



UPPSALA
UNIVERSITET

UPTEC W 20031

Examensarbete 30 hp
Juni 2020

Lokal provtagning och analys på rökgaskondensat för driftövervakning av tungmetallrening med jonbytarmassor

Emelie Olofsson

REFERAT

Lokal provtagning och analys på rökgaskondensat för driftövervakning av tungmetallrening med jonbytarmassor

Emelie Olofsson

I värme- och kraftvärmeverk förbränns olika typer av bränslen för produktion av el och fjärrvärme. Vid förbränningen bildas rökgaser som innehåller föroreningar, till exempel tungmetaller, från bränslet. Anläggningarna har ofta krav på utsläpp både via rökgaserna och avloppsvatten. Rökgaserna renas därmed genom olika tekniker var av en vanlig teknik är rökgaskondensering. Vid rökgaskondenseringen bildas en vätska, kallad rökgaskondensat, som delvis innehåller tungmetaller från bränslet. Rökgaskondensatet måste renas innan det kan lämna anläggningen och det görs bland annat med tungmetalljonbytare. Jonbytarmassan i tungmetalljonbytarkolonnerna behöver bytas ungefär två gånger per driftsäsong då den inte längre kan binda mer tungmetaller. Detta är en kostnad för värme- och kraftvärmeverken som de vill minimera.

I denna studie undersöktes om lokal provtagning och analys på ett kraftvärmeverk av ett antal utvalda tungmetaller i rökgaskondensat är en bra metod för att optimering av reningssteget med tungmetalljonbytare. Samt om detta kan säkerställa att miljökraven för tungmetaller i det renade rökgaskondensatet uppfylls. Med optimering avses att jonbytarmassornas fulla kapacitet utnyttjas, d.v.s. att byten av jonbytarmassor kan reduceras utan att riskera otillåtna halter av tungmetaller i de renade rökgaskondensatet till följd av att jonbytarmassorna använts för länge. Även tiden som behöver avsättas för lokal provtagning och analys dokumenterades. I dagsläget sker analyser hos ackrediterade laboratorium där det tar drygt två veckor att få resultatet och under väntetiden kan mycket på anläggningen förändras. En verifiering av resultaten från studien gjordes mot resultat från ett sådant. I denna studie undersöktes lokal provtagning och analys med mätinstrumentet FREEDD som bygger på tekniken kvartskristall mikrobilans (QCM-teknik). Andra alternativ för lokal analys har inte undersökts här.

Resultatet visade att det i dagsläget är svårt att med lokal provtagning optimera reningssteget med jonbytarmassor samt kontrollera utsläppen av tungmetaller via det renade rökgaskondensatet. Korrigeringar hos mätinstrumentet och provpunkterna behöver göras för att få pålitligt resultat. Tiden som behöver avsättas för provtagning och analys beror på vilken metall som ska analyseras då tiden för preparering av prov varierar. Men om det kan möjliggöra att anläggningarna kan använda jonbytarmassorna längre samt får kontroll på utsläppen via det renade rökgaskondensatet kan det vara lönsamt att avvara den tiden.

Nyckelord: Värmeverk, kraftvärmeverk, rökgaskondensering, jonbytarmassor, tungmetaller, tungmetalljonbytare, rökgaskondensat, QCM-teknik, kvartskristall mikrobilans.

ABSTRACT

Local sampling and analysis on flue gas condensate for operation monitoring of heavy metal purification with ion-exchange masses

Emelie Olofsson

In heating and combined heat and power plants, different types of fuels are burned to produce electricity and district heating. During the combustion flue gases containing pollutants, such as heavy metals, are formed from the flue. The plants have requirements for low emissions, both from the flue gases and the wastewater. The flue gases are purified by various techniques and a common technique is flue gas condensation. During the flue gas condensation, a liquid called flue gas condensate, is formed, which partly contains heavy metals from the flue. The flue gas condensate must be cleaned before it can leave the plant. A step in the purification of the flue gas condensate is usually heavy metal ion-exchanger. The ion-exchange mass in the heavy metal ion-exchange columns needs to be changed approximately twice per operating season as it no longer has room to bind more heavy metals. This is an expensive cost for the heating and combined heat and power plants that they want to minimize.

This study investigated whether local sampling and analysis at a cogeneration plant of a number selected heavy metals in flue gas condensate is a good method for optimizing the purifications step with heavy metal ion-exchangers. And if this can ensure that the environmental requirements for the heavy metals in the purified flue gas condensate are met. Optimization means that the full capacity of the ion-exchange masses is utilized, i.e. that the exchange of ion-exchange masses can be reduced without risking unauthorized levels of heavy metals in the purified flue gas condensate as a result of the ion exchange masses being used for too long. The time needed for local sampling and analysis was also documented. At present, analyzes are done at accredited laboratories where it takes over two weeks to get the result and during that time much can be changes at the plant. A verification of the result of the study was also made against the result of an accredited laboratory. In this study, local analysis was made with the measuring instrument FREEDD which is based on quartz crystal microbalance (QCM-technology). Other options for local sampling and analysis have not been investigated.

The result showed that, in the present, it is difficult to optimize the purification step with ion-exchange masses and check emissions of heavy metals with the purified flue gas condensate. To obtain reliable result, corrections to the measuring instrument and test points need to be made. The time that needs to be set aside for sampling and analysis depends on the metal, as the time for sample preparation varies. But if it can enable the plants to use the ion-exchange masses longer and gain control of the emissions of heavy metals with the purified flue gas condensate, it can be profitable to save that time.

Keywords: Heating plant, combined heat and power plant, flue gas condensation, ion-exchange resins, heavy metals, heavy metal ion-exchanger, flue gas condensate, QCM-technology, quartz crystal microbalance.

Department of Earth Sciences, Program for Air, Water and Landscape Science, Uppsala University, Villavägen 16, SE-75236 Uppsala, Sweden. ISSN 1401–5765

FÖRORD

Denna studie har genomförts som ett examensarbete på 30 högskolepoäng inom civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik vid Uppsala universitet och avslutar fem års studier. Studien har genomförts i nära samarbete med konsultföretaget Marklund Solutions AB, mätteknikleverantörföretaget Envic-Sense AB samt kraftvärmeverket i Enköping ENA Energi AB. Alexander Bergsten från Marklund Solutions har varit handledare och Monica Mårtensson vid Institutionen för geovetenskaper på Uppsala Universitet har varit ämnesgranskare.

Tiden under denna studie har varit en mycket lärorik period och jag har uppskattat att jag fått möjligheten att djupdyka i ett mycket intressant och spännande ämne. Det finns ett flertal personer jag vill rikta ett mycket stort tack till.

Först vill jag tacka Alexander Bergsten för engagemang och kontinuerligt stöd under arbetets gång. Jag vill även tacka Peter Gårdhagen på Envic-Sense som bidragit med kunskap och intressanta diskussioner, samt ett laboratorium och ett mätinstrument för analyserna. Även tack till ENA Energi som bidragit med prover på rökgaskondensatet från anläggningen.

Ytterligare ett tack till Monica Mårtensson som bidragit med värdefulla tips och stöd samt för revidering av rapporten.

Slutligen vill jag tacka mina vänner och familj som alltid stöttat mig. Speciellt tack till Ola för all motivation och uppmuntran!

Emelie Olofsson

Uppsala, juni 2020

Copyright © Emelie Olofsson, Institutionen för geovetenskaper, Luft-, vatten- och landskapslära, Uppsala universitet.

UPTEC W 20 031, ISSN 1401–5765

Digitalt publicerad i DiVA, 2020, genom Institutionen för geovetenskaper, Luft-, vatten- och landskapslära, Uppsala universitet. (<http://www.diva-portal.org/>)

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Lokal provtagning och analys på rökgaskondensat för driftövervakning av tungmetallrening med jonbytarmassor

Emelie Olofsson

Produktionen av el och fjärrvärme hos kraftvärmeverk sker främst genom förbränning av bränslen. Vid förbränningen omvandlas energin som är bunden i bränslet till energi i form av värme. Värmeenergin värmer sedan ånga eller vatten som genom olika system hos kraftvärmeverket omvandlas till el samt fjärrvärme.

Det finns en rad olika typer av bränslen som kan förbrännas hos kraftvärmeverk för att producera el och fjärrvärme. Fram till oljekrisen 1973 och 1979 förbrändes framförallt eldningsolja, därefter blev stenkol vanligare för att under 80-och 90-talet ersättas med biobränsle. I dagsläget är det dock vanligast att biobränslen och avfallsbränslen används hos anläggningar med fjärrvärmesystem. För kraftvärmeverk är bränslepriserna avgörande för ekonomin och det sker ständigt en förflyttning mot billigare bränslen. I och med detta har avfallsbränslen blivit allt mer använda och även Europeiska Unionens (EU) direktiv om deponering av avfall där ett förbud finns mot att deponera brännbart avfall har bidragit till förflyttningen mot avfallsklassade bränslen.

De avfallsklassade bränslena, precis som alla andra bränsletyper, innehåller olika föroreningar, till exempel tungmetaller. Tungmetallerna kommer vid förbränningen av bränslet att förgasas och bindas till flygaskan, d.v.s. den del av askan som följer med rökgaserna ut ur pannans eldstad. Normalt avskiljs tungmetallerna i det sista reningssteget av rökgaserna, den så kallade rökgaskondensorn. I rökgaskondensorn kondenseras vattenången som finns i rökgaserna och bildar rökgaskondensat. Tillsammans med vattenången som kondenseras avskiljs också den kvarvarande delen av flygaska och de tungmetaller som bundits av flygaskan från rökgaserna till rökgaskondensatet. Rökgaskondensatet är en vätska som bildas vid kondensering av vattenången från rökgaserna och innehåller även den del av flygaskan som återstår i rökgaserna vid detta steg samt de tungmetaller som bundits till flygaskan. Rökgaskondensatet genomgår olika reningssteg innan det innehåller tillräckligt låga halter av föroreningar för att lämna anläggningen. Det är vanligt att det sista reningssteget för rökgaskondensat är tungmetalljonbytare. I detta reningssteg får rökgaskondensatet passera genom jonbytarkolonner innehållande jonbytarmassa som byter ut farliga och giftiga tungmetaller från rökgaskondensatet mot ofarliga joner från jonbytarmassan. När alla platser på jonbytarmassan är tagna av tungmetalljoner och alla ofarliga joner försvunnit från jonbytarmassan behöver den bytas ut mot en ny.

Anläggningar som förbränner avfallsklassat bränsle omfattas av en rad lagar, förordningar och föreskrifter som ska säkerställa att miljöpåverkan, från till exempel avloppsvattnet som lämnar värme- eller kraftvärmeverket, är låg. Värme- och kraftvärmeverk arbetar ständigt med att uppfylla kraven på låga utsläpp och det kan vara utmanande både med avseende på drift av utrustning och på grund av mättekniska orsaker. Om anläggningen inte klarar av att uppfylla kraven kan de behöva byta till ett dyrare bränsle eller i värsta fall stoppa anläggningen. Det är därför viktigt att mätningar av halten föroreningar görs på utsläppen för att kontrollera att de inte överstiger utsläppsgränsvärdena. För att säkerställa att rökgaskondensatet, efter tungmetalljonbytarna, innehåller låga halter av exempelvis tungmetaller tas prover på det

renade rökgaskondensatet en gång i månaden och skickas till ett laboratorium. Väntetiden på resultatet är cirka två veckor och under väntetiden kan tillståndet hos anläggningen förändras. I dagsläget finns ingen provtagning på anläggningarna av tungmetallhalter hos det renade rökgaskondensatet.

Den här studien, som genomfördes 2020, har undersökt huruvida lokal provtagning av tungmetallerna bly (Pb), kadmium (Cd), arsenik (As) och kvicksilver (Hg) kan bidra till optimering av driften med avseende på jonbytarmassornas kapacitet samt om lokal provtagning är en bra metod för att säkerställa att miljökraven för tungmetallerna Pb, zink (Zn), As och Hg uppfylls. Även hur lång tiden en sådan provtagning tar har dokumenterats eftersom det är en viktig aspekt för driften av kraftvärmeverk. Resultatet visar att det i dagsläget är svårt att optimera reningssteget med jonbytarmassor eller ge en förbättrad kontroll av utsläppen av Pb, Zn, As och Hg via det renade rökgaskondensatet med lokal provtagning av tungmetallerna. För att optimera driften av reningssteget med jonbytarmassor samt ge en bättre kontroll av utsläppen av tungmetaller bör provpunkterna i anslutning till jonbytarkolonnerna placeras högre upp i jonbytarkolonnen istället för efter respektive jonbytarkolonn. Eftersom rökgaskondensatet passerar genom jonbytarkolonnen uppifrån och ner kommer platserna på jonbytarmassan högst upp i kolonnen först bli tagna av tungmetaller och sedan längre och längre ner. Provtagning högre upp i kolonnen gör att anläggningarna i tid kan se när platserna börjar bli tagna av tungmetaller och att det börjar bli dags för att byta jonbytarmassan. Resultatet visade även att tiden för lokal provtagning och analys varierar beroende på vilken tungmetall provet ska prepareras för. I denna studie har förberedande arbete gjorts innan proverna preparerades, exempelvis beredning av kemikalier. Detta gör att tiden för varje prov tagit längre tid än vad det skulle gjort hos anläggningarna eftersom de får färdigt material och färdigblandade kemikalier.

DEFINITIONER OCH BEGREPP

1 Da	Dalton är en måttenhet för proteiner och stora molekylers massa, $1 \text{ Da} \approx 1,66 \cdot 10^{-18} \text{ } \mu\text{g}$ vilket ungefär motsvarar massan hos en neutron eller proton.
1 Ångström (Å)	$1,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
Absorption	När en vätska eller gas tränger in i ett ämne. Kan liknas med en tvättsvamp som suger upp en vätska.
Adsorption	Ett fast ämne binder till ytan ämnen från en vätska eller gas.
Affinitet	Mått på hur benägen jonbytarmassan är att binda till en metalljon.
Anjonbytarmassa	En massa som binder negativa joner (anjoner) från rökgaskondensatet.
Aska	Delen av bränslet som är kvar efter förbränningen.
Avfallsklassat bränsle	Fraktioner som tidigare cirkulerat i ett varuflöde och som någon vill göra sig av med.
BAT	Står för Best Available Techniques (bästa tillgängliga teknik).
Displacementpump	Bygger på tekniken att för varje slag eller varv mekaniskt trycka en vätskevolym från pumpens inlopp till pumpens utlopp.
Dispergeringsmedel	Används för att skapa stabila blandningar mellan föreningar som normalt inte blandas.
Flygaska	Delen av askan som följer med rökgaserna ut ur pannans eldstad, partiklarna har en diameter på mindre än $10 \text{ } \mu\text{m}$.
Förbränning	Reaktion med syre där energi frigörs.
Jonbytarmassa	Små korn bestående av akrylat- eller polystyrenplast med aktiva grupper som utbytbara joner är bundna till. De utbytbara jonerna byts ut mot tungmetallerna i vätskan.
Katjonbytarmassa	En massa som binder positiva joner (katjoner) från rökgaskondensatet.
Kelatkomplex	Då en metalljon binds till två ligander, ofta organiska föreningar, och bildar en ringstruktur.
Kraftvärmeverk	En anläggning som producerar både värme och el.
Kylvätska	Vätskan som kyler rökgaserna, till exempel vatten.
Oscillera	Slumpvisa eller ordnade svängningar runt ett jämviktsläge.
Oxidation	En eller flera elektroner avges från ett ämne.
Permeat	Strömmen av vätska, i detta fall rökgaskondensat, som tar sig genom membranet.

Recipient	Det vattendrag som är mottagare av dag- eller avloppsvatten, oavsett om det renats eller inte.
Rejekt	Strömmen av vätska, i detta fall rökgaskondensat, som inte tar sig genom membranet.
Rosterpanna	En panntyp som används då fasta bränslen förbränns. Bränslet ligger på rostergallret och förbränningsluften kan tillföras genom gallret underifrån eller från sidan. Askan från förbränningen faller genom gallret och samlas upp.
RT-flis	Återvunnet trädbränsle som tidigare använts för andra ändamål än som energikälla, även kallat returträflis.
Rökgaser	Den gasblandning som bildas vid förbränning av bränsle hos anläggningar.
Rökgaskondensat	Den vätska som bildas tillsammans med vattenångan i rökgasen när rökgaserna kondenseras i syfte att återvinna värme och höja pannans verkningsgrad. Innehåller också föroreningar som avskiljs från rökgaserna.
Rökgaskondensering	En metod för att öka pannans verkningsgrad genom att ta tillvara på energin i rökgaserna genom att fukten i rökgaserna kondenseras. Tillsammans med fukten följer även en del föroreningar med, så indirekt är det en metod för att rena rökgaserna med.
Rökgaskondensor	System där rökgaskondenseringen sker.
Rökgasrening	Metoder för att rena rökgaserna från diverse föroreningar som följt med från bränslet till rökgaserna.
Spädvattentank	Behållare innehållande vatten som tillförs ett system med vattenförluster.
Tillförd effekt	Effekten i form av bränsle som tillförs pannan.
Värmekondensor	En typ av värmeväxlare där förvämt fjärrvärmevatten värms upp av het ånga som kondenserar i sin tur kondenserar.
Värmeverk	En anläggning som producerar både värme och el.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

REFERAT	I
ABSTRACT	II
FÖRORD.....	III
POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING.....	IV
DEFINITIONER OCH BEGREPP	VI
1 INLEDNING.....	1
1.1 SYFTE	2
1.2 FRÅGESTÄLLNING.....	2
2 BAKGRUND OCH TEORI.....	3
2.1 BRÄNSLE	3
2.1.1 Biobränsle.....	3
2.1.2 Avfallsklassat bränsle.....	3
2.1.3 Tungmetaller och mindre önskvärda ämnen i bränslen	4
2.2 VÄRME- OCH KRAFTVÄRMEVERK.....	5
2.2.1 Rök-gaskondensering	5
2.3 RENING AV RÖKGASKONDENSAT	6
2.3.1 Förbehandling.....	6
2.3.2 RO-aggregat	7
2.3.3 Tungmetalljonbytare	8
2.4 ENA ENERGI AB.....	11
2.4.1 Anläggningen	11
2.5 EMISSIONSKRAV	14
2.5.1 Emissionskrav för ENA	14
2.6 MÄTNING AV TUNGMETALLKONCENTRATIONER I VATTEN.....	15
2.6.1 Extern analys på ackrediterat laboratorium.....	15
2.6.2 Lokal analys med mätinstrumentet FREEDD	15
3 METOD	19
3.1 UTTAG AV RÖKGASKONDENSATPROVER PÅ ENA.....	19
3.2 ANALYS AV RÖKGASKONDENSATPROVER.....	21
3.2.1 Tidsåtgång	21
3.2.2 Mätning av pH-värde	21
3.2.3 Preparering av prover	21
3.2.4 Analys av prover	21
3.3 VERIFIERING MOT ACKREDITERAT LABORATORIUM	25

4	RESULTAT	26
4.1	ANALYSRESULTAT FRÅN FREEDD	26
4.1.1	Tidsåtgång	26
4.1.2	pH-värde	26
4.1.3	Resultat för Pb	28
4.1.4	Resultat för Cd	30
4.1.5	Resultat för As	32
4.1.6	Resultat för Hg	33
4.2	ANALYSRESULTAT FRÅN ACKREDITERAT LABORATORIUM	34
4.2.1	Resultat för Pb	34
4.2.2	Resultat för Cd	35
4.2.3	Resultat för As	35
4.2.4	Resultat för Hg	36
5	DISKUSSION	37
5.1	JÄMFÖRELSE AV LOKALA OCH EXTERNA ANALYSRESULTAT	37
5.1.1	pH-värdet	37
5.1.2	Reflektioner kring tungmetallhalter och bränslet som förbränts under studien .	37
5.1.3	Reflektioner kring jonbytarmassornas funktion	37
5.1.4	Verifiering av resultatet från FREEDD mot resultat från Eurofins	39
5.1.5	Reflektioner om praktisk användning av mätinstrumentet FREEDD	40
5.2	DISKUSSION AV PROVPUNKTER	42
5.3	FÖRSLAG PÅ VIDARE STUDIER	42
6	SLUTSATS	43
	REFERENSER	44
	APPENDIX	47
	A. YTTERLIGARE METODER FÖR FÖRBEHANDLING AV RÖKGASKONDENSAT.	47
	B. BILDER FRÅN PROVTAGNING AV RÖKGASKONDENSAT	48
	C. PREPARERING AV PROVER	49
	D. ANALYSRESULTAT FRÅN FREEDD	53

1 INLEDNING

År 2017 producerades i Sverige 40 % av fjärrvärmen och 9,4 % av elen av kraftvärmeverk (Energimyndigheten 2017a). Den huvudsakliga produktionen sker genom förbränning av någon typ av bränsle där bränslets kemiskt bundna energi omvandlas till termisk energi (Naturvårdsverket 2005). Enligt Marklund¹ omvandlas den termiska energin i sin tur genom värmeupptagning till ånga eller till hetvatten och sedermera till el och, i huvudsak, fjärrvärme.

För produktion av el och fjärrvärme finns det många bränsletyper att använda (Wester 2012) och genom åren har det skett en förflyttning mellan vilket bränsle som varit det huvudsakliga för förbränning. När första kommunala anläggningen för fjärrvärmeproduktion driftsattes 1948 (Vattenfall u.å.) var det huvudsakliga bränslet eldningsolja och efter oljekrisen 1973 och 1979, användes stenkolk för att under 80- och 90-talet ersättas med en större del biobränsle. För de anläggningar som producerar el och fjärrvärme är bränslepriset avgörande för ekonomin hos anläggningen och det pågår en ständig förflyttning mot billigare bränsle. Det gör att avfallsklassade bränslen med tiden blivit allt mer använda. Europeiska Unionens (EU) direktiv om deponering av avfall (99/31/EG,) medför ett förbud mot deponi av brännbart avfall vilket också spelat en stor roll i förflyttningen mot avfallsklassade bränslen¹.

Till avfallsklassade bränslen hör avfallsfraktioner som hushållsavfall, rivningsavfall, olika typer av avfall som bildas vid produktion av varor samt olika typer av emballage. Avfallet som skapas vid till exempel industrier eller vid rivning sorteras i olika fraktioner¹ och en fraktion som vanligen uppkommer är returträflis (RT-flis) (Collet u.å.).

Anläggningar som använder avfallsfraktioner som bränsle omfattas av en rad lagar, förordningar och föreskrifter vars huvudsakliga syfte är att säkerställa låg miljöpåverkan från utsläppen, både rökgaser från förbränningen och avloppsvatten. För en anläggning är det centralt att uppfylla kraven på låga utsläpp, oavsett om det gäller rökgaserna från förbränningen eller avloppsvattnet som lämnar anläggningen. Detta kan vara utmanande både vad avser drift av utrustning men även till följd av rent mättekniska orsaker. Kan inte kraven på låga utsläpp uppfyllas tvingas anläggningsägaren vidta åtgärder som kan innebära att de måste byta till ett annat, vanligen dyrare, bränsle eller i värsta fall stoppa anläggningen och i så fall producera värme med andra pannor, även de med dyrare bränslen¹.

Vid förbränning av avfallsfraktioner kommer föroreningar, bland annat olika typer av tungmetaller som finns med i bränslet, att förgasas. Tungmetallerna fångas vanligen av flygaskan som följer med rökgaserna ut från pannan och avskiljas normalt i det som är det sista reningssteget av rökgaserna innan de når skorstenen, den så kallade rökgaskondensorn. I rökgaskondensorn kondenseras vattenången som finns i rökgaserna och bildar rökgaskondensat. Tillsammans med den vattenånga som kondenseras avskiljs också den kvarvarande delen av flygaska och de tungmetaller som fastnat på flygaskan från rökgaserna till rökgaskondensatet. Rökgaskondensatet är en vätska som bildas vid kondensering av vattenången från rökgaserna och innehåller även den del av flygaskan som återstår i rökgaserna

¹ Patrik Marklund, Seniorkonsult/Styrelseordförande, Marklund Solutions AB, Teams-möte, 2020.

vid detta reningssteg samt de tungmetaller som bundits till flygaskan (Naturvårdsverket 1993). Rök-gaskondensatet genom går sedan i sin tur olika reningssteg innan det kan lämna anläggningen. Det är vanligt att det sista av dessa reningssteg är tungmetalljonbytare, där byts tungmetalljoner i rök-gaskondensatet ut mot andra ofarliga joner. Efter reningsstegen fås så kallat renat rök-gaskondensat som ska innehålla så pass låga halter av föroreningar att det uppfyller utsläppskraven och kan lämna anläggningen (Hellman 2015).

Anläggningar skickar prover en gång i månaden till externa ackrediterade laboratorier för att säkerställa att rök-gaskondensatet efter rening inte innehåller för höga halter av föroreningar som till exempel tungmetaller. Väntetiden för att få resultatet på dessa analyser är cirka två veckor och under väntetiden kan tillståndet hos anläggningen förändras. Någon lokal provtagning och analys hos värme- eller kraftvärmeverket på det renade rök-gaskondensatet finns i regel inte. En sådan analys skulle även kunna ligga till grund för utveckling och driftoptimering². Ett verktyg som skulle kunna användas för snabba, lokala analyser av tungmetaller direkt hos värme- och kraftvärmeverk är mätinstrumentet FREDD. FREDD bygger på kvartskristall mikrobalkens teknik (QCM-teknik) (Envic-Sense AB u.å.) och kan mäta halter av tungmetaller i rök-gaskondensat inom nanogramområdet (Bruckenstein & Shay 1985). FREDD kan appliceras hos samtliga värme- och kraftvärmeverk².

1.1 SYFTE

Syfte med examensarbetet är att undersöka om mätinstrumentet FREDD kan användas för lokal provtagning och analys av tungmetallerna bly (Pb), kadmium (Cd), arsenik (As) och kvicksilver (Hg) i det renade rök-gaskondensatet. Samt om det kan optimera driften av jonbytarmassorna och säkerställa att miljökraven för tungmetallerna Pb, zink (Zn), As och Hg i det renade rök-gaskondensatet uppfylls. Med optimering avses att jonbytarmassornas fulla kapacitet utnyttjas, d.v.s. att byten av jonbytarmassor kan reduceras utan att riskera otillåtna halter av tungmetaller i de renade rök-gaskondensatet till följd av att jonbytarmassorna använts för länge.

Syftet med examensarbetet är även att undersöka om det går att följa förloppet för hur jonbytarmassorna mätas som funktion av driftförhållandena, till exempel flöde, pH-värde, temperatur etc.

1.2 FRÅGESTÄLLNING

- Kan en lokal provtagning och analys av tungmetallerna Pb, Cd, Hg och As i rök-gaskondensatet möjliggöra optimering av reningssteget med jonbytarmassor samt ge en förbättrad kontroll på utsläpp av Pb, Zn, Hg och As via rent rök-gaskondensat till recipient?

²Alexander Bergsten, Process- och miljökonsult, Marklund Solutions AB, personlig kontakt, mejl och telefon, 2020.

2 BAKGRUND OCH TEORI

Nedan återfinns teori som är användbar för förståelsen av resultatet. Bland annat kommer mer kunna läsas om bränsletyper, värme- och kraftvärmeverk och system hos dessa anläggningar samt anläggningen som använts för denna studie, ENA Energi (ENA).

2.1 BRÄNSLE

Sverige är ett ledande land inom tekniken att ta vara på energin från restavfall (Tekniska verken 2019). Att producera värme i större centrala pannor är både mer effektivt och miljövänligt jämfört med om varje villaägare har en egen panna att elda i (ENA Energi AB u.å.a).

Det finns en rad olika typer av bränslen som används för att producera värme och el (Wester 2012). Hos de anläggningar med fjärrvärmesystem används huvudsakligen bibränslen och avfallsbränslen och även inom elproduktion har bibränslen blivit allt vanligare de senaste decennierna, samtidigt som användningen av kol och olja har minskat (Naturvårdsverket 2005). Energigaser, exempelvis naturgas, har sedan 80-talet haft en stabil men liten del av bränslemarknaden, enbart 3 % av Sveriges energitillförsel (Boëthius 2020). Fossila bränslen används framförallt i reservförbränningsanläggningar och som tillskottsbränsle vid exempelvis riktigt kalla vinterdagar (Naturvårdsverket 2005). Både bibränsle och avfallsbränsle är i de flesta fall mycket fuktiga (Frederiksen & Werner 2015). Den höga fukthalten i dessa bränsletyper gör dem till de mest förekommande bränsletyperna hos anläggningar med rökgaskondensering (Naturvårdsverket 2005).

2.1.1 Biobränsle

Biobränsle räknas som koldioxidneutralt eftersom det tillhör det naturliga kretsloppet och är förnyelsebart samtidigt som det inte orsakar samma mängd svavelutsläpp som förbränning av oljor gör. Biobränsle innefattar alla former av biologiskt material, till exempel ved, energigrödor etc. (ENA Energi AB u.å.a). Det består främst av väte (H) och kol (C) vilket medför att det har ett högt energiinnehåll (Jernkontoret u.å.). I Sverige är det vanligast att biobränslet utgörs av rester från skogsindustrin, exempelvis grot (grenar och toppar) eller spån från sågverk (ENA Energi u.å.a).

I rökgaskondenseringssammanhang är det viktigt att skilja på torra och fuktiga bibränslen eftersom det bland annat är den höga fukthalten i bränslet som gör rökgaskondenseringen effektiv med avseende på värmeutnyttjandet. Torra bibränslen lämpar sig därmed inte lika väl till rökgaskondensering ur energisynpunkt. Pellets och RT-flis är exempel på torra bibränslen medan skogsflis hör till kategorin fuktiga bibränslen³.

År 2016 var cirka 10 % av den totala användningen av skogsbränsle (45,8 TWh) återvunnet trädbränsle (Energimyndigheten 2017b). Återvunnet trädbränsle är ett biobränsle som vanligen kategoriseras som avfall och kommer beskrivas närmre under avsnitt 2.1.2.

2.1.2 Avfallsklassat bränsle

I Sverige är det vanligt med avfallsförbränning och även andra länder transporterar sitt avfall till Sverige för förbränning (Kättström 2019). Avfall kan innefatta mycket och delas in i många

³ Rickard Lundborg, Senior konsult Energi och kraft, AFRY, mejl och telefon, 2020.

olika undergrupper. Vanligast är dock att indelning görs efter hushållsavfall och verksamhetsavfall. Hushållsavfallet och verksamhetsavfallet kan båda innehålla många olika avfallsfraktioner (Lönnermark *et al.* 2008).

Hushållsavfall avser trädgårdsavfall samt grov- och köksavfall som genererats från exempelvis skolor, hushåll och restauranger. Hushållsavfallet innehåller inga återvinningsfraktioner som hårdplast, metallburkar, pappkartonger, etc. utan de har utsorterats. Återvinningsfraktioner är olika typer av material som specifikt sorterats ut för materialåtervinning eller i somliga fall för energiproduktion (Lönnermark *et al.* 2008).

Verksamhetsavfall är avfall som genererats från exempelvis industrier. Det består vanligen av en blandning av material, till exempel textilier, plast, papper och trä. I verksamhetsavfall ingår således inget hushållsavfall. De olika materialen i verksamhetsavfallet sorteras och det är ofta någon avfallsfraktion som är dominerande (Lönnermark *et al.* 2008). En vanlig fraktion från verksamhetsavfall är RT-flis vilket exempelvis är överblivet konstruktionsvirke och rivningsvirke (Collet u.å.). RT-flis är ett heterogent bränsle och har en mycket varierande sammansättning, exempelvis kan det innehålla sten, betong, plast, glas, tegel, färg, spikar etc. (Burman 2005). De anläggningar som förbränner organiskt avfall, till exempel RT-flis, klassas som samförbränningsanläggningar (Naturvårdsverket 2005).

2.1.3 Tungmetaller och mindre önskvärda ämnen i bränslen

Tungmetaller, till exempel Pb, Hg, Cd och Zn, samt andra mindre önskvärda ämnen, till exempel As som är en halvmetall, återfinns till stor del i de icke brännbara komponenterna hos bränslet. De icke brännbara komponenterna utgörs till exempel av sten, porslin, betong samt glas och fraktionen av icke brännbara komponenter varierar både inom samma bränsletyp samt mellan olika bränsletyper (Wester 2012). Tungmetaller återfinns även hos biologiskt material på grund av det ständiga upptaget av metaller hos biomassa (Alloway 2012).

De icke brännbara komponenterna kan till viss del följa med rökgaserna ut ur pannans eldstad och de partiklarna kallas då för flygaska. Det som påverkar hur mycket flygaska som följer med rökgaserna beror på förbränningstekniken och bränslets askinnehåll (Wester 2012). Partiklar mindre än 10 µm, till exempel flygaska (Naturvårdsverket 2005), är svåra att avskilja jämfört med större partiklar. De har generellt högre koncentration av giftiga ämnen eftersom de tillsammans har större yta att binda ämnen till, exempelvis ämnen som är giftiga (Nussbaumer *et al.* 2001; Naturvårdsverket 2005). De små partiklarna är även farligare ur en hälsosynpunkt eftersom de lätt tar sig djupt ner i luftvägarna (Naturvårdsverket 2005).

Biobränsle innehåller generellt mindre As, Pb och Zn jämfört med andra bränsletyper. RT-flis däremot, innehåller generellt lägre halter av de flesta metaller jämfört med hushållsavfall (Burman 2005) men på grund av dess varierade sammansättning kan förhöjda halter av framförallt Pb, As och Zn finnas (Jermer *et al.* 2001). Vid förbränning av RT-flis är framförallt Zn en metall som många kraftvärmeverk har svårt att avskilja vid rening⁴. Ytbehandlingar av träet medför ett innehåll av framförallt Pb och Zn i RT-flisen medan impregnering av träet medför ett innehåll av bland annat As (Jermer *et al.* 2001). Impregnerat trä ska egentligen inte förekomma i RT-flis men gör det ändå⁴. I RT-flis är halten Cd mycket låg jämfört med andra

⁴ Bergsten, 2020.

metaller (Nussbaumer *et al.* 2001) och i RT-flisen uppgår metallhalten till 0,04–0,2 viktprocent (Njurell & Gyllenhammar 2000).

Tungmetaller är grundämnen och därmed inte nedbrytbara. De förekommer naturligt i vatten, berggrund och jord samt kan ingå i föreningar som påverkar deras toxicitet och rörlighet. I låga koncentrationer är metaller som till exempel Zn livsnödvändigt för växter, djur och människor samtidigt som de vid högre koncentrationer kan vara mycket toxiska. Andra metaller såsom Cd, Hg, As och Pb är toxiska för växter, djur och människor, även vid låga koncentrationer. Hos människor och djur anrikas metallerna i näringskedjan och om metallerna når vattendrag påverkar de fiskar, levande organismer och växter negativt (Naturvårdsverket 2019). Vid ett lägre pH-värde ökar även metallernas rörlighet (Wester 2012).

2.2 VÄRME- OCH KRAFTVÄRMEVERK

Värmeverk är en förbränningsanläggning med syfte att producera hetvatten till exempelvis fjärrvärmenätet. Omkring två tredjedelar av fjärrvärmens i Sverige produceras i värmeverk, resterande produceras i kraftvärmeverk (Naturvårdsverket 2005). I ett kraftvärmeverk sker produktion av el och värme. Värmen överförs till ett fjärrvärmesystem (Rydegran 2017) och distribueras genom rör under gator och mark till fjärrvärmekunderna. Elen som produceras skickas ut genom elnätet (ENA Energi AB u.å.a).

Vid förbränning av bränslen i ett kraftvärmeverk bildas rökgaser som innehåller föroreningar som härstammar dels från bränslet, dels från förbränningen. Föroreningarna det rör sig om är till exempel kolmonoxid (CO), kväve-, klor- och svavelföreningar, polyaromatiska kolväten (PAH), dioxiner, tungmetaller m.m. Rökgaserna renas genom olika rökgasreningssystem innan de leds till rökgaskondenseringen⁵.

2.2.1 Rökgaskondensering

Vid rökgaskondensering kondenseras vattenången i rökgaserna. När vattenången i rökgaserna kondenseras och övergår till vätskefas frigörs kondensationsvärme som används till att värma returvatten från fjärrvärmenätet. I samband med kondenseringen avskiljs många föroreningar från rökgaserna till rökgaskondensatet som bildas (Naturvårdsverket 1993), det är dock svårt att avskilja alla föroreningar. De föroreningar som avskiljs är sulfater, klorföreningar, ammoniak (NH₃) samt flygaska innehållande tungmetaller och PAH. En del tungmetaller, exempelvis Hg, emitteras dock i gasform. Vid rökgaskondensering avskiljs 50-75 % av halten flygaska och tungmetallerna i rökgaserna avskiljs då tillsammans med flygaskan (Naturvårdsverket 2005).

Vid rökgaskondensering tillvaratas den kvarvarande värmen i rökgaserna och genom denna process ökar anläggningens verkningsgrad. En installation av rökgaskondensering kräver dock att det i anläggningen finns en värmesänka med tillräckligt låg temperatur för att tillvaratagande av värmen från rökgaserna ska vara möjligt. Värmesänkan kan till exempel utgöras av ett fjärrvärmenät (Naturvårdsverket 2005).

Förutom att höja anläggningens verkningsgrad och ta vara på den återstående värmen i rökgaserna, vilket är rökgaskondenseringens huvudsakliga syfte, så är det även en effektiv metod för att rena rökgaserna från föroreningarna oavsett om bränslet varit torrt eller fuktigt

⁵ Lundborg, 2020.

(Naturvårdsverket 2005). Rökgaserna renas oftast inte bara av en metod, utan flera. Vilka rökgasreningsmetoder som väljs beror delvis på rökgasens sammansättning och är mycket viktiga för att inte utsläppskraven för föroreningarna i rökgaserna ska överskridas (Wester 2012).

Vattnet i rökgaserna har tre ursprung dels från den fukt som bildas när H i bränslet förbränns tillsammans med syre (O) och bildar vatten (H_2O) i gasform, dels från fukten i bränslet som förångas och dels från fukten i förbränningsluften (Wester 2012). Ju högre innehåll av H eller ju fuktigare bränslet som förbränns är desto högre blir verkningsgraden med rökgaskondenseringen (Frederiksen & Werner 2015) och därav har användningen av rökgaskondensering blivit allt vanligare i samband med förbränning av fuktiga bränslen eller bränslen med högt innehåll av H (Wester 2012).

Hos värme- och kraftvärmeanläggningar utformas rökgaskondenseringssystemet beroende på drift, bränsle, miljökrav osv. Rökgaskondensering kan ske på tre olika sätt, genom skrubber, tubkylare eller lamellkylare (Naturvårdsverket 1993) och de olika teknikerna spelar en stor roll för avskiljningsgraden av föroreningar från rökgaserna⁶. Generellt har en skrubber högre avskiljningsgrad än tub- och lamellkylare (Naturvårdsverket 2005).

Vid rökgaskondensering i en skrubber är kylvätskan och rökgaserna i direkt kontakt med varandra. Kylvätskan sprayas likt ett finfördelat regn över rökgaserna för att maximera värmeöverföringsytan mellan kylvätskan och rökgaserna samt överföringen av föroreningar till vätskan. Rökgaskondensatet som bildas innehåller dels kylvätskan som sprayats på rökgaserna, dels den kondenserade vattenången och dels de föroreningar som avskilts från rökgaserna. Värmen i rökgaskondensatet återvinns sedan genom att det förvärmer returvattnet från fjärrvärmenätet via en värmeväxlare utanför rökgaskondenseringsanläggningen. Rökgaskondensatet går sedan till rening (Naturvårdsverket 1993).

I tub- och lamellkylare sker kondenseringen med en värmeledande vägg mellan kylmediet, vanligen vatten, och rökgaserna, d.v.s. kylmediet och rökgaserna är aldrig i direkt kontakt med varandra. Detta medför möjligheten att använda fjärrvärmevatten som kylmedium. Fjärrvärmevattnet kyler rökgaserna så fukten i rökgaserna kondenserar samtidigt som fjärrvärmevattnet värms upp av energin som frigörs vid kylningen och kondenseringen. Rökgaskondensatet som bildas innehåller även i detta fall föroreningar från rökgaserna och behöver därmed renas (Kroon 2013).

2.3 RENING AV RÖKGASKONDENSAT

Reningen av rökgaskondensat kan se olika ut på olika anläggningar och beror delvis på sammansättningen av föroreningar i rökgaskondensatet. Nedan beskrivs de reningssteg som är relevanta för denna studie, fler reningssteg går att läsa om i appendix A.

2.3.1 Förbehandling

Fasta partiklar i en lösning kan avskiljas med ett filtermedium. Filtermediet kan både ha formen av en bädd, exempelvis av sand, eller ett ark. När lösningen med de fasta partiklarna passerar genom filtermediet kommer partiklarna att fastna då de är för stora för att ta sig igenom filtret.

⁶ Lundborg, 2020.

Lösningen kommer däremot att strömma ut ur filtret utan partiklarna och lösningens sammansättning förblir densamma (Hellman 2015).

Skaksil

En skaksil används för att sortera ut grövre partiklar från rökgaskondensatet (Spångberg 2008). Det är en mekanisk separationsteknik där partiklar sorteras ut beroende på dess storlek genom vibrationer. Skaksilen består av kammare varvat med silduk av olika storlek i vertikalled. De grövsta partiklarna sorteras ut ur rökgaskondensatet i kammaren högst upp medan de mindre faller igenom tack vare vibrationerna och sorteras ut ur rökgaskondensatet i någon kammare längre ner (AMKCO u.å.). Eftersom sildukarna utsätts för vibrationer kan vibrationsskador bildas på duken. För att undvika detta kan skaksilen användas utan att den driftsätts, d.v.s. utan vibrationer (Goldschmidt *et al.* 2015).

Ultrafilter

Ultrafilter (UF) har på senare tid blivit allt vanligare. UF-aggregatet består av hålfibermembran med en innerdiameter på 0,8 mm. Avskiljningsgraden för ett UF-filter är 1 000 Da (Hellman 2015). Rökgaskondensatet pumpas parallellt med membranytan i en hög hastighet vilket medför att rökgaskondensatet filtreras genom membranytan medan föroreningarna hålls tillbaka (Mercatus u.å.).

UF-anläggningar avskiljer med gott resultat partikelbundna tungmetaller i rökgaskondensatet. De tungmetaller som är lösta i rökgaskondensatet passerar igenom membranet och behöver tas hand om i något senare reningssteg (Hellman 2015).

2.3.2 RO-aggregat

Omvänd osmos, på engelska reverse osmosis (RO), aggregat har uppgiften att avskilja salter från rökgaskondensatet. I RO-aggregatet pressas rökgaskondensatet under högt tryck genom ett membran, salterna hålls tillbaka av membranet medan en del (70–85 %) av rökgaskondensatet, utan salter, släpps igenom. I ett RO-aggregat koncentreras föroreningarna i det så kallade rejektet, vilket också består av en liten del (15–30 %) av rökgaskondensatet. Det som inte tar sig genom RO-membranet och befinner sig i rejektet är nästintill alla salter, ammonium, tungmetaller etc. Avskiljningsgraden för salter i ett RO-aggregat är 95–98 % vilket därmed resulterar i ett litet saltläckage (Hellman 2015).

Permeatet håller så pass hög kvalité att det kan återvinnas, antingen som processvatten eller om det renas ytterligare som spädmatning till pannor eller fjärrvärmevatten. I de fall då permeatet inte ska återvinnas i anläggningen kan det direkt släppas ut till kommunalt avlopp eller recipient då det håller hög kvalitet (Hellman 2015).

Hur rejektet ska tas hand om beror helt på vilka förutsättningar och utformning anläggningen har. I vissa anläggningar kan även rejektet, precis som permeatet, återvinnas så länge föroreningarna i rejektet inte påverkar användningen. I andra anläggningar destrueras rejektet genom att det sprayas in i pannan vilket medför att föroreningarna eldas upp eller genom att det skickas till en speciell destruktionsanläggning. Vilken metod som väljs beror på anläggningen och rejektets sammansättning (Hellman 2015).

I de anläggningar där rejektet varken går att destruera eller återvinna behöver det renas innan det kan lämna anläggningen. Det som bestämmer reningsstegen är anläggningens specifika miljövillkor (Hellman 2015).

2.3.3 Tungmetalljonbytare

Tungmetalljonbytare har använts ett tiotal år till rökgaskondensatrening och är speciellt vanliga hos anläggningar som förbränner avfall och biobränsle. Tungmetallselektiva jonbytare används både som sekundärt reningssteg, exempelvis efter ett reningssteg som inte själv uppfyller utsläppskraven under vissa driftförhållanden, och som huvudsakligt reningssteg (Goldschmidt *et al.* 2015).

Funktion

Tungmetalljonbytare har uppgiften att byta ut oönskade tungmetalljoner i rökgaskondensatet mot ofarliga joner, till exempel natriumjoner (Na^+), vätejoner (H^+) eller hydroxidjoner (OH^-) (Sternier 2004). Utbyte sker i så kallade jonbytarkolonner vilket är cylinderformade tryckkärl innehållande jonbytarmassa (Hellman 2015), se figur 1.



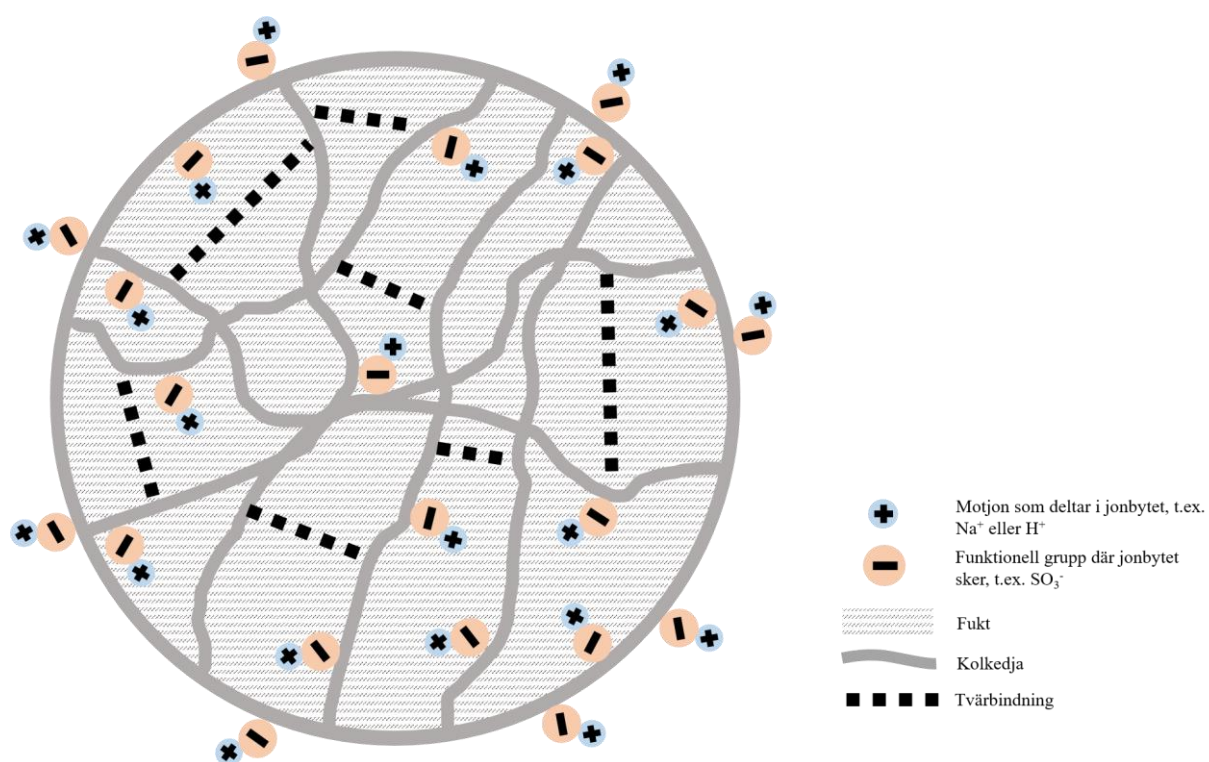
Figur 1. Bild på jonbytarkolonner hos ENA. Rökgaskondensatet går först genom kolonnen längst till höger i bild, Hg-kolonnen, därefter kolonnen i mitten, 2^+ -kolonnen, och sist kolonnen till vänster i bild, As-kolonnen.

Under tiden rökgaskondensatet passerar igenom jonbytarkolonnen, uppifrån och ner, adsorberas de metalljoner i rökgaskondensatet som jonbytarmassan är selektiv för på jonbytarmassan. När alla utbytbara joner, även kallade motjoner, bytts ut mot de farliga tungmetalljonerna har jonbytarmassan mättats och därmed tappat sin funktion, den måste då bytas ut (Sternier 2004).

Jonbytarmassorna kan avskilja både katjoner och anjoner, binder jonbytarmassan katjoner kallas den för katjonbytarmassa och binder den anjoner kallas den för anjonbytarmassa. För katjonbytarmassor är motjonen vanligen H-joner eller Na-joner och för anjonbytarmassor är

motjonen vanligen OH-joner eller kloridjoner (Cl^-). I de fall då metalljonen i rökgaskondensatet och motjonen har samma laddning är jonbytarmassan mer selektiv för den större jonen (Filipsson & Ekengren 1998).

Jonbytarmassan är inte själv löslig i vatten. De jonbytarmassor som idag används är konstgjorda och mycket finkorniga för att få en jämn fördelning av rökgaskondensatflödet mellan kornen samt en stor kontaktyta mot rökgaskondensatet (Vattenteknik aktiebolag 1977). Jonbytarmassan har formen av små sfärer och är uppbyggda av akrylat- eller polystyrenplast som formar långa ihop-nystade kolledjor. Kolledjorna hålls samman av tvärbindingar och på kolledjorna återfinns de funktionella grupper där jonbytet sker, se figur 2. Det är främst inuti jonbytesnystanet som jonbytet sker. De funktionella grupperna håller den så kallade motjonen som byts ut mot metalljonen i rökgaskondensatet vid passage genom jonbytarkolonen (Hellman 2015).



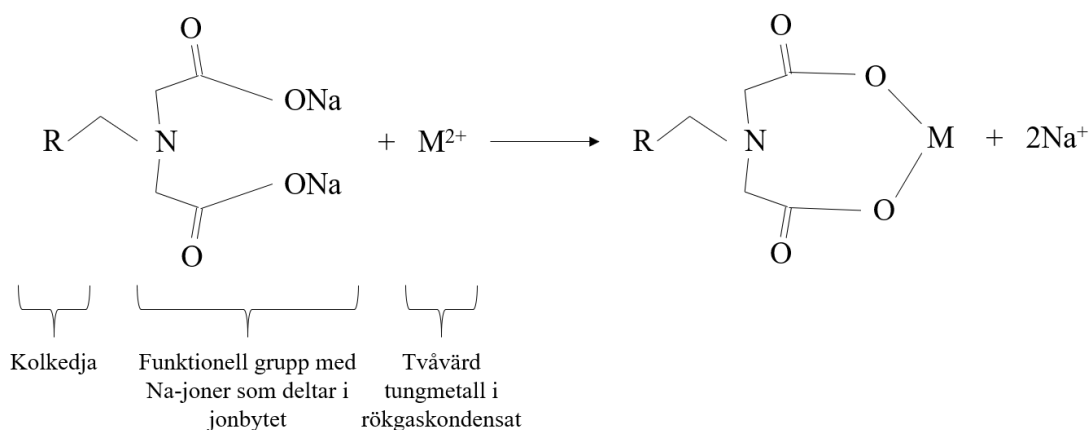
Figur 2. Generell skiss på uppbyggnaden av en katjonbytarmassa och dess ingående komponenter.

Antalet tvärbindingar mellan kolledjorna i jonbytarmassan har en stor betydelse för dess funktion. Ju fler tvärbindingar jonbytarmassan har desto mer motståndskraftig är den mot mekaniskt slitage, dock blir motjonerna mindre lätttrörliga och därmed inte lika lätt utbytbara med föroreningarna i rökgaskondensatet. Kemiskt slitage genom starkt reducerande och oxiderande ämnen samt termiskt slitage genom för höga temperaturer (högre än $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) påverkar också jonbytarmassan. Det som har störst inverkan på hur stora de termiska, kemiska och mekaniska slitagen blir beror på strukturen, jongrupperna och antalet tvärbindingar hos jonbytarmassan (Sternen 2004).

I kondensatreningssystem förkommer främst tre olika sorters tungmetalljonbytare, kvicksilverselektiva jonbytare (Hg -jonbytare), arsenikselektiva jonbytare (As -jonbytare) och

jonbytare selektiva för tvåvärda tungmetaller (2^+ -jonbytare). 2^+ -jonbytaren är specialiserad på att binda tungmetaller hårdare än andra alkaliska jordartsmetaller. Vilken eller vilka jonbytarmassor som behövs till en specifik anläggning beror på anläggningens utformning och vilket bränsle som förbränns (Goldschmidt *et al.* 2015). För att undersöka vilken jonbytarmassa som passar den specifika anläggningen analyseras rökgaskondensatet som ska renas (Hellman 2015).

Tvåvärda tungmetalljoner avskiljs från rökgaskondensatet genom svagt sur katjonbytarmassa innehållande den funktionella gruppen iminodiacetat (IDA). IDA-molekylen har egenskapen att kunna bilda kelatkomplex tillsammans med metalljoner. Starkast binds tvåvärda metalljoner, därefter binds tvåvärda alkaliska jordartsmetalljoner och svagast binds envärda alkalimetalljoner. Detta medför att denna typ av jonbytarmassa är selektiv för 2^+ -tungmetalljoner och har därmed en hög affinitet för exempelvis Pb och Cd (Hellman 2015). Denna typ av jonbytarmassa kan avskilja joner även vid sura pH-värden (Filipsson & Ekengren 1998). I figur 3 nedan visas ett generellt exempel på en tungmetallavskiljning med en 2^+ -jonbytarmassa.



Figur 3. Strukturformel för avskiljning av tvåvärd tungmetalljon i rökgaskondensat med en 2^+ -jonbytarmassa.

För att avskilja Hg från rökgaskondensatet behövs en annan jonbytarmassa. Hg-joner avskiljs från rökgaskondensatet genom katjonbytare innehållande funktionella grupper som tillsammans med specifika tungmetaller bildar kelat. Denna är dock inte enbart selektiv för Hg-joner, även om den främst används till att binda Hg-joner så kan den även binda andra tungmetalljoner (Hellman 2015).

As avskiljs från rökgaskondensatet genom en svagt basisk anjonbytarmassa (Lanxess 2011). Jonbytesmassan består av polystyren med tvärbindingar av divinylbensen innehållande någon av de funktionella grupperna primär-, sekundär- eller tertiäramin (Persson 2005; Socialstyrelsen 2007). As förekommer främst som anjoner vid ett neutralt pH-värde (Johansson 2008) och detta innebär att de kan avskiljas från rökgaskondensatet dock kommer andra As-föreningar att passera igenom⁷.

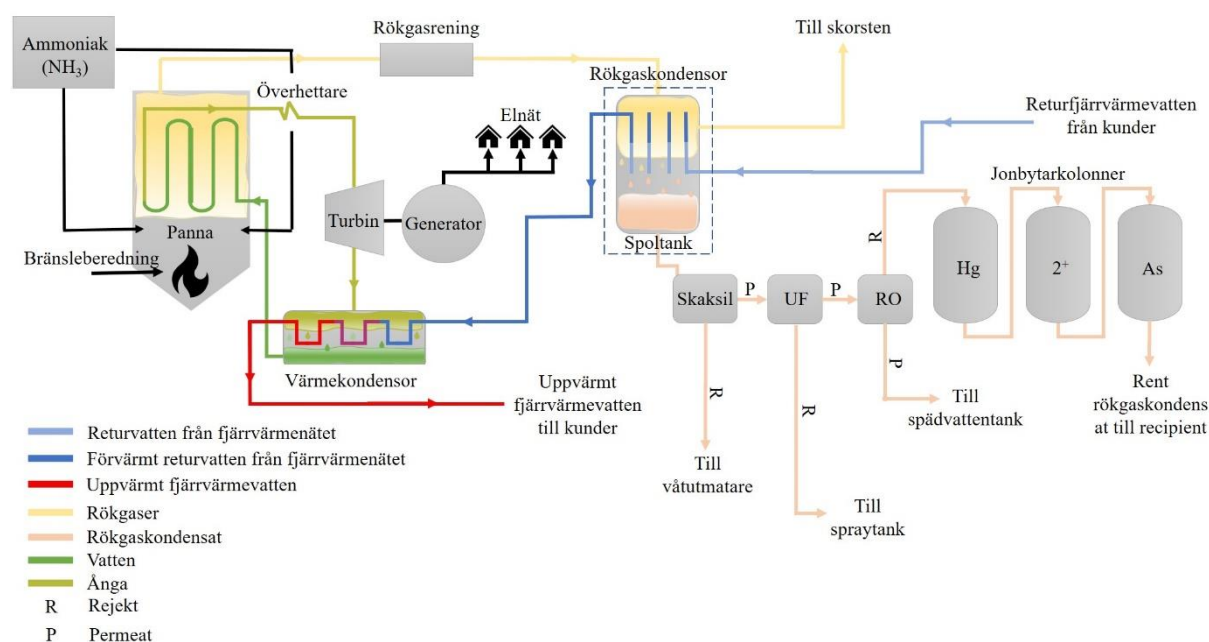
⁷ Peter Gårdhagen, CSO/CTO, Envic-Sense AB, personlig kontakt, 2020.

2.4 ENA ENERGI AB

ENA är ett kraftvärmeverk som är beläget i Enköping och producerar fjärrvärme till cirka 2 000 fjärrvärmekunder i Enköping samt el till det allmänna elnätet (ENA Energi AB u.å.b). Kraftvärmeverket driftsattes i mitten på 90-talet och är dimensionerat för en tillförd effekt på 75 MW. Vanligtvis är kraftvärmeverket i drift mellan september och juni och består av en fastbränsleeldad rosterpanna där biobränslen förbränns (Öberg 2018). ENA förbränner biobränslen i form av RT-flis, grot och skogsflis. RT-flisen som når ENA har återvunnits på olika miljöstationer runt Mälaren (ENA Energi AB u.å.a) och RT-flisen står för 90 % av bränslet som eldas i kraftvärmeverket. De resterande 10 % av bränslet består av grot och skogsflis⁸.

2.4.1 Anläggningen

En förenklad skiss över ENAs anläggning visas i figur 4. Innan bränslet tillförs till pannans eldstad för förbränning passerar det genom bränsleberedningen. I bränsleberedningen sorteras metaller som följer med bränslet ut. Detta görs genom en icke magnetisk och en magnetisk metallavskiljare med syfte att återvinna metallerna samt minimera slitaget och skador på rosterpannan (Öberg 2018). Vid inmatningen till pannan tillförs svavel till bränslet i syfte att minimera bildandet av karbonater⁹. ENA även har vattenkanoner installerade i pannans eldstad för att minska uppkomsten av CO⁸.



Figur 4. Förenklad anläggningsskiss över ENA.

Pannans eldstad är utrustad med en selektiv icke katalytisk rening, förkortat SNCR (Öberg 2018). SNCR har syftet att minska halten kväveoxider (NO_x) i rökgaserna och går ut på att NH₃ sprutas in i eldstaden vid en hög temperatur, ofta sker detta högt upp i eldstaden (Wester 2012).

⁸ Bergsten, 2020.

⁹ Erik Holmén, Produktionschef, ENA Energi AB, personlig kontakt, 2020.

Energien som frigörs i form av värme vid förbränningen värmer vatten i vattenrör i pannan tills vattnet kokar och bildar ånga. Ångan överhettas sedan till en temperatur på 540 °C vid ett tryck på 100 Bar (ENA Energi AB u.å.c). Ångan leds vidare till en turbin där ångans rörelseenergi omvandlas till mekanisk energi (Nationalencyklopedin u.å.a). Den mekaniska energin omvandlas sedan till elektrisk energi i en generator (Nationalencyklopedin u.å.b) som leds ut till elnätet (ENA Energi AB u.å.c). Cirka 30 % av energin omvandlas till el i turbinen och generatören. Efter turbinen leds ångan till värmekondensorn, där tillvaratas ytterligare cirka 60 % av energin genom uppvärmning av fjärrvärmevatten. Vattnet kondenseras igen vid denna process och leds tillbaka in i pannan för att bli uppvärmt på nytt (Öresundskraft 2020).

Rökgaserna som bildas i pannan vid förbränning genomgår rökgasrening innan de når rökgaskondenseringen (Öberg 2018). Fukten i rökgaserna kondenseras till rökgaskondensat som i sin tur förvärmer returvattnet från fjärrvärmenätet. De renade rökgaserna fortsätter från rökgaskondenseringen till skorstenen där de lämnar anläggningen. Rökgaskondensatet, som bildats vid rökgaskondenseringen, genomgår en förbehandling med syfte att öka livstiden för RO-aggregatet. Första steget i förbehandlingen innefattar en skaksil där permeatet går vidare till UF-aggregatet och rejektet leds till våtutmataren. Våtutmatarens vatten innehåller mycket suspenderade partiklar och används för att befukta samt kyla askorna vid askutmatningen innan de skickas för deponering. Från UF-aggregatet går permeatet vidare till RO-aggregatet och rejektet leds till spraytanken. Vätskan i spraytanken används för att spraya rökgaserna vid rökgaskondenseringen med syfte att kyla rökgaserna¹⁰, se figur 4.

RO-aggregatet hos ENA är under analysperioden i denna studie inte i drift, d.v.s. rökgaskondensatet delas inte upp i RO-aggregatet till permeat och rejekt som i figur 4. Permeatet från UF-aggregatet leds därmed direkt till jonbytarkolonner. Om RO-aggregatet varit i drift hade rejekt från RO-aggregatet gått till jonbytarmassorna och permeatet till spädvattentanken. Vattnet i spädvattentanken håller hög kvalitet och används bland annat till att fylla på fjärrvärmenätet. För tillfället köper ENA in stadsvatten för att fylla på fjärrvärmenätet¹¹.

ENA försöker hålla rökgaskondensatets pH-värde runt sju genom hela anläggningen och det renade rökgaskondensatet måste vara neutralt när de lämnar anläggningen¹². Efter jonbytarkolonner leds det renade rökgaskondensatet till dagvattennätet och sedan till Enköpingsån (Öberg 2018). När jonbytarmassorna blivit mättade med tungmetalljoner behöver de bytas mot nya, detta sker ungefär två gånger per driftsäsong (september-juni) . Kostnaden för ett byte ligger på runt hundra tusentals kronor¹¹.

¹⁰ Bergsten, 2020.

¹¹ Bergsten, 2020.

¹² Gårdhagen, 2020.

ENA har tre jonbytarkolonner; först en Hg-kolonn, sedan en 2⁺-kolonn och sist en As-kolonn¹¹, se figur 1. I tabell 1 nedan sammanställs de olika kolonnernas jonbytarmassa.

Tabell 1. Sammanställning av kolonnernas jonbytarmassor under analysperioden.

Jonbytarkolonn	Tillverkare / sort
Hg	Purolite / MTS9200
2 ⁺	Purolite / MTS9300
	Lanxess / Lewatite TP 207
As	Purolite / FerrIX A33E
	Jacobi / Resinex TPX-9002
	Lanxess / Lewatite FO 36

Purolite MTS9200

MTS9200 är applicerbar för avskiljning av Hg från vatten och har motjonen H⁺. Vid drift bör pH-värdet vara mellan 0-7 och rökgaskondensatet bör inte ha en temperatur över 60 °C (Purolite u.å.a.).

Purolite MTS9300

MTS9300 är applicerbar för avskiljning av Cu, kobolt (Co), Ni och Zn från vatten. Den har motjonen Na⁺ och bör inte utsätta för en temperatur över 80 °C (Purolite u.å.b.).

Lanxess Lewatite TP 207

Lewatite TP 207 är en svagt sur katjonbytarmassa som avskiljer tungmetallkationer från svagt sura till svagt basiska lösningar. Från neutraliserade vatten avskiljs tvåvärda kationer i ordningen minskande affinitet, d.v.s. Cu > Pb > Ni > Zn > Cd > Co > Fe(II) > Ca > magnesium (Mg) > Strontium (Sr) > Barium (Ba) >>> Na. Extraktionen av tungmetalljoner med jonbytarmassan påverkas inte av närvaro av till exempel kväveföreningar, multivalenta karboxylsyror och fosfater (Lanxess u.å.).

Purolite FerrIX A33E

FerrIX A33E är applicerbar för avskiljning av As från vatten och har motjonen Cl⁻. Jonbytarmassan bör inte utsättas för temperaturer över 80 °C och det optimala pH-området är mellan 4,5-8,5 (Purolite u.å.c.).

Resinex TPX-9002

Jacobi Resinex TPX-9002 är applicerbar för avskiljning av As från vatten men används även för avskiljning av bland annat antimon (Sb), fosfat, kiseldioxid etc. Jonbytarmassan bör inte utsättas för en temperatur över 80 °C och det optimala pH-området är mellan 4,5-8,5 (Lennotech u.å.).

Lanxess Lewatite FO 36

Lewatit FO 36 är applicerbar för avskiljning av As från vatten och är en svagt basisk anjonbytarmassa. Andra anjoner som exempelvis Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- och SO_4^- har en obetydlig påverkan på absorptionen av As till jonbytarmassan. Dock kan denna jonbytarmassa även binda organiska ämnen som exempelvis negativt laddade urankomplex, ligniner etc. (Lanxess 2011). För denna jonbytarmassa är det optimala pH-värdet 6 och den får inte utsättas för pH-värden under 4 (Lanxess 2011) för då bryts den sönder¹³. Temperaturen under drift bör inte överstiga 60 °C (Lanxess 2011).

Trots att det optimala pH-värdet för de flesta jonbytarmassorna ovan är mellan 4,5–8,5 arbetar de bättre vid lägre pH-värden eftersom alla tungmetaller då befinner sig i jonform. För att tungmetallerna ska bindas av jonbytarmassorna behöver de befinna sig i jonform annars kan jonbytarmassorna fungera som filter och tungmetallerna filtreras ur rökgaskondensatet¹³. Lägre pH-värden på vätskor i anläggningen, exempelvis rökgaskondensat, kan medföra en påskyndning av materialskador såsom korrosion (Hellman 2015).

2.5 EMISSIONSKRAV

Precis som att det finns utsläppskrav för rökgaserna som bildas vid förbränning finns det även utsläppskrav för det vatten som lämnar anläggningen. Vattenreningsanläggningar för rökgaskondensat utformas efter de krav som föreligger och har allt oftare kommit att inkludera tungmetallselektiva jonbytare till följd av de skärpta emissionskraven till vatten (Goldschmidt et al., 2015).

2.5.1 Emissionskrav för ENA

ENA omfattas av tre stycken lagstiftningar med avseende på utsläppskrav på olika skadliga ämnen; Förordningen om förbränning av avfall (SFS 2013:253), bästa tillgängliga teknik för stora förbränningsanläggningar (LCP BAT) samt ett miljötillstånd¹⁴.

Eftersom ENA förbränner fasta avfallsklassade bränslen omfattas anläggningen av SFS 2013:253. Enligt 45§ i SFS 2013:253 regleras månadsvisa emissionsmätningar på det renade rökgaskondensatet med avseende på metaller, exempelvis Hg, Cd, Zn, Pb och As. Enligt 101§ i SFS 2013:253 får maximalt ett prov överskrida utsläppsgränsvärdet per år om inte fler än 20 prov tas per år, vid fler än 20 prov gäller att 5 % av proven per år får överskrida utsläppsgränsvärdet.

LCP BAT härstammar från Europeiska Unionens industriemissionsdirektiv (EID 2010/75/EU) och reglerar förbränningsanläggningar med en installerad tillförd effekt på mer än 50 MW (Naturvårdsverket 2018). LCP BAT offentliggjordes 2017 (Lecomte et al. 2017) och är därmed en relativt ny lagstiftning.

ENA klassas som en miljöfarlig verksamhet och behöver därmed söka tillstånd för verksamheten och villkor för driften (Länsstyrelsen Uppsala län u.å.). Miljötillståndet regleras av miljöbalken och trenden för miljötillstånd i branschen är att kraven över tid har skärpts.

¹³ Gårdhagen, 2020.

¹⁴ Bergsten, 2020.

Miljötilståndet för ENA har utfärdats av länsstyrelsen i Uppsala län och Enköpings kommun är tillsynsmyndighet¹⁴.

Samtliga tre lagstiftningar redovisas varje år och helt separat från varandra, därmed måste alla tas hänsyn till vid utvärdering av prover på rent rökgaskondensat¹⁴. Utsläppsgränsvärdena för metallerna Hg, Cd, Zn, As och Pb i rent rökgaskondensat från SFS 2013:253, LCP BAT samt miljötilståndet sammanställs i tabell 2 nedan.

Tabell 2. Utsläppsgränsvärdena för Hg, Cd, Zn, As och Pb i rent rökgaskondensat enligt SFS 2013:253, LCP BAT samt miljötilståndet.

Parameter	Enhet	Utsläppsgränsvärde SFS 2013:253	Utsläppsgränsvärde LCP BAT	Utsläppsgränsvärde Miljötilstånd
Hg	mg/l	0,030	0,003*	0,030
Cd	mg/l	0,050	0,005*	0,005*
As	mg/l	0,150	0,050	0,030*
Pb	mg/l	0,200	0,020*	0,050
Zn	mg/l	1,500	0,200	0,100*

* Lägsta gränsvärdet för ämnet.

2.6 MÄTNING AV TUNGMETALLKONCENTRATIONER I VATTEN

2.6.1 Extern analys på ackrediterat laboratorium

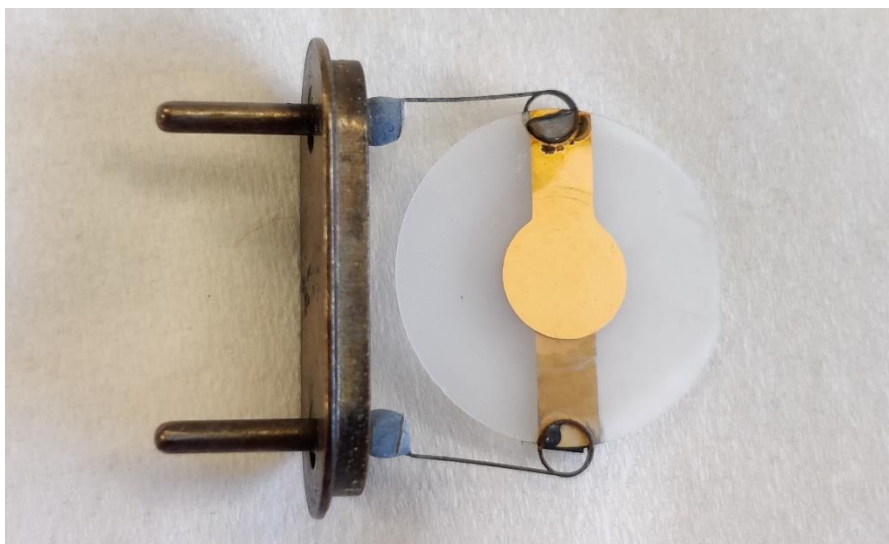
ENA använder sig idag av Eurofins för analys av det renade rökgaskondensatet. Eurofins har laboratorium som både är ackrediterade och certifierade. Prover på det renade rökgaskondensatet tas och skickas till dem varannan vecka under denna studie. I vanliga fall tas prover enbart en gång i månaden. Analysresultaten från Eurofins tar cirka två veckor att få¹⁵ och kostar mellan 2 000-7 000 SEK (Eurofins u.å.) beroende på om dioxin analyseras eller inte. Dessa prov måste tas och skickas för analys och kommer inte kunna ersättas med något annat mätinstrument¹⁵.

2.6.2 Lokal analys med mätinstrumentet FREDD

FREDD är ett analysinstrument som bygger på QCM-teknik (Envic-Sense AB u.å.). QCM-tekniken är mycket känslig och kan mäta mycket små massförändringar inom nanogramområdet (Bruckenstein & Shay 1985). Idag används tekniken främst inom bioteknik och biokemi (Serra 2011). QCM-tekniken innebär att ett mycket tunt kvartskristallchip, se figur 5, placeras mellan två elektroder. Elektroderna skapar ett elektriskt fält över kristallen vilket medför att den börjar oscillera. Kvartskristallens egenfrekvens är känslig för bland annat massförändringar av kristallen (Buttry & Ward 1992; O'Sullivan & Guilbault 1999). Detta utnyttjas vid exempelvis analys av tungmetallhalten i prov genom att mäta den frekvensskillnad som skapas när tungmetallen antingen adsorberas, för Pb, Cd och As, eller absorberas, för Hg,

¹⁵ Bergsten, 2020.

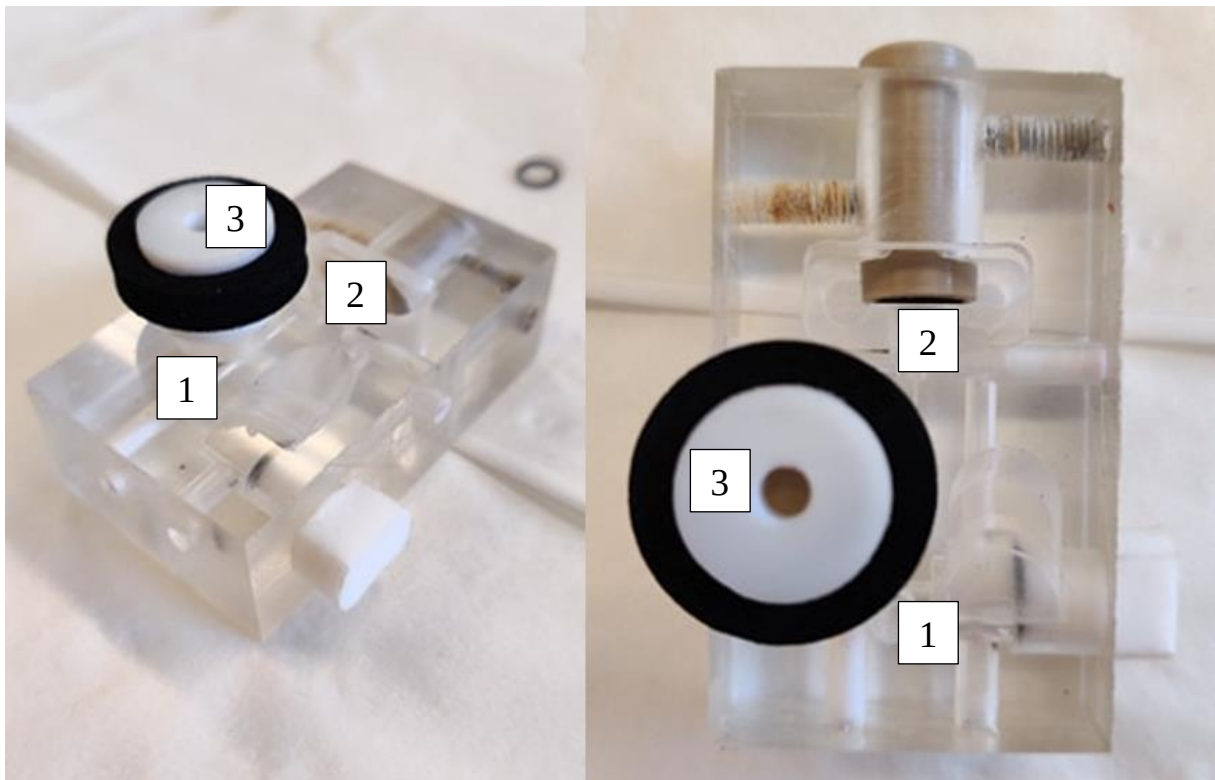
till kristallen. Kvartskristallchipet har en mycket tunn yta (cirka 100 ångström) av guld (Au) som sputtrats dit under vakuum. Au binder inte kemiskt till kvartskristallen och därmed finns det vanligen ett underliggande skikt av exempelvis silver (Ag). Till Au-ytan finns det möjlighet att få andra ämnen att binda, exempelvis svavel (S)¹⁶.



Figur 5. Kvartskristallchipet med tunn, sputtrad Au-yta.

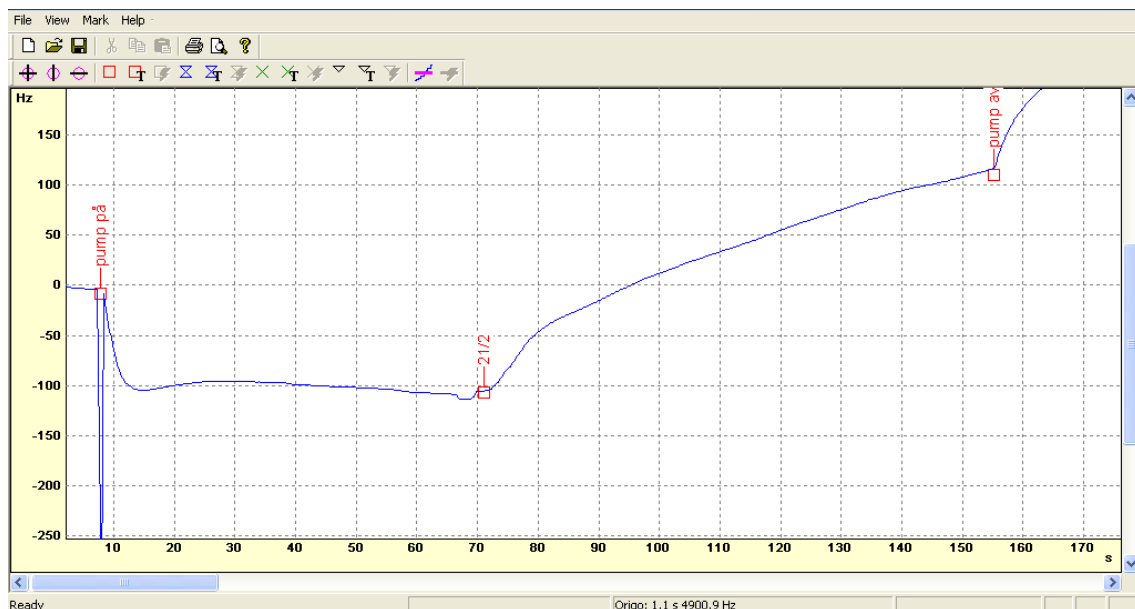
Kvartskristallchipet monteras i en så kallad cell, se figur 6. Cellen består av kanaler som fylls med matris. I punkt 1 i figur 6 injiceras sedan provet som ska analyseras. Blandningen av matris och prov som bildas i cellens kanaler pumpas runt med en virvelpump med inslag av friktions pump, d.v.s. ingen displacementpump, punkt 3 i figur 6. Pumpen skapar två virvlar som säkerställer att blandningen av matris och prov blandas om ordentligt och når kvartskristallchipet, punkt 2 i figur 6. Cirkulationen av blandningen i cellens kanaler sker medsols.

¹⁶ Gårdhagen, 2020.



Figur 6. Cellen som förs in i FREDD fylld med matris. 1. Injiceringshålet för proverna. 2. Platsen där kvartskrystallschipet monteras. 3. Pumpen.

Till FREDD finns ett datorprogram, E-S View, som kontinuerligt loggar kvartskrystallchipets frekvens och ritar det som en kurva i en graf med enheten hertz (Hz) på y-axeln och sekunder (s) på x-axeln, se figur 7.

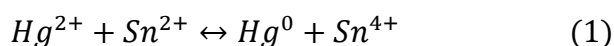


Figur 7. Exempel på graf från datorprogrammet E-S View med prov från den 21 februari 2020. Den blå linjen visar hur frekvensen ändrats på grund av Hg-halten i rökgaskondensatproven.

Ytbehandlingar på kvartskristallchipet

Kvartskristallen ytbehandlas med olika peptider som är anpassade och selektiva för den tungmetallen som ska analyseras. Peptidkedjornas ena ände består av S som fäster till Au-ytan på kvartskristallen och den andra sidan fångar upp tungmetallen. För Pb och Cd används samma peptid och där skiljs tungmetallerna åt genom prepareringen av provet, se figur C1-C4 i appendix C, medan en annan peptid används för As¹⁷.

Vid analys av Hg ytbehandlas inte kvartskristallchipet med någon peptid utan då används den rena Au-ytan eftersom Au och Hg amalgamerar tillsammans, d.v.s de binder inte till varandra kemisk utan atomerna finns separat i en blandning. För att Hg ska amalgamera tillsammans med Au behöver Hg vara atomärt, d.v.s oladdat, och i vattenproverna befinner sig Hg i jonform. För att vid analys få Hg att binda till Au-ytan innehåller martisen tenndiklorid (SnCl₂), se figur C6 appendix C. Efter att ett prov innehållande Hg injiceratis i cellen börjat ett utbyte av elektroner ske i lösningen mellan Sn och Hg enligt ekvation 1¹⁷.



Tenn (Sn) är ett reduktionsmedel, d.v.s. gärna lämnar bort elektroner och i detta fall till Hg så att Hg blir atomärt och kan reagera med Au-ytan på kristallen. Ekvation 1 är en jämviktsreaktion vilket innebär att när Au-ytan reagerar med Hg⁰ och plockar upp det från lösningen kommer mer Hg⁰ skapas i lösningen som då också kommer reagera tillsammans med Au-ytan på kristallen. Kvartskristallchipet kommer därmed bli tyngre och tyngre med tiden och det kommer ge en annorlunda form på kurvan som ritas av E-S View¹⁷, mer om det under avsnitt 3.2.4.

För närvarande kan FREEDD enbart mäta halter av fyra tungmetaller, Pb, Cd, As samt Hg i rökgaskondensat och detta beror på att det enbart finns ytbehandlingar för de fyra tungmetallerna. Cd kan dock mätas och användas som indikator för Zn eftersom 2+-jonbytarmassan har högre affinitet för Zn än för Cd. Detta betyder att om man har låga halter Cd i rökgaskondensatet kan det enkelt översättas till att även Zn-halten är låg¹⁸.

Kostnad

Kostnaden för analys av ett prov med FREEDD är cirka 100 SEK. I priset ingår färdigmonterad cell samt färdigblandade kemikalier som behövs till provprepareringen, se figur C2, C4, C6 samt C8 i appendix C.

¹⁷ Gårdhagen, 2020.

¹⁸ Gårdhagen, 2020.

3 METOD

Rökgaskondensatprover hämtades från ENA en gång i veckan och analyserades med mätinstrumentet FREEDD hos Envic-Sense AB i Västerås. Andra alternativ för lokal provtagning och analys har inte undersökts. Nedan beskrivs hur resultatet tagits fram för studien.

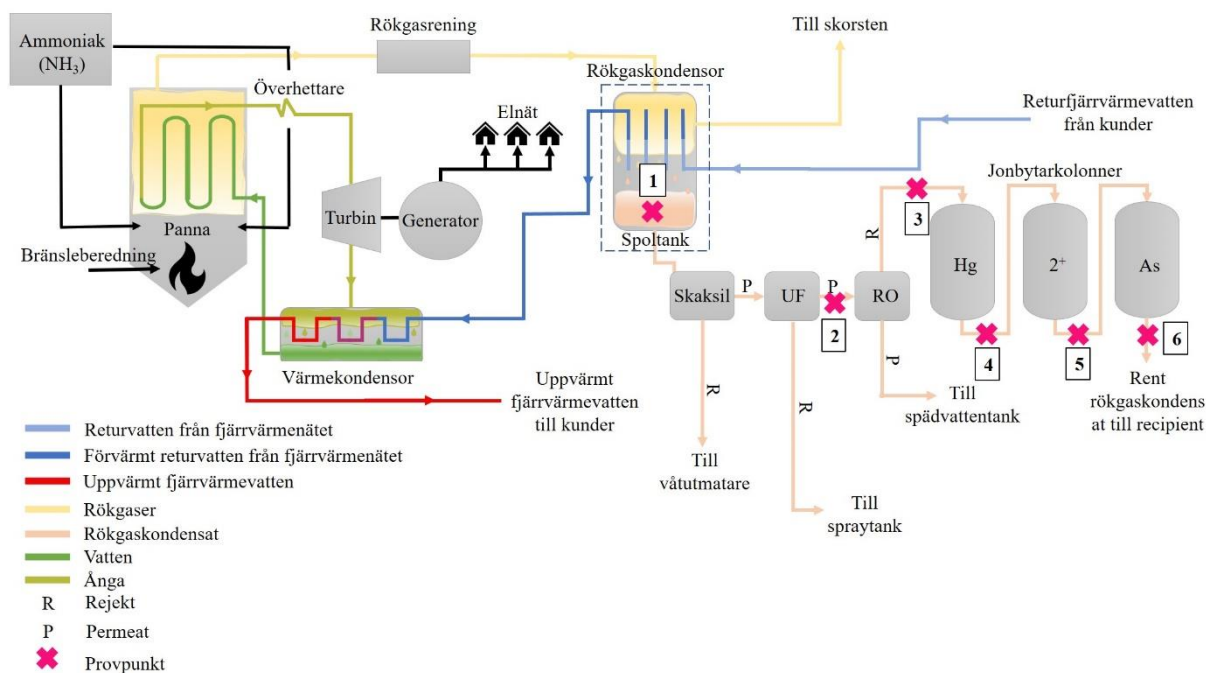
3.1 UTTAG AV RÖKGASKONDENSATPROVER PÅ ENA

Vattenprover togs efter rökgaskondenseringen en gång i veckan mellan datumen 24 januari 2020 och 20 mars 2020 med undantag för 6 mars 2020 då jonbytarmassan i jonbytarkolonnerna byttes, se tabell 3.

Tabell 3. Sammanställning av datum under år 2020 då prover togs samt när jonbytarmassorna byttes.

Datum	Kommentar
24 januari 2020	
31 januari 2020	
7 februari 2020	
14 februari 2020	
21 februari 2020	
26 februari 2020	
6 mars 2020	Byte av jonbytarmassor
13 mars 2020	
20 mars 2020	

Proverna togs från sex olika punkter hos ENA och numrerades mellan 1–6, där provpunkt 1 var först i flödesriktningen, se figur 8. I figur B1 i appendix B finns bilder på respektive provpunkt.



Figur 8. Förenklad anläggningsskiss över ENA inklusive provpunkterna.

De tungmetaller som analyserades i de olika provpunkterna varierade och har sammanställts tillsammans med namnen på respektive provpunkt i tabell 4.

Tabell 4. Tabell över de sex provpunkterna där rökgaskondensat hämtades en gång i veckan mellan datumen 24 januari 2020 och 20 mars 2020.

Nummer på provpunkt utifrån flödet på rökgaskondensatet	Namn på provpunkt	Metall som provtagits
1	Spoltank	Pb och Cd
2	RO-feedtank	Pb och Cd
3	Mellan RO-feedtank och Hg-kolonn	Pb och Cd
4	Mellan Hg- och 2 ⁺ - kolonn	Pb och Cd
5	Mellan 2 ⁺ - och As- kolonn	Pb och Cd
6	Rent rökgaskondensat	Pb, Cd, Hg och As

Varje vattenprov fylldes i en glasflaska med volymen 0,5 l, se figur B2 i appendix B. Glasflaskorna togs sedan till laboratoriet hos Envic-Sense AB där rökgaskondensatet analyserades.

3.2 ANALYS AV RÖKGASKONDENSATPROVER

För analys av halten i rökgaskondensatproverna användes mätinstrumentet FREEDD, andra alternativ har inte undersökts. På varje rökgaskondensatprov mättes pH-värdet, Pb- och Cd-halten. För provpunkt 6 mättes även Hg- och As-halten. Tiden för preparering av sex provpunkter samt analystiden för en provpunkt klockades.

3.2.1 Tidsåtgång

Då tidsåtgången för en lokal provtagning och analys med mätinstrumentet FREEDD är intressant för framtida implementeringar för ett kraftvärmeverk så klockades tiden för preparering av sex provpunkter för respektive metall. Även tiden det tog för att analysera en provpunkt klockades. Tidsåtgången är sammanställd under avsnitt 4.1.1. I denna studie bereddes kemikalier och cellen monterades med syfte att öka förståelsen för vad som sker kemiskt och tanken bakom tekniken. Detta är inget personalen på anläggningarna kommer behöva göra då kemikalier levereras färdigblandade och cellen färdigmonterad.

3.2.2 Mätning av pH-värde

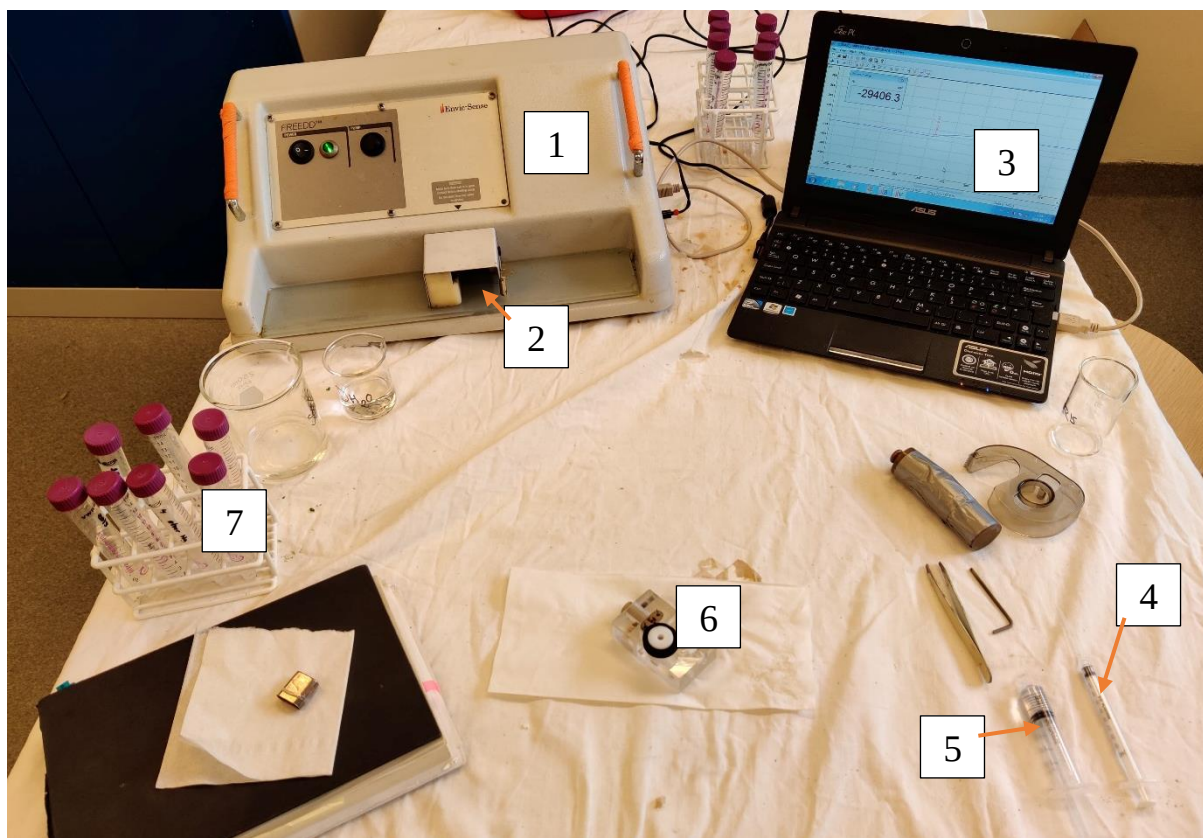
Innan pH-värdet mäts vänds flaskan upp och ner ett antal gånger för att eventuella suspensioner som sedimenterat till botten ska blandas jämnt i rökgaskondensatet. pH-värdet mäts på varje provflaska med en pH-penna. Därefter hälls en liten mängd rökgaskondensat till en bägare för att underlätta mätningen. En pH-penna placeras i bägaren med rökgaskondensat och pH-värdet lästes av efter en stund. Detta upprepades för varje rökgaskondensatprov från alla olika provpunkter.

3.2.3 Preparering av prover

Innan proverna kan injiceras i FREEDD och analyseras måste de prepareras för den specifika metallen som ska analyseras. Detta gjordes enligt instruktionerna i figur C1-C8 i appendix C.

3.2.4 Analys av prover

Analysen av proverna gjordes med mätinstrumentet FREEDD, uppställningen av FREEDD och tillbehören för analys ses i figur 9.



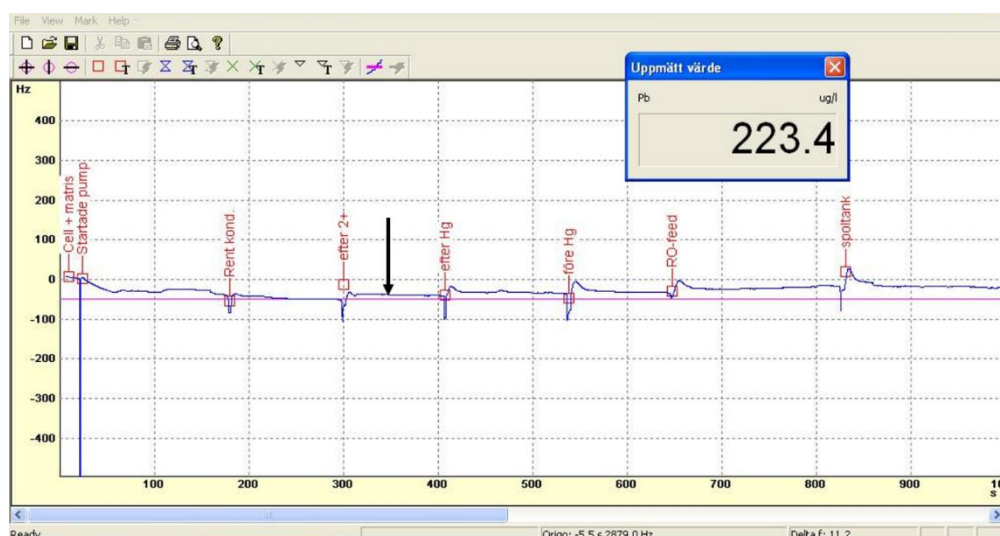
Figur 9. Uppställningen av FREEDD och tillbehören för analys. 1. Mätinstrumentet FREEDD. 2. Cellens plats i FREEDD. 3. Dator med FREEDDs datorprogram E-S View öppet. 4. Injiceringspruta för prov. 5. Spruta som användes för att fylla matris i cellen. 6. Färdigmonterad cell. 7. Prover redo för analys.

Cellen monterades och sedan fylldes den med matris. Det viktiga var att inga luftbubblor fanns kvar i cellens kanaler eftersom de i så fall skulle störa cirkulationen och därmed påverka resultatet. Matris-blandningen varierade beroende på vilken tungmetall som skulle analyseras, se figur C2, C4, C6 och C8 i appendix C.

Cellen sattes sedan in i FREEDD och datorprogrammet E-S View som ritade kurvan för frekvensändringen öppnades på datorn. E-S View började direkt att rita en kurva. Pumpen sattes därefter igång så att en cirkulation uppstod i cellens kanaler. Därefter injicerades 0,1 ml av det preparerade provet till FREEDD genom injiceringshålet i cellen. En frekvensändring ritades upp av E-S View beroende på hur mycket av tungmetallen som fastnat på kristallen.

Avläsning av Pb-, Cd- och As-halt

För Pb, Cd och As kan nästa prov injiceras då kurvan börjar stabilisera sig kring ett värde och då injiceras 0,1 ml av nästa prov. För Pb och Cd analyserades samtliga sex provpunkter varje provdatum och då injicerades det prov med förväntat lägst halt först, d.v.s provpunkt 6. Ett exempel på en sådan graf visas i figur 10.



Figur 10. Exempel på graf från datorprogrammet E-S View med prov från den 21 februari 2020. Den blå linjen visar hur frekvensen ändrats på grund av Pb-halten i rök-gaskondensatproven. "Rent kond." är provpunkt 6, "efter 2+" är provpunkt 5, "efter Hg" är provpunkt 4, "före Hg" är provpunkt 3, "RO-feed" är provpunkt 2 och "spoltank" är provpunkt 1. Den rosa linjen används som nolläge vid avläsning av halten vid den svarta pilen. Den svarta pilen illustrerar datorns muspekare som hålls på kurvan och ger värdet på halten i det lilla fönstret uppe till höger i figuren. Grafens y-axel har enheten hertz (Hz) och x-axeln enheten sekunder (s).

I E-S View skrevs sedan omvandlingsfaktorn in för tungmetallen som analyserades. Omvandlingsfaktorerna som användes för Pb, Cd och As¹⁹ återfinns i tabell 5 nedan.

Tabell 5. Respektive tungmetalls omvandlingsfaktor, d.v.s. hur mycket 1 Hz motsvarar i halt av metallen.

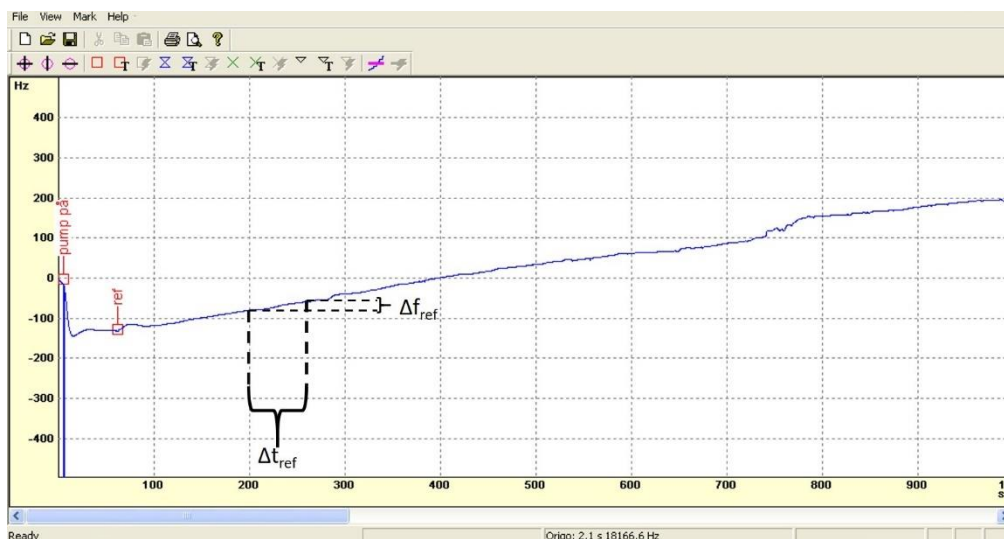
Tungmetall	Omvandlingsfaktor
Pb	1 Hz = 20 µg/l
Cd	1 Hz = 5 ng/l
As	1 Hz = 20 µg/l

För Pb, Cd och As avlästes halten i provet genom en inbygg funktion med en vågrät rosa linje. Linjen placerades på den del av kurvan som stabiliserats från tidigare injicering (rent kond.), se figur 10, och kommer utgöra ett nolläge för avläsningen av nästa injicerade prov (efter 2+). Muspekaren placerades då på delen av kurvan där den hade stabiliserats igen efter nästa injicering, se svarta pilen i figur 10, och halten kunde avläsas.

¹⁹ Gårdhagen, 2020.

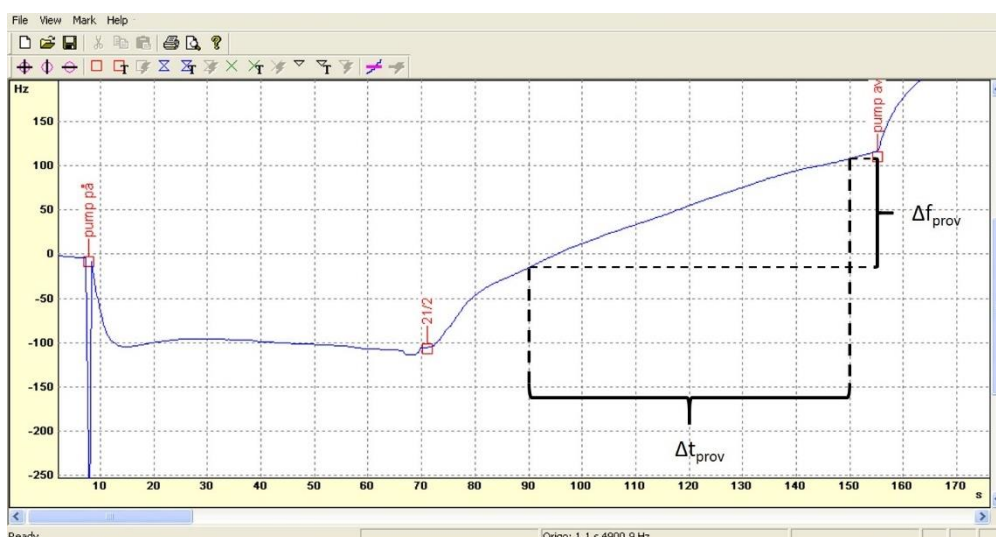
Avläsning av Hg-halt

Då mer och mer Hg^0 fastnar på Au-ytan på kvartskristallchipet, på grund av den jämviktsreaktion som gäller mellan Hg^{2+} och Sn^{2+} i kanalerna i cellen, ökade hela tiden frekvensen på kvartskristallen. E-S View ritade detta som en rät linje med en viss lutning beroende på Hg-halten i provet. Då Hg inte har någon omvandlingsfaktor togs en referensgraf fram. Detta gjordes genom att ett prov med känd Hg-halt ($100 \mu\text{g/l}$) blandades och injicerades i FREEDD, se figur 11.



Figur 11. Referensgraf från blandat prov med känd Hg-halt ($100 \mu\text{g/l}$). Den blå linjen visar hur frekvensen ändrats på grund av Hg-halten i provet. Δf_{ref} är frekvensskillnaden under tiden Δt_{ref} . Grafens y-axel har enheten hertz (Hz) och x-axeln enheten sekunder (s).

Referenskurvas lutning är direkt proportionell mot lutningen på de andra provpunkternas kurva, ett exempel på en provpunkts Hg-kurva visas i figur 12 nedan.



Figur 12. Exempel på graf från datorprogrammet E-S View med prov från provpunkt 6 den 21 februari 2020. Den blå linjen visar hur frekvensen ändrats på grund av Hg-halten i rök-gaskondensatprovet. Δf_{prov} är frekvensskillnaden under tiden Δt_{prov} . Grafens y-axel har enheten hertz (Hz) och x-axeln enheten sekunder (s).

För att få fram Hg-halten i ett prov utlästes först frekvensskillnaden (Δf_{ref}) under en bestämd tid (Δt_{ref}) för referenskurvan. Exempelvis valdes Δt_{ref} till 60 sek i referensgrafén, figur 11, och detta gav att Δf_{ref} blev 20 Hz. En graf från ett prov valdes sedan, exempelvis för provpunkt 6 den 21 februari 2020, se figur 12. Samma tidsintervall användes, d.v.s. Δt_{prov} valdes till 60 s. Δf_{prov} under det valda tidsintervallet utlästes till 120 Hz. Förhållandet mellan Δf_{prov} och Δf_{ref} beräknades enligt ekvation 2.

$$\frac{\Delta f_{prov}}{\Delta f_{ref}} = \frac{120 [Hz]}{20 [Hz]} = 6 \quad (2)$$

Förhållandet mellan referensprovet och provet från den 21 februari multipliceras sedan med den kända halten av Hg i referensprovet (100 µg/l) enligt ekvation 3 för att beräkna Hg-halten i provet från provpunkt 6 den 21 februari 2020.

$$6 \cdot 100 [\mu g/l] = 600 \mu g/l = 0,6 mg/l \quad (3)$$

Halten Hg i provet från provpunkt 6 den 21 februari 2020 vart därmed 0,6 mg/l. Detta upprepades sedan för de andra provtillfällena.

3.3 VERIFIERING MOT ACKREDITERAT LABORATORIUM

En jämförelse av analysresultatet från FREEDD gjordes även mot analysresultaten från det ackrediterade laboratoriet Eurofins. Detta gjordes med syfte att kontrollera trovärdigheten i analysresultatet från FREEDD. Eurofins analysresultat sammanställs i avsnitt 4.2. Proverna som skickas till Eurofins tas enbart från provpunkt 6, se figur 8.

4 RESULTAT

I följande avsnitt har resultatet för mätinstrumentet FREEDD samt resultatet från det ackrediterade laboratoriet Eurofins sammanställts i grafer och tabeller. Först visas resultatet för mätinstrumentet FREEDD och sedan visas Eurofins resultat.

4.1 ANALYSRESULTAT FRÅN FREEDD

Nedan visas resultat från mätinstrumentet FREEDD samt den klockade tiden av momenten och pH-värdena på proverna tagna de olika datumen.

4.1.1 Tidsåtgång

Tiden för preparering av proverna varierade beroende på vilken tungmetall prover förbereddes för. En sammanställning av tidsåtgången visas i tabell 6 nedan. I tiderna inräknas väntetid, beredning av kemikalier som behövs för preparering, uppvägning av jonbytarmassa och förberedning av jonbytarsprutor, diskning etc.

Tabell 6. Sammanställning av tidsåtgången för preparering av sex provrör.

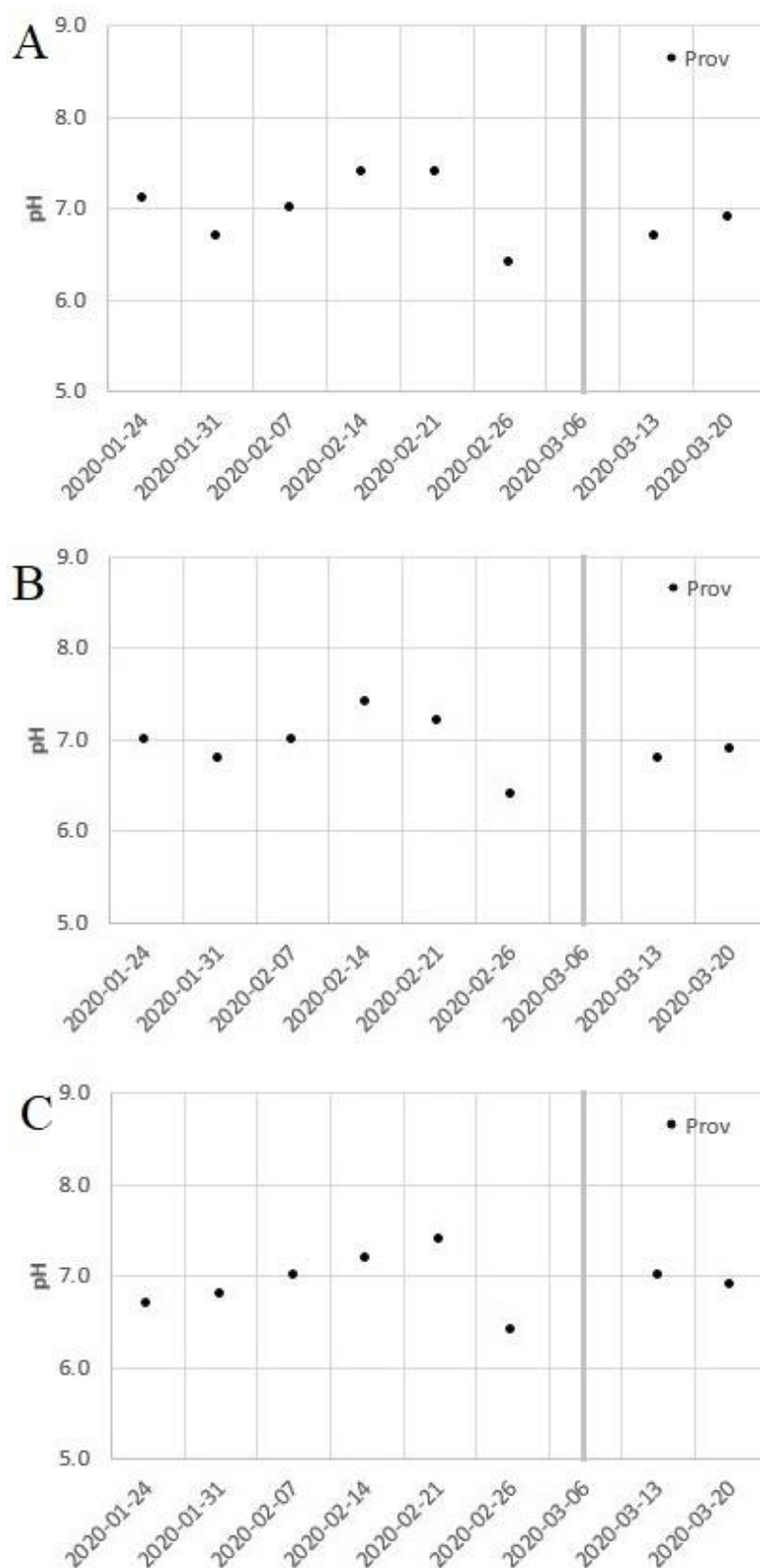
Tungmetall	Tidsåtgång (6 st provpunkter)
Pb	Cirka 1 h och 15 min
Cd	Cirka 1 h och 40 min
Hg	Cirka 40 min
As	Cirka 1 h

Analystiden för en provpunkt för samtliga tungmetaller var densamma eftersom arbetsförloppet är detsamma. Analys av ett provrör tog i medel 15 min och till tiden inkluderas mätning av grundfrekvens på kristallen, montering av cellen, tidsåtgången för att fylla cellen med matris, injicering, väntetid på eventuella resultat samt tvätt och torktid för cellen. Beredning av kemikalier samt montering av cell behöver inte personal på anläggningar göra, det levereras färdigt till anläggningen.

4.1.2 pH-värde

I figur 13 visas hur pH-värdet har varierat i rökgaskondensatet de olika datumen, i figur 13 A visas resultatet för provpunkt 4, i figur 13 B visas resultatet för provpunkt 5 och i figur 13 C visas resultatet för provpunkt 6. pH-värdena i provpunkterna 4, 5 och 6 skiljer sig inte mycket. pH-värdet hålls kring sju med liten variation över tiden men pH-värdet i graf A, B och C håller samma trend.

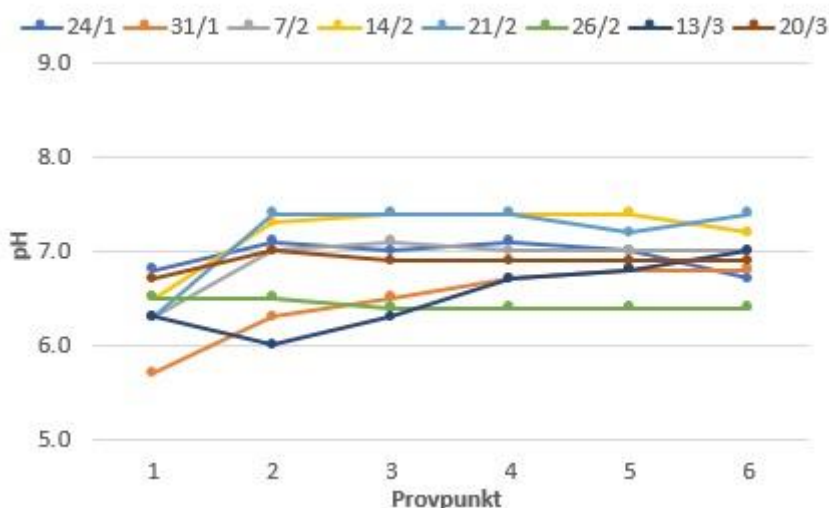
Det lägsta pH-värdet för provpunkt 4, 5 och 6 uppmättes för prov taget den 26 februari 2020 till 6,4 i samtliga provpunkter. Det högsta pH-värdet för provpunkt 4 uppmättes till 7,4 i prov taget den 14 februari 2020 samt den 21 februari 2020. För provpunkt 5 uppmättes det högsta pH-värdet till 7,4 i prov taget den 14 februari 2020. För provpunkt 6 uppmättes det högsta pH-värdet i prov taget den 21 februari 2020 till 7,4. I tabell D1 i appendix D återfinns de uppmätta pH-värden för de olika provdatumen.



Figur 13. I graferna visas resultatet för hur pH-värdet har varierat i provpunkt 4, 5 och 6 de olika datumen. I graf A visas resultatet för provpunkt 4, i graf B visas resultatet för provpunkt 5 och i graf C visas resultatet för provpunkt 6. Den grå lodräta linjen illustrerar bytet av jonbytarmassor den 6 mars 2020 då ingen provserie togs.

I figur 14 visas resultatet för hur pH-värdet har varierat i flödesriktningen, från provpunkt 1 till provpunkt 6, under de olika datumen. pH-värdet varierar mest genom provpunkterna den 31 januari 2020 samt den 13 mars 2020. Den 31 januari 2020 varierade pH-värdet i provpunkterna mellan 5,7–6,8 och den 13 mars 2020 varierade pH-värdet mellan 6,0–7,0.

Den 26 februari 2020 var pH-värdet lågt genom samtliga provpunkter jämfört med de andra datumen, det varierade mellan 6,4 och 6,5. För datumen 14 februari 2020 och 21 februari 2020 var pH-värdet högst genom provpunkterna 2 till 6, pH-värdet varierade i dessa punkter mellan 7,2–7,4.



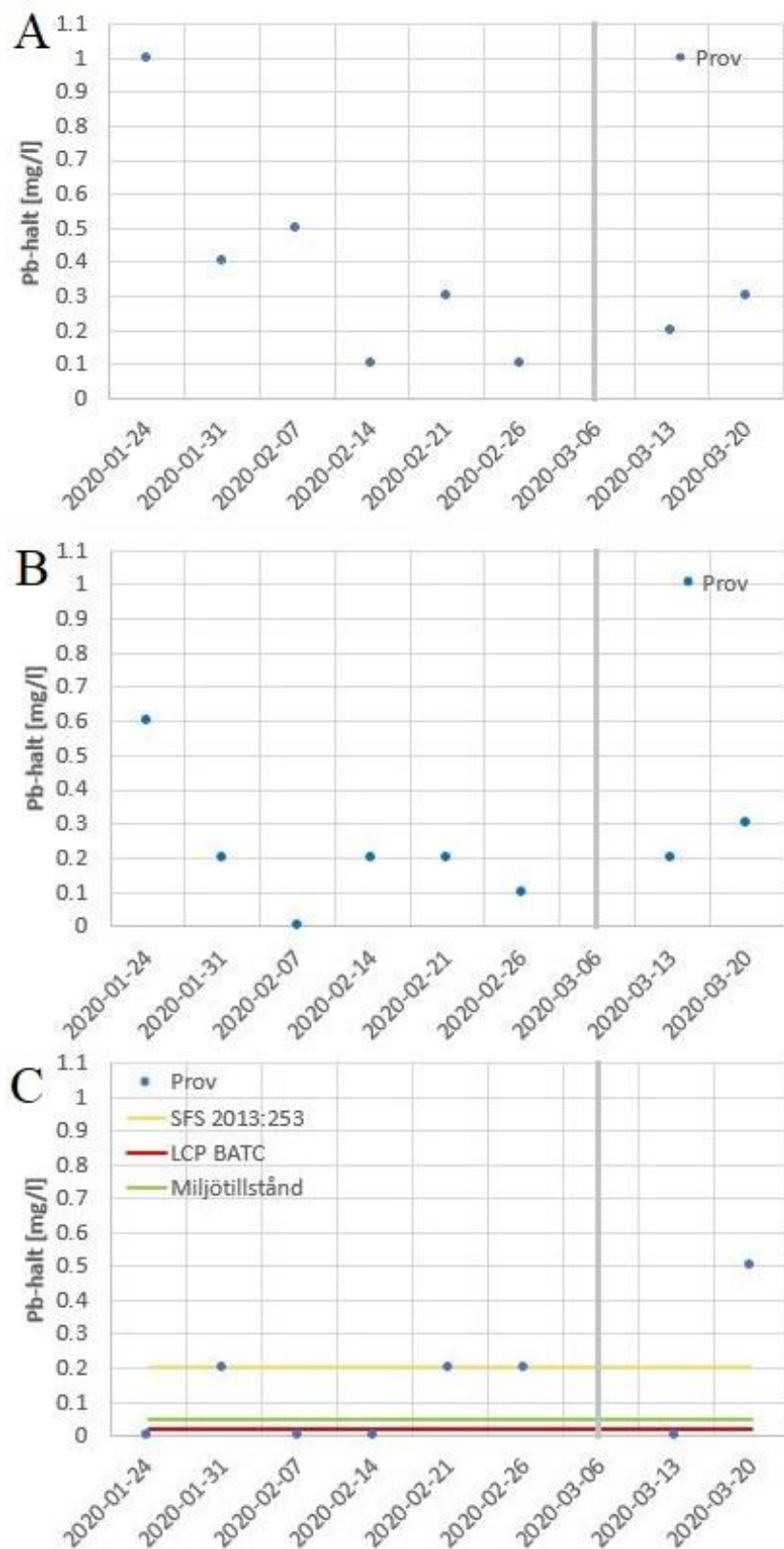
Figur 14. Grafen visar hur pH-värdet varierat i flödesriktningen, från provpunkt 1 till provpunkt 6, för de olika provdatumen.

4.1.3 Resultat för Pb

I figur 15 visas hur halten Pb i rökgaskondensatet varierat i provpunkt 4 till 6 under de olika provdatumen, i figur 15 A visas resultatet för provpunkt 4, i figur 15 B visas resultatet för provpunkt 5 och i figur 15 C visas resultatet för provpunkt 6. I figur 15 A syns en nedåtgående trend i Pb-halten i provpunkt 4 fram till 6 mars 2020 då byte av jonbytarmassorna skedde, därefter kan en ökning skymtas. Den högsta halten av Pb i provpunkt 4, uppmättes i prov taget den 24 januari 2020 till 1,0 mg/l. I provpunkt 4, uppmättes de lägsta halterna av Pb i prov taget den 14 februari 2020 och den 26 februari 2020 till 0,1 mg/l.

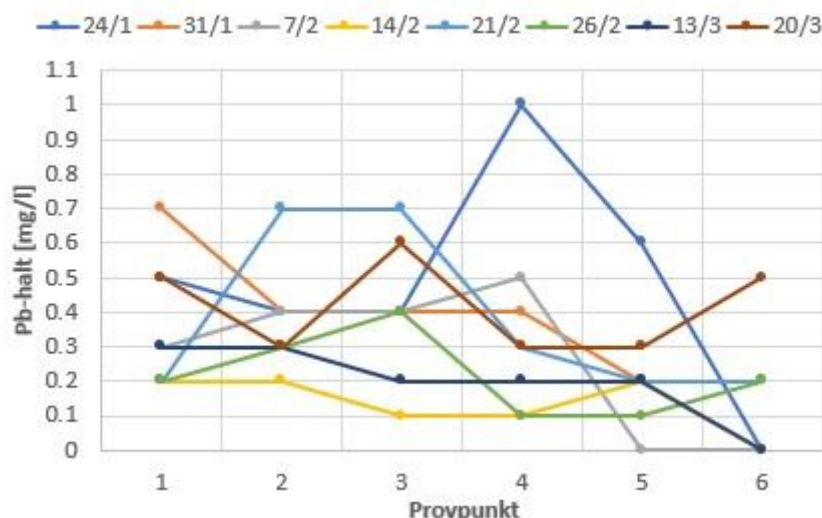
I figur 15 B syns också en nedåtgående trend i Pb-halten i provpunkt 5, dock inte lika kraftig som i provpunkt 4, figur 15 A. Från och med den 14 februari 2020 till den 26 februari 2020 var Pb-halten relativt jämn. Även här kan en ökning av Pb-halten skymtas efter bytet av jonbytarmassorna den 6 mars 2020. Lägst Pb-halt uppmättes till 0,0 mg/l i prov taget 7 februari 2020 och högst Pb-halt uppmättes till 0,6 mg/l i prov taget 24 januari 2020.

I figur 15 C syns Pb-halten i provpunkt 6, d.v.s det rena kondensatet som lämnar anläggningen. Pb-halten var relativt konstant med undantag för 20 mars 2020 då halten avviker till 0,5 mg/l. Datumen 31 januari 2020, 21 februari 2020, 26 februari 2020 samt 20 mars 2020 överstegs det styrande gränsvärdet LCP BAT (0,02 mg/l). Pb-halterna uppmättes till 0,2 mg/l i prover tagna 31 januari 2020, 21 februari 2020 samt 26 februari 2020 och den 20 mars 2020 till 0,5 mg/l. I tabell D2 i appendix D återfinns de uppmätta Pb-halterna för de olika provdatumen.



Figur 15. I graferna visas resultatet för hur Pb-halten har varierat i provpunkt 4, 5 och 6 de olika datumen. I graf A visas resultatet för provpunkt 4, i graf B visas resultatet för provpunkt 5 och i graf C visas resultatet för provpunkt 6. Den grå lodräta linjen illustrerar bytet av jonbytarmassor den 6 mars 2020 då ingen provserie togs. I graf C visas gränsvärdena för det rena rökgaskondensatet som vågräta linjer.

I figur 16 visas resultatet för hur Pb-halten varierat i flödesriktningen, från provpunkt 1 till provpunkt 6, under de olika datumen. Pb-halten varierade mycket mellan de olika datumen och genom flödet, det går inte att se någon tydlig trend. Det datumet med störst variation genom provpunkterna är 24 januari 2020, i den provserien uppmättes den högsta Pb-halten till 1,0 mg/l i provpunkt 4 och den lägsta Pb-halten till 0,0 mg/l i provpunkt 6. Det datumet med minst variation i flödesriktningen är den 14 februari 2020, i den provserien uppmättes den högsta Pb-halten till 0,2 mg/l i provpunkt 1, 2 samt 5. Den lägsta Pb-halten i provserien som togs 14 februari 2020 uppmättes till 0,0 mg/l i provpunkt 6.

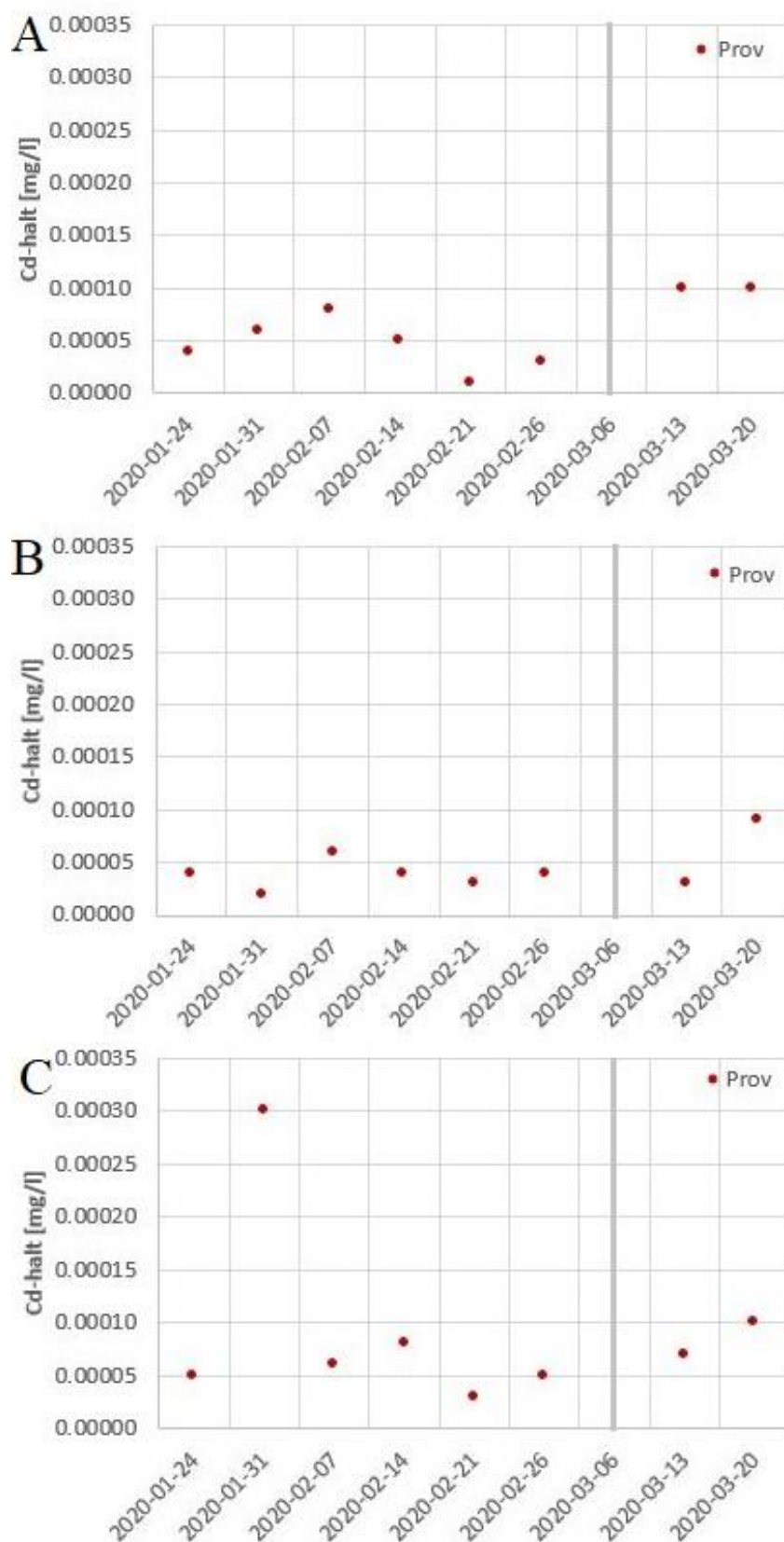


Figur 16. Grafen visar hur Pb-halten varierat i flödesriktningen, från provpunkt 1 till provpunkt 6, för de olika provdatumen.

4.1.4 Resultat för Cd

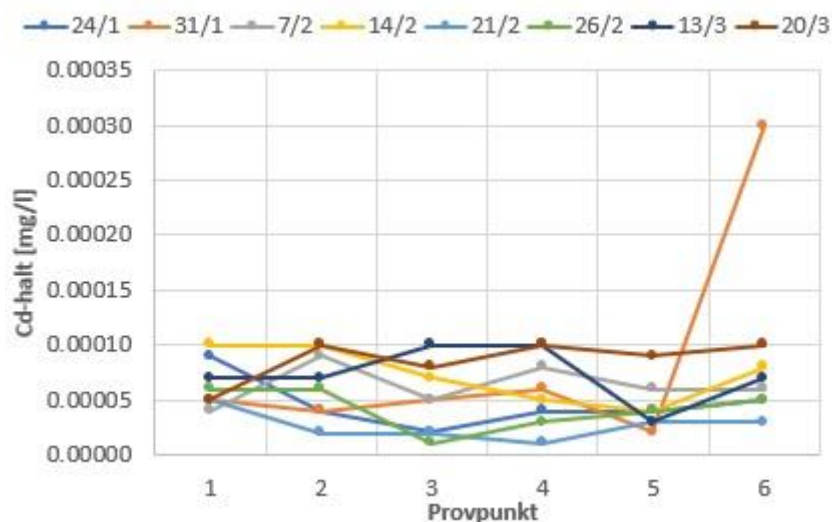
I figur 17 visas hur halten Cd i rökgaskondensatet varierat i provpunkt 4 till 6 under de olika provdatumen, i figur 17 A visas resultatet för provpunkt 4, i figur 17 B visas resultatet för provpunkt 5 och i figur 17 C visas resultatet för provpunkt 6. I figur 17 A och B syns efter 7 februari 2020 en nedåtgående trend av Cd-halten fram till och med 21 februari 2020, därefter, den 26 februari 2020, ökar halten Cd i provet. För samtliga grafer i figur 17 syns att Cd-halten ökat efter bytet av jonbytarmassor den 6 mars 2020. Figur 17 B och C har liknande trend med undantag för den 31 januari 2020 samt den 7 februari 2020.

I figur 17 A, provpunkt 4, var den högsta uppmätta Cd-halten 0,00010 mg/l, den uppmättes 13 mars 2020 och 20 mars 2020. Den lägsta Cd-halten i provpunkt 4 uppmättes till 0,00001 mg/l den 21 februari 2020. I provpunkt 5, figur 17 B, uppmättes den högsta Cd-halten till 0,00009 mg/l den 20 mars 2020 och den lägsta Cd-halten uppmättes till 0,00002 mg/l den 31 januari 2020. I figur 17 C, provpunkt 6, uppmättes den högsta Cd-halten till 0,00030 mg/l den 31 januari 2020 och den lägsta Cd-halten uppmättes till 0,00003 mg/l den 21 februari 2020. De lägsta och bestämmande gränsvärdena för Cd är Miljötilståndet (0,005 mg/l) samt LCP BAT (0,005 mg/l). I tabell D3 i appendix D återfinns de uppmätta Cd-halterna för de olika provdatumen.



Figur 17. I graferna visas resultatet för hur Cd-halten har varierat i provpunkt 4, 5 och 6 de olika datumen. I graf A visas resultatet för provpunkt 4, i graf B visas resultatet för provpunkt 5 och i graf C visas resultatet för provpunkt 6. Den grå lodräta linjen illustrerar bytet av jonbytarmassor den 6 mars 2020 då ingen provserie togs.

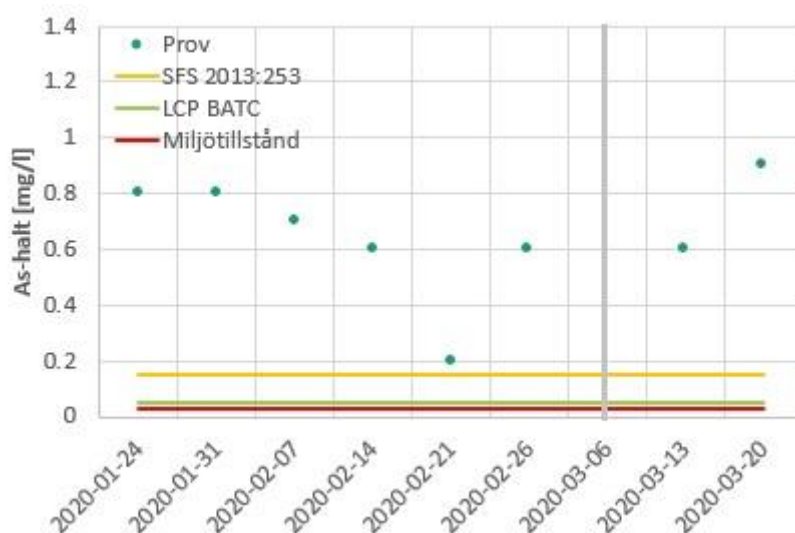
I figur 18 visas resultatet för hur Cd-halten varierat i flödesriktningen, från provpunkt 1 till provpunkt 6, under de olika datumen. Den 21 februari 2020 var Cd-halten låg genom alla provpunkter jämfört med andra datum och varierade mellan 0,00001–0,00005 mg/l. För den 31 januari 2020 uppmättes relativt hög halt i provpunkt 6 jämfört med andra datum. Cd-halten uppmättes det datumet till 0,0030 mg/l medan Cd-halten varierat mellan 0,00003–0,00010 mg/l de andra datumen för provpunkt 6. Provserien som togs den 20 mars 2020 hade generellt höga halter i samtliga provpunkter, Cd-halterna varierade mellan 0,00005–0,00010 mg/l.



Figur 18. Grafen visar hur Cd-halten varierat i flödesriktningen, från provpunkt 1 till provpunkt 6, för de olika provdatumen.

4.1.5 Resultat för As

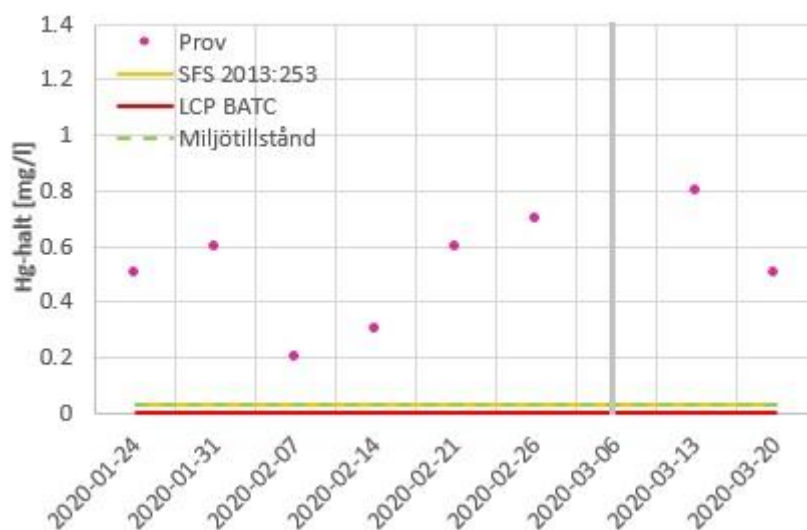
I figur 19 visas hur halten As har varierat i det rena rökgaskondensatet, provpunkt 6, under de olika provdatumen. Det går att se en nedåtgående trend av As-halten i det rena rökgaskondensatet i figur 19 från prov taget den 31 januari 2020 till den 21 februari 2020, därefter ökar As-halten igen. En ökning av As-halten syns även efter bytet av jonbytarmassorna. Den högsta As-halten uppmättes till 0,9 mg/l i prov taget den 20 mars 2020 och den lägsta As-halten uppmättes till 0,2 mg/l i prov taget den 21 februari 2020. I tabell D4 i appendix D återfinns de uppmätta As-halterna för de olika provdatumen.



Figur 19. I graferna visas resultatet för hur As-halten har varierat i det rena rökgaskondensatet, provpunkt 6, de olika datumen. Den grå lodräta linjen illustrerar bytet av jonbytarmassor den 6 mars 2020 då ingen provserie togs. I grafen visas gränsvärdena för det rena rökgaskondensatet som vågräta linjer.

4.1.6 Resultat för Hg

I figur 20 visas hur halten Hg har varierat i det rena rökgaskondensatet, provpunkt 6, under de olika provdatumen. Halten Hg i det rena rökgaskondensatet ökar från 0,2 mg/l i prov taget den 7 februari 2020 till 0,7 mg/l i prov taget den 26 februari 2020. Efter bytet av jonbytarmassorna den 6 mars 2020 minskar halten Hg i rökgaskondensatet från 0,8 mg/l i prov taget den 13 mars 2020 till 0,5 mg/l i prov taget den 20 mars 2020. Högst Hg-halt i provpunkt 6 uppmättes till 0,8 mg/l i prov taget den 13 mars 2020 och den lägsta Hg-halten uppmättes till 0,2 mg/l för provdatumet 7 februari 2020. I tabell D5 i appendix D återfinns de uppmätta Hg-halterna för de olika provdatumen.



Figur 20. I graferna visas resultatet för hur Hg-halten har varierat i det rena rökgaskondensatet, provpunkt 6, de olika datumen. Den grå lodräta linjen illustrerar bytet av jonbytarmassor den 6 mars 2020 då ingen provserie togs. I grafen visas gränsvärdena för det rena rökgaskondensatet som vågräta linjer.

4.2 ANALYSRESULTAT FRÅN ACKREDITERAT LABORATORIUM

Enbart prover från provpunkt 6 tas och skickas till Eurofins. Nedan har resultat från Eurofins sammanställts för Pb, Cd, As och Hg för de fyra datumen som matchade datumen för prover tagna för analys med FREEDD, dessa datum finns i tabell 7 nedan.

Tabell 7. Sammanställning av provdatum från Eurofins som matchar datumen för då prover togs för analys med FREEDD.

Datum	Kommentar
24 januari 2020	
7 februari 2020	
21 februari 2020	
20 mars 2020	

4.2.1 Resultat för Pb

I tabell 8 visas Eurofins analysresultat på det rena kondensatet med avseende på Pb-halten. Den lägsta Pb-halten uppmättes till <0,00050 mg/l i prov tagna den 24 januari 2020, den 21 februari 2020 samt 20 mars 2020. Den högsta Pb-halten uppmättes till 0,00068 mg/l för prov taget den 7 februari 2020.

Tabell 8. I tabellen visas resultatet från Eurofins för hur Pb-halten har varierat i det rena rökgaskondensatet, provpunkt 6, de fyra datumen.

Datum	Halt i provpunkt 6 [mg/l]
24 januari 2020	< 0,00050
7 februari 2020	0,00068
21 februari 2020	< 0,00050
20 mars 2020	< 0,00050

4.2.2 Resultat för Cd

I tabell 9 visas Eurofins analysresultat på det rena kondensatet med avseende på Cd-halten. Den högsta Cd-halten uppmättes till 0,00063 mg/l i prov taget den 20 mars 2020 och de lägsta Cd-halten uppmättes till <0,00010 mg/l i prov taget den 7 februari 2020 samt den 21 februari 2020.

Tabell 9. I tabellen visas resultatet från Eurofins för hur Cd-halten har varierat i det rena rökgaskondensatet, provpunkt 6, de fyra datumen.

Datum	Halt i provpunkt 6 [mg/l]
24 januari 2020	0,00019
7 februari 2020	< 0,0001
21 februari 2020	< 0,0001
20 mars 2020	0,00063

4.2.3 Resultat för As

I tabell 10 visas Eurofins analysresultat på det rena kondensatet med avseende på As-halten. En ökande halt av As i det rena rökgaskondensatet syns fram till bytet av jonbytarmassor den 6 mars 2020. Den högsta As-halten uppmättes till 0,26000 mg/l i prov taget den 20 mars 2020. Den lägsta halten uppmättes till 0,00077 mg/l i prov taget den 24 januari.

Tabell 10. I tabellen visas resultatet från Eurofins för hur As-halten har varierat i det rena rökgaskondensatet, provpunkt 6, de fyra datumen.

Datum	Halt i provpunkt 6 [mg/l]
24 januari 2020	0,00077
7 februari 2020	0,00540
21 februari 2020	0,05700
20 mars 2020	0,26000

4.2.4 Resultat för Hg

I tabell 11 visas Eurofins analysresultat på det rena kondensatet med avseende på Hg-halten. Samtliga datum uppmättes Hg-halten i det rena rökgaskondensatet till <0,00010 mg/l.

Tabell 11. I tabellen visas resultatet från Eurofins för hur Hg-halten har varierat i det rena rökgaskondensatet, provpunkt 6, de fyra datumen.

Datum	Halt i provpunkt 6 [mg/l]
24 januari 2020	< 0,00010
7 februari 2020	< 0,00010
21 februari 2020	< 0,00010
20 mars 2020	< 0,00010

5 DISKUSSION

I följande avsnitt följer en diskussion om resultatet från mätinstrumentet FREEDD och resultatet från det ackrediterade laboratoriet Eurofins samt hur väl de överensstämmer. Även en kort diskussion om tidsåtgången för lokal provtagning och analys hos anläggningar följer nedan.

5.1 JÄMFÖRELSE AV LOKALA OCH EXTERNA ANALYSRESULTAT

Nedan jämförs och analyseras dels pH-värdet, dels resultaten för tungmetallhalten i rökgaskondensatet från mätinstrumentet FREEDD och det ackrediterade laboratoriet Eurofins.

5.1.1 pH-värdet

pH-värdet mättes på proverna med anledning av att kontrollera i vilket pH jonbytarmassorna på ENA har arbetat. Enligt leverantörerna, Purolite (u.å.a., u.å.b., u.å.c.), Lanxess (u.å., 2011) och Lenntech (u.å.), arbetar ENAs jonbytarmassor bättre i surare vätskor jämfört med mer basiska vätskor. Som går att se i figur 14 varierar pH-värdet mellan de olika provpunkterna de olika datumen. pH-värdet är mer under 7 än över vilket är fördelaktigt för jonbytarmassorna. Enligt Gårdhagen²⁰ hade de arbetat ännu mer effektivt om pH-värdet hade varit lägre och en pH-justering till pH 7 skett efter jonbytarmassornas rening. I figur 13 syns att pH-värdet inte varierar så mycket i rökgaskondensatet när det passerar genom jonbytarmassaskolonnerna.

5.1.2 Reflektioner kring tungmetallhalter och bränslet som förbränts under studien

Enligt Bergsten²¹ har ENA under studien främst förbränt RT-flis (90 %) och en liten del grot och skogsflis (10 %). Av de tungmetaller som analyserats i denna studie bör rökgaskondensatet främst innehålla Pb och As enligt Jermer et. al. (2001). Av analysresultatet från FREEDD går det att se i figur 16 och 18 att Pb-halten är högre än Cd-halten innan rökgaskondensatet passerar genom jonbytarkolonnerna, provpunkt 1–3. Liknande figurer för As och Hg finns inte på grund av tidsbrist vilket gör det svårt att dra några slutsatser om hur halterna för As och Hg förhåller sig till halterna för Cd och Pb. Dock kan man se i figur 19 och 20 att halterna i det renade rökgaskondensatet, provpunkt 6, är generellt högre för As än för Hg. Medan halterna för Hg är högre än halterna för Cd och stundtals högre än Pb. Troligtvis har mycket Pb avskilts under reningen efter rökgaskondensorn och Hg har inte avskilts lika väl.

5.1.3 Reflektioner kring jonbytarmassornas funktion

Pb

För mätresultatet med FREEDD syns ingen tydlig mättnad av jonbytarmassorna fram till bytet av dem den 6 mars 2020 vilket borde ses enligt Sterner (2004). De blir snarare mer effektiva för upptag av Pb, se figur 15 A och B. Vad figur 15 C, provpunkt 6, varierar inte halten Pb, se figur 15 graf C, utan hålls konstant fram till bytet av jonbytarmassorna. Detta visar på att en relativt konstant halt Pb finns i det rena kondensatet genom de olika datumen. Det man kan se för exempelvis den 7 februari 2020 är att 2⁺-jonbytarmassan minskar halten Pb i rökgaskondensatet från 0,5 mg/l till 0,0 mg/l, se figur 15 B och C, vilket den ska göra enligt Lanxess (u.å.) på grund av att den är selektiv för bland annat Pb. Efter bytet av jonbytarmassor syns dock att halten Pb har ökat igen till den 20 mars 2020 i figur 15. Generellt minskar även

²⁰ Gårdhagen, 2020.

²¹ Bergsten, 2020.

halten Pb efter de olika jonbytarkolonnerna vilket tyder på att Pb faktiskt binds av jonbytarmassorna.

Cd som indikator för Zn

Halten Cd varierar lite mellan de olika jonbytarkolonnerna, se figur 17, vilket delvis beror på den redan låga halten Cd i RT-flis (Nussbaumer *et al.* 2001) och därmed i rökgaskondensatet. Mellan provpunkt 4 och 5, se figur 17 A och B, syns att halten Cd minskat i de flesta punkterna vilket betyder att 2^+ -jonbytarkolonnen bundit en del Cd. Mellan provpunkt 5 och 6 har halten Cd ökat med 0,00028 mg/l den 31 januari 2020 och för de andra datumen ökar halten också, dock inte lika mycket, mellan dessa provpunkter. Halterna är fortfarande mycket låga och långt under utsläppsgränsvärdena.

FREDD kan för tillfället inte analysera halten Zn i rökgaskondensatet eftersom det inte finns någon ytbehandling på kvartskristallen som är selektiv för dessa metaller. Dock kan Cd-halten mätas i rökgaskondensatet och användas som indikator med tanke på att affiniteten mellan jonbytarmassan och Cd-jonen är mindre än för Zn och Pb (Lanxess u.å.). Generellt visar en låg Cd-halt ett lågt innehåll av Zn och Pb på grund av skillnaden i affinitet. I och med att en del Cd bundits av 2^+ -jonbytarkolonnen tyder det på att även Zn och Pb bundits av den. Detta kan delvis verifieras med resultatet för Pb. Halten Pb minskar också i 2^+ -jonbytarkolonnen, se figur 15 A och B, så mest troligt minskar halten av Zn också.

Halterna för Cd i rökgaskondensatet är låga men det betyder inte direkt att halten för Zn eller Pb också är det. Halten av Cd måste ställas i förhållande till dess halt i bränslet för att slutsatser ska kunna dras om huruvida jonbytarkolonnerna verkligen bundit Cd och därmed mest troligt också bundit Zn och Pb. Några sådana bränsleanalyser har inte gjorts på grund av tidsbrist.

Eftersom 2^+ -jonbytarkolonnen fortfarande binder Cd kan ingenting sägas om dess mättnad, inga sådana tydliga trender om att 2^+ -jonbytarkolonnen skulle vara mättad av Cd finns. Eftersom jonbytarmassan fortfarande binder Cd är den heller inte mättad för Zn eller Pb. Detta stämmer med resultatet för Pb, se figur 15 B och C. Här verifieras ytterligare att 2^+ -jonbytarmassan arbetar därmed som den ska enligt resultatet från FREDD.

As

Halten As analyserades enbart i provpunkt 6, d.v.s. det renade kondensatet, på grund av tidsbrist. I resultatet från FREDD, figur 19, syns en tydlig nedåtgående halt av As i det renade kondensatet fram till den 21 februari 2020, därefter ökar halten igen. Detta tyder på att As-jonbytarkolonnen, vilken är den sista i serien av jonbytarkolonner hos ENA, med tiden fram till den 21 februari 2020, blivit mer effektiv och tagit upp mer As. Variationen av As-halten i rökgaskondensatet skulle kunna bero på att de brännbara komponenterna varierat i bränslet och på så sätt bidragit med en annan halt av As till rökgaskondensatet (Wester 2012). Men det är svårt att dra några tydliga slutsatser utan att ha studerat bränsleanalyserna. En annan förklaring kan vara UF-anläggningen som avskiljer partikelbundna tungmetaller (Hellman 2015), en större mängd As kan ha varit bundna till partiklar den 21 februari 2020 jämför med andra datum och därmed kan mer As ha sorterats ut av UF-aggregatet.

Efter den 21 februari 2020 syns en tendens i resultatet från FREDD att mer As släpps ut via det rena rökgaskondensatet, se figur 19, vilket kan indikera på att As-jonbytarmassan börjar bli mättad av As, enligt Sterner (2004).

Hg

Hg-halten analyserades enbart i provpunkt 6, d.v.s. det rena kondensatet på grund av tidsbrist. I figur 20 visas resultatet från FREEDD för hur Hg-halten har varierat i det renade rök-gaskondensatet under de olika provdatumen. Halten har under samtliga datum varit högre än det lägsta utsläppsgränsvärdet, LCP BAT (0,003 mg/l), se figur 20 samt tabell D5 i appendix D. Halten av Hg har varierat men från den 7 februari 2020 och fram till bytet av jonbytarmassorna har halten ökat i rök-gaskondensatet. Precis som resonemanget ovanför gällande Cd kan variationen bero på olika saker bland annat bränslets innehåll av icke brännbara komponenter (Wester 2012) eller halten Hg som är partikelbunden (Hellman 2015), det är dock svårt att dra några slutsatser. Den tydliga ökningen, i figur 20, från den 7 februari 2020 visar att Hg-jonbytarmassan börjar bli mättad av Hg och därmed avskiljs mindre och mindre Hg från rök-gaskondensatet, detta stämmer med teorin beskriven av Sterner (2004).

5.1.4 Verifiering av resultatet från FREEDD mot resultat från Eurofins

För tungmetallerna Pb, As och Hg blev halterna generellt mycket höga och ofta över eller lika med utsläppsgränsvärdet, utsläppsgränsvärdena återfinns i tabell 2 under avsnitt 2.5.1. Undantaget är för Cd som har mycket låga halter och aldrig i denna studie är ens nära gränsvärdet, se figur 17 samt tabell D3 i appendix D. Att halterna blev så höga kan förklaras med att omvandlingsfaktorn, se tabell 5, behöver korrigeras för denna typ av prover. Det samma gäller för referensprovet för Hg, som också behöver korrigeras. Om exakta halten bortses ifrån kan ändå trenden på mätvärdena studeras och verifieras mot Eurofins mätningar.

Att trenderna skiljer sig lite åt kan också bero på att Eurofins korrigerar ner värdena efter en osäkerhetsfaktor. Denna är dock okänd.

Pb

Att jämföra resultat från FREEDD med analysresultatet från Eurofins med avseende på Pb-halten är problematiskt då dels endast fyra värden från Eurofins, dels då halten är mycket hög för prover analyserade med FREEDD. Vid jämförelse med FREEDD kan enbart provpunkt 6 jämföras då Eurofins prover enbart tas på det rena kondensatet enligt Bergsten²². Det som kan sägas är dock att av dessa fyra datum var den högsta Pb-halten uppmätt den 7 februari 2020 av Eurofins medan den högsta halten uppmätt av FREEDD uppmättes den 20 mars 2020. Pb-halten uppmätt med FREEDD, den 7 februari 2020, var 0,0 mg/l, se figur 15 C. Dock bör tilläggas att Eurofins mäter mycket lägre värden och om halten uppmätt av Eurofins avrundas till samma antal decimaler som värdet för FREEDD blir den uppmätta halten av Eurofins den 7 februari 2020 också 0,0 mg/l. Avrundade värdena för de andra datumen uppmätta av Eurofins blir halterna 0,0 mg/l samtliga datum. De halterna är de samma som uppmättes med FREEDD den 24 januari 2020 och, som sagt, den 7 februari 2020, se figur 15 C. De andra datumen avviker dock halterna som är uppmätta med FREEDD från trenden av halterna uppmätta med Eurofins trots att exakta halter inte jämförs. Generellt mätte Eurofins lägre halter än FREEDD, se figur 15 C, tabell 8 samt tabell D2 i appendix D.

Cd

Att verifiera resultaten för Cd från FREEDD med resultaten från Eurofins är problematiskt även i detta fall då enbart fyra värden går att jämföra. Även i detta fall är det enbart provpunkt 6, det rena kondensatet, som kan jämföras också. Den 24 januari 2020 uppmättes det lägsta värdet för

²² Bergsten, 2020.

dess fyra datum av FREEDD medan Eurofins uppmätte de lägsta värdena den 7 februari 2020 samt den 21 februari 2020. Eurofins högsta värde på Cd-halten uppmättes den 20 mars 2020 och FREEDD uppmätte den högsta Cd-halten samma datum, halten uppmätt av Eurofins var drygt sju gånger högre än halten uppmätt av FREEDD. Både FREEDD och Eurofins hade högre uppmätta halter av Cd i provpunkt 6 efter bytet av jonbytarmassor. Eurofins uppmätte generellt högre värden dessa fyra datum än vad FREEDD gjorde, se figur 17 C, tabell 9 samt tabell D3 i appendix D.

As

Som nämndes ovan syns i resultatet från FREEDD en tendens till att mer As släpps ut via det renade rökgaskondensatet efter den 21 februari 2020, se figur 19, vilket kan indikera på att As-jonbytarmassan börjar bli mättad av As, enligt Sterner (2004). Efter bytet av jonbytarmassorna ökar fortfarande As-halten och detta stämmer överens med resultatet från Eurofins som också har det högsta uppmätta värdet av halten As den 20 mars 2020, dock är det värdet drygt tre gånger mindre än värdet uppmätt med FREEDD. Det lägsta värdet uppmättes av FREEDD den 21 februari 2020 och av Eurofins den 24 januari 2020, där stämmer inte datumen överens, se figur 19 och tabell 10 samt tabell D4 i appendix D. Eurofins resultat visar en ökning hela tiden av As-halten medan resultatet från FREEDD varierar mycket. Alla värden uppmätta med FREEDD översteg det lägsta utsläppsgränsvärdet, Miljötillståndet (0,030 mg/l), medan enbart de två sista datumen, 21 februari 2020 samt 20 mars 2020 översteg Miljötillståndet enligt resultat från Eurofins.

Hg

Eurofins resultat visar mycket låga halter av Hg, mindre än 0,00010 mg/l, för samtliga fyra datum, se tabell 11. Resultatet från FREEDD visar under dessa datum dock mycket varierade halter och trend jämfört med Eurofins resultat, se figur 20 samt D5 i appendix D. För Hg är det svårt att verifiera med Eurofins resultat huruvida resultaten från FREEDD är pålitligt trots om man bortser från det faktiskt värdet på halten och enbart studerar trenden.

5.1.5 Reflektioner om praktisk användning av mätinstrumentet FREEDD

Figur 16 och 18 ger en inblick i hur halterna av Pb och Cd varierar hos de olika provpunkterna under de olika datumen. Hur pålitliga dessa är, med tanke på skillnaden av Pb- och Cd-halterna i provpunkt 6 för FREEDD och Eurofins resultat, är svårt att säga. Mycket troligt är att skillnaden beror på att omvandlingsfaktorerna var felaktiga och behöver korrigeras. Görs detta är det mycket möjligt att FREEDD kan möjliggöra att reningssteget med jonbytarmassor kan optimeras framförallt för Cd där till och med lägre halter på rökgaskondensatet uppmättes jämfört med Eurofins.

Mätinstrumentet FREEDD

Att praktiskt använda FREEDD är inte svårt, men det tar en tid att lära. Det var först i senare delen av studien som alla moment rullade på. Analyserna i denna studie tog längre tid än förväntat och det berodde delvis på beredningen av kemikalier som behövdes och även upplärningsperioden gällande att fylla cellen med matris. Att fylla cellen med matris var svårt, det var viktigt att inte heller några luftbubblor fanns i cellens kanaler då de skulle störa cirkulationen i cellen genom att till exempel blockerade en kanal i cellen. Provet som då injiceras skulle inte kunna pumpas fram till kvartskristallen och analysresultatet skulle bli missvisande.

Om FREEDD skulle appliceras hos kraftvärmeverk skulle proven för analys med FREEDD prepareras på samma sätt som de gjorts i denna studie, se figur C1-C8 i appendix C. Skillnaden är att alla kemikalier levereras färdigblandade och cellerna färdigmonterade med kvartskristall, pump etc.

Tiderna som klockades under studien är relevanta i avseendet om detta är en bra metod för driftoptimering samt kontroll av utsläpp eftersom de kan ligga till grund för anläggningarnas budgetar för implementering och användning av mätinstrumentet FREEDD. Under studien klockades tiden för preparering av sex prov, d.v.s. en provseries provpunkter. Tiden varierade mellan cirka 1h och 40 min till 40 min, se tabell 5 under avsnitt 3.2.4. Det som anläggningarna inte kommer behöva göra och därmed kan spara in tid på är beredning av kemikalierna och beroende på vilken kemisk bandning som skulle blandas varierade tiden men tog vanligen minst 10 min.

Analyserna av ett provrör tog i medel 15 minuter. För Pb och Cd där hela provserien, d.v.s. alla sex provrör, kan analyseras med en och samma kvartskristall och cell, blir analystiden kortare för ett prov eftersom cellen bara behöver fyllas med matris en gång för analys av sex prover. Det anläggningarna kan spara tid på i detta moment är monteringen och tvättningen av cellen, monteringen tar max 2 min och tvättningen tar max 4 min, inklusive torktid.

Eurofins proverna måste fortsätta tas och skickas till ackrediterade laboratorier som en del av utsläppskontrollen enligt Bergsten²³ och att i samband med dessa ta ytterligare några prover på anläggningen behöver inte innebära så mycket mer arbete. Det är framförallt prepareringen och analysen av proverna som kommer ta tid. Tiden varierar dock beroende på hur många provpunkter som ska analyseras. Men det kan samtidigt innebära att pengar sparas i och med att bytena av jonbytarmassor kan justeras till när de verkligen är nödvändigt. Att ha ett mätinstrument som FREEDD hos anläggningen kan även, med förutsättning att det visar rätt halter av tungmetallerna i rök-gaskondensatet, användas för att tidigt se om jonbytarmassorna börjar bli mättad och en ny beställning på jonbytarmassor behöver göras. Det möjliggöra att anläggningarna kan ha bättre kontroll på sina utsläpp och långt i förväg planera bytena av jonbytarmassor. I stället för att vänta två veckor på resultatet från Eurofins och riskera att under den tiden släppt ut för höga halter av tungmetaller till recipienten.

En annan möjlighet anläggningarna ges med ett mätinstrument som FREEDD är att de kan studera samt undersöka vilken ordning på jonbytarmassorna som passar deras anläggning. Enligt Goldschmidt et. al. (2015) är varje anläggning unik och det som fungerar för en anläggning kanske inte fungerar för en annan utan man måste helt enkelt testa sig fram. Ibland behövs enbart en typ av jonbytarkolonn och ibland behövs två eller tre (Goldschmidt et al. 2015).

Att komplettera de ackrediterade analyserna innebär heller ingen större extra kostnad då analys för ett prov med FREEDD kostar cirka 100 SEK. Det som måste budgeteras för är analystiden.

Avläsning av kurvor

En viss osäkerhet finns även i avläsningen av en del kurvor. Kurvorna som ritades i E-S View hade i vissa fall en svagt sluttande lutning vilket gjorde att den rosa linje som användes för att ta ut värdet på halten av tungmetallen inte kunde användas på det sättet som var tänkt. Ett rakt föremål, exempelvis en linjal, togs istället och lades mot datorskärmen i kurvans lutning och

²³ Bergsten, 2020.

sedan placerades de rosa linjen under kurvan, som visar frekvensen av kvartskristallen vid en viss tid, och sedan avlästes halten precis ovanför punkten där linjalen och den rosa linjen korsas. Detta gjorde det komplicerat att avläsa halten och möjligheten att vissa värden lästs av fel finns. En förändring i datorprogrammet E-S View där den rosa linjen går att ställa efter lutningen på kurvan hade varit fördelaktig.

5.2 DISKUSSION AV PROVPUNKTER

Då inga tydliga trender för att jonbytarmassorna mättats av någon specifik metall fram till bytet av jonbytarmassa den 6 mars 2020 kan det vara fördelaktigt att justera provpunkterna för rökgaskondensatet som passerar genom jonbytarkolonnerna, d.v.s. provpunkt 4–6. Dessa provpunkter är i dagsläget placerade efter respektive kolonn vilket medför att när ENA mäter för höga halter av tungmetaller i rökgaskondensatet har det ingen tid på sig att byta jonbytarmassor utan de kommer släppa ut halter över utsläppsgränsvärdet. Om provpunkterna istället skulle placeras högre upp hos jonbytarkolonnerna skulle det medföra att ENA tidigare ser att jonbytarmassorna börjar mättas eftersom de mättas uppifrån och ner i kolonnen och då även ha tid på sig att beställa nya jonbytarmassor och byta de gamla innan de fullständigt mättats. Börjar man mäta förhöjda halter i rökgaskondensatet högre upp i kolonnerna kommer det rökgaskondensat som lämnar kolonnerna med största sannolikhet ha renats på resterande väg ner genom kolonnen.

5.3 FÖRSLAG PÅ VIDARE STUDIER

I denna studie har fokus legat på att undersöka om lokal provtagning av tungmetallerna Pb, Cd, As och Hg kan användas för att möjliggöra optimering av reningssteget med jonbytarmassor samt förbättra kontrollen på utsläppen av tungmetallerna Pb, Zn, As och Hg till recipienten. Intressanta framtida studier tillsammans med mätinstrumentet FREEDD sammanställs nedan.

- Studera vilken ordning på jonbytarmassorna som är den optimala för anläggningen.
- Mer omfattande studie och verifiering av det lokala resultatet mot resultat från ackrediterat laboratorium.
- Studera bränsleanalyser för att få en bild av hur tungmetallerna i bränslet påverkar vad som finns i rökgaskondensatet och hur mycket som kan renas bort med tungmetalljonbytarmassorna.
- Studera hur en eventuell förflyttning av provpunkterna 4-6, vid jonbytarmassorna, påverkar resultatet.

6 SLUTSATS

Syftet med den här studien har varit att undersöka om lokal provtagning och analys av tungmetallerna Pb, Cd, As och Hg kan möjliggöra optimering av reningssteget med jonbytarmassor samt förbättra kontrollen på utsläppen av tungmetallerna Pb, Zn, As och Hg till recipienten. Syftet har även varit att undersöka om det ur tidsynpunkt är lönsamt för anläggningar att införa lokal provtagning av tungmetaller i rökgaskondensat. Resultatet varierade för de olika tungmetallerna och enbart halter från fyra datum kunde jämföras mot resultatet från det ackrediterade laboratoriet Eurofins. Generellt mätte det lokala mätinstrumentet, FREEDD, mycket högre halter än det ackrediterade laboratoriet Eurofins och det var svårt att se någon tydlig trend i de olika provpunkterna för tungmetallerna med mätinstrumentet FREEDD. Framförallt behöver en korrigering av omvandlingsfaktorerna göras för att halterna uppmätta med mätinstrumentet FREEDD inte ska bli så mycket högre än Eurofins. Att trenden skiljer sig åt kan även bero på att Eurofins korregerar värdena efter en osäkerhetsfaktor. Nedan följer en summering av slutsatserna som svarar på frågeställningen.

- I dagsläget är det svårt att optimera reningssteget med jonbytarmassor eller ge en förbättrad kontroll över utsläpp av Pb, Zn, As och Hg via det renade rökgaskondensat till recipient med mätinstrumentet FREEDD. Resultatet från mätinstrumentet FREEDD skiljer sig mot resultatet från det ackrediterade laboratoriet Eurofins, dock har enbart prover från provpunkt 6 för fyra datum kunnat jämföras för respektive tungmetall. Enbart några av trenderna och tungmetallhalterna stämmer överens med halter uppmätta av det ackrediterade laboratoriet Eurofins vilket gör resterande resultat från mätinstrumentet FREEDD tveksamma i nuläget.
- Provpunkternas placering hos jonbytarmassorna, provpunkt 4–6, bör ses över för att ge en förbättrad kontroll över utsläppen samt för att optimera reningssteget med jonbytarmassor. Provpunkterna bör vara placerade högre upp i jonbytarkolonnen istället för efter jonbytarkolonnen där de är placerade i dagsläget.

REFERENSER

- Alloway, B.J. (2012). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Springer Science & Business Media.
- AMKCO (u.å.). *Vibra-screen separator catalog*. Tillgänglig: http://amkco.com/static/pdf/AMKCO_Vibra-Screen_Separator_Catalog.pdf [2020-02-25]
- Boëthius, G. (2020). *Naturgas*. Tillgänglig: <http://www.energimyndigheten.se/trygg-energiforsorjning/naturgas/> [2020-03-23]
- Bruckenstein, S. & Shay, M. (1985). Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution. *Electrochimica Acta*, vol. 30 (10), ss. 1295–1300
- Burman, D. (2005). *Förbränning av returträdbränsle (RT-flis) med svaveladditiv*. Umeå: Umeå universitet. Tillgänglig: http://www8.tfe.umu.se/courses/energi/ExjobbCivIngET/Rapporter/David_B_05.pdf [2020-03-25]
- Buttry, D.A. & Ward, M.D. (1992). Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance. *Chemical Reviews*, vol. 92 (6), ss. 1355–1379
- Collet, J. (u.å.). *Returträflis i Värtaverket - Stockholm Exergi*. Tillgänglig: <https://www.stockholmsexergi.se/om-stockholm-exergi/vara-anlaggningar/vartaverket/returtraflis-i-vartaverket/> [2020-02-18]
- EID 2010/75/EU *Europeiska Unionens industriemissionsdirektiv*.
- ENA Energi AB (u.å.b). *Om företaget*. Tillgänglig: <https://www.ena.se/om-foretaget/> [2020-01-28]
- ENA Energi AB (u.å.a). *Produktion*. Tillgänglig: <https://www.ena.se/fjarrvarme/produktion/> [2020-01-28]
- ENA Energi AB (u.å.c). *Så här fungerar det*. ENA Energi AB. Tillgänglig: <https://www.ena.se/fjarrvarme/produktion/sa-har-fungerar-det/> [2020-04-17]
- Energimyndigheten (2017a). *Energiläget 2017*. (ET 2017:12). Bromma.
- Energimyndigheten (2017b). *Produktion av oförädlade trädbränslen 2016*. (ES 2017:9). Eskilstuna: Statens Energimyndighet. Tillgänglig: http://www.energimyndigheten.se/globalassets/statistik/branslen/en0122_2016.pdf [2020-04-23]
- Envic-Sense AB (u.å.). Produktblad FREEDD.
- EU-direktivet om deponering av avfall, 99/31/EG.
- Eurofins (u.å.). *Eurofins - Analyskatalog*. Tillgänglig: <https://analyskatalog.eurofins.se/Search/SearchView/?mg=13m0Z86l3ZZk0Z81jC0Zi0Z6h30ZgZ81fCZeZ6d3Zc091bD8aA6&sg=13m0ZA6l3ZZk0Z81jC0Zi0Z6h30ZgZ81fCZeZ6d3Zc091bD8aA6> [2020-05-18]
- Filipsson, S. & Ekengren, Ö. (1998). *Kretsloppsanpassad återvinning ur industriella avloppsvatten*. (B1311). Stockholm: Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning.
- Frederiksen, S. & Werner, S. (2015). *Fjärrvärme och fjärrkyla*. 1:2. Lund: Studentlitteratur.
- Goldschmidt, B., Johansson, P.-O., Olsson, H. & Svensson, M. (2015). *Tungmetalljonbytare för rening av rökgaskondensat*. Stockholm: Energiforsk AB. Tillgänglig: <https://energiforskmedia.blob.core.windows.net/media/18607/tungmetalljonbyte-foer-rening-av-roegkaskondensat-energiforskrapport-2015-148.pdf> [2020-02-19]
- Hellman, M. (2015). *Handbok i vattenkemi för energianläggningar*. (2015:113). Energiforsk. Tillgänglig: <https://docplayer.se/9783119-Handbok-i-vattenkemi-for-energianlaggningar.html>

- Jermer, J., Ekvall, A. & Tullin, C. (2001). *Inventering av föroreningar i returträ*. (732). Stockholm: Värmeforsk.
- Jernkontoret (u.å.). *Biobränslen. Jernkontorets energihandbok*. Tillgänglig: <https://www.energihandbok.se/biobranslen> [2020-04-24]
- Johansson, E. (2008). *Arsenikförorenad mark efter träimpregnering - Fastläggning, spridning och efterbehandling*. (2008:64). Göteborg: Chalmers tekniska högskola: Institutionen för Bygg- och miljöteknik. Tillgänglig: <http://www.chalmers.se/SiteCollectionDocuments/Centrum/FRIST/Exjobb/ex2008-064.pdf> [2020-04-18]
- Kroon, J. (2013). *Rökgasrening inom avfallsförbränning med rostereldning*. Linnéuniversitetet: Sjöfartshögskolan. Tillgänglig: <https://docplayer.se/23337581-Rokgasrening-avfallsforbranning-med-rostereldning-sjofartshogskolan-jonathan-kroon-examensarbete-6-hp-hostterminen-2013.html> [2020-03-18]
- Kättström, D. (2019). *Biobränslen – så fungerar det*. Tillgänglig: <https://el.se/biobr%C3%A4nsle> [2020-03-20]
- Lanxess (u.å.). *LEWATIT® TP 207 - Liquid Purification Technologies*. Tillgänglig: <http://lpt.lanxess.com/en/products-lpt/product-key-word-search/lewatit-tp-207/> [2020-05-04]
- Lanxess (2011). *Product information Lewatit FO 36* Tillgänglig: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-FO-36-L.pdf> [2020-04-19]
- Lecomte, T., Ferrería de la Fuente, J.F., Neuwahl, F., Canova, M., Pinasseau, A., Jankov, I., Brinkmann, T., Roudier, S. & Delgado Sancho, L. (2017). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants. (EUR 28836 EN), s. 986
- Lenntech (u.å.). *Jacobi Resinex RX-TPX-9002 (TPX-9002)*. Tillgänglig: <https://www.lenntech.com/products/Jacobi-Resinex/TPX-9002/RX-TPX-9002/index.html> [2020-05-04]
- Länsstyrelsen Uppsala län (u.å.). *Miljöfarlig verksamhet*. [text]. Tillgänglig: <https://www.lansstyrelsen.se/uppsala/miljo-och-vatten/miljofarlig-verksamhet.html> [2020-04-25]
- Lönnermark, A., Persson, H., Blomqvist, P. & Hogland, W. (2008). *Biobränslen och avfall - Brandsäkerhet i samband med lagring*. (SP Rapport 2008:51). Borås: SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut. Tillgänglig: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:962481/FULLTEXT01.pdf>
- Mercatus (u.å.). *Ultrafilter*. Tillgänglig: <https://www.mercatus.se/produkter---kompetensomraden/processvatskerening/ultrafilter---polymermembran/> [2020-02-25]
- Nationalencyklopedin (u.å.b). *Elektriska maskiner*. Tillgänglig: <https://www-ne-se.ezproxy.its.uu.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/elektriska-maskiner> [2020-05-04]
- Nationalencyklopedin (u.å.a). *Turbin*. Tillgänglig: <https://www-ne-se.ezproxy.its.uu.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/turbin> [2020-05-04]
- Naturvårdsverket (1993). *Rökgaskondensering*. Tillgänglig: <https://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/91-620-9529-3.pdf?pid=4324> [2020-03-13]
- Naturvårdsverket (2005). *Förbränningsanläggningar för energiproduktion inklusive rökgaskondensering (utom avfallsförbränning)*. 2. uppl. Stockholm: Naturvårdsverket.
- Naturvårdsverket (2018). *Vägledning om BAT-slutsatser för stora förbränningsanläggningar*. Stockholm.
- Naturvårdsverket (2019). *Metaller som miljögift. Naturvårdsverket*. [text]. Tillgänglig: <https://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Manniska/Miljogifter/Metaller/> [2020-03-23]

- Njurell, R. & Gyllenhammar, M. (2000). *Upparbetning av returbränslen: förutsättningar, kvalité, teknik och kostnader*. (701). Stockholm: Värmeforsk.
- Nussbaumer, T., International Energy Agency & Swiss Federal Office of Energy (red.) (2001). *Aerosols from biomass combustion: international seminar at 27 June 2001 in Zurich (Switzerland)*. Zurich: Verenum.
- O'Sullivan, C.K. & Guilbault, G.G. (1999). Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 14 (8–9), ss. 663–670
- Persson, P.O. (2005). *Kompendium i miljöskydd, Del 2. Miljöskyddsteknik: Strategier och teknik för ett hållbart miljöskydd*. 7. uppl. Stockholm: KTH, industriell ekologi.
- Purolite (u.å.c.). *Purolite Product: Purolite® FerrIXTMA33E*. Tillgänglig: <http://www.purolite.com/product/ferrixa33e> [2020-05-04]
- Purolite (u.å.a.). *Purolite Product: PurometTM MTS9200*. Tillgänglig: <http://www.purolite.com/product/mts9200> [2020-05-03]
- Purolite (u.å.b.). *Purolite Product: PurometTM MTS9300*. Tillgänglig: <http://www.purolite.com/product/mts9300> [2020-05-04]
- Rydegran, E. (2017). *Kraftvärme - Energiföretagen Sverige*. Tillgänglig: <https://www.energiforetagen.se/sa-fungerar-det/kraftvarme/> [2020-01-28]
- Serra, P.A. (2011). *Biosensors: Emerging Materials and Applications*. BoD – Books on Demand.
- SFS 2013:253 *Förordning om förbränning av avfall*.
- Socialstyrelsen (2007). Avskiljning av arsenik från grundvatten. (2007-123–41), s. 44
- Spångberg, J. (2008). *Hållbart resursutnyttjande genom förändring av reningsprocess av bildat rökgaskondensat vid Växjö Energi AB*. (UPTEC W08 019)
- Sterner, H. (2004). *Rening av metallhaltigt avloppsvatten: En teknisk/ekonomisk utvärdering av reningsmetoder för metallhaltigt avloppsvatten*. (TRITA-KET-IM, 2004:15). Stockholm. Tillgänglig: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-32586> [2020-03-06]
- Tekniska verken (2019). *Så fungerar kraftvärme*. Tillgänglig: <https://www.tekniskaverken.se/om-oss/anlaggningar/kraftvarmeverk/sa-fungerar-kraftvarme/> [2020-01-28]
- Vattenfall (u.å.). *Fjärrvärmens historia - Vattenfalls historia och kulturarv*. Tillgänglig: <https://historia.vattenfall.se/sv/from-hydro-power-to-solar-cells/fjarrvarmens-historia> [2020-05-15]
- Vattenteknik aktiebolag (1977). *Matarvattenbehandling - Vattenrening och vattenkontroll i ånganläggningar*. 3. uppl. Malmö: Vattenteknik aktiebolag.
- Wester, L. (2012). *Förbränning- och rökgasreningsteknik*. Västerås: Marklund Solutions.
- Öberg, F. (2018). *Egenkontrollprogram för anläggningen Simpan (ver 6)*. Enköping: ENA Energi AB.
- Öresundskraft (2020). *Västhamnverket*. Tillgänglig: <https://www.oresundskraft.se/om-oss/vasthamnsverket/> [2020-05-04]

APPENDIX

A. YTTERLIGARE METODER FÖR FÖRBEHANDLING AV RÖKGASKONDENSAT

Sandfilter

I ett sandfilter får rökgaskondensatet passera genom en bädd bestående av filtermedia, i detta fall sand. De suspenderade materialet avskiljs från rökgaskondensatet genom att de fastnar i kanaler i filtermediet, sedimenterar i filtermediet eller binds av filtermediet. Sandfilter har förmågan att avlägsna stora mängder av de suspenderade materialet i rökgaskondensatet. Efter sandfiltret är koncentrationen av suspenderat material i rökgaskondensatet normalt mindre än 10 mg/l. Partiklarna som fångas i ett sandfilter är i intervallet 0,2-60 µm. Vanligen används dessa djupfilter för att avskilja partiklar ned till 10 µm. (Hellman 2015).

Kolfilter

Belastningen på sandfiltret kan vid driftstörningar i rökgasreningen eller förbränningsprocessen bli för hög och detta medför att koncentrationen av suspenderade partiklar i den filtrerade lösningen blir högre än normalt. För att säkerställa att koncentrationen av suspenderat material i lösningen inte är för hög för eventuellt kommande reningssteg kan ett kolfilter installeras efter sandfiltret (Hellman 2015).

Ett kolfilter bygger på samma teknik som sandfilter, skillnaden är att filtermediet i detta fall är aktivt kol. Aktivt kol framställs genom att skal från kokosnötter, trä eller kol får genomgå en aktiveringsprocess. När aktiveringsprocessen är färdig har det aktiva kolet utvecklat en omfattande porstruktur och därmed fått en stor filtreringskapacitet (Hellman 2015).

Avhärtningsfilter

Om rökgaskondensatet har höga kalciumhalter kan ett avhärtningsfilter kompletteras i förbehandlingen av rökgaskondensatet. Om kalciumhalten istället är låg kan dosering av exempelvis syra ersätta avhärtningsfiltret. Avhärtningsfiltret avlägsnar magnesium- och kaliumsalter från rökgaskondensatet eftersom dessa annars kan fällas ut i senare reningssteg och skapa beläggningar som försämrar reningen. Avhärtningsfiltret tar även upp andra kationer, till exempel tungmetaller i form av joner och ammoniumjoner (Hellman 2015).

Fällning och flockning

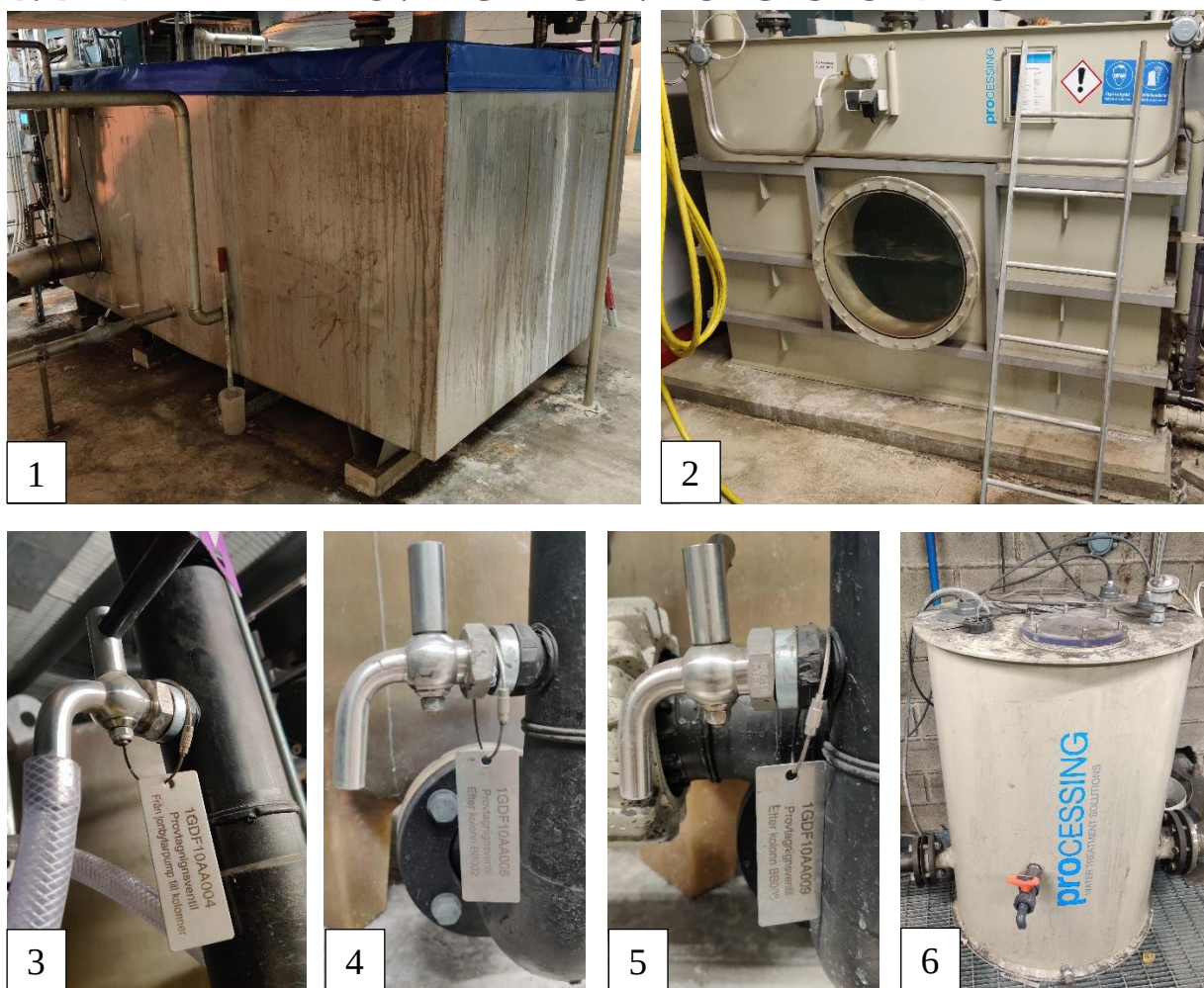
Rökgaskondensat innehåller ofta mycket höga halter av tungmetaller och suspenderat material vilket gör flockning och fällning till ett bra alternativ för avskiljning av partiklar från rökgaskondensatet. Fällning är en kemisk process där fasta föroreningar bildas från reaktioner mellan lösta ämnen i rökgaskondensatet. Vid flockning koaguleras partiklarna genom laddningsneutralisation och tvingas tillsammans bilda större aggregat. Anläggningar för fällning och flockning kan ha olika många steg beroende på rökgaskondensatets sammansättning och vilket resultat som eftersträvas. Vanligen innehåller anläggningen någon form av sedimentering eller filter för att fånga upp de utfällda och aggregerade föroreningarna (Hellman 2015).

Påsfiler

Det är vanligt att ett partikelfilter placeras före RO-aggregatet, mer om RO-aggregat i avsnitt 2.3.2 nedan. Partikelfiltret renar rök-gaskondensatet från grövre partiklar genom mekanisk filtrering och skyddar därmed RO-membranet från blockering och igensättning. Filtreringsgraden är vanligen partiklar med diameter på 5 eller 10 μm (Hellman 2015).

Ett exempel på ett partikelfilter är påsfiler. Ett påsfiler avskiljer partiklar med diametern 5–300 μm från rök-gaskondensatet genom att låta det strömma in i påsen och ut genom påsens väggar. Väggarna kommer då att låta rök-gaskondensatet passera medan partiklarna hålls tillbaka. Påsarna består vanligen av bomull, polyprop eller glasfiber och kan ibland fyllas med filtermedia, exempelvis eller aktivt kol, för att förbättra filteregenskaperna (Hellman 2015).

B. BILDER FRÅN PROVTAGNING AV RÖKGASKONDENSAT

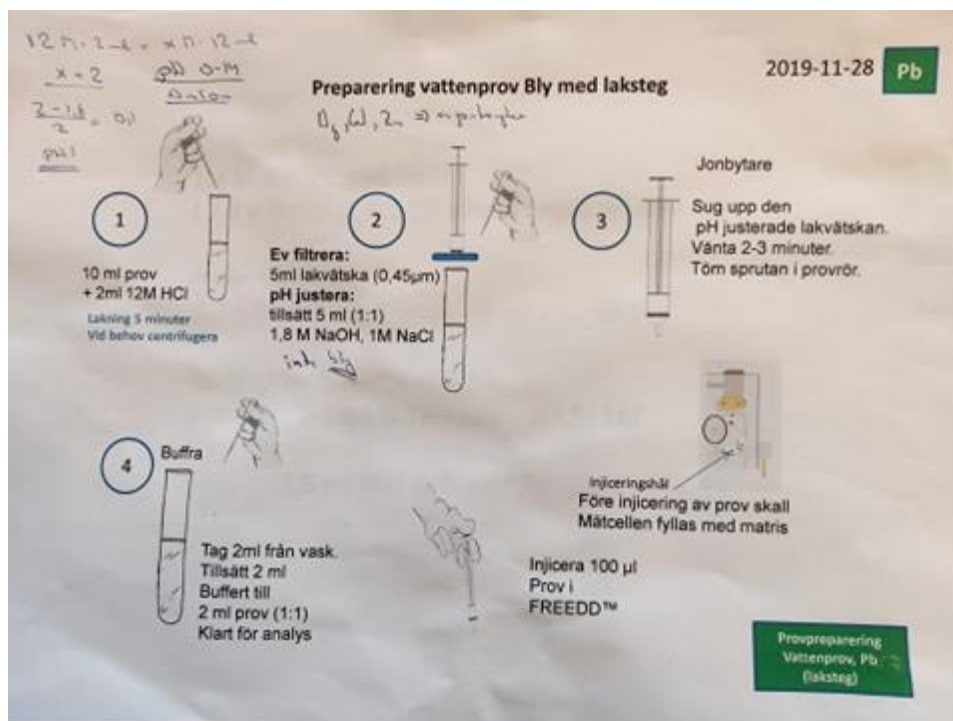


Figur B1. Provtagningspunkterna på ENA numrerade efter flödesriktningen. Provpunkt 1 är spoltanken, provpunkt 2 är RO-feedtanken, provpunkt 3 är före Hg-kolonn, provpunkt 4 är efter Hg-kolonnen men före 2⁺-kolonnen, provpunkt 5 är efter 2⁺-kolonnen men före As-kolonnen och provpunkt 6 på det renade kondensatet.

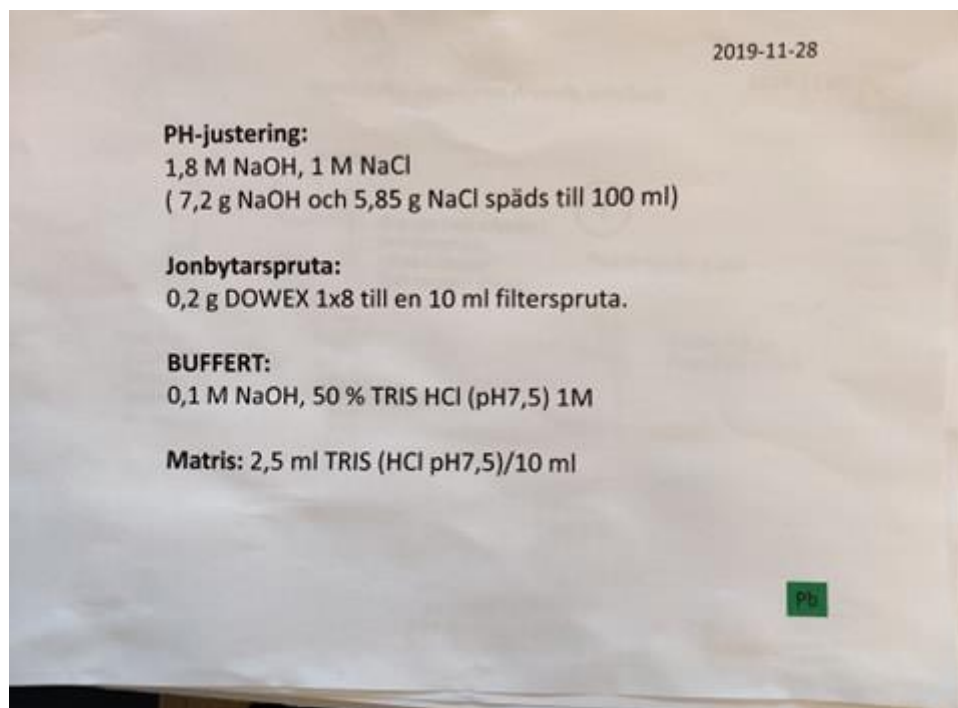


Figur B2. Till vänster visas hur en provtagningsflaska fylls med rökgaskondensat mellan 2⁺- och As-kolonnen. Till höger syns alla sex flaskorna fyllda med kondensat från de sex olika provpunkterna på ENA.

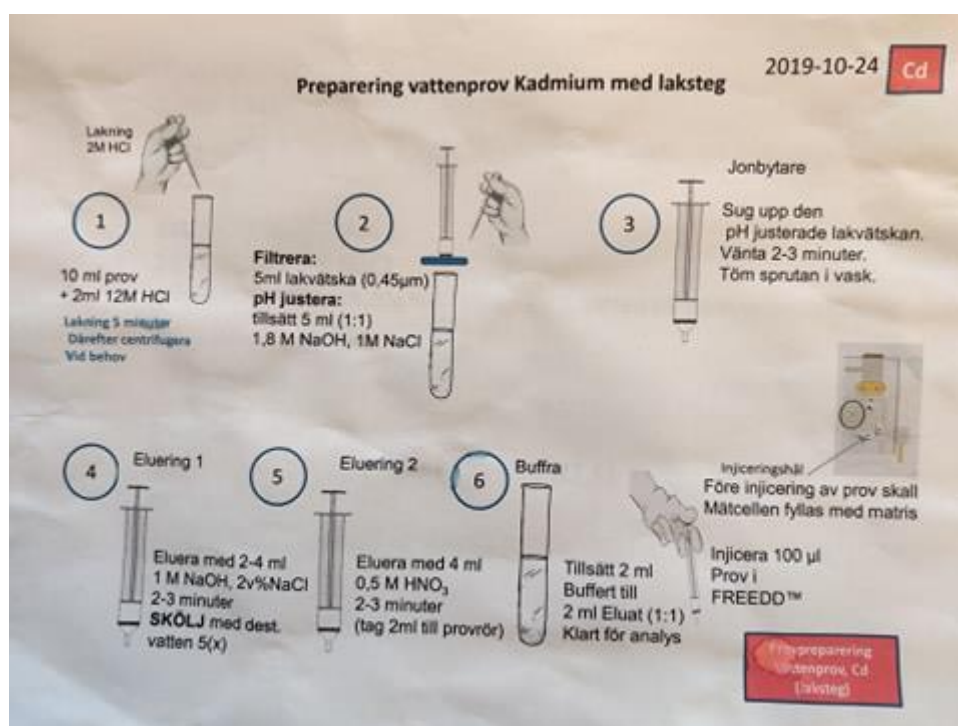
C. PREPARERING AV PROVER



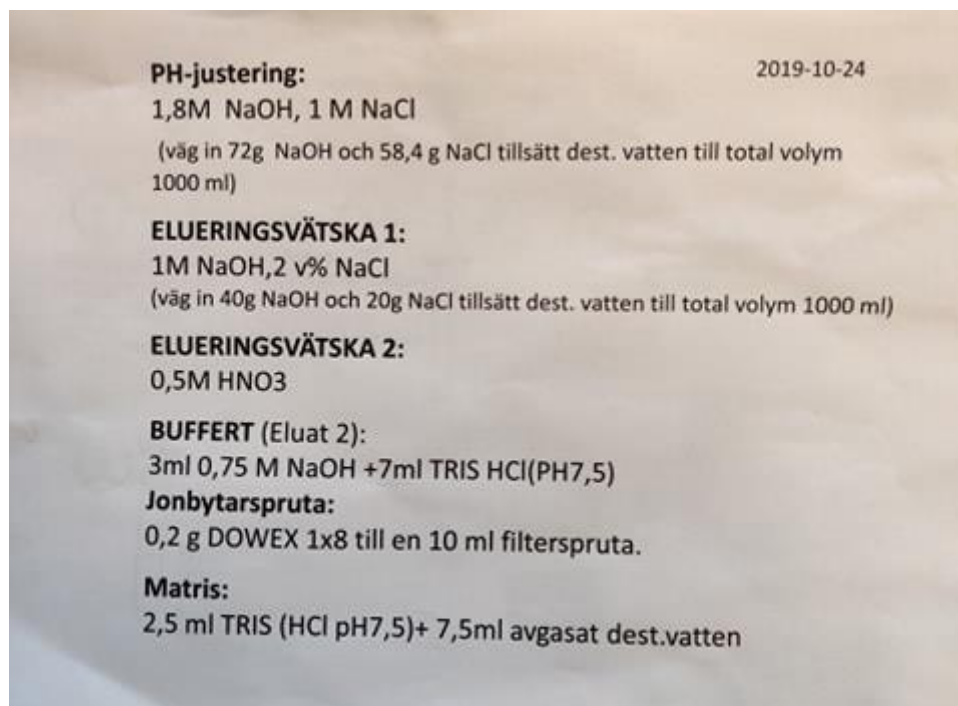
Figur C1. Instruktioner för preparering av vattenprov för analys av Pb, blad 1.



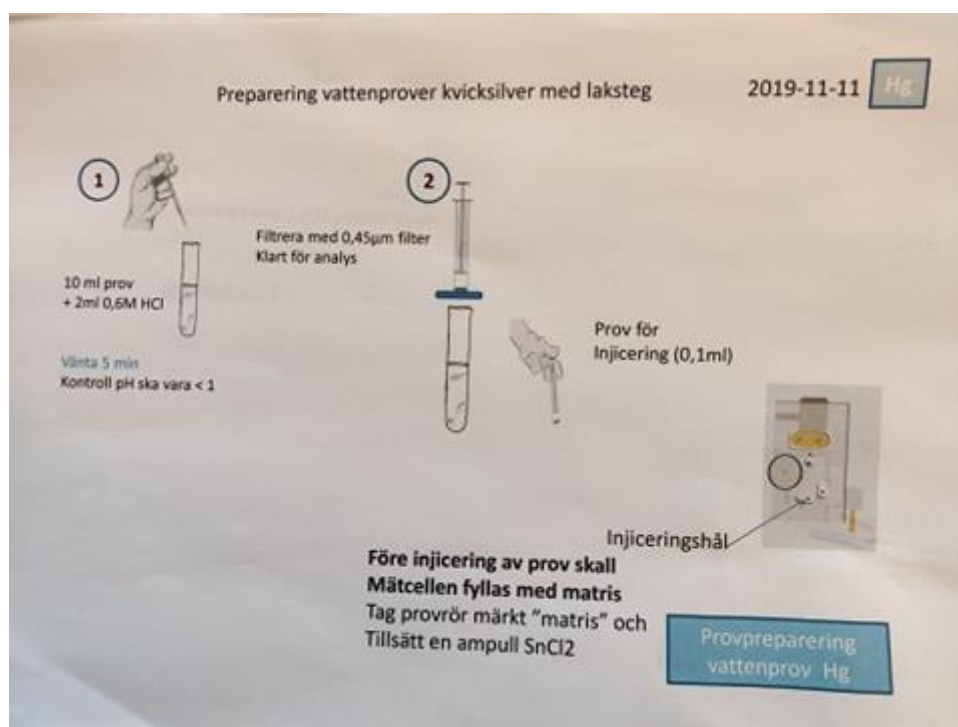
Figur C2. Instruktioner för preparering av vattenprov för analys av Pb, blad 2.



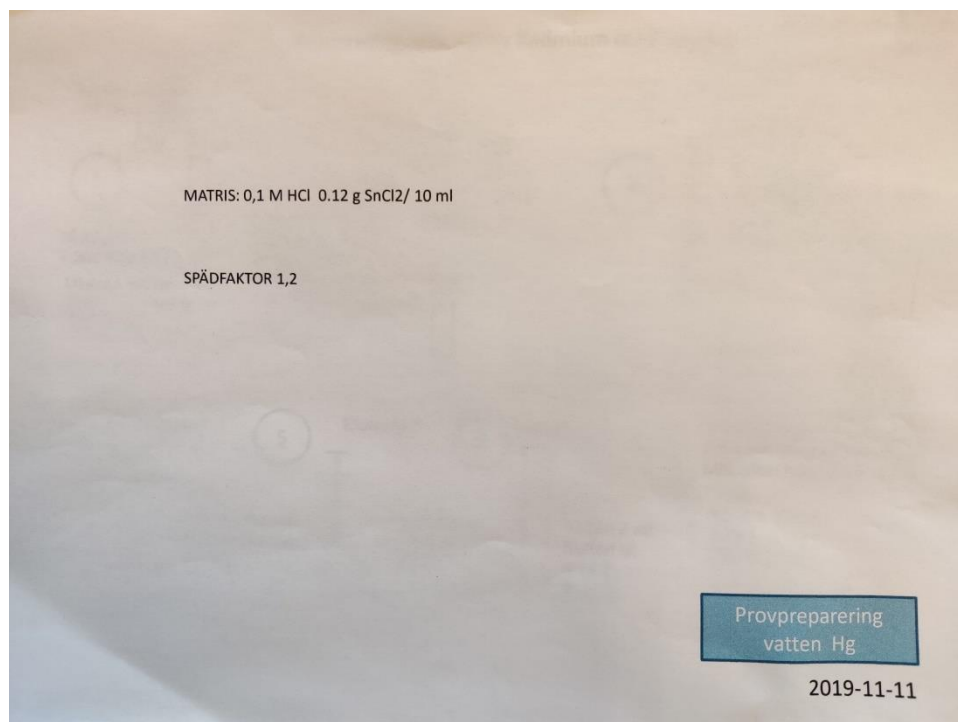
Figur C3. Instruktioner för preparering av vattenprov för analys av Cd, blad 1.



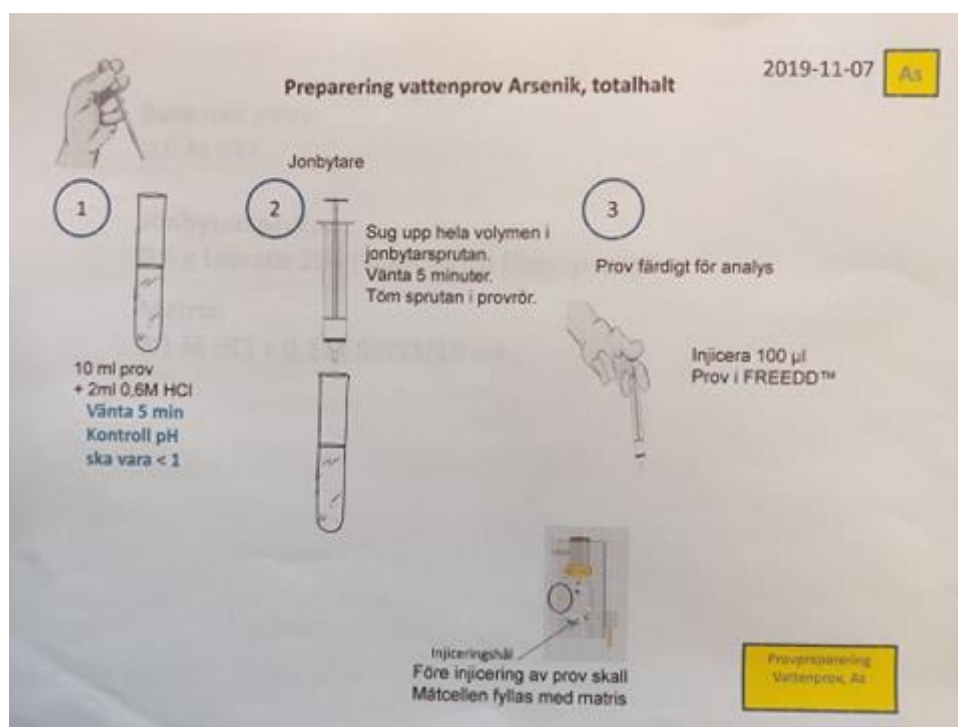
Figur C4. Instruktioner för preparering av vattenprov för analys av Cd, blad 2.



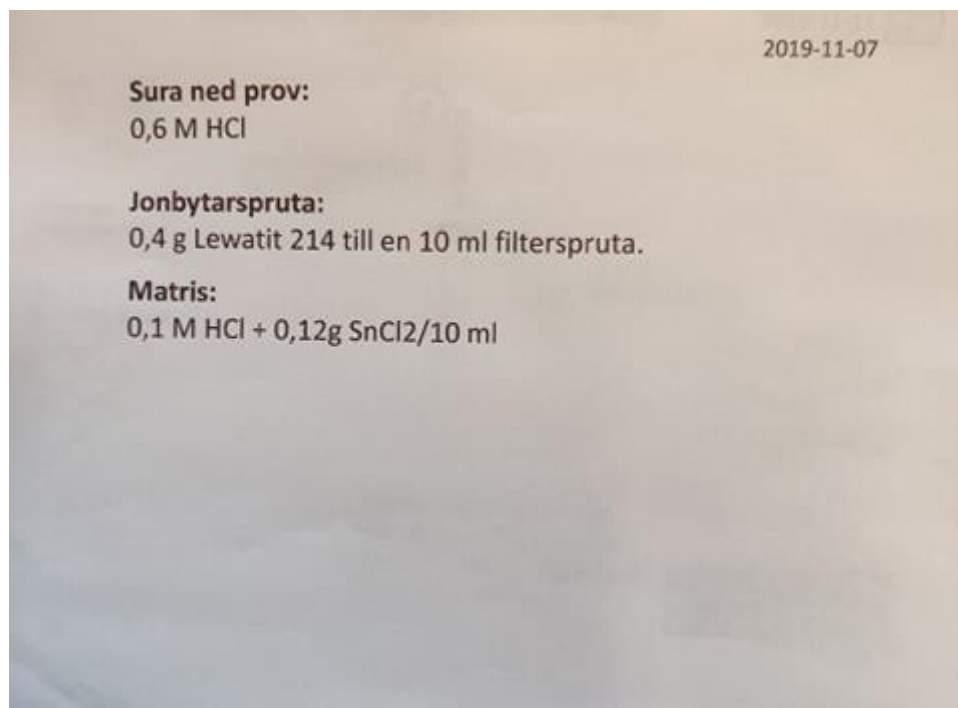
Figur C5. Instruktioner för preparering av vattenprov för analys av Hg, blad 1.



Figur C6. Instruktioner för preparering av vattenprov för analys av Hg, blad 2.



Figur C7. Instruktioner för preparering av vattenprov för analys av As, blad 1.



Figur C8. Instruktioner för preparering av vattenprov för analys av As, blad 2.

D. ANALYSRESULTAT FRÅN FREDD

Tabell D1. Uppmätta pH-värden för provpunkterna de olika datumen. Den 6 mars 2020 skedde ingen mätning av pH-värdet eftersom jonbytarmassorna byttes.

Datum för uttag av prover	Spoltank Provpunkt 1	RO-feed Provpunkt 2	Före Hg Provpunkt 3	Efter Hg Provpunkt 4	Efter 2+ Provpunkt 5	Rent kondensat Provpunkt 6
2020-01-24	6.8	7.1	7.0	7.1	7.0	6.7
2020-01-31	5.7	6.3	6.5	6.7	6.8	6.8
2020-02-07	6.3	7.0	7.1	7.0	7.0	7.0
2020-02-14	6.5	7.3	7.4	7.4	7.4	7.2
2020-02-21	6.3	7.4	7.4	7.4	7.2	7.4
2020-02-26	6.5	6.5	6.4	6.4	6.4	6.4
2020-03-06						
2020-03-13	6.3	6.0	6.3	6.7	6.8	7.0
2020-03-20	6.7	7.0	6.9	6.9	6.9	6.9

Tabell D2. Uppmätta Pb-halter för provpunkterna de olika datumen. Den 6 mars 2020 skedde ingen mätning av Pb-halten eftersom jonbytarmassorna byttes.

Datum för uttag av prover	Spoltank Provpunkt 1 [mg/l]	RO-feed Provpunkt 2 [mg/l]	Före Hg Provpunkt 3 [mg/l]	Efter Hg Provpunkt 4 [mg/l]	Efter 2+ Provpunkt 5 [mg/l]	Rent kondensat Provpunkt 6 [mg/l]
2020-01-24	0.5	0.4	0.4	1	0.6	0
2020-01-31	0.7	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2
2020-02-07	0.3	0.4	0.4	0.5	0	0
2020-02-14	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0
2020-02-21	0.2	0.7	0.7	0.3	0.2	0.2
2020-02-26	0.2	0.3	0.4	0.1	0.1	0.2
2020-03-06						
2020-03-13	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0
2020-03-20	0.5	0.3	0.6	0.3	0.3	0.5

Tabell D3. Uppmätta Cd-halter för provpunkterna de olika datumen. Den 6 mars 2020 skedde ingen mätning av Cd-halten eftersom jonbytarmassorna byttes.

Datum för uttag av prover	Spoltank	RO-feed	Före Hg	Efter Hg	Efter 2+	Rent kondensat
	Provpunkt 1 [mg/l]	Provpunkt 2 [mg/l]	Provpunkt 3 [mg/l]	Provpunkt 4 [mg/l]	Provpunkt 5 [mg/l]	Provpunkt 6 [mg/l]
2020-01-24	0.00009	0.00004	0.00002	0.00004	0.00004	0.00005
2020-01-31	0.00005	0.00004	0.00005	0.00006	0.00002	0.00030
2020-02-07	0.00004	0.00009	0.00005	0.00008	0.00006	0.00006
2020-02-14	0.00010	0.00010	0.00007	0.00005	0.00004	0.00008
2020-02-21	0.00005	0.00002	0.00002	0.00001	0.00003	0.00003
2020-02-26	0.00006	0.00006	0.00001	0.00003	0.00004	0.00005
2020-03-06						
2020-03-13	0.00007	0.00007	0.00010	0.00010	0.00003	0.00007
2020-03-20	0.00005	0.00010	0.00008	0.00010	0.00009	0.00010

Tabell D4. Uppmätta As-halter för provpunkterna de olika datumen. Den 6 mars 2020 skedde ingen mätning av As-halten eftersom jonbytarmassorna byttes.

Datum för uttag av prover	Spoltank	RO-feed	Före Hg	Efter Hg	Efter 2+	Rent kondensat
	Provpunkt 1 [mg/l]	Provpunkt 2 [mg/l]	Provpunkt 3 [mg/l]	Provpunkt 4 [mg/l]	Provpunkt 5 [mg/l]	Provpunkt 6 [mg/l]
2020-01-24						0.8
2020-01-31						0.8
2020-02-07						0.7
2020-02-14						0.6
2020-02-21						0.2
2020-02-26						0.6
2020-03-06						
2020-03-13						0.6
2020-03-20						0.9

Tabell D5. Uppmätta Hg-halter för provpunkterna de olika datumen. Den 6 mars 2020 skedde ingen mätning av Hg-halten eftersom jonbytarmassorna byttes.

Datum för uttag av prover	Spoltank	RO-feed	Före Hg	Efter Hg	Efter 2+	Rent kondensat
	Provpunkt 1 [mg/l]	Provpunkt 2 [mg/l]	Provpunkt 3 [mg/l]	Provpunkt 4 [mg/l]	Provpunkt 5 [mg/l]	Provpunkt 6 [mg/l]
2020-01-24						0.5
2020-01-31						0.6
2020-02-07						0.2
2020-02-14						0.3
2020-02-21						0.6
2020-02-26						0.7
2020-03-06						
2020-03-13						0.8
2020-03-20						0.5