

## Styrd utlakning ur bioaska som sprids i skogsmark

Leif Fjällberg, Björn Lagerblad, Helena Mossberg Bustnes och Henrik Bjurström



# **Styrd utlakning ur bioaska som sprids i skogsmark**

## **Controlled release from bio ash spread on forest soils**

Leif Fjällberg, Björn Lagerblad, Helena Moosberg Bustnes  
Cement och Betong Institutet

Henrik Bjurström  
ÅF-Process AB

Q4-231



**Abstract**

There are many types of bio-ashes with different composition and burning temperatures. Some give good binding properties while other can get it when mixed with ashes with complementary composition. In this work knowledge from cement chemistry has been used to optimise compositions. The release of alkali can also be halted with surface treatment. The idea works but much more work is needed to get a proper shell.



## Sammanfattning

För att minimera kostnaderna för skogsbruket bör återföring av bioaska ske på färska hyggen. Detta förutsätter att askan som skall spridas stabiliserats väl, så att utläckaget är försumbart några år framöver. Emellertid skall askan läcka ut näringsämnen när växtligheten kan nyttiggöra sig den, efter ca 15 år.

I denna rapport redovisas en förstudie över möjligheten att dels stabilisera askan, dels belägga askkornen med ett skyddsskikt som ger den önskade fördröjningen av utlakningen.

Kemin för askor är komplex och liknar mycket cementkemin. I förstudien har vi därför försökt utnyttja askans egen kemi och undersökt balansen mellan kalciumoxid och kiseloxid och dess effekt på bindningsförmågan. Hypotesen är att genom att kombinera olika askor och/eller tillsätta komponenter kan en mer stabil och svårlakad produkt erhållas. Alkali som kaliumsalter är lösliga och bör kunna bindas i silikater.

Prov togs på ett tiotal askor från olika förbränningsanläggningar som hade förutsättningar att tillsammans uppvisa olika sammansättningar. Askorna har karakteriserats med avseende på kemisk sammansättning, mineralogisk sammansättning, kornstorleksfördelning. Deras bindningsegenskaper undersöktes.

Askor från fluidbäddpannor härdade (band) bäst och snabbast. Resultaten skulle ha varit tydligare om, trots att de tagits ut torra från pannorna, flera askor inte varit släckta när de nådde laboratoriet. Några svagt bindande askor blandades med starkt bindande askor, och med silikastoft i ett försök. Genom denna åtgärd kunde de svagt bindande askorna stabiliseras till en godtagbar tryckhållfasthet. Mineralogin hos de hydratiserade askorna och askblandningarna har undersökts.

Några utlakningsförsök har genomförts: genom att blanda en aska med höga halter av lakprodukter i lakvattnet med en aska som uppvisar låga halter i lakvattnet kunde som bäst en halvering av halten av utlakade ämnen iakttas. Silikastoft gav motsvarande resultat.

Försöken att belägga granulerade askor med silikastoft eller vattenglas gav inte några större effekter på utlakningen. Silikastoft har den önskade effekten, men skiktet var inte tillräckligt tätt eller inte tillräckligt heltäckande för att ge en stor effekt på utlakningen av alkali. Skyddsskiktet med vattenglas var ännu tunnare och gav ingen effekt.

Sammantaget visar resultaten från denna förstudie att möjligheter finns att påverka utlakningen från askor. Ett effektivt sätt att stabilisera är att blanda en aska som ger höga halter av utlakningsprodukter med en aska som ger låga halter. Det går att minska utlakningen med ett skyddsskikt men förfarandet måste utvecklas mer systematiskt. Sannolikt måste betydande mängder av bindande material tillföras till askkornen.





## Summary

In order to minimize the costs for forestry, recycling ashes from biofuels should be done on freshly logged locations. A condition is that the ash that is spread on forest soils is well stabilized, with a negligible leakage of nutrients during a few years. However, these nutrients should be released when vegetation can take them up, about 15 years after replanting.

In this report are presented the results of a prestudy on the possibilities to stabilize ash and to coat ash pellets med a protective layer that provides the desired delay in leaching.

The chemistry of ashes is complex and similar to that of cement. In this prestudy, we have tried to utilize ash's own chemistry and investigated the balance between calcium oxide and silicon dioxide as well as its effect on cementing properties. The hypothesis is that by combining different ashes and/or by adding components a more stable product that is less prone to leaching may be obtained. Alkali such as potassium salts could be immobilized in silicates.

Samples of ca 10 ashes were collected from plants in order to create a variety of compositions. The ashes have been characterized with regard to chemical and mineralogical composition, particle size distribution. Their binding properties have been investigated.

Ashes from fluidized bed combustors bonded best and fastest. The results would have been clearer if most ashes had not been slaked when they reached the laboratory, although they were taken out dry from the plants. Some weakly bonding ashes were mixed with strongly bonding ashes, and with silica fume in one experiment. The weak ashes could be stabilized to a product with a satisfactory compressive strength. The mineralogy of the hydrated ashes was studied.

Sverreal leaching tests were performed: by mixing an ash yielding high concentration of salts in the leachate with an ash yielding low concentrations a halving of the concentration could be obtained. Silica fume yielded similar results.

Attempts to coat ash pellets with silica or water glass did not yield any large effects on leaching. Silica fume has the desired effect, but the layer was not tight enough or not extensive enough to strongly influence leaching of alkali. The coating of water glass was even thinner, yielding no effect at all.

In summary, the results show that it is possible to modify leaching properties from ashes. Mixing an ash with low concentrations of nutrients in the leachate with an ash with high concentrations is an effective method to stabilize the latter. Coating with a protective layer will reduce the leaching, but the procedure must be developed more systematically. It is probable that comparatively large amounts of binding components must be added.



## Innehållsförteckning

|           |                                                   |           |
|-----------|---------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>  | <b>BAKGRUND .....</b>                             | <b>1</b>  |
| <b>2</b>  | <b>UPPDRAGET .....</b>                            | <b>2</b>  |
| <b>3</b>  | <b>METODER ATT STABILISERA BIOASKA .....</b>      | <b>3</b>  |
| 3.1       | FRÅGESTÄLLNINGEN .....                            | 3         |
| 3.2       | HÄRDNINGEN AV TRÄDBRÄNSLEASKOR .....              | 4         |
| 3.3       | METODER ATT STABILISERA .....                     | 10        |
| 3.4       | BELÄGGNING MED SKYDDSSKIKT .....                  | 12        |
| 3.5       | VÄGVAL INFÖR FÖRSÖKEN I UPPDRAGET .....           | 13        |
| <b>4</b>  | <b>VAL AV ASKPROV .....</b>                       | <b>16</b> |
| <b>5</b>  | <b>EXPERIMENTELLA ARBETET .....</b>               | <b>18</b> |
| <b>6</b>  | <b>RESULTAT .....</b>                             | <b>19</b> |
| 6.1       | KARAKTERISERINGEN AV ASKPROVEN .....              | 19        |
| 6.2       | KALORIMETRI .....                                 | 28        |
| 6.3       | HÅLLFASTHETEN .....                               | 31        |
| 6.4       | TILLSTYVNAD .....                                 | 36        |
| 6.5       | ANALYS AV DE HYDRATISERADE ASKORNA .....          | 38        |
| 6.6       | UTLAKNING .....                                   | 42        |
| <b>7</b>  | <b>DISKUSSION .....</b>                           | <b>46</b> |
| <b>8</b>  | <b>SAMMANFATTNING .....</b>                       | <b>49</b> |
| <b>9</b>  | <b>REKOMMENDATIONER FÖR FORTSATT ARBETE .....</b> | <b>50</b> |
| <b>10</b> | <b>LITTERATURREFERENSER .....</b>                 | <b>51</b> |

## Bilagor

- A**   **KARAKTERISERINGEN AV ASKPROVEN**
- B**   **RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMMEN**



## 1 Bakgrund

Återföring av askan från skogsbränslen till skogsmark är en kretsloppsåtgärd i avsikt att åter göra tillgängligt för nästa generations växtlighet de minerogena näringsämnen som fanns i den biomassa som fördes bort som hyggesrester.

Ett antal krav ställs på askan och spridningen av askan för att minska, så långt det går, de eventuella negativa effekterna av askan i skogsmarken och för att försäkra sig om att alla näringsämnen kommer växtligheten till godo. Askan skall t ex ha stabiliserats genom s k härdning och agglomerering. Genom stabiliseringen fördröjs utlakningen, vilket minskar risken för akuta skador på växtligheten som orsakas av färsk, reaktiv aska samt bidrar till att näringsämnena är tillgängliga för växtligheten under en längre del av omloppstiden.

Det är jämförelsevis enkelt att stabilisera askan så att växtligheten inte skadas. Flera tekniker har provats och används med i stort sett tillfredsställande resultat. Askorna blir mer stabila, d v s lakningen blir långsammare, men det är svårt att komma förbi de fysikaliska och kemiska förutsättningarna:

- o utlakningen blir alltid snabb i början och avtar med tiden
- o lättillgängligt kalium läcker alltid snabbt ut från askan, och stabiliseringen av askan tycks snarare öka dess utlakningshastighet

Därutöver sätts en övre gräns på 3 t/ha för den askgiva som får spridas, vilket också innebär att den eventuella skadans omfattning begränsas [1]. Under hyggesfasen är förhållandena i skogsmarken störda, och det finns inte någon ekonomiskt intressant växtlighet som kan ta upp de näringsämnen som löses ut ur den behandlade askan. Aska bör därför inte spridas förrän några år (fem) efter avverkningen [1], när växtlighet etablerat sig.

För att minimera kostnaderna för skogsbruket vill man dock helst sprida askan i hyggesfasen, d v s under den period då förhållandena är som mest störda. Farhågorna om skador och om att det som löses ut initialt då skulle vara förlorat ger upphov till kravet från Skogsstyrelsen i dess rekommendationer att utlakningen från askan skall vara i det närmaste obefintlig under de första åren [1].

Samtidigt bör askan inte vara alltför inert: näringsämnena skall komma nästa generation växtlighet till godo.

## 2 Uppdraget

Uppdraget syftar till utvecklingen av en metod att fördröja utlösningen av de minerogena näringsämnena från den bioaska som sprids i skogsmark.

Målet för detta uppdrag är ett tekniskt underlag som visar om beläggning av askgranuler med ett skyddsskikt i syfte att skapa en ”controlled release” produkt är en möjlig behandlingsteknik. Orden ”controlled release” är en referens till den teknik som numera är vanlig inom läkemedelsbranschen, där utlösningen av aktiva ämnen till kroppen styrs till en annan tidpunkt än doseringen eller jämnas ut över en längre period.

I uppdraget ingår att:

- o Göra en förstudie över tillgängliga och lämpliga material
- o Praktiska försök
- o Utvärdering av produkten genom lakteter
- o Analys av resultaten
- o Rapportering

Uppdraget finansierades av Värmeforsks inom delprogrammet ”Miljöriktig användning av askor” och av ÅFORSK, Ångpanneföreningens Forskningsstiftelse.

Arbetet har utförts av Leif Fjällberg, Björn Lagerblad och Helena Moosberg Bustnes vid Cement och Betong Institutet samt Henrik Bjurström (projektledare) vid ÅF-Energi & Miljö AB, numera ÅF-Process AB<sup>1</sup>. Åsa Rodin vid ÅF-Energi & Miljö/ÅF-Process samlade in askproven.

Arbetet har följts för Värmeforsk av en referensgrupp bestående av:

- o Matti Grönholm, Nordkalk
- o Claes Ribbing, Värmeforsk och Svenska Energiaskor

---

<sup>1</sup> Som ett led i omorganisationen av ÅF koncernen har ÅF-Energi & Miljö gått upp i ÅF-Process AB fr o m 2005-01-01.

### 3 Metoder att stabilisera bioaska

#### 3.1 Frågeställningen

Önskemålen är motstridiga: askan skall både vara stabil mot utlakning och kunna laka ut. Först skall det inte komma något alls, sen skall allting komma, dock under loppet av några tiotals år. Krav ställs också på låga kostnader för behandlingen.

Utlakningen från en askprodukt som är utlagd i skogsmark beror på struktur, kemi och porositet hos produkten, vilka i sin tur beror på såväl sammansättningen hos askan och metoden att tillverka produkten. Kemin vid lakningen i mark beror på sammansättningen och lösligheten av de olika faserna och komponenterna i askprodukten.

För stabiliseringen eller härdningen av trädbränsleaskor har man hittills utnyttjat de självbindande eller puzzolanska egenskaperna hos många bland askorna. Askorna blandas med vatten och lämnas att härda efter en eventuell formning. Erfarenheten som samlats hittills är dock att inte alla askor kan härdas på det önskade sättet. Flygaskor från fluidbäddpannor brukar framhållas som ”goda” askor i detta sammanhang, medan andra askor är mer besvärliga.

Med självbindande egenskaper menas olika reaktioner som kan ske i kontakt med vatten beroende på askans sammansättning, t ex ettringit- och gipsbildning, släckning av kalk, aluminatreaktioner etc. Med puzzolanska egenskaper avses att askan innehåller reaktiv kiseldioxid, som reagerar med kalciumhydroxid och bildar en cementliknande C-S-H-gel. Vid upphettning till 573°C övergår  $\beta$ -kvarts till  $\alpha$ -kvarts och vid ännu högre temperaturer, över 875°C, bildas metastabil kvarts som tridymit och kristobalit, vilka är puzzolanska [2]. Högre temperaturer gör kvartsen mer reaktiv, vilket alltså är att föredra från reaktivitetssynpunkt. Bindemedel som reagerar i vatten kallas för hydrauliska bindemedel.

Det går alltid att förbättra den existerande behandlingen av askorna, men det är inte säkert att detta räcker för att uppfylla kraven. Dessa är för inte ännu formulerade som kvantitativa kriterier eller riktvärden. För att ytterligare stabilisera askor, dvs göra dem mindre lösliga måste uppenbarligen kemin för stabiliseringen angripas, sannolikt genom att använda tillsatser. Cement har ibland tillsatts till bioaskor, men detta ses med en viss tveksamhet: cement är ett främmande ämne som måhända stabiliserar för mycket.

En intressant reaktionsprodukt är ettringit. Den bildas då aluminat, kalciumsulfat och vatten reagerar vid högt pH och ger i tillräcklig mängd en hård produkt. Då pH sjunker under 10,6 börjar den lösas upp. Detta kan vara tillräckligt för att ge en fördröjd utlakning.

För stabilisering av olika farliga avfall används idag ett flertal tillsatser som t ex cement för att gjuta in dessa i en fast form eller inkapsla dem. Några bland dessa tekniker kan vara användbara för trädbränsleaskor, även om deras mål i avfallssammanhang normalt

är en evig beständighet. På något sätt måste i så fall teknikerna anpassas till att ge ett tidsinställt självförstörande skydd för askan.

Bland de metoder att åstadkomma önskade egenskaper har föreslagits ett överdrag av något nedbrytbart ämne som omvandlar askkornen till något som liknar läkemedel med fördröjd utlösning. Det har fördelen att man kunde utgå från aska stabiliserad med dagens tekniker och med ett tillkommande processteg ge ett temporärt skydd.

Även om det är den senaste metoden som låter intressantast bör dess förutsättningar och förutsättningarna för andra tekniker belysas mer systematiskt. I detta syfte görs i detta avsnitt översikter över vad som är känt om hårdningen av trädbränsleaska, över dagens tekniker att stabilisera avfall samt över drageringen av fasta kroppar.

### 3.2 Hårdningen av trädbränsleaskor

Stabiliseringen av bioaska genomförs idag på följande sätt: askan blandas med vatten, formas eventuellt på mekanisk väg (pellettering eller granulering) och lämnas att mogna. Förutsättningen är den självbindande egenskapen hos askan, som är en konsekvens av bl a dess kemiska sammansättning och dess mineralsammansättning. Med hårdning eller stabilisering menar man i detta fall omvandlingen av askan till mindre aggressiva föreningar, t ex oxider till hydroxider och karbonater, och en agglomerering till större korn. Processerna under hårdningen har undersökts [3], men är inte kända i detalj. Vissa askor hårdar i tillfredsställande omfattning, andra inte, vilket brukar tillskrivas en hög halt av oförbränt, förkolnat material i deras fall.

Flygaska från kolförbränningen som används i betong delas in i olika klasser beroende på kolinnehållet, ju lägre kolhalt desto bättre flygaska. Kolet i flygaskan har i allmänhet hög porositet och hög specifik yta samt absorberar stora mängder vatten och tillsatsmedel som plasticerare och luftporbildare. Hög kolhalt kräver mera vatten för en viss konsistens, vilket sänker hållfastheten för betongen och har även en retarderande verkan på cementreaktionerna.

De färska askorna består huvudsakligen av oxider av kalcium,  $\text{CaO}$ , kisel,  $\text{SiO}_2$ , aluminium,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , och järn,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . I mindre koncentrationer finns oxider av magnesium,  $\text{MgO}$ , mangan, bl a  $\text{MnO}$  och fosfor,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Alkali räknat som kaliumoxid,  $\text{K}_2\text{O}$ , och natriumoxid,  $\text{Na}_2\text{O}$ , samt klorider finns i varierande koncentrationer<sup>2</sup>. Askorna innehåller även en del tungmetaller.

Kemiskt sett är huvudkomponenterna i bioaskor liknande de som förekommer i olika typer av cement. Askorna har liksom cement bildats vid höga temperaturer och ger liknande typer av produkter.

I analogi med cement beror askans stabilitet och lakningsegenskaper på vilka hydrater bildats vid tillverkning. Alkalijoner och klorider binder ofta inte till

---

<sup>2</sup> Observera att sammansättningen ofta anges som viktsprocent oxider av ett grundämne, vilket inte automatiskt innebär att grundämnet förekommer som oxid.



cementhydraten utan bildar lösliga salter som snabbt lakar. I en färsk aska och i en befuktad aska finns kloridsalter och alkalihydroxid som måste bindas upp.

De uppgifter som publicerats om koncentrationerna av olika oxider i träaska visar på en mycket stor variationsbredd. De ämnen som oftast har högsta koncentrationerna är kalcium och kisel [4]. Om ett försök [5] görs att reda ut vad dessa variationer beror på kan det pekas på flera möjliga källor: typ av panna, bränslets ursprung, förhållandena under förbränningen, etc. Analyser av olika träddelar visar att det i särklass dominerande grundämnet bland de askbildande ämnena är kalcium. En orsak till den stora variationen är att trädbränslet oftast är ”förorenat” med mineraljord (sand och grus för en lekman) vilken går i stort sett opåverkad genom förbränningen. Mineraljord<sup>3</sup> består mest av oxider av kisel och aluminium. I Tabell 1 [5] sammanställs uppgifterna om halterna i aska från rent trä, i skogsjord (medelvärde), intervallet mellan 25 % och 75 % percentilerna i Nilsson och Steenari [3] samt Skogsstyrelsens riktvärden om lägsta godtagbara halt [1].

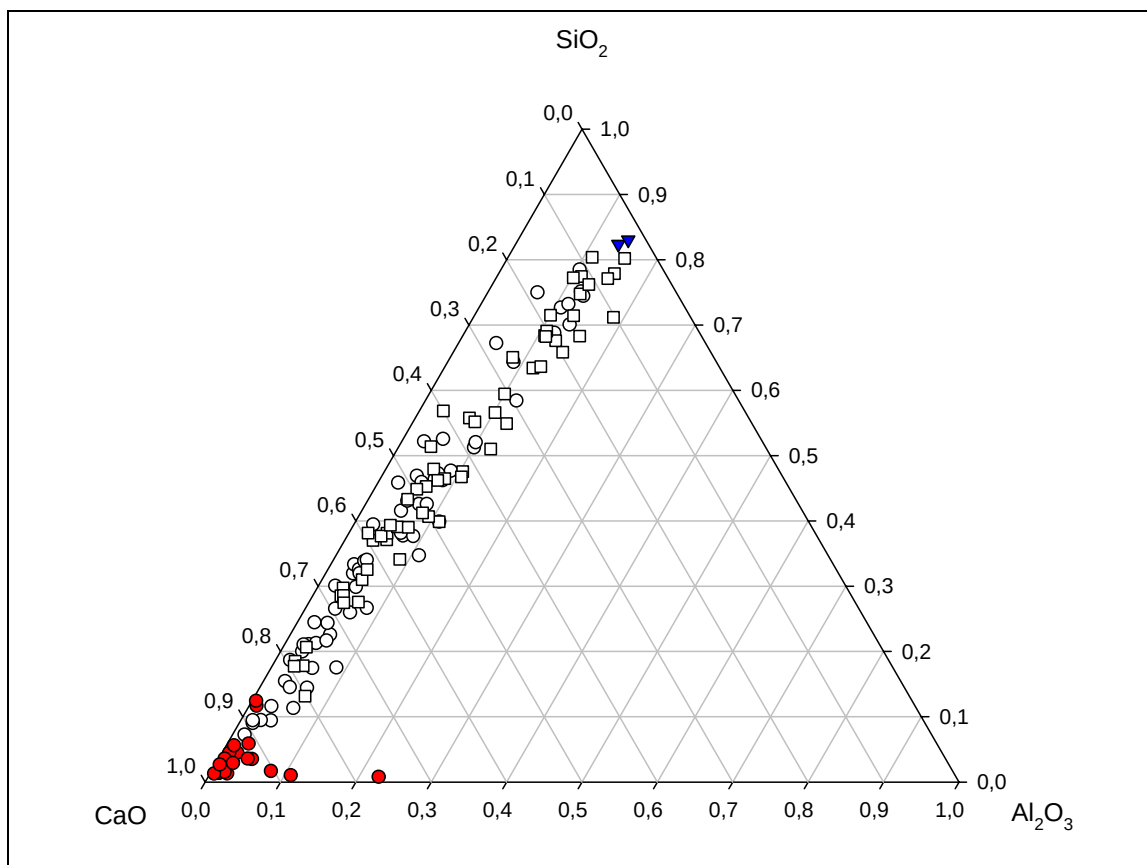
*Tabell 1. Halterna av de vanligaste grundämnena i ved och bark, skogsjord samt intervallet mellan 25 % och 75 % percentilerna för träaskor i Nilsson och Steenari [4] samt Skogsstyrelsens riktvärden om lägsta godtagbara halt [1] uttryckta som procent oxid, ur [5].*

*Table 1. The concentrations of the most common elements in wood and bark, forest soil as well as the interval between the 25 % and the 75 % percentiles for wood ash in Nilsson and Steenari [4] and the lowest acceptable concentrations in wood ash recommended by the National Board of Forestry [1] expressed as percent oxide, from [5].*

| Oxid                           | 25% – 75% hos träaskor [4] | Ved och bark | Mineraljord i skogsmark | SKS riktvärden [1] |
|--------------------------------|----------------------------|--------------|-------------------------|--------------------|
| CaO                            | 16 - 37                    | 48 – 61      | 2                       | 17,6               |
| MgO                            | 2,2 – 4,7                  | 6 – 13       | 1                       | 3,3                |
| K <sub>2</sub> O               | 3,1 – 7,1                  | 7 - 21       | 3                       | 3,6                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,2 – 3,0                  | 2,2 – 6,8    | 0,08                    | 2,3                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,3 – 4,5                  | 0,3 – 1,2    | 12 – 13                 |                    |
| SiO <sub>2</sub>               | 9 - 32                     | 0,9 – 6,6    | 70 - 72                 |                    |

Som det framgår av uppgifterna i Tabell 1 kan trädbränsleaskans sammansättning komma att variera inom vida gränser beroende på graden av inblandning eller ”förorening” med mineraljord. I Figur 1 visas spannet i ett diagram CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> för askor från rostpannor och i Figur 2 för askor från fluidbäddpannor. I det senare fallet påverkas askornas sammansättning även av bäddmaterialet, mest kvarts (sand) men också fältspater.

<sup>3</sup> Även kallad för föroreningsaska i bränslesammanhang.

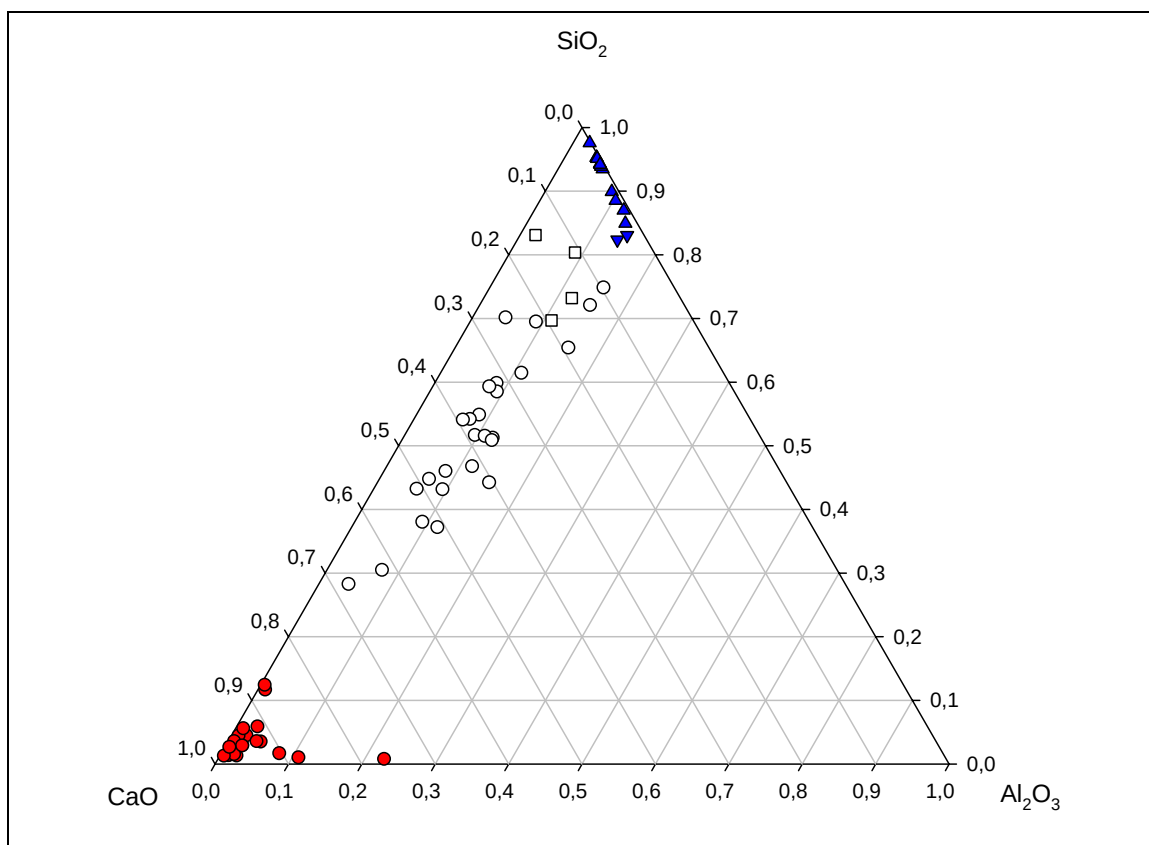


Figur 1. Sammansättningen av trädbränsleaskor från förbränningsanläggningar med rostpannor i ett ternärt  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  diagram. Symboler: ●, ren träaska, ▼, skogsjord, ○, flygaskor samt □, bottenaskor [5].

Figure 1. The compositions of wood ashes from combustion plants with grate boilers in a ternary  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  diagram. Symbols; ●, clean wood, ▼, forest soil, ○, fly ashes and □, bottom ashes [5].

Ett relevant jämförelseobjekt är portlandcement med en sammansättning på ca 75 %  $\text{CaO}$ , 20 %  $\text{SiO}_2$  och 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , rakt på linjen som ritas av askorna mellan ren träaska och mineraljord. Blandningar med andra sammansättningar har dock också bindande egenskaper.

För att en aska skall ha bindande egenskaper räcker det emellertid inte att den har ”rätt” kemisk sammansättning, utan den måste även ha lämplig mineralsammansättning och komponenterna måste vara reaktiva. Det innebär att en aska inte kan sägas a priori ha självbindande egenskaper utan det måste undersökas praktiskt.

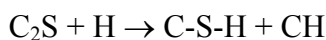
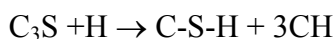


Figur 2. Sammansättningen av trädbränsleaskor från anläggningar med fluidbäddpannor i ett ternärt  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  diagram. Symboler: ●, ren träaska, ▼, skogsjord, ▲, fluidiseringssand, ○, flygaskor samt □ bäddaskor [5].

Figure 2. The composition of wood ashes from combustion plants with fluidised bed boilers in a ternary  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  diagram. Symbols; ●, clean wood, ▼, forest soil, ▲, fluidisation sand, ○, fly ashes and □, bottom ashes [5].

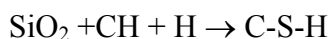
När cement eller cementliknande produkter, som bioaskor, kommer i kontakt med vatten bildas olika hydratprodukter, som är bindemedlet. I första omgången bildas komponenter av exotermt reagerande komponenter. I andra omgången reagerar dessa tidiga exoterma produkter med andra vilket ger den slutgiltiga produkten. Det tar lång tid innan jämvikt uppnås. Exempelvis bildar kalciumhydroxid,  $\text{Ca(OH)}_2$ , och kiseldioxid,  $\text{SiO}_2$ , ett kalciumsilikathydrat (betecknas C-S-H i cementlitteraturen och reaktionen kallas för puzzolanisk) som lakt långsamt och binder alkalijoner.

Kemin för cement är komplex, se t ex Taylors bok [2]. I cementsystem binds komponenterna genom att bilda en kalcium-silikat-hydratgel som är amorf. Rent portlandcement består av fyra klinkermineral trikalciumsilikat,  $\text{C}_3\text{S}$ , dikalciumsilikat,  $\text{C}_2\text{S}$ , trikalciumaluminat,  $\text{C}_3\text{A}$  och tetrakalciumaluminatferrit,  $\text{C}_4\text{AF}$  samt något alkali och gips. Förkortningarna används inom cementkemin där C = CaO, S =  $\text{SiO}_2$ , A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och F =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . I kontakt med vatten reagerar dessa mineral och bildar en hård produkt. Silikatens reaktioner med vatten kan skrivas enligt följande reaktionsschema:



där H = vatten och CH = kalciumhydroxid

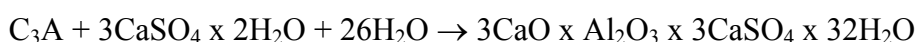
I närvaro av en puzzolan (innehåller  $\text{SiO}_2$  och finns t ex i flygaska) reagerar CH med vatten och bildar en kalciumsilikathydratgel:



Osläckt kalk CaO i t. ex. flygaska reagerar med vatten och bildar CH.

Både  $\text{C}_3\text{S}$  och  $\text{C}_2\text{S}$  reagerar med vatten och bildar en kalciumsilikathydratgel, C-S-H och kalciumhydroxid, CH. C-S-H-gelen bildar tillsammans med CH ett poröst nätverk. C-S-H-gelen ger det huvudsakliga bidraget till hållfastheten, medan CH har en negativ inverkan på hållfasthet och beständighet.  $\text{C}_3\text{S}$  reagerar snabbare än  $\text{C}_2\text{S}$  och ger det väsentligaste bidraget till den tidiga hållfastheten men ger också mera CH.  $\text{C}_2\text{S}$  reagerar betydligt långsammare men ger ett väsentligt bidrag till sluthållfastheten. C-S-H-gelens sammansättning varierar och har en Ca/Si –kvot mellan 1 och 3.

$\text{C}_3\text{A}$  reagerar snabbast av klinkermineralen och för att förhindra ett alltför snabbt tillstyvnande tillsätts gips,  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  vid malning av cementklinkern till cement. Den tillsatta mängden gips skall balansera mot cementets  $\text{C}_3\text{A}$ -halt och dess upplösningshastighet.  $\text{C}_3\text{A}$  reagerar med gips och vatten till ettringit och reaktionen kan skrivas:



gips

ettringit

Det mesta av ettringiten har bildats inom ett dygn och är tätt inblandad i C-S-H-gelen.

Typiska produkter är:

- o Kalciumsilikathydrat (Ca,Si)
- o Ettringit/thaumasit (Ca, Al, Si, Fe, sulfat/klorid)
- o Monosulfat (Ca, Al, Fe, sulfat/klorid)
- o Hydrogranat (Ca, Al)
- o Hydrotalk (Ca, Mg, Al, Si)

Liksom cement är askor basiska oxider och i en del askor finns cementliknande komponenter. Bränntemperaturen är dock något för låg och tiden vid högsta temperatur något för kort vilket gör att mera högvärdiga/bindande komponenter som Alit ( $\text{C}_3\text{S}$ ) inte bildas. De komponenter som kan bildas är CaO och  $\text{C}_2\text{S}$ , d v s kalciumoxid och dikalciumsilikat (Belit). Vid temperaturer under  $800/1000^\circ\text{C}$  och kort uppehållstid bildas dock inte ren belit utan mera orena varianter av kalciumsilikater. Askorna

innehåller även olika typer av aluminater och kalciumaluminater, vilka vid högt pH (ges av hydratationen av CaO) ger mineral som ettringit/thaumasit/monosulfat som har bindande egenskaper. Dessa är en grupp av mineral med högt vatteninnehåll och kan även stabiliseras av klorid. När de bryts ner, exempelvis vid lakning (som sänker pH), kan detta ge upphov till stor porositet/öppenhet.

Allt som inte bidrar till bindningen kan dels utgöra inneslutningar som sätter ner hållfastheten, dels hindra bildandet av de önskade bindningarna genom att konkurrera om de ämnen som reagerar. "Oförbränt" brukar anföras som ett sådant hinder, men i cementsammanhang är den relevanta storheten glödförlusten vid 850°C. Om glödförlusten är förkolnat material, organiskt material eller svårslösliga salter bildar det inneslutningar. Om glödförlusten är vatten eller koldioxiden i kalciumkarbonat har möjligheten att bilda C-S-H bindningar minskat.

Problemet med askorna är att de ofta förutom för låg temperatur har fel sammansättning vid bränningen och att man därför inte får en för hårdnande optimal uppsättning mineral. Ett typiskt fel är att askorna från trädbränslen med liten inblandning av jordmineral (se tidigare) ofta innehåller för mycket bränd kalk (CaO). Vid vattentillsats övergår den brända kalken till släckt kalk som ger en dålig bindning och om kornen är för stora sker en expansion i den stelade produkten vilket får den att falla sönder. För att detta inte skall ske krävs att kalciumjonerna binder till silika. Detta sker om askan är rik på silika från början eller om man blandar askan med silika från en annan källa som exempelvis kiselrik aska.

För att få en bra produkt som lakar långsamt bör askan innehålla mycket SiO<sub>2</sub> och Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, då dessa ger stabila långsamt lakande produkter. En produkt med höga halter av dessa element kan även binda mera alkalijoner än en som är rik på CaO.

Steenari och Lindquist har undersökt mekanismerna för bildandet av aggregat och hårdningen i trädbränsleaskor [3], [6]. Den reaktiva kalciumoxiden (CaO) tar upp vatten och bildar kalciumhydroxid, Ca(OH)<sub>2</sub>, och så småningom ettringit som är ett hydratiserat kalcium-aluminat-sulfat, Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26 H<sub>2</sub>O (ettringit). Dessa kristallina komponenter identifierades genom röntgendiffraktometri. Det utesluter inte bildandet av kalcium-silikat-hydrat som är amorf, och därmed syns svagt eller inte alls i röntgen.

Ett resultat av hårdningen är att lösliga komponenter som kalium ofta pressas ut i porvätskan till lösliga salter som kaliumsulfat eller kaliumklorid [7]. Dessa kan också påvisas med röntgendiffraktometri. Hårdningen medför alltså att dessa salter lakas ut ännu fortare i inledningen av den tid då de ligger ute i skogsmarken. Undantaget är de mängder kalium som kom in som fältspater från "föroreningsaskan" och som är stabila mot utlakning.

Ett sätt att minska utlakningen av dessa lösliga alkalialter är att komprimera askan för att stänga de inre porerna.

Den hypotes som denna undersökning bygger på är att genom att kombinera olika askor och/eller tillsätta komponenter kan man få en sådan sammansättning att en mera stabil och svårlakad produkt erhålls. Man kan tillverka en pellet eller granul där kemin i ytan förändrats så att diffusiviteten och lakningsegenskaperna har förändrats.

### **3.3 Metoder att stabilisera**

Med ett stabiliserat avfall menas oftast att utlösningen av miljöstörande ämnen från restmaterialen skall vara försvinnande liten och att paketet bestående av restmaterial och stabiliserande tillsats skall vara beständigt i all framtid. Fokus är ofta på ämnen som tungmetaller eller radioaktiva nuklider. De metoder att stabilisera restmaterial som har tagits fram innebär en solidifiering av materialet.

De tillsatser eller inkapslingsmaterial som är aktuella i dessa sammanhang är [8]:

- o Cementliknande material
- o Bitumen
- o Organiska polymerer
- o Fosfater
- o Oorganiska polymerer, t ex syntetiska zeoliter
- o Glas

De egenskaper och särdrag som nämns i NIREX:s översikt [8] och är relevanta för detta uppdrags syfte sammanfattas nedan:

Cementmaterial är kemiskt stabila i ett långt tidsperspektiv, utgör en välkänd teknik, är lättillgängliga och relativt billiga. Lättlösliga komponenter i det som kapslas in kan påverka hydratiseringen av cementen och stelandet. Cement kan binda avfallet kemiskt. I askåterföringssammanhang har små tillsatser av cement använts för att binda askor som inte binder naturligt till sig själva.

Bitumen är i stort sett ogenomträngliga för vatten, är relativt billiga, flyter så pass mycket att fel kan täta sig själva. Bitumen kapslar in avfallet snarare än binder det. Vissa bitumen är mycket stabila, men de flesta bryts ner på mikrobiologisk väg. Avfall med högt pH kan leda till att bitumen oxideras och stelnar. I ett projekt har man nyligen undersökt hur behandling med skumbitumen påverkar lakningsegenskaperna hos bottenaska från avfallsförbränning [9].

Organiska polymerer kapslar in avfallet utan att påverka dess egenskaper. De är inte lika saltkänsliga som andra material och är minst lika täta som bitumen samt mycket kemiskt stabila. Några polymerer är bionedbrytbara.

Fosfatkeramer är hårda fasta magnesiumfosfathydrater med en struktur som liknar apatit, och med stor stabilitet. De kan produceras billigt vid låg temperatur, de är svårlösliga och har låg porositet. De har alltså förutsättningar att vara mycket stabila, och lika billiga som cementmaterial när tekniken utvecklats färdigt.

Oorganiska polymerer är amorfa silikat-aluminat och har en struktur som motsvarar den för syntetiska zeoliter. De binder finfördelat material och många material i vått tillstånd.

Dessa polymerer är mycket stabila. Det är dock ett område stadd i utveckling. Kostnaden beror på valet av material.

Glas är oftast resultatet av en förglasning av restmaterialet vid hög temperatur. Om avfallet självt (i detta fall, askan) inte har lämplig sammansättning kan glasbildande material tillföras för att kapsla in det. Glas har mycket hög kemisk stabilitet, men förglasning är en dyr behandling.

Ett avfall stabiliseras ofta genom att blandas med vatten och med tillsatsen (cement, utgångsmaterial för oorganiska polymerer, etc). När bitumen används blandas avfallet med smält bitumen, fast det finns metoder att belägga kornformigt material vid lägre temperaturer. För organiska polymerer används extrudering av en blandning av polymerer och avfall.

Stabiliseringen innebär egentligen en inkapsling av avfallet, och det förutsätts ofta att avfallet gjorts mindre reaktivt, t ex neutraliserats om pH-värdet är högt. Målet är ofta en stor kropp som har en liten yta mot omgivningen, varför resultatet närmast är en stabilisering i massan.

Förglasning av askor har beskrivits bl a av Wikman m fl [10], dock med betoning på aspekten rening, till vilken rapport läsaren hänvisas. Då askor stabiliseras med någon annan metod är det vanligt att de lösliga salterna avlägsnas först, i syfte att ta bort de klorider som annars kan bidra till att tungmetaller mobiliseras, se t ex de separationsmetoder som beskrivs av Bjurström och Steenari [11]. I den rapporten nämns cementingjutning, men fosfatstabilisering har undersökts [12], [13], [14], [15], även i Sverige [16].

Komplexbindare som t ex den organiska sulfiden TMT-15 har förts fram som medel att stabilisera askor, se t ex [17]. Emellertid är deras främsta funktion att fälla ut tungmetaller från avloppsvatten, och stabiliseringen av tungmetaller i fällningen och askan i deponerat tillstånd är en sidoeffekt.

Att belägga askgranuler med en skyddshinna har övervägts inför spridning av aska i skogsmark. T ex rekommenderas en beläggning med lignin eller vax i handboken om askåterföring [18].

### 3.4 Beläggning med skyddsskikt

Att belägga kornformigt material med ett ytskikt kallas för bl a inkapsling, dragering. Det kan vara frågan om:

- o Makroinkapsling, där de verksamma ämnena tablettas eller pelleteras först och sen dras över med ett skyddsskikt. Denna dragering eller ”coating” skyddar tabletten med det aktiva läkemedlet under transporten i kroppen tills pillret kommer dit det skall, eller tills det är dags för ämnet att börja verka. Överdraget kan även skydda mot mekanisk åverkan (brytning, nötning, krossning etc.).
- o Mikroinkapsling, där de enskilda partiklarna som innehåller det verksamma ämnet beläggs med ett skyddsskikt eller ett skikt av ett annat material som underlättar tabletteringen till mikropellets. Därefter tablettas läkemedlet.

Språkbruket varierar mellan verksamhetsområden. T ex kan dragering i vissa sammanhang reserveras för beläggning med socker. Makroinkapsling kan betyda att slå in en deponi med ett material som är ogenomträngligt för vatten, t ex gummidukar.

Såväl organiska som oorganiska material används i olika sammanhang för att skapa en skyddshinna kring ett korn. Inom läkemedelsindustrin används organiska material medan man i stålindustrin använder oorganiska hinnor. I princip finns ett relativt stort antal material att tillgå.

För oorganiska material som askor finns följande erfarenhet:

- o En teknik att stabilisera askor har tagits fram av Babcock & Wilcox – Vølund i Danmark : genom att behandla askan med järn (II) sulfat i lösning och blåsa luft genom suspensionen oxideras järn (II) i lösningen och fås att falla ut som en hinna av järn (III) oxid på askpartiklarna, se metodöversikten [11].
- o Motsvarande beläggning studeras även för stabilisering av sulfidmalmer som annars skulle ge upphov till ”Acid Mine Drainage” [19].
- o Coating på malmpellets för direktreduktion.
- o Framför allt för trädgårdsbruk eller plantskolor tillverkas överdragna gödselkorn så att all näring (kväve, fosfor, kalium, magnesium) inte blir tillgänglig omedelbart efter utläggning.

Bauer m fl skiljer mellan fyra drageringstekniker med något olika egenskaper [20]:

- o Dragering med socker, där en sockerlösning fås att kristallisera ut på pellets eller tabletter, varefter dessa torkas i lagom hög temperatur. I denna teknik adderas betydande mängder material till den aktiva kärnan.
- o Beläggning med en smälta, vax i vissa sammanhang, vilket ger en tjock och mjuk beläggning. Typexemplet är chokladpraliner, där choklad gjuts om en kärna. Tillskottet av beläggningsmaterial är stort.
- o Beläggning med en film, där en lösning sprutas på de förformade pelletsen som sedan torkas. Här är mängden material i beläggningen betydligt mindre.
- o En film pressas på tabletterna i särskilda maskiner.

För de två första teknikerna används trummor (motsvarande granuleringstrummor eller intensivblandare utan kniv) eller band. Beläggning med en film utförs i trummor eller



för finfördelat kärnmaterial, i fluidbäddutrustning. I samtliga dessa fall tillförs beläggningen som en vätska, en lösning eller en smälta. Lösningsmedlet torkas sedan bort.

I läkemedelsbranschen och i livsmedelsbranschen används ofta olika socker som beläggningsmaterial, som löses upp ganska snabbt. Med en beläggning som är mer motståndskraftig mot syra och löses upp först vid neutrala pH-värden kan frigörelsen av aktiva ämnen fördröjas till tarmarna. ”Controlled Release” innebär en beläggning med en permeabel eller semi-permeabel beläggning (en polymer), genomtränglig för vatten som anrikas inne i kornet och slutligen spränger det varvid det aktiva ämnet kommer ut. Ett exempel är konstgödseln ”Osmocote®”.

De beläggningsmaterial som används i läkemedelsbranschen är (förutom socker) t ex cellulosa estrar och estrar, polymetakrylater, PVA<sup>4</sup>-sampolymerer, eller polyvinylpyrrolidon. Därtill tillkommer flera hjälptillsatser som plasticeringsmedel.

Tabletter kan beläggas i flera skikt med olika roller. Det innersta skiktet skyddar kärnan mekaniskt och jämnar ut ytråheter, samt ger fäste åt det yttre skiktet (skydd mot nötning eller syraangrepp) som kanske inte normalt häftar vid kärnan.

”Controlled release” konstgödsel har ofta en polymerbeläggning som tillåter en utlösning av kornets innehåll över en period från flera veckor till något år. En variant är att gjuta svavel om kornen och försegla kornet med vax.

### 3.5 Vägval inför försöken i uppdraget

Ur denna korta översikt framgår att det finns två aspekter på stabiliteten. Den ena, som gav upphov till detta projekt, är möjligheten att belägga askpellets eller askgranuler med ett tillsatsämne som fördröjer utlösningen av de minerogena näringsämnena i askan under några år. Den andra är att detta agglomerat (pellets eller granuler) bör vara tillräckligt stabilt i sig för att kunna beläggas. I en teknikutveckling är snarare detta den uppgift som bör lösas först.

Askor från fluidbäddpannor anses ha goda självbindande egenskaper. De har ofta en hög andel kiseldioxid som till stor del kommer från fluidiseringssanden. Askan från Faluns BFB-panna uppför sig i detta sammanhang något avvikande då den inte hårdar på samma sätt som andra. Det som utmärker denna aska är en jämförelsevis hög kalciumhalt. Askor från rostpannor har en mer varierande sammansättning, och askor med extremt hög kalciumhalt, och därmed låg kiselhalt, har ofta dåliga bindande egenskaper.

När detta grundläggande stabilitetsproblem lösts kan beläggning undersökas. I stor utsträckning torde den snabba utlakningen den första tiden efter att askan lagts ut bero på att alkalijonerna inte binder till någon distinkt fas. Det innebär att dessa måste bindas till någon fas som fördröjer utlakningen. Stålföretaget JFE binder kalium till slaggens

---

<sup>4</sup> PVA, polyvinylacetat

silika för att dels komplettera slaggens näringsvärde, dels åstadkomma en långsam utlösning av kalium [21].

Då förhållandet av koncentrationerna av kalciumoxid och kiseldioxid förefaller ha stor betydelse är det ganska naturligt att kalcium-kisel-aluminiumkemin för askan bör undersökas först, innan andra tillsatser tillgrips. För att nå stabilitet i de askor som inte binder till en stabil produkt är en första hypotes att mer kiseldioxid (eller aluminiumoxid) måste tillsättas till askan för att denna skall kunna få bindande egenskaper. Kiseldioxiden och den kalciumsilikathydratgel som bildas binder alkali som kalium. Produkten är ett kalciumalkalisilikat som är välbekant i cement- och betongsammanhang och som lakar långsamt.

Kostnaden för dessa tillsatser är naturligtvis ett hinder. En renodlad kiseldioxidprodukt är den finfördelade silika som ibland används vid betongtillverkning. Det billigaste silika får man emellertid från askor med hög halt av kiseldioxid, t ex från förbränningen av torv eller kol.

För att askorna skall kunna behandlas genom det föreslagna förfarandet (reagera i tillräckligt stor utsträckning med silikan) krävs att de är tillräckligt högalkaliska, vilket de borde vara om kalciumoxidhalten är hög. Egenskaperna måste dock kontrolleras från fall till fall. Bäst fastbindning får man om reaktionen sker tidigt vid tillverkningen av askprodukten så att kiseldioxiden får reagera med en övermättad lösning.

Dessa överväganden är även aktuella vid drageringen och kiseldioxid i form av silika eller kiselrik aska är givna kandidater. I så fall bör våta reaktiva agglomerat rullas i silikastoft.

Att belägga askgranuler som härdat färdigt är en annan teknik. I denna processlösning utnyttjas inte bindningsförmågan hos kärnan, askan, utan beläggningen kan i princip bestå av vilket material som helst som kan ge ett skyddsskikt. Av översikten i föregående avsnitt att döma finns det ganska många material att välja bland. Den kritiska frågan är livslängden hos den beläggning som åstadkoms: den bör vara ca fem år, alltså något mellan de vanliga ”controlled release” tillsatsernas hållbarhet och den eviga hållbarheten hos material som används för avfallsinkapsling.

Tjockleken hos beläggningen har betydelse för kostnaden: ju tjockare, desto dyrare. Helst skall beläggningen appliceras i ett så tunt lager som möjligt, vilket kan vara svårt om funktionen samtidigt skall upprätthållas.

Det är uppenbart att en systematisk undersökning och utveckling blir resurskrävande. Eftersom detta projekt har karaktär av en förundersökning blir ambitionen lägre: hur långt kommer man med enkla medel? Projektet har därför valt:

- o att försöka stabilisera askor genom att anpassa förhållandena mellan kisel och kalcium i askan. Proven bör bestå av dels askor med hög halt kalciumoxid, sådana som inte binder särskilt bra, dels askor med hög halt kiseldioxid. Alternativet är rent kisel i form av silikastoft, men andra askor är troligen billigare tillsatser.
- o att bygga vidare med kiselhaltiga beläggningar. Att ge sig in på andra material och bedöma deras livslängd skulle föra för långt bort.

## 4 Val av askprov

Den uppsättning prover som studeras i projektet består således av två grupper av askor:

- o kalciumrika askor, som a priori inte har goda bindningsegenskaper. Dessa bör kunna hittas hos askor från rostpannor där enbart trä förbränns. Trädbränslet bör gärna vara så rent från föroreningsaska som möjligt för demonstrationen i projektet. Sågverk eller annan träbearbetande industri bör kunna ha ett bränsle som är fritt från mineraljord.
- o kiselrika askor som kompletterar de förra med det kisel som dessa saknar. De bör kunna finnas bland askorna från fluidbäddpannor. Användningen av ett bränsle som torv borde ge ett kiseltillskott.

Ett antal anläggningar tillfrågades per telefon. Med tanke på variabiliteten hos askornas sammansättning diskuterades i första hand anläggningens erfarenhet med dess askas egenskaper. Endast finfördelade flygaskor efterfrågades. Ett villkor var att askorna skulle kunna tas ut torra. Ett annat var att inblandningen av RT-flis eller andra liknande bränslen bör vara mycket låg: askprodukten skall kunna hålla tillräckligt god kvalitet för att kunna spridas i skogsmark.

Diskussionen utgående från de analysresultat som anläggningarna förfogar över gav uppfattningen att det är relativt gott om kiselrika askor och att kalciumrika askor är jämförelsevis färre. Ett urval gjordes och prov efterfrågades. De flesta bland anläggningarna erbjöd sig att bidra med prover men kunde kanske inte ta prov just då.

De anläggningar som levererade askprov med troligen hög halt kalcium är:

- o Jönköpings kraftvärmeverk som har en pulvereldad panna. Erfarenheten med flygaskan från den anläggningen finns från ett tidigare Värmeforskprojekt. Den borde vara lämplig.
- o Träindustrin Kährs i Nybro eldar produktionsrester i tre rostpannor, vilket innebär att andelen mineraljord som "föroreningsaska" är låg. Andelen kalciumoxid i ett tidigare Värmeforskprojekt var mycket hög.
- o Motala värmeverk har en fluidbäddpanna, men anläggningens erfarenhet är att kalciumhalten är hög i flygaskan, 21 % i det analysprotokoll som diskuterades med anläggningen.
- o Vattenfall Värme i Uppsala har en pulverpanna där torv eldas. Rökgasen renas med en kalktillsats vilket innebär att kalciumhalten bör vara hög, mellan 30 % och 40 % i de analyser som fanns. Kalcium kommer kanske mer från avsvavlingstillatsen än från bränslet, men det bör undersökas.

De anläggningar som levererade askprov som a priori har hög kiselhalt är:

- o Gällivare värmeverk som har en fluidbäddpanna (BFB) där torv eldas. Ingen kalk används till avsvavling. I det analysprotokoll som diskuterades angavs en kiseldioxidhalt på ca 30 %.
- o Karlstads värmeverk med ren skogsflis som eldas i en CFB-panna.
- o Sandviken Energi har två BFB-pannor med en bränslemix på hälften torv, hälften sågspån. Inga tillsatser i rökgasreningen.

- o Vattenfall Drefviken i Jordbro har en pulverpanna som förbränner en blandning av träpulver med avrens från spannmål. De analysprotokoll som skickades visade på en halt kiseldioxid över 45 % för både bottenaska och flygaska.

De prov som kom till CBI har sammanställts i Tabell 2, där provnumret som de identifieras med i de följande tabellerna anges. Anledningen till att det finns två prov från Uppsala i tabellen är att det första provet inte bedömdes vara tillfredsställande, se experimentella avsnittet.

*Tabell 2. Provnummer, källa, panntyp och bränsle.*

*Table 2. Sample identity number, source, type of boiler and fuel*

| Provn. | Anläggning, ort             | Panntyp och bränsle                       |
|--------|-----------------------------|-------------------------------------------|
| 1      | Kvv, Jönköping              | Pulverpanna, rent trä                     |
| 2      | Kährs, Nybro                | Rosterpanna                               |
| 3      | Motala                      | FB-panna, rent trä                        |
| 4      | Gällivare                   | FB-panna, torv                            |
| 5      | Kvv, Karlstad               | CFB-panna, rent trä                       |
| 6      | Sandviken                   | FB-panna, torv och trä                    |
| 7      | Jordbro, flygaska           | Pulverpanna, trä och avrens från spannmål |
| 8      | Jordbro, bottenaska         | Pulverpanna, trä och avrens från spannmål |
| 9      | Uppsala, efter rökgasrening | Pulverpanna, torv                         |
| 10     | Uppsala, före rökgasrening  | Pulverpanna, torv                         |

## 5 Experimentella arbetet

Det experimentella arbetet omfattade dels en karakterisering av de insamlad askproven, dels försök där de bindande egenskaperna hos askorna undersöktes.

Karakteriseringen av askorna omfattade:

- o en bestämning av den kemiska sammansättningen hos Analytica AB
- o en bestämning av mineralsammansättningen med Röntgendiffraktometri (XRD)
- o en undersökning i svepelektronmikroskopi (SEM) för kornform och för den lokala kemiska sammansättningen på polerade ytor.

Undersökningen av de bindande egenskaperna utfördes stegvist:

- o Först blandades askor eller kombinationer av askor med vatten i muggar för att utröna hur snabbt de stelnar.
- o Relativt torra ask/vattenblandningar med ett vattenbindemedelstal på 0,20-0,43 komprimerades till cylindrar med en diameter på 100 mm i en ICT-apparat<sup>5</sup>. Även cylindrarnas höjd är ca 100 mm, beroende på hur mycket provmaterialet kan komprimeras. Hållfastheten bestämdes efter 28 dagar.
- o Bitar av de tryckta cylindrarna lades i vatten och porvattnet pressades ut efter ca en vecka. Vattnen analyserades av hos Scancem Research AB laboratorium i Slite.
- o Utsågade bitar av de tryckta cylindrarna lades i vatten. Prover på vattnet togs ut efter en veckas lakning och skickades till analys hos Scancem Research AB laboratorium i Slite.

Undersökningen av drageringen utfördes på följande sätt:

- o Askor med hyfsat god bindningsförmåga identifierades och den aska som hade högst utlakning av kalium bland dem valdes ut: Motala.
- o Askpellets rullades i CBI:s Eirichblandare. Blandningsverktyget användes inte varför blandarens funktion liknar mest en trumblandares eller tallriksgranulerare. Provet delades i tre delprov. Ett delprov belades med silikastoft genom att hälla silika på de rullande pelletarna i blandaren, ett annat belades med vattenglas på motsvarande sätt och det tredje behölls som referens.
- o Dessa tre delprov lämnades att mogna i fuktmättad atmosfär i 28 dagar.
- o Delproven las i vatten för att lakas. Ett vattenprov togs ut efter ca en vecka och analyserades.

---

<sup>5</sup> ICT, Intensive Compacting Testing

## 6 Resultat

### 6.1 Karakteriseringen av askproven

Den kemiska sammansättningen hos askproven framgår av Tabell 3. Sammansättningen bestämdes genom uppslutning och kemisk analys utom för prov nr 10, dubbelprovet från Uppsala, vars sammansättning bestämdes med hjälp av SEM.

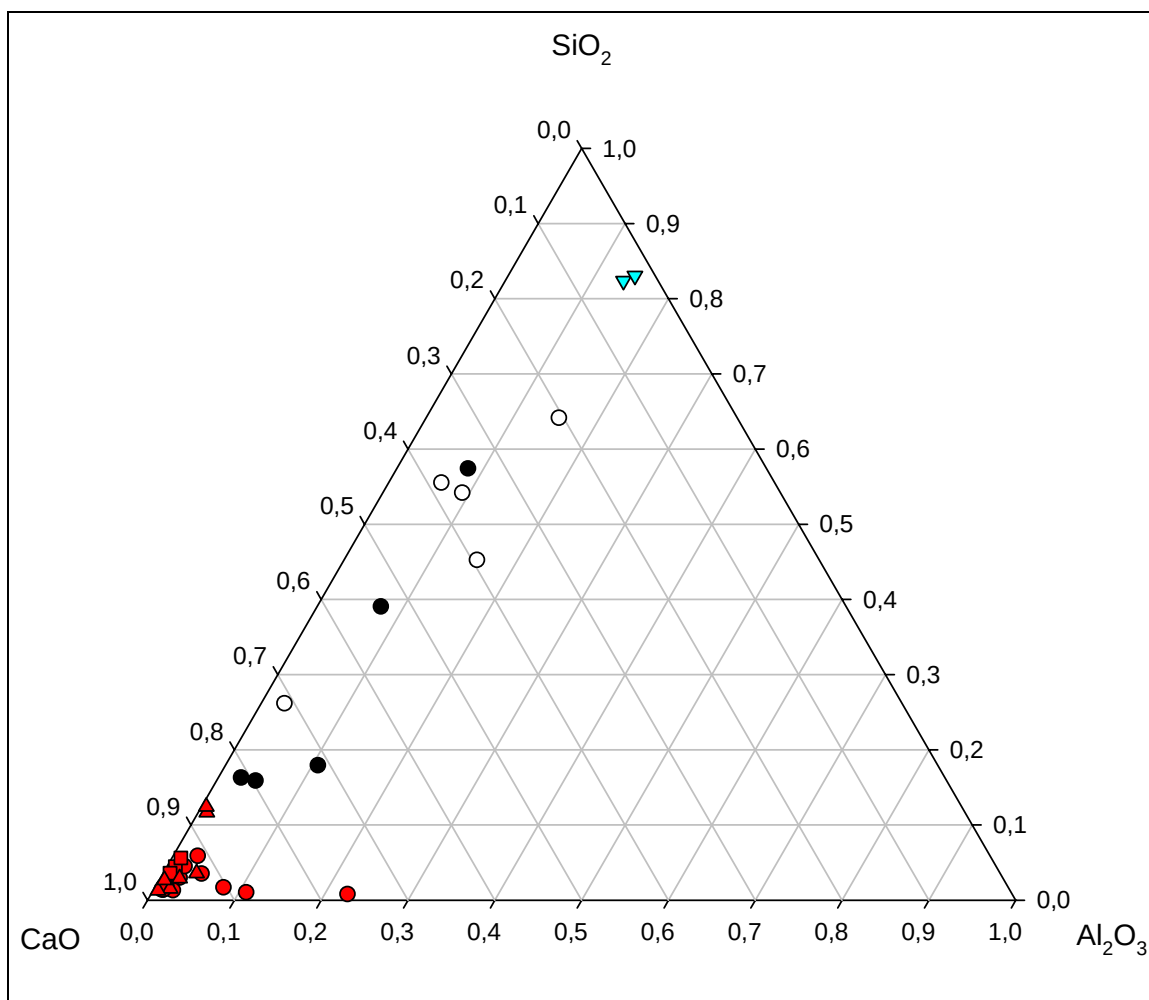
*Tabell 3. Den kemiska sammansättningen hos askproven, uttryckt som viktsprocent oxider av torrsubstansen (TS)*

*Table 3. The chemical composition of the ash samples, expressed as weight percent of Dry Substance.*

| Oxid, %                        | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 | Nr. 7 | Nr. 8 | Nr. 9  | Nr. 10 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| TS, %                          | 98,8  | 98,5  | 99,7  | 99,7  | 95,4  | 99,2  | 95    | 37,5  | 99,2   |        |
| SiO <sub>2</sub>               | 7,01  | 6,72  | 40,6  | 14,7  | 33    | 47,8  | 6,7   | 7,99  | 10,5   | 26,6   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,16  | 1,08  | 5,81  | 4,98  | 5,57  | 11,4  | 0,69  | 0,877 | 2,97   | 5,0    |
| CaO                            | 27,9  | 33,4  | 24,3  | 12,8  | 22,3  | 15,3  | 18,2  | 5,52  | 52,6   | 36,5   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,39  | 0,864 | 2,77  | 55    | 5,57  | 6,19  | 0,645 | 0,567 | 5,46   | 13,2   |
| K <sub>2</sub> O               | 10,8  | 17,8  | 5,21  | 0,638 | 5,82  | 1,91  | 8,13  | 1,48  | 0,606  | 1,0    |
| MgO                            | 5,38  | 2,57  | 3,05  | 1,72  | 2,78  | 1,38  | 3,56  | 0,945 | 2,92   | 10,1   |
| MnO                            | 3,12  | 0,599 | 1,86  | 0,356 | 1,54  | 0,14  | 1,64  | 0,35  | 0,0886 |        |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,933 | 1,04  | 1,62  | 0,757 | 1,82  | 0,887 | 8,49  | 2,03  | 0,175  | 0,7    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2,2   | 1,87  | 2,65  | 2,24  | 1,88  | 1,31  | 1,87  | 0,65  | 0,645  | 1,3    |
| TiO <sub>2</sub>               | 3,02  | 0,147 | 0,292 | 0,171 | 0,201 | 0,231 | 0,146 | 0,063 | 0,107  |        |
| SO <sub>3</sub>                |       |       |       |       |       |       |       |       |        | 6,3    |
| Summa                          | 65,9  | 66,1  | 88,2  | 93,4  | 80,5  | 86,5  | 50,1  | 20,5  | 76,1   | 100,7  |
| LOI <sup>6</sup>               | 26,5  | 22,4  | 7,7   | 1,5   | 14,4  | 10,1  | 47,7  | 79,9  | 14,3   | 1,8    |

Sammansättningen illustreras i det ternära diagrammet i Figur 3. De prov som skulle vara kalciumrika återges med svarta symboler och de som skulle vara kiselrika återges med vita symboler. Det framgår att det inte alltid är lätt att pricka in ”rätt” sammansättning. Proven från Jönköping och Kährs har hög andel kalcium, liksom första provet från Uppsala (nr 9). Provet från Motala är snarare lik det från Karlstad, rikt på kisel med en andel CaO på ca 0,35, vilket också borde ha förväntats då pannan är en fluidbäddpanna. De prov som skulle vara kiselrika är det, med undantag för flygaskan från Jordbro, den enstaka vita punkten vid en andel CaO på ca 0,7.

<sup>6</sup> LOI, Loss-on-Ignition vid analys av sammansättningen, d v s glödförlust vid ca 1000°C.



Figur 3. Placering av de undersökta proven i det ternära  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  diagrammet. Symboler: röda ●, ■ och ▲, ren träaska, ljusblå ▼, mineraljord, o, a priori kiselrika askor i detta projekt och ●, a priori kalciumrika askor i detta projekt.

Figure 3. The position of the studied samples in the ternary diagram. Symbols: red ●, ■ and ▲ pure wood ash, light blue ▼, mineral earth, o, a priori silica-rich ashes in this study and ●, a priori calcium-rich ashes in this study.

De kristallina faser som identifierades i askproven genom en utvärdering av XRD-spektra redovisas i Tabell 4. För spektra och utvärdering, se Bilaga B. Utom förbränningsprodukter innehåller askorna även mineraljord (kvarts och fältspat).



Tabell 4. Sammanställning över de kristallina faser som identifierades i XRD-undersökningen av askproven

Table 4. Summary of the crystalline phases that could be identified in a XRD-investigation of the ash samples

| Prov nr 1,<br>Jönköping             | Prov nr 2, Kährs                              | Prov nr 3,<br>Motala                | Prov nr 4,<br>Gällivare                                       | Prov nr 5,<br>Karlstad                                                                          |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CaO, osläckt kalk                   | CaO, osläckt kalk                             | SiO <sub>2</sub> , kvarts           | MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , magnesium-järnoxid         | CaCO <sub>3</sub> , kalcium-karbonat                                                            |
| CaCO <sub>3</sub> , kalciumkarbonat | CaCO <sub>3</sub> , kalciumkarbonat           | CaCO <sub>3</sub> , kalciumkarbonat | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , järnoxid                     | SiO <sub>2</sub> , kvarts                                                                       |
| KCl, kaliumklorid                   | KCl, kaliumklorid                             | Fältspat                            | Zn <sub>0,68</sub> Mg <sub>0,32</sub> S, Zinkmagnesium-sulfid | K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O, kaliumkalcium-sulfathydrat |
| NaAlSiO <sub>4</sub>                | Ca(OH) <sub>2</sub> , släckt kalk             |                                     |                                                               |                                                                                                 |
| NaO <sub>2</sub> , natriumoxid      | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kaliumsulfat |                                     |                                                               |                                                                                                 |

| Prov nr 6,<br>Sandviken                                                        | Prov nr 7,<br>Jordbro flyg          | Prov nr 8,<br>Jordbro botten        | Prov nr 9,<br>Uppsala 1   | Prov nr 10,<br>Uppsala 2                  |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> , kvarts                                                      | CaO, osläckt kalk                   | CaCO <sub>3</sub> , kalciumkarbonat | Ca(OH) <sub>2</sub>       | CaO, osläckt kalk                         |
| CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , kalciumaluminat-silikatoxid | CaCO <sub>3</sub> , kalciumkarbonat | SiO <sub>2</sub> , kvarts           | CaO, osläckt kalk         | SiO <sub>2</sub> , kvarts                 |
| CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , kalciumaluminat-oxid                        | KCl, kaliumklorid                   |                                     | MgO, magnesiumoxid        | MgO, magnesiumoxid                        |
| Ca <sub>3</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>18</sub> , kalciumaluminat-oxid        | NaO <sub>2</sub> , natriumoxid      |                                     | SiO <sub>2</sub> , kvarts | CaSO <sub>4</sub> , kaliumsulfat          |
|                                                                                | MgO, magnesiumoxid                  |                                     |                           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , järnoxid |

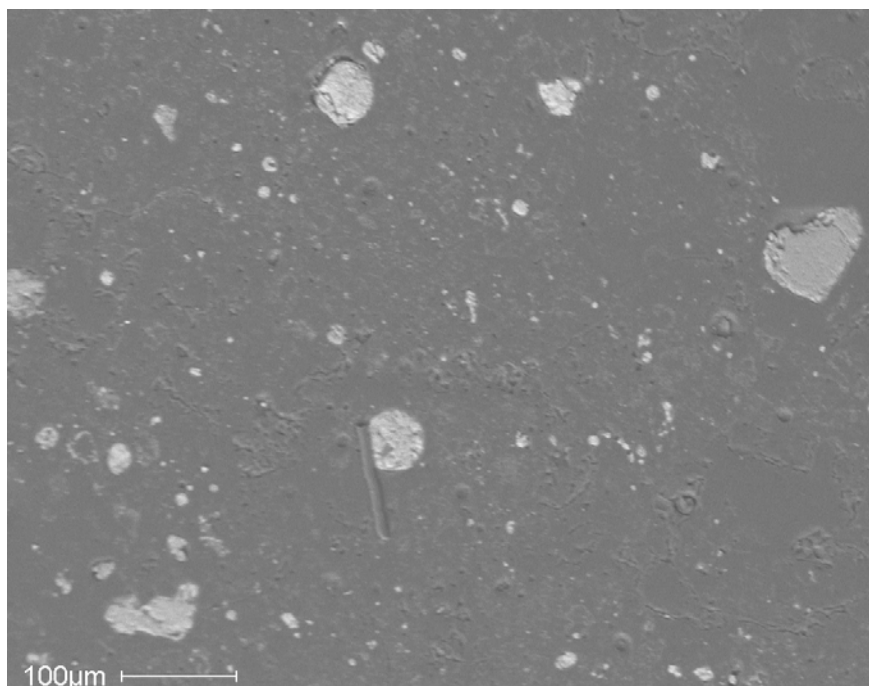
Askorna från Jordbro har för hög glödningsförlust och är fuktiga. De var därför ointressanta och uteslöts från den fortsatta undersökningen. Askan från Karlstad togs ut torr, men måste ha varit i kontakt med fukt och luft: man såg klumpar i provet när den anlände till CBI och Röntgendiffraktogrammet visar på närvaron av kalciumkarbonat. Det är inte troligt att den skulle ha kvar någon bindningskraft.

Prov 9 från Uppsala togs efter avsvavlingen med kalk och enligt Vattenfall var dess sammansättning i denna analys inte representativ. Troligen har driftproblem runt tidpunkten för provtagning lett till ovanligt höga halter av kalcium och av släckt kalk i provet. Ett nytt prov, nr 10, togs före avsvavlingen och har därför kvar stora mängder osläckt kalk, vilket gör den intressant som bindemedel.

Med svepelektronmikroskop, SEM kan man se på strukturen hos ett material, bl. a. kornform och kornstorlek och eventuella reaktionsprodukter runt kornen. Med hjälp av EDS (energidispersiv röntgenspektroskopi) kan man även göra punktanalyser i provet och på så sätt t. ex. sluta sig till vilket mineral ett specifikt korn består av. Nedan anges resultaten från SEM på polerade ytor för de olika rena (ej blandade med vatten) askorna. Analyserna är utförda av Helena Moosberg-Bustnes.

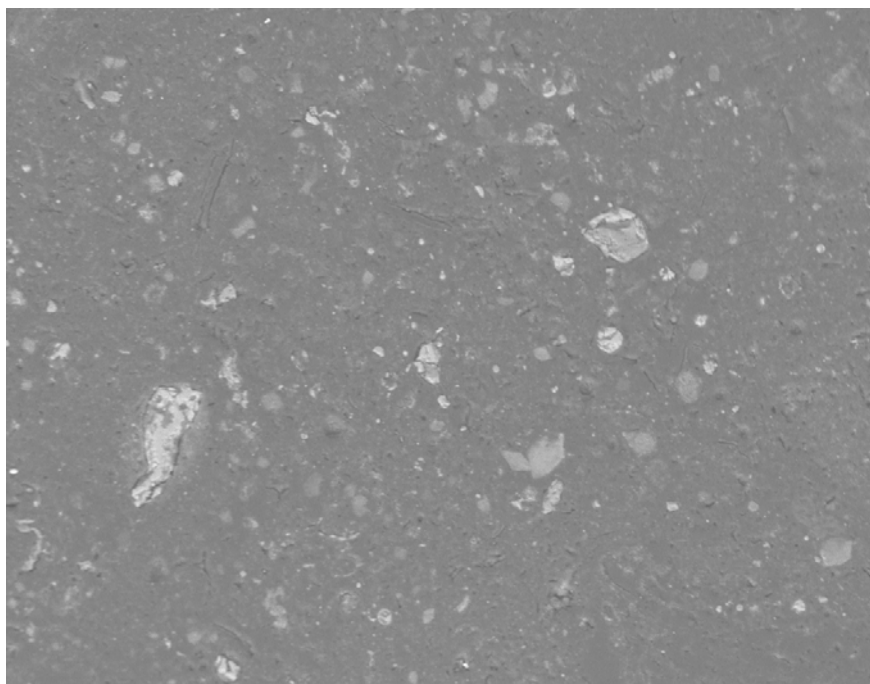
Jönköping: reaktiviteten hos det undersökta askprovet verkar vara låg – muggproven förblir mjuka. Kristallina faser som syns i XRD-analys är CaO, CaCO<sub>3</sub>, KCl, NaAlSiO<sub>4</sub> och NaO<sub>2</sub>. SEM-analys visar på ett innehåll av silikater, silikater med kalciuminnehåll (dessa kan vara en blandning av SiO<sub>2</sub> och CaCO<sub>3</sub>), och silikater med kalium, natrium, magnesium, aluminium och kalcium. Spår av fosfor finns i en del korn. Silikatmineralen är amorfa (glasiga). CaCO<sub>3</sub> och små mängder CaAl fanns också i det analyserade provet. Vid totalanalys av kornen i Figur 4 framkommer även att provet innehåller en liten mängd klor.

Kährs: muggproverna för denna flygaska från en rostpanna blir hårda. Kristallina faser som syns i XRD-analys är CaO, CaCO<sub>3</sub>, KCl, Ca(OH)<sub>2</sub> och K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. SEM-analys visar på ett innehåll av CaCO<sub>3</sub>, silikater innehållande aluminium, kalium, kalcium och lite fosfor. Det finns konglomerat – partiklar som består av CaCO<sub>3</sub>, kalium och silikat. Silikaterna är amorfa. Ingen klor kunde detekteras vid analysen. Det verkar finnas organiskt material (eller poröst material) i detta prov.



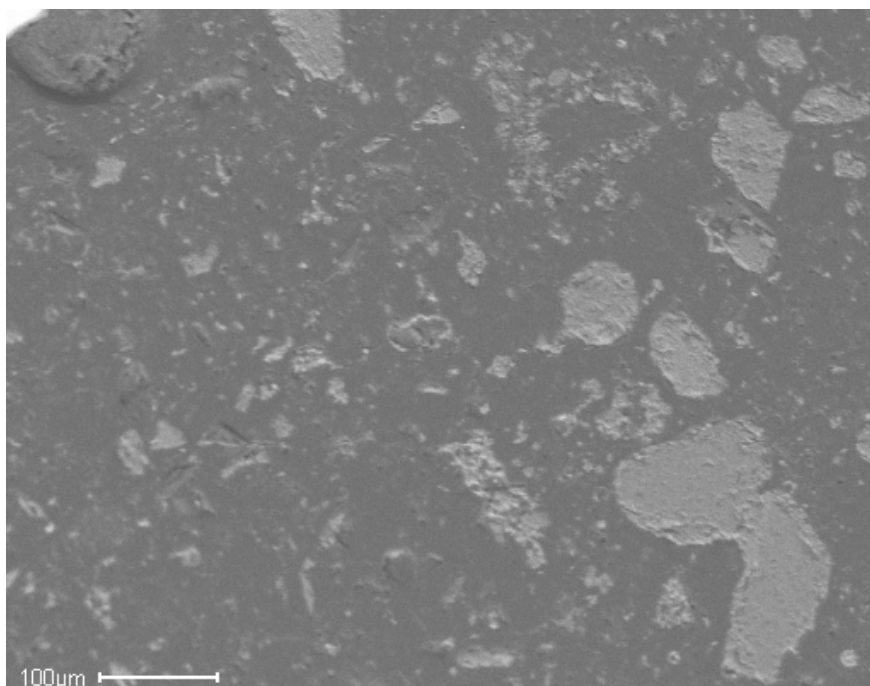
*Figur 4. SEM-bild för Jönköpingsaskan, prov nr 1*

*Figure 4. A SEM-picture of the ash sample nr 1, Jönköping*



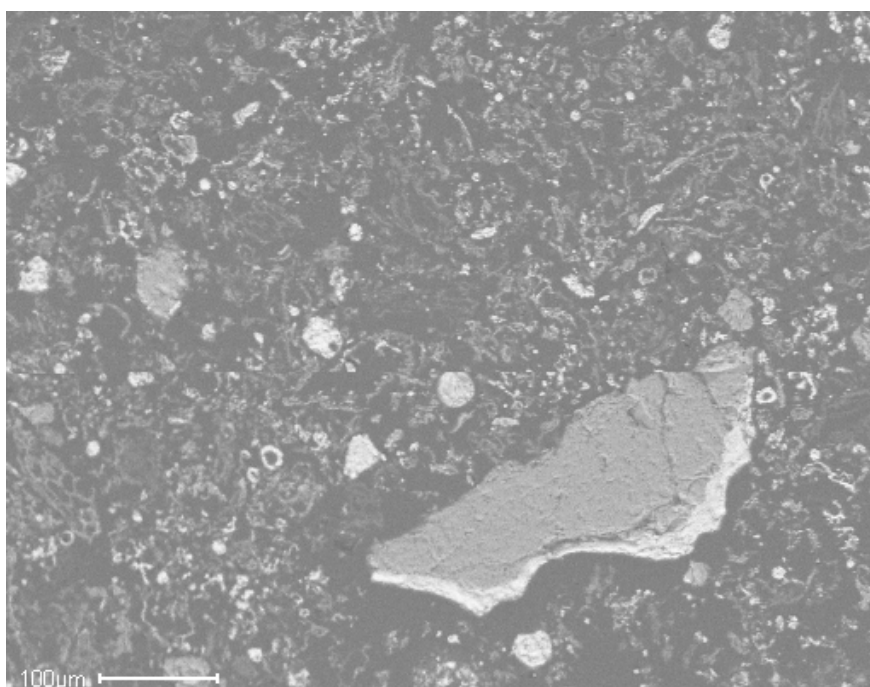
*Figur 5. SEM-bild för Kährsaskan, prov nr 2*

*Figure 5. A SEM-picture of the ash sample nr 2, Kährs*



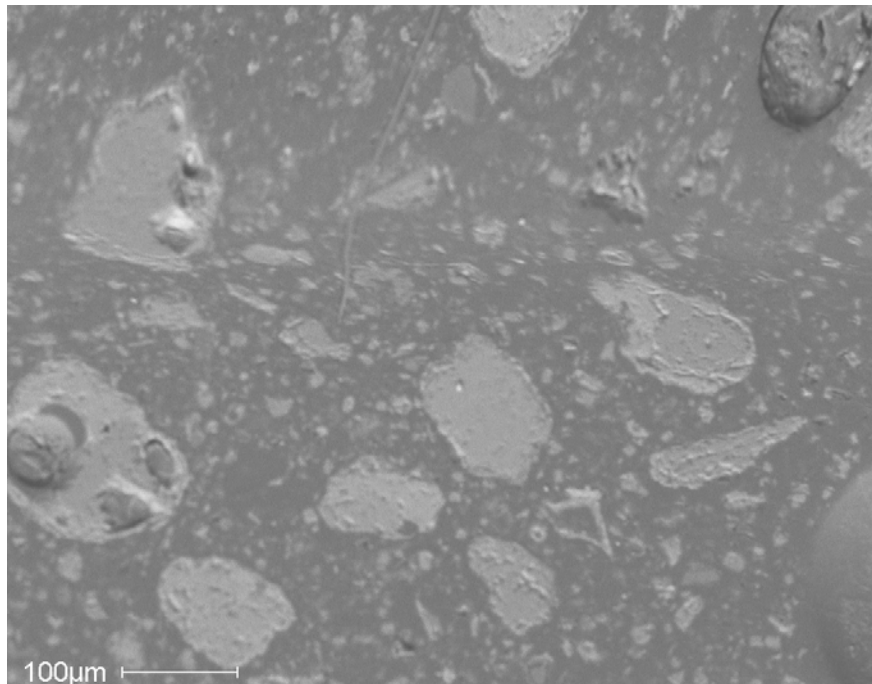
*Figur 6. SEM-bild för Motalaaskan, prov nr 3*

*Figure 6. A SEM-picture of the ash sample nr 3, Motala*



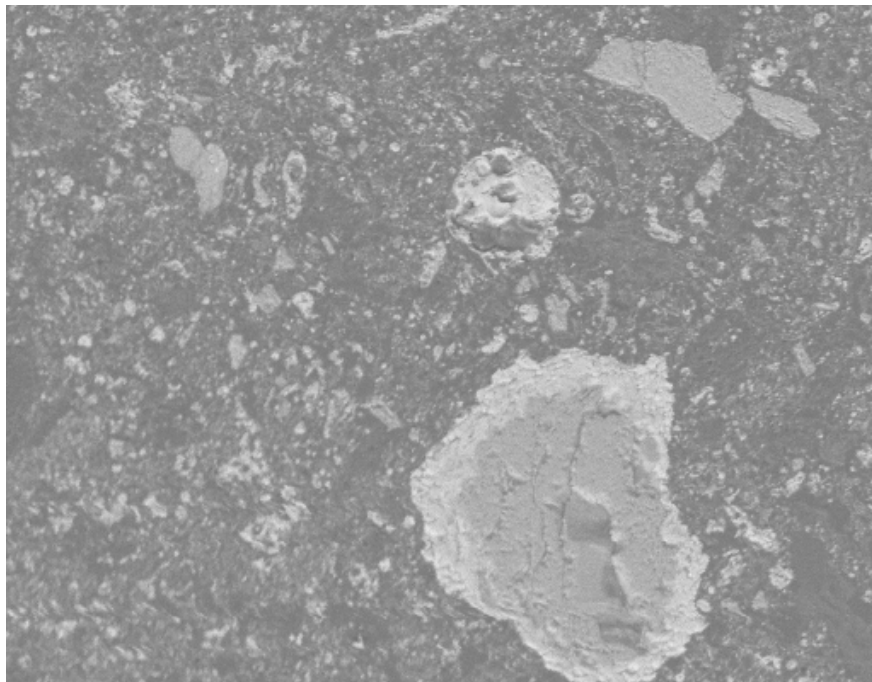
*Figur 7. SEM-bild för Gällivareaskan, prov nr 4*

*Figure 7. A SEM-picture of the ash sample nr 4, Gällivare*



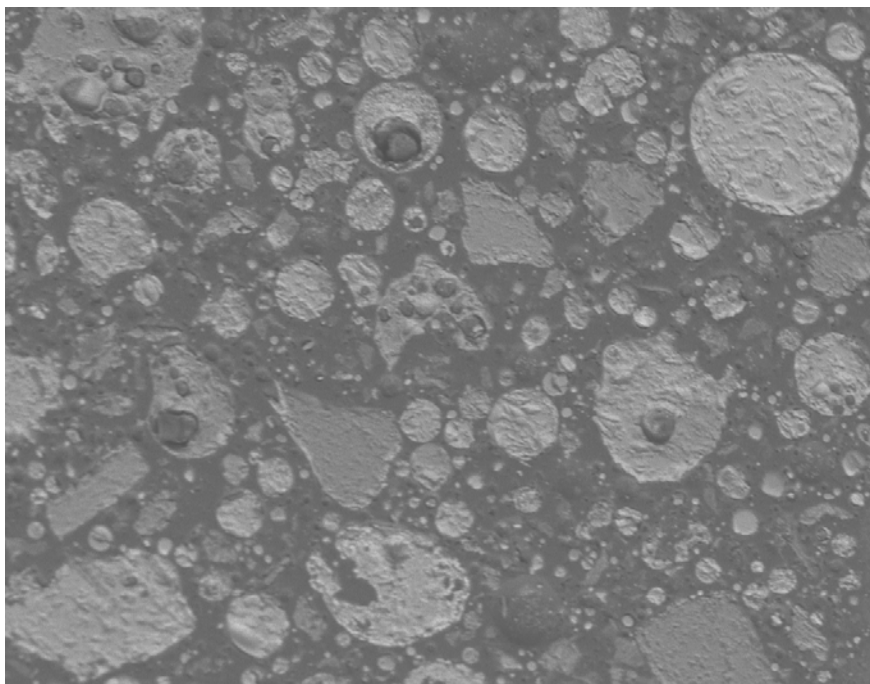
*Figur 8. SEM-bild för Karlstadsaskan, prov nr 5*

*Figure 8. A SEM-picture of the ash sample nr 5, Karlstad*



*Figur 9. SEM-bild för Sandvikenaskan, prov nr 6*

*Figure 9. A SEM-picture of the ash sample nr 6, Sandviken*



Figur 10. SEM-bild för Uppsalaaskan, prov nr 10

Figure 10. A SEM-picture of the ash sample nr 10, Uppsala

Motala: muggproverna för denna fluidbäddaska hårdnar efter åtta dagar. Kristallina faser som syns i XRD-analys är  $\text{SiO}_2$  och  $\text{CaCO}_3$ . SEM-analys visar på ett innehåll av silikat, kaliumaluminiumsilikat och natriumaluminiumsilikat (d v s ”fältspatsammansättning”). Små mängder av järn, magnesium och fosfor kunde detekteras. Silikaterna är amorfa. Två silikatcorn var hopväxta med en reaktionsrand, som uppstått vid puzzolan reaktion. Den kemiska sammansättningen var lovande men förbränningstemperaturen verkar ha varit något för låg.

Gällivare: muggproverna för denna fluidbäddaska visar på en viss hårdhet efter 5 dygn. Kristallina faser som syns i XRD-analys är  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  och  $\text{ZnMgS}$ . SEM-analys visar på ett innehåll av amorfa  $\text{CaFeAl}$ -silikater, silikat och  $\text{CaFe}$  (blandning av järnoxid och kalciumkarbonat/oxid ?) Ett av silikatcornen har ett skal av  $\text{CaFe}$ . Eventuellt finns en del organiskt kol i provet. Vid totalanalys av kornen i Figur 7 framkommer att provet innehåller kisel, kalcium, järn, små mängder magnesium, dock ingen zink.

Karlstad: muggproverna för denna CFB-aska förblir mjuka – ingen reaktivitet. Kristallina faser som syns i XRD-analys är  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  och  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . SEM-analys visar på ett innehåll av silikat, kaliumaluminiumsilikat, kalciumkaliumaluminiumsilikat. De rena silikatcornen har en reaktionsrand innehållande kalciumkaliumsilikat (puzzolan reaktion). Många av silikatcornen är glasiga (amorfa). Den kemiska sammansättningen var lovande men

förbränningstemperaturen verkar ha varit något för låg för att ge rätt "klinkersammansättning".

Sandviken: muggproverna för denna fluidbäddaska blir hårda. Kristallina faser som syns i XRD-analysen är  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_8$ . SEM-analys visar på ett innehåll av silikat, CaAlFe-silikat, CaKAl-silikat. Alla "små" partiklar har samma sammansättning – CaAlFe-silikat. En stor silikatpartikel har en glas- eller reaktionsrand innehållande CaAlFe-silikat runt sig. Vid totalanalys av kornen i Figur 9 framkommer att provet innehåller små mängder av kalium och svavel. Sammansättningen av "klinkermineral" är tillfredsställande.

Uppsala: muggproverna visar på en viss hårdhet efter 60 dagar. Kristallina faser som syns i XRD-analysen är  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  och CaO. SEM-analys visar på ett innehåll av silikat, CaFeAl-silikat,  $\text{CaMgCO}_3$ . Vid totalanalys av kornen i Figur 10 framkommer att provet innehåller en liten mängd svavel. Halten är silika i totalsammansättningen är för låg för att ge en bra hydratbindning.

Kornstorleksfördelningen (siktcurvan) redovisas i Tabell 5. Den största sikten som användes hade 0,25 mm maskvidd. För de primärdata som ligger till grund för figuren hänvisas till Bilaga A. Siktcurvor bestämdes inte för proven från Jordbro (7 och 8), ej heller för det första provet från Uppsala (9). Jordbroproven bedömdes ha en för stor glödningsförlust för att kunna binda i tillräcklig omfattning. Det första Uppsalaprovet hade en sammansättning som inte var representativ.

Askorna är betydligt grövre än standard Byggcement. För Byggcement är ca 100 % < 0,063 mm och för Anläggningscement är ca 99 % < än 0,063 mm. De flesta askorna innehåller ca 10 % partiklar som är större än 0,25 mm. Askan från Motala innehåller mest finmaterial dvs. 97 % < 0,25 mm. Askornas finhet har betydelse för reaktiviteten.

Tabell 5. Kornstorleksfördelningen hos askproven, procent pass vid en maskvidd

Table 5. Particle size distribution of the ash samples, percent pass

| Maskvidd<br>, mm | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 | Nr. 10 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 0,25             | 87,5  | 89,0  | 97,1  | 95,8  | 89,6  | 89,7  | 91,8   |
| 0,125            | 74,4  | 70,8  | 82,2  | 90,9  | 70,6  | 81,4  | 70,5   |
| 0,090            | 63,0  | 40,9  | 73,3  | 87,3  | 61,9  | 74,2  | 60,9   |
| 0,075            | 45,5  | 29,9  | 65,9  | 83,8  | 56,3  | 54,5  |        |
| 0,063            | 27,8  | 16,6  | 46,9  | 78,2  | 35,5  | 26,1  | 55,7   |
| <0,063           |       |       |       |       |       |       | 49,8   |

## 6.2 Kalorimetri

Reaktiviteten hos askorna och hos blandningar av askor undersöktes även med isoterm kalorimetri<sup>7</sup> vid 20°C. Vatten tillsattes till proven så mycket att blandningen lätt gick att röra om. Vattenbehovet varierar starkt för olika askor och redovisas i Tabell 6 och Tabell 7 som vattenpulvertal, förkortat vpt, d v s förhållandet mellan aska och vatten.

Värmeutvecklingen mättes under ett dygn och är störst under den första timmen. För de flesta askorna har över hälften av den värme som utvecklas under ett dygn bildats under den första timmen. Resultatet för rena askor framgår från Tabell 6 och för olika askkombinationer från Tabell 7.

Tabell 6. Värmeutvecklingen under reaktionen av aska med vatten, timmarna 0-24 och 1-24.

Table 6. Heat released during the reaction of ash with water, hours 0-24 and 1-24

| Prov | Aska      | Värme 0-24 h<br>(J/g) | Värme 1-24 h<br>(J/g) | vpt  |
|------|-----------|-----------------------|-----------------------|------|
| 1    | Jönköping | 136                   | 64                    | 1,47 |
| 2    | Kährs     | 128                   | 102                   | 0,75 |
| 3    | Motala    | 23                    | 10                    | 0,66 |
| 4    | Gällivare | 41                    | 12                    | 1,13 |
| 5    | Karlstad  | 10                    | 2                     | 0,38 |
| 6    | Sandviken | 50                    | 18                    | 0,86 |
| 10   | Uppsala   | 49                    | 23                    | 0,25 |

Tabell 7. Värmeutvecklingen under reaktionen av askblandningar med vatten, timmarna 0-24 och 1-24.

Table 7. Heat released during reaction of mixtures of ashes with water, hours 0-24 and 1-24.

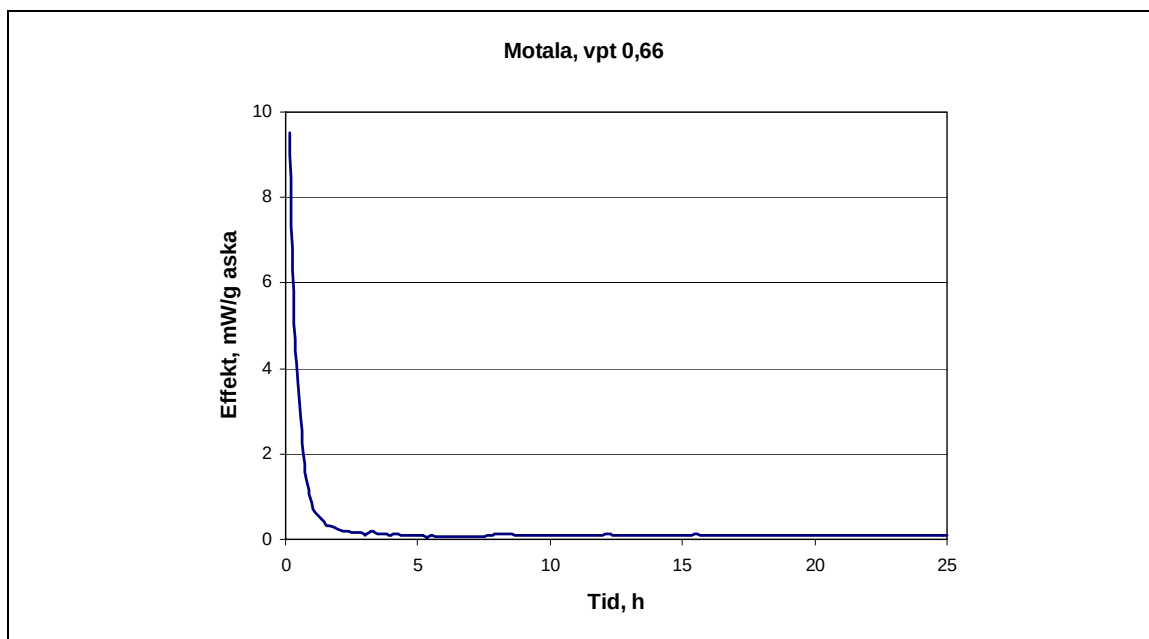
| Prov | Aska 1       | Aska 2    | Värme 0-24<br>(J/g) | Värme 1-25<br>(J/g) | vpt  |
|------|--------------|-----------|---------------------|---------------------|------|
| B1   | Kährs        | Sandviken | 106                 | 48                  | 0,76 |
| B2   | Motala       | Jönköping | 67                  | 32                  | 0,83 |
| B3   | Jönköping    | Sandviken | 76                  | 36                  | 0,92 |
| B4   | Karlstad     | Sandviken | 38                  | 12                  | 0,59 |
| B5   | Gällivare    | Sandviken | 42                  | 14                  | 0,98 |
| B6   | Motala       | Sandviken | 43                  | 11                  | 0,71 |
| C1   | Uppsala (10) | Sandviken | 56                  | 17                  | 0,59 |

<sup>7</sup> I isoterm kalorimetri hålls provet vid konstant temperatur samtidigt som värmeflödet från provet bestäms. Vid de flesta kemiska reaktioner avges värme men för vissa reaktioner måste värme tillföras för att en kemisk reaktion skall ske. Ju större värmemängd som avges desto intensivare är reaktionerna och desto mer reaktivt är ett material. Då reaktionerna sker snabbt fås en skarp topp om man plottar avgiven värmemängd som funktion av tiden. Sker reaktionerna långsamt fås en bred puckel.



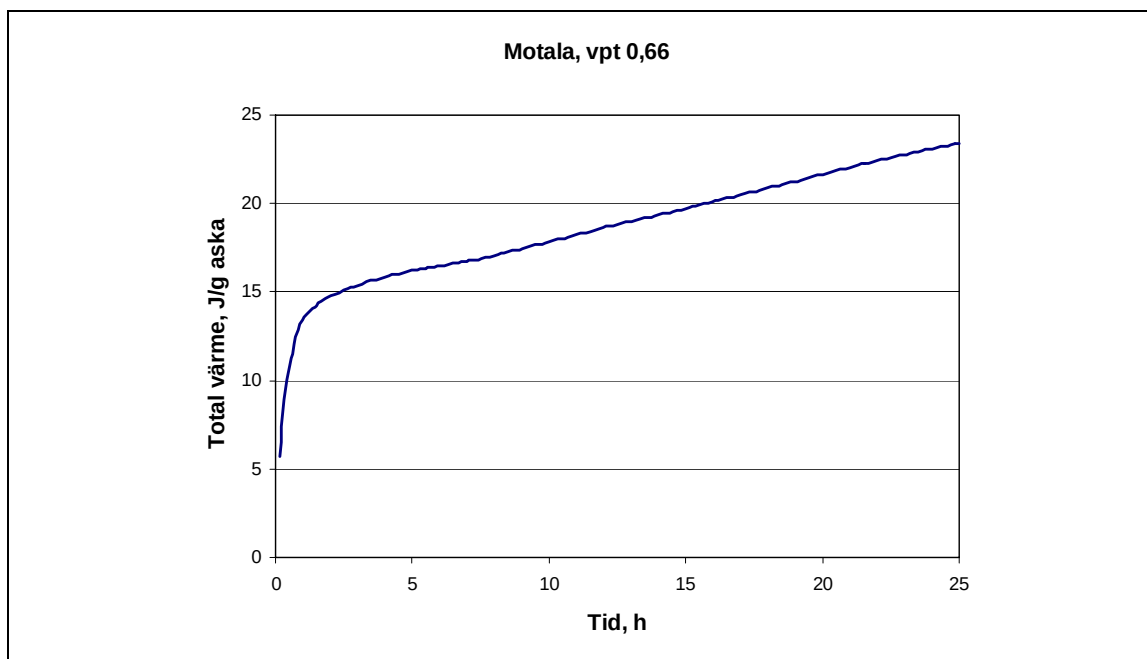
Värmeutvecklingskurvorna ser i stort sett likadana ut för alla askorna med en kraftig värmeutveckling under den första timmen och utplanande sedan. Det som skiljer proven är det absoluta värdet. Som exempel visas värmeutvecklingen för aska från Motala i Figur 11 och Figur 12. I Figur 11 visas den momentana värmeutvecklingen och i Figur 12 den totala. Den första värmetoppen kommer antagligen från släckning av den brända kalken ( $\text{CaO}$ ). De starka bindningarna kommer från reaktionen mellan  $\text{CaO}$  och silika och dessa sker senare. Askan från Kährs, Figur 13, är i detta avseende intressant men askan innehåller tyvärr för mycket  $\text{CaO}$  för att ge en hållfast produkt.

Askan från Kährs skiljer sig från de övriga med en andra topp efter ca 2 timmar, Figur 13 och Figur 14. Detta tyder på att ytterligare en kemisk reaktion sker i denna aska.



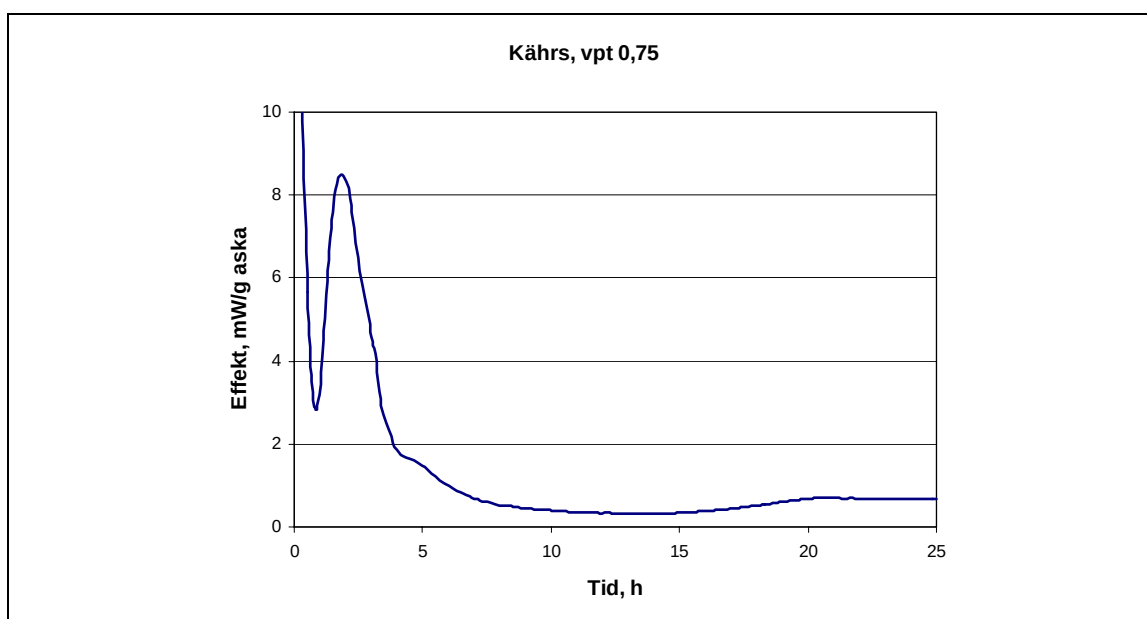
Figur 11. Värmeutvecklingen under de första 24 timmarna av reaktion mellan askan från Motala (prov 3) och vatten

Figure 11. Heat released during the first 24 hours of the reaction between the ash sample from Motala (nr 3) and water



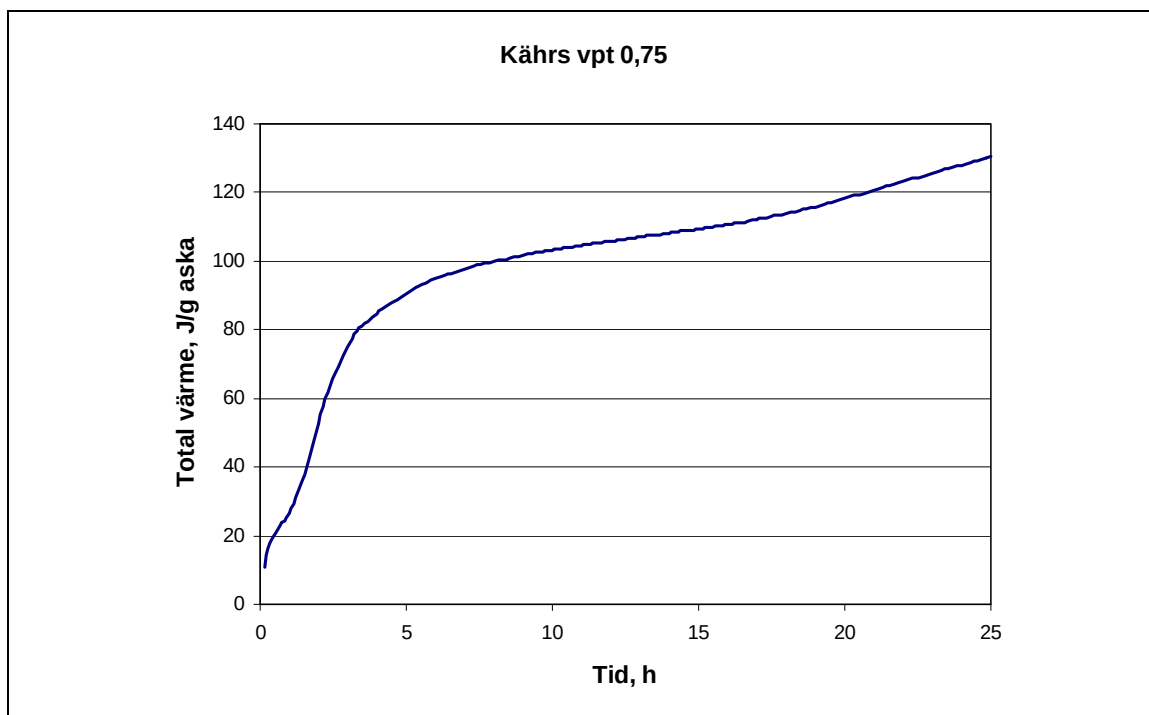
Figur 12. Den ackumulerade värmeutvecklingen under de första 24 timmarna av reaktion mellan askan från Motala (prov 3) och vatten

Figure 12. Total heat released during the first 24 hours of the reaction between the ash sample from Motala (nr 3) and water



Figur 13. Värmeutvecklingen under de första 24 timmarna av reaktion mellan askan från Kährs (prov 2) och vatten

Figure 13. Heat released during the first 24 hours of the reaction between the ash sample from Kährs (nr 2) and water



Figur 14. Den ackumulerade värmeutvecklingen under de första 24 timmarna av reaktion mellan askan från Kähns (prov 2) och vatten

Figure 14. Total heat released during the first 24 hours of the reaction between the ash sample from Kähns (nr 2) and water

### 6.3 Hållfastheten

För bestämning av hållfastheten tillverkades cylindrar med en ICT-apparat<sup>8</sup>. För detta ändamål krävs relativt torra blandningar (i stort sett jordfuktiga) och ett vattenpulvertal (vpt) på 0,20-0,43 användes för askorna. ICT-apparaten räknar även ut den tillverkade cylinderns densitet då man angett uppvägd mängd material. Cylindrarnas diameter och höjd är 100 mm, men höjden beror på hur mycket materialet kan komprimeras och varierar för olika askor.

Tryckhållfastheterna för de rena askorna framgår från Tabell 8 och för askblandningarna (lika andelar av båda askor, räknat på vikt) från Tabell 9. I tabellerna anges även SiO<sub>2</sub>- och CaO-halterna. Två blandningar (A och B) med något olika vpt har gjorts för vissa askor. Densiteten har avlästs på ICT-apparaten. Vpt anges i tabellerna inom parentes under densitetsvärdet. Cylinderns ålder i dygn har satts inom parentes under värdet för hållfastheten.

Den klart högsta hållfastheten erhöles för den rena askan från Motala, 17,4 MPa och den nästhögsta för en blandning av aska från Motala och Uppsala, 11,9 MPa. För de askor

<sup>8</sup> ICT, intensive compacting testing

som har de närmast högsta hållfastheterna är värdena för hållfastheten ca 2-4 MPa. Askan från Gällivare har mycket låg hållfasthet, mindre än 1 MPa.

Silikastoft (940-U) blandades in i askan från Kährs i halterna 5 % och 10 %. Hållfastheten ökade klart från 1,0-1,4 MPa utan silika till 2,8-3,9 MPa med silika, mest i provet med 10 % silika, se Tabell 8.

Askan från Jönköping har inte testats för sig, bara i kombination med andra askor, se Tabell 9.

**Tabell 8.** Densiteten och hållfastheten hos de kompakterade proven. Uppgifter i tabellen: SiO<sub>2</sub>- och CaO-halt i %, densiteten vid kompaktering för prov A respektive prov B, vpt inom parentes samt tryckhållfastheten och åldern i dygn inom parentes.

**Table 8.** Density and strength of the compacted samples. Information in the table: SiO<sub>2</sub>- and CaO-content in %, density of the compacted samples A and B respectively, water ratio in parentheses and uniaxial compression strength (age of sample in parentheses).

| Beteckning | Aska från            | SiO <sub>2</sub> | CaO    | Dens.,<br>kg/m <sup>3</sup> ; A | Hållf., A<br>MPa | Dens.,<br>kg/m <sup>3</sup> ; B | Hållf., B<br>MPa |
|------------|----------------------|------------------|--------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|
| 1          | Jönköping            | 7,01             | 27,9   |                                 |                  |                                 |                  |
| 2          | Kährs                | 6,72             | 33,4   | 1466<br>(0,36)                  | 1,05<br>(34 d)   | 1551<br>(0,40)                  | 1,43<br>(34 d)   |
| 3          | Motala               | 40,6             | 24,3   | 2168<br>(0,29)                  | 17,4<br>(65 d)   |                                 |                  |
| 4          | Gällivare            | 14,7             | 12,8   | 1012<br>(0,41)                  | 0,3<br>(65 d)    |                                 |                  |
| 5          | Karlstad             | 33,0             | 22,3   |                                 |                  |                                 |                  |
| 6          | Sandviken            | 47,8             | 15,3   | 1128<br>(0,35)                  | 1,34<br>(35 d)   | 1060<br>(0,40)                  | 1,59<br>(35 d)   |
| 7          | Jordbro, FA          | 6,7              | 18,2   |                                 |                  |                                 |                  |
| 8          | Jordbro, BA          | 8,0              | 5,5    |                                 |                  |                                 |                  |
| 9          | Uppsala (äldre prov) | 10,5             | 52,6   |                                 |                  |                                 |                  |
| 10         | Uppsala (nytt prov)  | 26,6*)           | 36,5*) | 2009<br>(0,20)                  | 3,2<br>(44 d)    |                                 |                  |
| 2-S5       | Kährs + 5 % silika   | 11,4             | 31,7   | 1559<br>(0,41)                  | 2,96<br>(64 d)   | 1527<br>(0,38)                  | 2,81<br>(64 d)   |
| 2-S10      | Kährs + 10 % silika  | 16,0             | 30,1   | 1521<br>(0,38)                  | 3,92<br>(64 d)   |                                 |                  |

\*) analysen utförd på SEM.

**Tabell 9.** Densiteten och hållfastheten hos de kompakterade askblandningarna. Uppgifter i tabellen: SiO<sub>2</sub>- och CaO-halt i %, densiteten vid kompaktering för prov A respektive prov B, vpt inom parentes samt tryckhållfastheten och åldern inom parentes.

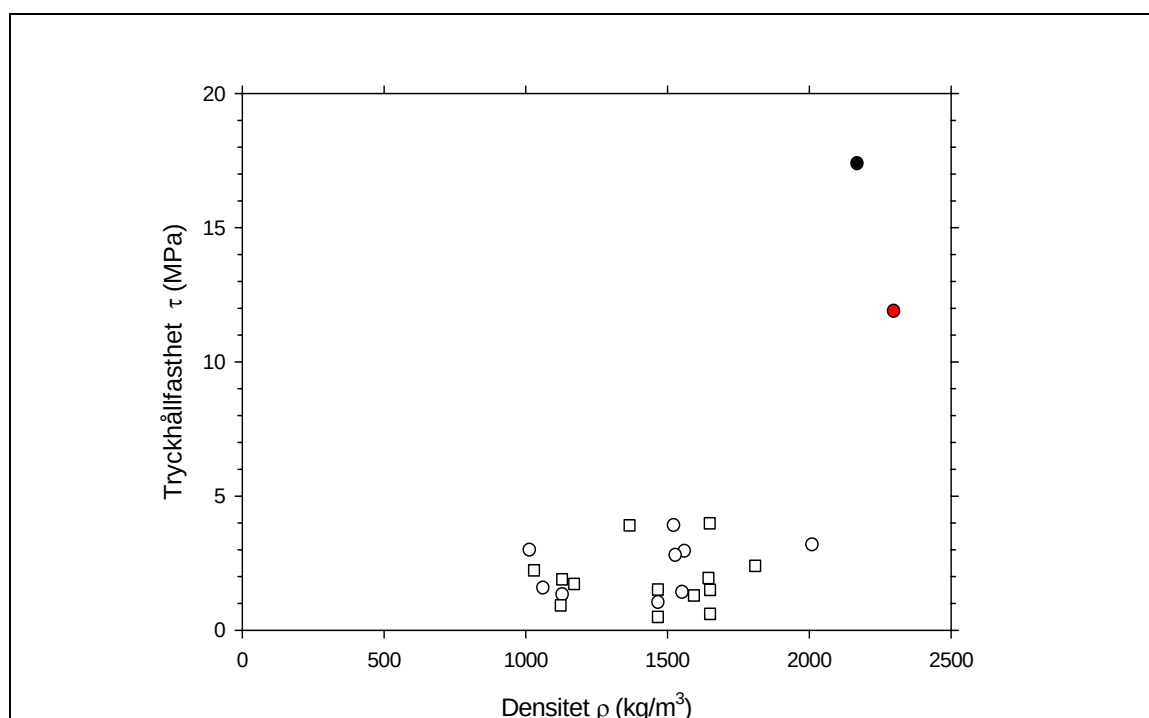
**Table 9.** Density and strength of the compacted mixtures of ash samples. Information in the table: SiO<sub>2</sub>- and CaO-content in %, density of the compacted samples A and B respectively, water ratio in parentheses and uniaxial compression strength (age of sample in parentheses).

| Beteckning | Blandning              |   | SiO <sub>2</sub> | CaO    | Dens.,<br>kg/m <sup>3</sup> ; A | Hållf.,<br>A<br>MPa | Dens.,<br>kg/m <sup>3</sup> ; B | Hållf.,<br>B<br>MPa |
|------------|------------------------|---|------------------|--------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------|
| B1         | Kährs+<br>Sandviken    |   | 27,3             | 24,4   | 1366<br>(0,40)                  | 3,91<br>(34 d)      | 1649<br>(0,50)                  | 3,99<br>(34 d)      |
| B2         | Motala<br>Jönköping    | + | 23,8             | 26,1   | 1170<br>(0,40)                  | 1,73<br>(34 d)      |                                 |                     |
| B3         | Jönköping<br>Sandviken | + | 27,4             | 21,6   | 1029<br>(0,42)                  | 2,24<br>(35 d)      | 1128<br>(0,50)                  | 1,90<br>(35 d)      |
| B4         | Karlstad<br>Sandviken  | + | 40,4             | 18,8   | 1593<br>(0,43)                  | 1,3<br>(65 d)       |                                 |                     |
| B5         | Gällivare<br>Sandviken | + | 31,3             | 14,1   | 945<br>(0,40)                   | 0,50<br>(34 d)      | 1043<br>(0,45)                  | 0,61<br>(34 d)      |
| B6         | Motala<br>Sandviken    | + | 44,2             | 19,8   | 1466<br>(0,40)                  | 1,52<br>(34 d)      | 1650<br>(0,45)                  | 1,51<br>(34 d)      |
| C1         | Uppsala<br>Sandviken   | + | 37,2*)           | 25,9*) | 1644<br>(0,25)                  | 1,95<br>(31 d)      |                                 |                     |
| C2         | Uppsala<br>Jönköping   | + | 16,8*)           | 32,2*) | 1123<br>(0,33)                  | 0,93<br>(44 d)      |                                 |                     |
| C3         | Uppsala + Kährs        |   | 16,7*)           | 35,0*) | 1809<br>(0,38)                  | 2,4<br>(44 d)       |                                 |                     |
| C4         | Uppsala<br>Motala      | + | 33,6*)           | 30,4*) | 2297<br>(0,23)                  | 11,9<br>(44 d)      |                                 |                     |

\*) analysen utförd på SEM.

Askan från Uppsala (prov 10) är analyserad med SEM varför dess värden inte är direkt jämförbara med värdena för de andra askorna. Värdena har ändå förts in i tabellen för att ge en uppfattning om storleksordningen.

Hållfastheten påverkas av reaktiviteten och av askornas packningsgrad som i sin tur är beroende av deras finhet, sorteringskurva och vattenabsorption. Från värdena i Tabell 8 och Tabell 9 har tryckhållfastheten plottats som funktion av densiteten i Figur 15. Densiteten är den tryckta cylinderns densitet och är ett mått på packningsgraden. Två bland proven avviker kraftigt från de andra: Motalaaskan och blandningen av askor från Motala och Uppsala. För dessa är bindningen viktigare än packningen.



Figur 15. Tryckhållfastheten hos cylindrarna som funktion av densiteten. Symboler: o, askor, □, askblandningar, ●, Motalaaskan och ● Motala + Uppsala blandningen.

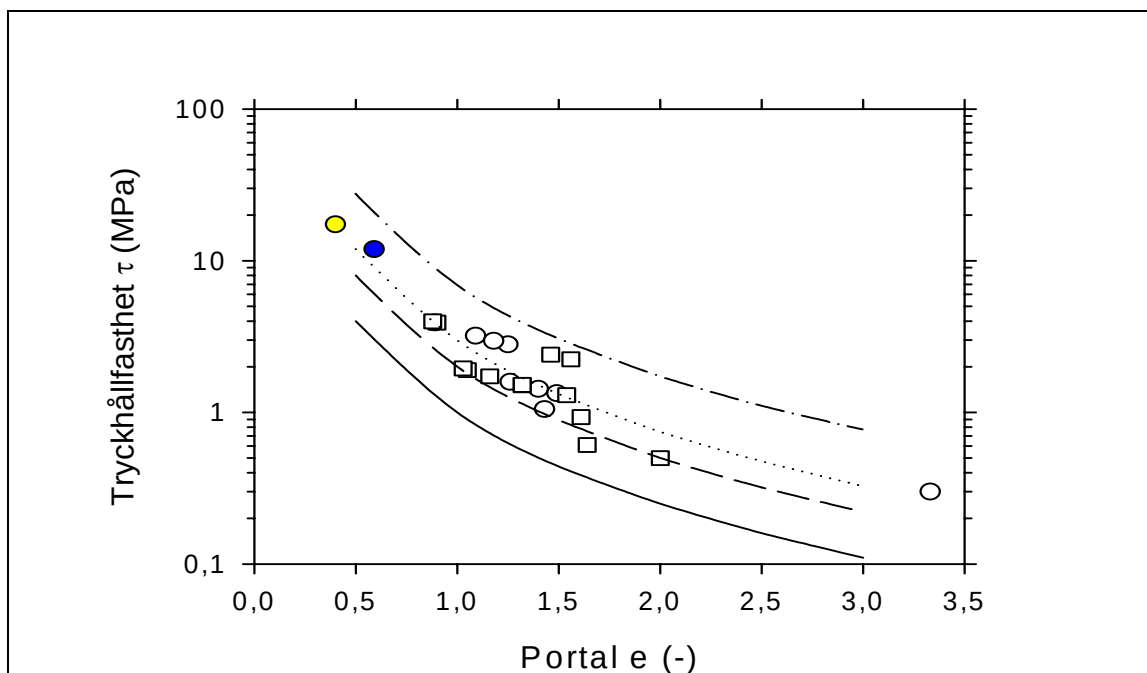
Figure 15. Compressive strength of the cylinders as function of the density. Symbols: o, ashes, □, mixtures of ashes, ●, ash from Motala and ● Motala + Uppsala mixture.

I en vidarebearbetning av data kan tryckhållfasthetens beroende av portal uppskattas analogt förfarandet i projekt Q4-107 [22]. Den formel som använts är:

$$\tau = k * e^{-c}$$

Följande beteckningar används:  $\tau$  för tryckhållfastheten ur Tabell 8 och Tabell 9,  $k$  för en konstant som beror på bindningen,  $c$  en konstant beroende av partikelstorleken och  $e$  är portalet. Konstanten  $c$  ges värdet 2 som i rapporten för Q4-107.

För att kunna bestämma portalet behövs uppgifter om skrymdensitet och korndensitet, vilka saknas i denna undersökning. I stället har en förenklad beräkning utförts: för proven som innehåller aska från Gällivare och som givit mycket låga hållfastheter mellan 0,3 och 0,6 MPa har konstanten  $k$  givits värdet 1, för hållfastheter nära 1,0 MPa har  $k$  satts till 1,5, för värden mellan 1 och 2 MPa har konstanten satts till 2, den har satts till 3,5 om hållfastheten är i intervallet 2 till 5 MPa och 7 om värdet är större än 5 MPa. Detta gör det möjligt att få en uppfattning om värdet på portalet  $e$ . Resultatet, hållfastheten som funktion av portalet, visas i Figur 16. I figuren har även satts in kurvor för olika  $k$ -värden.



Figur 16. Tryckhållfastheten som funktion av portalet. Symboler: o, askor, □, askblandningar, gul o, Motalaaskan och blå o Motala + Uppsala blandningen. Kurvor, tryckhållfastheten som funktion av portal med  $k = 1$  (heldragen linje),  $k=2$  (streckad),  $k=3$  (prickad) och  $k=7$  (streck-prickad).

Figure 16. Compressive strength as a function of void ratio. Symbols: o, ashes, □, mixtures of ashes, yellow o, ash from Motala and blue o Motala + Uppsala mixture. Curves: compressive strength as a function of void ratio with  $k=1$  (solid line),  $k=2$ , dashed),  $k=3$  (dotted) and  $k=7$  (dash-dotted).

Det lägsta portalet och den högsta hållfastheten har fått för Motalaaskan och det högsta portalet och lägsta hållfastheten för Gällivareaskan.

Ett lägre portal ger en högre tryckhållfasthet, vilket beror på såväl packningsgrad som reaktivitet. För de högre hållfastheterna har reaktiviteten större betydelse än packningsgraden.

Genom att blanda Jönköpingsaskan med en kiselhaltig aska, Motala eller Uppsala, kan blandningen tryckas. Den kunde man inte med den rena askan. Detsamma gäller för Karlstadsaskan som egentligen har förlorat sina bindande egenskaper. All tillförsel av kiselhaltigt material ger Kährsaskan en större hållfasthet, prov 2-S5, 2S10, B1 och C3. Blandningens hållfasthet kan vara högre än tillsatsens, se prov B1 med ca 3,95 MPa jämfört med Sandvikenaskans 1,34 till 1,59 MPa och Kährsaskans 1,05 till 1,43 MPa.

Ingen större effekt kan erhållas om två kiselhaltiga askor blandas, som Motala och Sandviken (B6) eller Uppsala och Sandviken (C1). Effekten på Gällivareaskan med hög halt järn är också liten.

Från ett omvänt perspektiv så förbättrar inte inblandningen av en svagt bindande aska den starkt bindande askans hållfasthet, se t ex blandningen av Motalaaska och Jönköpingsaska vilket kraftigt sänker hållfastheten från 17,4 MPa för den rena Motalaaskan till 1,7 MPa för blandningen och densiteten från 2168 kg/m<sup>3</sup> till 1170 kg/m<sup>3</sup>. Det är dock en bieffekt av den önskade stabiliseringen av den svaga askan. Såväl packningsgraden som reaktiviteten påverkar hållfastheten och bör bestämmas för varje kombination.

Att vattenbehovet varierar starkt för de olika askorna ses också för blandningarna till kalorimetern. Till dessa tillsattes så mycket vatten att de lätt gick att röra om för hand. Det klart största vattenbehovet hade Jönköpingsaskan med ett vattenpulvertal på 1,47 och lägst för Uppsalaaskan med ett vattenpulvertal på 0,25, Tabell 6. Jönköpingsaskan hade en mycket stor glödförlust, LOI, på 26,5 %, medan den för Uppsalaaskan var 1,8 %.

## 6.4 Tillstyvnad

Man mäter tillstyvnandet hos betong som stelnar genom att vid olika tidpunkter trycka in stämplor och bestämma motståndet mot inträngning på betongytan. Här blandades askor och askkombinationer med vatten och proven fick först stå i plastmuggar i ett rum med 100 % relativ luftfuktighet (RF) varefter vissa prover flyttades till 80 % RF. Tillstyvnandet bedömdes genom att med händerna klämma på muggarna vid olika tidpunkter och konstatera om askan hårdnat eller inte. Resultaten sammanställs i Tabell 10 och Tabell 11.

I tabellerna betyder ”stelnat” att provet har stelnat men går att trycka ihop med fingrarna. Askan från Sandviken stelnar inom ett dygn, medan askorna från Kährs och Motala stelnar inom några dygn. Flera askor var mjuka ännu efter 60 dygn, d v s de saknar bindande förmåga.

En möjlighet att få bindande egenskaper är att blanda olika askor. De flesta askblandningarna stelnade inom ett dygn och gav en viss hårdhet efter några dygn. Blandning B3 (Jönköping + Sandviken) och B6 (Motala + Sandviken) blev hårda inom 2 dygn i vanlig rumsluft. Askblandning B1 (Kährs + Sandviken) var hård redan efter ett dygn, medan B2 (Motala + Jönköping) var mjuk ännu efter nio dygn. Detta visar att man som antogs kan få bra egenskaper med en blandning.



Tabell 10. Tillstyvnad för askproven i fuktmättad atmosfär (100 % RF)

Table 10. Setting for the ash samples in a saturated atmosphere (100 % RH)

| Ålder, dygn | Jönköping, 1 | Kährs, 2     | Motala, 3    | Gällivare, 4 | Karlstad, 5 |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 1           | Mjukt        | Viss styvhet | Mjukt        | Mjukt        | Mjukt       |
| 2           | Mjukt        |              |              |              | Mjukt       |
| 4           | Mjukt        |              |              |              | Mjukt       |
| 5           |              | Viss hårdhet | Viss hårdhet | Viss hårdhet |             |
| 8           | Mjukt        |              |              |              | Mjukt       |
| 57          |              | Hårt nedtill | Hårt         | Viss hårdhet |             |
| 60          | Mjukt        |              |              |              | Mjukt       |

| Ålder, dygn | Sandviken, 6 | Jordbro FA, 7 | Jordbro BA, 8 | Uppsala, 9   |  |
|-------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--|
| 1           | Hårt         | Mjukt         | Mjukt         | Mjukt        |  |
| 2           |              |               |               | Mjukt        |  |
| 4           |              |               |               | Mjukt        |  |
| 5           | Hårt         | Mjukt         | Mjukt         |              |  |
| 8           |              |               |               | Mjukt        |  |
| 57          | Hårt         | Mjukt         | Mjukt         |              |  |
| 60          |              |               |               | Viss hårdhet |  |

Tabell 11. Tillstyvnad för några askblandningar, dygn 1-4 i vattenmättad atmosfär (100% RF), därefter vid 80% RF.

Table 11. Setting of a few mixtures of ashes, day 1-4 in saturated atmosphere (100 % RH), thereafter at 80 % RH.

| Ålder, dygn | luft | B1   | B2    | B3          | B5          | B6          |
|-------------|------|------|-------|-------------|-------------|-------------|
| 1           | 100  | Hårt | Mjukt | Stelnat     | Stelnat     | Stelnat     |
| 2           |      | Hårt | Mjukt | Stelnat     | Stelnat     | Stelnat     |
| 3           |      | Hårt | Mjukt | Stelnat     | Stelnat     | Stelnat     |
| 4           |      | Hårt | Mjukt |             |             |             |
| 6           | 80   |      | Mjukt | Hårdare     | Hårdare     | Hårdare     |
| 7           |      |      | Mjukt | Ganska hårt | Ganska hårt | Ganska hårt |
| 8           |      |      | Mjukt | Ganska hårt | Ganska hårt | Ganska hårt |
| 9           |      |      | Mjukt | Ganska hårt | Ganska hårt | Ganska hårt |

\*) Beteckningar enligt Tabell 9.

## 6.5 Analys av de hydratiserade askorna

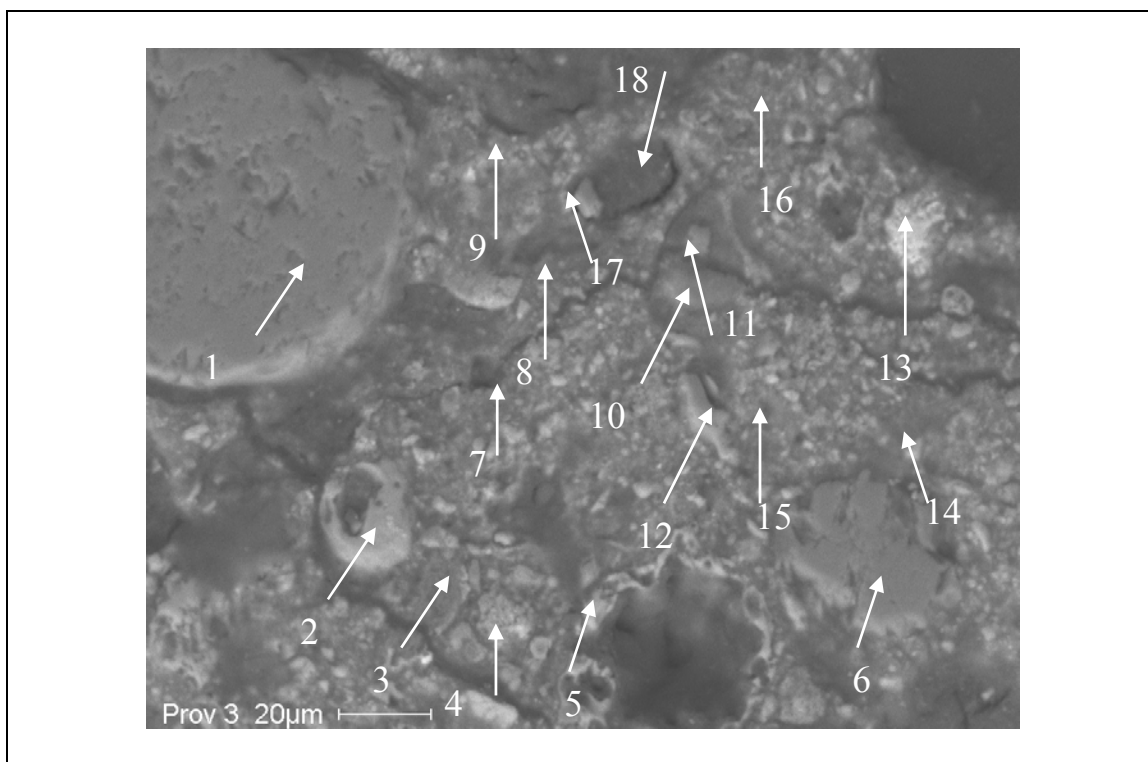
Den hydratiserade produkten för några askor och askkombinationer undersöktes med SEM på polerade ytor och XRD. Proverna togs från cylindrarna som trycktes i ICT-apparaten. Dessa prov är:

- o askan från Motala, nr 3
- o aska från Sandviken, nr 6
- o blandning B1 med askor från Kährs och Sandviken
- o blandning C4 med askor från Uppsala och Motala.

I Figur 17 har det hydratiserade askprovet från Motala analyserats i 18 punkter. Jämfört med de ohhydratiserade proverna ser man att kornen i detta prov har hydratiserat och att en gelliknande struktur har bildats. En del oreagerade mineralkorn kan identifieras, bl a korn 1 och korn 6 som innehåller 95 % respektive 94 %  $\text{SiO}_2$ . Punkt 6 innehåller 74 %  $\text{SiO}_2$ , punkt 10 har en  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ -kvot på 3,69 och punkterna 5 och 11 en kvot på 1,29. I de övriga punkterna är  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ -kvoten  $< 1$  och i medeltal ca 0,5. Punkterna 2, 3, 7, 8, 9, 13, 14, 15, 16, 17, 18 har en  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ -kvot på i medeltal  $0,52 \pm 0,18$ , d v s någon typ av C-S-H-gel med ett kalciumöverskott har bildats.

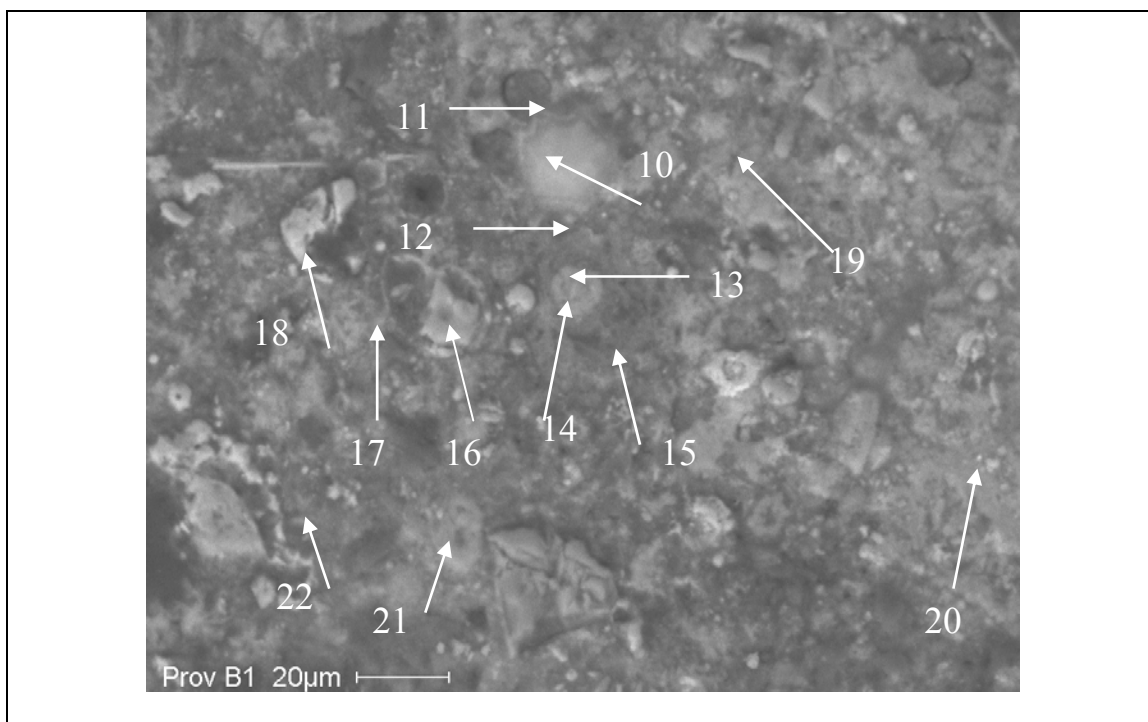
Räknat som oxider varierar  $\text{K}_2\text{O}$ -halten mellan 0 och 14 %,  $\text{Cl}_2\text{O}$ -halten mellan 0 och 2,2 %,  $\text{SO}_3$ -halten mellan 0 och 9,7 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -halten mellan 0 och 6,4 % utom i punkt 6 där den är 19,0 % och  $\text{MgO}$ -halten varierar mellan 0 och 9,9 % i de analyserade punkterna.

Diffraktogrammen för det hydratiserade provet och det ohhydratiserade provet, se Bilaga B, Figur 32, är nästan identiska, d v s de kristallina faserna har förändrats endast marginellt. Distinkta toppar för  $\text{CaCO}_3$  och  $\text{SiO}_2$  kan ses.



*Figur 17. SEM-bild av den hydratiserade Motalaaskan*

*Figure 17. SEM picture of the hydrated ash sample from Motala*



*Figur 18. SEM-bild av den hydratiserade blandningen B1 av askor från Kährs och Sandviken*

*Figure 18. SEM picture of the hydrated mixture B1 of ash samples from Kährs and Sandviken*

Figur 18 visar en SEM-bild av det hydratiserade provet B1, som består av en blandning av askor från Kährs och Sandviken.  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ -kvoten varierar mellan 0,20 och 0,93 och är i medeltal  $0,62 \pm 0,27$ , d v s någon typ av C-S-H-gel med ett kalciumöverskott har bildats. I punkt 16 är dock kvoten 2,62 och i punkt 21 är kvoten 0,13 (den senare punkten kan vara ett kalcitkorn).

Räknat som oxider varierar  $\text{K}_2\text{O}$ -halten mellan 0,8 och 15,2 %,  $\text{Cl}_2\text{O}$ -halten mellan 0 och 2,9 %,  $\text{SO}_3$ -halten mellan 0 och 5,1 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -halten mellan 1,9 och 16,7 % och  $\text{MgO}$ -halten varierar mellan 0 och 9,1 % i de analyserade punkterna.

Då man jämför diffraktogrammet för de rena askorna med det för den hydratiserade blandningen av askorna, ser man att topparna för CaO, som finns i askan från Kährs, har försvunnit, se Figur 23 i Bilaga B. En ny kristallin fas som består av ett klorhydrat har bildats, Figur 33 i Bilaga B.

I Figur 19 ses en SEM-bild för det hydratiserade provet nr. 6 (aska från Sandviken). De flesta av de analyserade punkterna i Figur 19 har ett överskott av  $\text{SiO}_2$  över CaO, med en  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ -kvot på 2 eller mer. Punkt 4 har dock en  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ -kvot på 0,56 och punkt 9 har en kvot på 1,12.

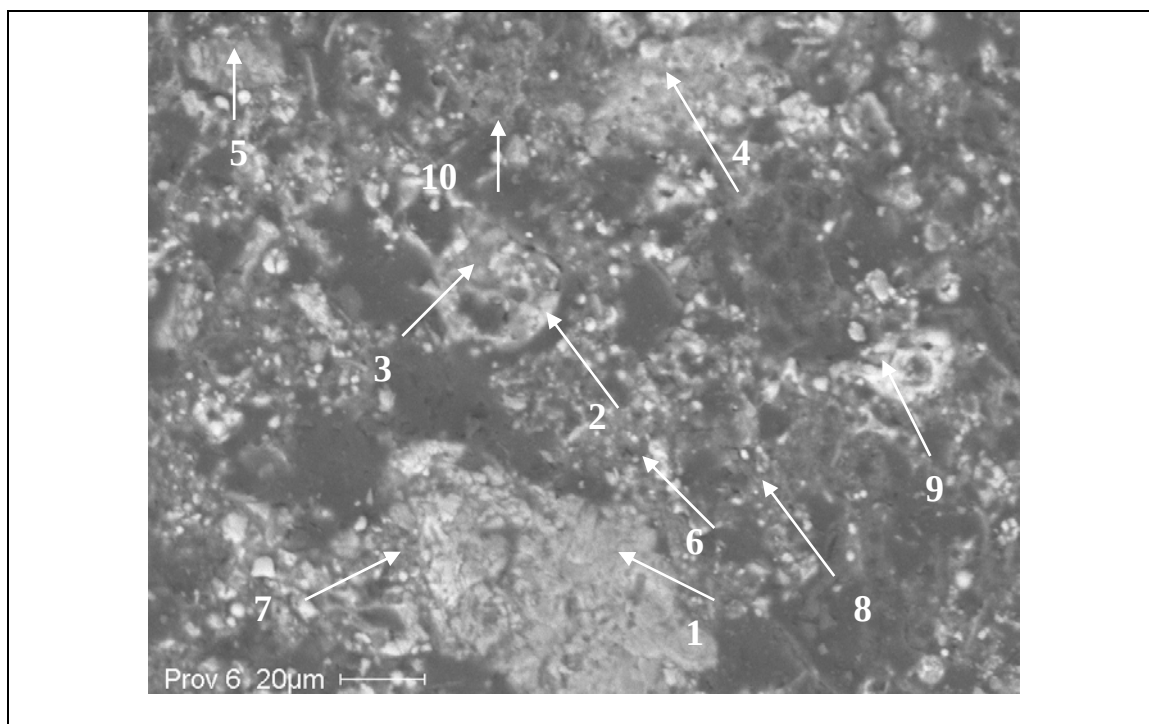
Räknat som oxider varierar  $\text{K}_2\text{O}$ -halten mellan 0 och 9,5 %,  $\text{Cl}_2\text{O}$ -halten är 4,5 % i en punkt i övriga punkter saknas klorider,  $\text{SO}_3$ -halten varierar mellan 0 och 10,9 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -halten mellan 4,7 och 20,6 % utom i punkt 1 där den är 32,8 % och  $\text{MgO}$ -halten varierar mellan 0 och 2,4 % i de analyserade punkterna.

Röntgendiffraktionen visar att kalciumaluminatfaserna som identifierades i den ohydratiserade askan har minskat och att ettringit har bildats, jämför Figur 27 och Figur 34 i Bilaga B. Aluminatfaserna har troligtvis bildat en aluminatgel.

Figur 20 visar en SEM-bild av det hydratiserade provet C4, en blandning av askor från Uppsala och Motala. De flesta av de analyserade punkterna har ett överskott av CaO: i de flesta punkterna varierar  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ -kvoten mellan 0,06 och 0,73 och är i medeltal  $0,30 \pm 0,22$ . I punkt 8 är dock  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ -kvoten 57,1 och 1,24 i punkt 14.

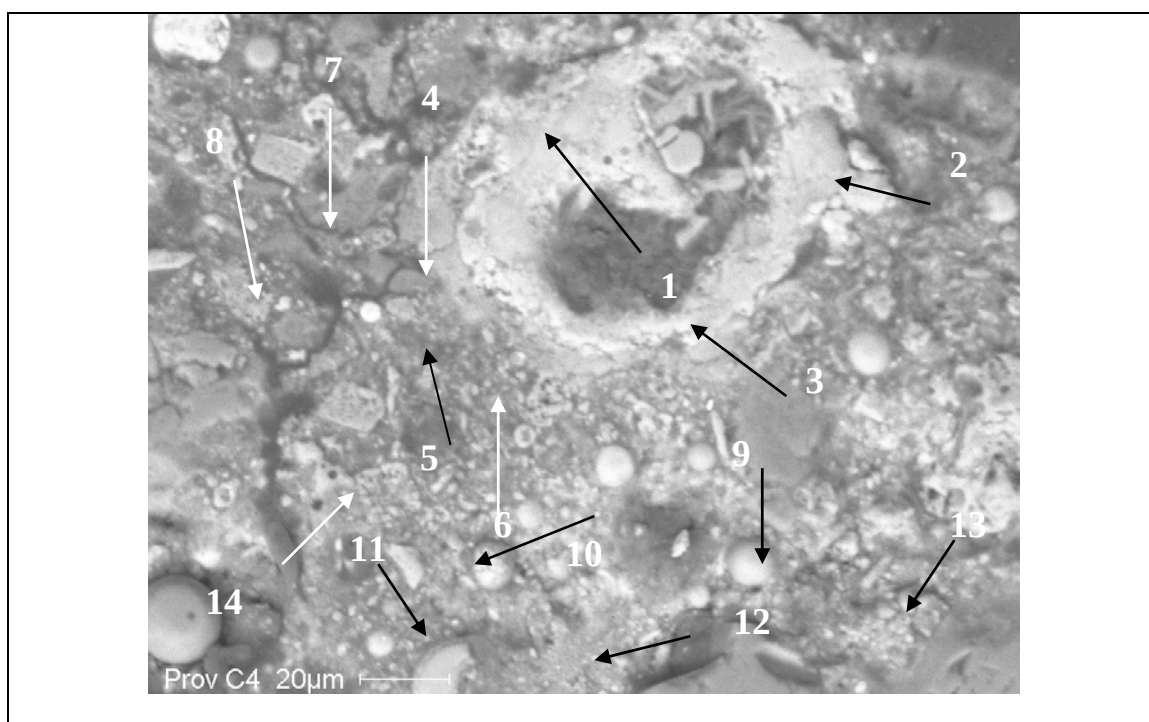
Räknat som oxider varierar  $\text{K}_2\text{O}$ -halten mellan 0 och 6,4 %,  $\text{Cl}_2\text{O}$ -halten mellan 0 och 5,1 %,  $\text{SO}_3$ -halten varierar mellan 0 och 10,8 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -halten mellan 0,8 och 11,6 % och  $\text{MgO}$ -halten mellan 2 och 13,3 % i de analyserade punkterna.

Röntgendiffraktionen visar att topparna för CaO i den ohydratiserade askan från Uppsala, Figur 31 i Bilaga B har försvunnit och att ettringit bildats, Figur 35 i Bilaga B. Distinkta toppar för  $\text{CaCO}_3$  och  $\text{SiO}_2$  som främst härstammar från askan från Motala, Figur 24 i Bilaga B kan identifieras.



*Figur 19. SEM-bild av den hydratiserade askan från Sandviken (prov nr 6)*

*Figure 19. SEM picture of the hydrated ash sample Sandviken (sample nr 6)*



*Figur 20. SEM-bild av den hydratiserade blandningen C4 av askor från Uppsala och Motala*

*Figure 20. SEM picture of the hydrated mixture C4 of ash samples from Uppsala and Motala*

## 6.6 Utlakning

### 6.6.1 Cylindrar

I hårdnad cementpasta finns ett porsystem som delvis är fyllt med vatten, den s k porvätskan, som innehåller lösta joner. Genom att i ett pressverktyg pressa ut porvätska från krossad cementpasta och analysera vätskan, kan man sluta sig till i vilken omfattning olika joner är bundna till cementgelen respektive finns i porlösningen.

För cylindrarna 2 (Kähns), 2-10S (Kähns med 10 % silika), 3 (Motala), 6 (Sandviken), B1 (Kähns + Sandviken) och C4 (Uppsala + Motala) utfördes porpressning och ett enkelt laktest:

- o Skivor med ca 1 cm tjocklek sågades ut från cylindrarna för utlakningsförsöken. De las i vatten med ett förhållande mellan prov och vatten (L/S) på 1:10 och efter en vecka togs prover på vattnet.
- o Cylindrarna lämnades i vatten med ett förhållande mellan prov och vatten (L/S) på 1:1 under ca en vecka varefter porpressningen utfördes. Förhållandet mellan prov och vatten var ca 1:1.

Porvätskan och lakningsvattnet analyserades med avseende på pH, kalcium, natrium, kalium och klor. Resultatet framgår från Tabell 12 för porvätskan och Tabell 13 för lakvattnet.

Utlakningen av kalium ur prov B1 var väl hög. Reservprovet av lakvattnet för prov B1 skickades till analys med de lägre resultaten i raden under.

I porvätskan blir jonkoncentrationerna högre än i lakningsvattnet och är mycket höga för K för de flesta blandningarna. Även klorid- och natriumhalterna är höga. Den höga alkalihalten gör att pH blir högt även i lakvattnet. En tydlig effekt av att blanda en aska med hög halt lakningsprodukter med en aska med låg halt lakningsprodukter är att man betydligt kan sänka den totala halten av lakningsprodukter, ibland med ca 50 % vilket motsvarar utspädningseffekten då en annan aska tillförs, ibland mera jämfört med askan med den högre halten. Sänkningen ser man för både porvatten och lakningsvatten. Inblandning av 10 % silika har inte haft någon gynnsam effekt på porvattnet. En faktor som kan påverka resultatet är att blandningarna hade olika ålder vid porpressningen. Blandningen utan silika var några månader äldre och kan därmed ha bundit jonerna starkare än blandningen med silika.

Däremot kan man se en tydlig effekt på lakningsvattnet. Utöver utspädningseffekten vid inblandning av silika har vid dessa försök Na-halten sjunkit med 16 %, K-halten med 14 % och Cl-halten sjunkit med 6 % dvs. totalt med 26 %, 24 % respektive 16 %.

För blandningen av aska från Kähns och Sandviken fås en lägre utlakning än vad enbart utspädningseffekten ger. Detta tyder på att jonerna har bundits kemiskt i askan. Då bl. a. Ca-halten verkade låg utfördes några månader senare en ny analys av samma vatten i samband med att ytterligare analyser utfördes. Resultaten visar att tidpunkten för då proverna tas har stor betydelse.

Tabell 12. Analys av porvätskan: pH samt halter i mg/l.

Table 12. Analysis of the pore liquid: pH and concentrations in mg/l

| Prov                       | pH   | Ca   | Na   | K     | Cl   |
|----------------------------|------|------|------|-------|------|
| 2, Kährs                   | 13,7 | 50,4 | 2869 | 63000 | 4033 |
| 6, Sandviken               | 11,5 | 66,7 | 99,6 | 667   | 492  |
| B1, Kährs + Sandviken      | 13,3 | 19,9 | 1420 | 43100 | 2360 |
| 2-10S, Kährs + 10 % silika | 13,9 | 30,8 | 3117 | 65616 | 5460 |
| 3, Motala                  | 12,9 | 29,2 | 4320 | 30900 | 7600 |
| 10, Uppsala                | 12,8 | 83,7 | 558  | 1762  | 127  |
| C4, Uppsala + Motala       | 13,3 | 19,9 | 2630 | 22000 | 3690 |

Tabell 13. Analys av lakvattnet: pH samt halter i mg/l.

Table 13. Analysis of the leachate: pH and concentrations in mg/l.

| Prov                        | pH   | Ca   | Na    | K    | Cl   |
|-----------------------------|------|------|-------|------|------|
| 3, Motala                   | 12,0 | 20,3 | 92,0  | 700  | 188  |
| 10, Uppsala                 | 11,6 | 15,2 | 25,6  | 57   | 15   |
| C4, Uppsala + Motala        | 12,1 | 16,9 | 58,5  | 465  | 50,0 |
| 2, Kährs                    | 13,1 | 32,8 | 176,5 | 5611 | 335  |
| 6, Sandviken                | 11,5 | 72,1 | 16,2  | 105  | 113  |
| B1, Kährs + Sandviken       | 12,3 | 1,91 | 66,9  | 1960 | 171  |
| B1, ny analys utförd senare | 12,1 | 4,6  | 44,7  | 784  | 59   |
| 2-10S, Kährs + 10 % silika  | 13,0 | 21,0 | 130   | 4266 | 280  |

### 6.6.2 Pellets

Pellets tillverkades av askan från Motala genom att rulla den i en roterande betongblandare av typen Eirich utan nedsänkta omrörarblad. Vatten tillsattes den roterande askan tills pellets i tillräcklig mängd hade bildats. Därefter rullades ett delprov i silikapulver och ett annat delprov sprayades med vattenglas. Detta för att få en beläggning på ytan, vilket bör fördröja utlakningen. Andelen silika som fastnade på pelletarna blev ca 11 % av totala pelletsvikten, beräknad från uppvägda mängder. Motsvarande andel vattenglas blev ca 5 %. Pelletarna finns avbildade i Figur 21. Pelletarna hade en storlek på ca 1-3 cm.

Vid 28 dygns ålder togs ca 100 g pellets till utlakningsförsöken och lades i en liter vatten. Efter 8 dygns lakning togs prover för analys. Resultaten finns i Tabell 14.

Tabell 14. Analys av lakvattnet från pelletsen: pH samt halter i mg/l.

Table 14. Analysis of the leachate from the pellets: pH and concentrations in mg/l.

| Prov                | pH   | Ca  | Na   | K   | Cl  |
|---------------------|------|-----|------|-----|-----|
| Motala              | 11,9 | 6,2 | 41,2 | 428 | 130 |
| Motala + silika     | 11,3 | 4,3 | 34,2 | 316 | 138 |
| Motala + vattenglas | 11,9 | 7,3 | 71,0 | 452 | 146 |



Figur 21. De tillverkade pelletsen av aska från Motala. Högst upp, pellets utan överdrag, nederst till vänster, pellets överdragna med vattenglas, nederst till höger, pellets överdragna med silika.

Figure 21. The pellets produced using the ash sample from Motala. Above, pellets without any coating, below to the left, pellets coated using soluble silica, below to the right pellets coated with silica dust.



Jämfört med utlakningen från de sågade proverna (Tabell 13) har natriumhalten sjunkit med 55 %, kaliumhalten med 39 % och klorhalten med 31 %. Detta kan bero på att sågningen river upp ytan och därmed ökar utlakningen. Genom att belägga pelletsytorna med silika har natriumhalten sjunkit med 17 % och kaliumhalten med 26 % jämfört med obelagda pellets. Klorhalten har inte påverkats (skillnaden torde ligga inom felmarginalerna). Vattenglasets har inte haft någon gynnsam effekt på utlakningen.

## 7 Diskussion

Detta uppdrag syftade till att stabilisera askor, d v s minska och fördröja utlakningen av makronäringsämnen tills växtligheten behöver dem. Det behov som föranlett uppdraget var att den stabiliserade askan, av ekonomiska skäl, bör spridas på färska hyggen i stället för med den fördröjning med några år som rekommenderas idag.

Det tekniska problemet är att i så fall fördröja utlakningen från askan några år: även en aska som stabiliserats enligt dagens etablerade teknik kan tänkas släppa en stor del av sitt innehåll av näringsämnen innan ekonomiskt intressant växtlighet behöver denna, kanske ca 15 år efter planteringen. Den tekniska lösningen bör i så fall erbjuda en tvåstegsraket. Ett yttre skikt som lakar ytterst långsamt under de inledande år där växtlighetens näringsbehov är moderat men som avverkas under denna tidsrymd. Efter ca 15 år skall kärnan i kornet ha blottlagts, börjar lösas upp och lämna näringsämnen till omgivande markmiljö.

Denna fördröjda utlösning förutsätter att ett annat material som är ännu mer svårlösigt än aska används. Kostnadsaspekten väger tungt varför tillkommande material bör inte kosta något (tex ett restmaterial utan värde) och inte heller behandlingen får kosta något.

Uppdraget planerades som en förstudie över metoder att belägga askpellets eller askgranuler med ett svårlösigt skikt av ett annat material. Förutsättningen för en stabil, belagd granul är dock att granulen i sig är mekaniskt stabil, varför detta undersöktes inledningsvis.

I ett första steg bör man tömma ut de möjligheter som askans egen kemi ger. Vissa typer av askor är kända för att binda till själv, medan andra inte gör det. Ren träaska innehåller huvudsakligen kalciumoxid och binder dåligt medan askor i verkligheten av olika skäl har större eller mindre innehåll av kiseldioxid och aluminiumoxid. Inom uppdraget fördjupades därför undersökningarna av stabiliseringen av askor i sig själva genom att utnyttja kalciumoxid-kiseldioxid-aluminiumoxidsystemets hydratisering, kort sagt cementkemins möjligheter. Som en arbetshypotes utgick vi från att tillsatser av kiseldioxid kunde leda till den önskade stabiliseringen hos de kalciumrika träaskorna.

Trots att de tagits ut torra från anläggningen hade många av de prov som vi mottagit i viss utsträckning redan reagerat med vatten och luftens koldioxid och förlorat en del av den reaktivitet som skulle utnyttjas. Resultaten i undersökningen kunde kanske ha blivit tydligare om proven inte släckts innan den kunde genomföras.

Bland dessa askprov var det nr 6, Sandviken, som hade den största andelen kiseldioxid i Figur 3 och som stelnade fortast. Även prov nr 3, Motala, blev hårt. Båda är flygaskor från fluidbäddpannor. Båda har jämförelsevis hög hållfasthet, bestämd på cylindrar tillverkade i ICT-apparaten och därmed förutsättningar att laka långsamt. Motalaaskans porvätska har dock högre klorhalt och högre alkalihalt än Sandvikenaskan vilket också återspeglas i en högre utlakning. Karlstadsaskan, nr 5, är också en fluidbäddaska men stelnar inte därför att den redan var släckt och karbonatiserad.

Genom att tillföra kiseldioxid till de askor som inte binder, t ex Kährs, prov nr 2, förbättras bindningsförmågan: proven stelnar och hållfastheten kommer upp i nivå med fluidbäddaskornas. Såväl en kiselrik aska som rent silikastoft kan användas. I den C-S-H-gel som bildas immobiliseras alkali. Inblandning av 10 % silika i askan från Kährs gav en lägre utlakning än vad som fås enbart genom utspädningseffekten. Blandning med den kiselrika Sandvikenaskan ger ännu lägre halter i porvätskan och lägre utlakning: denna är nästan i nivå med den för Sandvikenaskan trots att den senare askans andel är ca 50 %.

Dessa resultat visar att även askor med dålig självbindande förmåga kan fås att bli mer stabila med ett tillskott av det material som saknas. Effekten på utlakningen är markant. Förbehållet är att askorna måste vara reaktiva: de får inte ha släckts.

Askan från Gällivare avviker från de andra med en halt järn på 55 % räknat som  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Det finns cementkvaliteter med  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ingår i klinkermineralet kalciumaluminatferrit  $\text{C}_4\text{AF}$  i cement). Eftersom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  liknar varandra ur bindningssynpunkt innebär det att punkten i Figur 3 hamnar för denna aska långt ut mot  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hörnet, vid ca 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och 20 %  $\text{SiO}_2$ , på avstånd från linjen i ternära diagrammet mellan CaO-hörnet och mineraljordens medelsammansättning där de andra askorna befinner sig (Figur 1, Figur 2).

Alternativt kunde fosfattillsatser användas för att stabilisera askor i stället för silika (som aska eller ren silika). Fördelen kunde vara ett tillskott av fosfor till askan som sprids, men nackdelen är att fosfattillsatsen leder till bildningen av mycket stabila föreningar som apatiter, med mycket låg utlakning. Fosfor är inte tillräckligt tillgänglig för att produkten skall kunna vara ett gödslingsmedel. Å andra sidan kan träden tillgodogöra sig denna fosfor även om den är svårtillgänglig.

I nästa steg av undersökningen, beläggning med ett skikt, valdes Motalaaskan därför att dess utlakning av kalium var högst bland dem som binder till sig själva. Askor med hög kalciumhalt som Kährs, Jönköping eller Uppsala har i och för sig högre utlakning, men det går inte att granulera dem. I försöket tillverkades först granuler som sedan rullades med silikastoft eller sprejades med vattenglas. Resultatet är en lägre utlakning för provet som belagts med silikastoft, men skillnaden är inte särskilt uttalad. I vattenglasets fall är det i stort sett ingen skillnad, vilket kan också bero på att vattenglas är basiskt. Då silikastoft är surare bidrar det till att få ner pH-värdet, fångar alkali som kalium och därmed minskar lösligheten.

Tillskottet på 10 % eller 5 % valdes utifrån en känsla för vad som kan vara tolerabelt ur en ekonomisk synpunkt. I en efteranalys av resultaten från lakningen av de belagda granulerna visade det sig att tillskottet av beläggningsmaterial vanligen är 50 % till 100 % när läkemedel dras över med ett skyddsskikt. Om man antar att beläggningens densitet är densamma som granulens, att tillskottet är 10 % och att kornradien är ca 10 mm innebär det en skiktjocklek på ca 0,3 mm i de försök som gjordes i uppdraget. Det är en relativt tunn beläggning, som borde vara tillräcklig för att ge en lägre initial lakningshastighet.

Orsaken till att resultatet inte blev bättre kan vara att skyddsskiktet inte är heltäckande eller tätt. Substratet, d v s askkornet, är själv ojämn och porös. Det kan tänkas att skyddsskiktet inte täppt till alla ytporositeter. Samma förhållande har observerats i undersökningen av stabiliseringen av aska med skumbitumen till 2,5 eller 4 % bitumen räknat på askans massa [9]. Visserligen minskade askans tillgängliga yta kraftigt, men det räckte inte: löslighetsgränsen för lakande ämnen har en stor betydelse, troligen större än tillgängliga ytan.

En annan viktig faktor är hur askan behandlas före spridning. Om man först låter askan härda med vatten och sedan krossar eller sågar produkten fås en högre utlakningshastighet än om man pelletiserar askan genom att befukta och rulla askan till pellets och därefter låta den härda en viss tid före spridning. De färskas brottsytorna är mer reaktiva.

En fråga som inte berörts i denna undersökning är livslängden hos skyddsskiktet. Skiktet skall inte vara för evigt utan lösas upp undan för undan. Prioritetsordningen i en teknisk utveckling bör dock vara att först hitta en beläggning som ger önskad minskning av utlakningen. Därefter kan skiktjocklek, materialval m m finjusteras.

Om erfarenheten i detta uppdrag tolkas mot bakgrund av den kunskap om överdrag med skyddsskikt som finns i den öppna litteraturen så borde en framkomlig väg vara att gjuta ett relativt tjockt skikt av ett material kring den stabiliserade askan. Därigenom skulle det vara enklare att få ett tätt, heltäckande skikt. Troligen är det svårare att åstadkomma ett tätt skikt som är tunt, t ex genom att spreja på en lösning som torkar in på ytan.

## 8 Sammanfattning

Stabiliteten mot utlakningen för askor som skall spridas i skogsmark beror på hur väl askan binder. Vissa askor framhålls som ”goda” askor, t ex flygaskor från förbränning i fluidbäddpannor, medan andra askor är mer besvärliga.

Arbetshypotesen i denna undersökning var att de askor som binder dåligt saknar framför allt kiseldioxid för att kunna bilda en cementliknande gel. Genom att tillföra kiseldioxid, helst från en restprodukt som en aska därför att rent silikastoft är dyrt, kunde man stabilisera svaga askor.

En ytterligare fördröjning av utlakningen, tills växtligheten har hunnit etablera sig och behovet av näringsämnen uppstått, bör kunna erhållas genom att kapsla in askkornen med ett skyddsskikt. Flera typer av material används idag i andra sammanhang, men lämpligast är att börja med silika.

För ett tiotal prov av flygaskor har sammansättning, bindningsegenskaper, hållfasthet, tillstyvnad och utlakning undersökts. Sammantaget visar resultaten att det är möjligt att påverka utlakningen från askor. Ett effektivt sätt stabilisera är att blanda en kalciumrik aska som ger höga halter av utlakningsprodukter med en kiselrik aska som ger låga halter av utlakningsprodukter. Såväl packningsgraden för askan eller askblandningen som reaktiviteten påverkar hållfastheten och därmed stabiliteten: dessa storheter bör bestämmas för varje kombination.

De försök med skyddsskikt som utförts inom detta projekt utgör mera en förstudie än en optimering av förfarandet. Resultaten från försöken är inte lysande, men silikastoft fungerar. Det borde vara möjligt att få fram en produkt med de önskade egenskaperna. Det kräver en mer omfattande teknisk utveckling än vad denna utredning förmått och kommer troligen att innebära rätt mycket materialtillskott och därmed en risk för kostnader.

## 9 Rekommendationer för fortsatt arbete

De steg i en utveckling mot belagda askkorn eller askpellets som ligger närmast är att leta efter lämpliga inkapslingsmaterial. I detta projekt har endast silikastoft används, för att bygga vidare på cementkemin, och för att inte blanda in alltför många tillsatser. Själva inkapslingsprocessen eller beläggningsprocessen torde inte utgöra några större problem. De flesta tekniker utgår dock från sfäriska granuler. De pellets som erhålls genom valspressning måste antingen rundas av eller gjutas in eller få påpressat en film.

Polymerfilmerna eller svavelfilmerna som används för s k CRF, Controlled Release Fertilizers, fördröjer utlakningen av näringsämnen i storleksordningen några veckor till ett år. Det finns möjligheter att påverka denna hastighet. Bitumen eller vax håller betydligt längre, men även de bryts ner. Vilka förutsättningar finns det att hitta material som har en lämplig nedbrytningshastighet?

För att minska den tidiga utlakningen och få en långsam utlakning måste man få en pellets med låg porositet, vilket i de flesta fall är liktydigt med en hög hållfasthet. Med en låg porositet blir lakningen diffusionsstyrd vilket ger en långsammare utlakningstakt. En hög hållfasthet får man om askan bildas vid hög temperatur och har en lämplig sammansättning. Intressant vore här att kunna styra askans sammansättning genom att exempelvis tillföra kvartsrik sand vid förbränningen och därmed binda upp de ofta höga kalciumhalterna. Intressant vore även om man på något sätt kunde höja temperaturen eller öka uppehållstiden så att man fick bättre cementliknande produkter.

Om man av olika orsaker inte kan påverka själva processtekniken måste man lära sig att blanda askor på rätt sätt. Hur man optimerar systemet med avseende på reaktionstider måste undersökas närmare. Här behövs en mera komplett försöksmatris. Det skulle även vara intressant att undersöka om det finns silikarika produkter från annan industri eller om man skulle kunna använda ultrafinmald kvarts för att få en bättre "puzzolanreaktion". Silikastoftet som används i dessa reaktioner är för dyrt och verkar ha reagerat för snabbt. Sekundära produkter kan falla inom den metallurgiska industrin.

## 10 Litteraturreferenser

- [1] Skogsstyrelsen; "Rekommendationer vid uttag av skogsbränsle och kompensationsgödsling", Skogsstyrelsen, Jönköping april 2001, Meddelande 2-2001
- [2] Taylor H F W; "Cement Chemistry", 2. upplaga, Thomas Telford, London 1997
- [3] Steenari B-M och Lindquist O; "Biobränsleaskors innehåll och härdningsegenskaper", NUTEK, Stockholm april 1996, rapport R 1996:28
- [4] Nilsson C och Steenari B-M; "Karaktärisering och behandling av träaska", NUTEK, Stockholm mars 1996, rapport R 1996:15
- [5] Bjurström H; "De minerogena näringsämnenas flöden genom pannorna", Energimyndigheten, Eskilstuna mars 2005, rapport nr TB-05/2
- [6] Steenari B-M och Lindquist O; "Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil", Biomass and Bioenergy, vol. 13 (1997), nr ½, sid. 39-50
- [7] Steenari B-M, Lindquist O, Tomsic A, Marsic N och Karlsson L-G; "Partikelstorlekens inverkan på upplösningen av härdad träaska – Simulering i laboratorieförsök samt modellering av kinetiken för upplösningen", Statens Energimyndighet, Eskilstuna augusti 1998, rapport ER 27:1998
- [8] Bennett D G, Higgo J J W och Wickham S M; "Review of waste immobilisation matrices", NIREX, Harwell december 2001, rapport 0126-1, utlagd på [www.nirex.co.uk](http://www.nirex.co.uk) i augusti 2004
- [9] Svensson M; "Leaching properties of foamed bitumen treated municipal solid waste incineration bottom ash", examensarbete vid Inst. För Teknisk Geologi, Lunds Tekniska Högskola, Lund 2004, LUTVDG/TVTG—5089--SE
- [10] Wikman K, Berg M, Bjurström H och Nordin A; "Termisk rening av askor", Värmeforsk, Stockholm april 2003, rapport nr 807
- [11] Bjurström H och Steenari B-M; "Våt rening av askor, metodöversikt", Värmeforsk, Stockholm oktober 2003, rapport nr 829
- [12] Eighmy T T, Crannell B S, Butler L G, Cartledge F K, Emery E F, Oblas D, Krzanowski J E, Dykstra Euden Jr J, Shaw E L och Francis C A; "Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate", Environ. Sci. Technol. Vol 31 (1997), sid. 3330-3338
- [13] Eighmy T T, Crannell B S, Krzanowski J E, Butler L G, Cartledge F K, Emery E F, Dykstra Euden Jr J, Shaw E L och Francis C A; "Characterization and phosphate stabilization of dusts from the vitrification of MSW combustion residues", Waste Management vol. 18(1998), sid. 513-524
- [14] Crannell B S, Eighmy T T, Krzanowski J E, Dykstra Eusden Jr J; Shaw E L och Francis C A; "Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate", Waste Management vol. 20(2000), sid. 135-148
- [15] Nzihou A och Sharrock P; "Calcium phosphate stabilization of fly ash with chloride extraction", Waste Manag. Vol 22(2002), nr 2, sid 235-239

- [16] Kullberg S; "Fosfatstabilisering av rökgasaska från avfallsförbränning", Stiftelsen REFORSK, Malmö maj 1995, rapport FoU 124
- [17] Elfving J; "Stabilization of fly ash from waste incineration, using TMT-15 as a metal binding agent", examensarbete vid Umeå Universitet, Kemiska Inst. - Miljökemi, Umeå maj 2002
- [18] Emilsson S, Skogsvårdsstyrelsen Värmland-Örebro; "Handbok Från skogsbränsleuttag till askåterföring", remissversion maj 2005 i projekt RecAsh
- [19] Evangelou V P; "Pyrite oxidation and its control – Solution chemistry, surface chemistry, acid mine drainage (AMD), molecular oxidation mechanisms, microbial role, kinetics, control, ameliorates and limitations, microencapsulation", CRC Press, Boca Raton FL, 1995
- [20] Bauer K H, Lehmann K, Osterwald H P och Rothgang G; "Coated Pharmaceutical Dosage Forms – Fundamentals, manufacturing techniques, biopharmaceutical aspects, test methods and raw materials", CRC Press, Boca Raton, FL 1998
- [21] JFE Holdings Inc.; "JFE Environmental Report 2002", Tokyo 2002, tillgänglig på [www.jfe-holdings.co.jp/en/](http://www.jfe-holdings.co.jp/en/)
- [22] Mácsik J, Svedberg B, Lenströmer S och Nilsson T; "FACE – Flygaska i geotekniska anläggningar – Etapp 1: inventering/tillämplighet", Värmeforsk, Stockholm augusti 2004, rapport nr 870



## **Bilagor**

**A    KARAKTERISERINGEN AV ASKPROVEN**

**B    RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMMEN**

## A Karakteriseringen av askproven

I denna bilaga återges dels askprovens innehåll av spårämnen, dels primärdata för kornstorleksfördelningarna.

*Tabell 15. Koncentrationen av spårämnen i askproven, mg/kg torrsubstans.*

*Table 15. The concentration of trace elements in the ash samples, mg/kg dry substance.*

| Element | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 | Nr. 7 | Nr. 8 | Nr. 9 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ba      | 3810  | 1300  | 2450  | 1280  | 2140  | 506   | 1260  | 310   | 552   |
| Be      | <0,6  | <0,6  | 0,85  | 1,14  | 0,672 | 5,51  | <0,6  | <0,6  | 0,825 |
| Co      | <6    | <6    | <6    | 18,1  | <5    | 10,7  | <6    | <6    | <5    |
| Cr      | 101   | 57,9  | 50,8  | 98,8  | 170   | 72,6  | 33,4  | 22,1  | 38,7  |
| Cu      | 221   | 10,5  | 29,9  | 32,1  | 18,9  | 110   | 120   | 84,4  | 51,5  |
| La      | <6    | <6    | 14,2  | 30,4  | 10,7  | 265   | <6    | <6    | <5    |
| Mo      | <6    | <6    | <6    | 11    | 31,7  | <5    | <6    | <6    | 11,9  |
| Nb      | <6    | <6    | <6    | <6    | <5    | <5    | <6    | <6    | <5    |
| Ni      | 32,7  | 25,7  | 28,3  | 45,3  | <10   | 35    | <10   | <10   | 13,7  |
| Sc      | <1    | <1    | 3,93  | 5,88  | 2,92  | 30,2  | <1    | <1    | 3,32  |
| Sn      | <20   | <20   | <20   | <20   | <20   | <20   | <20   | <20   | <20   |
| Sr      | 1170  | 831   | 640   | 564   | 659   | 376   | 576   | 152   | 480   |
| V       | 7,04  | 10,5  | 38,9  | 31,6  | 26,5  | 95,3  | 5,15  | 3,94  | 31,6  |
| W       | <60   | <60   | <60   | <60   | <50   | <50   | <60   | <60   | <50   |
| Y       | 4,35  | 3,72  | 17,3  | 29    | 11,6  | 236   | <2    | <2    | 13,3  |
| Zn      | 987   | 1130  | 1340  | 163   | 1050  | 90,4  | 248   | 20    | 907   |
| Zr      | 3,41  | 33,3  | 182   | 68,5  | 107   | 122   | 11    | 2,59  | 69,2  |

Tabell 16. Primärdata för kornstorleksfördelningen för askproven

Table 16. Primary data for the particle size distribution of the ash samples.

| Prov    | Prov 1,<br>Jönköping |            |         | Prov 2,<br>Kåhrs |            |         |
|---------|----------------------|------------|---------|------------------|------------|---------|
| Sikt mm | Stannar, g           | Stannar, % | Pass, % | Stannar, g       | Stannar, % | Pass, % |
| 0,25    | 1,233                | 12,48      | 87,5    | 1,111            | 11,04      | 89,0    |
| 0,125   | 1,295                | 13,11      | 74,4    | 1,829            | 18,18      | 70,8    |
| 0,090   | 1,130                | 11,44      | 63,0    | 3,007            | 29,89      | 40,9    |
| 0,075   | 1,728                | 17,49      | 45,5    | 1,109            | 11,02      | 29,9    |
| 0,063   | 1,743                | 17,64      | 27,8    | 1,333            | 13,25      | 16,6    |
| <0,063  | 2,750                | 27,84      |         | 1,670            | 16,60      |         |
| summa   | 9,879                |            |         | 10,059           |            |         |
| in      | 10,012               |            |         | 10,0             |            |         |

| Prov    | Prov 3,<br>Motala |            |         | Prov 4,<br>Gällivare |            |         |
|---------|-------------------|------------|---------|----------------------|------------|---------|
| Sikt mm | Stannar, g        | Stannar, % | Pass, % | Stannar, g           | Stannar, % | Pass, % |
| 0,25    | 0,292             | 2,93       | 97,1    | 0,342                | 4,18       | 95,8    |
| 0,125   | 1,482             | 14,85      | 82,2    | 0,406                | 4,96       | 90,9    |
| 0,090   | 0,896             | 8,98       | 73,3    | 0,289                | 3,53       | 87,3    |
| 0,075   | 0,732             | 7,33       | 65,9    | 0,291                | 3,55       | 83,8    |
| 0,063   | 1,903             | 19,06      | 46,9    | 0,459                | 5,61       | 78,2    |
| <0,063  | 4,677             | 46,85      |         | 6,401                | 78,18      |         |
| summa   | 9,982             |            |         | 8,188                |            |         |
| in      | 10,071            |            |         | 10,078               |            |         |

| Prov    | Prov 5,<br>Karlstad |            |         | Prov 6,<br>Sandviken |            |         |
|---------|---------------------|------------|---------|----------------------|------------|---------|
| Sikt mm | Stannar, g          | Stannar, % | Pass, % | Stannar, g           | Stannar, % | Pass, % |
| 0,25    | 1,041               | 10,45      | 89,6    | 1,019                | 10,29      | 89,7    |
| 0,125   | 1,892               | 18,99      | 70,6    | 0,827                | 8,35       | 81,4    |
| 0,090   | 0,867               | 8,70       | 61,9    | 0,709                | 7,16       | 74,2    |
| 0,075   | 0,553               | 5,55       | 56,3    | 1,955                | 19,74      | 54,5    |
| 0,063   | 2,071               | 20,79      | 35,5    | 2,810                | 28,37      | 26,1    |
| <0,063  | 3,537               | 35,51      |         | 2,585                | 26,10      |         |
| summa   | 9,961               |            |         | 9,905                |            |         |
| in      | 10,099              |            |         | 10,001               |            |         |

*Tabell 16 Primärdata för kornstorleksfördelningen för askproven (fortsättning).**Table 16 Primary data for the particle size distribution of the ash samples (continued).*

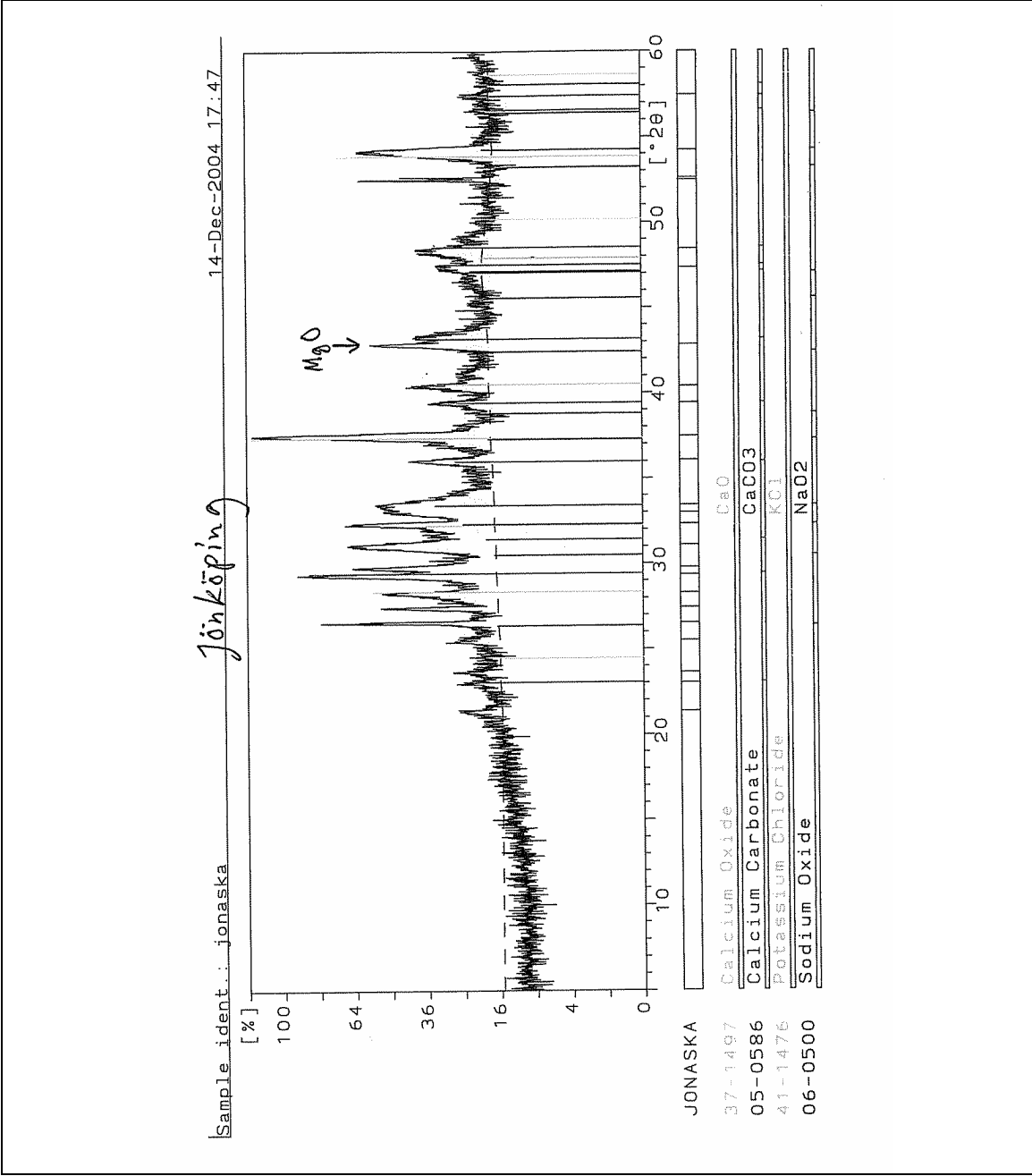
|         |                     |            |         |  |  |  |
|---------|---------------------|------------|---------|--|--|--|
| Prov    | Prov 10,<br>Uppsala |            |         |  |  |  |
| Sikt mm | Stannar, g          | Stannar, % | Pass, % |  |  |  |
| 0,25    | 0,815               | 8,21       | 91,8    |  |  |  |
| 0,125   | 2,110               | 21,26      | 70,5    |  |  |  |
| 0,090   | 0,959               | 9,66       | 60,9    |  |  |  |
| 0,075   |                     |            |         |  |  |  |
| 0,063   | 0,514               | 5,18       | 55,7    |  |  |  |
| <0,063  | 0,581               | 5,86       | 49,8    |  |  |  |
| summa   | 4,944               | 49,82      |         |  |  |  |
| in      | 10,051              |            |         |  |  |  |

## B Röntgendiffraktogrammen

I denna bilaga har samlats de Röntgendiffraktogram som tagits upp under uppdraget. Under varje diagram anges de mineral som identifierades i diffraktogrammen.

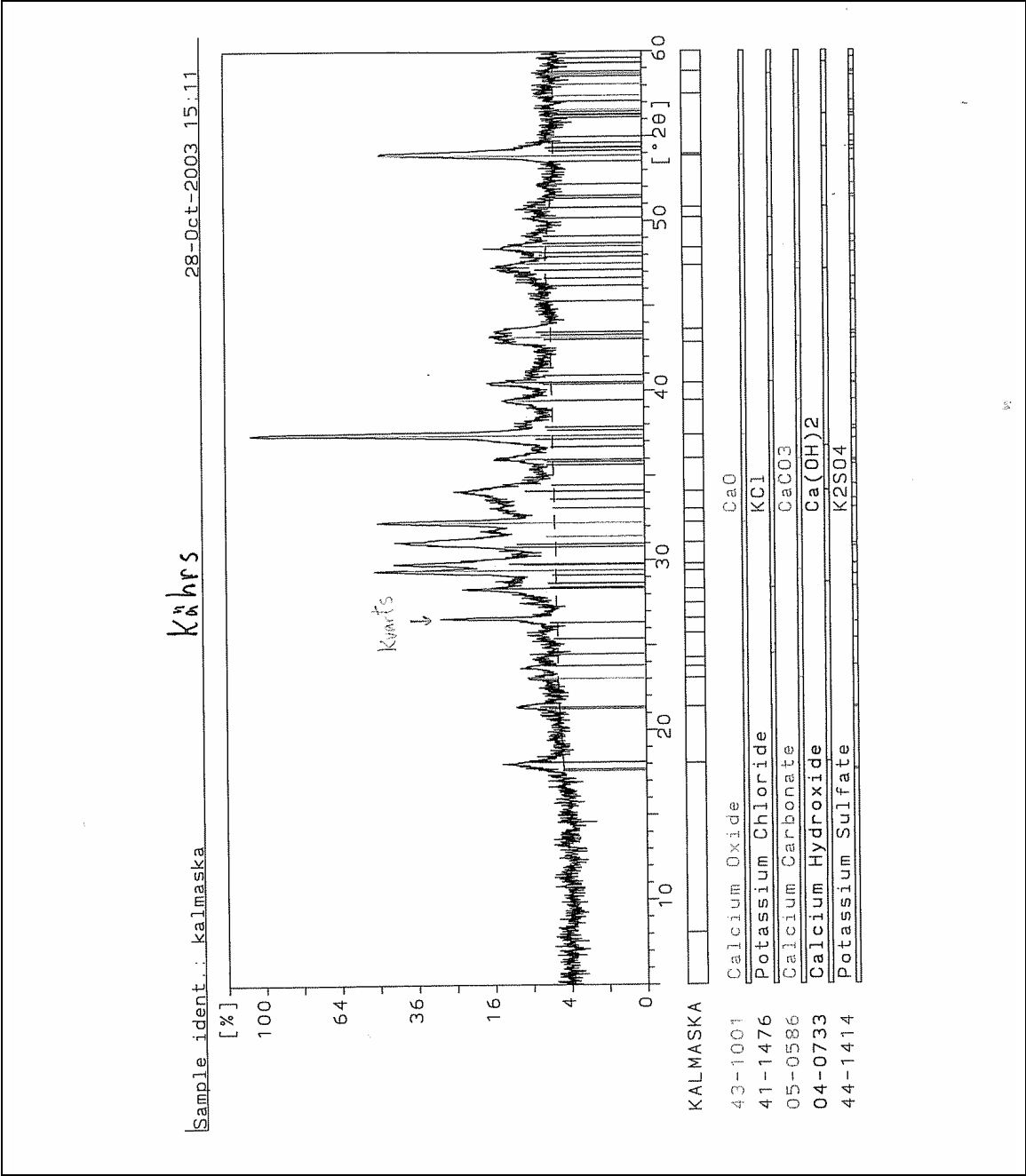
Lista över diffraktogram:

- o Flygaska från Jönköping, pulverbrännare, Figur 22
- o Flygaska från Kährs, rostpanna, Figur 23
- o Flygaska från Motala, FB-panna, Figur 24
- o Flygaska från Gällivare, FB-panna, Figur 25
- o Flygaska från Karlstad, CFB-panna, Figur 26
- o Flygaska från Sandviken, FB-panna, Figur 27
- o Flygaska från Jordbro, pulverbrännare, Figur 28
- o Bottenaska från Jordbro, pulverbrännare, Figur 29
- o Släckt flygaska från Uppsala, pulverbrännare, Figur 30
- o Osläckt flygaska från Uppsala, pulverbrännare, Figur 31
- o Hydratiserad flygaska från Motala, Figur 32
- o Hydratiserad blandning av askor från Sandviken och Kährs, Figur 33
- o Hydratiserad aska från Sandviken, Figur 34
- o Hydratiserad blandning av askor från Uppsala och Motala, Figur 35



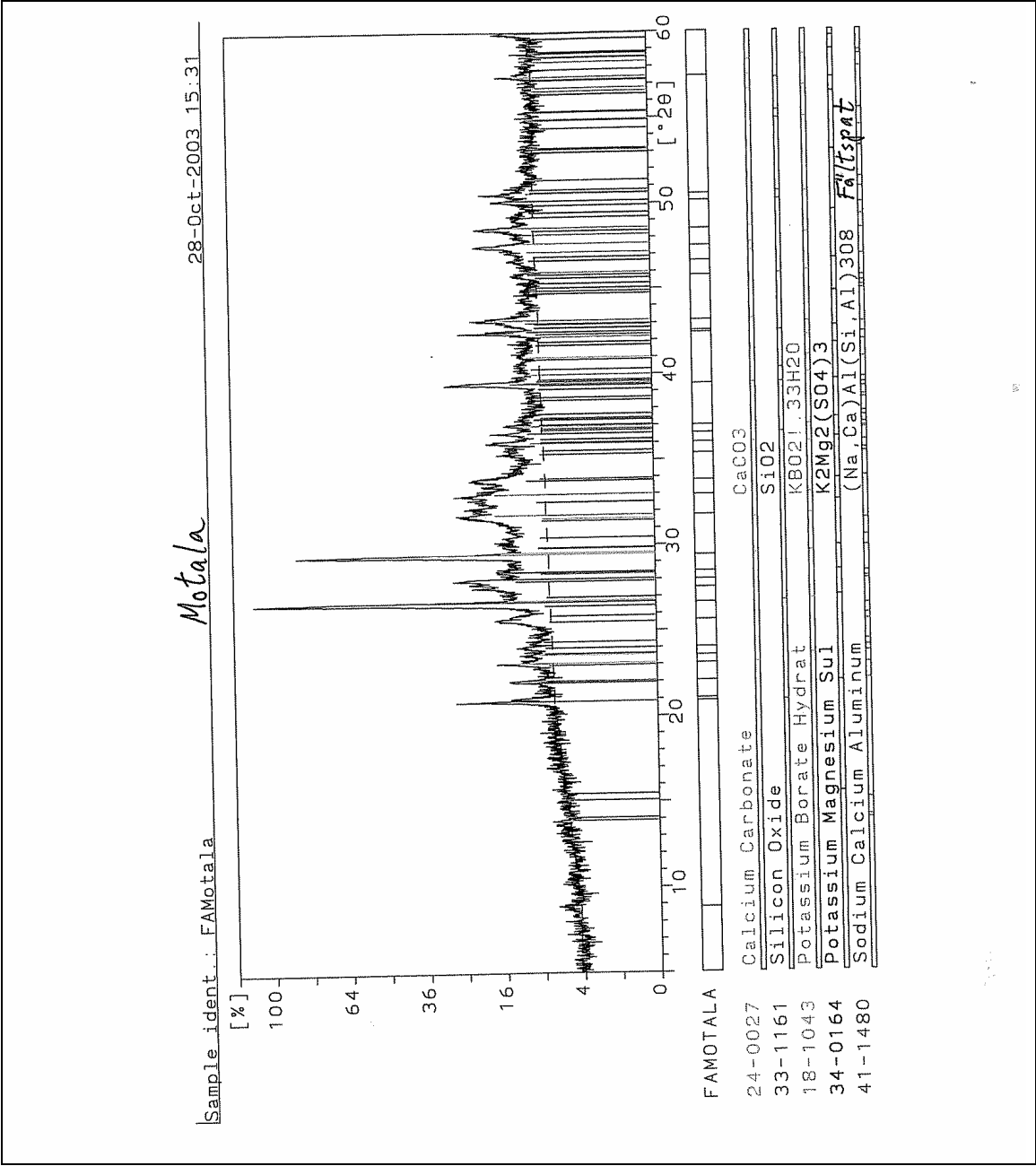
Figur 22. Röntgendiffraktogram för flygaskan från Jönköpings kraftvärmeverk.

Figure 22. X-ray diffractogram for the fly ash from the cogeneration plant in Jönköping



Figur 23. Röntgendiffraktogram för flygaskan från Kähns anläggning i Nybro.

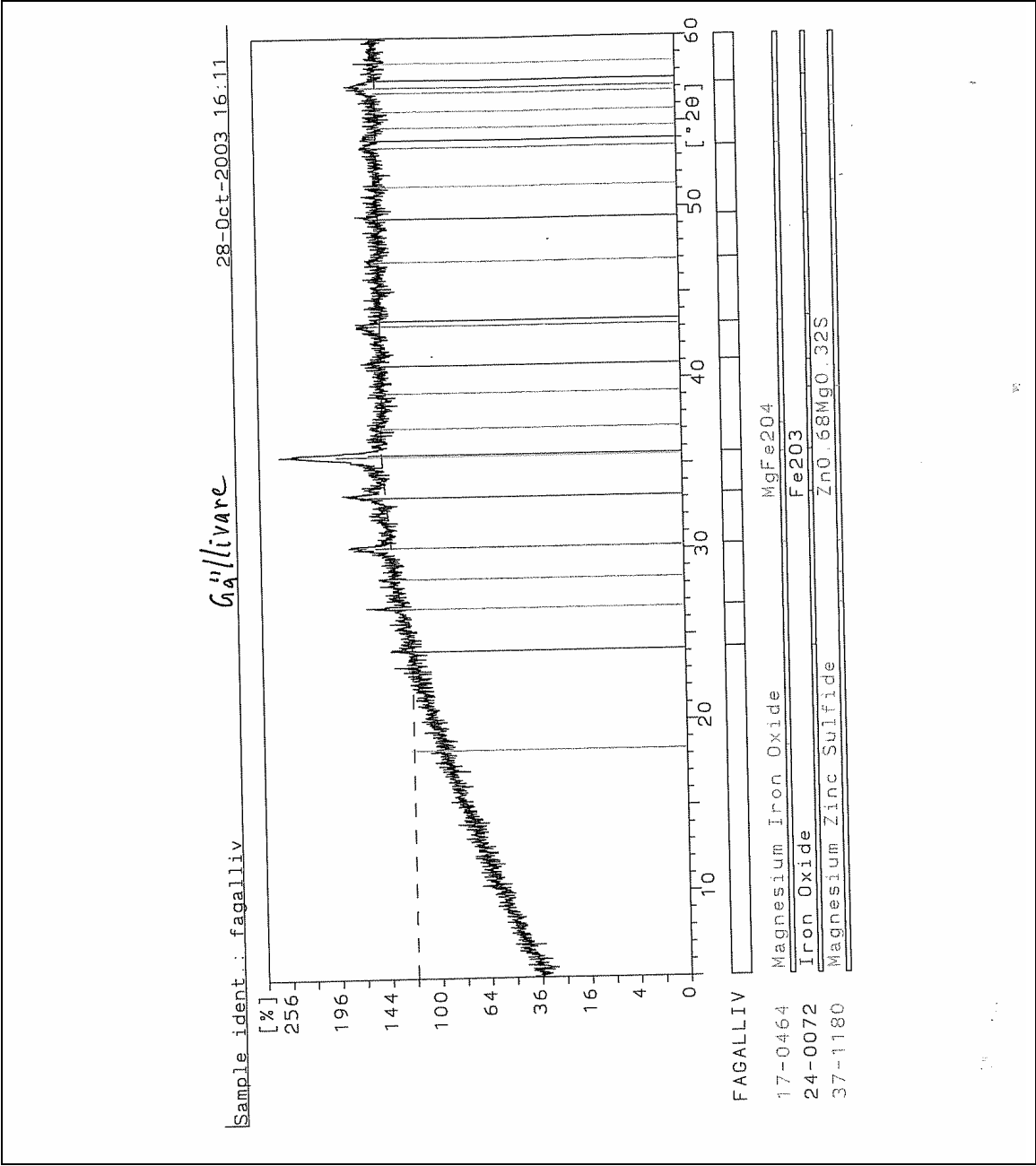
Figure 23. X-ray diffractogram for the fly ash from the Kähns plant in Nybro



Figur 24. Röntgendiffraktogram för flygaskan från Motala kraftvärmeverk.

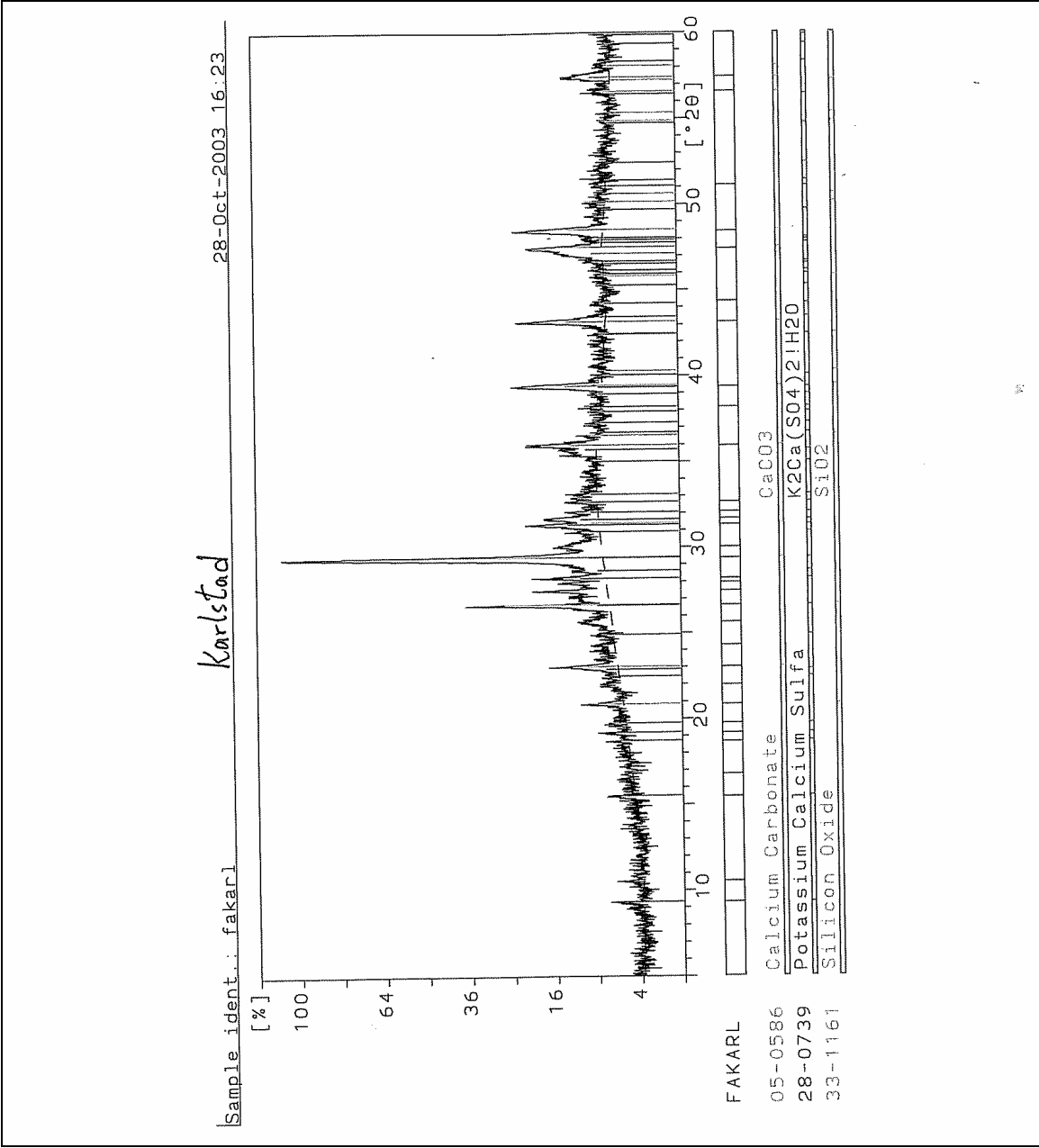
Figure 24. X-ray diffractogram for the fly ash from the cogeneration plant in Motala





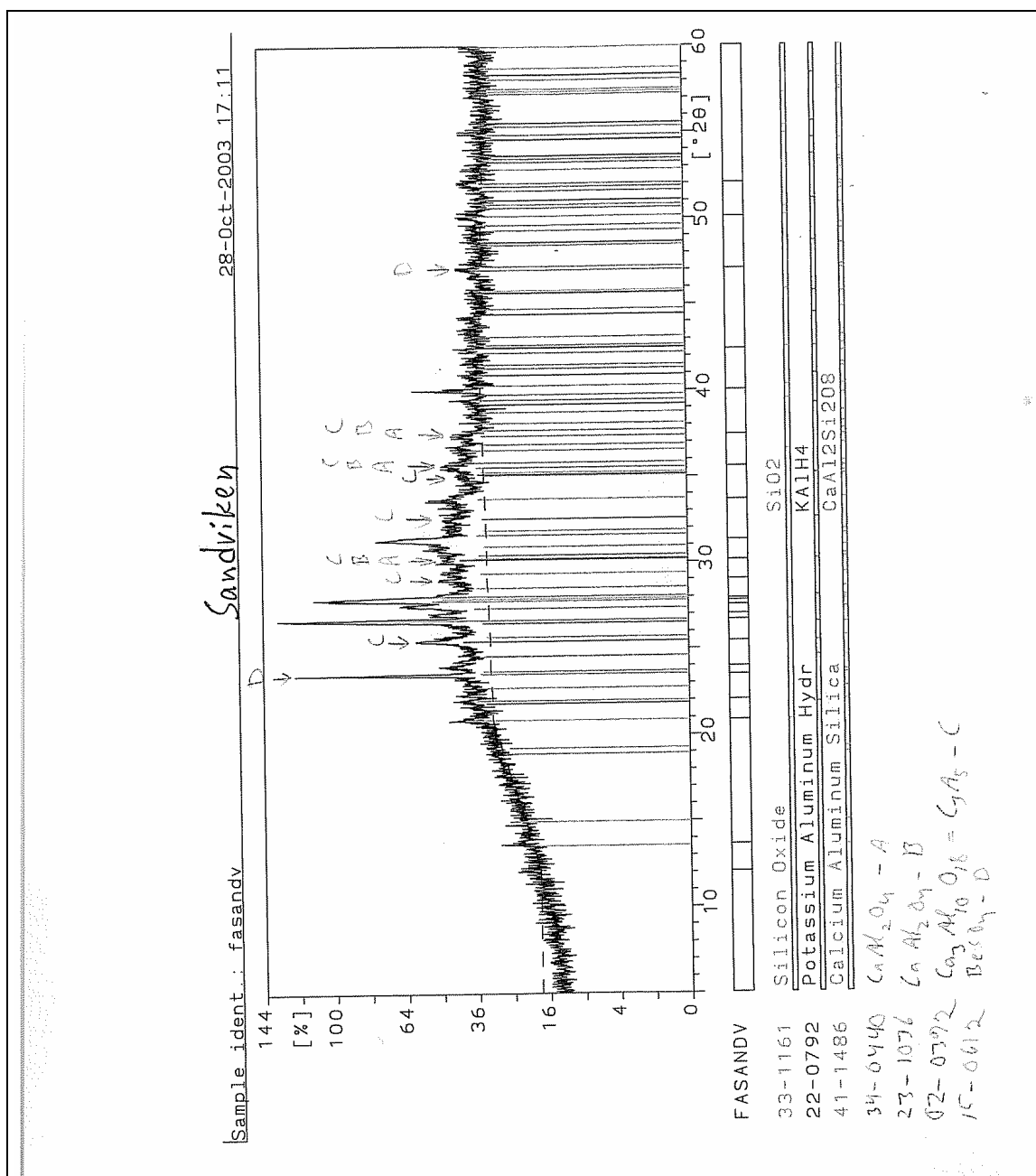
Figur 25. Röntgendiffraktogram för flygaskan från Gällivare kraftvärmeverk.

Figure 25. X-ray diffractogram for the fly ash from the cogeneration plant in Gällivare



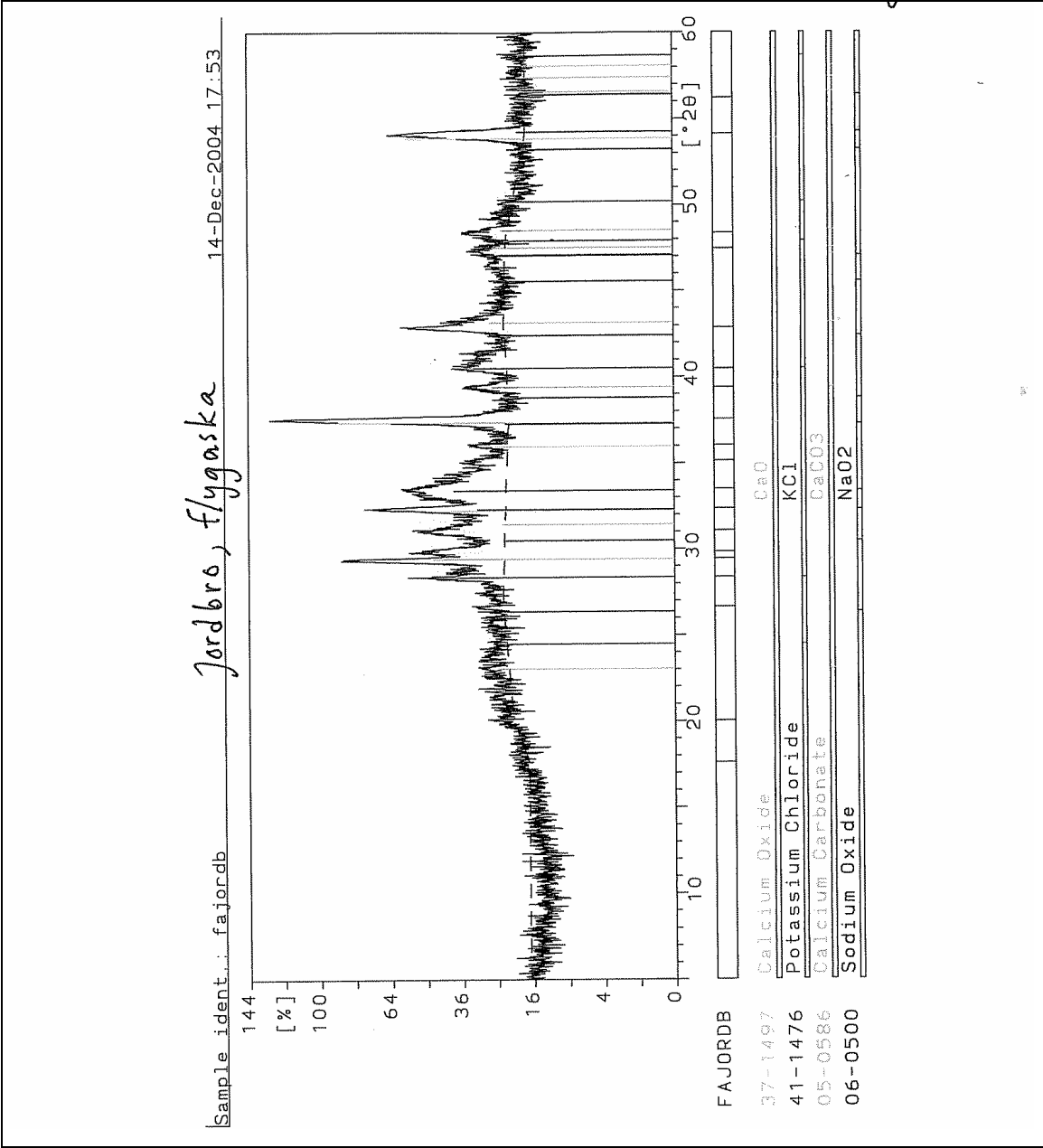
Figur 26. Röntgendiffraktogram för flygaskan från Karlstad Energis bioeldade panna.

Figure 26. X-ray diffractogram for the fly ash from the biofuel combustor of Karlstad Energi



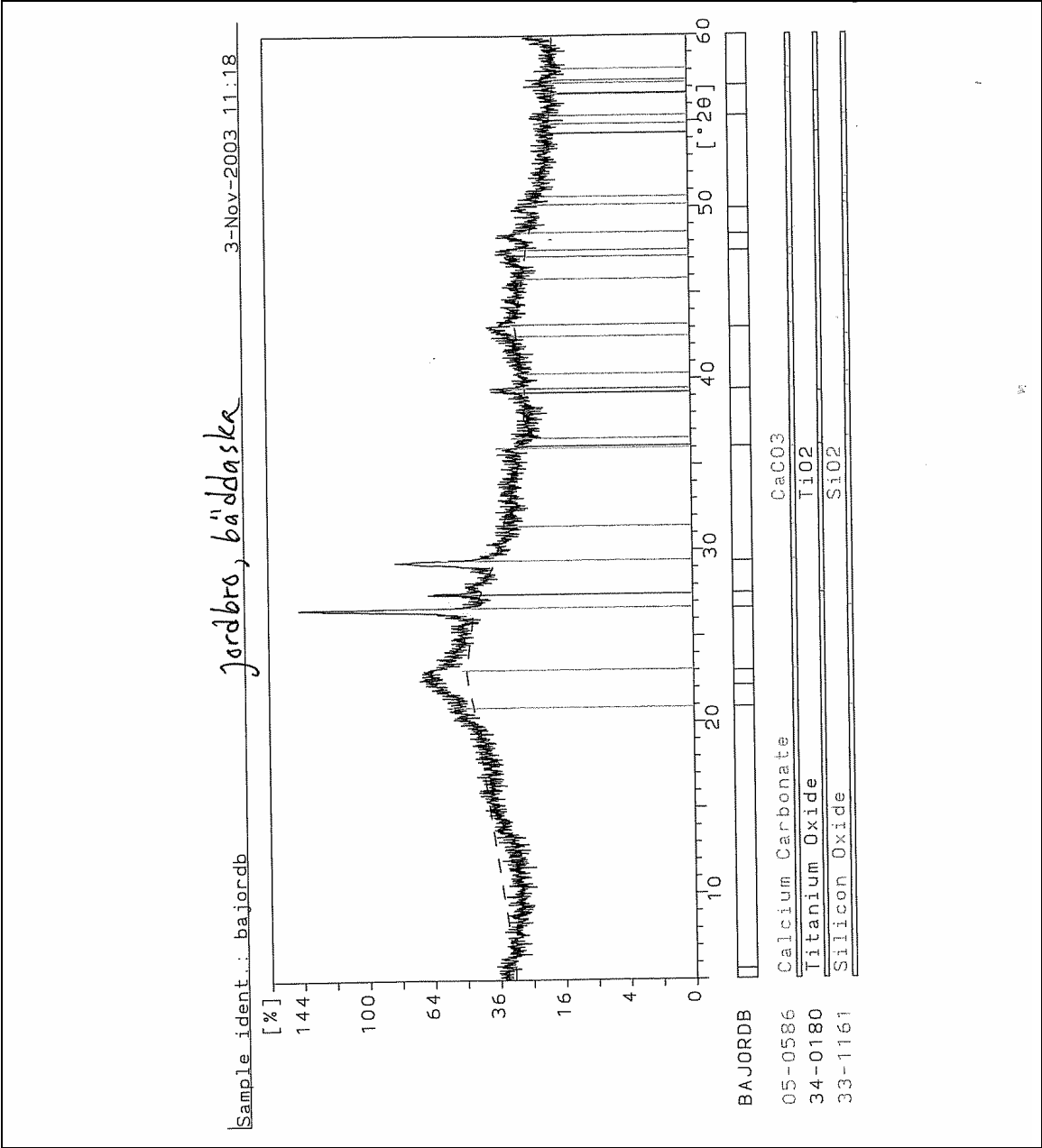
Figur 27. Röntgendiffraktogram för flygaskan från Sandvikens kraftvärmeverk.

Figure 27. X-ray diffractogram for the fly ash from the cogeneration plant in Sandviken



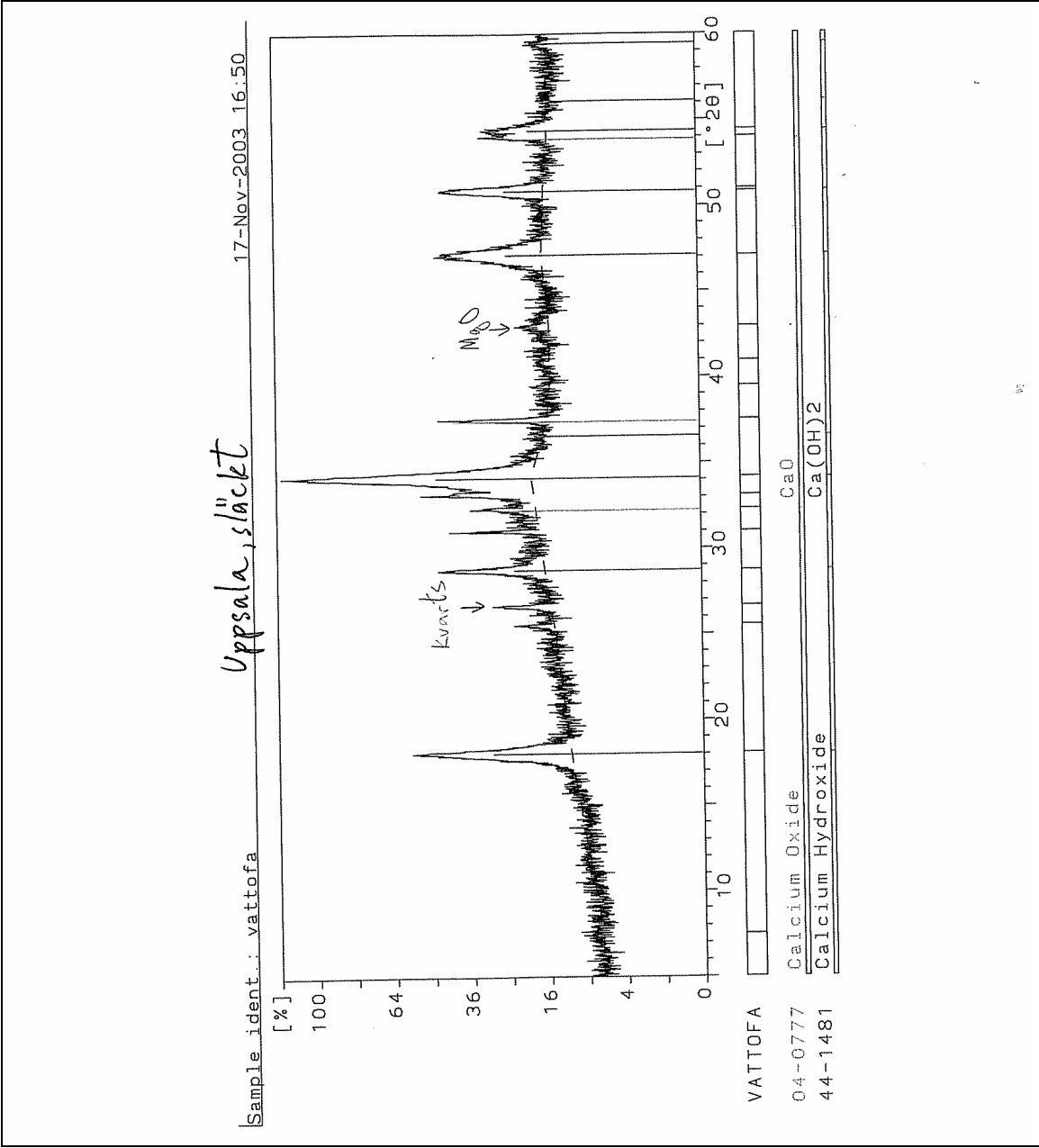
Figur 28. Röntgendiffraktogram för flygaskan från värmeverket i Jordbro.

Figure 28. X-ray diffractogram for the fly ash from the plant in Jordbro



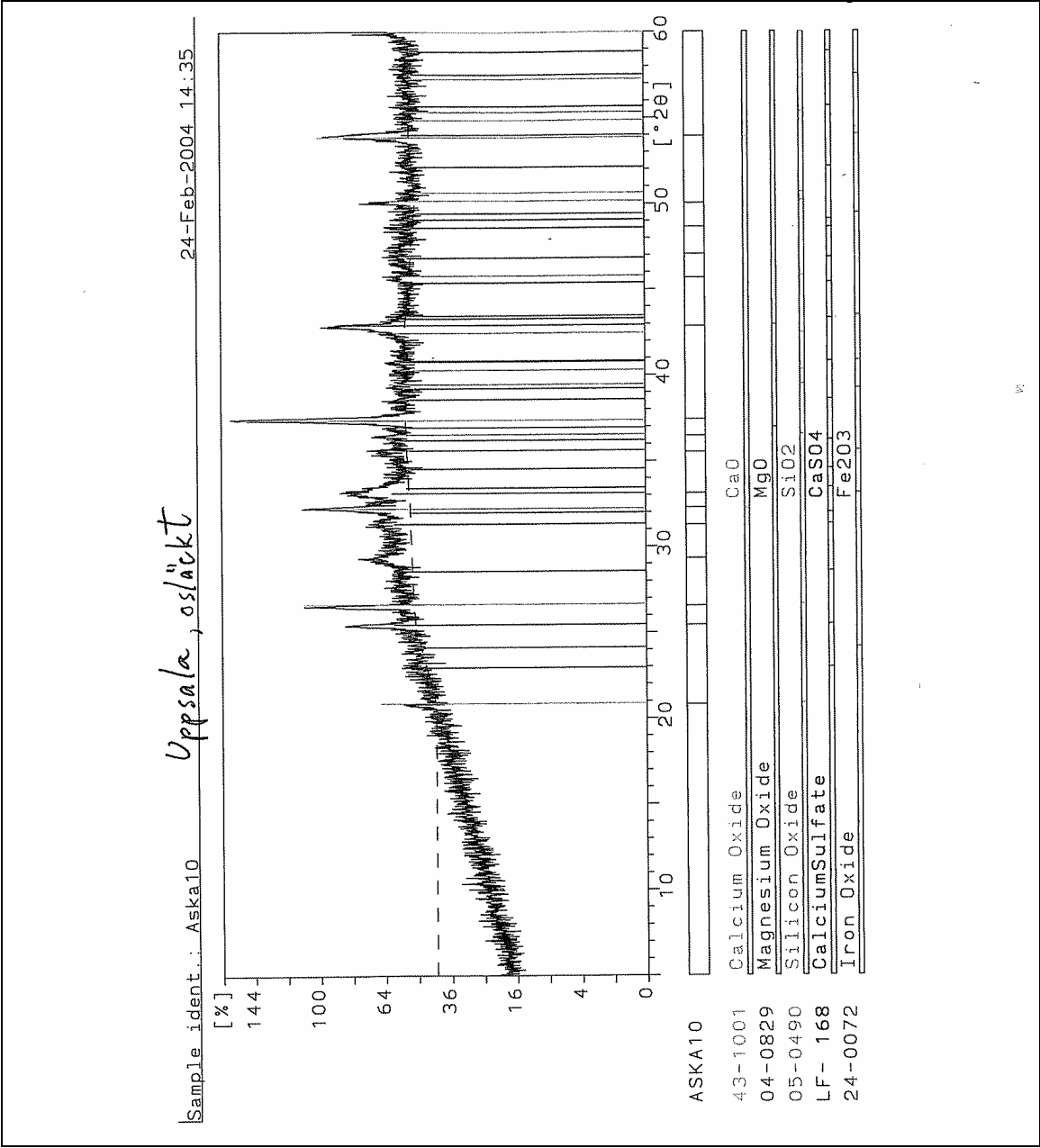
Figur 29. Röntgendiffraktogram för bottenaskan från värmeverket i Jordbro.

Figure 29. X-ray diffractogram for the bottom ash from the plant in Jordbro



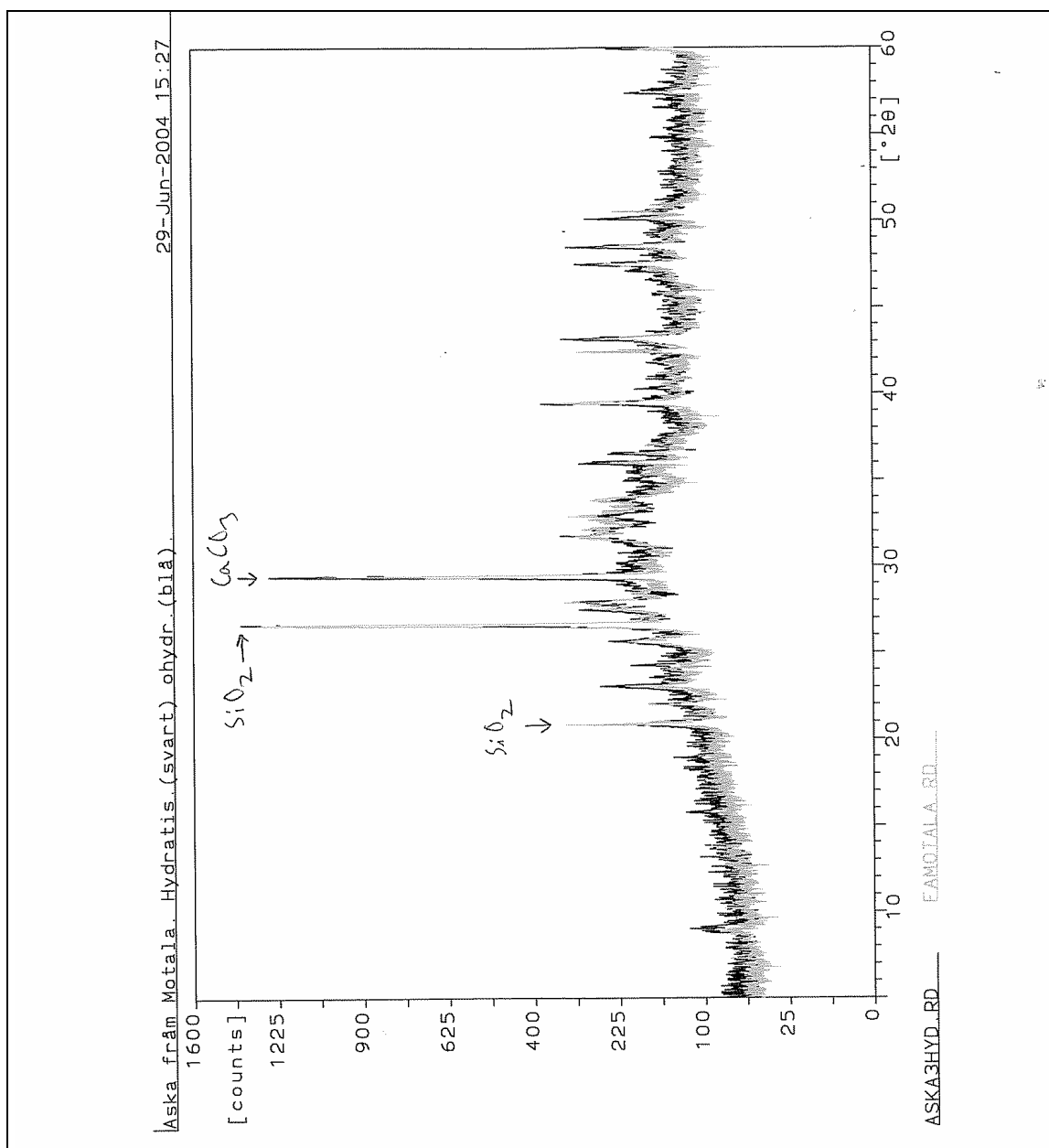
Figur 30. Röntgendiffraktogram för den släckta flygaskan från kraftvärmeverket i Uppsala.

Figure 30. X-ray diffractogram for the slaked fly ash from the cogeneration plant in Uppsala



Figur 31. Röntgendiffraktogram för den osläckta flygaskan från Uppsala kraftvärmeverk.

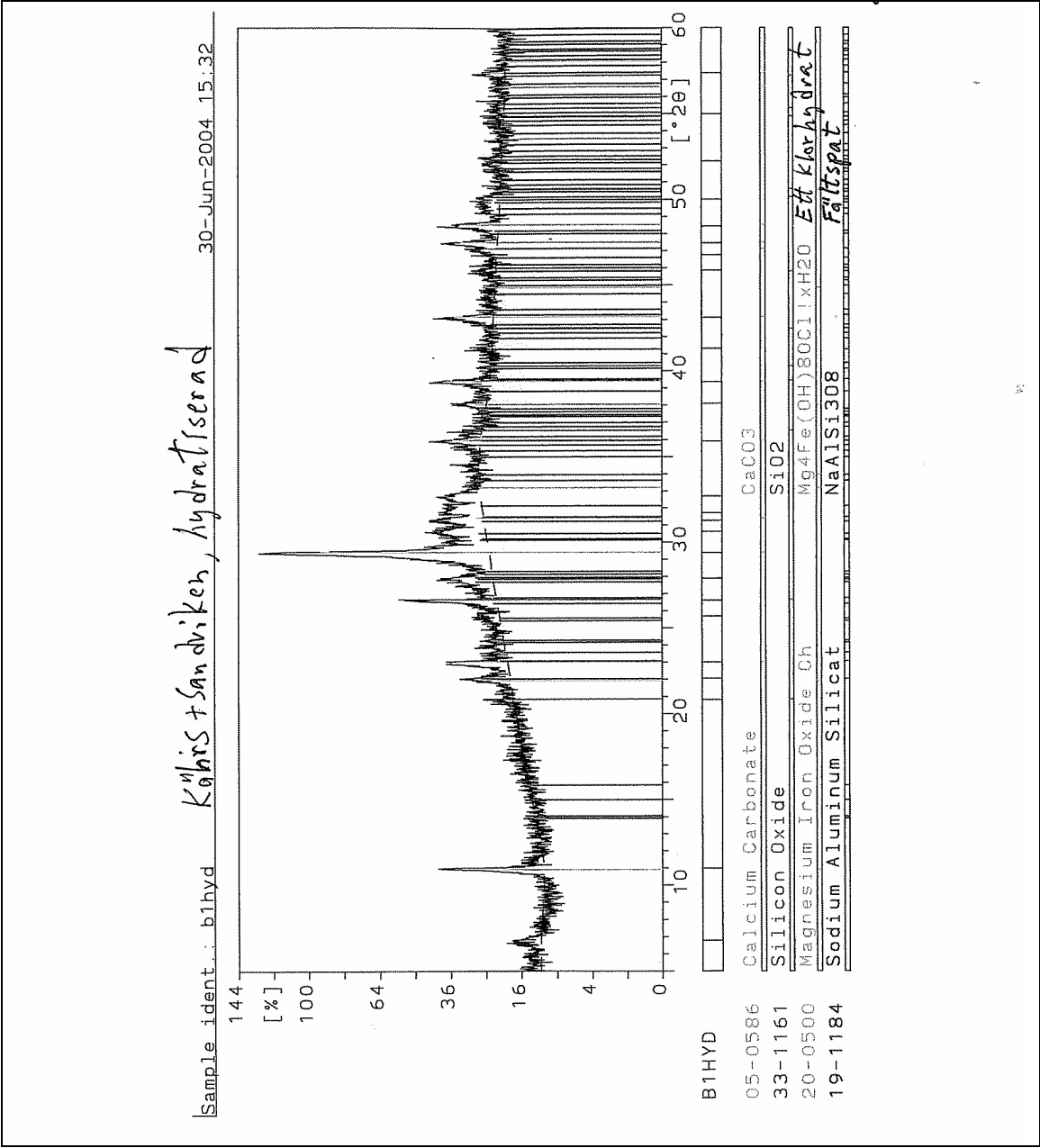
Figure 31. X-ray diffractogram for the unslaked fly ash from the cogeneration plant in Uppsala



Figur 32. En jämförelse mellan röntgendiffraktogrammen för den ohydratiserade askan och den hydratiserade askan från Sandvikens kraftvärmeverk.

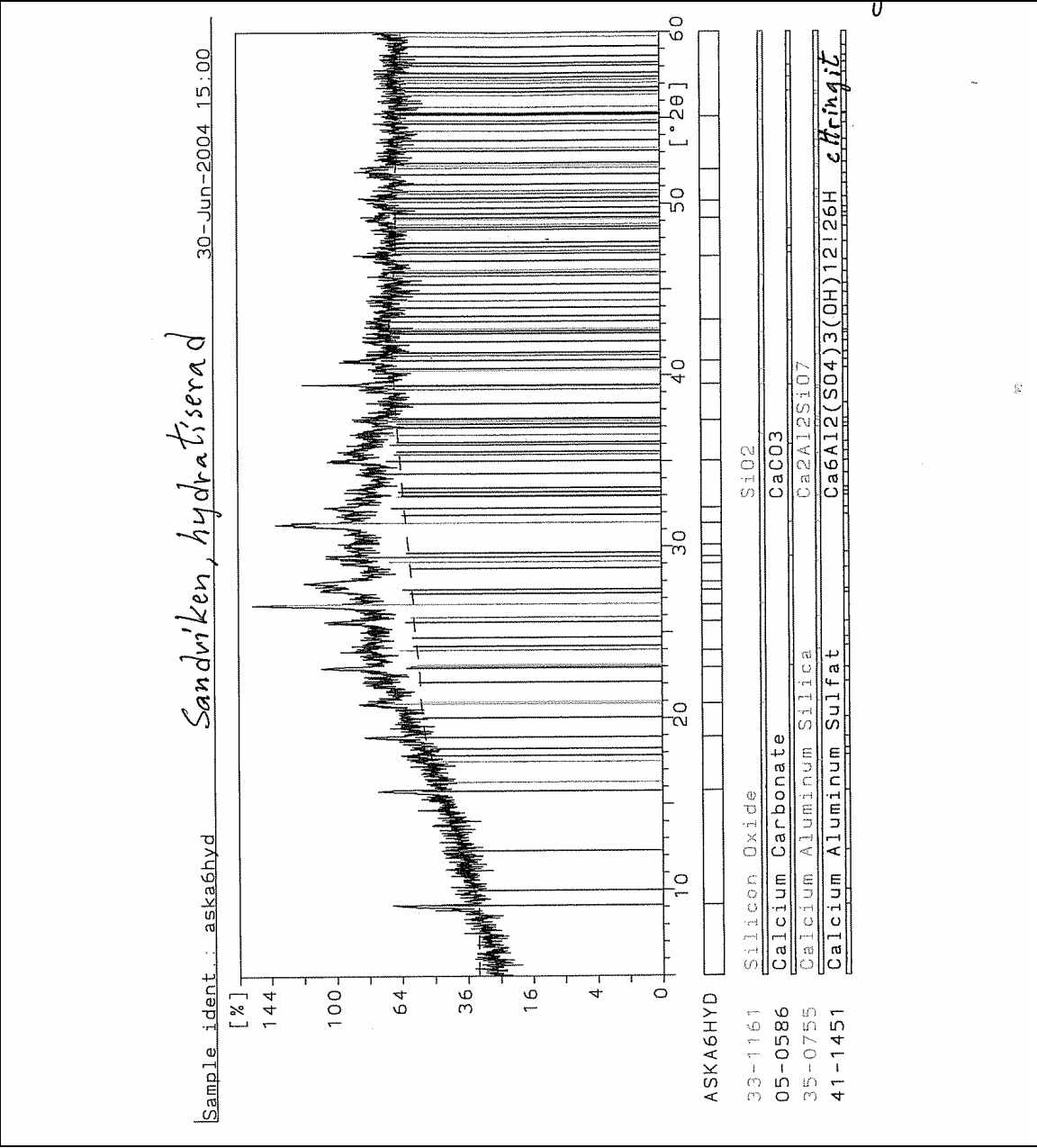
Figure 32. A comparison between the X-ray diffractograms for the unhydrated and the hydrated fly ash from the cogeneration plant in Sandviken





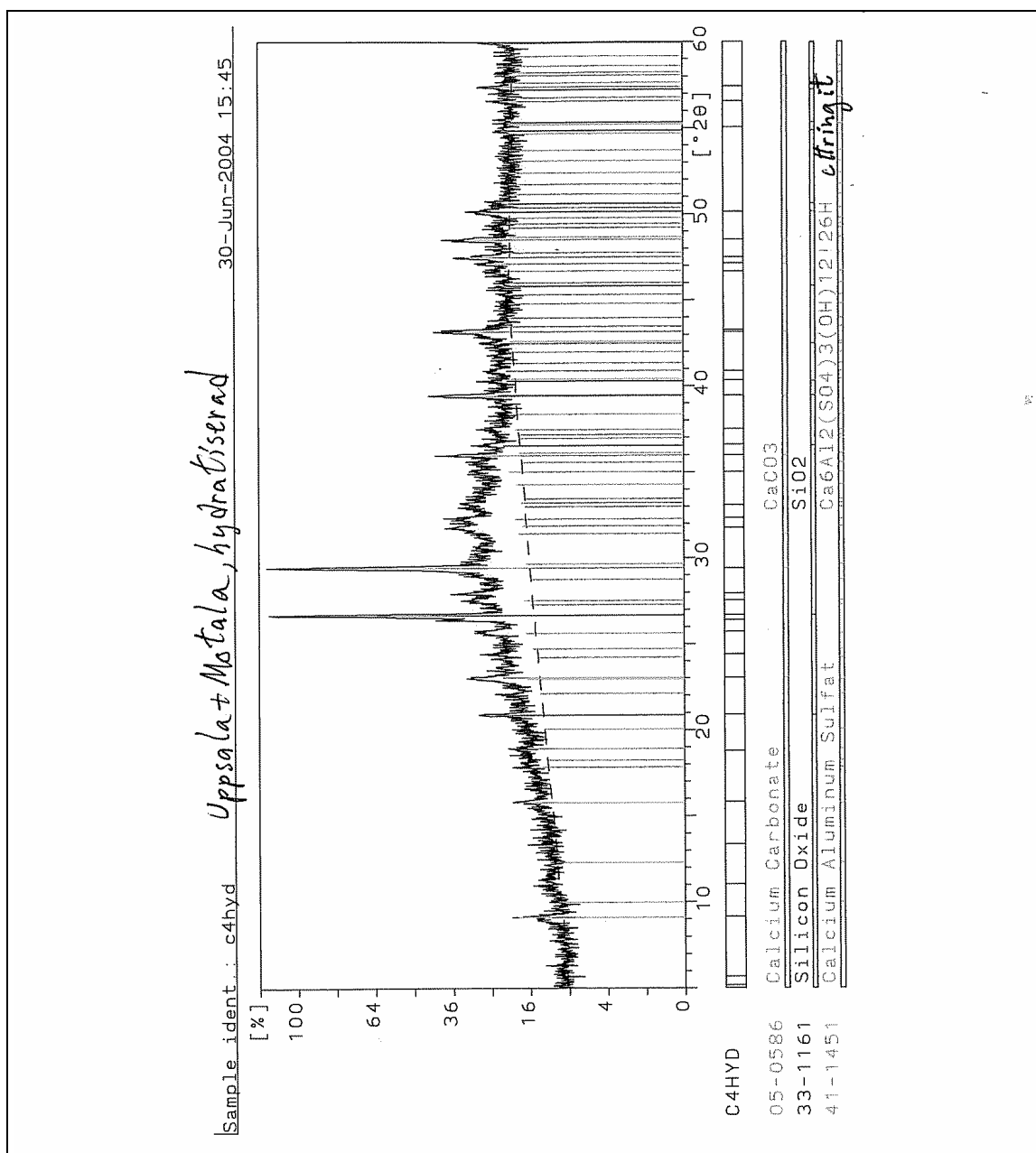
Figur 33. Röntgendiffraktogram för den hydratiserade blandningen av askorna från Kährs och från Sandviken.

Figure 33. X-ray diffractogram for the hydrated mixture of fly ashes from Kährs and from Sandviken



Figur 34. Röntgendiffraktogram för den hydratiserade flygaskan från Sandviken.

Figure 34. X-ray diffractogram for the hydrated fly ash from Sandviken



Figur 35. Röntgendiffraktogram för den hydratiserade blandningen av askorna från Uppsala och från Motala.

Figure 35. X-ray diffractogram for the hydrated mixture of fly ashes from Uppsala and from Motala



Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem.

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED  
STATENS ENERGIMYNDIGHET



VÄRMEFORSK SERVICE AB  
101 53 Stockholm  
Tel 08-677 25 80  
Fax 08-677 25 35  
[www.varmeforsk.se](http://www.varmeforsk.se)

Beställning av trycksaker  
Fax 08-677 25 35