligt försämrade vid inblandning av halm och solrosfröskal. Men inte heller hållfastheten hos den bildade askresten från förbränning av rena slampellets är tillräcklig för att undvika sönderdelning under den tid som behövs i fluidbädden. Separationen av de fosforrika askfraktioner som lämnar bädden genom medryckning av små askpartiklar bör därför ske nedströms i cykloner för att ge möjlighet till effektiv separering från tungmetaller i gasfasen. En annan möjlighet skulle kunna vara att elda sambriketterat slam och kaliumrik biomassa i en rosterpanna i stället för en fluidbädd.

Projektet syftar på lång sikt till att dels demonstrera ny teknik som inom den kommunala verksamheten medger hållbar och resurseffektiv återvinning av fosfor och energi från kommunalt avloppsslam, dels initiera nya sektorsöverskridande samarbeten mellan kommunal vatten- och energiverksamhet å ena sidan och primärproduktion av biomassa/grödor å andra sidan.

Summary

Earlier research shows the possibility of producing ash granules or pellets from sewage sludge containing plant-available phosphates by combustion in fluidized beds and, at the same time, detoxify the sludge from compounds hazardous for health and environment. Results from a pre-study show that it is potentially possible to produce sufficiently durable sludge granules/pellets, but that the strength of the combusted sludge granules (the produced ash granules) is critical to enable efficient recovery of the sludge's phosphorus content in a bubbling fluid bed on an industrial scale. The aim of this project is, therefore, to evaluate the possibilities to produce and extract plant-available potassium-containing phosphates in the form of hard ash granules or ash residues directly in the bed or furnace by co-pelletizing sewage sludge with various potassium-rich biofuels.

Combustion experiments were performed using single pellets containing pure sewage sludge, and mixtures of sewage sludge/wheat straw and sewage sludge/sunflower husk. The agricultural residues comprised 70% and 90% (wheat straw) or 60% and 85% (sunflower husk) of the fuel mixture on dry mass basis. The sludge was a typical Swedish sewage treatment sludge sample from SYVAB, Himmerfjärden, precipitated with iron (II) sulfate and polyaluminum hydroxide chloride solution. The experiments were carried out at temperatures of 800 and 950 °C using two systems; a laboratory-scale fluidized bed and an electrically heated furnace. The strength and physical form of the ash residue/granule formed was determined. Furthermore, the chemical composition of the formed ash residue was analyzed by analysis with SEM/EDS, XRD, and ICP-OES/MS.

Phosphorus (P), potassium (K), and calcium (Ca) were found in the ash residue formed at amounts close to 100% of what was present in the fuel. For fuel mixtures containing high admixtures of the K-rich agricultural residues, in addition to Ca-whitlockite, which was formed during pure sludge combustion, the more plant-available potassium-containing phosphates K-Mg-whitlockite and KCaPO_4 were also identified. A number of environmentally hazardous elements, especially cadmium (Cd), mercury (Hg), lead (Pb), zinc (Zn) and chromium (Cr), could be driven off from the formed ash residue/granule. Less volatile substances such as nickel (Ni) and copper (Cu) remained in the ash residue. The content of heavy metal relative to P in the formed ash residue was therefore significantly lowered for Cd, Hg, Pb, Zn, and Cr compared with the sewage sludge-agricultural residues fuel mix.

The combustion results showed a significant reduction in strength and hardness of the produced ash residue when admixing both straw and sunflower husk in comparison with the pure sludge pellet. The results also show that the strength of the ash residue formed for the pure sludge pellet is insufficient to not disintegrate during the estimated time needed to be effectively extracted from the bed. Separation of the P-rich ash fractions entrained from the bed in small ash particles should therefore be carried out downstream in existing and/or specially added /designed, preferably hot, cyclones to retain the possibility of efficient separation from heavy metals found in the gas phase. Another option could be co-combustion of sewage sludge and K-rich biomass briquetted together in a grate firing boiler where the formed bottom ash is not subjected to attrition to same extent as in fluidized beds.

The long-term aims of the project is to: i) demonstrate a new technology/innovation that within the municipal operations allows for sustainable (economic as well as environmental) and resource-efficient recovery of P and energy from sludge produced in municipal water treatment, and ii) initiate new cross-sectoral collaborations between municipalities water- and energy activities on the one hand and primary production of biomass/crops on the other.

1 Introduktion

1.1 Bakgrund

I Sverige finns ca 1 700 st kommunala avloppsreningsverk och närmare 90 % av landets befolkning är anslutna till kommunala reningsverk (Svenskt Vatten 2016). Av dessa är ca 10 st ”stora” anläggningar dimensionerade för över 100 000 personer och ca 60 st är ”mellanstora” anläggningar dimensionerade för mellan 10 000-100 000 personer (Naturvårdsverket 2010). Sett till slamproduktion finns ca 50 anläggningar som genererar mer än 1 000 t/TS slam/år. De stora och mellanstora anläggningarna hanterar ungefär samma årliga avloppsvattenvolymer (ca 500 miljoner m³/år) och har därmed också liknande potential för fosforåtervinning från det avloppsslam som genereras. Sveriges avloppsslam innehåller cirka 5 800 ton fosfor (P) per år varav cirka 25 procent återförs till åkermark. Resterande 75% (över 4 400 ton P) används till anläggningsjordar för olika ändamål och som täckmaterial på deponier och i gruvområden. Dagens situation där 75% av slammets näringsämnen till största del inte nyttjas, eftersom slammet läggs i tjocka lager och ingen odlad gröda/växt förs bort, är inte hållbar. Vad gäller direkt återföring av slam till åkern har diskussioner förts rörande eventuellt skadliga föreningar och dess anrikade i marken över tiden om vissa avloppsslam används direkt som gödningsmedel. Framförallt har diskussionerna förts vad gäller nyttjande av slam för matproduktion och bland annat därför har flera större producenter (t ex Lantmännen) som policy att inte nyttja råvaror odlade på åkrar där slam nyttjats i deras produktion. Ett flertal av våra avloppsslam skulle därför behöva en ytterligare behandling för att därigenom möjliggöra en säker och hållbar återvinning av näringsämnen till åkern. Här behövs det olika tekniska lösningar och förbränningstekniker för att utvinna P och andra resurser ur askan eller slammet.

Flera processer har föreslagits för återvinning av P från slam såväl nationellt som internationellt. Ett antal processer som återvinner P genom olika extraktions-/behandlingssteg antingen direkt ur avloppsslammet (Hansen et al. 2000) eller ur den aska (Tan & Lagerkvist 2011) som bildas vid förbränningen av avloppsslam har föreslagits. Förbränningsspåret som medför positiva effekter som energiåtervinning och termisk destruktion av läkemedelsrester och smittoämnen har i mångt och mycket fokuserats på extraktionsprocesserna som tillämpas på den bildade askan. Flera metoder har också föreslagits för utvinning av P från aska/koksåterstoder producerade via pyrolys (Atienza-Martinez et al. 2014). Många av dessa är i nuläget inte ekonomiskt försvarbara och ingen process är idag fullt kommersiell. Det finns dock mycket arbete kvar att göra i själva förbränningsprocessen för att förbättra och effektivisera P-återvinningen vid termisk omvandling av slam. Idag återfinns t ex P tillsammans med toxiska spårelement i de askfraktioner som nyttjas vid fosforextraktion då det mesta P under ”vanlig” förbränning av slam återfinns i förbränningsanläggningars flygaska (Tan & Lagerkvist 2011). En nackdel med att använda en sådan slamförbränningsflygaska som näringsämne är därför att dessa askor ofta också innehåller giftiga spårelement eftersom de relativt lätt förflyktigas vid förbränning (Latva-Somppi et al. 1998), och hittas därför tillsammans med P i flygaskan (Pettersson et al. 2008). En annan nackdel, som nämnts ovan, är de relativt höga kostnaderna i samband med utvinningsförfarandet av P från askan. Man nyttjar därmed inte förbränningsprocessens möjligheter fullt ut till att fraktionera och därmed avskilja miljöpåverkande och toxiska tungmetaller i slammet från P-föreningarna, och inte heller möjligheterna att direkt i processen styra mot bildande av mer växttillgängliga fosfater. Dessutom kan sameldning med biobränslen som innehåller höga halter av kalium (K) och kalcium (Ca) ytterligare öka värdet av den aska som produceras. Slam har dessutom genom sitt oorganiska innehåll (P, S, Si, Al) en positiv effekt vid sameldning

med problematiska biobränslen som har höga alkalihalter ((K+Na), t ex åkerbränslen) då den bidrar till minskade driftsproblem t ex bäddagglomerering (Skoglund et al. 2013), sintring (Wang et al. 2014) och beläggningssbildning (Elled et al. 2010).

Mono-förbränning av avloppsslam (sewage sludge, (SS)) har i relativt hög omfattning genomförts i länder som Tyskland (Krüger et al. 2014), men bara en liten del av den producerade avloppsslamsaskan (SSA) har hittills använts som gödningsmedel. I en tidigare studie visade det sig att fosfors löslighet i vatten hos SSA är mycket låg i jämförelse med trippel superfosfat (Cabeza et al. 2011). I en annan studie där SSA från 34 olika mono SS-förbränningsanläggningar utvärderades, varierade medellösligheten av P i en neutral ammoniumcitratlösning (PNAC), en väletablerad indikator för växttillgängligheten, mellan 9,6% och 82,6% med ett medelvärde av 25,6% mellan de 34 SSA-proverna (Krüger & Adam 2015). Detta kan jämföras med vanliga P-gödningsmedel som har en P-löslighet i PNAC på nästan 100%. Odlingsstudier har också utförts där man jämfört P-upptag i majsplantor där 17 produkter av återvunnet SSA respektive vattenlösligt P-gödsel (superfosfat och trippel superfosfat) nyttjats (Römmer & Steingrobe 2018). Odlingsförsöken utfördes i sand- och lerjord med pH: 4,7–6,8. P-upptag i majsplantan jämfördes mellan SSA och referensgödselmedlen i förhållande till upptag från vattenlösligt P-gödningsmedel (= referens inställd till 100%). Växterna tog upp mindre än 25% P i 65% av SSA fallen. Tidigare arbete har också visat att den dominerande P-föreningen i SSA från mono-förbränning (Severin et al. 2014) och samförbränning med typiska Ca-rika biomassabränslen (Skoglund et al. 2016), är whitlockit (β -Ca₃(PO₄)₂), ett sparsamt lösligt fosfat med relativt låg löslighet i det typiska pH som återfinns i jorden.

Information vad gäller mineralfosfatfasers växttillgänglighet är relativt knapp men tillgängliga resultat visar mot att alkaliinnehållande orto- (PO₄³⁻) och pyrofosfater (P₂O₇⁴⁻) tycks vara mer växttillgängliga än Ca-whitlockit. Till exempel indikerar tidigare studier att faser som CaNaPO₄ och CaK₂P₂O₇ har en relativt hög växttillgänglighet (Stemann et al. 2015). Koncentrationen av alkali i de flesta avloppsslam är dock låg (Eriksson 2001) vilket därför tyder mot att det är osannolikt att en betydande andel alkaliinnehållande fosfater skulle bildas under monoförbränning av avloppsslam, vilket också tidigare arbeten rörande monoförbränning av slam visat, d v s att främst whitlockit har identifierats. Som ett resultat utifrån ovanstående kan mono-förbränd SS-aska kräva ytterligare behandling, såsom vätkemiska metoder (Petzet et al. 2012), eller termisk behandling med olika tillsatser (Severin et al. 2014), innan den kan användas som ett effektivt gödselmedel. Stenman et al. (2015) undersökte därför en metod baserad på termisk behandling vid 1000 °C av SSA med olika natriumsalter (t.ex. Na₂CO₃) och torkat avloppsslam som reduktionsmedel. I dessa försök kunde de ingående fosfaterna i SS-askan, Ca₃(PO₄)₂ (whitlockit) konverterades till CaNaPO₄ (buchwaldite) vid ett molförhållande Na/P>2, d v s en förening som visar en nästan fullständig fosforlöslighet i PNAC. Herzel et al. (2016) använde samma metod och fick liknande resultat med användning av K₂CO₃ i molförhållandet K/P>2,5. Därutöver visade Severin et al. (2014) att värmebehandling vid 950 °C av SSA i närvaro av Na-, Ca-Si-haltiga tillsatser är ett effektivt sätt att omvandla P-föreningarna i SSA till P föreningar (olika Ca-Na-silikofosfater) med hög PNAC-löslighet och därmed sannolikt hög växttillgänglighet. Detta tillvägagångssätt har likheter med den så kallade Rhenania-fosfatgödselprocessen (Jantzen et al. 1979) som utvecklades efter första världskriget i Tyskland. I denna process blandas soda, kvartssand och apatit (främst i form av benrester) och värmebehandlas i en roterande ugn vid företrädesvis 1000 °C. Processen framställer ett P-gödningsmedel som har ett PNAC på cirka 98%.

Tidigare resultat har visat på möjligheten att producera potentiellt växttillgängliga fosfater genom att blanda avloppsslamsaska med andra Si- och alkalirika råvaror och därefter termiskt efterprocessera askan. Ett annat mer kostnadseffektivt alternativ skulle kunna vara att producera växttillgängligt P direkt i förbränningsprocessen via att förändra bränsleaskasammansättningen genom att använda bränsleadditiv eller

samförbränna slammet med K- och Si-rika biomassabränslen (t.ex. halm). Detta skulle potentiellt kunna eliminera behovet av ytterligare efterbehandlingsmetoder. Tidigare forskning har visat att det är möjligt att bilda olika eldfasta ternära kaliumrika fosfater (t.ex. CaKPO_4 , $\text{CaK}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{MgP}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_9\text{KMg}(\text{PO}_4)_7$) under förbränning av jordbruksrester och avloppsslam (Skoglund et al. 2012, Falk et al. 2020a, Falk et al. 2020b). Dessa fosfater är enligt tidigare diskussion potentiellt mer växttillgängliga än de som produceras från monoförbränning av avloppsslam. Detta indikerar på goda möjligheter till att utforma termokemiska processer för slam- biomassebränsleblandningar som är rika på P och K för att producera askfraktioner med hög växttillgänglighet av P och K för direkt användning som gödselmedel.

Genom tidigare forskning i bänkskala (vid Umeå och Luleå tekniska universitet) har det visats att man genom att granulera/pelletera slammet före förbränning i en bubblande fluidiserad bädd och samelda dessa med typiska biobränslen under vissa driftbetingelser kan återfinna mer än 80% av det K och P som fanns i slammet i bottenaskan. Dessa grundämnen finns i form av växttillgängliga fosfater samtidigt som smittoämnen och läkemedelsrester totalt kan elimineras och toxiska spårämnen kan reduceras till nivåer långt under de krav som 2020 ställs för återföring av slam till åkerjord (REVAQ) (Skoglund et al. 2012). Lakteter och odlingsförsök visar att mängden växttillgänglig P är hög i bildade askpellets/granuler samtidigt som försök visar att den är låg i det ingående slammet (Kumpiene et al. 2016). Resultaten visar därmed på potentiella möjligheten att in-situ i förbränningsanläggningen/bädden extrahera P-rika askgranuler. Tidigare forskningsarbeten utförda med finansiering från bl a Svenskt Vatten (Skoglund et al. 2012) visar därmed på potentiella möjligheten att producera en askgranul ("leca-kula") från slam som innehåller växttillgängliga fosfater och samtidigt avgifta slammet från hälsofarliga föreningar. Ekonomiskt sett kan tekniken ge intäkter till kommunal avloppsrening och fjärrvärmeproduktion från flera källor samtidigt: (i) intäkt som handelsgödsel, (ii) intäkt av fjärrvärmeleverans och (iii) intäkt för mottagning alternativt kvittblivning av råslam.

Tekniken har ännu inte demonstrerats i industriell skala men ett konsortium bestående av Sandviken Energi AB (kommunalt energibolag och VA-verk), Andritz (världsledande teknikleverantör) och akademi (Luleå tekniska universitet, Umeå universitet) har genomfört ett samarbetsprojekt/teknisk förstudie, finansierat av Vinnovas Bioinnovationsprojekt (ref. 2016-02411), där tekniska detaljlösningar kring produktion av askgranuler från 100% slam har studerats i pilotskala och där det har beskrivits hur en ombyggnation av en 20 MW bubblande fluidbäddsanläggning skulle kunna utföras. Resultaten från denna förstudie visade bl a att det är möjligt att producera tillräckligt hållbara slamgranuler/-pellets men att den utbrända slamgranulens (askgranulens) hållfasthet är kritisk för att möjliggöra en effektiv/optimal återvinning av slammets P-innehåll direkt i bädden. Utifrån resultaten från detta projekt har därför ett antal idéer på möjligheter till att på askkemisk väg via samgranulering/-pelletering av slam/biobränsle/-additiv försöka möjliggöra produktion av mer sintrade och därmed hårdare askgranuler föreslagits.

1.2 Syfte och mål

Syftet med detta projekt var att utvärdera möjligheter till att "in-situ" direkt i eldstaden kunna producera och extrahera ut växttillgängliga fosfater i form av hårda askgranuler genom sampelletering av avloppsreningsslam med olika K-rika biobränslen.

Målsättningen med detta projekt har därför varit att:

- Bestämma hållfastheten hos producerade askgranuler, alternativt askrester, för att därigenom bedöma möjligheten för separation direkt i den fluidiserade bädden.
- Bestämma koncentrationen av P i de bildade askgranulerna/-resterna och andelen återvunnen P i dessa.
- Bedöma P's växttillgänglighet i askgranulerna/-resterna genom elementaranalys och fasidentifiering.
- Bestämma förekomst av tungmetaller och P/Metall-kvoterna i askgranulerna /-resterna.

2 Genomförande

Genomförandet innefattade tre olika delmoment där ny kunskap behöver utvecklas och verifieras.

De tre olika delmomenten var:

1. sampelletering av slam och K-rika biobränslen,
2. utbränningsförsök av enstaka pellets i bubblande fluidbädd och ugn i labbskala, och
3. utvärdering av hållfasthet och prestanda (kemisk sammansättning och uppskattad växttillgänglighet hos P) hos producerad askgranul/-rest.

Målet med dessa försök var dels att producera väl sintrade askgranuler som inte nöts ner nämnvärt efter en timmes uppehållstid i en bubblande bädd under realistiska förhållanden, dels att producera askgranuler som innehåller växttillgängligt P d v s alkaliinnehållande fosfater.

Ursprungsplanen var också att välja ut ett antal av de mest lovande slam-biomassa mixarna, vad gäller hållfasthetsresultat hos den askgranul/-rest som erhöles i labbförsöken, för vidare förbränningsförsök i pilotskala. Då de studerade sampelleterade bränslena bildade en askrest under laboratorieförsöken som hade en relativt dålig hållfasthet bordlades dock dessa pilotförsök. Mer information om detta återfinns i diskussionskapitlet (kap 4.1).

2.1 Sampelletering av slam och K-rika åkerbränslen

2.1.1 Inledande termokemiska modellberäkningar

Initialt utfördes termokemiska modellberäkningar för olika inblandningsgrader av ett typiskt vetehalmsprov (K-Si-rik jordbruksrest) och solrosfröskalprov (K-rik jordbruksrest) och ett typisk svensk avloppsreningsslamprov från SYVAB, Himmerfjärden, fällt med järn(II)sulfat och polyaluminium-hydroxidkloridlösning (PAC). Detta för att dels utröna intressanta inblandningsgrader i slam för att producera asksmältor som eventuellt bidrar till ökad sintring och därmed ökad hållfasthet hos producerade askgranuler (utbrända slammixpellets) och dels teoretiskt studera den termodynamiska drivkraften till att potentiellt kunna bilda K-innehållande fosfater vid samförbränning. Slamprovet har nyttjats i det tidigare BioInnovationsprojektet (Projektnr. 2016-02411).

Bränsleprovernas kemiska sammansättning avseende askbildande huvudelement och spårelement framgår av Tabell 2.1. För jämförelse redovisas också halter (medelvärden och min-max värden) för dessa element analyserade på 47 avloppslamprover från tidigare utfört arbete av Eriksson (2001).

Som ingångsdata till de termodynamiska modellberäkningarna vad gäller ingående huvud- och askbildande element nyttjades bränsledata från Tabell 2.1. Modellberäkningar utfördes med programmet FACTSage-7.3 (Bale et al. 2002). Programmet bygger på en minimering av Gibbs fria energi för det system man undersöker. Termodynamiska data hämtades från GTOX- (stökiometriska komponenter, lösningar och komponenter i gasfas) och FactPS-databasen (stökiometriska komponenter och komponenter i gasfas). Beräkningarna utfördes vid en typisk förbränningsatmosfär med sammansättningen 20 vol% CO₂, 15 vol% H₂O, 4 vol% O₂ och resterande N₂.

Referens* medel (min-max)		Slam	Vetehalm	Solrosfröskal
% av TS				
Askhalt	n.a.	32,8	4,1	2,8
Si	4,5 (1,6-15)	2,87	0,93	0,032
P	2,7 (1,1-5,5)	2,89	0,058	0,072
K	0,44 (0,07-1,2)	0,39	0,83	0,75
Na	0,35 0,08-3,0)	0,24	0,0043	0,0011
Ca	2,8 (0,62-19)	2,72	0,28	0,36
Mg	0,34 (0,08-0,63)	0,38	0,070	0,18
Al	4,0 (0,68-9,2)	1,51	0,016	0,0027
Fe	4,9 (0,44-15)	5,32	0,012	0,011
S	0,9 (0,42-2,6)	1,21	0,066	0,12
Cl	n.a.	0,095	0,20	0,034
mg/kg av TS				
As	4,7(1,1-33)	2	3	3
Cd	1,4 (0,58-11)	1,7	0,2	0,2
Cr	33 (10-83)	64	2,7	7
Cu	390 (78-1800)	290	2	12
Hg	1,1 (0,2-4,3)	3,7	<2	<2
Ni	20 (7-168)	39	1	4
Pb	33 (11-110)	14	3	3
Zn	550 (230-2300)	520	7	18

*) Data från Eriksson (2001).

Tabell 2.1

Bränslekaraktäristik - askbildande huvudelement och spårelement hos nyttjade bränsleråvaror.

2.1.2 Pelletering av valda bränslemixar

Av resultaten från de termokemiska modellberäkningarna (se kap 3.1) framgick att relativt höga andelar K-rika jordbruksrester behövs för att möjligen både kunna producera en signifikant andel oxidsmälta, vilket eventuellt kan öka hållfastheten hos den producerade askpelletsen/-resten, och potentiellt bilda mer K-rika fosfater som är mer växttillgängliga än ren Ca-whitlockit.

Därför blandades torkat slam (89 % TS) från Himmelsfjärden med dels torkad vetehalm (90 % TS) i mixar om 90 och 70 vikts-%, dels med solrosfröskal (90 % TS) i mixar om 85 och 60 vikts-%, se sammansättning hos respektive råvara i Tabell 2.1. Mixarna och det rena slammet pelleterades var för sig i en pilotskale-pelletspress (300 kg/h) belägen hos Bränsletekniskt centrum vid SLU-Umeå till pellets med en diameter av 8 mm. Den producerade slampelletsen och de fyra pelletsmixarna analyserades sedan avseende askbildande huvudelement och spårelement genom emissionsspektrometri ICP-OES/MS enligt ISO 16967 respektive ISO 16968. Jonkromatografi nyttjades för att bestämma Cl-halten i de producerade pelletsen enligt EN 15289. Analyserna utfördes av ett externt lab, BIOENERGY 2020+ GmbH Lab, Graz, Österrike. Tre delprover om 30 g togs ut för analys från en batch om ca 5 kg för varje pellets-kvalité. Denna batch om 5 kg nyttjades sedan vid förbränningsexperimenten. Av Tabell 2.2 framgår de framställda pellets-kvalitéernas sammansättning med avseende på askbildande huvud- och spårelement. Från varje batch togs sedan de pellets som nyttjades vid förbränningsförsöken. Varje pellets som nyttjades vid försöken justerades till en längd av cirka 10 mm och en vikt på 700±10 mg genom slipning.

	Referens* medel (min-max)	Slam (S100)	Slam- Vetealm 30/70 vikts-% (S30V70)	Slam- Vetealm 10/90 vikts-% (S10V90)	Slam- Solrosfröskal 40/60 vikts-% (S40So60)	Slam- Solrosfröskal 15/85 Vikts-% (S15So85)
% av TS						
Askhalt	n.a.	32,8	12,6	6,8	14,3	6,8
Si	4,5 (1,6-15)	2,87	1,54	1,12	1,14	0,45
P	2,7 (1,1-5,5)	2,89	0,92	0,33	1,19	0,48
K	0,44 (0,07-1,2)	0,39	0,71	0,77	0,62	0,68
Na	0,35 (0,08-3,0)	0,24	0,072	0,026	0,093	0,035
Ca	2,8 (0,62-19)	2,72	1,03	0,51	1,29	0,70
Mg	0,34 (0,08-0,63)	0,38	0,16	0,098	0,25	0,21
Al	4,0 (0,68-9,2)	1,51	0,45	0,16	0,59	0,22
Fe	4,9 (0,44-15)	5,32	1,59	0,52	2,1	0,78
S	0,9 (0,42-2,6)	1,21	0,41	0,17	0,55	0,28
Cl	n.a.	0,095	0,17	0,19	0,060	0,044
mg/kg av TS						
As	4,7(1,1-33)	2	3	3	3	3
Cd	1,4 (0,58-11)	1,7	0,7	0,4	1	0,4
Cr	33 (10-83)	64	19	9,7	31	17
Cu	390 (78-1800)	290	87	30	119	51
Hg	1,1 (0,2-4,3)	3,7	2,3	<2	3,7	<2
Ni	20 (7-168)	39	12	6	19	11
Pb	33 (11-110)	14	4	3	5	2
Zn	550 (230-2300)	520	166	58	227	90

*) Data från Eriksson (2001).

Tabell 2.2

Bränslekaraktäristik - askbildande huvudelement och spårelement hos producerade pelletskvaliteer (medelvärde av tre replikat).

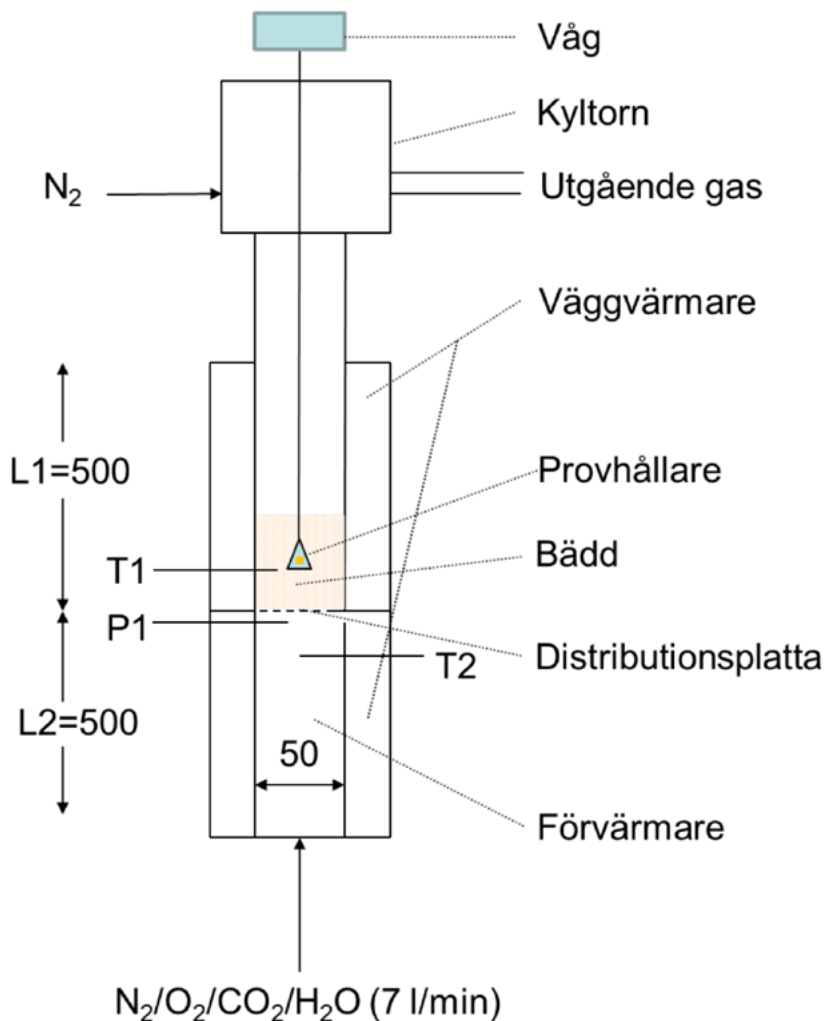
2.2 Förbränningsförsök av enstaka pellets i labbskala

Förbränningsförsök av enstaka pellets utfördes dels i en liten fluidbädd i labbskala (se Figur 2.1) och dels i en ugn s k makro-TGA (se Figur 2.2). 10-15 utbränningsförsök (1 st pellets/försök) utfördes för varje pelletskvalitee (totalt 5 kvaliteer) vid två olika temperaturer i en fördefinierad typisk förbränningsatmosfär: 4 vol% O₂, 15 vol% H₂O, 20 vol% CO₂, 61 vol% N₂. Det tillförda gasflödet till bägge anläggningarna var 7 l/min. I fluidbädden utfördes försök vid en bäddtemperatur av 800 och 950 °C och i makro-TGA:n utfördes försök vid en ugnstemperatur av 800 och 950 °C. Försöken i makro-TGA:n kompletterar försöken i fluidbädden då ingen aska fanns kvar i provhållaren vid alla fluidbäddsförsök utom för rent slam.

Fluidbäddsreaktorn består av en externt uppvärmd stålcyllinder med en inre diameter på 50 mm och en höjd på 500 mm. I mitten av cylindern återfinns en distributionsplatta med 1% öppen yta bestående av 22 hål. Nedanför denna platta återfinns en väggvärmare som styr förvärmningen av ingående gas. Ovanför distributionsplattan återfinns också en väggvärmare som styrs så att önskvärd bäddtemperatur uppnås. Bäddtemperaturen (T₁) och den förvärmda gastemperaturen (T₂) mäts med Typ N termoelement och totaltrycket av bädden mäts vid P₁ med ett u-rör. Bädden bestod av kvartssand med en diameter om 200-250 µm. Bädden hade en statisk bäddhöjd om 50 mm som expanderade till 75 mm under försöken. Fluidiseringshastighet var 15 - 20 ggr den minsta fluidiseringshastigheten under försöken. Ovanför bädden återfinns ett kyltorn för att kyla ned den bildade askpelletsen/-återstoden och en våg för att registrera vikten av pelletbränslet under den termiska omvandlingen.

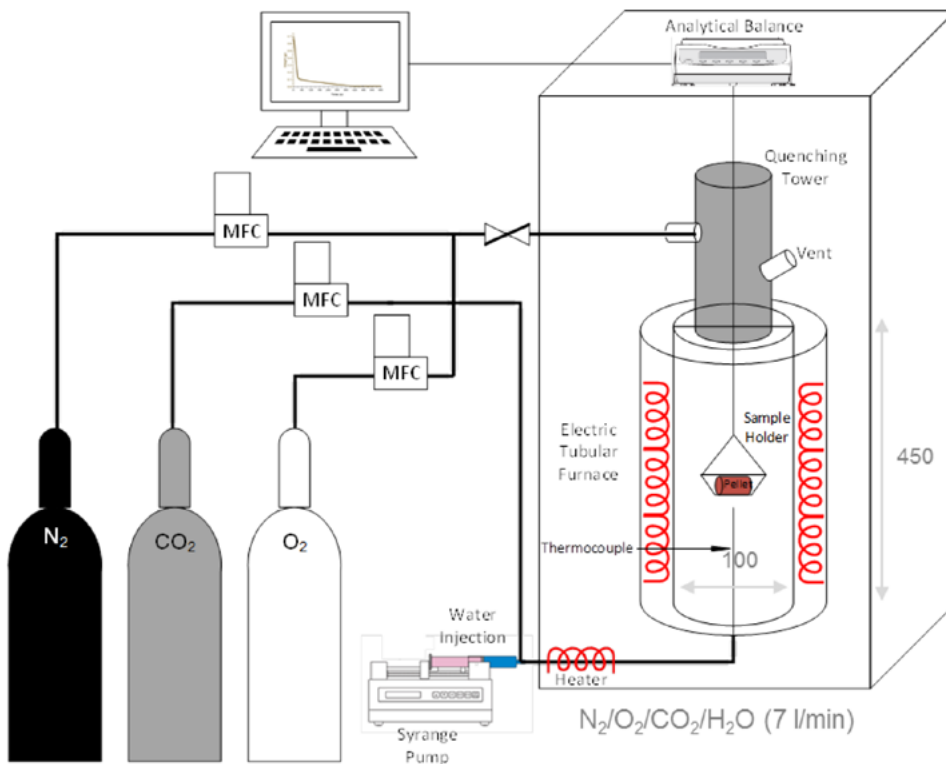
Enkel-pelletreaktorn (makro-TGA:n) består av tre huvudkomponenter; en ugn (externt uppvärmd cylinder med en inre diameter på 100 mm och 450 mm i längd) för att värma pelleten, ett kyltorn för att kyla ned återstoden och en mycket exakt våg (± 1 mg) för att registrera vikten av prov under den termiska omvandlingen.

Varje pellet infördes i respektive reaktor genom att utanför ugnen placera pelleten i/ på en provhållare tillverkad av ett vävt platina nät (32 maskor per centimeter, och tråddiameter; 0,076 mm) vid försök i TGA:n och egenflätad korg med maskstorlek 3×3 mm av samma platinatråd vid försök i fluidbädden. Denna provhållare sänktes sedan snabbt (max 2 sek) och kontrollerat ner i mitten av bädden/ugnen (i fluidbädden resp. makro TGA:n). Ett nät av platina nyttjades dels för att förhindra reaktioner mellan provet och provhållaren och dels för att tillåta att ett gasflöde och bäddmaterial kan passera provhållaren. Utbränningshastigheten erhöles genom att följa/utvärdera viktminskningen per tidsenhet. Direkt efter att full bränslekonvertering erhållits lyftes askåterstoden upp i respektive kyltorn och kyldes ner i ren N_2 . Ett flertal inledande försök utfördes först för att bestämma utbränningstiden vid de olika temperaturerna och i de olika reaktorerna för de olika pelletskvalitéerna. När dessa tider bestämts utfördes de skarpa experimenten där askåterstoden togs tillvara. Den uppsamlade askpelletsen/-resterna lagrades i exsickator för att undvika absorption av fukt från luften före efterföljande utvägning och karaktärisering.



Figur 2.1

Schematisk bild över fluidbädden. T1 = Bäddtemperatur; T2 = Temperatur förvärmad gas; P1 Tryckmätning över bädd. Måttenheter i mm.



Figur 2.2

Schematisk bild över makro TGA reaktorn. Måttenheter i mm. Från Hedayati (2020).

2.3 Karaktärisering av producerad askpellets-/återstod

De utbrända/producerade askpelletsen/-återstoden karaktäriserades dels fysiskt genom att bedöma dess storleksfördelning och hållbarhet, och dels kemiskt för att bestämma dess elementarsammansättning, distribution av elementen i askan och fassammansättningen. Elementaranalysen, för alla analyserade element utom svavel (S) och klor (Cl), utfördes genom ICP-OES/MS analys enligt ISO 16967 och ISO 16968, på 5-7 replikerade rester som slumpmässigt valts ut och slagits samman till ett prov. Svavel och klor analyserades enligt ISO 16994. De återstående 5-7 replikerade rester slogs också samman för efterföljande analys i svepelektronmikroskop (SEM) med tillhörande energidispersiv röntgenanalys (EDS) och genom pulverröntgendiffraktion (XRD) analys. Ett antal resters hållfasthet karakteriserades också övergripande genom att dels försiktigt bryta/trycka sönder askresten med fingrarna och därmed bedöma sprödheten dels okulärt bestämma storleksfördelningen hos den resterande askåterstoden. Då ingen aska fanns kvar i provhållaren vid fluidbäddsförsöken med slam-solrosfrö och -halm-mixarna kunde dessa ej analyseras.

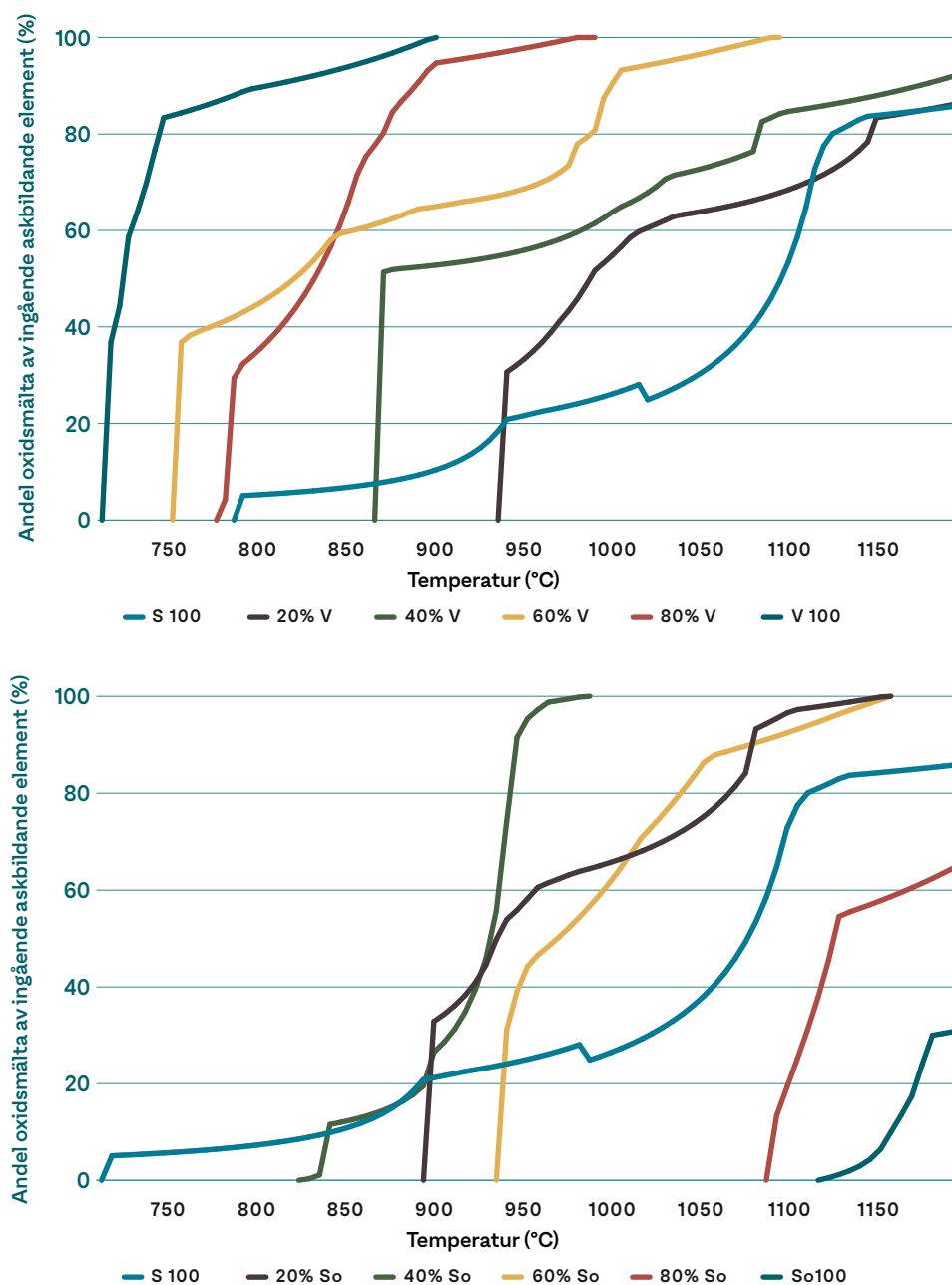
Utifrån de kemiska analyserna och vikten av askåterstoden kunde följande bestämmas:

1. Utgående halter av makroelement (K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, Si, P, S och Cl) och spårelement/tungmetaller (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) i den producerade askresten.
2. I vilken kemisk förening makronäringsämnen och särskilt P föreligger vilket har betydelse för dess växttillgänglighet.
3. Andelen av inkommande makronäringsämnen, och då särskilt P och K, som återfinns i de producerade askresten.
4. P/Metall-kvoterna (tungmetallinnehåll) i den producerade askresten.

3 Resultat

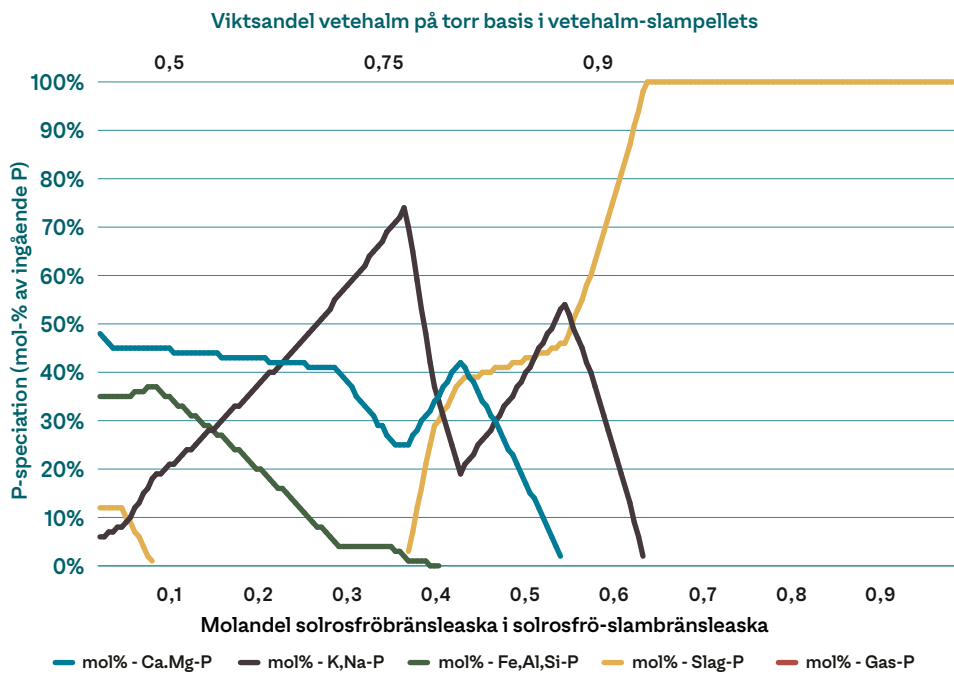
3.1 Termokemiska modellberäkningar

Resultaten från de termokemiska modellberäkningarna visar på teoretiska möjligheter att öka andelen oxidsmäta hos den bildade askan vid inblandning av K-rika jordbruksrester, och då särskilt den halmbaserade med högt K och Si innehåll (se Figur 3.1). Detta kan eventuellt bidra till mer sintrade askpellets/-rester vilket är positivt ur hållfasthet-, utbytes- och hanteringssynpunkt. Beräkningarna visar också på intressanta möjligheter till att genom sameldning med K-rika jordbruksrester skapa K-innehållande fosfater i temperaturer relevanta för fluidbäddsförbränning, d v s förskjuta bildningen av mindre växttillgängliga Ca / Mg-fosfater och Fe / Al / Si-fosfater vid mono-slam förbränning mot bildningen av mer växttillgängliga K-innehållande fosfater (se Figur 3.2).

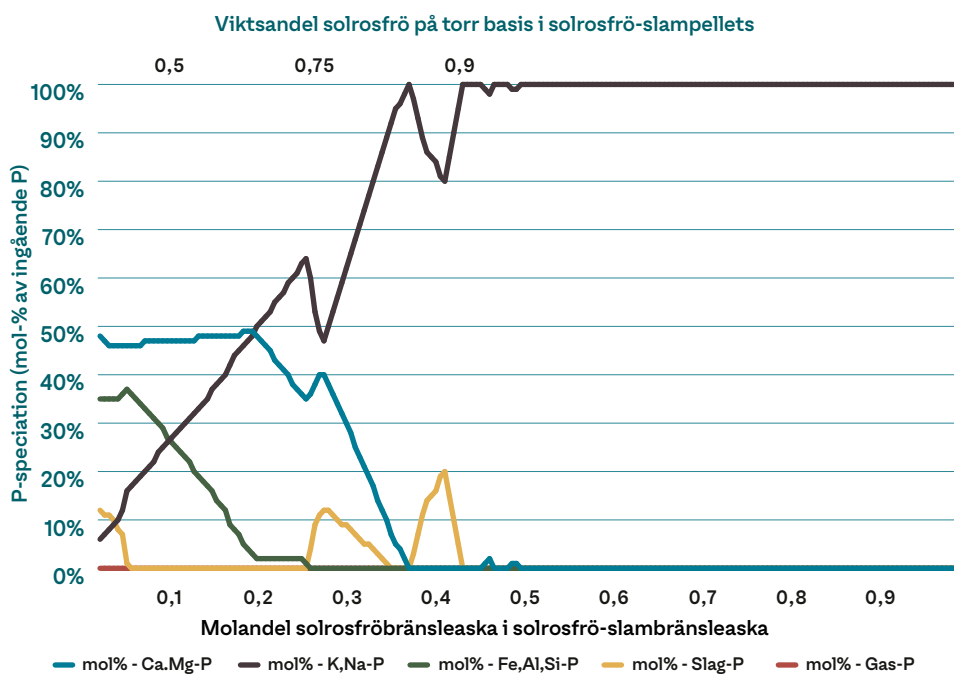


Figur 3.1

Beräknad andel av ingående askbildande huvudelement som återfinns i oxidsmäta vid inblandning (i vikts-% på torr basis) av vetehalm (V, ovan) och solrosfröskal (So, nedan) till slam (S) vid olika förbränningstemperaturer.



Figur 3.2
Beräknad P-speciation (mol-% av ingående P i bränslet) för slam-vetealmsblandningar (ovan) och slam-solrosfröskalblandningar (nedan) vid förbränning vid 900 °C.



3.2 Hållfasthet och utseende hos producerade askpellets/-återstod

Tiden för fullständig utbränning av pelletsens organiska material varierade inte nämnvärt mellan de olika pelletskvaliteterna. Däremot varierade den signifikant mellan de två studerade temperaturerna då utbränningstiden tog ca 2-2,5 ggr längre tid vid den lägre temperaturen (se Tabell 3.1). Utbränningstiden kunde dock bara bestämmas i fluidbäddsförsöken för det rena slambränslet.

Bränsle	Temperatur (°C)	Fluidbädd		Makro-TGA	
		Utbränningsstid (min)	Hållfasthet	Utbränningsstid (min)	Hållfasthet
S100	950	20	4*	20	4*
S100	800	30	3-4*	30-35	3-4*
S10V90	950	n.a.**	n.a.**	15	1*
S10V90	800	n.a.**	n.a.**	30-35	1*
S30V70	950	n.a.**	n.a.**	15	2*
S30V70	800	n.a.**	n.a.**	30	2*
S15So85	950	n.a.**	n.a.**	15	1*
S15So85	800	n.a.*	n.a.**	25-32	1*
S40So60	950	n.a.**	n.a.**	15	2*
S40So60	800	n.a.**	n.a.**	30-40	2*

Tabell 3.1

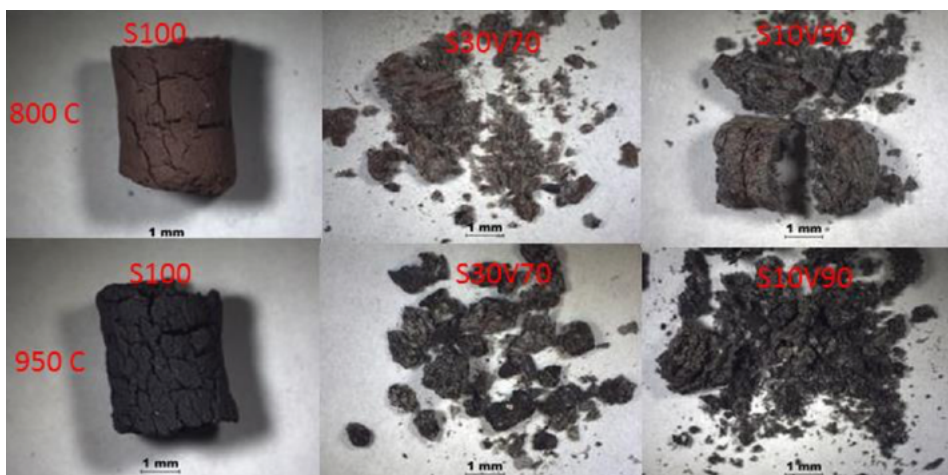
Utbränningsstid för de olika pelletskvalitéerna samt hållfasthet hos producerad askpellets/-återstod.

*) Hållfasthetskala: 4 = Askrest/-aggregat går ej att trycka sönder mellan tumme och pekfinger; 3= Askrest/-aggregat går med svårighet att trycka sönder mellan tumme och pekfinger; 2= Askrest/-aggregat går ganska enkelt att trycka sönder mellan tumme och pekfinger; 1= Askrest/-aggregat faller sönder vid beröring.

**) Vid dessa fluidbäddsförsök var ingen aska kvar i provhållaren d v s askpelletsen hade fullständigt smulat sönder.

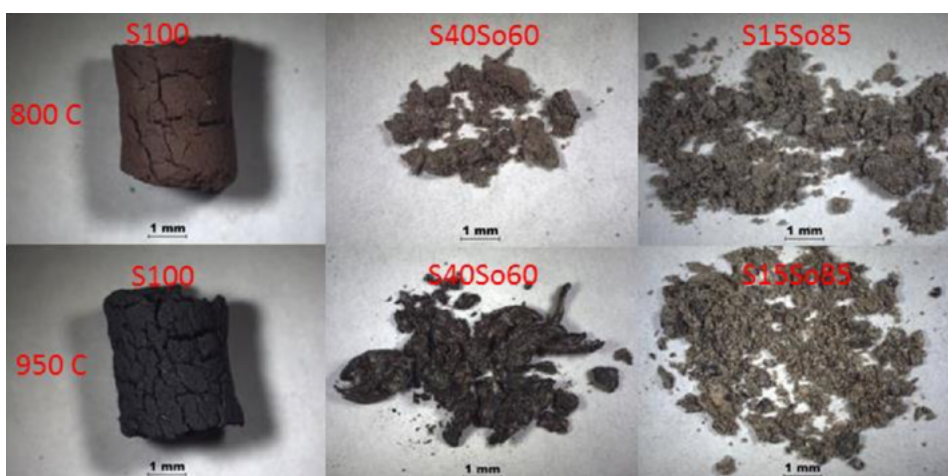
Av Figur 3.3 och 3.4 framgår det också att askan behåller pelletstrukturen efter utbränning av 100% slam i makro-TGA:n emedan det är endast vid den höga halminblandningen i slam som delar av pelletstrukturen återfinns i askan. För de övriga blandningarna återfinns endast delvis sintrade mindre askpartiklar kvar i återstoden. Dessa har nöts ner och smulats sönder under försöken i fluidbädden och återfinns därför ej i provbehållaren.

Hållfastheten hos askåterstoden var relativt hög hos den rena slamaskpelletsen i jämförelse med bränslemixarna. Askpelletsen producerad från rent slam vid 950 °C gick ej att trycka sönder mellan tumme och pekfinger och den producerad vid 800 °C gick med svårighet att trycka sönder. De askaggregat som återfanns efter förbränningen vid den lägre inblandningen av åkerbränslena var ganska enkel att trycka sönder och de vid den högre inblandningen var mycket enkel att trycka sönder/föll sönder vid beröring.



Figur 3.3

Bilder tagna på askåterstod efter utbränning av enskild pellets i makro-TGA försök vid en ugnstemperatur av 800 °C (ovan) respektive 950 °C (nedan) för ren slampellets (S100) t.v., mix av 70 vikts-% vetehalm i slam (S30V70) mitten och mix av 90 vikts-% vetehalm i slam (S10V90) t.h.



Figur 3.4

Bilder tagna på askåterstod efter utbränning av enskild pellets i makro-TGA försök vid en ugnstemperatur av 800 °C (ovan) respektive 950 °C (nedan) för ren slampellets (S100) t.v., mix av 60 vikts-% solrosfröskal i slam (S40So60) mitten och mix av 85 vikts-% solrosfröskal i slam (S15So85) t.h..

3.3 Kemisk sammansättning hos producerad askpellets/-återstod

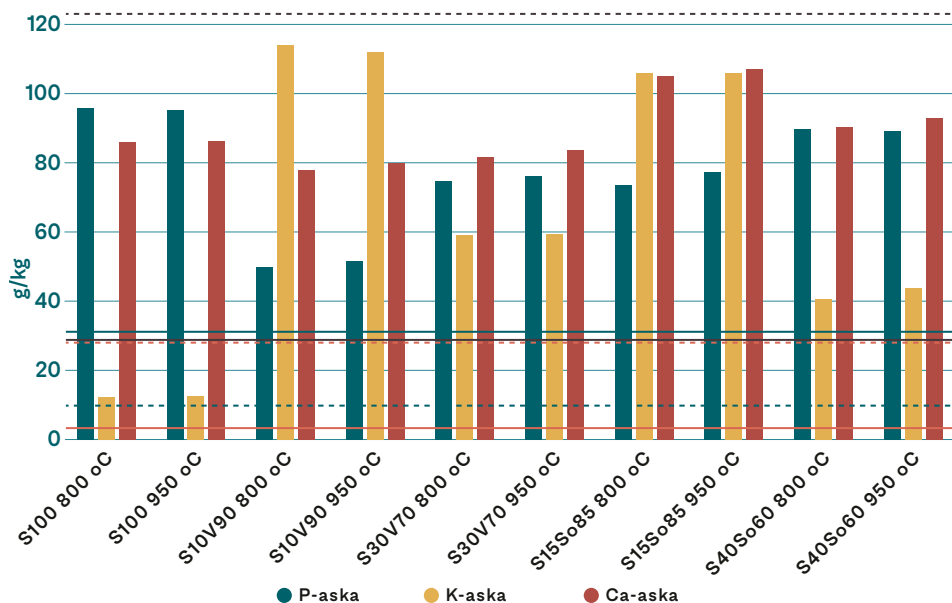
3.3.1 Makronäringsämnen (P, K och Ca)

Elementaranalys och andel P, K och Ca kvar i askåterstod

Förbränningsprocessen höjer effektivt de relativa halterna av oorganiska näringsämnen (P, K, Ca) då de organiska delarna brinner ut; jämför de heldragna linjerna som representerar sammansättningen på torr basis i slampelletsen med staplarna benämnda S 100. För de rena slampelletsen höjs fosfor-, kalium- och kalciumhalten ca 3 ggr i den producerade askresten jämfört med det rena slambränslet. Vid inblandning av åkerbränslena/-resterna i slammet ökar kaliumhalterna emedan fosforhalterna sänks. Genom inblandning av åkerbränslen till slam erhålls kaliumhalter som är högre än Skogstyrelsen rekommenderade lägsta halter för spridning på skogsmark (Skogstyrelsen 2001), se streckade linjer i Figur 3.5. Ca-nivåerna är dock för samtliga producerade askåterstoder under rekommenderade gränsvärden för spridning på skogsmark.

Den utifrån försöken bestämda andelen av ingående P och K i bränslet som återfinns i den producerade askpellets/-återstoden vid TGA-försöken var mellan 90-100% där högre andel var kvar vid ren slameldning och den lägre andelen härrör till mixar med inblandning av åkerbränslena. Kalcium återfanns till i princip 100% i den bildade askåterstoden. Alla övriga askbildande huvudelement förutom Cl och S stannar i princip till nära 100% kvar i den producerade askåterstoden. Endast någon enstaka procent Cl finns

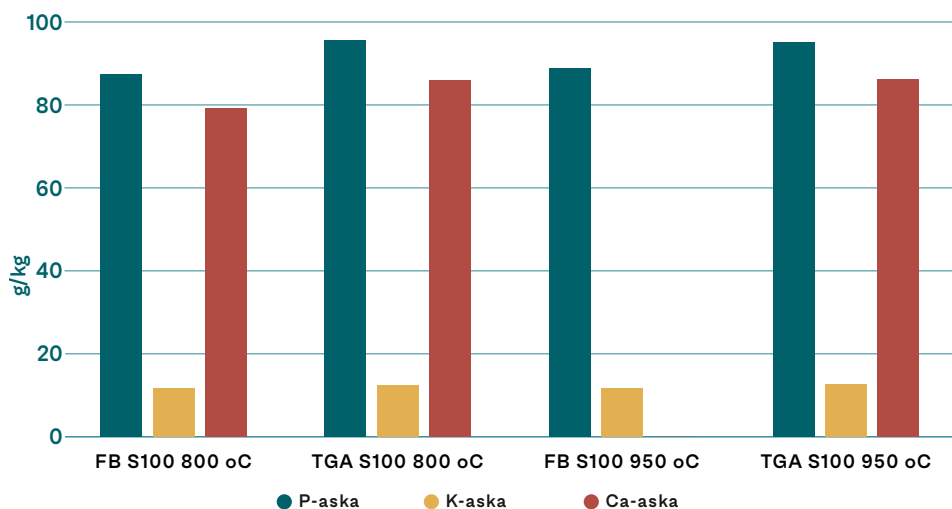
kvar i askåterstoden efter förbränning. Upp till 20% av det ingående svavlet återfinns i askåterstoden vid inblandning av de högre andelarna åkerbränslena vid den lägre ugnstemperaturen. Endast 1-6 % ingående S återfinns i askpelletsen vid förbränning av den rena slampelletsen, den högre nivån korresponderar till den lägre ugnstemperaturen.



Figur 3.5

Halter av fosfor, kalium och kalcium i producerad askåterstod vid makro-TGA försök för samtliga bränslen och ugnstemperaturer. Heldragna linjer är halter i det rena slambränslet - blå för fosfor, orange för kalium och röd för kalcium. Skogsstyrelsens rekommenderade lägsta halter av respektive grundämne för spridning av askprodukter i skogsmark anges med streckade linjer.

Resultaten från försöken medger endast jämförelse av halterna i askåterstod mellan försök i makro-TGA och fluidbädden för det rena slampbränslet. Inga större skillnader i P, K eller Ca koncentrationer i askåterstoden från slam kan skönjas mellan försök utförda i makro-TGA:n och fluidbädden (se Figur 3.6).

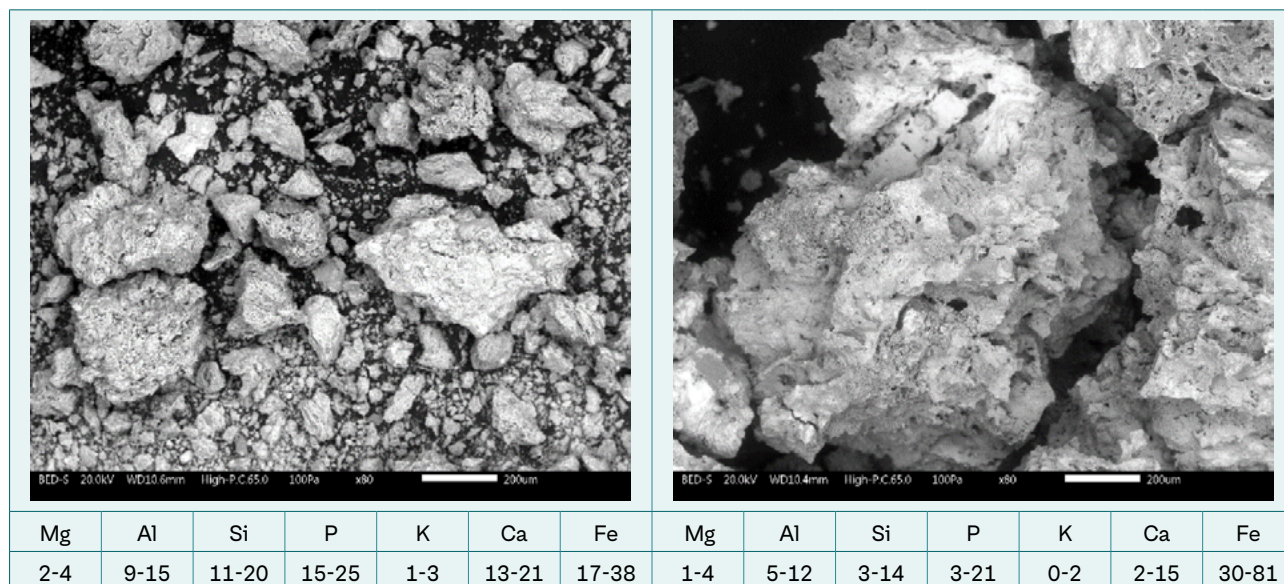


Figur 3.6

Jämförelse mellan fosfor-, kalium- och kalcium halter i producerad askåterstod från rent slam vid fluidbädd (FB)- och makro-TGA (TGA) försök.

Morfologi och fassammansättning

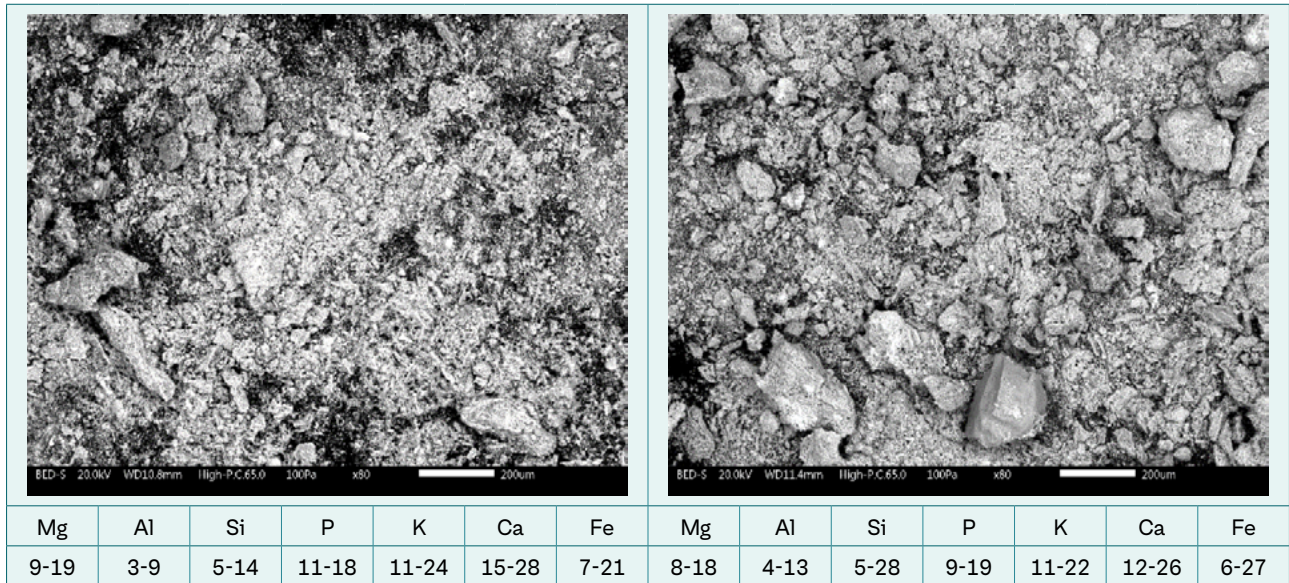
Figur 3.7 visar en 80 ggr:s förstoring (SEM-foto) av den producerade askpelletsens morfologi och sammansättning vid enstaka förbränning av ren slampellets i TGA:n. Av figuren framgår att sammansättningen varierar spatialt i provet och att sammansättningen domineras av Fe, Ca, P och Si (förutom O). Områden/punkter med väldigt höga Fe-halter återfinns också i provet. Hos askprover som producerats vid den högre ugnstemperaturen återfinns också områden rika på Fe som förfaller varit mer smälta.



Vid inblandning av det K-rika solrosfröskalet i slam ökar K-halten i den producerade askåterstoden och sammansättningen domineras av Ca, Fe, K, P och Si (förutom O), se Figur 3.8 och 3.9. Den spatiala variationen i elementsammansättningen är även för dessa prov höga och det återfinns också ett antal områden med höga Fe-halter även i dessa prov. I den askrest som återfinns efter förbränning av den lägre halten solrosfröskal i slam vid en ugnstemperatur av 950 °C innehåller också områden som förefaller har varit delvis smälta (Figur 3.9, t.h.).

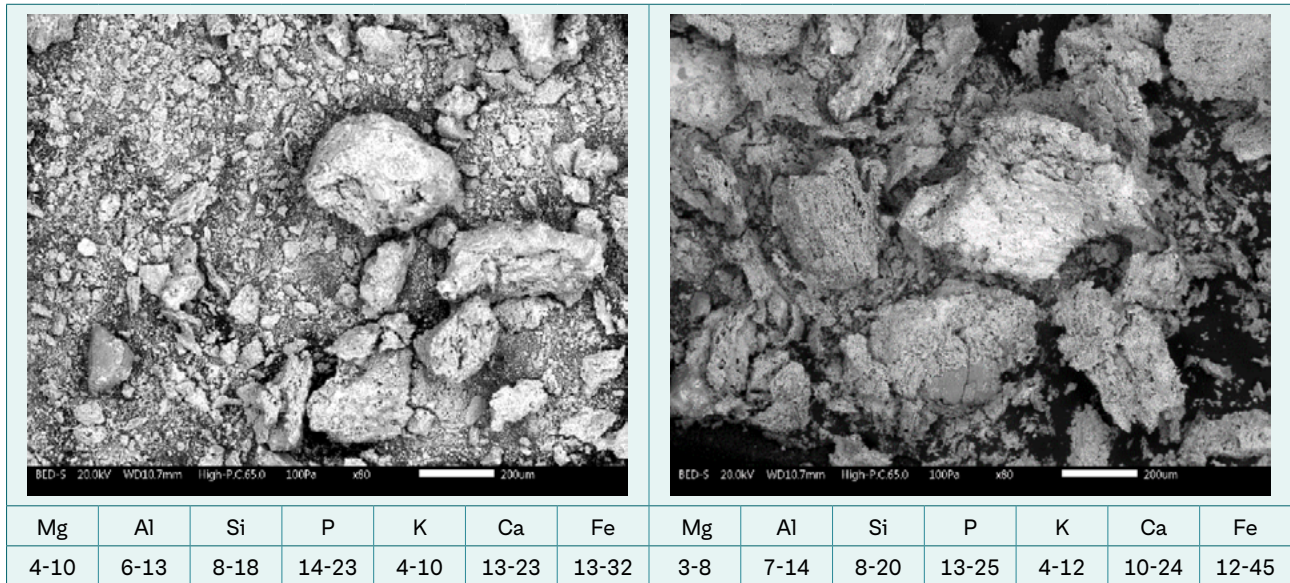
Figur 3.7

Illustration (SEM foto) av typisk morfologi och sammansättning (at-% på syrefri bas) hos askpellets/-återstod vid förbränning av ren slampellets i makro-TGA:n vid en ugnstemperatur på 800 °C (t.v.) respektive 950 °C (t.h.). Elementsammansättningen intervall, lägre resp. högre, baseras på 10 percentil (lägre) och 90 percentil (högre) hos mångtalet s k EDS-punktanalyser jämt fördelat över provet.



Figur 3.8

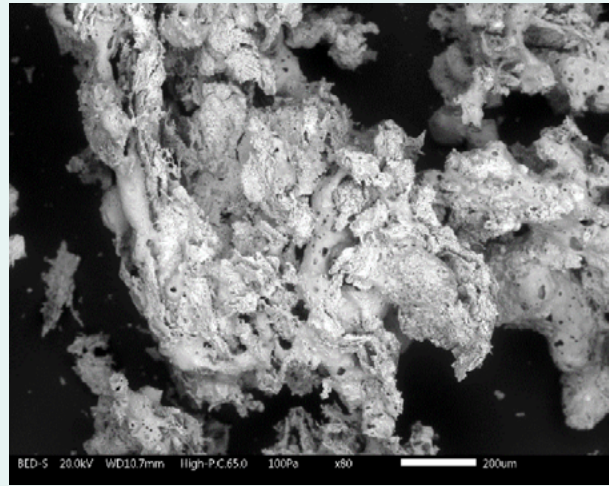
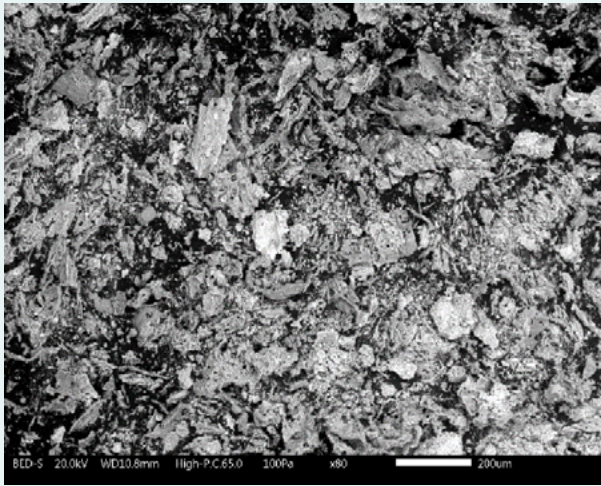
Illustration (SEM foto) av typisk morfologi och sammansättning (at-% på syrefri basis) hos askpellets-/återstod vid förbränning av mix av 85 vikts-% solrosfröskal i slam (S15So85) i makro-TGA:n vid en ugnstemperatur på 800 °C (t.v.) respektive 950 °C (t.h.). Elementsammansättningen intervall, lägre resp. högre, baseras på 10 percentil (lägre) och 90 percentil (högre) hos mångtalet s k EDS-punktanalyser jämnt fördelat över provet.



Vid inblandning av det K- och Si rika vetehalmsbränslet i slam ökar såväl K- som Si halten i den producerade askåterstoden och sammansättningen domineras av Si, Ca, K, P och Fe (förutom O), se Figur 3.10 och 3.11. Den spatiala variationen i elementsammansättningen är även för dessa prov höga och det återfinns också här ett flertal områden som förefaller varit smälta. Vid de högre temperaturerna och halminblandningen så förefaller det som att smältandelen i dessa områden vara ganska hög. Den nedkylda smältaliknande områdena i dessa prover innehåller, förutom höga halter av K och Si, också avsevärda halter av P och Ca.

Figur 3.9

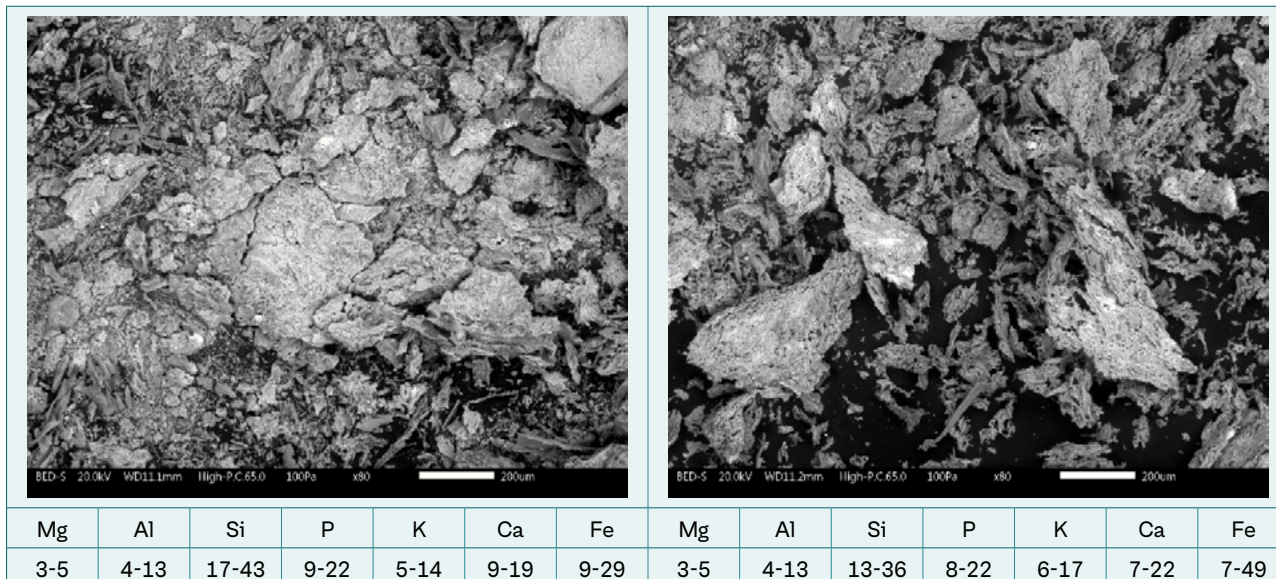
Illustration (SEM foto) av typisk morfologi och sammansättning (at-% på syrefri basis) hos askpelleter/-återstod vid förbränning av mix av 60 vikts-% solrosfröskal i slam (S40So60) i makro-TGA:n vid en ugnstemperatur på 800 °C (t.v.) respektive 950 °C (t.h.). Elementsammansättningens intervall, lägre resp. högre, baseras på 10 percentil (lägre) och 90 percentil (högre) hos mångtalet s k EDS-punktanalyser jämt fördelat över provet.



Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe
3-6	1-10	17-52	5-17	15-28	9-17	3-17	2-6	1-8	15-55	4-19	14-27	7-22	2-25

Figur 3.10

Illustration (SEM foto) av typisk morfologi och sammansättning (at-% på syrefri basis) hos askpellets/-återstod vid förbränning av mix av 90 vikts-% vetehalm i slam (S10V90) i makro-TGA:n vid en ugnstemperatur på 800 °C (t.v.) respektive 950 °C (t.h.). Elementsammansättningens intervall, lägre resp. högre, baseras på 10 percentil (lägre) och 90 percentil (högre) hos mångtalet s k EDS-punktanalyser jämt fördelat över provet.



Figur 3.11

Illustration (SEM foto) av typisk morfologi och sammansättning (at-% på syrefri basis) hos askpellets-/återstod vid förbränning av mix av 70 vikts-% vetehalm i slam (S30V70) i makro-TGA:n vid en ugnstemperatur på 800 °C (t.v.) respektive 950 °C (t.h.). Elementsammansättningen intervall, lägre resp. högre, baseras på 10 percentil (lägre) och 90 percentil (högre) hos mängtalet s k EDS-punktanalyser jämt fördelat över provet.

Resultaten från utvärderingen av XRD-analyserna av askåterstoden vid försök utförda i makro-TGA:n visar i likhet med SEM/EDS resultaten att en relativt stor andel av askan återfinns i amorf form, d v s icke kristallin form. Huvuddelen av den producerade askan från försök med hög inblandning av halm i slam återfanns i amorf form. Även vid låginblandning av halm och vid inblandning av solrosfröskal i slam återfinns en stor andel, dock inte i nivå med höginblandning av halm, av den producerade askan i amorf form. Andelen amorft material var även signifikant i den producerade rena slamaskpelletsen.

De dominerande kvantifierade kristallina faserna i askproven utgörs av fosfaten whitlockit, hematit (Fe_2O_3) och olika K-Al-silikater. Mineralen whitlockit utgörs av flera föreningar med generell sammansättning $\text{Ca}_9-x-y-z(\text{K},\text{Na})_x\text{Mg}_y(\text{Al},\text{Fe})_z(\text{PO}_4)_7$ vilka är isostrukturella med Ca-whitlockit, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ett antal olika whitlockiter återfanns i proverna med varierande innehåll av alkali, alkaliska jordartsmetaller samt järn. För bränslemixar med hög inblandning av åkerresterna bildades kaliuminnehållande whitlockiter. För mixar med hög iblandning av halm och solrosfröskal i slam återfanns även KCaPO_4 och sulfater i askproven. I den rena slamaskan återfanns även kvarts i relativt höga andelar i provet.

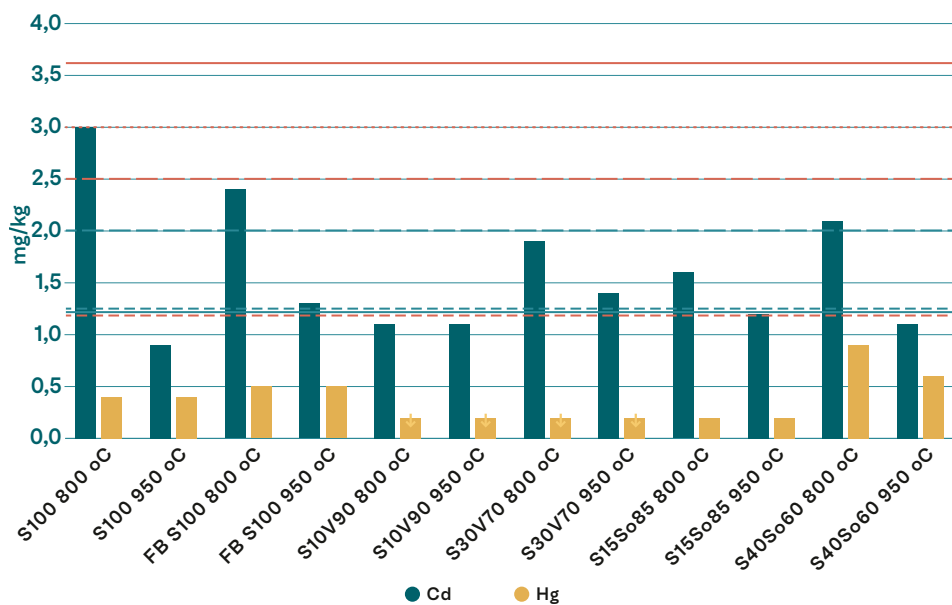
3.3.2 Spårelement

Av de 60 spårelement som skall analyseras enligt REVAQ 2020 fokuseras här på As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb och Zn då absoluta halter i produkten angetts i lagstiftning (SFS, 1998) och REVAQ (Kärman et al. 2007).

Halten Cd i askpelletsen producerad från rent slam vid en ugnstemperatur av 950 °C är både lägre än i det ingående bränslet och under lagstiftade värden för spridning av slam på åkermark såväl som Naturvårdsverkets rekommenderade värden, se Figur 3.12. Cd halten i slambränslet är typisk och nära medianvärdet för tidigare analyserad 47 avloppslamsprover (Eriksson 2001). Genom sameldning minskar Cd halten i askåterstoden ytterligare. Halten Cd och Hg relativt P, 59 mg/kg P respektive 128 mg/kg P, i slambränslet sänks väsentligt hos den producerade askpelletsen-/återstoden särskilt vid den högre ugnstemperaturen, se Figur 3.13. Cd relativ P kvoten ligger för många bränsleblandningar under de målhalter för Cd/P för 2025 som anges i REVAQ-certifiering. Anledningen till de väsentligt lägre Cd/P kvoterna i askpelletsen-/återstoden beror dels på den höga avgången till gasfasen och därmed avskiljningen av Cd (40-85%, se Figur 3.14) från askåterstoden, särskilt vid den högre ugnstemperaturen, dels på grund av att i princip allt P stannar kvar i askåterstoden, även vid 950 °C.

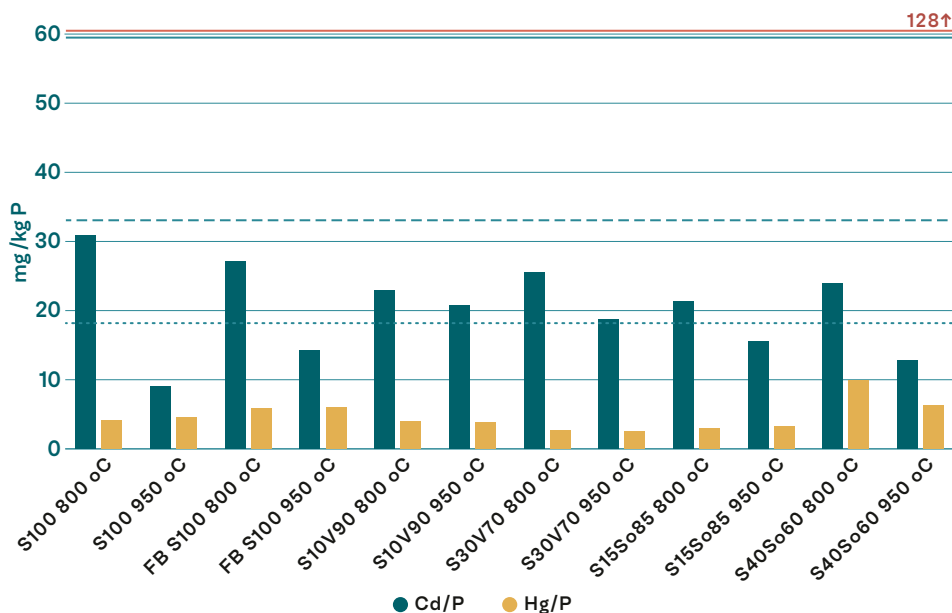
Kvicksilverhalterna är också betydligt lägre i askpelletsen-/återstoden jämfört med

slambränslet då absolut merparten avgår till gasfasen från bränslet vid utbränningen och därmed avskiljs från askåterstoden (se Figur 3.12 resp. 3.14). Detta bidrar till den låga Hg/P kvoten i askåterstoden.



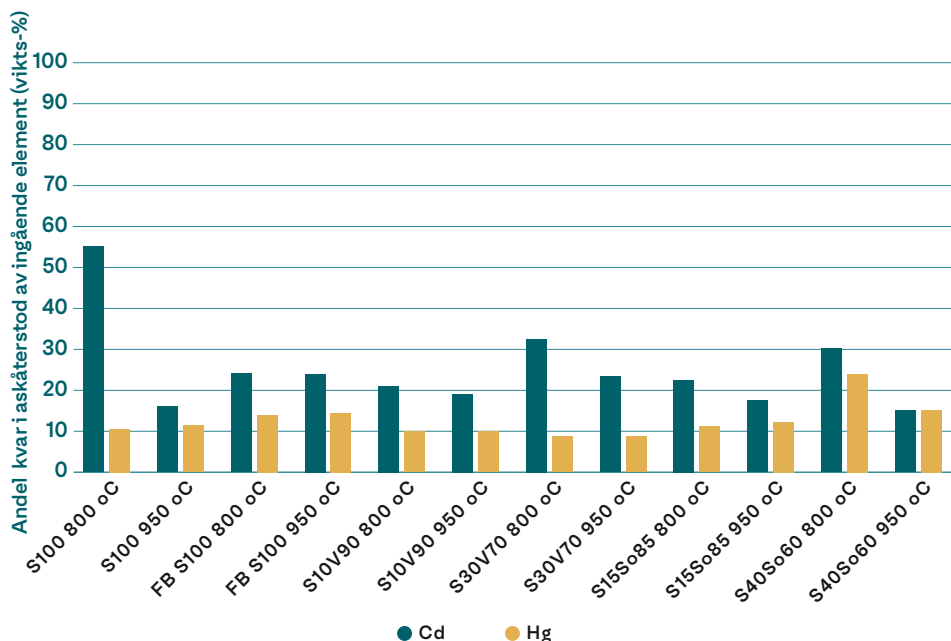
Figur 3.12

Halter av kadmium och kvicksilver i producerad askåterstod vid makro-TGA försök för samtliga bränslen och ugnstemperaturer och för 100 % slam i fluidbädd (FB). Slampelletens sammansättning framgår av heldragna linjer (Blå=Cd och Orange=Hg). Skogsstyrelsens rekommenderade högsta halter av kvicksilver (orange) för spridning av aska på skogsmark anges med prickad linje. Lagstiftade gränsvärden för spridning av slam på åkermark anges som streckade linjer med långa sträck och Naturvårdsverkets rekommenderade värden (2002) anges som korta streckade linjer för kadmium (blå) och kvicksilver (orange).



Figur 3.13

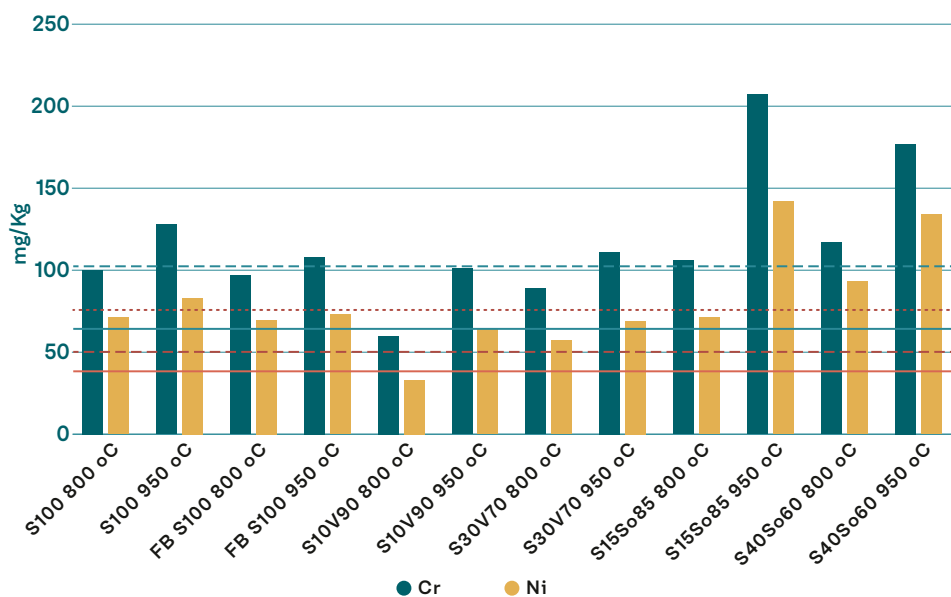
Halter av kadmium och kvicksilver relativt fosfor i producerad askåterstod vid makro-TGA försök för samtliga bränslen och ugnstemperaturer och för 100% slam i fluidbädd (FB). Slampelletens Me/P förhållande framgår av heldragna linjen (Blå=Cd och Orange=Hg). Relativ halt som regleras enligt REVAQ-certifiering år 2012 anges dels som gällande (streckad linje) och målet för 2025 (punkt linje).



Figur 3.14

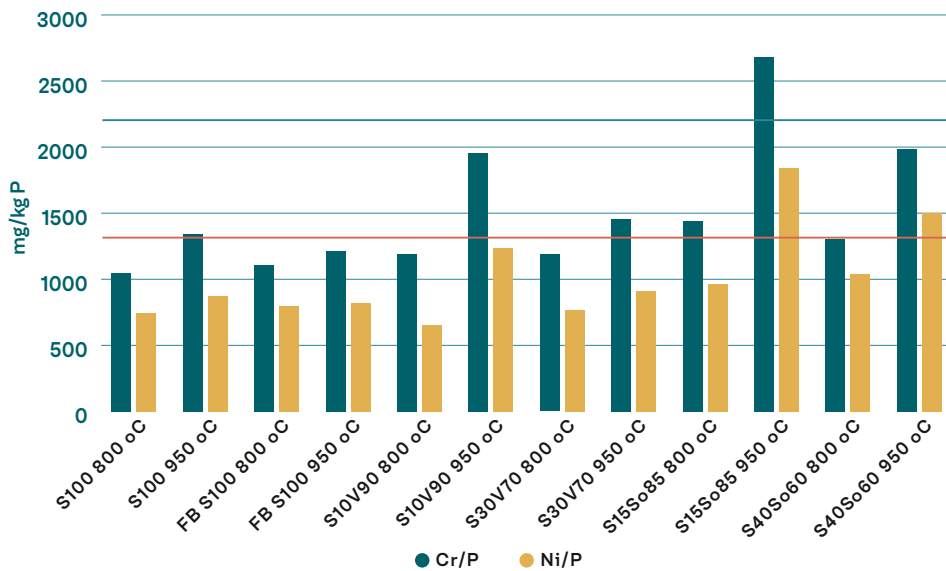
Andel kadmium och kvicksilver kvar i askåterstod (vikts-%) av ingående mängd i bränslepellets.

Halten Cr i askpelletsen är något lägre i den producerad från rent slam och i paritet med lagstiftade värden för spridning av slam på åkermark såväl som Naturvårdsverkets rekommenderade värden, se Figur 3.15. Halterna varierar hos askpelletsen producerade från de olika bränsleblandningarna. Ingen generell trend kan skönjas vad gäller Cr halt i askpellets och ugnstemperatur. En reduktion om 30-60% i förhållande till ingående slam erhöles dock, se Figur 3.17. Halten Cr relativt P om 2200 mg/kg P i slambränslet halveras i den producerade askpelletsen för de flesta bränsleblandningarna, se Figur 3.16. Nickelhalten i de producerade askpelletsarna ligger över den halt som återfinns i originalslambränslet (Figur 3.15) vilket antyder att denna tungmetall ej avgår från slammet i någon större omfattning vid förbränningen, vilket också påvisas i Figur 3.17. Kvoten Ni genom P reduceras dock något i den bildade askpelletsen i jämförelse med originalslammet.



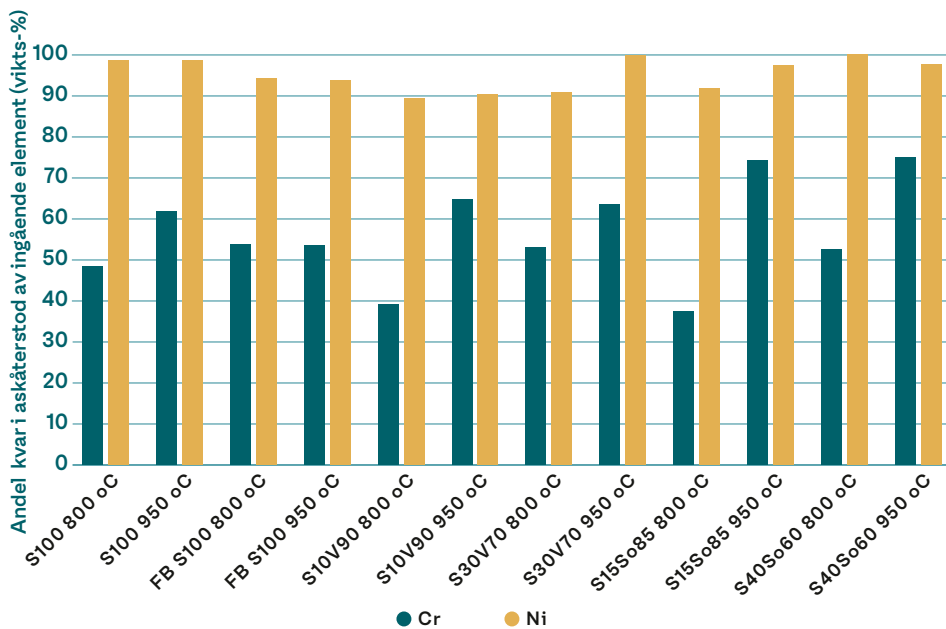
Figur 3.15

Halter av krom och nickel i producerad askåterstod vid makro-TGA försök för samtliga bränslen och ugnstemperaturer och för 100% slam i fluidbädd (FB). Slampelletsens sammansättning framgår av heldragna linjer (Blå=Cr och Orange=Ni). Skogsstyrelsens rekommenderade högsta halter av nickel (orange) för spridning av aska på 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 (blå streckad linje).



Figur 3.16

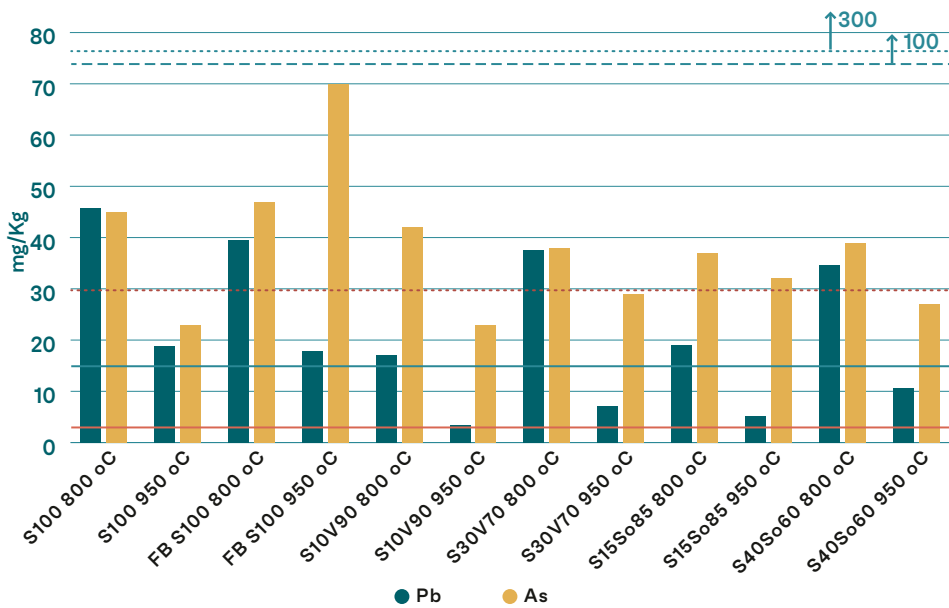
Halter av krom och nickel relativt fosfor i producerad askåterstod vid makro-TGA försök för samtliga bränslen och ugnstemperaturer och för 100% slam i fluidbädd (FB). Slampelletens Me/P kvot framgår av heldragna linjer (Blå=Cr och Orange=Ni).



Figur 3.17

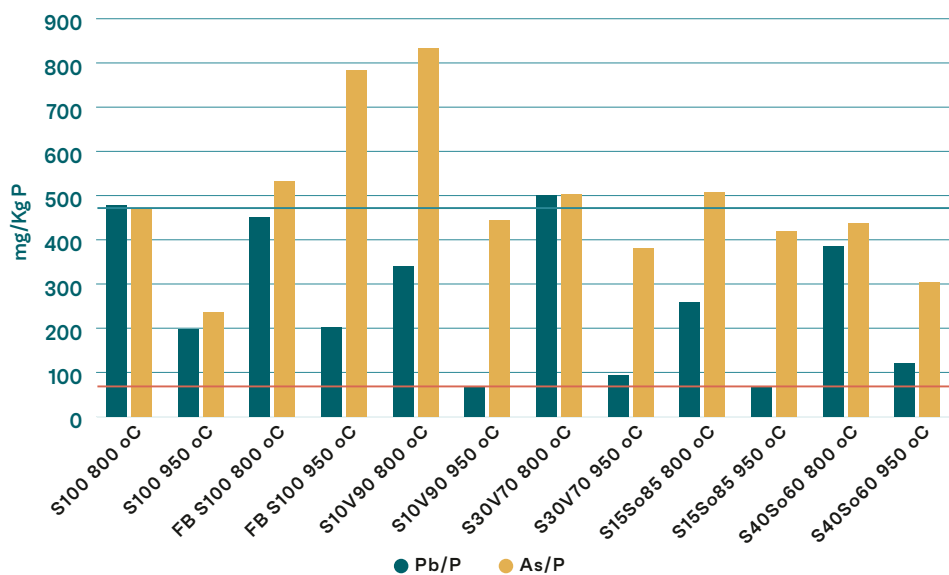
Andel krom och nickel kvar i askåterstod (vikts-%) av ingående mängd i bränslepellets.

Arsenikhalterna hos de producerade askpelletsen är kraftigt förhöjda i jämförelse med originalsammet. Då detta starkt antyder på felaktigheter i analys och/eller provberedning så kommenteras inte dessa halter vidare i rapporten. Blyhalten i den producerade askpelletsen beror starkt av processtemperaturen där askrester som producerats vid den högre temperaturen har liknande eller lägre halter än i originalslammet (Figur 3.18). Blyhalterna i askresten ligger klart under såväl Skogsstyrelsens rekommenderade högsta halter för spridning av aska på skogsmark som lagstiftat vid spridning av slam på åkermark. Halten Pb relativt P i slambränslet mer än halveras i de producerade askpelletsarna vid den högre processtemperaturen, se Figur 3.19. Det senare beror på att en stor andel Pb avgår till gasfasen vid den högre temperaturen, se Figur 3.20.



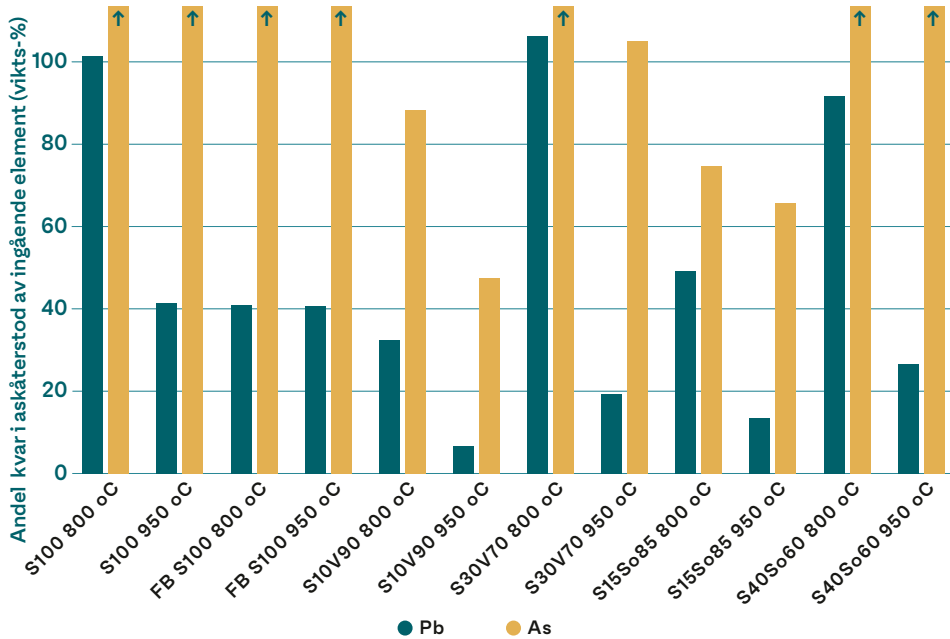
Figur 3.18

Halter av bly och arsenik i producerad askåterstod vid makro-TGA försök för samtliga bränslen och ugnstemperaturer och för 100% slam i fluidbädd (FB). Slampelletens sammansättning framgår av heldragna linjer (Blå=Pb och Orange=As). Skogsstyrelsens rekommenderade högsta halter av arsenik (orange) och bly (blå) för spridning av aska på skogsmark anges med prickad linje och lagstiftat värde för blyhalt vid spridning av slam på åkermark anges med streckad linje.



Figur 3.19

Halter av bly och arsenik relativt fosfor i producerad askåterstod vid makro-TGA försök för samtliga bränslen och ugnstemperaturer och för 100% slam i fluidbädd (FB). Slampelletens Me/P kvot framgår av heldragna linjer (Blå=Pb och Orange=As)

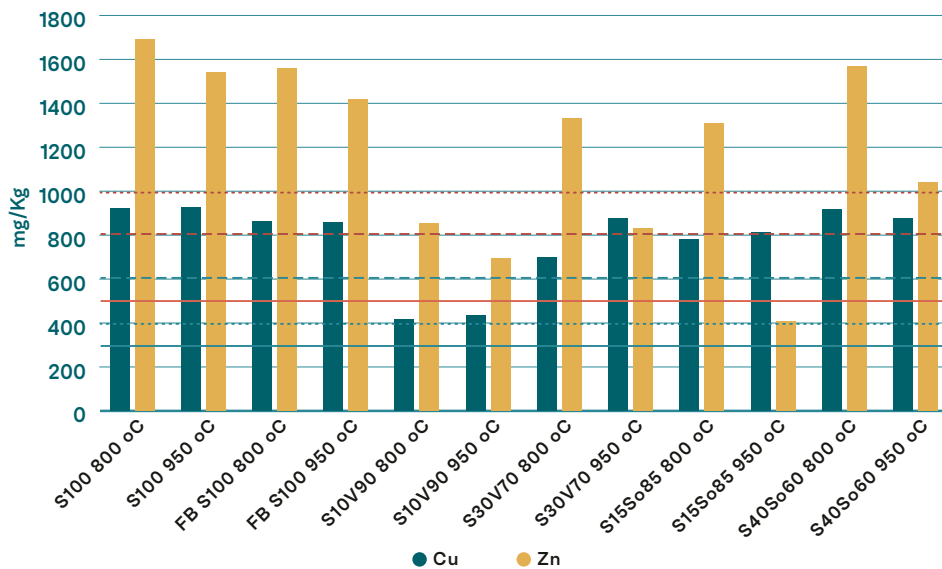


Figur 3.20

Andel bly och arsenik kvar i askåterstod (vikts-%) av ingående mängd i bränslepellets.

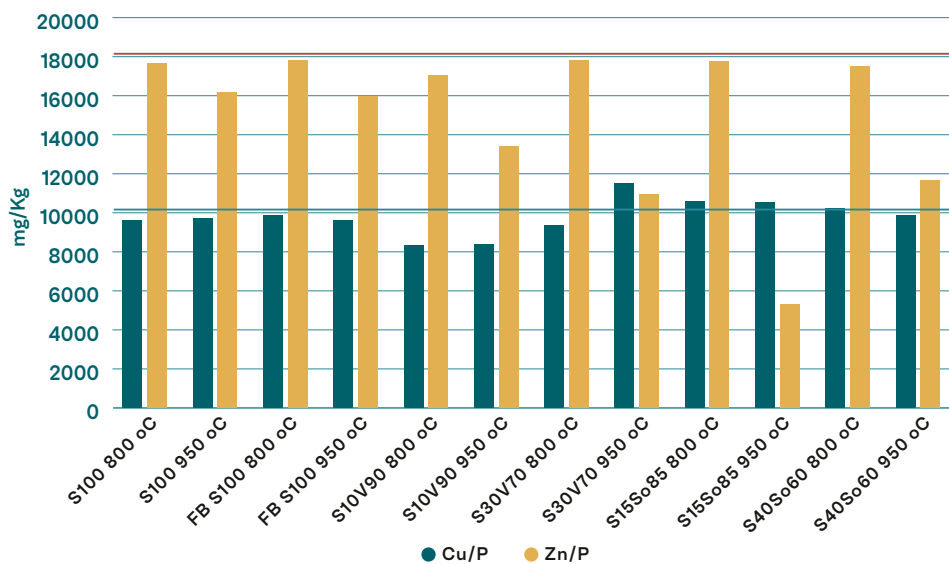
Cu avskiljs ej i någon större omfattning från askresten (se Figur 3.23) vilket medför att halterna är högre i askresten än i ingående slam (se Figur 3.21). Då P ej avgår från askresten erhålls en liknande Cu/P kvot i askpelletsen som i det ingående slammet (figur 3.22).

För slam-åkerbränslemixarna förbrända vid den högre temperaturen så avgår en signifikant andel Zn från askåterstoden (se Figur 3.23). För dessa bränslemixar produceras en askåterstod med liknande Zn-halt som den i ingående slampelleten (se Figur 3.21). Denna askåterstod har en lägre Zn/P förhållande i jämförelse med det ingående slammet (se Figur 3.22).



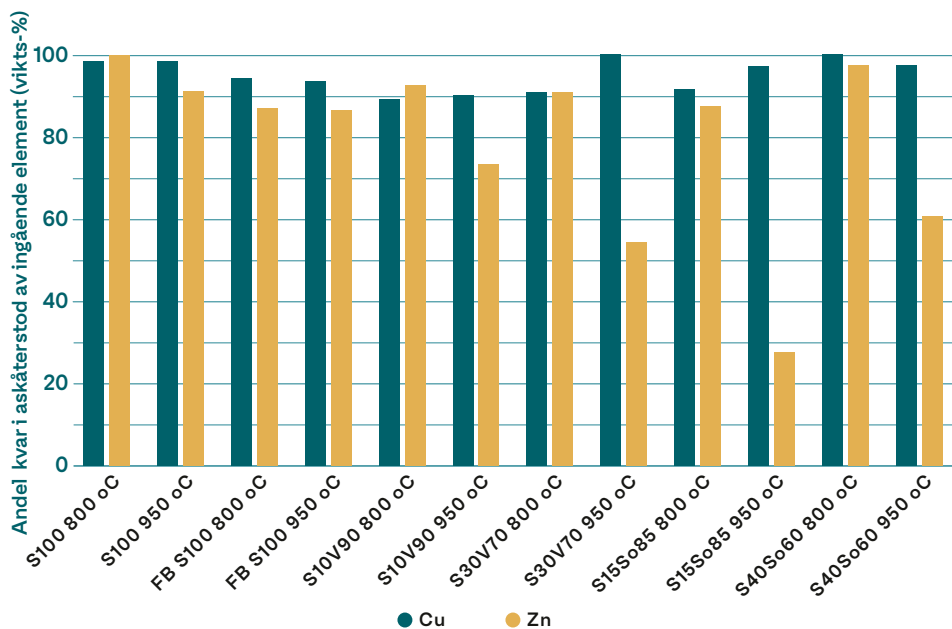
Figur 3.21

Halter av koppar och zink i producerad askåterstod vid makro-TGA försök för samtliga bränslen och ugnstemperaturer och för 100% slam i fluidbädd (FB). Slampelletens sammansättning framgår av heldragna linjer (Blå=Cu och Orange=Zn). Skogsstyrelsens rekommenderade högsta halter av zink (orange) och koppar (blå) för spridning av aska på skogsmark anges med prickad linje och lagstiftat värde för bly- och zinkhalt vid spridning av slam på åkermark anges med streckad linje.



Figur 3.22

Halter av koppar och zink relativt fosfor i producerad askåterstod vid makro-TGA försök för samtliga bränslen och ugnstemperaturer och för 100% slam i fluidbädd (FB). Slampelletens Me/P kvot framgår av heldragna linjer (Blå=Cu och Orange=Zn).



Figur 3.23

Andel koppar och zink kvar i askåterstod (vikts-%) av ingående mängd i bränslepellets.

4 Diskussion

4.1 Hållfasthet hos bildad askgranul/askåterstod

Resultaten från jämviktsberäkningarna visar att andelen smälta av ingående mängd bränsleaska ökar vid inblandning av den K- och Si-rika vetehalmen särskilt vid den högre studerade processtemperaturen (se Figur 3.1). Förbränningsresultaten redovisar dock en väsentligt försämrad hållfasthet hos den utbrunna askresten (se Tabell 3.1 och Figurerna 3.3-3.4) vid inblandning av både halm och solrosfröskal och det var endast vid den lägre inblandningen av halm där aggregat av askrester, dock relativt små, kunde erhållas efter försök i fluidbädden. Utifrån SEM resultaten framgår att områden som varit smälta kunde detekteras särskilt vid halminblandning vid den högre processtemperaturen. Anledningen till avsaknaden av större enhetliga askaggeragat/askgranuler vid inblandning av åkerresterna kan bero på att mängden ingående aska i den enskilda bränslepartikeln/pelletsen reduceras kraftigt vid inblandningen av de nyttjade biobränslena som har betydligt lägre askhalt än slammet. Detta medför dels att den totala mängden smälta reduceras dels att det förmodligen bildas färre öar av smälta material under själva utbränningen av bränslet och därmed kan inte askan hållas ihop i en större enhetlig struktur/askaggregat. Det senare är viktigt om askan skall kunna extraheras ut från bädden (Bioinnovationsprojekt 2016-02411).

Planen i detta projekt var att välja ut ett antal av de mest lovande slam-biomassa mixarna, vad gäller hållfasthetsresultat hos den askpellets/-rest som erhöles i labbförsöken, för vidare förbränningsförsök i pilotskala. Dessa skulle ha utförts på likande sätt som i labbskala men i en nedskalad bäddprototyp (200*200 mm) av Andritz bubblande fluidbäddsteknik. Denna har konstruerats i det tidigare BioInnovationsprojektet (Projekt nr. 2016-02411) för att i relevant labbmiljö kunna verifiera slampelletsens/-granulens beteende och rörelsemönster under utbränning i en varm bädd. Tidigare resultat från Bioinnovationsprojektet visade att samma rena slampellet som nyttjats i detta projekt bildade en askgranul/pellets som inte överlevde tillräckligt länge i den nedskalade bäddprototypen för att effektivt kunna separeras från bädden. Då de studerade slampelletsade bränslena bildade en askrest under laboratorieförsöken som hade en signifikant sämre hållfasthet än för den rena slampelletsen bordlades fler försök i den nedskalade bäddprototypen/pilotanläggningen.

4.2 P i askåterstod

Resultaten från TGA-försöken visar att mer än 90% av ingående K och P stannar kvar i den bildade askresten (grova askfraktionen) för alla bränslemixar d v s dessa element avgår inte i gasfas från bränslepartikeln under utbränningen i det studerade temperaturintervallet. Alla huvudbildande askelement utom S och Cl stannar i princip till nära 100% kvar i askresten/den grova askfraktionen. Detta medför att man direkt genom bränslemixning kan designa den slutgiltiga koncentrationen av P, K, Ca och andra element i den bildade grova askfraktionen, det vill säga den fraktion som ej avgår till gasfasen och som bildar askpartiklar större än 1 µm. Utifrån de termokemiska beräkningarna (se Figur 3.2) framgår att relativt höga inblandningar av åkerbränslen krävs (> 80 vikts-% på TS basis) för att K-rika fosfater och -smältor skall kunna bildas. Av förbränningsresultaten framgår att i bränslemixar med hög inblandning av åkerresterna bildades kaliuminnehållande whitlockit. För mixar med hög inblandning av halm och solrosfröskal i slam återfanns även $KCaPO_4$ i askåterstoden. I tidigare arbeten har dessa kaliuminnehållande fosfater visat sig ha en relativt hög växttillgänglighet (Herzel et al. 2016). I ett flertal

av de bildade askåterstoderna återfinns dock också hydroxyapatite och AlPO_4 i askan vilket påvisar att en stor del av slammet P fortfarande ej har konverterats till alkaliinnehållande fosfater även om molförhållandet K/P var 1,9 och 1,1 i de mixar innehållande de högsta andelarna vete-halm respektive solrosfröskalfrö. Bildningen av kaliumrika Al-silikater kan vara en bidragande orsak till detta. I tidigare arbeten kunde däremot de ingående fosfaterna i den aska som bildas vid monoförbränning av slam, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Ca-whitlockit) konverterades till CaNaPO_4 (buchwaldite) genom att tillsätta NaCO_3 så att ett molförhållande Na/P > 2 erhöles, och sedan termiskt behandla askan vid 1000 °C (Stemann et al. 2015). Buchwaldite är en förening som visar en nästan fullständig fosforlöslighet i PNAC. Herzal et al. (2016) använde samma metod och fick liknande resultat med användning av K_2CO_3 i molförhållandet K/P > 2,5.

4.3 Spårelement i askåterstod

Genom att termiskt behandla slam har man möjlighet att sönderdela och oskadliggöra organiska föroreningar, exempelvis mikroplaster, läkemedelsrester eller patogener. Däremot är det inte möjligt att förstöra tungmetaller eftersom de är grundämnen, därför bör man fokusera på hur olika processer kan avskilja önskvärda grundämnen – som P – från oönskade som exempelvis Cd eller Hg. För att en sådan separation ska bli effektiv i en termisk process är det viktigt att det bildas distinkt avskilda askfraktioner vid förbränningen. Resultaten från detta arbete visar att P nästan till 100% återfinns i den grova askfraktionen, alltså i fraktioner som har en partikelstorlek väl över 1 µm. Dessa resultat visar därför att det är möjligt att separera tungmetaller från dessa grova P rika askfraktioner om dessa tungmetaller avgår till gasfasen och därmed företrädesvis bildar fina askpartiklar (< 1 µm) då dessa kondenserar ut i sin väg genom förbränningsanläggningars konvektionsdelar.

Resultaten från detta arbete visar att detta är möjligt och att processtemperaturen är en viktig faktor för avskiljning av tungmetaller, där en högre temperatur förbättrar separation av tungmetaller. Resultaten antyder också på möjligheten att genom samledning med åkerbränslefraktioner ytterligare kunna utöka denna separation för ett antal tungmetaller. Här betar sig olika tungmetaller olika, men eftersom absoluta huvuddelen av P stannar i grova askfraktioner dvs botten- och grövre flygaskpartiklar kan man utgå ifrån att koncentrationen av en specifik tungmetall i förhållande till koncentrationen P (dvs, mg tungmetall/kg P) är likvärdig med det ingående avloppsslammet eller lägre. Resultaten från detta arbete visar tydligt att merparten av Cd (upp till 85%), Hg (> 90%), Cr (upp till 60%), Pb (upp till 90%) och Zn (upp till 70%) kan, inom det studerade temperaturintervallet (800-950 °C), separeras från det P som återfanns i den bildade askåterstoden. Resultaten visar därmed på möjligheter att nå väsentligt lägre P/metall förhållanden i den bildade grövre askfraktionen än den i det ingående slam/slam-biobränslemixen. Ett exempel på detta är t ex att ett Cd/P förhållanden kunde erhållas som var under de målhalter för 2025 som anges i REVAQ. Dessa möjligheter till att separera vissa tungmetaller från de fosforrika askfraktionerna har även påvisats i tidigare arbeten (Skoglund et al. 2012).

4.4 Praktisk tillämpbarhet

Resultaten visar att det är möjligt att till stor del separera P och andra makronäringsämnen från flertalet tungmetaller och då främst Cd, Hg, Pb, Zn och i viss mån Cr i förbränningsprocessen. Detta genom att fosfor återfinns i de grövre askfraktionerna (> 1 µm) emedan många tungmetaller avgår till gasfasen och sedan kondenserar vid en lägre temperatur och bildar framförallt fina partiklar (< 1 µm). Arbetet visar också

att det genom sameldning med K-rik biomassa, som i detta fall vete-halm och solros-fröskal, är möjligt att för en viss andel av ingående P kunna bilda kaliumrika fosfater som är mer växttillgängliga än de Ca-rika fosfater (hydroxyapatite och Ca-whitlockit) som bildas vid monoförbränning av slam. Resultaten visar dock att en hög andel K-rik biomassa (typiskt över 80-90% baserad på vikts-% TS) behöver sameldas med slam för att dessa K-rika fosfater skall bildas. Resultaten antyder också att slam och biomassan behöver sampeletteras/briketteras/granuleras så att en god och nära kontakt mellan de olika bränslepartiklarna erhålls för att få bästa effekt. För att erhålla så stor andel P i kaliumrika fosfater som möjligt bör Al-halterna i det nyttjade slammet vara så lågt som möjligt samtidigt som Ca-halterna i sameldningsbränslet också skall vara så lågt som möjligt. Det senare medför att åkerrester/bränslen troligen är mer intressanta att nyttja vid sameldning än t ex skogsbränslen.

För att kunna separera ut den bildade grövre P-rika askfraktionen direkt i en bubblande fluidbädd krävs dock att den bildade askresten från den utbrända slam-bio-bränsle pelletsen/granulen/briketten håller ihop i ett relativt hårt sintrat aggregat som överlever en längre tid i bädden utan att nötas ner och sedermera avgå med gasströmmen från bädden. Resultaten visar dock inte på att detta är möjligt att erhålla genom sampeletering/granulering med åkerrester/bränslen. De fosforrika askpartiklarna som avgår från bädden är i sig säkerligen på ett mångtal μm . Denna separering kan därför med stor sannolikhet utföras i nedströms befintliga och/eller speciellt adderade/designade, gärna heta, cykloner för att erhålla möjlighet till effektiv separering från tungmetaller som återfinns i gasfas. Det senare har bl a tidigare studerats av Obernberger & Biedermann (1999). En annan möjlighet skulle helt enkelt istället kunna vara att sambrikettera slam och biobränslet och elda briketten i/på en rosterpanna där den bildade bottenaskan inte nöts ner på samma sätt som i en fluidbädd och därmed kan den största andelen P återvinnas i den bottenaska som bildas/avlägsnas i slutet av rostern.

5 Slutsatser

Fosfor (P), kalium (K) och kalcium (Ca) återfanns till nära 100% av ingående mängd i bränslet i den askrest som bildats efter förbränning av enstaka pellets producerade från slam-vetehalms/-solrosfröskalmixar i en laboratorieugn/fluidiserande bädd i labbskala. P-, K- och Ca-koncentrationerna i den bildade askresten varierade mellan 50-95, 10-110 respektive 75-105 gram/kg aska och variationerna var direkt beroende av andelen åkerbränsle i slam-åkerbränslemixen.

P återfanns i den producerade askresten från den rena slampelletsen i form av den Ca-rika fosfaten Fe-whitlockit, d v s där Ca delvis substituerats med Fe. För bränslemixar innehållande höga inblandningarna (85 resp. 90 vikts% av TS) av de K-rika åkerbränslena återfanns även kaliuminnehållande fosfater som K-Mg-whitlockit och KCaPO_4 i askresten vilka i tidigare arbeten visat sig vara mer växttillgängliga än ren Ca-whitlockit. För dessa bränsleblandningar återfanns också P tillsammans med bland annat K i amorft, förmodligen smält material.

Kadmium (Cd) och bly (Pb) kunde reduceras med upp till 85 respektive 90 % av ingående mängd i den ingående slam/slam-åkerbränslemixen i det studerade temperaturintervallet, d v s 800-950 °C. Krom (Cr) kunde reduceras med upp till 60% och zink (Zn) med upp till 70% av ingående mängd. Kvicksilver (Hg) kunde reduceras till över 90% av ingående mängd i bränslet emedan nickel (Ni) och koppar (Cu) ej kunde reduceras i någon större omfattning. Resultaten visade att halten tungmetall relativt P i den bildade askresten signifikant sänktes för Cd, Hg, Pb, Zn och Cr jämfört med den ingående slam-åkerbränslemixen. Resultaten visar att ett Cd/P-förhållande på så lågt som 10 mg/kg P kunde erhållas i den producerade askresten för ett typiskt svenskt avloppsslam, d v s ett förhållande under den målhalt för 2025 som anges i REVAQ.

Förbränningsresultaten visade på en väsentligt försämrad hållfasthet och hårdhet hos den utbrunna askresten vid inblandning av både halm och solrosfröskal till slam i jämförelse med den rena slampelletsen. Resultaten visar också att hållfastheten hos den bildade askresten för den rena slampelletsen inte är tillräcklig för att inte till stor del hinna sönderdelas under den tid som uppskattats behövas för att effektivt kunna extraheras ut från bädden. Separeringen av de P-rika askfraktioner som därmed lämnar bädden bör därför med stor sannolikhet utföras i nedströms befintliga och/eller speciellt adderade/designade, gärna heta, cykloner för att erhålla möjlighet till effektiv separering från tungmetaller som återfinns i gasfasen. En annan möjlighet skulle kunna vara att elda sambriketterat slam och K-rik biomassa i en rosterpanna där den bildade botte-naskan inte nöts ner på samma sätt som i en fluidbädd.

Referenser

- Atienza-Martinez M., Gea G., Arauzo J., Sascha R.A., Kersten A.M.J. and Kootstra Martinez M. (2014). Phosphorus recovery from sewage sludge char ash. *Biomass & Bioenergy*, 65, pp. 42-50
- Bale C., Chartrabd P., Degterov S. A., Eriksson G., Hack, K., Ben Mahfoud R., Melancon J., Pelton A. D and Petersen S. (2002). FactSage Thermochemical software and databases. *Calphad*, 26, pp. 189-228
- Cabeza R., Steingrobe B., Römer W and Claassen N. (2011). Effectives of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, 91, pp. 173-184
- Elled A. L., Davidsson K. O and Åmand, L. E. (2010). Sewage sludge as a deposit inhibitor when co-fired with high potassium fuels. *Biomass and Bioenergy*, 34, pp. 1546-1554.
- Eriksson J. (2001). Halter av 61 spårelement i avloppsslam, stallgödsel, handelsgödsel, nederbörd, samt i jord och gröda, Naturvårdsverket, Rapport nr 5148, Stockholm: Naturvårdsverket.
- Falk J., Skoglund N., Grimm A and Öhman M. (2020a). A systematic evaluation of the fate of phosphorus in fluidized bed combustion of biomass and sewage sludge. *Energy & Fuels*, 34, pp. 3984-3995.
- Falk J., Skoglund N., Grimm A and Öhman M. (2020b). The fate of phosphorus in fixed bed combustion of biomass and sewage sludge. *Energy & Fuels*, 34, pp. 4587-4594
- Hansen B., Karlsson I., Cassidy S and Pettersson L. (2000). Operational experiences from a sludge recovery plant. *Water Science & Technology*, 41, pp. 23-30
- Herzel H., Kruger O., Hermann L and Adam C. (2016). Sewage sludge ash – a promising secondary phosphorus source for fertilizer production. *Science of the Total Environment*, 542, pp. 1136-1143.
- Hedayati A. (2020). Ash transformation in single-pellet combustion and gasification of biomass with special focus on phosphorus, Licentiatavhandling, Luleå tekniska universitet
- Jantzen H., Schugerl K and Helmrich H. (1979). Improvement of the production of Rhenania phosphate fertilizer by means of investigations in a laboratory rotaq kiln reactor. *Powder Technol.*, 23, pp. 1-14.
- Krüger O., Grabner A and Adam C. (2014). Complete survey of german sewage sludge ash. *Environ. Sci. Technol.*, 48, pp. 11811-11818.
- Krüger O and Adam C. (2015). Recovery potential of german sewage sludge ash. *Waste Manag.*, 45, pp. 400-406.
- Kumpiene J., Brännvall E., Wolters M., Skoglund N., Čirba S and Aksamitauskas V. Č (2016). Phosphorus and cadmium availability in soil fertilized with biosolids and ashes. *Chemosphere*, 151, pp. 124-132.
- Kärrman E., Malmqvist P. A., Rydhagen B och Svensson G. (2007). Utvärdering av REVAQ-projektet. SVU-rapport 2007-02. Stockholm: Svenskt Vatten.
- Latva-Somppi J., Kauppinen E. I., Kurkela J., Tapper U., Öhman, M., Nordin A and Johanson B. (1998). Ultrafine ash particle formation during wastesludge incineration in fluidized bed reactors. *Combust. Sci. Technol.*, 134, pp. 433-456.
- Naturvårdsverket (2010), Rening av avloppsvatten i Sverige, ISBN 9789162086299.

Naturvårdsverket (2013), Hållbar återföring av fosfor: Naturvårdsverkets redovisning av ett uppdrag från regeringen. Rapport 6580.

Ny teknik för hållbar och effektiv återvinning av näringsämnen från avloppsrenings slam genom förbränning. Projekt genomfört inom VINNOVAs BioInnovationsprogram. Projektnr. 2016-02411.

Obernberger I and Biedermann F. (1999). Fractionated heavy metal separation in biomass combustion plants - Possibilities, technological approach, experiences. In Impact of mineral impurities in solid fuel combustion. Ed Wall, T.F., Baxter, L.L., Plenum Press, NY, pp 595 -608.

Pettersson A., Åmand L. E and Steenari B. M. (2008). Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood- Part II: The mobility of metals during phosphorus extraction. Biomass & Bioenergy, 32, pp. 236-244

Petzet S., Peplinski B and Cornel P. (2012). On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. Water Res., 46, pp. 3769-3780.

Römmer W and Steingrobe B. (2018). Fertilizer effect of phosphorus recycling products, Sustainability, 10, pp. 1166

Severin M., Breuer J., Rex M., Stemann J., Adam C., Van den Weghe H and Kücke M. (2014). Phosphate fertilizer value of heat treated sewage sludge ash. Plant Soil Environ., 60, pp. 555-561.

SFS 1998:944. (1998). Förordning om förbud m.m. i vissa fall i samband med hantering, införsel och utförsel av kemiska produkter.

Skoglund N., Boström D., Grimm A och Öhman M. (2012). Återvinning av fosfor och energi ur avloppsslam genom termisk behandling i fluidiserad bädd – Utvärdering och optimering av prestanda för slutprodukten. SVU-rapport 2012-10. Stockholm: Svenskt Vatten

Skoglund N., Bäfver L., Fahlström J., Holmen E and Renström C. (2016). Fuel design in co-combustion of demolition wood chips and municipal sewage sludge. Fuel Proc. Techn., 141, pp. 196-201.

Skogstyrelsen. (2001). Rekommendationer vid uttag av skogsbränsle och kompensationsgödning, Skogstyrelsen Meddelande 2:2001, ISSN 1100-0295

Stemann J., Peplinski B and Adam C. (2015). Thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium salt additives for phosphorus fertilizer production - analysis of underlying chemical reactions. Waste Manag., 45, pp. 385-390.

Svenskt Vatten (2016), Vanliga frågor om avlopp och miljö, <https://www.svensktvatten.se/vattentjanster/avlopp-och-miljo/> [2020-12-06]

Tan Z. and Lagerkvist A. (2011). Phosphorus recovery from the biomass ash: a review. Renewable and Sustainable Energy Rev., 15, pp. 3588-3602

Wang L., Skjevraak G., Hustad J. E and Skreiberg Ö. (2014). Investigation of biomass ash sintering characteristics and the effect of additives. Energy and Fuels, 28, pp. 208-218.

Svenskt Vatten

UTVECKLING

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB

POSTADRESS BOX 14057, 167 14 Bromma

BESÖKSADRESS Gustavslundsvägen 12, 167 51 Bromma

TELEFON 08-506 002 00

E-MAIL svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se