

Vad är oförbränt?

Henrik Bjurström och Pascal Suér

Vad är oförbränt?

What is unburned carbon?

Henrik Bjurström
ÅF-Process AB

Pascal Suér
Statens geotekniska institut

Projekt Q4-260

Abstract

The content of TOC, organic matter or unburned carbon in ashes from combustion of biomass (mostly) and wastes has been investigated using several standard methods as well as thermogravimetry. Loss on ignition is not a reliable method and TOC according to the standard EN 13137 is better. Chemical oxidation (Walkley-Black) is unsuitable. However, TOC is not perfect. Organic matter is only a small part of unburned matter, which is predominantly elemental carbon. Results for fly ashes diverge widely, especially for ashes from baghouse filters, which calls for a more detailed investigation.

Sammanfattning

Olika metoder att bestämma oförbränt i en aska ger olika resultat, varför frågan vad som egentligen är oförbränt ställer sig. Med kunskap om askors kemi kan man identifiera vilka processer som kan bidra till resultatet i en analysmetod, men det är inte möjligt att kvantifiera dessa bidrag.

Projektet som redovisas med denna rapport syftade till att belysa med praktiska exempel vad resultaten från de olika mätmetoderna betyder. Ett tjugotal prov av askor har samlats in och deras halt av oförbränt har bestämts genom glödning vid olika temperaturer, genom bestämning av TOC med två metoder och genom våt oxidation (den s k kolorimetriska metoden, eller Walkley-Black). För att kunna identifiera de processer som bidrar till svaren har proven undersökts i en termovåg som är utrustad med instrument för att bestämma värmeflöden och de ämnen som avgår från askan vid upphettning i luft.

Resultaten för de olika askproven kan grupperas efter asktyp: bottenaskor, elfilteraskor och slangfilteraskor har sina specifika s k fingeravtryck. Samma processer bidrar till glödförlusten, men i olika proportioner beroende på asktyp.

För bottenaskor ger glödförlusten och TOC resultat som ligger nära varandra. En stor del av glödförlusten är TOC, men inte allt. I TOC dominerar förkolnat material och organiskt är en mindre del.

För flygaskor ger dessa två metoder resultat som avviker från varandra. Liksom för bottenaskor är en stor del av glödförlusten vid 550°C TOC, vilken domineras av förkolnat material. Glödförlusten vid högre temperaturer är ofta minst dubbelt så stor och inkluderar mycket mer. Glödningen av filteraskor vid ca 1000°C leder till förlusten av lättflyktiga salter, t ex klorider.

Den kolorimetriska metoden tar en del av TOC, inte bara organiskt, och är ett klart sämre val än TOC-metoderna.

Glödförlustmetoderna ger allmänt ett för högt värde. Eftersom de är enkla att tillämpa kommer de att fortsätta användas, varför rekommendationerna är:

- o Att inte glödgas vid högre temperaturer än nödvändigt
- o Att rapportera vid vilken temperatur provet glödgades
- o Att rapportera resultatet som en glödförlust, inte som en halt organiskt i askor

Summary

Different methods to determine unburned carbon in an ash yield different results, which raises the question of what actually is unburned. Using knowledge on the chemistry of ashes, one can identify which processes that contribute to the results from a method of analysis, but it is not possible to quantify these contributions.

The project that is reported here aimed at clarifying what the results from the different methods mean using practical examples. Approximately twenty ash samples have been collected and their content of unburned carbon determined using loss on ignition at different temperatures, instrumental analysis of TOC and wet oxidation (the so-called colorimetric method). In order to identify the processes contributing to the results the samples have been investigated using a thermobalance instrumented with DTA and mass spectrometry for the species released when the samples are heated in air.

The results can be grouped according to the type of ash: bottom ash, ESP ashes or baghouse filter ashes. They each have their specific fingerprints. Although the same processes contribute to the LOI, the proportions differ.

In the case of bottom ashes, LOI and TOC yield results close to each other. A large part of the LOI is TOC, but not all. TOC is dominated by charred fuel (elementar carbon) and organic is a minor part.

In the case of fly ashes, LOI and TOC yield results that differ from each other. As for bottom ashes, a large part of the LOI at 550°C is TOC, dominated by char or elemental carbon. The LOI at higher temperatures is often at least double and includes much more. Igniting ESP and baghouse filter ash samples at ca 1000°C leads to losses of volatile salts, e g chlorides.

The colorimetric method takes some of the TOC, not only organic matter. The TOC methods should be preferred to it.

The LOI methods yield values that are generally too high. As they are easy to implement their use will be continued. We recommend that:

- o Ash is not ignited at temperatures higher than necessary.
- o The temperature at which LOI was determined is reported
- o The result of LOI is reported as LOI and not as organic content in ash

Innehållsförteckning

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1 | VAD ÄR OFÖRBRÄNT? | 1 |
| 2 | PROJEKTET | 2 |
| 3 | BEGREPPET OFÖRBRÄNT OCH MÄTMETODER | 3 |
| 3.1 | OFÖRBRÄNT I EN REST | 3 |
| 3.2 | STANDARDMETODER | 5 |
| 3.3 | FÖRFINADE ANALYSER | 9 |
| 4 | ANVÄNDA METODER | 11 |
| 4.1 | STANDARDMETODER | 11 |
| 4.2 | REFERENSMETOD | 13 |
| 5 | EN KORT BESKRIVNING AV PROVEN OCH AV PANNORNA | 14 |
| 5.1 | MÅLFORMULERING | 14 |
| 5.2 | URVALET AV PROV | 14 |
| 6 | RESULTATREDOVISNING | 17 |
| 6.1 | RESULTATEN FRÅN STANDARDMETODERNA | 17 |
| 6.2 | RESULTAT FRÅN TERMOVÅGEN | 19 |
| 7 | ANALYS AV RESULTATEN | 24 |
| 7.1 | TOLKNINGEN AV GLÖDFÖRLUSTEN | 24 |
| 7.2 | RESULTAT FRÅN DEN KOLORIMETRISKA METODEN | 28 |
| 7.3 | EN 13137 OCH J34 | 30 |
| 8 | DISKUSSION | 31 |
| 8.1 | VAD ÄR OFÖRBRÄNT? | 31 |
| 8.2 | DISKUSSION AV METODERNA | 32 |
| 8.3 | SLUTSUMMERING | 33 |
| 9 | REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING | 35 |
| 10 | FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSPÅRBEDE | 36 |
| 11 | LITTERATURREFERENSER | 37 |

Bilagor

- A** DETALJERAD ANALYS AV RESULTATEN FRÅN TERMOVÅGEN
- B** AVGÅNG AV ÄMNET FRÅN ASKA
- C** RESULTAT I LITTERATUREN
- D** ANALYSER AV SLANGFILTERASKAN FRÅN P14

1 Vad är oförbränt?

Alla vet vad oförbränt är, nämligen det som kunde ha brunnit ut i en panna eller i en ugn men som inte gjort det av någon anledning, t ex förbränningsprocessens ofullständighet. Eftersom bränslet i de flesta praktiska sammanhangen är organiskt material eller kolväten, eller kol, är oförbränt de kolföreningar som inte omvandlats till koldioxid, CO₂, och andra föreningar.

När det kommer till bestämningen av halten oförbränt i en aska blir det svårare. Det finns olika metoder att göra det, i vilka olika egenskaper av ”oförbränt” utnyttjas. Erfarenheten är att de standardmetoder som används rutinmässigt ger olika resultat, se t ex Bjurström och Bergs utredning åt Naturvårdsverket [1]. Vad är då oförbränt i dessa resultat? Är begreppen oförbränt, halt av organiska föreningar, TOC (Totalt Organiskt Kol) och glödförlust likvärdiga?

En analys av mätmetoderna utgående från vad man vet om förbränningsresternas eller askornas kemi ger en ganska god uppfattning om vad mätmetoderna kan tänkas inkludera i resultatet utöver det man egentligen vill mäta, det oförbrända, eller vad de kan tänkas utesluta från resultatet.

Askornas sammansättning är emellertid komplex och variabel och kemin är också komplex. Det är svårt att ange hur resultaten från olika metoder korresponderar i alla lägen. Det låter sig därför inte göras att ange kvantitativa regler för hur resultaten från dessa olika metoder skall räknas om för att måttet enbart skall ge det som är oförbränt i alla typer av förbränningsrester.

Det finns alltså ett behov att reda ut vad de kvantitativa mätresultatena för det oförbrända egentligen avser. Behovet är inte mer teori utan en praktisk kartläggning.

2 Projektet

Uppdraget som redovisas i denna rapport syftade till en belysning av vad som är oförbränt i askor.

Målet för uppdraget är en kvantitativ kartläggning av resultaten från en bestämning av oförbränt i askor med olika standardmetoder och en tolkning av resultaten.

För att nå detta mål har halten av ”oförbränt” bestämts för ett antal askprov med de vanligaste standardmetoderna. För tolkningen av resultaten har använts resultaten från en instrumentell metod som tillåter en bättre belysning av de kemiska förloppen i dessa standardmetoder.

I uppdraget ingår inte att bedöma betydelsen av ”oförbränt” eller dess komponenter för askors användbarhet. Förhoppningen är dock att resultatet av detta uppdrag skall bidra till bättre värderingar av betydelsen av de olika komponenterna i ”oförbränt” för egenskaperna.

Uppdraget har genomförts av ÅF-Process AB och Statens geotekniska institut i ett samarbete. Bestämningarna med standardmetoderna har utförts av Eva Narbrink vid SGI (glödning, våtoxideration) och av Jordforsk (EN 13137 och J34). Undersökningen av proven med en termovåg har utförts av bitr prof Nourreddine Menad vid Processmetallurgi, Luleå tekniska universitet.

Uppdraget har finansierats av Värmeforsks delprogram ”Miljöriktig användning av askor” och av Åforsk. Antalet prover som undersökts i uppdraget har kunnat utökas tack vare bidrag från Skellefteå Kraft, Fortum, Öresundskraft, Iggesund Paperboard och Holmen Paper. Rapporten har kompletterats på uppdrag från Svenska Energiaskor AB.

Projektet har följts för Värmeforsks räkning av en referensgrupp som bestod av:

- o Claes Ribbing, Värmeforsk
- o Hillevi Sundblom, Vattenfall Utveckling
- o Bo von Bahr, Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut
- o Robert Samuelsson, SLU, Umeå

3 Begreppet oförbränt och mätmetoder

3.1 Oförbränt i en rest

I praktiken innebär det generella bruket av ordet oförbränt en brist på precision. Begreppet ”oförbränt” används ofta som ett samlingsnamn för närvaron av flera kemiska grundämnen och föreningar som kan avgå från aska vid en förnyad uppvärmning i luft eller vid en oxidation. I en aska som tagits ut ur en panna (ofta befuktas askan vid uttaget) och förvarats någon tid utanför denna består oförbränt nämligen av:

- o Vatten som kristallvatten eller hydroxid¹
- o Saltsyra från sönderfallet av klorider
- o Svaveldioxid från sönderfallet av sulfater
- o Lättflyktiga salter eller ämnen
- o Organiska föreningar, d v s det organiska kolet
- o Förkolnat bränsle som inte har brunnit ut (elementärt kol)
- o Oorganiskt kol i karbonater

De två a priori brännbara grupperna av föreningar i denna uppräkningslista är organiska föreningar och förkolnat material, som tillsammans utgör ”det som kunde ha brunnit ut, men inte gjort det”. Läran om den organiska kemin gör anspråk på båda grupperna eftersom de innehåller kol. Emellertid har dessa grupper av föreningar olika egenskaper i en användning, eller när de deponeras. I många sammanhang utanför en panna är stenkol, grafit eller träkol inerta. En första definition är följande: för att vara organisk skall en förening innehålla både kol och väte. Kol och grafit innehåller dock också väte. En förbättrad kemisk definition kan vara följande: om kvoten mellan väte och kol är hög är föreningen organisk, om den är låg som i kol eller förkolnat material är detta material elementärt kol. Gränsen är dock flytande.

Brännbart och organiskt kan också definieras som i Avfallsförordningen (2001:1063). Med organiskt avfall menas material som innehåller organiskt kol, exempelvis biologiskt avfall eller plast. Med brännbart menas sådant avfall som brinner utan energitillskott efter det att förbränningsprocessen startat. Organiskt och förkolnat i askor behöver inte vara brännbart i avfallsförordningens mening, men är ändå brännbart eller oxiderbart i en kemisk mening: allt kol har inte omvandlats till koldioxid som gas eller karbonat.

Det är inte enbart för askor som frågan ställs om hur mycket organiskt som finns i ett material, utan den ställs även för slam, jord och vatten. I dessa material bestäms ofta halten av vissa organiska föreningar men man vill även veta hur mycket organiskt som finns totalt, vilket görs med samma metoder som för aska. I det sammanhanget används begreppet TOC, Total Organic Carbon.

¹ Överskottsvatten brukar torkas bort vid ca 105°C före analysen och ingår inte i oförbränt.

Definitionen av TOC varierar med sammanhanget. I standardskrifterna skrivs uttryckligen att den definition som används i en standard inte nödvändigtvis sammanfaller med den definition som skulle kunna göras för vetenskapliga ändamål. Standarden för TOC i vatten [2] definierar TOC som summan av organiskt bundet kol och nämner att metoden inkluderar även cyanater, elementärt kol och tiocyanater som i strikt mening inte är TOC. Standarden för TOC i avfall, slam och sediment, EN 13137, definierar TOC som allt kol som omvandlas till koldioxid genom förbränning och som inte frigörs som koldioxid efter en tillsats av syra [3].

I litteraturen om jord skrivs att det elementära kolet som eventuellt finns i jord som partiklar av förkolnat material (t ex efter en skogsbrand eller som ett resultat av människans aktiviteter) är inte TOC och är inte en naturlig beståndsdel av materialet. Dessa förkolnade partiklar kan emellertid adsorbera vissa organiska föreningar, varför de inte är helt ointressanta. Normalt utgör elementärt kol en så liten andel av TOC att det i praktiken inte spelar någon roll.

Den tredje gruppen av kolföreningar i ”oförbränt” är karbonaterna, som är helt oxiderade och därmed inte längre brännbara. De hör till läran om den oorganiska kemin och utgör det s k IC, Inorganic Carbon, eller TIC, Total Inorganic Carbon i analogi med TOC-begreppet. Enligt standarden för TOC i vatten är TIC summan av elementärt kol, koldioxid², kolmonoxid, cyanater och tiocyanater [2]. Enligt standarden EN 13137 är TIC allt kol som frigörs som koldioxid när provet behandlas med syra.

En upphettning i luft och vägning av provet före och efter ger en glödförlust som består av mer än det som är brännbart. En bättre metod att bestämma det som är brännbart i denna process är att bestämma hur mycket koldioxid som avgått, vilket ger det totala kolinnehållet, TC eller Total Carbon. Det består av organiskt (OC), elementärt (EC) och oorganiskt (IC) kol. Det finns förfaranden för att korrigera för IC eller TIC vilket då ger en summa av OC (eller TOC) och EC, d v s allt som är brännbart.

För en större precision än glödförlusten kan ge kan man för askor, liksom för jordprov, använda begreppet TOC som tar fasta på att det brännbara är organiskt material³. I TOC inkluderas då även det elementära kolet, vilket är ändamålsenligt om man skall bedöma fullständigheten i förbränningsprocessen, men inte helt vetenskapligt korrekt.

Organiskt bundet kol och elementärt kol är emellertid inte samma sak och påverkar askans egenskaper på olika sätt. EC är inert medan OC kan laka ut och föra med sig andra ämnen.

Observera att man med dessa definitioner antar att endast kolföreningar, TOC, utgör det oförbrända och att alla andra ämnen är fullt oxiderade: krom till krom(VI)oxid och inte krom(III)oxid, järn till hematit (Fe_2O_3) och inte till magnetit (Fe_3O_4) etc... Om den oorganiska delen av askan inte heller är fullt utbränd kommer den att slutoxideras under

² I vattenlösning är de fasta karbonaterna dissocierade till karbonat, vätekarbonat eller koldioxid.

³ Det är inte helt korrekt: även om man ibland kan se till synes opåverkade rester av bränsle, eller av biologiska vävnader, så består den största delen av TOC i askor troligen av förkolnat bränsle, d v s EC.

en uppvärmning i luft, vilket bör ge en viktökning i stället för viktminskningen. Oxidationen av magnetit till hematit medför en viktökning på ca 3,5 %.

3.2 Standardmetoder

För praktiska ändamål vill man ha ett mått på materialegenskaper som är enkelt att ta fram, ju enklare desto bättre. Måttet behöver inte vara exakt, inte heller mäta rätt storhet, bara det går att få fram en skala för den egenskap som är aktuell. Det skall dock vara repeterbart och reproducerbart oberoende av vem som utför bestämningen. Utrustningen med vilken testet eller analysen utförs bör också vara allmänt tillgänglig och lätt att använda. Detta utesluter metoder i vilka forskningsinstrument utnyttjas.

Gemensamt för de vanligaste mätmetoderna som är standard är att oförbränt bestäms genom att utsätta provet för en förbränning under kontrollerade former, t ex genom att hetta upp provet i luft (glödga det) eller oxidera det kemiskt på annat sätt. För att bestämma askhalten, dvs det som inte är brännbart i ett bränsle förfar man på samma sätt.

Standardmetoderna kan delas in i tre kategorier, beroende på vad som mäts:

- o Det som är kvar, t ex bestämning av glödgningsförlust eller LOI⁴, vilken innebär vägning av en återstod för att bestämma den mängd som avgått. Det finns flera temperaturer i uppsättningen av standarder, beroende på material, användningsområde etc.
- o Det som gått åt, dvs bestämning av förbrukningen av oxidationsmedel som i de våtkemiska metoderna⁵ med bikromatsvavelsyra (BKS), den sk kolorimetriska bestämningen, eller med salpetersyra eller något annat medel
- o Det som avgått, dvs bestämning av mängderna koldioxid, vatten eller andra reaktionsprodukter som avgått från askan. Den standard EN 13137 (bestämning av TOC) som numera gäller i många sammanhang ingår i denna klass. Denna teknik går tillbaka till elementaranalysen inom den organiska kemien.

Teknikerna att detektera förändringen under testen varierar. Vid glödgning bestäms den massa som avgått genom vägning. I den våtkemiska oxidationen kan man mäta en färgförändring (kolorimetri). Mängderna koldioxid eller vatten som avgått kan absorberas i en absorbent och vägas (den traditionella organiska elementaranalysen), eller bestämmas spektroskopiskt med IR, eller med en gaskromatograf och en masspektrometer.

För bränslen är resultatet av en analys inte glödgningsförlusten, utan den sk glödresten, summan av allt som inte är brännbart. Det är ovanligt att bestämma askhalten genom en våt oxidation eller uppslutning. Däremot används bestämningar av det som avgått för att analysera bränslets innehåll av kol, väte, svavel, kväve m fl.

⁴ LOI, Loss on ignition, dvs viktsförlust när provet glödgas

⁵ Metoden kallas ofta för Walkley-Black i geovetenskapliga sammanhang [4]

Omräkning mellan glödförlust, TOC och organiskt halt

Enheterna i vilka resultaten rapporteras är olika i glödförlustens fall och i TOC-metoder. Då en glödförlust bestäms är det den procentuella ändringen i massan (vikten) som rapporteras: hela det eventuella organiska innehållet och allt annat som avgår. I en TOC-metod bestäms den koldioxid som avgått och resultatet rapporteras som procent eller mg kol per kg prov.

I den experimentella delen av denna rapport redovisas resultaten i den form de kom från laboratoriet, alltså med olika enheter, för att det är så som man vanligen konfronteras med dem. Den förfinade analysen som har gjorts här ger möjligheten att jämföra provets innehåll av kol med dess viktförlust:

- o Elementärt kol (EC) består bara av kol och en viktprocent TOC motsvaras av en viktprocent glödförlust.
- o Karbonat består av kolatomer och syreatomer, och det är koldioxid som avgår vid glödgningen. En viktprocent TIC (oorganiskt kol som karbonat) motsvaras därför av en glödförlust på ca 3,67 viktprocent. Omvänt, 0,27 viktprocent TIC ger en viktprocent i glödförlust.
- o Organiska föreningar består av en blandning av huvudsakligen kol, syre, väte, kväve, svavel, mm. Vid glödgningen reagerar det organiska materialet med luften och en gas med komplex sammansättning avgår. Det är därför svårt att ange en exakt faktor för omräkningen mellan kolet i TOC och viktförlusten. För naturliga organiska föreningar brukar man anse att en viktprocent TOC motsvarar två viktprocent i glödförlust, eller omvänt, en viktprocent glödförlust motsvarar ca 0,5 viktprocent TOC [5].

I den kolorimetriska metoden bestäms antalet moler som har förbrukats för att oxidera ett material. Vid uträkningen antas att allt oxiderbart är kol, och med hjälp av en omräkningsfaktor beräknas resultatet som mg organiskt material per kg prov. För att få tillbaka uppgiften i mg kol per kg prov (för att kunna jämföra med TOC) multipliceras resultatet med faktorn 0,58, att jämföra med 1, 0,27 och 0,50 ovan

Det finns ytterligare metoder, t ex bestämning av förbränningsvärmets, men de ger inte ett direkt kvantitativt mått på massan av "oförbränt". I remissutgåvan av deponeringsföreskrifterna skrev Naturvårdsverket in denna metod, men ersatte den i de slutgiltiga föreskrifterna med EN 13137. Andra metoder kan vara att bestämma elektriska egenskaper, vilka kan användas on-line i processen. Dessa metoder bör kalibreras mot en annan metod.

Det är inte meningsfullt att försöka identifiera den metod som är mest rätt. Det beror på att oförbränt är ett så vitt begrepp och att ibland är det som är intressant inte oförbränt i sig utan en egenskap som har ett samband med oförbränt eller delar av oförbränt. Askproducenterna har också lärt sig att styra sin process efter resultaten från en invand metod. Att byta referensram är kostsamt.

Därtill kommer att formellt krävs en viss metod i vissa sammanhang, rätt eller fel ur en teoretisk synpunkt. I deponeringssammanhang är det EN 13137, för material i vägbyggen föreskrivs metoden SS 02 71 07 (bikromatsvavelsyrametoden⁶) i ATB Väg 2004.

Då askhalten bestäms för ett bränsle vill man veta hur mycket aska detta bränsle ger upphov till. Inaskningen sker vid den högsta temperatur som inte leder till att komponenter i askan förflyktigas. Anledningen till att temperaturen hålls så låg som 550°C⁷ för biobränslen är risken för avgång av flyktiga oorganiska föreningar från vissa biobränslen [6]. När halten oförbränt sedan bestäms för askan håller man samma temperatur av samma skäl.

Som ett exempel kan nämnas följande temperaturer för bestämningen av glödgningsförlusten eller glödresten:

- o 450°C för jordförbättringsmedel (EN 13039) [7]
- o 550°C för bioaskor (SS 18 71 87) [8], för slam och sediment (SS 02 81 13) [9], för slam (EN 12879) [10], för askhalten i biobränslen och torv (SS 18 71 71) [11] samt i biobränslen (SIS-CEN/TS 14 775) [6]
- o 750°C för kolaskor (SS 18 71 87) [8] och för askhalten i torv (ASTM D2974-00) [12]
- o 815°C för askhalten i kolbränslen (SS 18 71 57 och ISO 1171:1997) [13], [14]
- o 900°C för jord (ISO 10694) [15]
- o 950°C för jord (SS 02 71 05) [16] och för cement (EN 196-2) [17]
- o 975°C för restprodukter som ersätter naturlig ballast (SS-EN 1744-1) [18]

Ytterligare temperaturer förekommer, t ex 800°C [19], [20], för vilka det säkerligen finns en standard, dock inte nödvändigtvis en svensk standard. Den franska föreskriften som reglerar användningen av bottenaska från avfallsförbränningen har 500°C som temperatur [21]. Glödgningen företogs vid 600°C i en undersökning av förorenad jord [22]. Vock har använt både 400°C och 800°C för trädbränslen och askor [20].

Förbudet mot organiskt material i deponier beror på att det organiska materialet kan brytas ner biologiskt och ge sättningar i deponin. Då bör mätmetoden ge enbart detta, och inte elementärt kol som inte bryts ner biologiskt.

Emellertid är det också förbjudet att deponera brännbart material, varför man kanske snarare bör bestämma summan av organiskt och elementärt. Ur perspektivet resursutnyttjande bör inte en förbränning lämna något brännbart, vilket betyder att TOC eller brännbart oförbränt skulle vara lämpliga begrepp.

⁶ Det finns även en internationell standard för metoden, ISO 14235

⁷ Den ursprungliga anledningen till 550°C kan vara att leror i bottensediment tappar sitt strukturvatten över denna temperatur, vilket leder till en överskattning av halten organiskt material.

När en aska skall användas för att tillverka cement är det lika intressant att veta närvaron av störande ämnen som att försäkra sig om att materialet varit vid tillräckligt hög temperatur för att de för bindningsegenskaperna rätta faserna skall ha bildats. Då är det enklare att bestämma glödförlusten vid en given temperatur än att genomföra en detaljerad undersökning av närvaron av dessa faser och frånvaron av t ex karbonater.

När ett laboratorium bestämmer den totala sammansättningen av t ex ett prov aska glödgar det ett delprov vid ca 1000°C och rapporterar det som LOI⁸, vilket kan tolkas som en halt oförbränt material.

Om ett material är blött, som t ex slam, kan det vara svårt att först torka det och sen bränna det med god noggrannhet i resultatet. Då är oxidation med ett starkt oxidationsmedel en lämplig metod att bestämma halten oxiderbart material, vilket tolkas som en halt organiskt [4], [23], [24]. Dessa material är inte bränslen i egentlig mening utan skall metoden användas på askor krävs att man sätter likhetstecken mellan oxiderbart och brännbart. Magnetit är oxiderbart men inte brännbart. Metoden går under namnet Walkley-Black i litteraturen om jord.

Den tredje principen för bestämning av ”oförbränt” är mätning av det som avgått, koldioxid för kol. Det är den numeriska klassiska elementaranalysen för vilket det finns standardinstrument. För bränslen är de s k CH-, CHN- eller CHNS-analysatorer som används, beroende på de grundämnen som kan bestämmas. Standardmetoden EN 13137 förutsätter att ett sådant instrument används. De registrerar allt kol som avgår vid upphettningen, varför man genom förbehandlingar kan utvidga metoden till att skilja mellan oorganiskt (TIC) och TOC, som här står för summan av organiskt (OC) och elementärt (EC) kol. Standarden EN 13137 definierar TIC som allt som avges från provet när det syrabehandlas och TOC som allt som inte gör det och som förbränns. Det finns två varianter av metoden, som beskrivs nedan.

Problematiken med innehåll av organiskt eller brännbart material förekommer i flera sammanhang för flera typer av material. I princip har en standard eller en uppsättning standarder utvecklats för varje material, eller för varje land. Inom Horizontal-projektet försöker man kondensera parallella europeiska standarder för varje typ av material till ett fåtal som kan då gälla för flera material. För innehållet av organiskt material, eller oförbränt, finns rapporter från en arbetsgrupp [25] och för glödförlusten från en annan arbetsgrupp [26].

Fokus i denna framställning har varit oförbränt eller organiskt. Det finns även metoder att bestämma det som inte är organiskt men ändå innehåller kol: de oorganiska karbonaterna. I standarden för bestämningen av oförbränt genom glödförlusten nämns standarden SS 18 71 67 för oorganiskt bundet kol (karbonatkol) [27].

⁸ LOI, Loss On Ignition, eller glödförlust

TOC enligt standarden EN 13137

Standardskriften beskriver två varianter av TOC-bestämningen, den direkta och den indirekta. I båda metoder bestäms den koldioxid som avges genom endera av metoderna: IR spektrometri, vägning av en absorbent, coulometri, bestämning av elektriska konduktiviteten, bestämning av värmekonduktiviteten eller flamjonisation efter reducering till metan.

I den indirekta metoden bestäms först TC för ett delprov genom att förbränna det vid en tillräckligt hög temperatur, mellan 900°C och 1500°C. Ett separat delprov används för att bestämma TIC: syra tillsätts detta delprov och avgången av koldioxid bestäms. TOC erhålls sedan som differensen mellan TC och TIC.

I den direkta metoden drivs karbonatkolet, TIC, av med en syra. Överskottet av vätska i provet torkas sedan bort vid högst 40°C innan detta förbränns i instrumentet mellan 900°C och 1500°C. Det TC som erhålls består enbart av TOC.

Den syra som nämns i standardskriften är fosforsyra, men andra syror utesluts inte. Alla prov används otorkade, med undantag för torkningen vid 40°C av provet i den direkta metoden. Halten torrsubstans bestäms genom torkning vid 105°C av ett annat delprov.

En känd begränsning är att TIC inte får överväga för att TOC-värdet skall ha god noggrannhet. TIC-värdet får inte överstiga 10 gånger värdet för TOC. En annan är att analyser med coulometrisk detektering av koldioxid även registrerar klor om mängden klor i provet är stor.

3.3 Förfinade analyser

Det är svårt att ur resultatet från en enda analys försöka skilja mellan oförbränt och inte oförbränt, TOC och oorganiskt. För att göra detta behöver man använda flera tester som tillåter en separat bestämning av varje komponent.

I och för sig nämner både den svenska standarden för askor, SS 18 71 87, och standarden EN 13137 att det obrännbara karbonatkolet kan bestämmas för sig i syfte att korrigera bestämningen av totalkol (oavsett om det är brännbart eller inte) till en halt brännbart kol, TOC.

Går man utanför standarderna finns ganska många forskningsinstrument eller metoder som kan ge mer information. En termovåg är en sådan utrustning som kan användas för att simulera upphettningen i en kontrollerad atmosfär, t ex slutförbränningen av ett prov motsvarande glödning. Med vågfunktionen följs massändringar men man kan utöver detta ansluta olika instrument för:

- o Att analysera avgående gaser med t ex IR eller masspektrometri
- o Att bestämma värmeflöden och värmemängder
- o Att följa strukturförändringar i det fasta provet, t ex röntgen eller dilatometri

Bestämningen av värmeflöden motsvaras inte av någon process i standardmetoderna. Den kan dock ge information som hjälper att fastslå bindningsformen för avgående ämnen (förbränningen av koks eller av organiskt material är exoterm, avgången av vatten från hydroxider eller koldioxid från karbonater är oftast endoterm), och därmed om detta förlopp är relevant för oförbränt i betydelsen kvarvarande brännbart material.

För att skilja mellan de olika ämnen och förlopp kan man ändra temperaturen i ugnen som används under försöket eller testet. Vanligt är att ändra ugnens temperatur kontinuerligt från en starttemperatur, oftast rumstemperatur, till en sluttemperatur med t ex 5, 10 eller 20°C per minut. Allteftersom temperaturen stiger så kommer olika förlopp att ske vid deras karakteristiska temperatur, vilket tillåter operatören att skilja mellan dessa förlopp. Man kan även införa en vilotid när temperaturen nått ett visst värde. Därigenom ges förloppen vid lägre temperaturer tid att slutföras innan temperaturen ökas igen och andra förlopp får ske. Alternativt kan man byta atmosfär i instrumentet, från inert till syresatt för att undersöka de förlopp som kräver en oxiderande atmosfär. Och så kan man när den högsta temperaturen uppnåtts kyla provet under kontrollerade förhållanden och följa viktsändringen: syftet är att påvisa reversibla förlopp.

Då värmeflöden bestäms har tekniken fått namnen DTA, Differential Thermal Analysis, eller differentiell termisk analys, och DSC, Differential Scanning Calorimetry eller differentialsvepkalorimetri. I DTA mäts temperaturen hos provet och hos en referens: skillnader mellan dem visar på endoterma (värmeupptagande) eller exoterma (värmeavgivande) processer i provet. DSC är en vidareutveckling med en mätning av värmeflöden och skillnader i värmeflöden mellan prov och referens. Det är lättare att bestämma värmemängder som omsätts i en reaktion med DSC än med DTA.

Extraktion av lösliga ämnen i askan följd av en analys kan ge information om oorganiska salter och om organiska föreningar, se t ex Ferraris avhandling [28], [29]. En analys av den kemiska sammansättningen kan även ge information om de ämnen som kan förångas under en upphettning och därigenom bidra till det oförbrända i en mätning.

4 Använda metoder

Representanter för de tre principiella standardmetoderna ingick i uppsättningen av metoder i denna undersökning:

- o Bestämning av det som är kvar, d v s glödgningsförlusten vid olika temperaturer
- o Bestämning av det som går åt, d v s våtoxideration med en syra
- o Bestämning av det som har avgått, elementaranalys motsvarande EN 13137 för TOC

Dessutom utnyttjades ett instrument vid Luleå tekniska universitet, en termovåg med möjlighet att bestämma avgående kemiska föreningar och värmeflöden, för att belysa resultaten från standardmetoderna.

4.1 Standardmetoder

4.1.1 Glödgningsförlusten

Bland de nio temperaturer som nämndes i föregående avsnitt valdes tre ut:

- o 550°C för bioaskor
- o 750°C för askor från mineralbränslen
- o 975°C, den högsta temperaturen bland de övriga

De två första temperaturerna är de som fastslagits i SS 18 71 87 [8]. Den tredje temperaturen är den högsta i uppsättningen av temperaturer som är aktuella. Den motsvarar standarden EN 1744-1 för restprodukter som ersätter naturlig ballast [18] och borde motsvara den temperatur som används för att bestämma LOI för ett delprov av en aska när den totala sammansättningen skall bestämmas (på ett annat delprov).

Proven mals ner i en skivkvarn så att det passerar en sikt med maskvidden 100 µm. Mellan 1 och 2 g av proven vägs in i en skål. Ugnen värms upp till standardens temperatur (550, 750 eller 975°C) under loppet av 60 minuter och hålls där under ytterligare 60 minuter. När provet svalnat i en exsickator vägs det igen och skillnaden är glödförlusten.

Resultatet rapporteras som viktminskning i procent av provet, korrigerat för fukthalten som förutsätts ha bestämts på annat sätt [8].

4.1.2 Kolorimetriska metoden

I den kolorimetriska metoden oxideras provet med bikromatsvavelsyra. Krom med oxidationstalet VI reduceras till krom (III), vilket ger en färgändring. I denna undersökning har standarden SS 02 71 07 följts. Denna standard specificeras av Vägverket för kvalitetssäkringen av material i vägbyggen. Metoden är tillämpbar på material med en halt organiskt material upp till 60 %.

Enligt standarden [16] plockas rottrådar och andra synliga växtdelar bort, provet torkas vid 105°C, mortlas och siktas till < 2 mm. I detta uppdrag har vi i stället använt de prov som malts i skivkvarn till mindre än 100 µm för bestämningen av glödförlusten.

Resultatet rapporteras som organiskt material i provet med enheterna mg/kg eller viktprocent.

4.1.3 Elementaranalysen

Den standardmetod som gäller för mottagning av avfall vid deponier och för vilka EU och Naturvårdsverket skrivit gränsvärden är EN 13137. Standarden beskriver två förfaranden:

- o den indirekta metoden där totalt kol och oorganiskt kol bestäms var för sig varefter TOC erhålls genom subtraktion
- o den direkta metoden där först oorganiskt karbonatkol avlägsnas genom behandling med syra och sedan återstående totalt kol bestäms, vilket är TOC

Här har två varianter av den indirekta metoden använts, vilka kallas för EN 13137 och J34 i fortsättningen. I varianten EN 13137 har standarden följts bokstavligen. I metoden J34 har ett avsteg från standarden gjorts.

I en analys av totalt kol enligt metod EN 13137 har det första delprovet på ca 200 mg värmts upp till ca 1000°C och avgången av koldioxid har registrerats. Saltsyra har tillförts till det andra delprovet varefter provet värmts upp och avgången av koldioxid registrerats.

För detta används ett instrument för elementaranalys (CHN, d v s kol, väte och kväve), en s k CHN-analysator. Analysatorn registrerar även halider (som klor) varför instrumentet utrustats med en halidfälla före detektorn. Prov med hög kloridhalt kan avge så pass mycket klor att halidfällan överbelastas. Särskilt kan detta inträffa när saltsyra (HCl) tillsätts. Klor som når detektorn ger upphov till för höga analysvar.

För att råda bot på detta har Jordforsk i Norge tagit fram metod J34. I denna bestäms totalt kol som i EN 13137, d v s genom glödning av ett delprov vid ca 1000°C och analys av koldioxid. För det andra delprovet bestäms vattenhalten först, sedan glödgas det vid 400°C i 12 timmar för att ta bort organiskt kol (utan att bestämma avgången av koldioxid). Temperaturen är låg för att undvika avgången av koldioxid från vissa karbonater vid 440°C. I slutsteget glödgas detta delprov vid 1000°C, med analys av den avgående koldioxiden. Även här används en s k CHN-analysator. Kolumnerna TOC (J34), TIC och C-tot i Tabell 2 hör till denna metod.

Resultaten, såväl TOC som TIC, från båda varianterna rapporteras som viktprocent kol eller mg/kg kol i provet.

4.2 Referensmetod

Termovågen vid Processmetallurgi, Luleå Tekniska Universitet, är en Netzsch STA 409C. Den är utrustad med DTA, differentiell termisk analys, för värmeflöden och en masspektrometer, MS, för gasfasen.

Provet på ca 100 mg värms upp i strömmande luft med 10°C per minut från rumstemperatur till ca 1000°C. När provet nått den högsta temperaturen väntar man ett tiotal minuter och sedan kyls instrumentet ner inför nästa prov. Det tar ca fyra timmar för ett prov, varav 1½ till 2 timmar krävs för uppvärmningen där mätdata erhålls.

De signaler som registreras är:

- o vikten för provet
- o den pålagda temperaturen
- o DTA-signalen
- o masspektrogram för de avgående ämnena

Då masspektrogrammen registreras för alla molmassor upp till 100 Da (g/mol) bör alla ämnen av intresse fångas in: koldioxid, vattenånga, saltsyra, svaveloxid, väte, kolmonoxid, kaliumklorid, ammoniak, kväve etc. Vid utvärderingen av resultatet skannas varje kanal i syfte att se vilka ämnen som avgick. Om ett ämne inte redovisas i resultaten så var det inte detekterbart.

Emellertid har masspektrometerdelen av instrumentet inte fungerat tillfredsställande under försöken. Under delar av programmet är resultaten för framför allt vattenånga orimliga.

5 En kort beskrivning av proven och av pannorna

5.1 Målformulering

Det är önskvärt att kartan av askprov i denna undersökning är så fullständig som möjligt och täcker så många som möjligt bland de olika askor som är aktuella:

- o bottenaska eller panssand, vändschaktsaska eller fallkammarsaska, cyklonaska, elfilteraska, slangfilteraska, rökgasreningsrester
- o rostpannor med deras olika utformningar, fluidbäddpannor som BFB och CFB, pulverpannor, pelletspannor
- o askor från energiverk, askor från skogsindustrins barkpannor
- o bränslen som trädbränslen (skogsflis, sågverksrester, RT-flis, halm, energiskog, kasserat massaved, bark), hushållsavfall, utsorterade avfallsfraktioner, kol, torv, gummidäck, tallolja, fiberslam, slam
- o färska prov, åldrade prov
- o askor med hög halt ”oförbränt” och askor med låg halt ”oförbränt”

Om kartan skall vara fullständig är det ett stort antal prov som skall undersökas. En prioritering är nödvändig:

- o Informationsutbytet är störst för prov med höga halter av oförbränt varför huvuddelen av proven bör vara sådana, men något eller några prov med låg halt behövs som referens.
- o Askor som förekommer i små mängder bör lämpligen prioriteras ner, askor som förekommer i stora mängder, t ex bottenaskor från avfallsförbränning, bör lämpligen dubbleras.

5.2 Urvalet av prov

De 21 prov som ingick i undersökningen framgår av Tabell 1. Åtta av proven härrör från andra projekt i delprogrammet men de övriga är nya prov, specifika för denna undersökning. Proven och förhållandena kring dessa beskrivs mer i detalj efter tabellen.

Den kända höga halten oförbränt var motivet för valet av några askor från projekt Q4-148 [30], men också att det fanns prover på alla askflöden och att det fanns både färsk och mognad aska. Händelös panna P11 är en rostpanna med vibrationsrost, där huvudsakligen RT-flis och ca 10% klippta bildäck eldades mars-april 2003 då proven togs. Bottenaskan släcktes i ett vattenbad och togs ut ur badet med skrapa. Cyklonaskan efter pannan (även kallad skimmeraska) tas ut tillsammans med bottenaskan. Filteraskan eller flygaskan är den aska som samlas in i ett slangfilter. I projektet Q4-148 undersöktes den färska bottenaskan, men varken skimmeraskan eller filteraskan. Under försöksperioden i Q4-148 levererade pannan askor med hög halt oförbränt: glödförlusten vid 550°C var i intervallet 9–42 %.

Tabell 1. Sammanställning över proven till projekt Q4-260

Table 1. A summary of the samples utilised in the investigation

| Prov nummer | Anläggning | Typ av panna | Typ av aska | Bränsle |
|-----------------|----------------|--------------|----------------------------|-----------------|
| 1 ¹ | Händelö P11 | Roster | Färsk botten ⁵ | RT och gummi |
| 2 ¹ | Händelö P11 | Roster | Åldrad botten ⁵ | RT och gummi |
| 3 ¹ | Händelö P11 | Roster | Multicyklon | RT och gummi |
| 4 ¹ | Händelö P11 | Roster | Slangfilter | RT och gummi |
| 5 ² | Dåvamyran | Roster | Åldrad botten ⁵ | Avfall |
| 6 ² | Braviken | Roster | Åldrad botten ⁵ | Bark, DIP-slam |
| 7 | Skellefteå kvv | CFB | Elfilter | Trädbränsle |
| 8 | Iggesund | Roster | Elfilter | Bark |
| 9 | Wargön | Roster | Botten ⁵ | Bark |
| 10 | Avesta | Roster | Botten ⁵ | Avfall |
| 11 ³ | Nynäshamn | BFB | Slangfilter | RT |
| 12 | Öresundskraft | Pulver | Botten ⁵ | Trädbränsle |
| 13 | Bureå | Roster | Blandat | Pellets |
| 14 | Burträsk | Roster | Blandat | Pellets |
| 15 | Jörn | Roster | Blandat | Pellets |
| 16 | Kåge | Roster | Blandat | Pellets |
| 17 | Byske | Roster | Blandat | Pellets |
| 18 | PC Vindan | Roster | Blandat | Pellets |
| 19 | Norsjö | Roster | Blandat | Pellets |
| 20 | Boliden | Roster | Blandat | Pellets |
| 21 ⁴ | Händelö P14 | CFB | Slangfilter | Sorterat avfall |

Fotnot till tabellen

¹ Prov från projekt Q4-148 [30]

² Material från projekt Q4-282 [31], åldrad på upplaget, prov taget under hösten 2004

³ Prov från projekt Q4-262 [32]

⁴ prov från projekt Q4-291 [33]

⁵ alla bottenaskor är våtutmatade.

Bottenaskan las även upp i fem limpor på gården och lämnades att mogna i 1½ år inför ett projekt som inte kunde finansieras. Prov på denna aska togs under hösten 2004.

Tanken var att askorna skulle komma från samma dag men det blev inte så. Skimmeraskan och filteraskan togs ut den 11 april 2003 då även den sista containern av fem med bottenaska⁹ lades upp att mogna på gården. I stället fick vi tillgång till åldrad aska från en tidigare limpa, av numreringen att döma uttagen och upplagd den 7 mars 2003 med glödförlust då på 11,5 % vid 550°C och 14,0 % vid ca 1000°C. För det färska provet utnyttjades prov från perioden 3-8 mars 2003 som blandades till ett samlingsprov. Om lika mängder från alla fem dagarna använts bör glödförlusten vid 550°C vara ca 23 %.

⁹ Glödförlusten var ca 37 % vid både 550°C och ca 1000°C.

Proverna från Umeå Energi (Dåvamyran) och från Braviken kommer från SP:s och VTI:s projekt Q4-282 [31] och är aktuella som vägmateriel, d v s de har mognat utomhus (karbonatiserats). Askan från Dåvamyran är en bottenaska från avfallsförbränning och utgör det ena provet för denna stora kategori askor. Den andra askan från avfallsförbränning är den från Avesta, som drivs av Fortum. Både Dåvamyran och Avesta är rostpannor. Pannan i Braviken är också en rostpanna, men eldar rester från massa- och papperstillverkningen, bl a avsvärtningslam.

Från de askor från Fortum Värme Nynäshamns BFB-panna vid Nynäs raffinaderi som undersökts i projekt Q4-262 [32] under hösten 2004 valde vi ut en filteraska. Filteraskorna har en oväntat hög glödgningsförlust (LOI) vid 1000°C: något över 10 %. Vid provdriften under våren var halten oförbränt betydligt lägre. Eftersom laboratoriet refererar till SS 18 71 71 (askhalten för biobränslen) var det glödförlusten vid 550°C. Filteraskan tas ut torr.

Skellefteå Kraft har bidragit dels med ett väl utbränt prov, filteraskan från CFB-pannan (trädbränsle) på ca 80 MW, dels med prov från åtta pelletspannor som företaget har på mindre orter. Dessa askor har ofta hög halt oförbränt i de vanliga analyserna. I samtliga fall blandas flygaskan med bottenaskan i containern.

De två askorna från skogsindustrin valdes ut därför att de erfarenhetsmässigt har höga halter oförbränt. Från Iggesund erhöles en flygaska från ett elfilter och från Wargön en bottenaska. Båda är rostpannor och bränslet är bark.

Öresundskraft i Helsingborg har en kolpanna med pulverbrännare som byggts om till eldning med träpulver. Halten ”oförbränt” i bottenaskan (den mindre delen av askflödet ut ur pannan) är mycket hög. Askan släcks i vattenbadet innan den tas ut.

Händelö P14 är den nyaste CFB-pannan för verksamhetsavfall vid Händelö, d v s blandat avfall: en del slam från vatten- eller avloppsverk, en del hushållsavfall, en del utsorterat avfall. Askan från slangfiltret användes för att fylla ett bergrum som varit ett oljelager. En explosion inträffade i januari 2004 när askan kom i kontakt med vatten i botten på bergrummet. Troligen fanns metalliskt aluminium i askan som producerade vätgas när det korroderade i basisk miljö. Askan togs med därför att projektgruppen var nyfiken på vad bestämningen av oförbränt kunde ge.

Kartan är alltså tämligen omfattande men inte fullständig, då den inte återspeglar alla typer av pannor, alla typer av askor och alla typer av bränslen på ett systematiskt sätt.

6 Resultatredovisning

6.1 Resultat från standardmetoderna

Resultaten från undersökningen är åtta numeriska värden för de 21 proven, vilka levererats av de standardmetoder som använts, samt en stor uppsättning kurvor från termovågen.

De numeriska värdena som tagits emot har sammanställts i Tabell 2. För en översättning av provnummer, se Tabell 1. Askorna är inte i nummerordning därför att de har grupperats efter typ (bottenaskor, cyklonaska, elfilteraska, slangfilteraska) för att tydliggöra likheter.

Observera att resultaten anges i tabellen såsom de erhålls från laboratorierna. För TOC, TIC och C-tot är det procent kol i provet, inte procent viktsförlust som för glödförlusterna (se avsnitt 3.2 för omräkningsfaktorer, och 7.1 för en genomförd omräkning). För den organiska halten (våtox. i Tabell 2) i den kolorimetriska metoden är det den framräknade halten organiska föreningar.

För proven från Dåvamyran (nr 5) och Braviken (nr 6) har också SP bestämt glödförlust och TOC samt TIC enligt EN 13137. Överensstämmelsen är ganska god, se Tabell 3.

Värdena för askorna från Händelö P11 kan jämföras med de från projekt Q4-148 [30]. Skillnaden mellan glödförlusten för den färska askan i projekt Q4-148 och provet på åldrad aska är så pass stor, se Tabell 4, att det inte är säkert att det var limpa 1 (7 mars 2003) som provet kommer ifrån. Värdena stämmer bättre med limpa 4, upplagd 4 april 2003 [30]. Emellertid är sammansättningen hos bottenaskan tämligen konstant, varför det ändå bör gå att göra jämförelser.

Tabell 2. Sammanställning av de numeriska värden som erhållits med standardmetoderna, viktprocent torrsubstans

Table 2. Summary of the numerical values obtained from the standard methods, weight percent dry substance

| Prov | Glödförlust | | | Org. halt (våtox.) | TOC | | TIC J34 | C-tot J34 |
|-------------------------|-------------|-------|-------|-----------------------|-------------|------|------------|--------------|
| | 550°C | 750°C | 975°C | | EN 13137 | J34 | | |
| Bottenaskor | | | | | | | | |
| 1 | 18,5 | 18,8 | 19,4 | 16,4 | 20,2 | 16,1 | 0,5 | 16,6 |
| 2 | 22,6 | 24,2 | 24,1 | 17,0 | 21,4 | 18,0 | 0,7 | 18,7 |
| 5 | 3,0 | 3,2 | 3,2 | 1,0 | 0,6 | 0,6 | 0,3 | 0,9 |
| 6 | 3,4 | 5,5 | 5,7 | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,4 |
| 9 | 3,3 | 3,6 | 2,4 | 1,9 | 1,0 | 1,5 | 0,4 | 1,9 |
| 10 | 12,4 | 13,3 | 13,8 | 10,3 | 10,2 | 7,7 | 0,7 | 8,4 |
| 12 | 91,1 | 92,0 | 92,0 | 42,3 | 86,1 | 76,5 | 5,3 | 81,8 |
| Multicyklonaska | | | | | | | | |
| 3 | 12,4 | 12,3 | 13,6 | 12,7 | 12,0 | 10,8 | 0,2 | 11,0 |
| Elfilteraskor | | | | | | | | |
| 7 | 0,8 | 0,8 | 1,1 | 0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,5 |
| 8 | 17,2 | 25,4 | 27,3 | 10 | 15,4 | 9,1 | 3,8 | 12,9 |
| Slangfilteraskor | | | | | | | | |
| 4 | 17,4 | 26,2 | 31,2 | 12,8 | 12,2 | 8,3 | 0,1 | 8,4 |
| 11 | 6,6 | 10,1 | 12,2 | 8,6 | 10,6 | 2,4 | 4,6 | 7,0 |
| 21 | 1,1 | 6,7 | 15,1 | 3,8 | 1,0 | 2,0 | 0,0 | 2,0 |
| Blandade askor | | | | | | | | |
| 13 | 2,6 | 8,8 | 11,6 | 0,6 | 1,4 | 0,6 | 3,2 | 3,8 |
| 17 | 1,0 | 9,6 | 11,3 | 0,5 | 2,9 | 0,9 | 2,2 | 3,1 |
| 20 | 1,6 | 9,3 | 10,7 | 0,7 | 0,8 | 0,5 | 2,7 | 3,2 |
| 14 | 10,0 | 20,6 | 21,6 | 8,1 | 11,5 | 9,3 | 4,7 | 14,0 |
| 15 | 11,6 | 16,8 | 19,1 | 5,4 | 5,8 | 11,0 | 2,7 | 13,7 |
| 16 | 11,7 | 18,5 | 21,4 | 6,1 | 13,0 | 9,0 | 3,7 | 12,7 |
| 18 | 11,4 | 17,5 | 18,8 | 5,1 | 6,9 | 9,4 | 2,7 | 12,1 |
| 19 | 14,0 | 21,7 | 24,3 | 7,4 | 11,1 | 11,8 | 4,1 | 15,9 |

Tabell 3. En jämförelse mellan värden som har erhållits i detta projekt (Q4-260) och de som erhållits av SP i projekt Q4-282 för proven från Dåvamyran och från Braviken.

Table 3. A comparison between results obtained in this project (Q4-260) and those obtained by SP in project Q4-282 for the samples from Dåvamyran and from Braviken

| Prov | Projekt | Glödförlust | | | TOC | TIC |
|-----------|---------|-------------|-------|-------|------|------|
| | | 550°C | 750°C | 975°C | | |
| Dåvamyran | Q4-260 | 3,0 | 3,2 | 3,2 | 0,6 | 0,3 |
| | Q4-282 | 2,54 | 3,01 | 2,82 | 0,56 | 0,38 |
| Braviken | Q4-260 | 3,4 | 5,5 | 5,7 | 0,4 | 0,8 |
| | Q4-282 | 1,96 | 5,95 | 6,0 | 0,44 | 1,1 |

Tabell 4. En jämförelse mellan glödförlusterna (viktprocent) för proven av bottenaska från Händelös P11 i detta projekt och i Q4-148

Table 4. A comparison between the loss-on-ignition values (weight percent) obtained for the Händelö P11 boiler in this project and in Q4-148

| | Färsk aska | Lagrad aska | Färsk aska | Färsk aska | Färsk aska |
|-----------------|-------------------|-------------|-------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Glödförlust vid | Q4-148, limpa 1 | Limpa 1 ? | Q4-148, limpa 4 | 3–7 mars 03, detta projekt | Medelvärde 3–7 mars 03, Q4-148 |
| 550°C | 11,5 | 22,6 | 23,5 | 18,5 | 23,2 |
| ca 1000°C | 14,0 ¹ | 24,1 | 23,3 ² | 19,4 | - |

Fotnot till tabellen.

¹ LOI vid glödgningen för analysen av sammansättningen gav 15,5 %.

² LOI vid glödgningen för analysen av sammansättningen gav 27,1 %.

6.2 Resultat från termovågen (referensmetoden)

För en detaljerad genomgång av resultaten hänvisas till Bilaga A. I detta avsnitt sammanfattas resultaten.

De data som erhålls från undersökningarna i termovåg ges som funktion av tiden:

- o TG, viktsändringen
- o DTA, värmeflöden
- o Detekterad mängd av ett gasformigt ämne som har avgetts från provet
- o De differentierade signalerna DTG och DDTA

Den sanna temperaturen i proven är i praktiken okänd, men bör inte ligga långt från det bör-värdet som stegras med 10°C per minut. Resultaten presenteras oftast grafiskt och kallas därför för TGA-kurvor. Den differentierade DTG-signalen används för att bestämma läget för inflexionspunkterna i TG-kurvan, liksom DDTA för DTA-kurvan.

Den kan ibland vara mycket brusig, vilket innebär att flera förlopp som sker vid nästan samma temperaturer är överlagrade.

Utseendet hos kurvorna är inte exakt detsamma för varje prov. Ibland är trösklarna i TG-kurvan tydliga, ibland glider kurvan över en tröskel som borde vara där utan inflexionspunkter som kan ses med blotta ögat. Man kan dock särskilja ett antal generella trösklar, eller delar av TG-kurvan där en viktsändring kan iakttas:

- o Upp till ca 150°C – 200°C med en avgång av vatten, troligen endoterm
- o Mellan 200 och 300°C, med en exoterm avgång av vatten och koldioxid
- o Mellan 300 och ca 500°C, med en exoterm avgång av koldioxid, som ibland avslutas med en endoterm avgång av vatten
- o Mellan 500 och 750°C, med en endoterm avgång av koldioxid och möjligen vatten

Tabell 5. Sammanställning över provernas viktminskning i TGA-instrumentet i de olika temperaturintervallerna (utom för blandaskorna) och en uppgift om viktändringen varit endoterm eller exoterm. Enhet: viktprocent.

Table 5. Summary of the weight losses in the TGA instrument in temperature intervals (except for the mixed ashes) and heat flow (endothermic or exothermic). Unit: weight percent.

| Nedre T | rum | 200°C | 300°C | 400°C | 500°C | 600°C |
|-------------------------|-------|---|-------|-------|-------|-------|
| Högre T | 200°C | 300°C | 400°C | 500°C | 600°C | 975°C |
| Endo/exo | endo | exo | exo | exo | endo | endo |
| Bottenaskor | | | | | | |
| 1 | 1,1 | 1,1 | 16,9 | | | 0,9 |
| 2 | 2,2 | 2,2 | 19,0 | | | 1,6 |
| 5 | 0,4 | 1,6 | 1,9 | | | 0,2 |
| 6 | 0,9 | 0,8 | 1,0 | | | 3,1 |
| 9 | 1,6 | | 1,3 | | 0,6 | -0,8 |
| 10 | 0,6 | 3,7 | 9,7 | | | 1,1 |
| 12 | 2,3 | Ej urskiljbara steg på sammanlagt ca 90 % | | | | |
| Multicyklonaska | | | | | | |
| 3 | 0,4 | | 1,0 | 10,0 | | 0,5 |
| Elfilteraskor | | | | | | |
| 7 | -0,3 | 0,45 | 0,14 | | 0,6 | 0,2 |
| 8 | 3,8 | | 10,0 | | 2 | 9,0 |
| Slangfilteraskor | | | | | | |
| 4 | 1,0 | 4,6 | 8,6 | | 10,4 | |
| 11 | 0,4 | 1,0 | 4,4 | | 5,2 | |
| 21 | 0,1 | 1,0 | 0,0 | | 5,8 | |

Alla stegen och alla avgångar av ämnen syns inte alltid. En anledning kan vara att de är för små för att synas och att de överskuggas av ett annat steg, en annan är att instrumentet inte alltid fungerar perfekt. Under undersökningen av provserien har detektorerna i masspektrometern kontaminerats och resultaten blivit orimliga. Efter undersökningarna har gaskanalerna rengjorts och detektorerna kontrollerats.

Den stora viktnedgången i de flesta kurvorna mellan 300 och 500°C ligger något olika för vissa prov. För de flesta bottenaskorna har viktnedgången knappt börjat vid 400°C medan den för många bland flygaskorna är i stort sett över vid denna temperatur.

6.2.1 Referensaskan, flygaska från en CFB

Askans från Skellefteå kraftvärmeverk är en väl utbränd aska från ett elfilter. Den totala viktnedgången i termovågen mellan rumstemperaturen och ca 1000°C, liksom glödförlusten vid den högsta temperaturen är i storleksordningen någon procent. Den totala viktnedgången på ca 1,1 % i termovågen består av 0,45 % organiskt material (samtidig avgång av koldioxid och vatten), 0,14 % förkolnat material (avgång av koldioxid men inte av vatten) och 0,67 % oorganiskt (avgång av koldioxid över 550°C).

6.2.2 Bottenaskorna

Bottenaskorna från rosterpannorna är inte lika väl utbrända som CFB-askan från Skellefteå. De två proven bottenaska från avfallsförbränning (nr 5 och 10 i Tabell 5) har olika glödförluster vid den högsta temperaturen: 3,8 % för den från Dävamyran och 15,7 % för den från Avesta. Glödförlusten vid 550°C består av något vatten och TOC, varav en fjärdedel till en tredjedel är organiskt kol, resten elementärt kol.

Bränslet i de fyra övriga bottenaskorna från rosterpannor är huvudsakligen träbränslen. Glödförlusten för askorna från Händelös P11 består mest av förkolnat material (16,9 % för den färskaste askan och 19,0 % för den åldrade askan, nr 1 resp 2 i Tabell 5) och en mindre del organiskt, ca 1 %, och vatten, också 1 %. Koncentrationen av förkolnat material i askan från Braviken (5,7 % total glödförlust), prov 6 i Tabell 5, är mycket mindre, ca 1 %, och lika stor som koncentrationen av organiskt kol eller av vatten.

Resultaten för bottenaskan från Wargöns bruk (prov nr 9 i Tabell 5) är mer svårtolkade och man kan inte dela upp TOC i organiskt och elementärt kol.

För bottenaskan från Öresundskrafts pulvereldade panna (prov nr 12 i Tabell 5) ger inte TGA-kurvorna någon hjälp i tolkningen av data. Slutförbränningens kinetik för detta prov är för långsam och upphettningen av provet borde ha varit betydligt långsammare än de 10°C/min som användes. Även om det finns något vatten och karbonatkol så består största delen av ”oförbränt” av TOC. Eftersom värdet på TOC, 76–86 %, är så nära den totala glödförlusten är TOC huvudsakligen förkolnat material, dvs elementärt kol.

6.2.3 Flygaskorna

Alla flygaskor, utom elfilteraskan från en CFB-panna som behandlades först, har en relativt hög glödförlust. Det är mest elementärt kol, utom för prov nr 4, slangfilteraskan från Händelös P11 som har 4,6 % organiskt och 8,6 % elementärt kol, om man går endast efter avgången av koldioxid och vatten. Motsvarande aska från Händelös P14 har inget elementärt kol, endast ca 1 % organiskt kol.

6.2.4 Blandaskor från pellets pannor

De åtta blandade askorna från pellets pannor som Skellefteå Kraft lämnat är alla blandningar av bottenaska och flygaska, då båda flödena skickas till samma container. När man granskar TGA- och DTA-kurvorna kan man dela in askorna i två grupper med något olika utseende hos kurvorna:

- o Boliden, Bureå och Byske som utgör grupp 1 i denna redovisning
- o Burträsk, Jörn, Kåge, Norsjö och PC Vindan som utgör grupp 2

Skillnaderna mellan askorna i grupp 1 och de i grupp 2 är dock överlag små. TGA-kurvorna är ganska lika. Skillnaderna är:

- o I DTA-kurvan, där den skarpa endotermen vid 700°C i grupp 2 inte syns i kurvorna för grupp 1
- o TOC-halten, eller organiska halten från BKS-metoden, är låg för askorna i grupp 1 och hög för askorna i grupp 2
- o Det språng i TGA-kurvan som beror på att kol, elementärt eller organiskt, förbränns sker före 400°C för askorna i grupp 1 och efter den temperaturen för askorna i grupp 2

DTA-kurvans utseende och de många inflexionspunkterna i TGA-kurvan antyder att processen under upphettningen inte är så enkel som det ser ut vid en första anblick. I varje steg kan det tänkas att två eller flera förlopp inträffar. Det komplicerade mönstret hör nog ihop med att askorna är en blandning av bottenaska och flygaska.

Askorna i grupp 1 har en jämförelsevis låg halt brännbart kol som sannolikt är organiskt kol, som mest 2,4 % för Bolidenaskan och en stor viktförlust över 500°C som troligen är en hög halt oorganiskt kol (karbonater).

Askorna i grupp 2 har en högre TOC än de i grupp 1, som är mer elementärt kol än organiskt kol. Halten oorganiskt kol som karbonat är lika hög som för askorna i grupp 1.

Tabell 6. En sammanställning över resultaten i viktprocent för de tre blandaskorna i grupp 1

Table 6. A summary of the results (unit: weight percent) for the three mixed ashes in group 1

| Storhet | | Boliden | Bureå | Byske |
|------------------------|-----------|------------------|------------------|--------|
| Glödförlust | 550°C | 1,6 | 2,6 | 1,0 |
| | 750°C | 9,3 | 8,8 | 9,6 |
| | 975°C | 10,7 | 11,6 | 11,3 |
| Organiskt | BKS | 0,7 | 0,6 | 0,5 |
| TOC | EN 13137 | 0,8 | 1,4 | 2,9 |
| TOC | J34 | 0,5 | 0,6 | 0,9 |
| CO ₂ ur TIC | J34 | 9,9 | 11,7 | 8,1 |
| Steg 1 | < 75°C | något | 0,3 | 0,3 |
| Steg 2 | 75–300°C | 2,4 ¹ | 1,3 ¹ | 0,9 |
| Steg 3 | 300-500°C | 0,0 ² | 0,3 ² | 0,25 |
| Steg 4 | 650-800°C | 7,4 | 6,8 | 9,3 |
| däröver | > 800°C | 1,4 | 3,0 | ca 2,0 |

Fotnot till Tabell 6:

¹ i två steg 1,7 % upp till 150°C och 0,8 % från 150°C till 300°C för Boliden, 1,0 % och 0,3 % för Bureå

² två steg om minskning med 0,45 % och ökning med 0,45 % för Boliden, synbart också för Bureå men inte kvantifierbart

Tabell 7. En sammanställning över resultaten i viktprocent för de fem blandaskorna i grupp 2

Table 7. A summary of the results (unit: weight percent) for the five mixed ashes in group 2

| Storhet | | Burträsk | Jörn | Kåge | Norsjö | PC Vindan |
|---------------------|-----------|----------|------|------|--------|-----------|
| Glödförlust | 550°C | 10,0 | 11,6 | 11,7 | 14,0 | 11,4 |
| | 750°C | 20,6 | 16,8 | 28,5 | 21,7 | 17,5 |
| | 975°C | 21,6 | 19,1 | 21,4 | 24,3 | 18,8 |
| Organiskt | BKS | 8,1 | 5,4 | 6,1 | 7,4 | 5,1 |
| TOC | EN 13137 | 11,5 | 5,8 | 13,0 | 11,1 | 6,9 |
| TOC | J34 | 9,3 | 11,0 | 9,0 | 11,8 | 9,4 |
| TIC-CO ₂ | J34 | 17,2 | 9,9 | 13,6 | 15,0 | 9,9 |
| Steg 1 | < 75°C | något | 0,4 | 1,6 | 1,7 | 0,2 |
| Steg 2 | 75–300°C | 1,5 | 0,4 | 0,6 | 2,9 | 2,9 |
| Steg 3 | 300-550°C | 6,0 | 9,8 | 6,8 | 5,8 | 6,8 |
| Steg 4 | 550-700°C | ca 10 | 1,2 | 2,7 | 2,9 | 1,2 |
| Steg 5 | 700–800°C | ca 3 | 4,9 | 7,3 | 6,9 | 7,1 |
| däröver | > 800°C | 1,6 | 2,1 | 2,4 | 3,9 | 1,5 |

7 Analys av resultaten

Syftet med detta avsnitt är att reda ut likheter och olikheter mellan resultaten som har erhållits med de olika metoderna. Ett annat syfte är att försöka identifiera de processer som bidragit till resultatet, t ex hur mycket är organiskt i en glödförlust?

7.1 Tolkning av glödförlusten

I Tabell 8 jämförs glödförlusten med viktsändringen i termovågen vid aktuell temperatur. Överlag är överensstämmelsen mellan de numeriska värden god. Det finns emellertid några punkter där avvikelserna är ganska stora. Dessa skillnader beror på att ett prov glödgas i en timma, men i en termovåg sveper man över ett temperaturintervall. Eftersom reaktioner i provet inte sker ögonblickligen och fullständigt när viktminskningen för provet i termovågen upp till glödförlusten först senare, vid en högre temperatur. Prov nr 15, Öresundskraft, har helt olika värden i glödning och i termovåg vid samma temperatur. I glödningen har allting avgått redan vid 550°C medan avgången i termovåg är progressiv.

Troligen skulle värdena stämma bättre överens om man hade svept med en lägre hastighet än 10°C per minut. Denna svephastighet är dock en god kompromiss mellan noggrannhet och tidsåtgång för ett a priori okänt prov: att svepa med 5°C per min eller ännu lägre hastighet innebär att ett prov tar en arbetsdag om provbyte, nedkylning av utrustningen och provet efter analysen räknas in.

Det kan vara intressant att jämföra glödförlusten vid den lägsta temperaturen, 550°C, som borde omfatta allt brännbart från bibränslen med TOC, se Tabell 9. Värdet för glödförlusten är oftast 2 till 4 % högre än TOC med J34-metoden (organiskt bränns bort vid 400°C innan TIC bestäms) eller med EN 13137 (oorganiska karbonater drivs av med en syratillsats). Dessa 2 till 4 % kan vara bundet vatten, t ex i hydroxider.

Skillnaden mellan glödförlusten vid 550°C och TOC är ganska liten, vilket innebär att största delen av det ”organiska innehållet” inte är organiskt utan elementärt kol, med ett lågt väte-kol förhållande. Om det var opåverkat organiska föreningar skulle glödförlusten eller viktändringen i termovågen vara ungefär dubbelt så stor som TOC (omräkningsfaktorn från kol till organiskt i våta oxidationen är ca 1,7). Om de 2 till 4 % skillnad mellan glödförlust och TOC var organiskt borde man se en viss proportionalitet: ju högre TOC, desto större skillnad. Så är inte fallet.

I samma Tabell 9 jämförs även TIC enligt J34-metoden, omräknat till koldioxid, med skillnaden mellan glödförlusterna vid 975°C och 550°C. TIC är något högre än glödförlusten mellan 550°C och ca 1000°C, vilket beror på att askan glödgas vid 400°C i J34-metoden, dvs en lägre temperatur.

Tabell 8. En jämförelse mellan glödförlusten vid glödning (LOI) och viktsändringen i termovågen vid samma temperatur som glödningen utfördes.

Table 8. A comparison between the loss-on-ignition values and the weight loss in the thermobalance at the same temperature as the ignition

| Prov | 550°C | | 750°C | | 850°C | 975°C | |
|-------------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|
| | LOI | TGA | LOI | TGA | TGA | LOI | TGA |
| Bottenaskor | | | | | | | |
| 1 | 18,5 | 18,2 | 18,8 | 20,0 | 20,0 | 19,4 | 20,0 |
| 2 | 22,6 | 20 | 24,2 | 25,0 | 25,0 | 24,1 | 25,0 |
| 5 | 3,0 | 3,0 | 3,2 | 3,2 | 3,2 | 3,2 | 3,2 |
| 6 | 3,4 | 3,2 | 5,5 | 6,0 | 6,0 | 5,7 | 6,0 |
| 9 | 3,3 | 3,2 | 3,6 | 3,7 | 3,4 | 2,4 | 2,9 |
| 10 | 12,4 | 13,0 | 13,3 | 14,5 | 14,5 | 13,8 | 15,0 |
| 12 | 91,1 | 32,0 | 92,0 | 51,0 | 63,0 | 92,0 | 84,0 |
| Multicyklonaska | | | | | | | |
| 3 | 12,4 | 12 | 12,3 | 12,4 | 12,4 | 13,6 | 13,0 |
| Elfilteraskor | | | | | | | |
| 7 | 0,8 | 0,4 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,1 | 1,3 |
| 8 | 17,2 | 16 | 25,4 | 24,3 | 26,0 | 27,3 | 27,0 |
| Slangfilteraskor | | | | | | | |
| 4 | 17,4 | 15,5 | 26,2 | 23,3 | 28,0 | 31,2 | 32,0 |
| 11 | 6,6 | 6,3 | 10,1 | 10,2 | 11,0 | 12,2 | 11,8 |
| 21 | 1,1 | 2,5 | 6,7 | 6,8 | 7,0 | 15,1 | 8,0 |
| Blandade askor | | | | | | | |
| 13 | 2,6 | 2,0 | 8,8 | 5,5 | 9,7 | 11,6 | 12,0 |
| 17 | 1,0 | 1,5 | 9,6 | 8,0 | 11,0 | 11,3 | 12,0 |
| 20 | 1,6 | 3,0 | 9,3 | 5,0 | 10,5 | 10,7 | 12,0 |
| 14 | 10,0 | 7,6 | 20,6 | 14,5 | 22,0 | 21,6 | 22,0 |
| 15 | 1,6 | 5,5 | 16,8 | 13,5 | 17,0 | 19,1 | 19,0 |
| 16 | 11,7 | 12,0 | 18,5 | 15,0 | 19,5 | 21,4 | 22,0 |
| 18 | 11,4 | 10,5 | 17,5 | 15,0 | 18,5 | 18,8 | 19,0 |
| 19 | 14,0 | 11,0 | 21,7 | 16,5 | 22,0 | 24,3 | 25,0 |

I Tabell 9 har även lagts in viktsförlusten i termovågen vid 400°C. För många bland proven är provet mitt i en avgång eller i början av en avgång. Viktförlusten är också betydligt mindre än glödförlusten vid 550°C och TOC. T ex för prov 3, cyklonaskan från Händelös P11, är viktsförlusten endast 3 % medan TOC är 11 – 12 %. För några prover (elfilteraskorna, nr 7 och 8, slangfilteraskorna från Nynäshamn och Händelös P14, nr 11 resp 21, blandaskorna i grupp 1, nr 13, 17 och 20) har kurvan planat ut.

Det kol som bränts av i den senare gruppen är mindre stabilt än det i de flesta proven: det brinner vid lägre temperaturer än kolet i de andra proven. Det ligger då nära till hands att identifiera det tidigt brinnande kolet som organiskt och det senare brinnande kolet som elementärt (d v s förkolnat material). Det är inte alldeles säkert att det är så: de jämförelsevis stora skillnaderna mellan de båda TOC-värdena för dessa askor tillåter inte någon entydig bekräftelse. Språnget i kurvan från termovågen för Iggesunds aska är ca 10 % vilket stämmer väl med TOC(J34), 9 %. Alltså, allt skulle vara elementärt.

Tabell 9. En jämförelse mellan glödförlusten vid 550°C, TOC (EN 13137 och J34) och viktsförlusten vid 400°C i termovågen samt mellan skillnaden i glödförlusterna vid 975°C och 550°C och den avgång av koldioxid som TIC motsvarar.

Table 9. A comparison between the loss on ignition at 550°C, TOC (EN 13137 and J34) and the weight loss at 400°C in the TGA instrument as well as between the losses on ignition at 975°C and 550°C respectively and the release of carbon dioxide implied by TIC.

| Prov nr | Ursprung | LOI 550°C | TOC (EN13137) % C | TOC (J34) % C | TGA vid 400°C | LOI från 550 till 975°C | CO ₂ - avgång från TIC |
|-------------------------|-------------|--------------|-------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|--|
| Bottenaskor | | | | | | | |
| 1 | Händelö P11 | 18,5 | 20,2 | 16,1 | 5,5 | 0,9 | 1,8 |
| 2 | Händelö P11 | 22,6 | 21,4 | 18,0 | 7 | 1,5 | 2,6 |
| 5 | Dåva | 3,0 | 0,6 | 0,6 | 2,8 | 0,2 | 1,1 |
| 6 | Braviken | 3,4 | 0,4 | 0,6 | 2,8 | 2,3 | 2,9 |
| 9 | Wargön | 3,3 | 1,0 | 1,5 | 2,2 | -0,9 | 1,5 |
| 10 | Avesta | 12,4 | 10,2 | 7,7 | 6,2 | 1,4 | 2,6 |
| 12 | Öresunds. | 91,1 | 86,1 | 76,5 | 11 | 0,9 | 19,4 |
| Cyklonaska | | | | | | | |
| 3 | Händelö P11 | 12,4 | 12,0 | 10,8 | 3 | 1,2 | 0,7 |
| Elfilteraskor | | | | | | | |
| 7 | Skellefteå | 0,8 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 1,1 |
| 8 | Iggesund | 17,2 | 15,4 | 9,1 | 14 | 10,1 | 14,0 |
| Slangfilteraskor | | | | | | | |
| 4 | Händelö P11 | 17,4 | 12,2 | 8,3 | 12 | 13,8 | 0,4 |
| 11 | Nynäshamn | 6,6 | 10,6 | 2,4 | 2 | 5,6 | 16,9 |
| 21 | Händelö P14 | 1,1 | 1,0 | 2,0 | 1,4 | 14,0 | 0,0 |
| Blandaskor | | | | | | | |
| 13 | Bureå | 2,6 | 1,4 | 0,6 | 2 | 9,0 | 11,7 |
| 17 | Byske | 1,0 | 2,9 | 0,9 | 1,5 | 10,3 | 8,1 |
| 20 | Boliden | 1,6 | 0,8 | 0,5 | 3 | 10,1 | 9,9 |
| 14 | Burträsk | 10,0 | 11,5 | 9,3 | 4,5 | 11,6 | 17,2 |
| 15 | Jörn | 1,6 | 5,8 | 11,0 | 4 | 7,5 | 9,9 |
| 16 | Kåge | 11,7 | 13,0 | 9,0 | 7 | 9,7 | 13,6 |
| 18 | PC Vindan | 11,4 | 6,9 | 9,4 | 6 | 7,4 | 9,9 |
| 19 | Norsjö | 14,0 | 11,1 | 11,8 | 6,5 | 10,3 | 15,0 |

Glödförlusterna stämmer inte alls med TOC för elfilteraskor eller slangfilteraskor. Chandler m fl skriver att glödförlust inte ger något rättvisande mått på oförbränt för bl a rökgasreningsrester [34]. Salter som förångats i pannan kondenserar när rökgasernas temperatur sjunker. När askan glödgas förångas de igen. Detta är tydligt för båda slangfilteraskor från Händelö, prov nr 4 (P11) och nr 21 (P14).

Som en kompletterande undersökning glödgrades ett delprov av aska nr 21, slangfilteraskan från panna P14 vid Händelö, vid ca 950°C och skickades till bestämning av den totala sammansättningen, tillsammans med ett oglödgt prov. Resultatet av analyserna ges i Tabell 10, för huvudämnena. De fullständiga resultaten som inkluderar även uppgifter för spårämnen finns i Bilaga D.

Tabell 10. Huvudämnena i prov nr 21, slangfilteraska från Händelös panna P14, oglödgt och efter glödning vid 975°C

Table 10. Main elements in sample number 21, baghouse filter ash from incinerator P14 at Händelö, as extracted and after ignition at ca 975°C

| Storhet eller ämne | enhet | Oglödgt prov | Glödgt prov |
|--------------------------------|----------|--------------|-------------|
| SiO ₂ | % TS | 21,7 | 26,0 |
| Al ₂ O ₃ | | 16,1 | 19,2 |
| CaO | | 28,8 | 34,3 |
| MgO | | 2,38 | 2,84 |
| K ₂ O | | 1,86 | 0,24 |
| Na ₂ O | | 3,22 | 1,21 |
| Fe ₂ O ₃ | | 3,79 | 5,15 |
| MnO | | 0,24 | 0,27 |
| P ₂ O ₅ | | 1,21 | 1,44 |
| TiO ₂ | | 1,60 | 1,91 |
| <i>Summa oxider</i> | | 80,9 | 92,6 |
| Cl | | 9,4 | 0,39 |
| S | mg/kg TS | 21700 | 16200 |

De flesta halterna av grundämnena har ökat med 19 % under glödningen, vilket är något mer än vad summan av oxider gjort, 14 %. Halten av järn har ökat 36 % vilket kan vara en tillfällighet eller bero på kontamination under glödningen.

Däremot har halterna av kalium, natrium, klor och svavel minskat: nästan allt klor och kalium har försvunnit, ca 70 % av natrium och ca 40 % av svavlet. Summaförlusterna av kalium, natrium och klor är ca 12 % av vikten före glödning. Det är huvuddelen av glödgningsförlusten mellan 550°C (1,1 %) och 975°C (15,1 %) i Tabell 2.

Om glödförlust är ett relativt snabbt sätt att få ett överslagsmässigt mått på oförbränt i en aska, motsvarar inte nödvändigtvis glödförlusten det brännbara oförbränt. Det fel som görs är inte särskilt stort för bottenaskor (förutsatt att vattenhalten är låg, vilken den var för proven i denna undersökning), men det är störande för de flygaskor som faller vid låga temperaturer, d v s elfilteraskor och slangfilteraskor. För dessa askor bör i stället en metod som TOC användas.

7.2 Resultat från den kolorimetriska metoden

Den organiska halten som erhålls med kolorimetrismetoden är förvillande nära värdet för TOC, se Tabell 2. I själva verket är ”organisk halt” ett omräknat resultat för bestämningen av reducerande förmåga, först från en förbrukning av bikromat till moler kol, och från moler kol till viktprocent organiskt. Omräkningsfaktorn i det senare steget är 1,724 från kol till organiskt, 0,58 från organiskt till kol. Det är en erfarenhetsfaktor som kan jämföras med uppgifter för jord i litteraturen, t ex 0,50 till 0,56 [35], eller värden som är vanliga för biobränslen där andelen kol i en bränsleanalys kan variera mellan 0,40 och 0,50.

Räknar man tillbaka den organiska halten till en kolhalt kan det värdet jämföras med kolinnehållet ur TOC-metoderna, se Tabell 11. I samma tabell har viktändringarna som ger en avgång av både koldioxid och vatten i termovågen extraherats och jämförs med resultatet från ”organiska halten” enligt kolorimetriska metoden.

Vissa kurvor från termovåginstrumentet är svårtolkade: det går inte att se en naturlig tröskel mellan det steg som motsvarar organiskt kol och det steg som motsvarar elementärt kol. T ex kan resultatet för prov 8, elfilteraskan från Iggesund tolkas som 10 % organiskt innehåll eller 0,8 % organiskt innehåll. Värdet på 10 % stämmer med organiska innehållet ur kolorimetriska metoden, men värdet på 0,8 % inte alls. Den stora avgången av koldioxid från Iggesund mellan 300°C och 400°C inleds med en liten avgång av vatten och avslutas med en förnyad avgång av vatten.

Vid låga halter av kol (elementärt eller organiskt) är inte skillnaderna betydande mellan kol ur kolorimetriska metoden och TOC. När TOC-värdet blir ca 10 % är skillnaderna mer iögonfallande. Kol från kolorimetriska metoden är alltid lägre än TOC, vilket innebär att oxidationen med bikromatsvavelsyra inte är fullständig för de kolföreningar eller det kol som finns i askor. För organiska föreningar i jord är resultaten från en våt oxidation och från TOC-bestämningar jämförbara [35].

Då förbrukningen av bikromat räknas om till en organisk halt ger den kolorimetriska metoden värden som är betydligt högre än den viktminskning i termovågen som följs av en avgång av såväl koldioxid som vatten. Den våta oxidationen med bikromat tar alltså inte bara organiska föreningar, utan också en del av det elementära kolet.

Det är alltså osäkert vilket värde en våtoxidering har vid bestämningen av oförbränt eller TOC i askor och rökgasrester.

Tabell 11. En jämförelse av halten organiskt kol enligt kolorimetriska metoden med TOC och av organiska halten med viktändringen i termovågen, % av provet

Table 11. A comparison between the carbon content in the colorimetric method and TOC and between the organic content and the weight loss in the TGA, % of sample

| Prov | Panna | Org. Kol genom kolorimetri | TOC | | Organiskt | |
|------------------|-------------|----------------------------|----------|------|-------------|----------------|
| | | | EN 13137 | J34 | Kolorimetri | Termovåg |
| Bottenaskor | | | | | | |
| 1 | Händelö P11 | 9,5 | 20,2 | 16,1 | 16,4 | 1,1 |
| 2 | Händelö P11 | 9,9 | 21,4 | 18,0 | 17,0 | 2,2 |
| 5 | Dåva | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 1,0 | 1,0 |
| 6 | Braviken | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,4 | 0,8 |
| 9 | Wargön | 1,1 | 1,0 | 1,5 | 1,9 | - ¹ |
| 10 | Avesta | 6,0 | 10,2 | 7,7 | 10,3 | 3,7 |
| 12 | Öresunds. | 24,5 | 86,1 | 76,5 | 42,3 | - ¹ |
| Cyklonaska | | | | | | |
| 3 | Händelö P11 | 7,2 | 12,0 | 10,8 | 13,6 | 1,0 |
| Elfilteraskor | | | | | | |
| 7 | Skellefteå | 0,1 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,4 |
| 8 | Iggesund | 5,8 | 15,4 | 9,1 | 10 | - ² |
| Slangfilteraskor | | | | | | |
| 4 | Händelö P11 | 7,4 | 12,2 | 8,3 | 12,8 | 4,6 |
| 11 | Nynäshamn | 5,0 | 10,6 | 2,4 | 8,6 | 1,0 |
| 21 | Händelö P14 | 2,2 | 1,0 | 2,0 | 3,8 | 1,0 |
| Blandaskor | | | | | | |
| 13 | Bureå | 0,4 | 1,4 | 0,6 | 0,6 | 0,3 |
| 17 | Byske | 0,3 | 2,9 | 0,9 | 0,5 | 0,4 |
| 20 | Boliden | 0,4 | 0,8 | 0,5 | 0,7 | 0,8 |
| 14 | Burträsk | 4,7 | 11,5 | 9,3 | 8,1 | 1,5 |
| 15 | Jörn | 3,1 | 5,8 | 11,0 | 5,4 | 0,4 |
| 16 | Kåge | 7,5 | 13,0 | 9,0 | 6,1 | 0,6 |
| 18 | PC Vindan | 3,0 | 6,9 | 9,4 | 5,1 | 2,9 |
| 19 | Norsjö | 4,3 | 11,1 | 11,8 | 7,4 | 2,9 |

Fotnot till tabellen

¹ Det går inte att urskilja klart det steg som motsvarar organiskt från det steg som motsvarar elementärt kol.

² Det går inte för Iggesundsprovet att urskilja organiskt från elementärt kol i det som drivs av under 400°C.

7.3 EN 13137 och J34

I den internationella standarden EN 13137 avlägsnas karbonaterna med en tillsats av syra. Använder man saltsyra eller om provet är rikt på klor finns det en risk för att kloten detekteras som koldioxid i vissa instrument.

I metoden J34 glödgas först provet vid 400°C för att driva av ”organiskt” och sedan bestäms TIC. Det är en metod som är rätt vanlig för jordprover, se t ex Dean [36]. Heiri m fl har visat att en tvåstegsglödning kan användas för att bestämma ”organiskt” separat från karbonater i jord [37]. I detta ”organiska” inkluderas både organiskt och elementärt (det senare brukar dock inte finnas i jordprov).

I de flesta fallen är värdena för TOC med den ena eller den andra metoden rätt lika, och i en driftuppföljning torde de vara lika användbara.

Det finns dock några stora avvikelser som borde utredas:

- o TOC är 2,4 % med J34 och 10,6 % med EN 13137 för Nynäshamns slangfilteraska, prov nr 11
- o TOC är 8,3 % med J34 och 12,2 % med EN 13137 för slangfilteraska från Händelös P14, prov nr 21, vilket inte är en lika stor avvikelse som för askan från Nynäshamn, men lik den för prov 1 och 2, bottenaskorna från Händelös P11, samt blandaskan från Kåge, nr 16
- o TOC är 11,0 % med J34 och 5,6 % med EN 13137 för blandaskan från Jörn, prov nr 15, vilket förhållande också syns för Vindans aska, prov nr 18

Om det är enbart klor som är orsaken till att TOC-värdet från EN 13137 är för högt borde avvikelsen vara större för Händelös P14-aska med 9 % klor än för Nynäshamns filteraska med 3 till 5 % klor.

8 Diskussion

8.1 Vad är oförbränt?

Frågan, vad är oförbränt i askor, ställdes inledningsvis. Frågan preciseras ofta till oxiderbart oförbränt när en pannas prestanda diskuteras. I andra sammanhang, som användningen av askor, är det ofta något annat som man bestämmer med hjälp av någon form av mätning av oförbränt.

Ofta sätts likhetstecknet mellan resultatet från en sådan bestämning, t ex glödning vid hög temperatur, med provets innehåll av organiskt material. Det finns ett rationellt skäl till detta, eftersom man emellanåt ser opåverkat material i bottenaskan från avfallsförbränningen, t ex papper eller vävnadsrester, även metallföremål¹⁰. Det innebär inte att likhetstecknet alltid är befogat.

Undersökningen som redovisas med denna rapport syftade till att klargöra vilka förlopp som ingår i bestämningen av oförbränt med en standardiserad metod, och därmed till att belysa vad resultatet från en bestämning av ”oförbränt” är sammansatt av. De tre stora typer av standardmetoder är:

- o Att bestämma det som är kvar, d v s glödförlust, eller glödrest om man vill ha askhalten i ett bränsle
- o Att bestämma det som gått åt för att förbränna oförbränt, med en oxiderande syra (den s k kolorimetriska metoden)
- o Att bestämma det som avgått, d v s mängden koldioxid i gaserna från provet

För att lösa upp resultaten i deras beståndsdelar har i undersökningen utnyttjats en termovåg instrumenterad för att bestämma även värmeflöden och avgående ämnen. Denna metod är inte standardiserad utan mer forskningsmässig. Den har gett de önskade resultaten för de allra flesta proven, men under den period som försöken utfördes har den kontaminerats på något sätt, och bestämningen av värmeflöden har havererat mot slutet, varför inte alla resultat finns för alla prov.

Undersökningen av de 21 prov bekräftade att ”oförbränt” består av:

- o Vatten som kristallvatten eller hydroxid¹¹
- o Lättflyktiga salter eller ämnen
- o Organiska föreningar, d v s det organiska kolet
- o Förkolnat bränsle som inte har brunnit ut (elementärt kol)
- o Oorganiskt kol i karbonater

¹⁰ Om inte annat avtalats brukar analyslaboratorierna plocka bort dessa större föremål från provet innan de bestämmer sammansättning eller halt ”oförbränt”. Det resultat som lämnas är då värdet för resten av askan.

¹¹ Överskottsvatten brukar torkas bort vid ca 105°C före analysen och ingår inte i oförbränt.

De två avgångar som inte kunnat registreras är saltsyra från sönderfallet av klorider och svaveldioxid från sönderfallet av sulfater, fast en del svavel avgått från prov nr 21, slangfilteraskan från Händelös P14. För de flesta askor är oförbränt eller TOC mest elementärt kol. Det finns dock nästan alltid lite organiskt kvar, som förbränns vid relativt låg temperatur och avger både koldioxid och vatten.

Överlag har filteraskorna (slangfilter och elfilter) en komplex sammansättning och det är svårt att tolka resultaten. Filteraskorna har en hög halt av flyktiga alkaliklorider som också syns som glödförlust vid de högsta temperaturerna, men inte som TOC. Det oförbrända som finns i dessa askor är mindre stabilt än det i bottenaskorna och drivs av vid något lägre temperaturer, under 400°C. Det oxideras även mer fullständigt i BKS-metoden. Det oförbrända i bottenaskorna och i cyklonaskan börjar brinna vid ungefär denna temperatur.

8.2 Diskussion av metoderna

Ett annat perspektiv på frågan är vad dessa standardmetoder egentligen ger. Här bör man skilja mellan å ena sidan bottenaskor och prov med låg halt oförbränt, oavsett metod, och å andra sidan alla typer av flygaskor eller blandningar där flygaskor ingår.

8.2.1 Glödförlust som mått på oförbränt

Under alla omständigheter levererar alla metoder där glödförlusten bestäms ett värde som inte går att tolka direkt i termer av TOC. Kristallvatten, hydroxidvatten m fl påverkar resultatet och dessa är inte brännbart oförbränt, om det är det som söks.

Temperaturen för inaskningen av biobränslen är 550°C i standarder för att undvika avgången av lättflyktiga salter [6]. Följdfrågan är då varför ett delprov av denna aska skall glödgas vid ca 1000°C när den kemiska sammansättningen bestäms för ett annat delprov efter uppslutning. Det inleder läsaren i frestelsen att tro att detta LOI-värde i analysrapporten är ”oförbränt”. Glödförlusten vid 975°C omfattar mer än bara TOC, karbonatkol och vatten för både bottenaskorna och flygaskorna.

Det är välkänt att flygaskor till stor del består av kondenserat material som sulfater och klorider [34] som kan sönderdelas igen vid upphettning. De ämnen som avgår från slangfilteraskorna och Iggesund filteraska över 800°C kan mycket väl vara salter som förflyktigas. För bottenaskorna kan inte någon motsvarande viktminskning iakttas i detta temperaturintervall, men så är klorid- och svavelhalten i bottenaska mindre. Vi instämmer i rekommendationen från Chandler m fl att inte använda glödförlust för filteraskor [34].

8.2.2 Elementaranalysen – EN 13137 och J34

För bottenaskorna gav både EN 13137 och J34 resultat som överensstämmer med TGA-analysen. TOC innehöll både organiskt och elementärt kol, mest det senare eftersom de numeriska värdena för TOC och för viktminskningen är ganska nära varandra, se faktarutan i avsnitt 3.2. Dock gav EN 13137 genomgående högre värden än J34 metoden.

Resultaten för flygaskorna var mer svårtolkade. EN 13137 och J34 gav olika värden och TOC-analyserna stämde dåligt överens med TGA-resultaten. Troligen ingår avgången av lättflyktiga salter i TGA-resultatet, men det är inte alltid som viktminskningen är större än TOC. Detta måste utredas närmare för att få en tillfredsställande förklaring.

Ur TIC-värdena erhålls en koldioxidavgång som ofta är större än skillnaden i glödförlust mellan högsta temperaturen och 550°C. Det kan förklaras av att provet glödgas först vid 400°C innan TIC bestäms i J34. Mellan 400°C och 550°C avgår troligen karbonater som maskeras av den stora förbränningen av elementärt kol.

8.2.3 Den kolorimetriska metoden

Metoden där provet oxideras med bikromatsvavelsyra har föreslagits som en metod som ger enbart det organiska kolet. Den ger snarare en del av TOC, d v s både organiskt och elementärt, vilket förtar något av dess lyskraft. Ofta ger den ett avsevärt lägre värde än de instrumentella TOC-metoderna ger. Med tanke på att man i metoden använder koncentrerade syror och den föga miljövänliga krom(VI)-oxiden kan det vara lämpligt att snarare använda TOC-metoderna för askor.

Omräkningen av reducerande förmågan till mol kol och vidare till ”organiskt” med en omräkningsfaktor som inte verifierats för askor innebär en bristande transparens i resultaten.

8.3 Slutsummering

Begreppen oförbränt, glödförlust, TOC och organiskt kol är inte utbytbara. I och för sig spelar frågan om vad som är oförbränt och hur metodernas resultat överensstämmer i praktiken en mycket liten roll om halten oförbränt är liten från början. Det blir viktigare och mer komplext då halten oförbränt är betydande.

Ur en principiell synpunkt har TOC större förutsättningar än glödförlusten att återspegla ”oförbränt”, d v s det som inte har brunnit ut. TOC omfattar dock såväl organiskt kol som elementärt kol. Om man önskar skilja mellan dem tillåter ingen av de granskade standardmetoderna en kvantifiering av delarna var för sig.

Metoden EN 13137 för TOC är standardiserad, d v s den skall kunna utföras likformigt av olika laboratorier. Det har visat sig att laboratorierna har olika varianter och att EN 13137 är känslig för provets innehåll av klorid eller halid. Det är nog en anledning till

att fosforsyra nämns som surgörare i standardskriften, och inte saltsyra som är billigare. Det finns ett behov av en djupare undersökning.

Flygaskorna (elfilteraskor, slangfilteraskor) har en mer komplex sammansättning än bottenaskorna och det går inte att enkelt se hur TOC ur EN 13 137 och dess variant J34 eller ”organiska halten” enligt BKS-metoden överensstämmer med förloppen i TGA-försöken. Det finns så pass många frågetecken att det krävs en förnyad och fördjupad undersökning av dessa askor ur perspektivet oförbränt. Rollen som rökgasreningstillsatserna (t ex aktivt kol) och de kondenserade salterna spelar behöver klargöras.

9 Rekommendationer och användning

Glödgningsförlusten ger vid alla temperaturer ett värde som är större än det oförbrända restkolet. Det har man vetat länge och denna undersökning bekräftar det. Eftersom metoden är enkel kommer den troligen att fortsätta användas även om resultaten är ”fel”. De rekommendationer som kan lämnas är därför:

- o att rapportera resultaten som en glödförlust, inte som en halt organiskt material eller oförbränt
- o att rapportera temperaturen vid vilken provet glödgats
- o att inte glödga vid högre temperatur än 550°C för askor från bibränslen eller avfall

En metod att bestämma brännbart oförbränt, eller TOC i askornas mening, är en mer lämplig metod än glödförlusten. Reservation lämnas för inverkan av provens kloridinnehåll som kan ge resultat som inte stämmer för vissa detektorer.

Våtoxideration med bikromatsvavelsyra ger både organiskt och elementärt kol och kan således inte användas för att skilja mellan dem. Oxidationen är dessutom inte fullständig. Med tanke på såväl miljö som arbetsmiljö kan det vara lämpligt att inte använda den. Inom Horizontal-projektet om standarder för avfall rekommenderas f ö att man inte använder den [25].

Definitionsmässigt bör en åtskillnad göras mellan TOC, totalt organiskt kol, och EC, det elementära kolet. Emellertid tillåter inte någon av metoderna detta, utan båda ingår i resultatet från en bestämning av TOC. Det är något olyckligt då resultatet är mest EC och lite organiskt kol (OC) eller TOC. För att skilja mellan EC och OC räcker inte de granskade standardmetoderna, utan en vidareutveckling krävs.

Det är önskvärt att ”oförbränt” i flygaskorna, framför allt hos de askor som faller vid de lägsta temperaturerna (slangfilter) undersöks närmare. I avvaktan på detta bör man tolka resultaten från glödförluster, TOC m m med försiktighet.

10 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Denna undersökning har gett ett svar på frågan vad oförbränt är, och på frågan om vad som återspeglas i de olika mätmetodernas resultat. Den har också visat på ett antal frågor som borde undersökas närmare.

Några förslag till fördjupade undersökningar lämnas nedan, med en ungefärlig prioriteringsordning (först är viktigast):

- o Det finns ett behov av att undersöka närmare de flygaskor som samlas in i textilfilter eller slangfilter. Lättflyktiga salter stör översättningen av en glödförlust till en halt oförbränt. Halider stör översättningen av signalen i en elementaranalys (EN 13137) till en TOC-halt.
- o För en bättre belysning av askors miljöpåverkan borde deras innehåll av organiska föreningar undersökas. Det är OC-delen av standardmetodernas TOC som behöver kvantifieras bättre. Olika varianter av den termiska analysen ger troligen en möjlig väg.
- o Standardmetoden EN 13137 och dess varianter, d v s J34 och andra som inte framkommit i denna undersökning, borde granskas närmare.
- o Provkartan över askor i denna undersökning är inte fullständig. Det vore intressant att komplettera med t ex torvaskor och rökgasreningsrester från avfallsförbränningen.

11 Litteraturreferenser

- [1] Bjurström H och Berg M; ”Oförbränt material i aska – Andel organiskt kol, mätmetoder och mängder”, Naturvårdsverket, Stockholm december 2003, rapport nr 5334
- [2] ISO-CEN EN 1484:1997; ”Water analysis – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)”, även som SS-EN 1484, ”Vattenundersökningar – Riktlinjer för bestämning av totalt organiskt kol (TOC) och löst organiskt kol (DOC)”
- [3] SS-EN 13137:2001; ”Karakterisering av avfall – Bestämning av totala mängden organiskt kol i avfall, slam och sediment”
- [4] Walkley A och Black I A; ”An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method”, Soil. Sci. vol. 37 (1934), sid. 29-37
- [5] Comans R N J, Stekete J J, van Zomeren A & Zuiver E; ”Bepalingsmethoden voor reaktieve en inerte vormen van koolstof in grond, bouw- en afvalstoffen”, ECN, Petten februari 2004, rapport ECN-C-03-127
- [6] SIS CEN/TS 14 775:2004; ”Solid biofuels – Method for the determination of ash content”
- [7] EN 13039:2000: ”Soil improvers and growing media – Determination of organic matter and ash”
- [8] SS 187187; ”Fasta bränslen – Bestämning av halten oförbränt i fasta restprodukter”, utgåva 1 (1995)
- [9] SS 028113; ”Vattenundersökningar – Bestämning av torrsubstans och glödningsrest i vatten, slam och sediment”, utgåva 1 (1981)
- [10] EN 12879:2000: ”Characterization of sludges – Determination of loss on ignition of dry mass”
- [11] SS 187171; ”Biobränslen – Bestämning av askhalt”, utgåva 1 (1984)
- [12] ASTM D2974-00; ”Standard test methods for moisture, ash and organic matter of peat and other organic soils”
- [13] SS 187157; Fasta mineralbränslen – Bestämning av askhalt”, utgåva 1 (1984)
- [14] ISO 1171:1997; ”Solid mineral fuels – Determination of ash”, utgåva 3
- [15] ISO 10694:1995: ”Soil quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)”
- [16] SS 027105; ”Geotekniska provningsmetoder – Organisk halt i jord – Glödningsförlustmetoden”, utgåva 1 (1990)
- [17] SS-EN 196-2:2005; ”Cement – Provning – Del 2:Kemisk analys”, utgåva 2 (2005)
- [18] SS-EN 1744-1; ”Ballast – Kemiska egenskaper – Del 1: Kemisk analys”, utgåva 1 (1998)
- [19] Lahtinen P, Maijala A och Mácsik J; ”Produkter baserade på blandningar av flygaska och fiberslam (fiberaskor) för vägbyggande”, Värmeforsk, Stockholm december 2004, rapport 915

-
- [20] Vock W; "Schadstoffgehalte in Holzabfällen – Analysresultate der Holzkampagne 98", BUWAL¹², Bern 2004, Umwelt-Materialien nr. 178
- [21] Ministère de l'Environnement; "Circulaire DPPR/SEI/BPSIED/FC/FC nr 94-IV-1 du 9 mai 1994 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains"
- [22] Petsonk A och Sjölund G; "Bakgrundshalter i mark – Halter av vissa metaller och organiska ämnen i jord i tätort och på landsbygd – Efterbehandling och sanering", Naturvårdsverket, Stockholm mars 1997, rapport 4640
- [23] SS 027107; "Geotekniska provningsmetoder – Organisk halt i jord – Kolorimetermätning", utgåva 3 (1990)
- [24] ISO 14235:1998; "Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation"
- [25] Jensen V, Andersen K J & Krusell M; "Desk study on total organic carbon (TOC)", rapport för desk study 17-2 till projektet Horizontal, augusti 2003, tillgänglig på www.ecn.nl/horizontal
- [26] Jensen V & Andersen K J; "Desk study on dry matter and loss on ignition", rapport för desk study 17-1 till projektet Horizontal, augusti 2003, tillgänglig på www.ecn.nl/horizontal
- [27] SS 187167; "Fasta mineralbränslen – Bestämning av koldioxidhalt – Gravimetrisk metod", utgåva 1 (1984) identisk med ISO 925:1980
- [28] Ferrari S; "Chemische Charakterisierung des Kohlenstoffes in Rückständen von Müllverbrennungsanlagen: Methoden und Anwendungen", doktorsavhandling vid Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich 1997, dissertation nummer 12 200
- [29] Ferrari S, Belevi H & Baccini P; "Chemical speciation of carbon in municipal solid waste incinerator residues", Waste Management 22 (2002), 303-314
- [30] Bjurström H, Berg M, Arm M, Suér P och Håkansson K; "En förenklad testmetodik för kvalitetssäkring – Etapp 1", Värmeforsk, Stockholm januari 2004, rapport 856
- [31] Schouenborg B, Ekvall A, Loorents K-J, von Bahr A och Arvidsson H; "Kvalitetskriterier för bottenaskor till väg- och anläggningsbyggnad – etapp II – Bottenaskors tekniska egenskaper, Värmeforsk, Stockholm 2006, rapport i utkast
- [32] Bjurström H och Wikman K; "Askanvändning vid samförbränning av RT-flis med olika biobränslen: Försöksprogram i en 24 MWth bubblande bädd", Värmeforsk, Stockholm oktober 2005, rapport nr 941
- [33] Arm M, Lindeberg J, Rodin Å, Öhrström A, Backman R, Öhman M och Boström D; "Gasbildning i aska", Värmeforsk, Stockholm 2006, rapport i utkast
- [34] Chandler A J, Eighmy T T, Hartlén J, Hjelm O, Kosson D S, Sawell S E, van der Sloot H A & Vehlow J; "Municipal solid waste incinerator residues", Studies in Environmental Science, vol. 67, Elsevier, Amsterdam 1997
- [35] Bhatti J S, Bauer I E; "Comparing loss-on-ignition with dry combustion as a method for determining carbon content in upland and lowland forest ecosystems",

¹² BUWAL = Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, www.umwelt-schweiz.ch

- Communications in Soil Science and Plant Analysis, vol. 33 (2002), sid 3419-3430
- [36] Dean Jr W E; "Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods", *J. Sedimentary Petrology* vol 44:1 (1974), sid. 242-248
- [37] Heiri O, Lotter A F och Lemcke G; "Loss on ignition for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results", *J. of Paleolimnology*, vol. 25, sid. 101-110 (2001)
- [38] Ecke H; "Carbonation for fixation of metals in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash", doktorsavhandling vid Inst Samhällsbyggnadsteknik, Luleå Tekniska Universitet, Luleå 2001, LTU-DT-01/33
- [39] Quilici L, Praud Tabaries A, Benaim J & Tabaries F; "Measurement and differentiation method of carbon in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash using differential scanning calorimetry (DSC)", *Environmental Technology* 23 (2002), sid 757-766
- [40] Weigand H, Marb C och Rothe H; "Verwertung von MV-Rostschlacke in Bauvorhaben - Abschlussbericht", Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg 2000, tillgänglig på www.bayern.de/lfu
- [41] Kaibouchi S; "Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères: contribution à l'étude des mécanismes de stabilisation par carbonatation et influence de la collecte selective", avhandling vid Institut National des Sciences Appliquées, Lyon oktober 2004, avhandling nr 04SAL0057
- [42] Arm M; "Mechanical properties of residues as unbound road materials – experimental tests on MSWI bottom ash, crushed concrete and blast furnace slag", doktorsavhandling vid Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm september 2003, avhandling TRITA-LWR PhD 1007, även Statens geotekniska institut, Linköping 2003, rapport SGI-Rapport nr 64
- [43] Bjurström H; "Jämförelse mellan olika metoder att behandla bioaska som skall återföras", Värmeforsk, Stockholm maj 1999, rapport nr 669
- [44] Wikman K, Berg M, Andreas L, Lagerkvist A, Jannes S, Tham G och Sjöblom R; "Injektering av sulfathaltig flygaska i hushållsavfallsdeponi", Värmeforsk, Stockholm oktober 2003, rapport nr 830
- [45] Berg M, Wikman K, Svensson M och Ecke H; "Nedbrytningshastigheten för tätskikt uppbyggda av slam och aska", Värmeforsk, Stockholm oktober 2005, rapport nr 943
- [46] Baltrus J P, Wells A W, Fauth D J, Diehl J R & White C M; "Characterization of carbon concentrates from coal-combustion fly ash", *Energy & Fuels* 15(2001), sid 455-462

Bilagor

A Detaljerad analys av resultaten från termovågen

Resultatet från försöken i termovågen presenteras grafiskt som ett antal kurvor för vikten, för värmeflödet, för flöden av ämnen som funktion av tiden. De kan räknas om till en signal som funktion av temperaturens bör-värde. Genom att granska jurvornas utseende kan man utreda vilka typer av reaktioner som förekommer i ett intervall av temperaturer.

Kurvorna är dock så olika att utredningen av alla kurvor på en gång blir trasslig. För att få en större klarhet har proven grupperats efter karakteristika och TGA-kurvornas utseende. Även så blir utredningen tämligen långrandig, och detaljerna är inte centrala för diskussionen om standardmetoderna. Utredningen genomförs därför i denna bilaga och sammanfattas i avsnitt 6.2 av rapporten.

Innan kurvorna granskas skall tolkningen av förloppen i en termovåg befastas med en liten litteraturgenomgång.

A.1 Tolkning av TGA-kurvor

I viss utsträckning ger de mätdata som samlats under ett försök i en termovåg tillräckligt mycket information för tolkningen av resultaten. Askors sammansättning är dock komplex och förloppen som studeras är komplexa. För att förekomma den osäkerhet som uppstår när otydliga förlopp i mätresultaten tolkas lämnas i detta avsnitt en kort översikt över termogravimetri (TGA) och resultat från andra undersökningar.

Termogravimetri (TGA), differentiell termisk analys (DTA), differentialsvepkalorimetri (DSC) och liknande metoder innebär att ett prov av ett material värms upp på ett kontrollerat sätt, d v s med ett bestämt antal grader per minut. Primärdata från försöken består i vikt (från TGA) eller värmeflöden (DTA och DSC) som funktion av tiden. Då tiden inte är någon meningsfull storhet brukar man redovisa resultaten som vikt eller värmeflöden som funktion av temperaturens börvärde. Det är mycket svårt att mäta exakt provets temperatur och den kan avvika från börvärdet, t ex när provet genomgår en reaktion som avger värme kan temperaturen i provet vara högre än bör-värdet.

I en aska som tagits ut ur en panna och förvarats någon tid utanför denna består oförbränt nämligen av:

- o Vatten som kristallvatten eller hydroxid¹³
- o Saltsyra från sönderfallet av klorider
- o Svaveldioxid från sönderfallet av sulfater
- o Lättflyktiga salter eller ämnen
- o Organiska föreningar, d v s det organiska kolet, som inte har reagerat
- o Förkolnat bränsle som inte har brunnit ut
- o Oorganiskt kol i karbonater

¹³ Överskottsvatten brukar torkas bort vid ca 105°C före analysen och ingår inte i glödförlusten.

När någon av dessa processer sker under upphettningen av ett prov i en termovåg innebär det en viktsändring, oftast en minskning. Om den oorganiska delen av askan oxideras och inte är flyktig leder det till en viktökning.

Temperaturen vid vilken oorganiska föreningar sönderfaller, t ex kalciumkarbonat till kalciumoxid och koldioxid, kan finnas tabellerade (825°C) men det innebär inte att detta salt alltid sönderfaller vid 825°C i en termovåg. Reaktionen kan påverkas av de andra ämnena i askan, antingen genom katalys eller genom att de deltar i reaktionen, och förhållandena i en termovåg är inte nödvändigtvis desamma som när temperaturen för reaktionen först bestäms. Sönderdelningen av kalciumkarbonat kan förekomma strax efter 700°C. Är temperaturstegringen snabb kan en process förskjutas till högre temperaturer.

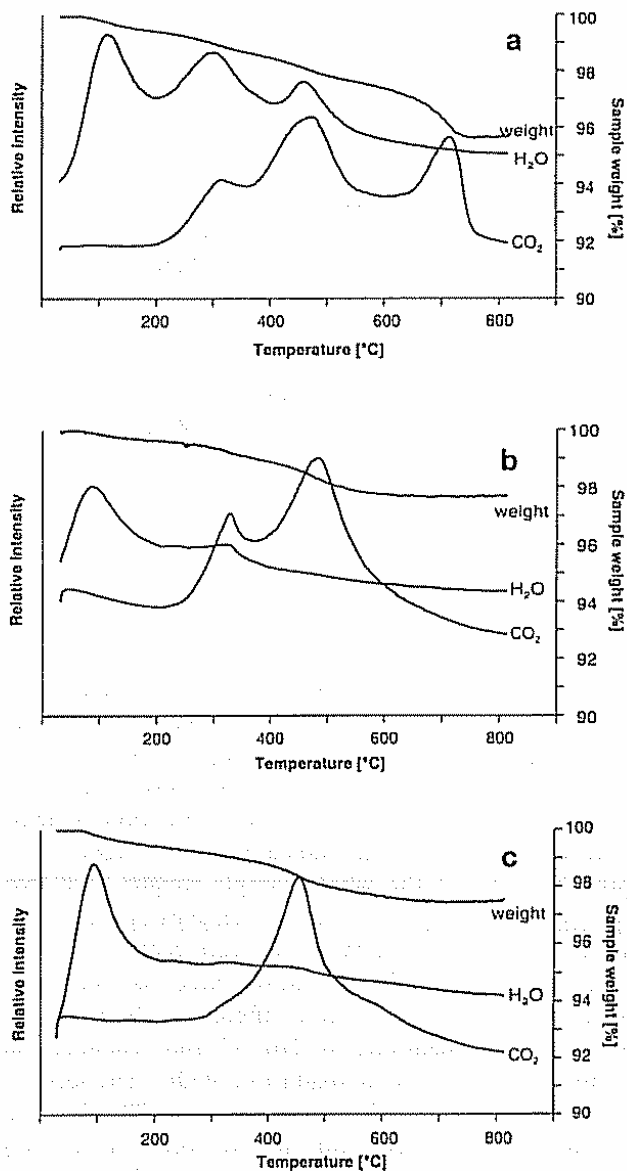
Som stöd för tolkningen i resten av detta avsnitt finns två arbeten: i det ena har sammansättningen av oförbränt studerats för bottenaskor från avfallsförbränningen [28], [29], i det andra har effekten av en karbonatisering av askor på utlakningen av tungmetaller studerats [38].

Ferraris kartläggning kan sammanfattas med Figur 1, för en bottenaska. Ferrari har värmt upp prov av askor från avfallsförbränning i rosterpannor i en termovåg och följt dels viktsändringen, dels avgången av koldioxid och vattenånga. Viktsminskningen sker kontinuerligt upp till 800°C där den avstannar. Denna viktsminskning på ca 4 % är något svårtolkad då det inte finns några klara steg i kurvan, med undantag för det vid ca 700°C. Däremot avgår vatten och koldioxid i skarpt avgränsade temperaturintervall:

- o Enbart vatten upp till 200°C, vilket härrör från kristallvattnet för flera salter
- o Vatten och koldioxid vid ca 300°C, vilket motsvarar förbränningen av organiska föreningar
- o Koldioxid och vatten strax under 500°C, vilket tolkas som elementärt kol (vattnet kan också komma från oorganiska hydroxider)
- o Koldioxid vid ca 700°C, de oorganiska karbonaterna (framför allt kalciumkarbonat)

Genom att behandla provet med syror har Ferrari även bekräftat identiteten hos dessa toppar. Genom att behandla med en syra har han avlägsnat karbonaterna, och resultatet syns i diagram b i Figur 1: avgången av koldioxid vid 700°C har försvunnit. I nästa steg har han behandlat askan med en oxiderande syra, salpetersyra: avgången av koldioxid och vatten vid ca 300°C har försvunnit.

Observera att temperaturen för dessa förlopp är karakteristisk för biobränslen som avfall eller träbränslen, d v s ett organiskt utgångsmaterial. För kol sker slutförbränningen av bränslet vid högre temperaturer: mellan 600°C och 800°C, se t ex Baltrus m fl .[46]

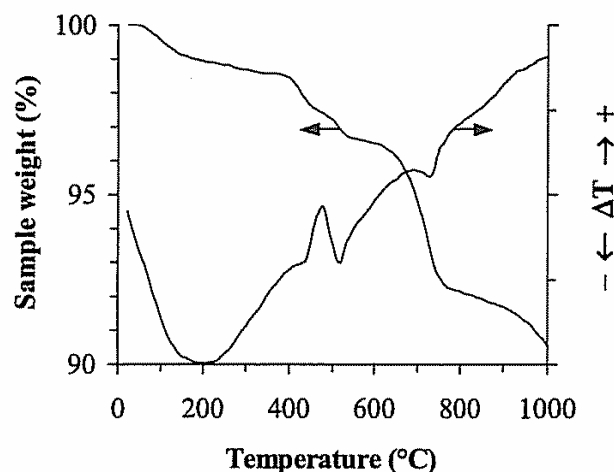


Figur 1. Termogram för en bottenaska från avfallsförbränning och avgång av vatten och koldioxid från provet i Ferraris försök [29]. Diagram a, obehandlat prov, diagram b, prov behandlat med utspädd saltsyra och diagram c, prov behandlat med koncentrerad salpetersyra under oxiderande förhållanden.

Figure 1. The thermograms for a sample of bottom ash from municipal solid waste incineration together with the release of water and carbon dioxide from the sample in Ferraris work [29]. Diagram a, untreated sample, diagram b, sample treated with diluted hydrogen chloride and diagram c, sample treated with concentrated nitric acid under oxidizing conditions.

Denna tolkning bekräftas av den kalorimetriska undersökningen av Quilici m fl [39], som låter elementärt kol (förkolnat material) ingå med svårförbränt organiskt material som cellulosa och polymer i begreppet RC, Refractory Carbon, d v s det som förbränns vid den höga temperaturen.

Som exempel för kopplingen mellan viktändring och värmeflöden (DTA¹⁴) återges i denna rapport ett diagram från Eckes avhandling, Figur 2, [38]. Denna flygaskas viktändring upp till ca 300°C är endoterm, d v s avgången av ämnen tar upp värme från askan vilket måste tillföras askan för att temperaturen skall fortsätta höjas i samma takt. Mellan 400°C och 500°C sker en exoterm reaktion: värme utvecklas när oförbränt kol förbränns. Man kan också observera en endoterm process tätt inpå denna förbränning. Vid ca 700°C sker en ny endoterm viktminkning: oorganiska karbonater sönderdelas.



Figur 2. Termogram för sönderdelningen av flygaska från avfallsförbränning med både gravimetri och värmeflöden [38]. Endoterma processer ger utslag nedåt i diagrammets DTA-kurva och exoterma processer uppåt.

Figure 2. Thermogram for the decomposition of fly ash from municipal solid waste incineration showing both the gravimetric curve and the DTA curve [38]. Endothermic reactions yield a peak downwards in the DTA curve of the diagram and exothermic reactions a peak upwards

Resultatet från en behandling av proven med vatten och koldioxid sett i ett termogram är en större viktminskning vid ca 100°C (provet har hydratiserats) och en större viktminskning vid ca 700°C (karbonatisering av provet) [38].

Observera att i Figur 2 är endotermer avvikelser nedåt i diagrammet. I alla diagram för proven i denna undersökning som visas i rapporten är en endoterm en avvikelse uppåt i diagrammet.

¹⁴ DTA = Differential Thermal Analysis, en analys av värmeflöden eller temperaturskillnader

A.2 Typiska TGA-kurvor

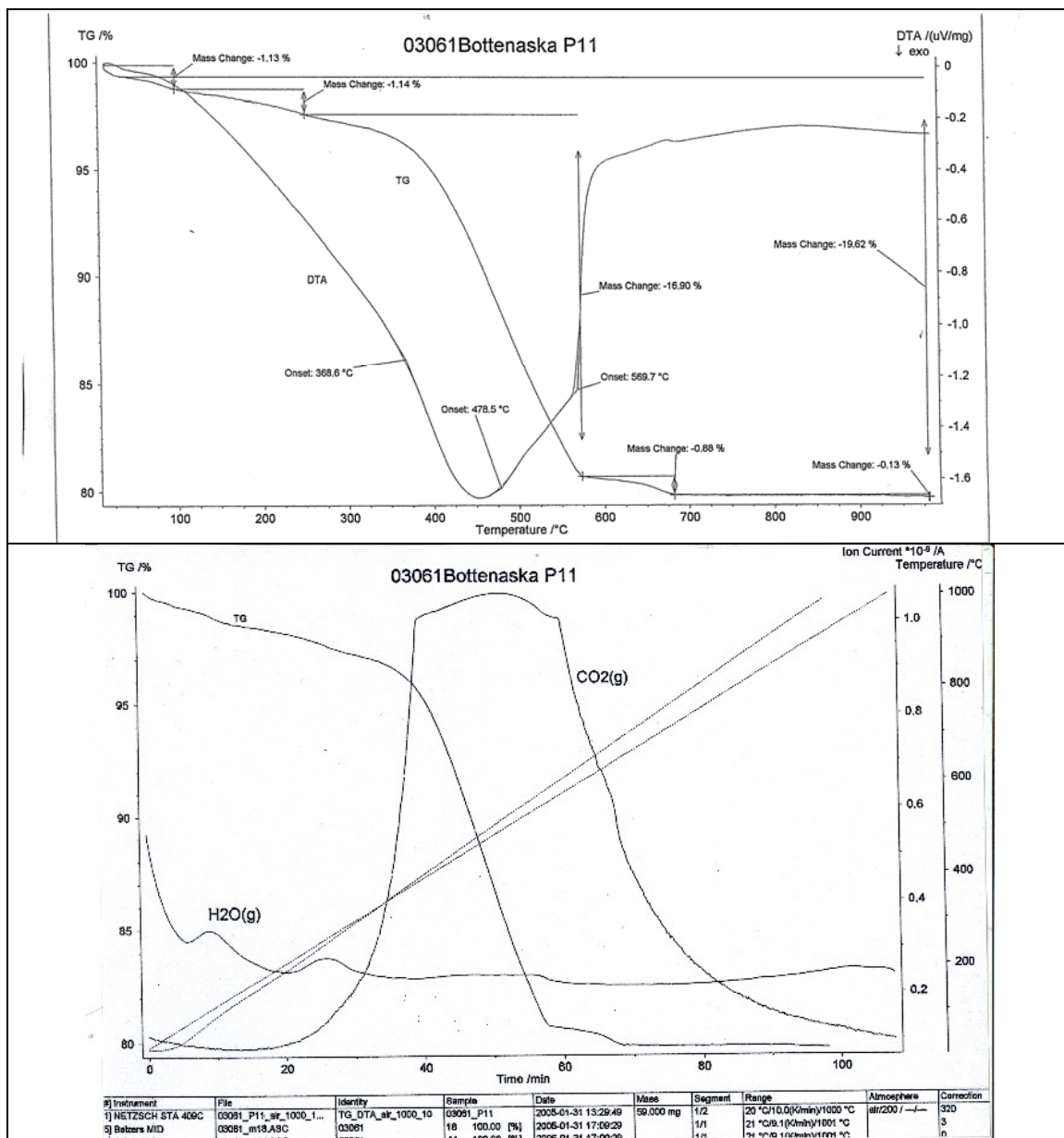
De signaler som registreras i en termovåg är vikten som funktion av den tid som gått sedan försöket inleddes. I denna undersökning har ett DTA-instrument kopplats in, och ger även information om flöden av värme som funktion av tiden. Man är i allmänhet inte intresserad av tiden, utan av temperaturen. Eftersom temperaturen i vågen höjs med ett fast antal grader per minut är det ganska enkelt att räkna om tidsaxeln till en temperatur. Observera att detta ger bör-värdet för temperaturen som inte alltid är samma som provets är-värde. Det kan förekomma tidsförskjutningar därför att vågen värms upp före provet och därför att snabba processer i provet påverkar temperaturen.

Som exempel på den typ av resultat som kan erhållas visas i dels omräknade resultat för vikten (TG, ThermoGravimetric) och värmeflöden (DTA, Differential Thermal Analysis) som funktion av temperaturens bör-värde, dels avgången av vatten och koldioxid som registrerats i masspektrometern, men som funktion av tiden. För en översättning till temperatur kan man använda linjen för temperatur med skalan till höger i diagrammet och läsa av på skalorna. För en snabb översättning räcker det med att multiplicera antalet minuter med 10 för att få den ungefärliga temperaturen i grader. Hastigheten med vilket temperaturen sveps är 10°C per minut.

Idealet hade varit att alla diagram i denna bilaga presenterats med en enda skala, temperaturens bör-värde eller tiden. Nu blev det blandade enheter av olika anledningar. En sådan kan vara att det finns alltid en viss fördröjning mellan avgången av en gas från provet och dess registrering i masspektrometern för analys av gaserna. Dessutom dränks denna lätt av för stora pulser av gaser. Om det är lite vanskligt att läsa instrumentets bör-värde för temperaturen som ett är-värde, är det ännu vanskligare att läsa det som temperaturen i provet då gasen avgick från provet.

Exemplet i Figur 3 är kurvorna för bottenaskan från P11 i Händelö. Detta prov valdes därför att förloppen är särskilt tydliga:

- o En avgång av enbart vatten kring 10 minuter, d v s 100°C , med en liten viktninskning
- o En stor avgång av koldioxid endast från 30 minuter och uppåt, med ett brett maximum mellan ca 40 och ca 60 minuter, som motsvarar det stora språnget i TG-kurvan – vilket tolkas som en förbränning av elementärt kol. Knycken i DTA-kurvan vid ca 500°C antyder att det stora språnget överlappar åtminstone två exoterma processer
- o Vid roten av denna CO_2 -topp syns en avgång av vatten, vilket tillsammans antyder att viktsändringen vid 300°C är organiska föreningar som brinner.
- o Det mindre steget i TG-kurvan vid strax över 600°C ger inte upphov till någon avgång av vatten. Avgången av koldioxid dränks nästan i avgången från det tidigare större steget och syns endast som en bula på slutningen. Processen är endoterm vilket syns i det stora språnget uppåt i DTA-kurvan.



Figur 3. Exempel av de experimentella resultaten (prov nr 1, bottenaska från Händelös P11). Överst, viktsändring (TG) och värmeflöde (DTA) som en funktion av temperaturrens bör-värde. Nederst, viktsändringen (TG), utflödet av koldioxid och av vattenånga som en funktion av tiden.

Figure 3. Example of the experimental results obtained (sample nr 1, bottom ash from the P11 boiler at Händelö). Above, weight change (TG) and heat flow (DTA) as a function of the set value of the temperature. Below, weight change (TG), flow of carbon dioxide and water vapour as a function of time.

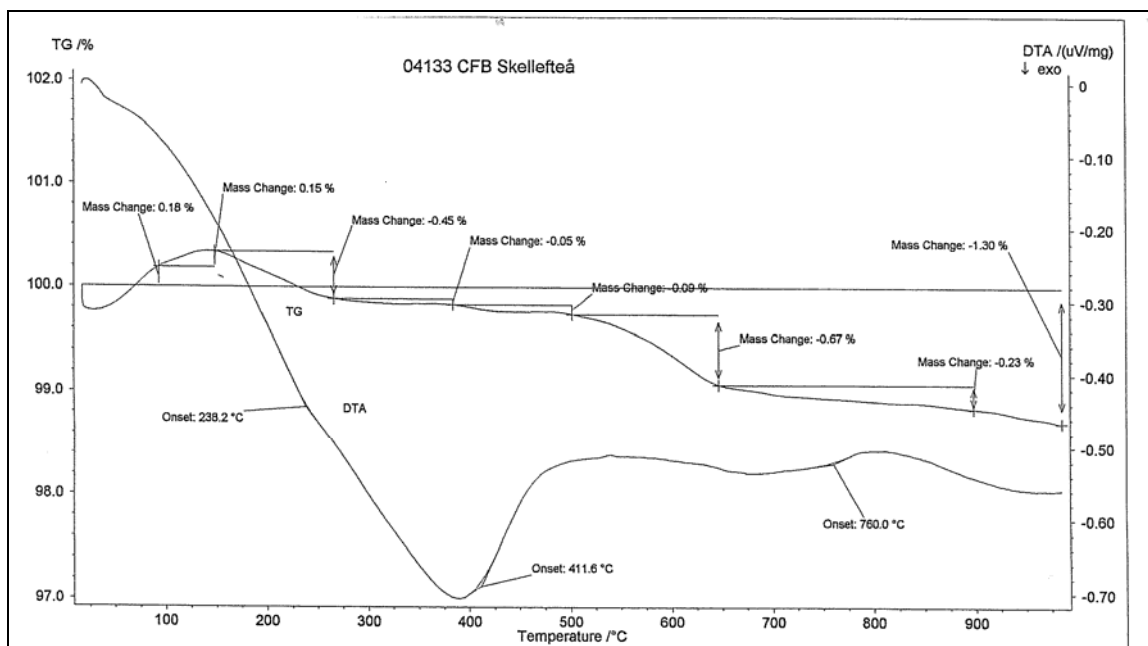
A.3 En väl utbränd aska, Skellefteå kvv

Askans från Skellefteå kraftvärmeverk är en väl utbränd aska från ett elfilter. Den totala viktsändringen i termovågen mellan rumstemperaturen och ca 1000°C, liksom glödförlusten är i storleksordningen någon procent.

En granskning av TG-kurvan, visar följande steg:

- o En exoterm viktökning på 0,3 % upp till 200°C
- o En skarp exoterm viktnedgång på 0,45 % mellan 200 och 250°C
- o En mindre exoterm viktnedgång på sammanlagt 0,14 % i två steg, mellan 250°C och 500°C, med en avgång av koldioxid med tyngdpunkten i andra steget mellan 400°C och 500°C
- o En endoterm viktnedgång på 0,6 % mellan 500 och 600°C, med avgång av koldioxid
- o En fortsatt viktnedgång över 600°C, ca 0,2 % med en endoterm vid ca 775°C

Viktnedgången i TGA och i glödningen kan jämföras i Tabell 2, prov nr 7. Överensstämmelsen är ganska god.



Figur 4. Resultat från termogravimetri för provet elfilteraska från Skellefteå Krafts elfilter.

Figure 4. The results from thermogravimetry of an ash sample from the ESP filter at Skellefteå Kraft.

Alltså, en liten andel av totala viktnedgången på 1,1 % (glödförlusten på 0,8 % vid 550°C) är förkolnat material, 0,14 %. Den organiska delen är troligen ca 0,4 %.

De två sista viktnedgångarna på sammanlagt, ca 0,8 %, svarar relativt väl mot TIC, 1,1 % koldioxid omräknat från 0,3 % kol.

A.4 Bottenaskor från avfallsförbränning på roster

Det finns två prov bottenaskor från avfallsförbränning som är något olika: bottenaskan från Dåvamyran har en total glödförlust på 3,8 % och den från Avesta har en total glödförlust på 15,7 %.

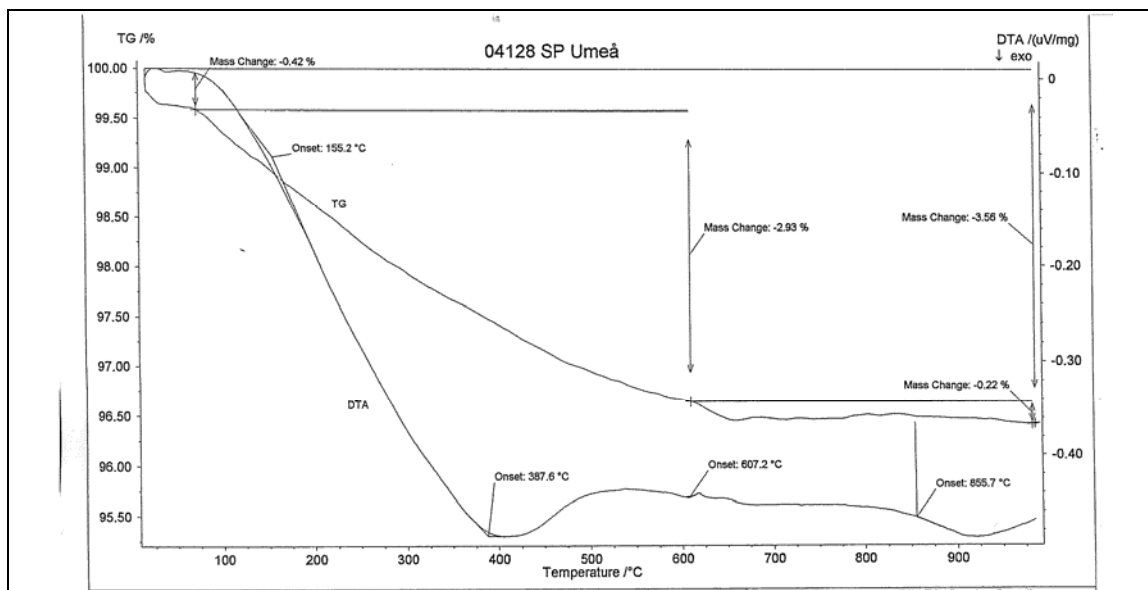
Förloppen i TGA-kurvorna är:

- o En avgång av vatten upp till 200°C från Dåvamyrans aska. Denna avgång syns inte för Avestaaskan, men viktnedgången är på samma nivå: 0,4 % i Dåvamyrans fall och 0,6 % i Avestas fall.
- o Nästa steg är en kontinuerlig viktnedgång upp till ca 600°C med ett maximum i koldioxidavgången vid 400°C till 600°C. Avgången är exoterm vilket betyder en förbränning. Det finns två steg i kurvan med en otydlig övergång för Dåvamyran: ca 1 % upp till ca 250°C med både koldioxid och vattenånga, och resten 1,9 % vid högre temperaturer. Kurvan för Avesta har två tydliga steg: ett mindre steg med 3,7 % upp till ca 300°C¹⁵ och ett större steg på 9,7 % vid högre temperaturer (sammanlagt 13,4%).
- o Strax över 600°C sker en endoterm viktnedgång med ca 0,2 % för Dåvamyran och 1,1 % för Avesta. Detta är oorganiska karbonater.
- o Ingen viktändring vid högre temperaturer.

Alltså, glödförlusten vid 550°C består av något vatten och mest TOC, varav en stor del är elementärt kol i Avestaaskans fall. Identifiering som mest elementärt kol bekräftas av att värdet för TOC inte är så långt från glödförlusten vid 550°C: 10,2 % (EN 13137), och 7,7 % (J34) jämfört med 12,4 %.

I Dåvaaskans fall är skillnaden större mellan TOC i någon av de tre metoderna (0,6 % till 1,0 %) och glödförlusten vid 550°C (3,0 %). Summan av de 1,0 % organiskt och 1,9 % elementärt enligt TGA-kurvan kommer dock nära glödförlustens 3,0 %, men stämmer inte med TOC.

¹⁵ Möjligen finns flera förlopp i detta intervall – DDTG-kurvan visar flera inflexionspunkter.



Figur 5. Resultat från termogravimetrin för bottenaska från avfallsförbränning i Dåvamyran, Umeå

Figure 5. Thermogram for the bottom ash from MSW incineration at Dåvamyran, Umeå.

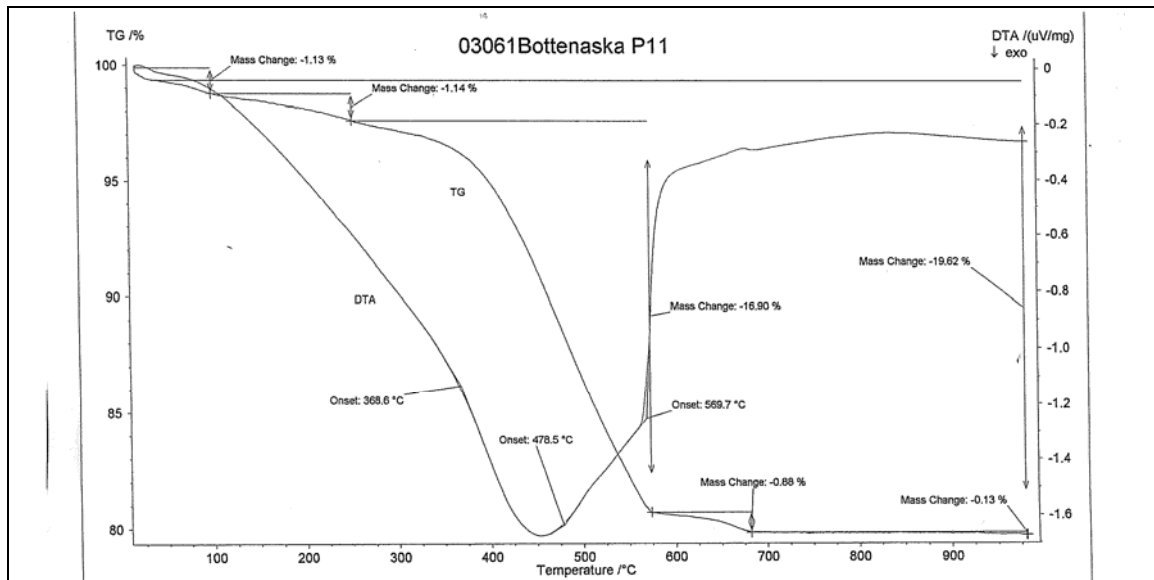
A.5 Bottenaskor från rosterpannor

Bränslet i de fyra övriga bottenaskorna från rosterpannor är huvudsakligen träbränslen. Två av proven kommer från samma panna, den färska och den lagrade askan från Händelö P11, ett prov är från Braviken och ett från Wargön. Glödförlusten vid den högsta temperaturen är 19,4 %, 21,4 % respektive 5,7 %. Provet från Wargön (2,4 %) avviker från de andra tre, varför den behandlas efter de första tre.

Stegen i TGA-kurvorna för de två Händelöaskorna och Bravikens aska är följande:

- o Upp till 150–200°C avgår vattenånga med mycket liten effekt på DTA-kurvorna (värmeflöden), 1,1 % för den färska P11-askan, 2,2 % för den lagrade askan och 0,9 % för Bravikens aska.
- o Upp till 300°C avgår det organiska kolet som koldioxid och vatten i ett exotermt förlopp, 1,1 % för den färska P11-askan, 2,2 % för den lagrade askan och 0,8 % för Bravikens aska
- o Mellan 300 och 600°C sker en starkt exoterm avgång av koldioxid med en stor minskning av vikten för den färska P11-askan (16,9 %) och för den åldrade askan (19,0 %). Viktminskningen för Bravikenaskan är liten (1,0 %). Maximala värmeutvecklingen i DTA-kurvan ligger vid 400–450°C.
- o Mellan 600 och 700°C fortsätter koldioxidavgången men endotermt, 0,9 % för den färska P11-askan, 1,6 % för den lagrade askan och 3,1 % för Bravikenaskan.

Glödförlusten för askorna från Händelös P11 består mest av förkolnat material (TOC-värdena stämmer dessutom rätt väl med glödförlusten vid 550°C) och en mindre del organiskt, ca 1 %, och vatten, också 1 %. Koncentrationen av förkolnat material i askan från Braviken är mycket mindre, ca 1 %, och lika stor som organiskt kol eller vatten.



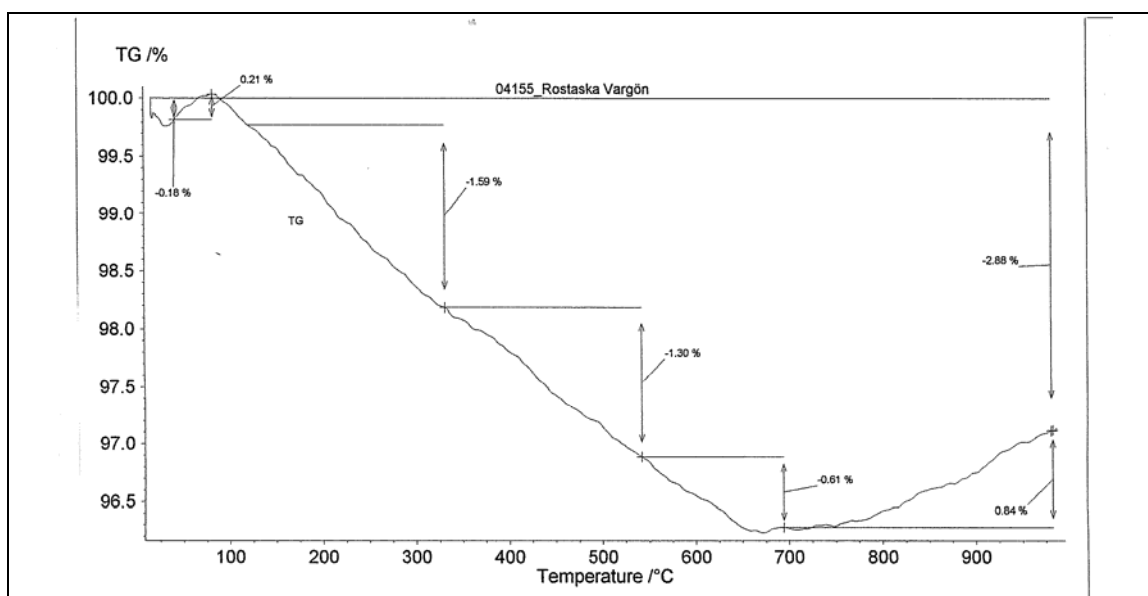
Figur 6. Resultat från termogravimetrin för bottenaska från rosterpannan P11 i Händelö som exempel för bottenaskor från rosterpannor.

Figure 6. Thermogram for the bottom ash from the grate boiler P11 at Händelö, as an example for grate furnaces.

Resultaten för bottenaskan från Wargöns bruk är mer svårtolkade: övergångarna mellan stegen i viktsändringen är inte skarpa och inflexionspunkterna är många. Kanske hade kurvorna varit tydligare om temperaturökningen varit långsammare än 10°C per minut. Normalt har bottenaskan från Wargön betydligt högre halt av ”oförbränt” än vad resultaten visar för detta prov men emellanåt kommer man ner i lägre halter. Det tycks ha varit fallet då provet togs.

Såväl glödförlusterna som TGA-kurvan visar en viktökning vid de högre temperaturerna. Glödförlusten vid 750°C är 3,6 % men vid 975°C är den 2,4 %. Detta tyder på att askan tagits ut från en reducerande atmosfär: den slutoxideras när den hettas upp igen. Förloppen i TGA-kurvan är:

- o Mellan 100 och 300°C förlorar askan 1,6 % av sin vikt, troligen vatten även om det inte kan detekteras i masspektrometern.
- o Mellan 300 och 550°C finns en exoterm produktion av koldioxid, 1,3 % vilket skall jämföras med TOC-bestämningarna på 1,0 % och 1,5 % (prov 9 i Tabell 2).
- o Mellan 550 och 700°C avgår koldioxid endotermt, 0,6 % viktninskning, vilket skall jämföras med en TIC på 0,4 %. Koldioxidtoppen täcker hela intervallet 300–700°C.
- o Från 700°C ökar vikten med 0,8 %.



Figur 7. Resultat från termogravimetri för bottenaska från rosterpannan vid Wargöns bruk

Figure 7. Thermogram for the bottom ash from the grate boiler at the Wargön pulp and paper mill.

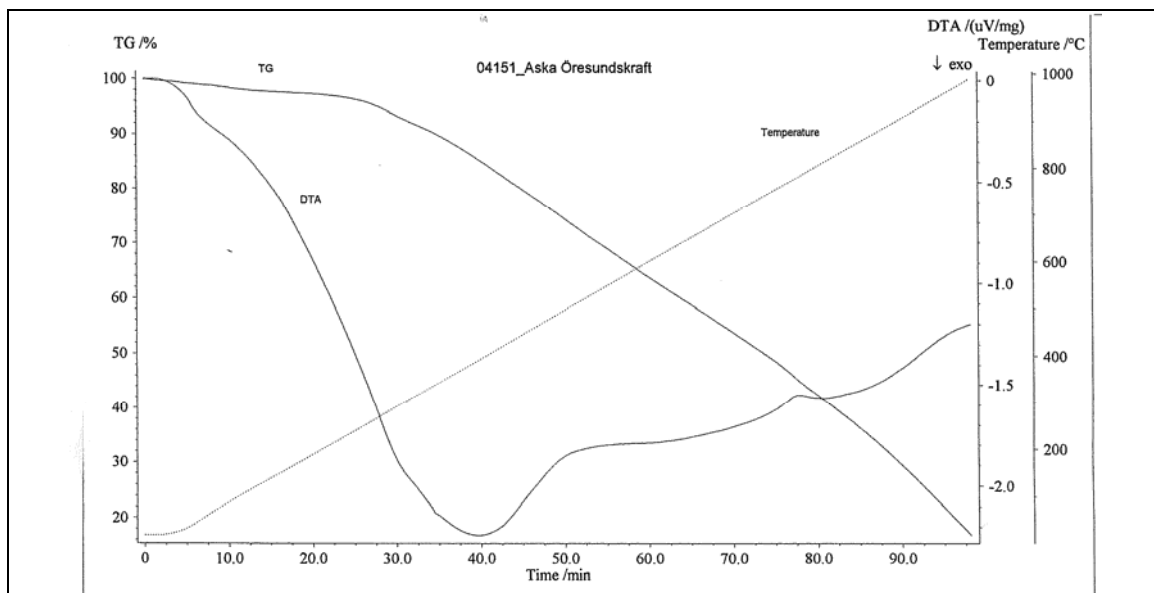
A.6 Bottenaskan från pulverpannan

TGA-kurvan är i stort sett bara ett diagonalt streck över papperet. För en bättre undersökning av förloppen skulle ha krävts en betydligt långsammare upphettning än de 10°C/min som användes. Det är inte alldeles lätt att dela upp glödförlusten i vatten, TOC eller TIC, eller TOC i organiskt och elementärt.

Det som syns i kurvan är:

- o En relativt sett liten viktninskning på 2,3 % under 200°C vilket motsvarar avgången av vatten
- o En bred avgång av koldioxid över resten av temperaturintervallet. DTA-kurvan har ett extremvärde vid ca 400°C, vilket bekräftar att en stor del av det oförbrända är elementärt kol.
- o Ett endotermt extremvärde vid ca 800°C, vilket antyder att en del av koldioxiden kommer från karbonater

Även om det finns något vatten och karbonatkol så består största delen av ”oförbränt” av TOC. Det är dock omöjligt att avgöra proportionerna av organiskt och elementärt ur TGA-kurvan. Eftersom TOC-värdena, 76,5 % (J34) och 86,1 % (EN 13137) är så nära den totala viktninskningen består TOC huvudsakligen av elementärt kol.



Figur 8. Resultat från termogravimetri för bottenaska från Öresundskrafts pulvereldade panna

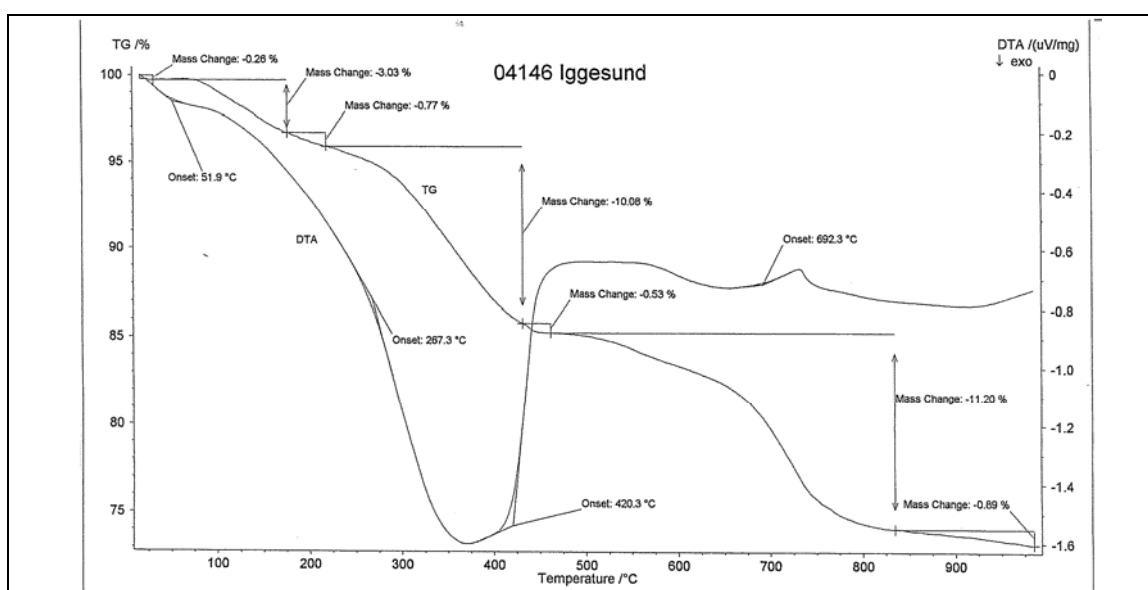
Figure 8. Thermogram for the bottom ash from the pulverized fuel boiler of Öresundskraft.

A.7 Elfilteraska från en rosterpanna

Glödförlusten för Iggesunds filteraska är ganska stor: 17 %, 26,5 % samt 27,3 % vid 550°C, 750°C respektive 975°C. Eftersom TGA-kurvorna har många steg ingår flera förlopp i glödförlusten.

Förloppen i kurvan är:

- o En första minskning på ca 3 % upp till 175°C och en andra på 0,8 % med två toppar för vattenavgången.
- o Mellan 250°C och 425°C motsvarar viktminskningen på 10 % en skarpt exoterm avgång av koldioxid. En vattenavgång syns vid 300°C och 425°C. En liten avgång av vätgas skuggar de två vattentopparna vilket kan vara resultatet av en pyrolys. Vattenavgången kan vara en hydroxid som sönderdelas. DTA-kurvan svänger skarpt om till en endoterm i slutet av detta temperaturintervall.
- o Ett litet steg på ca 2 % vid något över 550°C.
- o Ett större steg på 9 % vid ca 720°C med en endoterm avgång av koldioxid.
- o Från 800°C och uppåt fortsätter vikten att minska (0,9 % upp till 1000°C) endotermt.



Figur 9. Resultat från termogravimetrin för elfilteraska från Iggesunds barkpanna

Figure 9. Thermogram for the ESP ash from the bark boiler of the Iggesund pulp and paper mill

De instrumentella TOC-metoderna ger 15,4 % för EN 13137, vilket är något väl högt, och 9,1 % för J34, vilket är en god överensstämmelse med termogravimetriska resultatet på 11,4 %, vilket betyder att TOC består mest av elementärt kol. TGA-data i sig själva ger inte tillräckligt underlag för att avgöra om dessa 10 % är organiskt kol eller elementärt kol.

Glödförlusten på 17,2 % vid 550°C är en överskattning av det instrumentella TOC-värdet. Med en korrigerigering för de två vattenavgångarna på 3,8 % blir skillnaden mer acceptabel.

Bestämningen av TIC ger 3,8 % kol eller 14,0 % koldioxid, vilket stämmer relativt väl med men är något högre än TGA-kurvans 11 % (med 2 % + 9 % i de två stegen).

A.8 Cyklonaska från en rosterpanna

Skimmern i rökgasgången för P11 i Händelö är en grov cyklon som avskiljer de grövsta partiklarna innan rökgasen leds in i slangfiltret. Erfarenheten är att det finns mycket oförbränt och att man kan se ganska mycket förkolnade trästickor.

Man skulle då förvänta sig en stor glödförlust och ett högt TOC-värde. Dessa värden är dock endast 12 till 14 %.

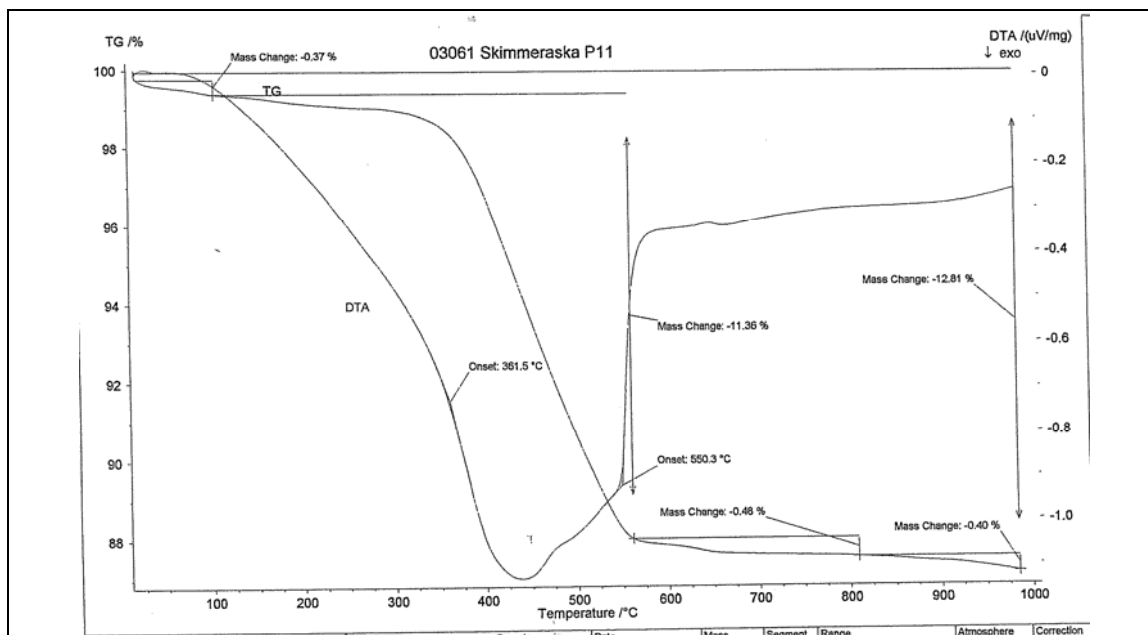
I TGA-kurvan syns följande förlopp:

- o En initial endoterm viktminskning på 0,37 % med en avgång av vatten upp till något över 100°C
- o Ett enda steg på 11,4 % mellan ca 300°C och 550°C med en exoterm avgång av koldioxid. DTA-kurvan är dock mer komplicerad och antyder att flera delförlopp pågår. Man kan se ett första exotermt förlopp upp till ca 360°C (organiskt kol?) motsvarande något över 1 % viktminskning, därefter ett mer exotermt förlopp som når ett extremvärde vid 428°C och ett avslutande exotermt förlopp med en knäck på DTA-kurvan vid 500°C. Troligen är huvuddelen av kolet i detta förlopp elementärt kol då temperaturen är hög.
- o En endoterm avgång av koldioxid över 600°C, 0,5 % viktsminskning, vilket ger en skarp knäck på DTA-kurvan
- o En fortsatt viktminskning från 890°C och uppåt

TGA-kurvan är följande ganska lik den för bottenaskorna från samma panna, se Figur 6.

TOC enligt EN 13137 stämmer väl överens med glödgningsförlusten vid de lägre temperaturerna. Däremot är TOC enligt J34 lägre och stämmer bättre med viktminskningen på 11,4 % i förloppet mellan ca 300°C och 550°C. TOC i detta prov består mest av elementärt kol.

Oorganiskt kol i TIC (0,7 % koldioxid efter omräkning) och oorganiska förloppet över 600°C i TGA-kurvan stämmer relativt väl.



Figur 10. Resultat från termogravimetri för cyclonaskan från Händelös rosterpanna P11

Figure 10. Thermogram for the cyclone ash from the P11 grate boiler at Händelö.

A.9 Slangfilteraskorna

Dessa askor kommer från olika pannor: Händelö P11 är en rosterpanna som eldar returträ, Nynäshamn är en BFB-panna som eldar returträ och Händelö P14 är en CFB-panna som eldar verksamhetsavfall. I Nynäshamn tillsätts aktivt kol och släckt kalk för rökgasreningen. Händelö P11 har normalt inga tillsatser i rökgasgången. TGA-kurvorna är dock rätt lika för dessa tre slangfilteraskor.

De gemensamma förloppen i TGA-kurvorna är följande:

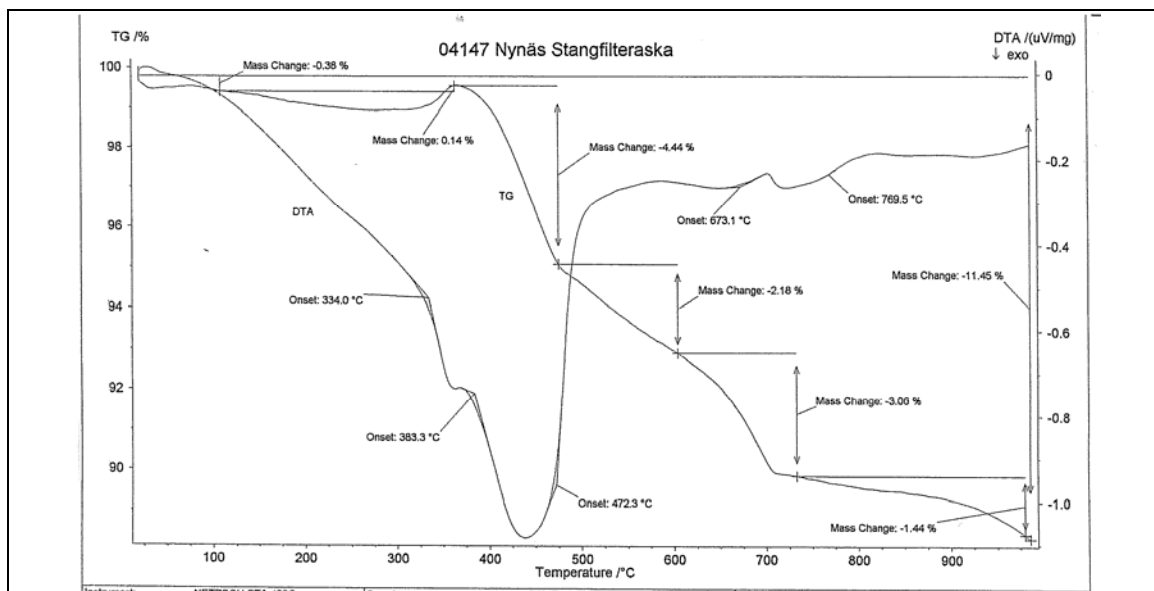
- o En initial endoterm avgång av vatten under 100°C som ger en viktminskning på 0,14 % för Händelö P14, 1,0 % för Händelö P11 och 0,4 % för Nynäshamn
- o Ett exotermt steg upp till ca 300°C med en viktändring på 1 % för Händelö P14, 4,6 % för Händelö P11 och ca 1 % för Nynäshamn, med en avgång av vatten och koldioxid
- o Ett exotermt steg mellan ca 300°C och ca 500°C med en viktändring på 8,6 % för Händelö P11 och 4,4 % för Nynäshamn (steget syns inte i provet Händelö P14) samt en avgång av koldioxid
- o Ett troligen endotermt steg mellan 500°C och 700°C med en viktändring på 5,8 % för Händelö P14, 10,4 % för Händelö P11 och 5,2 % för Nynäshamn, avgång av koldioxid
- o En fortsatt minskning av vikten över 800°C som antyder en process som äger rum över 1000°C, viktminskning på 0,6 % för Händelö P14, 6,9 % för Händelö P11 och 1,4 % för Nynäshamn, men det går inte att se vad som avgår

Något av proven avviker från de två andra på någon punkt:

- o Vid 300°C ökar vikten för Nynäshamnsaskan ca 1 % i ett exotermt förlopp med avgång av vatten och koldioxid
- o Steget mellan ca 300°C och ca 500°C syns inte för Händelö P14
- o Steget mellan 500°C och 700°C sker i två steg om 2,2 % och 3,1 % för Nynäshamns 5,2 % samt 3,4 % och 2,4 % för de 5,8 % i Händelö P14, vilka två delsteg inte syns för Händelö P11
- o Det finns en exoterm process strax under 700°C i Händelö P14 kurvan.

Karakteristiskt för dessa tre askor är att glödförlusterna vid 550°C, 750°C och 975°C skiljer sig ganska klart från varandra. TOC och organisk halt avviker tydligt från glödförlusten.

För Nynäshamnsaskan skiljer sig TOC-värdena klart: 10,6 % med EN 13137 och 2,4 % enligt J34. De tre glödförlusterna är 6,6, 10,1 och 12,2 %. Glödförlusten på 6,6 % vid 550°C består av vatten (0,4 %), organiskt kol (1,0 %) och elementärt kol (4,4 %).

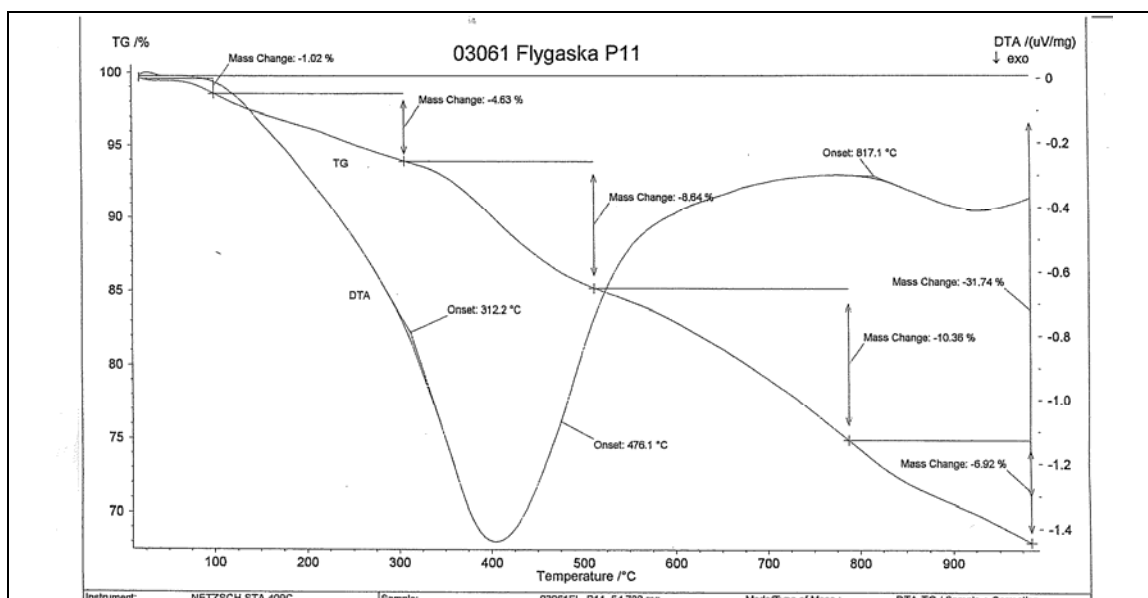


Figur 11. Resultat från termogravimetrin för slangfilteraska från BFB-pannan i Nynäshamn

Figure 11. Thermogram for the baghouse filter ash from the BFB boiler at Nynäshamn

Också för askan från Händelös P11 skiljer sig TOC-värdena klart: 12,2 % med EN 13137 och 8,3 % enligt J34. De tre glödförlusterna är 17,4, 26,2 och 31,2 %.

Glödförlusten på 17,4 % vid 550°C består av vatten (1 %), organiska föreningar (4,6 %) och elementärt kol (8,6 %), samt sannolikt något mer som avgår över 550°C i TGA-kurvan.



Figur 12. Resultat från termogravimetrin för slangfilteraska från rosterpanna P11 i Händelö

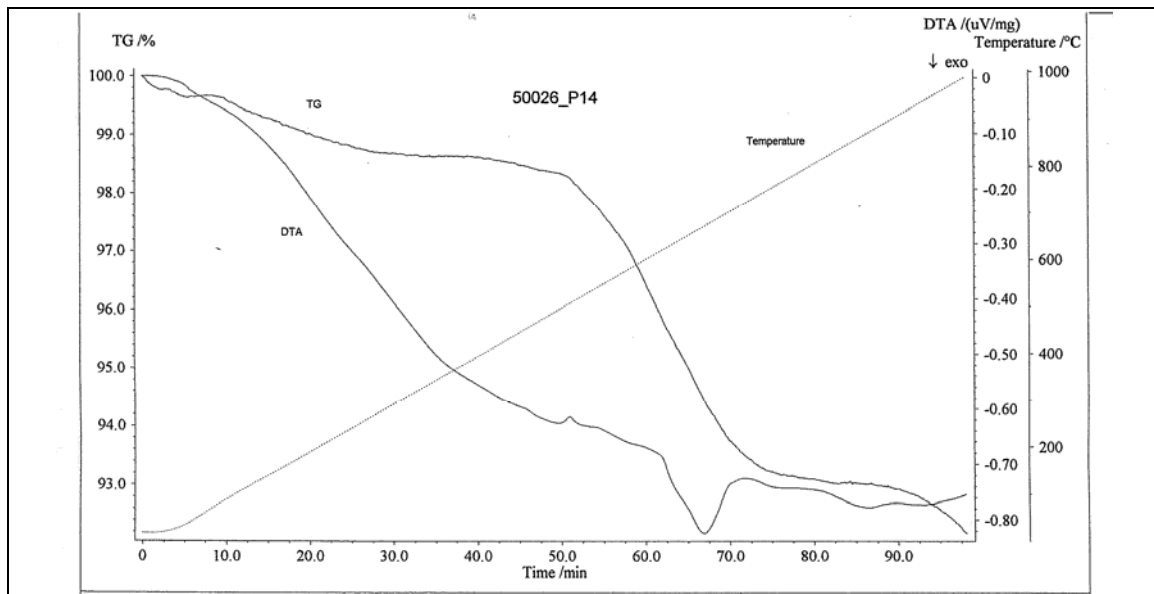
Figure 12. Thermogram for the baghouse filter ash from the grate boiler P11 at Händelö.

För askan från Händelös P14 är TOC-värdena klart lägre än organiska halten: 1,0 % med EN 13137 och 2,0 % med J34. Dessa låga TOC-värden stämmer dock väl med glödförlusten vid 550°C. Glödförlusten på 1,1 % vid 550°C består av vatten (0,1 %) och organiskt kol (1,0 %), men inget elementärt kol enligt TGA-kurvan. Om TOC-värdena stämmer med viktninskningen betyder det dock att TOC skulle vara mest elementärt kol.

Mellan avgången av koldioxiden ur TIC, avgången av koldioxid i TGA-kurvorna och glödförlusten mellan 550°C och ca 1000°C råder dålig överensstämmelse, se även Tabell 9:

- o För Händelö P11 ger TIC-värdet en avgång på 0,4 % medan ändringen i glödförlusten är 13,8 % och TGA-kurvan visar en avgång av koldioxid under en viktninskning på 10,4 % mellan 500°C och 700°C.
- o För Nynäshamn ger TIC-värdet en avgång på 16,9 % medan viktninskningen med en avgång av koldioxid mellan 500°C och 700°C är 5,2 %.
- o För Händelö P14 ger TIC-värdet ingen avgång av koldioxid alls, medan viktninskningen med en avgång av koldioxid mellan 500°C och 700°C är 5,8 %.

Avgångarna av något som inte är koldioxid över 800°C är ganska stora. Erfarenhetsmässigt är kloridhalten hög i slangfilteraskor och klorider är flyktiga, vilket ger en trolig förklaring för denna glödförlust.



Figur 13. Resultat från termogravimetrin för slangfilteraskan från Händelö P14 CFB-pannan

Figure 13. Thermogram for the baghouse filter ash from the P14 BFB boiler at Händelö.

Det är alltså vanskligt att tolka resultaten från en bestämning av oförbränt i en slangfilteraska. Det som dock är tydligt är att glödförlusten vid ca 1000°C inte ger någon tillförlitlig uppgift om TOC eller oförbränt. I denna glödförlust ingår mycket annat som vi inte kunnat identifiera i denna undersökning.

A.10 Pelletsplannorna

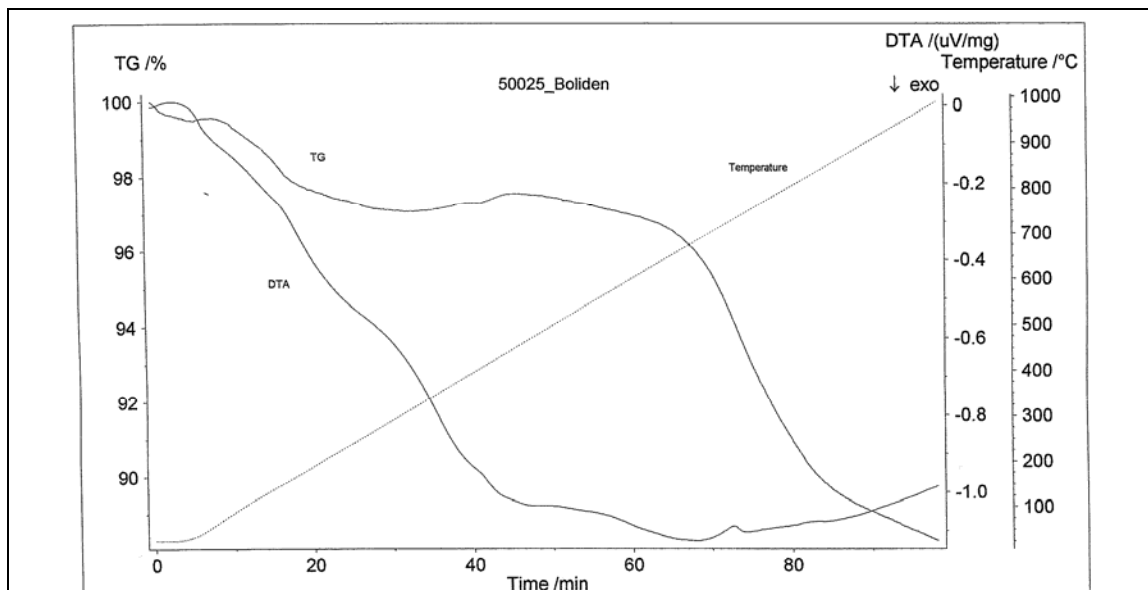
De åtta askorna från pelletsplannor som Skellefteå Kraft lämnat är alla blandningar av bottenaska och flygaska, då båda flödena skickas till samma container. När man granskar TGA-kurvorna kan man dela in askorna i två grupper:

- o Boliden, Bureå och Byske som utgör grupp 1 i denna redovisning
- o Burträsk, Jörn, Kåge, Norsjö och PC Vindan som utgör grupp 2

Observera att kontaminering av masspektrometern i TGA-instrumentet gör att bestämningen av koldioxid, vatten m m för dessa prov inte är helt tillförlitlig.

Pelletsplannor, grupp 1

Utseendet för TGA- och DTA-kurvorna i denna grupp representeras av de för Bolidens aska. De kurvor över avgången av koldioxid eller vatten som finns är uppenbart orimliga, vilket beror på att instrumentet havererat.



Figur 14. Resultat från termogravimetrin för blandaska från pelletsspannan i Boliden

Figure 14. Thermogram for the mixed ash from the pellets boiler at Boliden.

Förloppen är följande:

- o Ett litet initialt endotermt steg med en knapp mätbar viktninskning upp till ca 75°C
- o Mellan 75°C och 300°C en exoterm viktninskning på ca 2,4 % i två steg
- o Mellan 300°C och 500°C en exoterm viktökning på 0,45 % följt av en endoterm viktninskning på 0,45 % varför nettominskningen av vikten är nära 0 %
- o Mellan 600°C och 800°C en viktninskning på 7,4 %, möjligen i två på varandra följande förlopp varav det första är exotermt och det andra endotermt
- o Vikten fortsätter minska över 800°C, ca 1,4 %

Steget mellan 75°C och 300°C är huvudsakligen en förbränning av organiskt material och steget mellan 300°C och 500°C är en förbränning av elementärt kol i nära anslutning till en oxidation som ökar provets vikt.

DTA-kurvans utseende och de många inflexionspunkterna antyder att processen under upphettningen inte är så enkel som det ser ut. I varje steg kan det tänkas att två eller flera förlopp inträffar. Det är inte heller lätt att jämföra TOC-värden med viktninskningar i de olika delarna av kurvan.

TIC-värdet i J34 kan räknas om, se Tabell 9, till en avgång av koldioxid som stämmer ganska väl med viktninskningen i TGA-kurvorna mellan 600°C och 800°C.

Tabell 12. En sammanställning över resultaten i viktprocent för de tre blandaskorna i grupp 1

Table 12. A summary of the results (unit: weight percent) for the three mixed ashes in group 1

| Storhet | | Boliden | Bureå | Byske |
|------------------------|-------------|------------------|------------------|--------|
| Glödförlust | 550°C | 1,6 | 2,6 | 1,0 |
| | 750°C | 9,3 | 8,8 | 9,6 |
| | 975°C | 10,7 | 11,6 | 11,3 |
| Organiskt | BKS | 0,7 | 0,6 | 0,5 |
| TOC | EN 13137 | 0,8 | 1,4 | 2,9 |
| TOC | J34 | 0,5 | 0,6 | 0,9 |
| CO ₂ ur TIC | J34 | 9,9 | 11,7 | 8,1 |
| Steg 1 | < 75°C | något | 0,3 | 0,3 |
| Steg 2 | 75 – 300°C | 2,4 ¹ | 1,3 ¹ | 0,9 |
| Steg 3 | 300 - 500°C | 0,0 ² | 0,3 ² | 0,25 |
| Steg 4 | 650 – 800°C | 7,4 | 6,8 | 9,3 |
| däröver | > 800°C | 1,4 | 3,0 | ca 2,0 |

Fotnot till Tabell 12:

¹ i två steg 1,7 % upp till 150°C och 0,8 % från 150°C till 300°C för Boliden, 1,0 % och 0,3 % för Bureå

² två steg om minskning med 0,45 % och ökning med 0,45 % för Boliden, synbart också för Bureå men inte kvantifierbart

Alltså, dessa tre askors beteende påminner om slangfilteraskornas. Överensstämmelsen mellan TOC och glödförlusterna är ganska dålig, likaså mellan TIC och viktändringen i steg 4 av TGA-kurvorna. Klart är dock att karbonatkol utgör en stor del av askornas glödförlust. Resultaten är över huvud taget svårtolkade.

Pelletsannonser, grupp 2

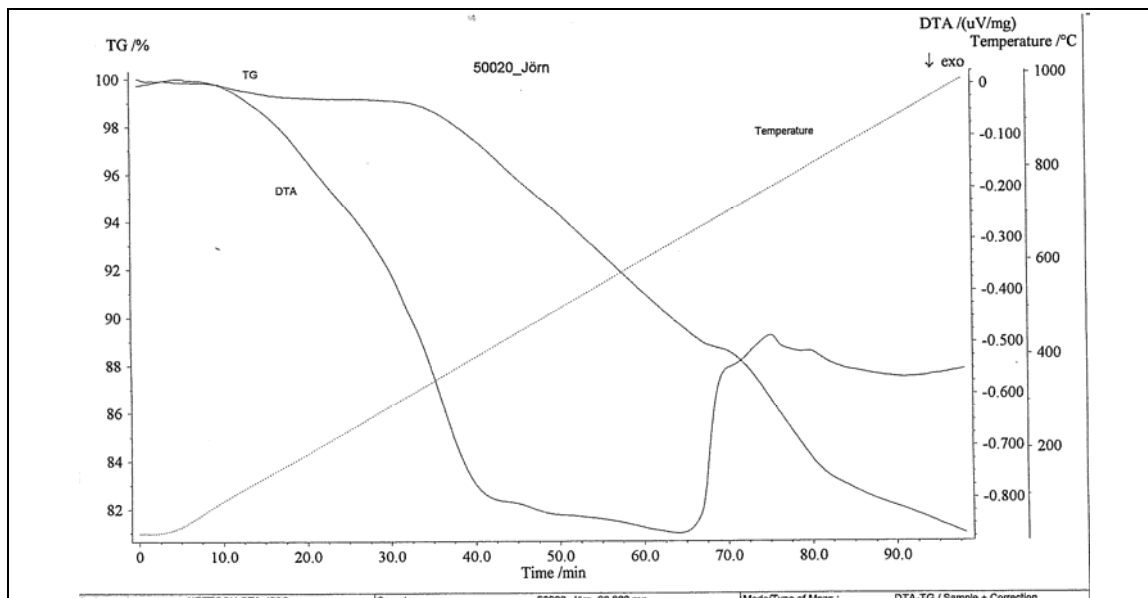
TGA-kurvorna för grupp 2 har mindre väl uttalade steg än för grupp 1, men DTA-kurvorna är ganska lika. De representeras i Figur 15 av resultaten för Jörns aska. Liksom för grupp 1 är vatten- och koldioxiddata inte alltid helt tillförlitliga.

Förloppen i TGA-kurvan är följande:

- o Ett knappt synligt endotermiskt steg med en knapp mätbar viktsminskning upp till ca 75°C
- o Mellan 75°C och 300°C en exoterm viktsminskning på ca 0,4 %
- o Mellan 300°C och 500°C en exoterm viktsminskning på 9,8 % med en avgång av koldioxid
- o Mellan 550°C och 700°C en endoterm viktsminskning på 1,2 % med avgång av koldioxid
- o Mellan 700°C och 800°C en endoterm viktsminskning på 4,9 %, med en förnyad avgång av koldioxid, möjligen i två på varandra följande förlopp av DTA att döma

- o Vikten fortsätter minska över 800°C, ca 2,1 %

DTA-kurvans utseende och de många inflexionspunkterna antyder att liksom för askorna i grupp 1 är processen under upphettningen inte så enkel som det ser ut. I varje steg kan det tänkas att två eller flera förlopp inträffar.



Figur 15. Resultat från termogravimetrin för blandaskan från pellets pannan i Jörn

Figure 15. Thermogram for the mixed ash from pellets boiler at Jörn.

Steget mellan 75°C och 300°C är uppenbart en förbränning av organiskt material och steget mellan 300°C och 700°C är en förbränning av elementärt kol, med någon avgång av karbonatkol (det endoterma slutsteget).

TOC-värdet enligt EN 13137 blir 5,8 % för Jörnaskan vilket är långt från TOC enligt J34 (11,0 %). Det är de enda gångerna i denna undersökning som J34 ger ett svar som så markant överstiger det för EN 13137, men detta senare värde stämmer bättre med viktminskningen 300°C och 500°C i TGA-kurvan.

En koldioxidavgång beräknad ur TIC-värdet är större än viktminskningen från 550°C uppåt i TGA-kurvan och skillnaden mellan glödförlusterna vid 975°C och 550°C. Dock är storleksordningarna ungefär desamma.

Alltså, även dessa fem askors beteende påminner om slangfilteraskornas och skillnaden gentemot askorna i grupp 1 är relativt liten. Överensstämmelsen mellan TOC/organisk halt och glödförlusterna är ungefärlig, likaså mellan koldioxidavgången ur TIC-värdet

och viktändringen i steg 4 av TGA-kurvorna. Klart är dock att karbonatkol utgör en stor del av askornas glödförlust.

Tabell 13. En sammanställning över resultaten i viktprocent för de fem blandaskorna i grupp 2

Table 13. A summary of the results (unit: weight percent) for the five mixed ashes in group 2

| Storhet | | Burträsk | Jörn | Kåge | Norsjö | PC Vindan |
|---------------------|------------|----------|------|------|--------|-----------|
| Glödförlust | 550°C | 10,0 | 11,6 | 11,7 | 14,0 | 11,4 |
| | 750°C | 20,6 | 16,8 | 28,5 | 21,7 | 17,5 |
| | 975°C | 21,6 | 19,1 | 21,4 | 24,3 | 18,8 |
| Organiskt | BKS | 8,1 | 5,4 | 6,1 | 7,4 | 5,1 |
| TOC | EN 13137 | 11,5 | 5,8 | 13,0 | 11,1 | 6,9 |
| TOC | J34 | 9,3 | 11,0 | 9,0 | 11,8 | 9,4 |
| TIC-CO ₂ | J34 | 17,2 | 9,9 | 13,6 | 15,0 | 9,9 |
| Steg 1 | < 75°C | något | 0,4 | 1,6 | 1,7 | 0,2 |
| Steg 2 | 75 – 300°C | 1,5 | 0,4 | 0,6 | 2,9 | 2,9 |
| Steg 3 | 300- 50°C | 6,0 | 9,8 | 6,8 | 5,8 | 6,8 |
| Steg 4 | 550-700°C | ca 10 | 1,2 | 2,7 | 2,9 | 1,2 |
| Steg 5 | 700–800°C | ca 3 | 4,9 | 7,3 | 6,9 | 7,1 |
| däröver | > 800°C | 1,6 | 2,1 | 2,4 | 3,9 | 1,5 |

B Avgång av ämnen från aska

När askan hettas upp i luft kommer flera ämnen att sönderdelas, alternativt förångas. Vissa avgår tidigt, dvs vid låga temperaturer som kristallvatten, vissa sönderdelas först vid höga temperaturer. I denna bilaga har sammanställts lätt tillgänglig information om de temperaturer vid vilka dessa processer sker som en hjälp för tolkningen av såväl bestämmingar av glödförlusten som de kurvor som erhålls från en termovåg.

En allmän skala är följande:

- o Kristallvatten eller kemiskt bundet vatten i intervallet 100 till 200°C
- o Allt organiskt förbränns vid 200 till 350°C
- o Hydroxider sönderdelas till oxid och vattenånga mellan 200 och 500°C
- o Oorganiska karbonater sönderdelas från 650°C och uppåt
- o Sulfater börjar sönderdelas vid 850°C

Det är svepande uppgifter som behöver förtydligas. I detta syfte har vi granskat litteraturen om askor, såväl färska som befuktade och åldrade, för att identifiera de ämnen som förekommer i askor. Endast huvudämnen som dissocierar eller förångas kommer att ge ett märkbart bidrag till glödförlusten eller till TGA-kurvan från termovågen. Uppgifter om mineralsammansättningen har hämtats ur bl a:

- o Nilsson C och Steenari B-M, ”Karaktärisering och behandling av träaska”, NUTEK, Stockholm mars 1996, rapport NUTEK R 1996:15
- o Steenari B-M och Linquist O; ”Biobränsleaskors innehåll och härdningsegenskaper”, NUTEK, Stockholm april 1996, rapport NUTEK R 1996:28
- o Chandler A J m fl; ”Municipal Solid Waste Incinerator Residues”, Elsevier, Amsterdam 1997, referens [34] i huvudrapporten

Tabell 14. Sammanställning över enkla salter som har identifierats med Röntgendiffraktion i askor

Table 14. A summary of simple salts identified in combustion by-products by X-ray diffraction

| Katjon | Ämnen |
|--------|---|
| Si | |
| Al | Al(OH) ₃ |
| Ca | Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaOHCl, Ca(PO ₄) ₃ OH |
| Mg | CaMg(CO ₃) ₂ |
| K | KCl, K ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃ , K ₃ Na(SO ₄) ₂ |
| Na | NaCl, Na ₂ SO ₄ |
| Fe | |
| Mn | |
| Ti | |

De flesta bland dessa grundämnen förekommer också som oxider, huvudsakligen som oxider i vissa fall som järn eller mangan, men dessa är stabila under 1000°C. Därutöver har man identifierat mineraler kvarts, natrium- och kaliumfältspater, perovskit, olivin, chlorit, rutil (TiO₂) som är stabila vid höga temperaturer och som härrör från den jord som följde med bränslet, eller från fluidiseringssanden.

Mer komplexa föreningar har också identifierats genom Röntgendiffraktion, bl a ettringit, Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O.

Aluminosilikater som har syntts i Röntgen-diffraktogram är:

- o paragonit (NaAl₃Si₃O₁₀(OH)₂)
- o phengit (KMgAlSi₄O₁₀(OH)₂)
- o lawsonit (CaAl₂Si₂O₇(OH)₂)

För att bedöma när dessa föreningar och liknande föreningar förångas eller sönderfaller har CRC handboken¹⁶ använts samt mjukvara¹⁷ för beräkning av termodynamiska jämvikter. Inte alla uppgifter som söktes finns lättillgängligt i tabellerna. De som har hittats ges i Tabell 15, en sammanställning över de jämvikter som förekommer inom olika temperaturintervall.

Observera att dessa är jämvikter, vilka sammanställs i tabellverk över termodynamiska egenskaper. För gaser förutsätts att partialtrycket är 1 bar, d v s 100 kPa. Saltet kaliumklorid kokar vid 1500°C, d v s ångtrycket av kaliumklorid över saltet är då 100 kPa. För lägre ångtryck är förångningstemperaturen lägre.

Såväl behållarna där ett prov glödgas och en termovåg, eller ett TOC-instrument för den delen, är öppna system med en genomströmning av en gas, oftast luft. Det finns i allmänhet inget i inkommande luft som upprätthåller ångtrycket av något ämne över provet. Ångan som bildas, i detta exempel kaliumklorid, kommer att kontinuerligt föras bort från provet. Eftersom provet inte är stort och mängden av saltet är litet i förhållande till gasutrymmet förångas kaliumklorid i praktiken vid lägre temperaturer än den tabellerade temperaturen för termodynamisk jämvikt: glödningen vid 750°C eller 975°C av slangfilteraskan från Händelös P14-panna, prov nummer 21 ledde till att all kaliumklorid försvann från provet.

Kalciumhydroxid sönderfaller till kalciumoxid och vattenånga vid 580°C enligt den termodynamiska litteraturen. I praktiken avgår vattnet mellan 300°C och 500°C under de förhållanden som råder vid glödning eller i en termovåg. Det är sällan som det råder ett partialtryck av vattenånga på 100 kPa i dessa instrument.

Data gäller för rena ämnen. Om de förekommer tillsammans med andra ämnen i ett system kan deras processer förändras genom ett katalytiskt förlopp, genom processer med atmosfären (t ex klorering och avdunstning, oxidation, reduktion) vilket återverkar på den temperatur där ett förlopp sker.

¹⁶ CRC Handbook of Chemistry and Physics, 65e upplagan, 1984-1985

¹⁷ Fact Sage™ version 5.3

Tabell 15. Jämvikter inom olika temperaturintervaller enligt tabellverk – partialtryck 1 bar för avgående ämne

Table 15. Equilibria within the actual temperature intervals according to reference literature – with a partial pressure 1 bar for vapours

| Intervall (°C) | Förlopp |
|----------------|---|
| 100 - 200 | Ettringit förlorar vatten vid 105°C CaSO ₄ dihydratet blir hemihydrat vid 128° och anhydrit vid 163° FeCl ₃ sönderfaller vid 135°C Fe(OH) ₂ förlorar vatten vid 150°C AlCl ₃ sublimerar vid 178°C |
| 200 - 300 | CaCl ₂ hydraten förlorar vatten vid ca 200°C Al(OH) ₃ förlorar vatten mellan 230 och 300°C |
| 300 - 400 | Mg(OH) ₂ sönderfaller vid 330-350°C |
| 400 - 500 | MgCl ₂ ·2H ₂ O sönderfaller till MgOHCl och HCl, H ₂ O vid 425°C |
| 500 – 600 | Ca(OH) ₂ sönderfaller vid 580°C |
| 600 – 700 | Dolomit sönderdelas vid 625°C Natriumkarbonat sönderfaller vid 650°C Aluminosilikaterna paragonit, phengit och lawsonit tappar sitt vatten vid 625°C FeCl ₂ sublimerar vid ca 670°C |
| 700 – 800 | |
| 800 – 900 | Ca(CO ₃) ₂ sönderdelas vid 825°C Mg(CO ₃) ₂ sönderdelas vid 900°C |
| Över 900°C | KCl förångas vid 1500°C, NaCl vid 1413°C |

En genomgång av den litteratur som kan snabbt uppbringas visar att i praktiken sker dolomits sönderfall i två steg. Först avgår koldioxid och magnesiumoxid bildas, och i ett andra steg förlorar kalciten, d v s kalciumkarbonatet, koldioxid. I en koldioxidatmosfär börjar magnesiumoxid och kalciumkarbonat bildas vid 600°C¹⁸. Reaktionen tar fart vid ca 700°C. Det andra steget är sönderfallet av kalciumkarbonat vid högre temperatur. I luft börjar dolomiten sönderfalla vid ca 700°C då både kalciumoxid och kalciumkarbonat bildas samtidigt. Vid 740°C börjar kalciumkarbonat att försvinna. I tabellverken står 625°C som sönderfallstemperatur.

¹⁸ Engler P, Santana M W, Mittleman M L och Balazs D; "Non-isothermal in-situ XRD analysis of dolomite decomposition" The Rigaku Journal Vol.5, nr 2 (1988), sid 3-8

Se även Sharp Z D, Papike J J och Durakiewicz T; "The effect of thermal decarbonation on stable isotope compositions of carbonates", American Mineralogist, vol. 88, (2003), sid. 87-92

C Resultat i litteraturen

När olika metoder används på ett och samma prov erhålls resultat som skiljer sig från varandra. Av diskussionen i föregående avsnitt framgår att glödförlusten vid olika temperaturer inte behöver vara densamma, att all glödförlust inte är organiskt kol. Syftet med detta avsnitt är att dokumentera några uppgifter från projekt i delprogrammet ”Miljöriktig användning av askor” och från litteraturen.

Marb och medarbetare har karakteriserat bottenaskor inför deras nyttiggörande i anläggningsbyggen [40]. Som ett led i undersökningen har såväl glödförlusten vid 550°C som TOC och TIC, se Tabell 16. Uppenbart är att summan av TOC och oorganiskt kol inte tillsammans motsvarar glödförlusten vid 550°C. Det finns inte heller något konstant aritmetiskt förhållande mellan glödförlusten och TOC: förhållandet går från 1 för prov E till 5,8 för prov C.

Tabell 16. Glödförlust vid 550°C samt TOC och TIC för bottenaskor från avfallsförbränning, medelvärden för fem anläggningar [40]. Enhet: viktprocent.

Table 16. Loss on ignition at 550°C as well as TOC and TIC for bottom ashes from municipal solid waste incineration, average values at five plants [40]. Unit: weight percent.

| | A | B | C | D | E |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Glödförlust | 3,4 | 3,3 | 3,5 | 1,7 | 1,0 |
| TOC | 1,5 | 0,6 | 0,6 | 0,5 | 1,0 |
| TIC | 1,7 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,2 |
| CO ₂ ur TIC | 6,2 | 1,5 | 1,5 | 1,1 | 0,9 |

Kaibouchi lät bestämma glödförlusten för bottenaskor från avfallsförbränning i samband med en analys av totala sammansättningen [41]. Värdena var dock över de franska gränsvärdena. Anledningen var att laboratoriet glödgat proven vid 980°C. När Kaibouchi lät göra om glödgningen vid 500°C, den franska föreskriftens temperatur, låg värdena inom gränsen på fem viktprocent.

Inte heller i dessa uppgifter finns något enkelt förhållande mellan glödförlusten vid 500°C och TOC. För prov A kan oorganiskt kol mycket väl motsvara skillnaden mellan de två glödförlusterna: 3,7 % (1,0 gånger omräkningsfaktorn 3,67) jämfört med 4,1 %. För prov B motsvarar inte 5,1 % (1,4 gånger 3,7) hela skillnaden mellan 11,4 % och 3,7 %. Något mer än karbonatkol ger sig iväg.

Tabell 17. Resultaten för två prov bottenaska från avfallsförbränning [41]. Enhet: viktprocent.

Table 17. The results for two samples of bottom ash from municipal solid waste incineration [41]n. Unit: weight percent

| | Glödförlust 500°C | Glödförlust 980°C | Organiskt kol | Oorganiskt kol | CO ₂ ur TIC |
|---|----------------------|----------------------|------------------|-------------------|------------------------|
| A | 2,8 | 6,9 | 1,1 | 1,0 | 3,7 |
| B | 3,7 | 11,4 | 1,2 | 1,4 | 5,1 |

I en undersökning av restmaterial inför deras användning i vägbyggen fann Arm följande resultat för slaggrus (åldrad bottenaska från avfallsförbränning), krossad betong och krossad granit [42]. Antingen är kolorimetermetoden ineffektiv eller så ingår mer än oförbränt i glödförlusten.

Tabell 18. Halt organiskt material i vägmateriel bestämd med olika metoder [42]. Enhet: viktprocent.

Table 18. Content of organic material in road construction materials as determined using different methods [42]. Unit: weight percent.

| | | Slaggrus | Krossad betong | Krossad granit |
|-------------|-------------|----------|----------------|----------------|
| Kolorimeter | SS 02 71 07 | 1,7 | 0 | 0 |
| GF 550°C | SS 02 81 13 | 4,1 | 1,76 | 0,74 |
| GF 975°C | SS 02 71 05 | 6,3 | 6,3 | 1,1 |

Några erfarenheter i Värmeforskprojekt har sammanställts i Tabell 19. De fyra första uppgifterna har även ingått i en tabell publicerad av Bjurström och Berg [1]. Övriga fyra data kommer från pågående projekt inom delprogrammet ”Miljöriktig användning av askor”.

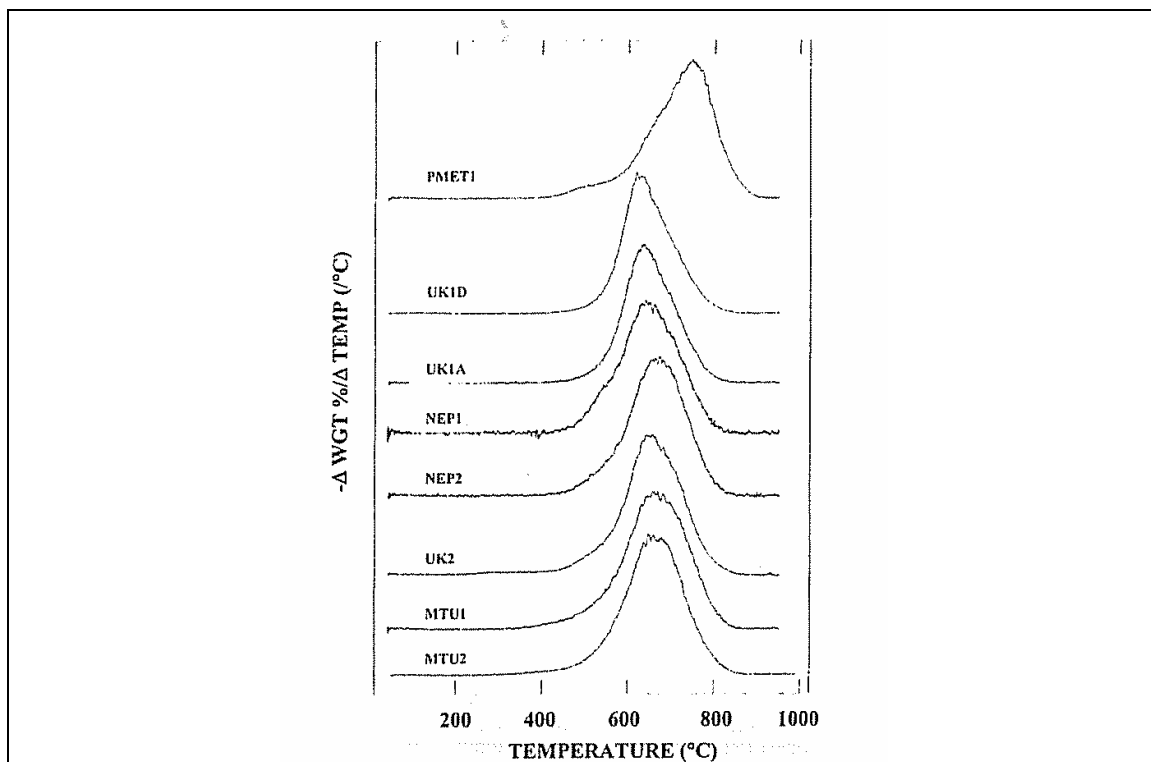
Tabell 19. Halten oförbränt bestämt med olika metoder för flygaskor i några Värmeforskprojekt utom prov F som är en bäddaska

Table 19. The concentration of unburned carbon determined using different methods for fly ashes in various Värmeforsk projects, except sample F which is spent bed material.

| | A | B | C | D | E | F | G | H |
|-------------------|------|------|--------------|-------|------|------|------|------|
| Glödförlust 550°C | 3,6 | -3,4 | 5 – 10 | | 1,8 | 0,1 | 18,7 | 20,6 |
| LOI ca 1000°C | 17,0 | 19,0 | 13 - 19 | ca 30 | 14,6 | -0,1 | | |
| TOC | | | 0,1 – 2,5 | ca 15 | | | 90,8 | 3,9 |

Prov A kommer från en pulverpanna (Jönköpings kraftvärmeverk) och B från en rosterpanna (Kähns), båda med träbränslen [43]. Prov C och D är blandningar från flera pannor i Igelstaverket som tagits upp efter deponering i något år [44]. Tre olika pannor med olika bränslen har bidragit till denna flygaska. Prov E är filteraskan och F bäddaskan från BFB-pannan i Nynäshamn (RT-flis) – glödförlusten vid 550°C är från provdriftperioden våren 2004 och LOI från projekt Q4-262 hösten 2004 [32]. Prov G kommer från Öresundskrafts pulverpanna med kol och trä som bränsle och prov H från Mälarenergis CFB-panna (biobränslen), projekt Q4-230 [45].

Askor från mineralbränslen, t ex kol, glödgas vid högre temperaturer, 750°C enligt standard SS 18 71 87. Det beror på att kolet inte reagerar under 550°C, utan närmare 700°C, se Figur 16 ur [46]. Detta är förklaringen till att prov G i Tabell 19 har en glödförlust på 18,7 % vid 550°C men en TOC på ca 91 %.



Figur 16. Termogram för flygaska från förbränningen av olika kol i en panna med pulverbrännare [46]. Det är deriverade signalen DTG som visas, d v s topparna visar var inflexionspunkten för föloppet befinner sig

Figure 16. Thermogram for fly ashes from combustion of pulverized coal in large boilers [46]. The differentiated DTG signal is shown. i.e. the peak shows where the inflexion point of the process is on the temperature scale.

D Analyser av slangfilteraskan från P14

Tabell 20. Sammansättningen hos slangfilteraskan från P14, oglödgd och efter glödning vid ca 975°C

Table 20. The composition of the APC residue from P14 boiler at Händelö, as received and after ignition at ca 975°C

| Grundämne eller oxid | Enhet | Oglödgd prov | Glödgd prov |
|--------------------------------|----------|--------------|-------------|
| TS, torrsubstans | % | 99 | 99 |
| LOI, 1000°C | % | 9,8 | - |
| SiO ₂ | % | 21,7 | 26,0 |
| Al ₂ O ₃ | % | 16,1 | 19,2 |
| CaO | % | 28,8 | 34,3 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 3,79 | 5,15 |
| K ₂ O | % | 1,86 | 0,24 |
| MgO | % | 2,38 | 2,84 |
| MnO | % | 0,24 | 0,27 |
| Na ₂ O | % | 3,22 | 1,21 |
| P ₂ O ₅ | % | 1,21 | 1,44 |
| TiO ₂ | % | 1,60 | 1,91 |
| Summa oxider | % | 80,9 | 92,6 |
| Cl | % | 9,4 | 0,39 |
| As | mg/kg TS | 35,2 | 37,4 |
| Ba | mg/kg TS | 1750 | 2100 |
| Be | mg/kg TS | 1,09 | 1,28 |
| Cd | mg/kg TS | 43 | 0,79 |
| Co | mg/kg TS | 33,5 | 30,1 |
| Cr | mg/kg TS | 479 | 688 |
| Cu | mg/kg TS | 5890 | 642 |
| Hg | mg/kg TS | 3,58 | 0,01 |
| La | mg/kg TS | 10,5 | 15,3 |
| Mo | mg/kg TS | 24,4 | 33,3 |
| Nb | mg/kg TS | 14,7 | 16,9 |
| Ni | mg/kg TS | 225 | 184 |
| Pb | mg/kg TS | 3590 | 35,9 |
| S | mg/kg TS | 21700 | 16200 |
| Sn | mg/kg TS | 164 | 345 |
| Sr | mg/kg TS | 371 | 444 |
| V | mg/kg TS | 44,6 | 53,4 |
| W | mg/kg TS | <60 | <60 |
| Zn | mg/kg TS | 9850 | 5250 |
| Zr | mg/kg TS | 204 | 231 |

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

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED
STATENS ENERGIMYNDIGHET

VÄRMEFORSK SERVICE AB
101 53 Stockholm
Tel 08-677 25 80
Fax 08-677 25 35
www.varmeforsk.se

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35