VÄRMEFORSK

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Fasta bränslen - cirkelanalys av fasta restprodukter från förbränningsanläggningar

Jan Burvall
Robert Samuelsson

BRÄNSLETEKNIK 441

Fasta bränslen - cirkelanalys av fasta restprodukter från förbränningsanläggningar

Jan Burvall, Sveriges Lantbruksuniversitet
Robert Samuelsson, Sveriges Lantbruksuniversitet

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6405 • 113 82 STOCKHOLM • TEL. 08/34 09 80
Juli 1992
ISSN 0282-3772

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

FASTA BRÄNSLEN - CIRKELANALYS AV FASTA RESTPRODUKTER FRÅN FÖRBRÄNNINGSANLÄGGNINGAR

SOLID FUELS - A ROUND ROBIN TEST OF SOLID RESIDUAL PRODUCTS FROM HEATING PLANTS

Jan Burvall

Robert Samuelsson

FÖRORD

I föreliggande rapport redovisas resultaten från en cirkelanalys av askor från kol-, torv- och biobränsleeldade anläggningar. Tretton laboratorier i Norden har deltagit i cirkelanalysen.

Projektet har genomförts med anslag från Värmeforsk - Bränsleteknik.
Projektledare har varit Jan Burvall vid Statens Lantbrukskemiska Laboratorium, Enheten för biomassa, energi- och fibergrödor vid Sveriges Lantbruksuniversitet, Röbäcksdalen, Umeå.

Projektledaren riktar ett stort tack till laboratorierna för de mycket omfattande analyser som genomförts samt till projektets referensgrupp SIS-STG AG 54/5 Analysmetoder, fasta bränslen.

Umeå, Mars 1992

Jan Burvall

1. INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. INNEHÅLLSFÖRTECKNING 3

2. SAMMANFATTNING 4

3. SUMMARY 4

4. INLEDNING 5

4.1 Bakgrund och målsättning 5

5. MATERIAL OCH METODER 6

5.1 Undersökningsmaterial 6

5.2 Beredning av prov 6

5.3 Homogenitetskontroll 7

5.4 Analysmetoder 7

5.5 Deltagande laboratorier 8

6. RESULTAT OCH DISKUSSION 9

6.1 Metoder för utvärdering av resultat 9

6.2 "Bränslespecifika parametrar" 10

6.3 Huvudelement (major and minor elements) 20

6.4 Spårelement (trace elements) 30

7. SLUTSATS 35

7.1 "Bränslespecifika" parametrar 35

7.2 Huvudelement (major and minor elements) 35

7.3 Spårelement (trace elements) 36

8. REFERENSER 36

2. SAMMANFATTNING

En cirkelanalys där sex askor (tre kolaskor och tre bioaskor) analyserats med avseende på "bränslespecifika" parametrar, huvudelement och spårelement har genomförts. Tretton laboratorier från Sverige, Finland, Danmark och Norge har deltagit och syftet med analysen har varit att jämföra och utvärdera befintliga analysmetoder för fasta restprodukter. Standardavvikelsen hos använda metoder har jämförts med precisionsvärden framräknade från angivna reproducerbarhetsvärden i standardmetoder för motsvarande analyser av kol/koks- respektive biobränslen samt kol/koksaskor.

Resultaten visar att, bortsett från de signifikanta outliers som upptäcktes i mätdata, var precisionen för analyserna av fukthalt, väte, kväve, svavel samt övervägande delen av huvudelementen jämförbara med motsvarande analyser för bränsle. För analyserna av kol respektive kalorimetriskt värmevärde låg spridningen något högre än motsvarande bränsleanalyser, medan resultatet för flyktiga ämnen samt spårelement var betydligt sämre. Analysresultatet av halten oförbränt visade signifikanta grupperingar, både mellan olika askor men även mellan olika laboratorier. Dessa grupperingar kunde förklaras utifrån de försöksbetingelser som använts vid inaskningssteget.

3. SUMMARY

A round robin test, where six ashes (three coal ashes and three bioashes) were analyzed with respect to "fuelspecific" parameters, major and minor elements and trace elements, has been carried out. Thirteen laboratories from Sweden, Finland, Denmark and Norway participated and the purpose of the investigation was to compare and evaluate common methods of analysis for ashes. The standard deviation of the used methods was compared to the precision calculated from the reported reproducability in corresponding standard methods for fuels.

The results show that, without taking the significant outliers into account, the precision of the analysis of moisture content, hydrogen, nitrogen, sulfur and the predominant part of major and minor elements was of the order of the corresponding analysis for fuels. The analysis of carbon and calorific value showed a variation somewhat higher than that for fuel analysis, while the results for volatile matter and the trace elements were considerably less precise. The result for the amount of unburned matter showed significant groupings, not only between the ashes but also between the laboratories. The groupings were explained mainly by the different experimental parameters used during the ashing step.

Keywords: round robin, solid fuels, solid residual products, fuel specific parameters, major and minor elements, trace elements.

4. INLEDNING

4.1 Bakgrund och målsättning

En cirkelanalys (ringförsök) innebär att representativa delprov från ett homogent material analyseras vid olika laboratorier med väl definierade analysparametrar och metoder. Cirkelanalyser förekommer inom de flesta analysområden och resultatet från ett sådant test kan användas för:

- kontroll av analysmetoders tillämpbarhet för det aktuella materialet
- upprättande av precisionskrav för metoder
- framtagande av referenssubstanser
- att utgöra grund för metodutvecklingsarbete
- att upptäcka fel i analysrutiner genom jämförelse med andra laboratorier

Vidare medför hårdare miljökrav, övervakning och införande av miljöavgifter att myndigheter och marknaden i framtiden kommer att ställa betydligt högre krav på laboratoriernas rutiner, precision och säkerhet i analyserna. Cirkelanalyser är i detta sammanhang ett viktigt led i kvalitetssäkringsarbetet för denna typ av analysverksamhet. Som exempel kan nämnas att under nittiotalet kommer ackreditering av laboratorier som utför miljöanalyser successivt att genomföras.

Den restprodukt i form av aska som erhålls vid förbränning av fasta bränslen analyseras bl a i samband med verkningsgradsbestämningar, återbetalning av svavelavgifter samt vid ett eventuellt nyttiggörande av askan, där halterna av tungmetaller och växtnäringsämnen är viktiga parametrar.

Analys av askor har emellertid visat sig vara problemfyllda av flera orsaker:

- standardmetoder saknas för flertalet parametrar
- tillgången på referenssubstanser är begränsad
- askorna är oxidationskänsliga
- hårt bundet kol är svåroxiderat samtidigt som askor med höga karbonatinnehåll leder till förlust av oorganiskt material (CO_2) vid höga temperaturer
- basiska askor är ofta svåra att uppsluta i samband med bestämning av huvud- respektive spårelement

Förutom ASTM-metoderna D 3682 och D 3683 för huvud- respektive spårelement i kol/koksaskor finns inga speciella analysmetoder för askor framtagna och metoder avsedda för bränslen, jord och cement tillämpas därför ofta vid askanalyser. Av denna anledning finns ett uttalat behov av att utveckla särskilda metoder för askanalyser, där en cirkelanalys av askor från olika ursprung med befintliga metoder skulle utgöra ett första steg i utvecklingsarbetet.

Projektets målsättning har därför varit att undersöka olika analysmetoders tillämpbarhet på askor från förbränningsanläggningar, med avseende på viktiga parametrar för utvärdering av askans egenskaper.

5. MATERIAL OCH METODER

5.1 Undersökningsmaterial

Under våren 1991 insamlades prov av askor från olika förbränningsanläggningar som eldar med fasta bränslen. För de inhemska bränslena har material utvalts för att representera aska från trädbränslen, torvbränslen samt ett av de framtida bränslena från jordbruket, vilket här representeras av energigräset rörflen. Askor från kolförbränning utgörs av material från två större pulvereldade anläggningar och en mindre rostereldad anläggning.

Tabell 1: Undersökningsmaterial vid cirkelanalysen av fasta restprodukter.
Table 1: Materials investigated in round robin test of solid residual products.

Prov	Material
A	Flygaska från kolpulvereldning
B	Flygaska från rostereldning med kol
C	Bottenaska från kolpulvereldning
D	Flygaska från torvpulvereldning
E	Flyg/bottenaska, mix från rostereldning med rörflen
F	Flygaska från fluidbäddförbränning av trädbränsle (avverkningsrester)

5.2 Beredning av prov

Beredning av kolaskor, d v s homogenisering och portionering i burkar, har genomförts vid Statens Provningsanstalt, Borås. Askor från torv-, träd- och åkerbränsle har beretts vid Statens Lantbrukskemiska Laboratorium i Umeå.

Prov av respektive aska maldes i kvarn försedd med 0.25 mm såll. Materialet homogeniserades därefter genom upprepad omblandning och askan portionerades ut (35 - 70 g) i uppmärkta polyetenflaskor.

5.3 Homogenitetskontroll

Undersökning av homogenitet d v s samma material i alla provburkar, har en avgörande betydelse för trovärdigheteten vid cirkelanalyser. Varje provburk har analyserats med avseende på oförbränthalt och utfallet redovisas i tabell 2.

Tabell 2: Homogenitetskontroll av undersökningsmaterial med avseende på halten oförbränt i % av torrsubstans.

Table 2: Control of homogenity of investigated material with respect to content of unburned material in % dry matter.

Prov	A	B	C	D	E	F
Medelvärde(%)	4.48	33.3	17.5	1.96	13.1	-0.44
Std.avvikelse(%)	0.043	0.33	0.29	0.020	0.13	0.040
Antal delprov	19	19	19	19	10	19

5.4 Analysmetoder

I tabell 3 redovisas de metoder som rekommenderades för analys av fasta restprodukter i samband med utskick av undersökningsmaterial.

Tabell 3: Rekommenderade metoder vid cirkelanalys av fasta restprodukter.

Table 3: Recommended methods in the round robin test of solid residual products.

Parameter	Standard
Biobränsle och torv - Bestämning av fukthalt i analysprov	SS 18 71 84
Biobränsle - Bestämning av askhalt	SS 18 71 81
Fasta mineralbränslen - Bestämning av askhalt	SS 18 71 57
Fasta bränslen - Bestämning av halt flyktiga ämnen	SS-ISO 562
Fasta bränslen - Bestämning av kalorimetriskt värmevärde med bombkalorimeter och beräkning av effektivt värmevärde	SS 18 71 82
Coal and coke - Determination of carbon and hydrogen - High temperature combustion method	SS 18 71 68
Kol - Bestämning av kvävehalt - Makrometod enligt Kjeldahl	SS 18 71 63
Fasta bränslen - Bestämning av totala svavelhalten med Eschka- och bombuppslutningsmetod	SS 18 71 76
Fasta bränslen - Bestämning av totala svavelhalten vid förbränning i högtemperaturugn - IR detektor	SS 18 71 77
Fasta bränslen - Bestämning av klorhalt med Eschkablandning	SS 18 71 54

5.5 Deltagande laboratorier

Laboratoriernas analysresultat presenteras anonymt i denna rapport genom att laboratorierna numrerats och ej namngivits vid presentation av resultaten. Deltagarna i cirkelanalysen har delgivits respektive laboratories nummer per brev, för att internt kunna jämföra resultat med andra deltagare. Nedanstående förteckning över deltagande laboratorier (tabell 4) är kan därför inte kopplas till resultatredovisningens numrering.

Tabell 4: Deltagande laboratorier i cirkelanalysen.
Table 4: Participating laboratories in the round robin test.

LKAB Analysservice 981 00 Kiruna	LKAB Analyslaboratoriet 971 00 Malmberget
Statens Lantbrukskemiska Lab. Box 4097 904 03 Umeå	Analytica AB Box 511 183 25 Täby
Hjortens Laboratorium AB Fagerbacken 28 831 46 Östersund	Statens Provningsanstalt Box 857 501 15 Borås
Vattenfall Utveckling AB Materiallaboratoriet Box 886 721 23 Västerås	Sveriges Lantbruksuniversitet Inst. för markvetenskap Avd. för marklära Box 7014 750 07 Uppsala
Helsingborgs Energiverk Kraftvärmeverket 251 89 Helsingborg	VTT Statens Tekniska Forskningscentral Laboratoriet för förbränning- och värmeteknik PB 221,SF-40101 Jyväskylä FINLAND
dk TEKNIK Energi och miljö Gladsaxe möllevej 15 DK 2860 Söborg DANMARK	Lantbrukets Analysesenter Avd. Det norke jord- og myrselskap PB 91 1432 Ås NORGE
Centrallaboratorium AB The finnish pulp and paper research institute P.O. Box 70 SF-02151 Espoo FINLAND	

6. RESULTAT OCH DISKUSSION

6.1 Metoder för utvärdering av resultat

Syftet med cirkelanalysen har varit att inventera och utvärdera befintliga, ej standardiserade analysmetoder för askor. Multivariat dataanalys har därför använts för att försöka hitta mönster och samband i analysdata utifrån de analysmetoder som de olika laboratorierna har använt. Vår förhoppning är att resultatet från denna cirkelanalys kommer att ge underlag till fortsatt utvecklingsarbete för standardisering av analysmetoder för fasta restprodukter.

Redovisningen av varje enskild analysparameter har skett separat där laboratoriernas resultat tillsammans med använd analysmetod finns uppställd i en tabell. I de fall analysen gjorts med fler än en metod har detta angetts med "*" och den alternativa analysmetoden redovisats i tabellen. Medelvärde och standardavvikelse för analysresultaten från de olika laboratorierna har beräknats för respektive aska. Eventuella "outliers" har bestämts med Dixons outlier test och markerats med "#" i tabellen. Dessa outliers har ej medtagits vid beräkning av ovan nämnda parametrar. Ifall tre eller flera värden är misstänkta outliers har samtliga resultat medtagits vid beräkningarna.

Grupperingar i mätdata har bestämts med hjälp av Principal Component Analys (PCA). I det fall där grupperingar har upptäckts, har medelvärde och standardavvikelse för respektive grupp beräknats. Om PCA-analysen resulterat i en eller flera signifikanta komponenter har en s.k. "Score-plot" redovisats. När flera objekt hamnat på samma ställe i "Score-plotten" anges detta med "*" i figuren. De outliers respektive grupperingar som uppträtt i analysdata har sedan diskuterats med utgångspunkt ifrån de analysmetoder som använts av laboratorierna.

För att få en uppfattning om analyskvaliteten hos respektive parameter har standardavvikelser, framräknade från reproducerbarhetsvärden angivna i standardmetoder för motsvarande analyser av fasta bränslen, använts som jämförelse. Dessa precisionsvärden finns angivna i tabell för varje ämnesgrupp.

6.2 "Bränslespecifika parametrar"

Tabell 5 redovisar standardavvikelser för "bränslespecifika" parametrar, framräknade från reproducerbarhetsvärden angivna i respektive standard för motsvarande bränsleanalys.

Tabell 5: Standardavvikelse för "bränslespecifika" parametrar.
Table 5: Standard deviation of "fuel specific" parameters.

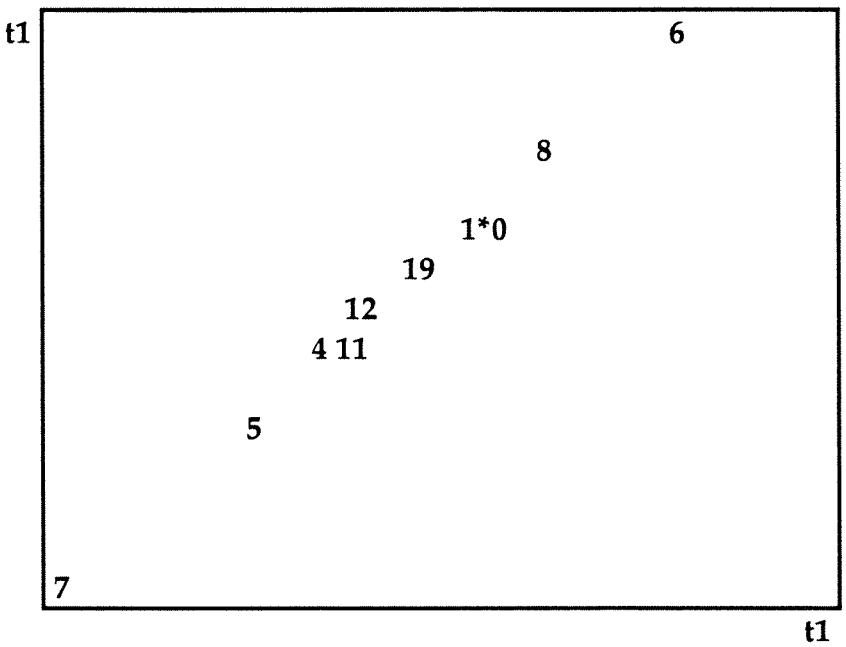
Parameter	Metod	Material	Enhet	Std.avvikelse
Aska	SS 187171	biobränsle	%-absolut	0.1
Flykt. ämnen	SS 187153	kol, koks	%	1.3% av medelv.
Kal. värmev.	SS 187182	fasta bränslen	MJ/kg	0.100
Kol	SS 187168	kol, koks	%-absolut	0.17
Väte	SS 187168	kol,koks	%-absolut	0.08
Kväve	SS 187163	biobr., kol	%-absolut	0.03
Svavel	SS 187177/78	fasta bränslen	%-absolut	0.03

Fukthalt

Tabell 6: Analys av fukthalt i fasta restprodukter i %.

Table 6: The analysis of moisture content in solid residual products in %.

Labnr Aska	1	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	m ± st.av.
A	0.09	0.2	0.22	0.015	0.30	0.1	0.07	0.11	0.14	0.1	0.1	0.13±0.08
B	0.49	0.6	0.65	0.23	0.99	0.35	0.45	0.46	0.59	0.53	0.5	0.5±0.2
C	0.34	0.4	0.47	0.09	0.67	0.3	0.3	0.29	0.3	0.36	0.3	0.4±0.1
D	0.97	1.0	1.24	0.60	1.15	0.8	0.9	0.85	1.15	1.05	0.8	1.0±0.2
E	1.77	2.0	2.11	0.97	2.66	1.35	1.8	1.54	1.9	1.91	1.6	1.8±0.4
F	0.04	0.2	0.33	0	0.56	0	0.025	0.1	0.25	0.21	0	0.2±0.2
Metod	SS 187184	SS 187184	SS 187184 N_2-ugn	SS 187184	SS 187184 N_2-ugn	SS 187184	SS 187184	SS 187184 LECO MAC 400 N_2 + luft	SS 187184 LECO MAC 400 N_2 + luft	SS 187184	SS 187184	



Figur 1: PC-analys av fukthaltsbestämning i fasta restprodukter.

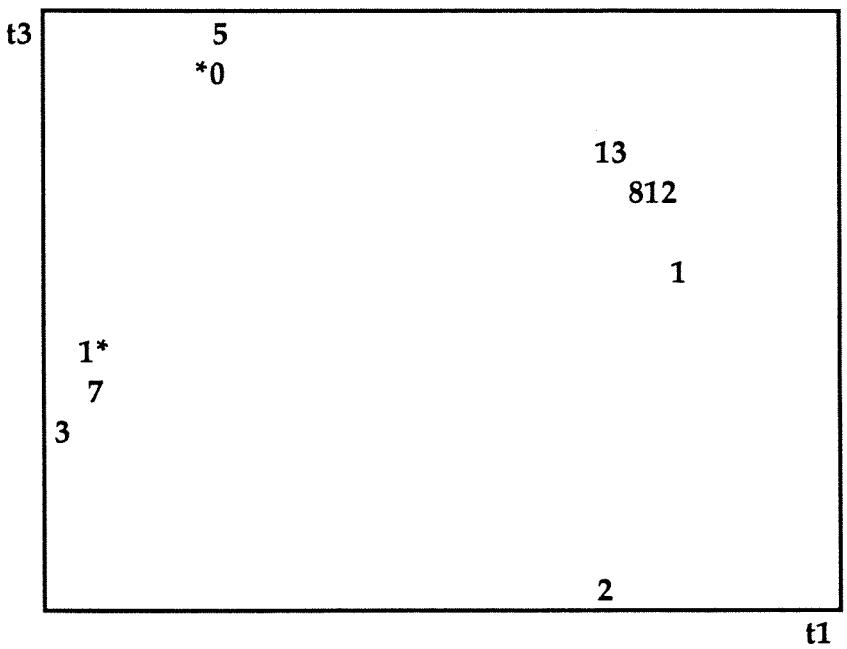
***Figure 1:** PC-analysis of the analysis of moisture content in solid residual products.*

Eftersom fukthalten är en parameter som är beroende av yttre omständigheter som väderlek, laboratoriemiljö mm. kan ej några säkra slutsatser dras från ovanstående resultat. Av detta skäl finns ej heller några reproducerbarhetsvärden angivna i standardmetoderna. Från tabell 6 och figur 1 kan dock konstateras att inga stora variationer förekommer, men att lab. nr 7 och lab. nr 5 har genomgående högre fukthalter än övriga lab. samt att lab. nr 6 har genomgående lägre värden. I det förra fallet kan orsaken vara den metod för fukthaltsbestämning som lab. nr 7 respektive lab. nr 5 har använt.

Oförbränt i fasta restprodukter

Tabell 7: Analys av oförbränt i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 7: The analysis of unburned material in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	m ± st.av.
A	4.41	4.47	4.49	4.3 4.3*	4.2	4.4	4.0	4.4	4.44	4.8	3.82	4.1	4.3±0.3
B	19.7	25.3	37.9	37.5 20.1*	37.1	37.4	21.4	37.6	37.4	38.0	21.0	22.7	37.6±0.3 22±2
C	15.5	3.78#	18.2	18.0 16.2*	17.0	17.6	16.2	17.2	17.5	18.0	16.2	16.7	17.0±0.9
D	2.23	2.95	9.48	8.4 1.8*	1.4	8.75	2.25	2.1*	2.26	8.55	1.84	1.8	8.8±0.5 2.1±0.4
E	13.1	14.2	15.7	13.8 12.9*	12.0	14.6	13.2	12.9*	13.2	13.5	12.9	12.9	13.5±0.9
F	0.53	0.1	8.15	6.3 0*	0	6.55	0	0.2*	0.36	5.85	0	0	6.7±1.0 0.1±0.2
Temp. °C Prov A-C	815	900	1000	815, 550*	815	750	550	750	750	750	550	550	
Temp. °C Prov D-F	815	550	1000	815, 550*	500	750	550	550	550	525	550	550	
Metoder	DIN 51719	luft	luft	ISO 1171, luft. *SS 187171 luft	ISO 1171, luft	ASTM D 3174 luft	SS 187171 luft	ASTM D3174, luft. *SS 187171 luft	Leco MAC 400, O_2 + luft	Leco MAC 400, O_2 + luft	SS 187171 luft	SS 187171 luft	



Figur 2: PC-analys av bestämning av oförbränt i fasta restprodukter.
Figure 2: PC-analysis of the determination of unburned material in solid residual products.

Tabell 7 visar tydliga grupperingar i analysdata för askorna B, D och F, medan de övriga askorna ger relativt konstanta värden på halten oförbränt. De laboratorier som fått en ökning i vikt för aska F vid inaskningen har i tabellen angetts som 0 % oförbränt. Resultatet för aska F för lab. nr 10 anger lägsta vikten under inaskningen; vid uppnådd konstant vikt erhölls nämligen en viktsökning med 0.65 %.

Den absoluta spridning som erhållits för askorna A,C och E samt för de olika grupperingarna för askorna B, D och F ligger i de flesta fall högre än de värden som angivits i tabell 5.

De grupperingar av laboratorierna som erhölls vid PCA-analysen (figur 2) kan nästan uteslutande förklaras med de olika askningstemperaturer som använts vid de olika laboratorierna. Följande modell kan erhållas från denna analys:

Grupp 1: Hög temperatur (>750 °C) för samtliga askor.

Grupp 2: Låg temperatur (< 550 °C) för samtliga askor.

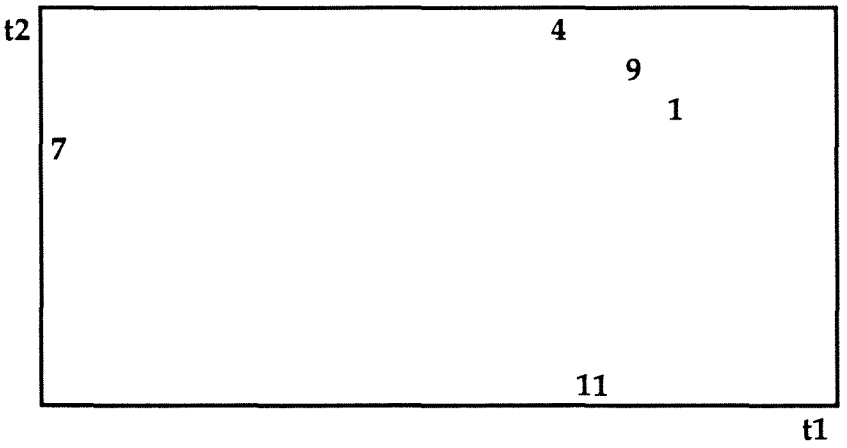
Grupp 3: Hög temperatur för kolaskor (A-C); låg temperatur för bioaskor (D-F)

Denna modell stämmer för samtliga laboratorier utom för lab. nr 1 som fått för låga värden på aska B, D respektive F, samt för lab. nr 11 som erhållit för höga värden på aska D och F. Möjligtvis kan inblandningen av syrgas i det senare fallet förklara resultatet, men då skulle lab. nr 10 ha fått en liknande effekt. Laboratorium nr 2 hamnar inte i någon av ovanstående grupper på grund av avvikande värden för aska C och i viss mån aska B.

Flyktiga ämnen

Tabell 8: Analys av flyktiga ämnen i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 8: The analysis of volatile matter in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	1	4	7	9	11	m ± st.av.
A	1.8	1.0	0.77	1.55	2.5	1.5±0.7
B	2.23	2.2	1.49	1.95	2.6	2.1±0.4
C	1.72	1.7	1.05	1.6	1.95	1.6±0.3
D	9.4	7.8	1.60#	9.15	8.55	8.7±0.7
E	6.09	5.6	2.46#	5.45	6.0	5.8±0.3
F	7.72	6.5	1.13#	7.1	5.85	6.8±0.8
Metod	SS-ISO 562	SS-ISO 562	SS-ISO 562	SS-ISO 562	SS-ISO 562	



Figur 3: PC-analys av bestämning av flyktiga ämnen i fasta restprodukter.
Figure 3: PC-analysis of the determination of volatile matter in solid residual products.

Tabell 8 och figur 3 visar att lab. nr 7 avviker kraftigt från de övriga laboratorierna med genomgående låga värden. Detta gäller speciellt för bioaskorna D-F som samtliga är signifikanta outliers. Lab. nr 11 har en tendens till höga värden för kolaskorna A - C.

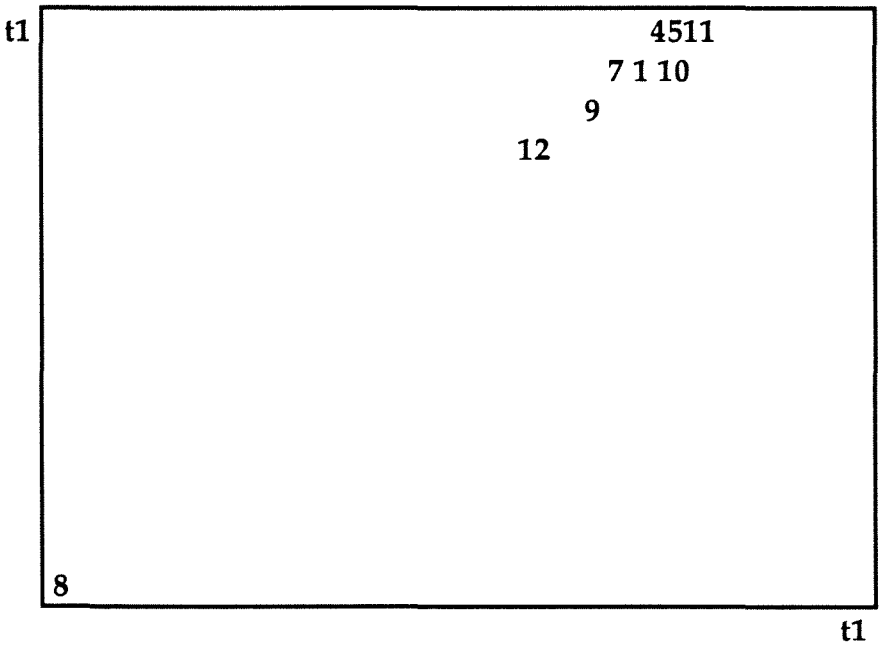
Standardavvikelsen för analysen av flyktiga ämnen är betydligt sämre än de värden som angivits i tabell 5, vilket är anmärkningsvärt eftersom samtliga laboratorier använt exakt samma standardmetod. Detta gäller även om man bortser från resultaten från lab. nr 7 och nr. 11.

Kalorimetriskt värmevärde

Tabell 9: Analys av kalorimetriskt värmevärde i fasta restprodukter i MJ/kg torrsubstans.

Table 9: The analysis of gross calorific value of solid residual products in MJ/kg dry matter.

Labnr Aska	1	4	5	7	8	9	10	11	12	m ± st.av.
A	1.27	1.26	1.38	1.21	0#	1.34	0.96	0.97	0.53	1.1±0.3
B	10.9	11.7	11.7	11.0	9.8	11.5	11.5	12.3	11.6	11.3±0.7
C	5.59	5.66	5.64	5.42	1.44#	5.02	5.63	5.65	4.69	5.4±0.4
D	0	-	<0.2	<0.1	0	<0.1	-	-	0	-
E	3.47	3.18	3.26	3.43	1.07#	3.24	3.39	3.25	2.71	3.2±0.2
F	0.15	-	0.22	0.28	0	<0.1	0.04	-	0	-
Metod	ASTM Leco Ac-300	SS 187182	DS/ ISO 1928 Ingen S & N korr.	SS 187182	SS 187182	DIN 51900	SS 187182	CP 500	SS 187182	



Figur 4: PC-analys av värmevärdesbestämning i fasta restprodukter.

Figure 4: PC-analysis of the determination of gross calorific value of solid residual products.

Tabell 9 och figur 4 visar att lab. nr 8 avviker kraftigt från övriga med genomgående låga värden. Även lab. nr 12 har en tendens till låga värden för askorna A, C och E. Askorna D och F gav problem vid värmevärdesbestämningen för ett flertal laboratorier och har därför inte utvärderats.

Standardavvikelsen hos värmevärdesbestämningen är acceptabel, med spridningsvärden något högre än rapporterade värden för analys av fasta bränslen i tabell 5.

Kol, C

Tabell 10: Analys av kol i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 10: The analysis of carbon in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	1	5	6	7	10	11	13	m ± st.av.
A	4.22	3.6	3.93	4.36	4.27	4.3	4.0	4.1±0.3
B	36.5	35.6	35.3	36.4	36.1	36.8	29.2#	36.1±0.6
C	17.1	17.5	17.5	16.9	18.1	16.7	15.0	17±1
D	1.87	2.2	1.93	1.92	2.11	1.9	2.0	2.0±0.1
E	9.94	8.3	9.91	9.75	9.88	9.25	12.6#	9.5±0.6
F	2.36	2.6	2.08	1.93	2.03	1.85	2.6	2.2±0.3
Metod	Perkin Elmer CHN-2400	CHN Carlo Erba 1106	CHN-analys	CHN Carlo Erba	LECO CHN 600	CHN Carlo Erba	CHN Carlo Erba	

Tabell 9 visar att lab. 13 erhållit avvikande värden för aska B och E. I övrigt har relativa standardavvikelser i storleksordningen 10 % eller bättre erhållits mellan laboratorierna. Trots detta är det bara en av askorna som har lägre spridning än det värde som finns angivet för kol och koks i tabell 5. Resultatet är anmärkningsvärt eftersom samtliga laboratorier använt samma typ av analysmetod.

Koldioxid, CO_2

Tabell 11: Analys av koldioxid i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 11: The analysis of carbondioxide in solid residual produckts in % dry matter.

Labnr Aska	2	5	m ± st.av.
A	-	0.18	-
B	-	0.26	-
C	-	0.26	-
D	6.84	2.4	-
E	-	0.40	-
F	17.2	2.8	-
Metod	Bräknat XRF (Uni Quant)	Volum. efter HCl-tillsats (Orsat)	

Ingen utvärdering har gjorts, då endast 2 laboratorier har utfört bestämningen.

Väte, H

Tabell 12: Analys av väte i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 12: The analysis of hydrogen in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	1	5	6	7	10	11	m ± st.av.
A	0.06	<0.1	<0.1	<0.1	0.08	<0.2	-
B	0.31	<0.1	<0.1	<0.1	0.14	0.2	0.22±0.09
C	0.03	<0.1	<0.1	<0.1	0.095	0.2	0.11±0.09
D	0.26	0.12	<0.1	0.25	0.34	0.4	0.3±0.1
E	0.01	0.16	<0.1	0.5	0.41	0.45	0.3±0.2
F	0.29	<0.1	<0.1	<0.1	0.14	0.25	0.23±0.08
Metod	Perkin Elmer CHN-2400	CHN Carlo Erba 1106	CHN-analys	CHN Carlo Erba	LECO CHN 600	CHN Carlo Erba	

Samtliga askor innehåller väldigt låga halter väte, där ungefär hälften av resultaten ligger lägre än detektionsgränsen. I de askor där medelvärde och standardavvikelse har beräknats, har endast värden som ligger över detektionsgränsen använts. Resultaten uppvisar stora relativa variationer, trots att samma typ av analysmetod har använts av samtliga laboratorier. Om dessa variationer beror på de låga halterna eller har andra orsaker är svårt att säga. De absoluta variationerna, emellertid, ligger i nivå med de krav som gäller för kolbränsleanalyser.

Kväve, N

Tabell 13: Analys av kväve i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 13: The analysis of nitrogen in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	1	5	6	7	10	11	13	m ± st.av.
A	0.08	<0.05	0.055	0.04	0.16	<0.2	0.08	0.08±0.05
B	0.58	0.51	0.48	0.45	0.56	0.55	0.46	0.51±0.05
C	0.30	0.25	0.23	0.22	0.33	0.3	0.22	0.26±0.05
D	0.10	<0.05	<0.1	<0.02	0.11	0.2	0.01	0.11±0.08
E	0.17	0.21	0.21	0.21	0.29	0.2	0.29	0.23±0.05
F	0.07	<0.05	<0.1	<0.02	0.12	<0.2	0.02	0.07±0.05
Metod	Perkin Elmer CHN-2400	CHN Carlo Erba 1106	CHN-analys	CHN Carlo Erba	LECO CHN 600	CHN Carlo Erba	CHN Carlo Erba	

Kvävehalterna i askorna uppvisar samma mönster som vätehalterna, d.v.s. låga halter och en relativ variation på 10 - 75%. Den absoluta variationen är något högre jämfört med bränsleanalyser enligt tabell 5.

Svavel, S.

Tabell 14: Analys av svavel i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 14: The analysis of sulfur in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	1	4	5	6	7	8	10	11	12	13	m ± st.av.
A	0.47	0.50	0.51	0.48	0.50	0.46	0.55 0.45*	0.53	0.50	0.42	0.49±0.04
B	0.44	0.47	0.45	0.46	0.13#	0.47	0.55 0.10*#	0.54	0.47	0.17#	0.48±0.04
C	0.21	0.24	0.25	0.24	0.16	0.21	0.24 0.25*	0.29	0.22	0.20	0.23±0.03
D	0.45	0.52	0.54 0.48*	0.51	0.53	0.49	0.53 0.55*	0.56	0.50	0.61	0.52±0.04
E	0.25	0.45	0.45 0.45*	0.42	0.46	0.49	0.31 0.41*	0.42	0.37	0.37	0.40±0.07
F	1.10	1.29	1.28 1.28*	1.24	1.30	1.24	1.29 1.27*	1.25	1.13	1.22	1.24±0.06
Metod	LECO SC-132	LECO	LECO SC-132, *HCl-uppsl. & Nefelometri	Uppsl. Mg $(NO_3)_2$ + HNO_3 & ICP	XRF, boratsmälta	SS 187176	SS 187177, LECO SC 132 *Högfr. ind.ugn Leybold CSA 2003	LECO SC 132	SS 187177	10 + 1 HF+ $HClO_4$ & ICP	

Svavelhalten i de analyserade askorna överensstämmer väl mellan de olika laboratorierna, trots att ett flertal olika oberoende analysmetoder använts. Inga grupperingar i mätdata upptäcktes vid PCA-analysen och endast ett fåtal signifikanta outliers hittades, samtliga för aska B. Absoluta spridningen i mätdata för samtliga askor är jämförbar med den standardavvikelse som gäller för analys av fasta bränslen.

Klor, Cl

Tabell 15: Analys av klor i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 15: The analysis of chlorine in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	5	10	11	12	m ± st.av.
A	<0.01	0.017	<0.03	0.22#	-
B	0.01	0.019	<0.03	0.23#	-
C	0.02	0.031	<0.03	0.14#	-
D	0.04	0.046	<0.03	-	-
E	1.98	1.89 2.18*	1.35	1.8	1.8±0.3
F	0.97	0.87	1.15	0.97	1.0±0.1
Metod	Kokning i H_2O & pot.metri	Bomb-förbr. + pot. titrering *SS 187154	Lakn. i dest. H_2O & EPA 325.2	SS 187154, Mohrs titrering	

Klorhalten i aska A-D är väldigt låg och har därför ej utvärderats. Lab. nr 12 rapporterar emellertid avsevärt högre klorhalter än de övriga laboratorierna. För aska E och F är variationen i rapporterad klorhalt relativt liten trots att fem olika analysmetoder använts.

6.3 Huvudelement (major and minor elements)

Tabell 16 redovisar de metoder som har använts av laboratorierna, om inget annat anges i respektive tabell, vid analys av huvudelement.

Tabell 16: Metoder för bestämning av huvudelement.
Table 16: Methods for the determination of major and minor elements.

Labnr	2	3	5	6	7	10	11	12	13
Metod	Inaskning, Litiumtetra-boratsmälta & XRF	XRF	Bombuppsl. HF/ Kungsvatten & FAAS	Autoklav 50 % HNO_3 & ICP	Smältisoform boratbuffert & XRF	$LiBO_2$-smälta Uppl. i utsp. HNO_3 & ICP	Inaskning $LiBO_2$-smälta Uppl. i utsp. HNO_3 & FAAS	HCl-lakning & FAAS	HF + $HClO_4$ (10 + 1) & AAS

Nedanstående tabell redovisar standardavvikelser för huvudelement, framräknade från reproducerbarhetsvärden angivna i ASTM D 3682 - Major and minor elements in coal and coke ash by atomic absorption.

Tabell 17: Standardavvikelse för huvudelement.
Table 17: Standard deviations for major and minor elements.

Element	Haltområde (%)	Std.avvikelse (%-absolut)
Kisel, Si	5 - 30	0.7
Aluminium, Al	2.5 - 15	0.5
Järn, Fe	3.5 - 35	0.5
Mangan, Mn	<0.16	0.02
Titan, Ti	0.3 - 1.2	0.08
Magnesium, Mg - " -	>1.2 <1.2	0.12 0.04
Kalcium, Ca - " -	>1.4 <1.4	0.23 0.12
Natrium, Na - " -	>3.5 <3.5	0.17 0.05
Kalium, K	0.25 - 2.5	0.05
Fosfor, P	0.15 - 1.5	0.05

Kisel, Si

Tabell 18: Analys av kisel i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 18: The analysis of silicon in solid residual products in % dry matter.

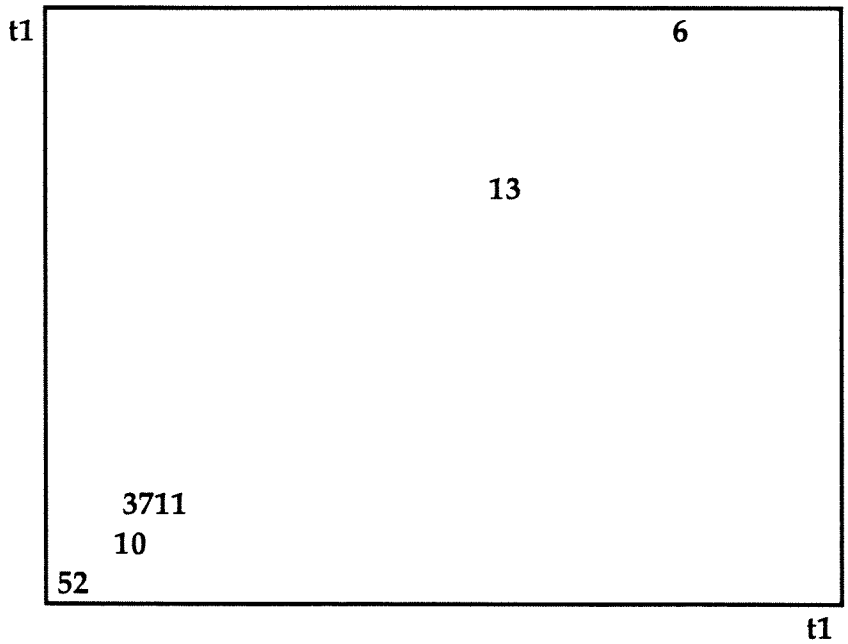
Labnr Aska	2	3	5	7	10	11	m ± st.av.
A	23.0	22.9	-	22.1	23.5	24.6	23.2±0.9
B	19.7	16.2	-	16.6	17.3	16.2	17±1
C	23.3	19.9	-	19.4	20.5	19.8	21±2
D	19.9	20.1	25.2	19.6	20.3	21.6	21±2
E	22.8	22.9	23.4	22.5	23.0	24.7	23.2±0.8
F	16.4	16.8	20.1	15.7	16.3	15.7	17±2

Resultaten för bestämning av kisel gav en relativ standardavvikelse mellan laboratorierna som var mindre än 10 % för samtliga askor. Den absoluta spridningen ligger också i nivå med de värden för kol/koksaskor som finns angivna i tabell 17. Inga grupperingar eller outliers i analysdata upptäcktes heller. Orsaken till dessa goda resultat beror troligtvis på att samtliga laboratorier använt uppslutningsmetoder som klarar av att lösa upp kisel, d.v.s. antingen boratsmältor eller syrablandningar där HF ingår.

Aluminium, Al

Tabell 19: Analys av aluminium i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 19: The analysis of alumina in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	2	3	5	6	7	10	11	13	m ± st.av.
A	12.9	12.7	-	1.35#	12.6	12.9	13.0	4.92#	12.8±0.2
B	9.37	7.73	-	1.19#	7.76	7.91	6.1	3.10#	8±1
C	11.4	9.64	-	1.38#	9.62	9.91	9.85	4.57#	10.1±0.7
D	2.81	2.83	3.07	1.05#	2.80	2.79	2.8	2.78	2.8±0.1
E	0.47	0.52	0.58	0.16#	0.49	0.48	0.46	0.45	0.49±0.04
F	2.59	2.86	2.86	1.46#	2.72	2.74	2.7	2.30	2.7±0.2



Figur 5: PC-analys av aluminiumbestämning i fasta restprodukter.
Figure 5: PC-analysis of the determination of alumina in solid residual products.

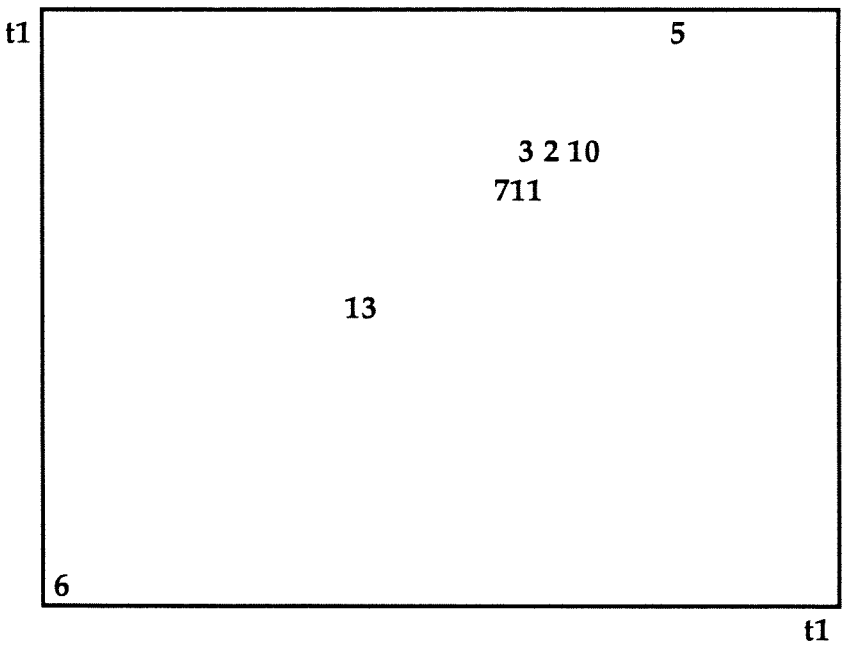
Tabell 19 och figur 5 visar att resultaten från aluminiumanalyserna för lab. nr 6 och lab. nr 13 avviker kraftigt från övriga laboratorier. För lab. nr 6 gäller detta för samtliga askor, medan det för lab. nr 13 enbart gäller för kolaskorna A-C. Bortsett från dessa avvikelser är samstämmigheten mellan övriga laboratorier god, med absoluta variationer mellan 0.04 - 1 %.

Avvikelsen för lab. nr 6 beror troligtvis på att enbart HNO_3 ej är tillräckligt effektivt för att fullständigt lösa upp aluminium i askorna. De höga halterna kisel i askorna medför att aluminium troligtvis ingår i någon form av silikatförening och HNO_3 kan ej ensamt lösa upp dessa föreningar. För lab. nr 13 kan avvikelsen bero på att mängden $HClO_4$ är för låg för "orka" med de höga halter aluminium som finns i kolaskorna. För bioaskornas del, där halterna är lägre, överensstämmer emellertid analyserna väl med övriga laboratorier.

Järn, Fe.

Tabell 20: Analys av järn i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 20: The analysis of iron in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	2	3	5	6	7	10	11	13	m ± st.av.
A	6.64	6.82	-	1.31#	6.38	6.94	6.25	4.83	6.3±0.8
B	4.62	4.00	-	2.93	3.6	3.96	3.9	2.87	3.7±0.6
C	8.86	8.52	-	2.31#	7.91	8.92	8.35	5.50#	8.5±0.4
D	8.12	7.94	9.79	3.68#	8.23	8.63	8.15	7.57	8.3±0.7
E	0.70	0.66	1.47#	0.52	0.69	0.69	0.71	0.54	0.64±0.08
F	1.32	1.42	1.96	1.18	1.40	1.54	1.45	0.74	1.4±0.3



Figur 6: PC-analys av järnbestämning i fasta restprodukter.
Figure 6: *PC-analysis of the determination of iron in solid residual products.*

Resultatet för järnanalyserna i tabell 20 och figur 6 följer i stort samma mönster som för aluminium. Lab. nr 6 och lab. nr 13 har genomgående låga värden på analysresultaten, samtidigt som lab. nr 5 har högre värden än de övriga. För lab. nr 6 och lab. nr 13 gäller fortfarande att uppslutningsmetoden är den troliga orsaken till avvikelsen. Ingen förklaring till lab. nr 5's avvikelse kan däremot ges. Om man bortser från de signifikanta outliers som förekommer i tabell 20, ligger den absoluta spridningen i samma storleksordning som det angivna värdet i tabell 17.

Mangan, Mn

Tabell 21: Analys av mangan i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 21: The analysis of manganese in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	2	3	5	6	7	10	11	12	13	m ± st.av.
A	0.054	0.054	0.051	0.042#	0.056	0.058	0.057	-	0.040#	0.055±0.003
B	0.046	0.043	0.038	0.031	0.046	0.044	0.042	0.032	0.023	0.038±0.008
C	0.054	0.047	0.048	0.022#	0.051	0.054	0.052	0.038	0.016#	0.049±0.006
D	0.11	0.13	0.12	0.073#	0.13	0.14	0.14	0.14	0.12	0.13±0.01
E	0.031	0.023	0.033	0.026	0.046	0.038	0.039	0.025	0.037	0.033±0.007
F	1.63	1.77	1.58	1.60	1.86	1.84	1.75	1.67	0.74#	1.7±0.1
Metod								Mikro-ugns-uppsl. HCl, HNO_3, HF, Borsyra & FAAS		

Mangananalyserna följer också i stort det mönster som erhölls för aluminium med övervägande låga värden för lab. nr 6 och nr 13. Absoluta spridningen mellan de övriga laboratorierna är lägre än 0.02 % som är den standardavvikelse som gäller för kol/koksaskor med manganhalter mindre än 0.16 %.

Titan, Ti.

Tabell 22: Analys av titan i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 22: The analysis of titanium in solid residual products in % dry matter.

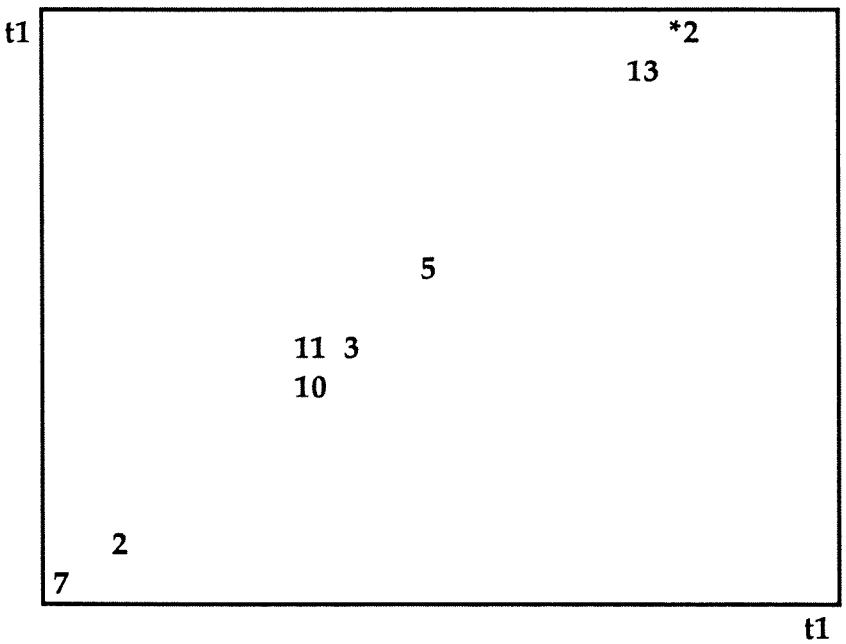
Labnr Aska	2	3	7	m ± st.av.
A	0.46	0.54	0.54	0.51±0.05
B	0.52	0.54	0.54	0.53±0.01
C	0.40	0.40	0.39	0.40±0.01
D	0.066	0.054	0.07	0.06±0.01
E	0.042	0.012	0.03	0.03±0.02
F	0.078	0.081	0.11	0.09±0.02

Tabell 21 visar resultatet från titananalyserna. Noterbart är att analyserna enbart utförts med röntgenfluorescens (XRF) samt att relativa spridningen är lägre för kolaskorna jämfört med bioaskorna. Orsaken är troligtvis att titanhalterna i bioaskorna är 5-10 gånger lägre än i kolaskorna. Sammantaget är spridningen fullt acceptabel med utgångspunkt från värdet i tabell 17 för titan.

Magnesium, Mg

Tabell 23: Analys av magnesium i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 23: The analysis of magnesiumin solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	2	3	5	6	7	10	11	12	13	m ± st.av.
A	1.93	1.77	-	1.27	2.08	1.81	1.75	1.2	0.9	1.6±0.4
B	0.58	0.42	-	0.25	0.44	0.4	0.39	0.12	0.21	0.4±0.1
C	1.75	1.37	-	0.56	1.6	1.42	1.4	0.56	0.7	1.2±0.5
D	5.13	4.68	4.58	3.98	5.61	4.74	4.9	4.1	4.31	4.7±0.5
E	2.11	1.76	1.63	1.30	2.11	1.81	1.7	1.1	1.59	1.7±0.3
F	2.65	2.20	2.23	2.01	2.59	2.28	2.2	2.15	1.76	2.2±0.3



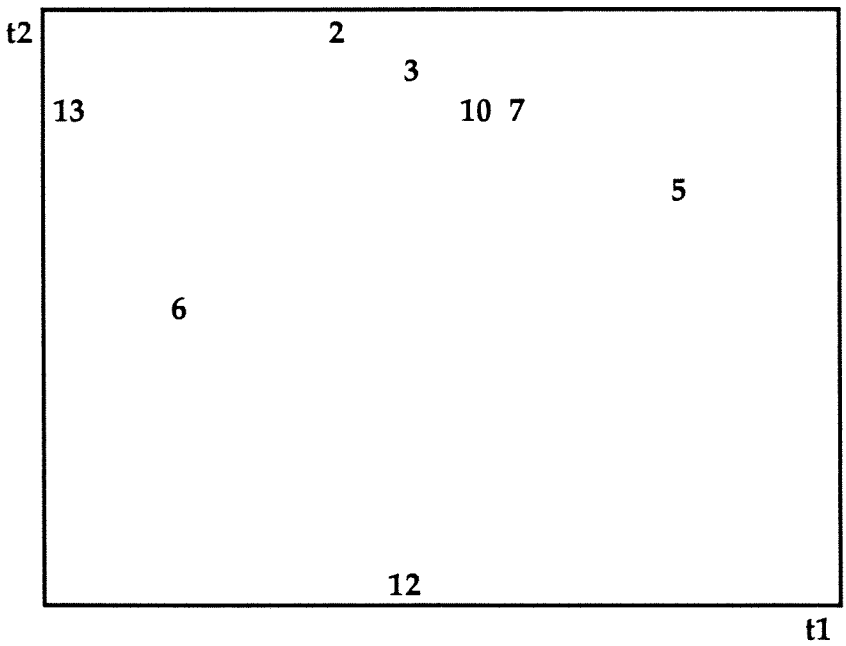
Figur 7: PC-analys av magnesiumbestämning i fasta restprodukter.
Figure 7: PC-analysis of the determination of magnesium in solid residual products.

För magnesium gäller också att lab. nr 6 och 13 tillsammans med lab. nr 12 har övervägande låga värden på analysresultaten. Som tidigare orsakas detta troligen av uppslutningsmetoden. Vidare har lab. nr 2 och 7 en tendens till högre värden jämfört med övriga laboratorier. Dessa två lab. har båda använt XRF som analysmetod. Den absoluta spridningen ligger också genomgående högre än de precisionsvärden som angivits för kol/koksaskor.

Kalcium, Ca.

Tabell 24: Analys av kalcium i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 24: The analysis of calcium in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	2	3	5	6	7	10	12	13	m ± st.av.
A	3.00	3.02	-	2.8	3.14	3.09	2.9	1.30#	3.0±0.1
B	1.36	1.22	-	1.42	1.22	1.19	0.8	0.4	1.1±0.4
C	2.72	2.41	-	1.34	2.51	2.45	1.25	1.4	2.0±0.6
D	13.2	13.8	15.0	10.0	14.1	13.6	10.4	10.9	13±2
E	5.22	4.95	6.08	4.6	5.77	5.71	3.95	4.5	5.1±0.7
F	17.9	19.0	22.1	18.6	19.7	19.7	22.6	16.3	19±2



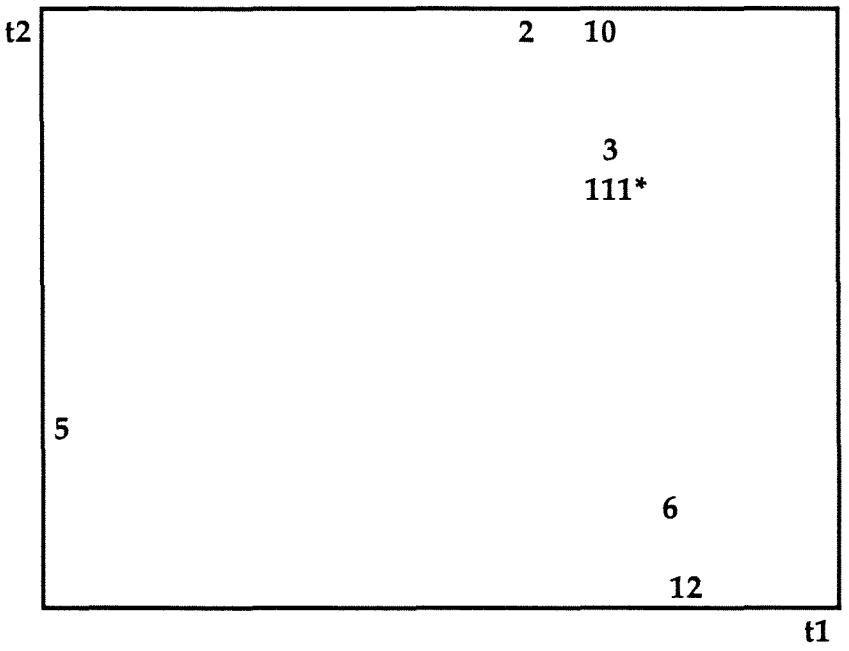
Figur 8: PC-analys av kalciumbestämning i fasta restprodukter.
Figure 8: *PC-analysis of the determination of calcium in solid residual products.*

Kalciumanalyserna visar att lab. nr 6, 12 och 13 har övervägande låga analysresultat. Orsaken antas vara densamma som tidigare. Övriga laboratorier uppvisar god reproducerbarhet för kalciumhalten; mindre än 10 % relativ spridning för samtliga askor. Även den absoluta spridningen för askorna A, B, C och E ligger i nivå med den som rapporterats i ASTM-standarden för kol/koksaskor. För askorna D och F, där kalciumhalten är betydligt högre, är däremot spridningen större.

Natrium, Na

Tabell 25: Analys av natrium i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 25: The analysis of sodium in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	2	3	5	6	7	10	11	12	13	m ± st.av.
A	0.96	0.80	-	0.19#	0.73	0.95	0.69	0.08#	0.67	0.8±0.1
B	0.46	0.19	-	0.10	0.15	0.31	0.29	0.006#	0.21	0.2±0.1
C	0.70	0.44	-	0.10	0.39	0.52	0.47	0.045	0.44	0.4±0.2
D	0.52	0.16	0.17	0.040	0.11	0.28	0.28	0.019	0.22	0.2±0.2
E	0.68#	0.26	2.2#	0.22	0.19	0.31	0.39	0.22	0.27	0.27±0.07
F	1.48	0.94	5.3#	0.64	0.86	1.09	1.01	0.57	0.96	0.9±0.3
Metod			FAES			FAAS	Mikro-ugns-uppsl. HCl, HNO_3, HF & FAAS	FAES		



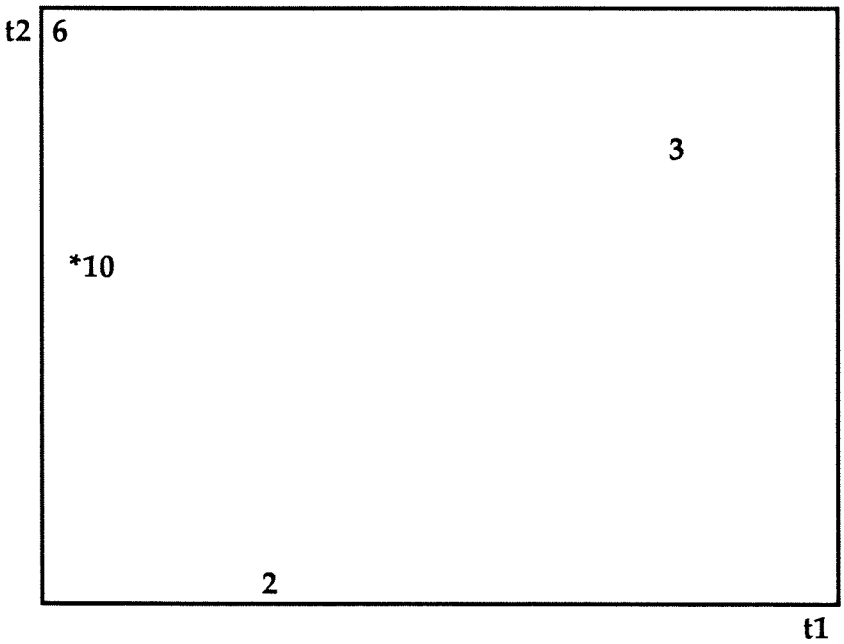
Figur 9: PC-analys av natriumbestämning i fasta restprodukter.
***Figure 9:** PC-analysis of the determination of sodium in solid residual products.*

Tabell 25 och figur 9 visar att lab. nr 6 och 12 har väsentligt lägre analysvärden än övriga laboratorier. Dessutom har lab. nr 5 erhållit markant högre halter i biobränsle E respektive F. Trots att relativa spridningen i natriumhalt mellan övriga laboratorier är förvånansvärt hög, 15-50 %, så ligger den absoluta spridningen ändå i samma storleksordning som värdet i tabell 17.

Vanadin, V

Tabell 26: Analys av vanadin i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 26: The analysis of vanadium in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	2	3	5	6	7	10	m ± st.av.
A	0.067	0.022	0.041	0.018	0.043	0.043	0.04±0.02
B	0.062	0.143#	0.020	0.015	0.021	0.022	0.03±0.02
C	0.062	0.017	0.028	0.006	0.030	0.030	0.03±0.02
D	0.007	0.006	<0.02	0.003	0.006	0.008	0.006±0.002
E	0.006	-	<0.02	0.0004	0.002	0.0008	0.002±0.002
F	0.011	0.006	<0.02	0.003	0.004	0.004	0.006±0.003



Figur 10: PC-analys av vanadinbestämning i fasta restprodukter.
***Figure 10:** PC-analysis of the determination of vanadium in solid residual products.*

Vanadinhalten är låg i samtliga askor, speciellt bioaskorna, vilket bidrar till den höga spridningen på 30 - 100 %. Noterbart i övrigt är att lab. nr 5, 7 och 10 har erhållit väldigt lika resultat för askorna A-C, medan stora avvikelser erhölls för de andra laboratorierna.

Kalium, K

Tabell 27: Analys av kalium i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 27: The analysis of potassium in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	2	3	5	6	7	10	11	13	m ± st.av.
A	1.58	1.48	-	0.18#	1.49	1.46	1.5	1.03	1.4±0.2
B	0.92	0.64	-	0.22	0.65	0.65	0.63	0.5	0.6±0.2
C	1.16	2.98	-	0.10	1.05	1.04	1.0	0.64	1.1±0.9
D	0.30	0.42	0.30	0.11#	0.41	0.41	0.41	0.37	0.37±0.05
E	13.6	12.9	11.6	11.7	14.6	13.5	14.0	12.2	13±1
F	2.40	6.12	6.56	5.17	6.98	6.81	7.1	6.41	6±2
Metod			FAES			FAAS			

För kaliumanalyserna gäller att lab. nr 6 uppvisar övervägande låga värden. Detsamma gäller för lab. nr 13 vad gäller kolaskorna A-C. Tabell 27 visar dessutom att lab. nr 2 och 3, vilka båda använt XRF som analysmetod, rapporterat misstänkt avvikande värden för för aska F resp. C. Standardavvikelsen ligger övervägande högre än de spridningsvärden som angetts för kol/koksaskor. Detta kan emellertid orsakas av de misstänkta outliers som finns medtagna i beräkningen av spridningen i tabell 27.

Fosfor, P

Tabell 28: Analys av fosfor i fasta restprodukter i % av torrsubstans.
Table 28: The analysis of phosphorus in solid residual products in % dry matter.

Labnr Aska	2	3	5	6	7	10	11	12	13	m ± st.av.
A	0.079	0.080	-	0.053	0.068	0.06	0.073	0.06	0.05	0.07±0.01
B	0.96	0.72	-	0.89	0.74	0.72	0.44	0.25	0.42	0.6±0.2
C	0.070	0.064	-	0.025	0.051	0.04	0.052	0.06	0.05	0.05±0.01
D	0.52	0.62	0.57	0.30	0.61	0.59	0.55	0.42	0.55	0.5±0.1
E	2.44	2.26	1.40	1.93	2.25	2.17	2.0	1.7	1.86	2.0±0.3
F	1.31	1.44	1.40	1.39	1.4	1.34	1.25	1.45	0.7#	1.37±0.07
Metod			Colori-metri			$LiBO_2$-smälta Uppl. i HNO_3 & SS 187162	SS 187162	Colori-metri	ICP	

Resultatet för fosforhalten variatierade mellan 15-30 % utom för aska F. En förklaring kan vara att flera olika analysmetoder använts, men kan ej ensamt förklara den stora spridningen då resultaten från laboratorier som använt likartade metoder också skiljer sig från varandra. Den absoluta spridningen är ändå bara en aning högre än för kol/koksaskor. Inga grupperingar i analysdata kunde upptäckas vid PCA-analysen, vilket tyder på att spridningen till största delen beror på slumpmässiga fel.

6.4 Spårelement (trace elements)

Nedanstående metoder (tabell 29) har använts av laboratorierna vid analys av spårelement om inget annat anges i respektive tabell.

Tabell 29: Metoder för spårelementbestämning.
Table 29: Methods for the determination of trace elements.

Labnr	5	6	10	11	12	13
Metod	Uppslutning HF/ Kungsvatten & FAAS (ASTM D3683)	Autoklav 50 % HNO_3 & ICP	Uppslutning enl. ASTM D3684 & ICP	Mikrougns-uppslutning HCl, HNO_3, HF, & FAAS, GFAAS	Mikrougns-uppslutning HCl, HNO_3, HF, Borsyra & GFAAS	HF + $HClO_4$ (10 + 1) & AAS

Nedanstående tabell redovisar standardavvikelser för spårelement framräknade från reproducerbarhetsvärden angivna i ASTM D 3683 - 78 - Trace elements in coal and coke ash by atomic absorption.

Tabell 30: Standardavvikelser för spårelement.
Table 30: Standard deviations for trace elements.

Element	Haltområde (mg/kg)	Std.avvikelse (mg/kg)
Krom, Cr	5 - 50	2
Koppar, Cu	5 - 50	1
Bly, Pb	10 - 100	3
Zink, Zn	<50	1
- " -	50 - 100	6
Kvicksilver, Hg	0.05 - 0.2	0.01

Kadmium, Cd

Tabell 31: Analys av kadmium i fasta restprodukter i mg/kg torrsubstans.
Table 31: The analysis of cadmium in solid residual products in mg/kg dry matter.

Labnr Aska	5	6	7	9	10	11	12	13	m ± st.av.
A	<4	0.46	1.1	0.24	0.89	<1	0.63	0.8	0.7±0.3
B	<4	2.0	1.1	0.70	1.3	1.2	0.38	0.9	1.1±0.5
C	<4	0.76	0.19	0.075	1.4	-	0.12	0.1	0.4±0.5
D	<4	1.2	1.4	0.71	1.5	2.5	0.58	0.9	1.3±0.6
E	<4	0.75	0.65	0.59	0.77	<1	0.55	0.5	0.6±0.1
F	12	13	13	7.0	15	24	7.5	13	13±5
Metod		GFAAS	ASTM 3683 (HNO_3) & GFAAS	Bomb-uppslutn HNO_3 & GFAAS	GFAAS				

Krom, Cr

Tabell 32: Analys av krom i fasta restprodukter i mg/kg torrsubstans.
Table 32: The analysis of chromium in solid residual products in mg/kg dry matter.

Labnr Aska	5	6	10	11	13	m ± st.av.
A	90	29	145	140	18	84±54
B	70	92	92	90	87	86±9
C	87	47	140	140	150	110±44
D	40	16	52	68	51	45±19
E	14	4.2	9.1	<50	12	10±4
F	60	42	61	81	26	54±21
Metod					ICP	

Koppar, Cu

Tabell 33: Analys av koppar i fasta restprodukter i mg/kg torrsubstans.
Table 33: The analysis of cupper in solid residual products in mg/kg dry matter.

Labnr Aska	11	13	m ± st.av.
A	263	-	
B	166	137	
C	235	173	
D	482	37	
E	627	46	
F	140	102	

Bly, Pb

Tabell 34: Analys av bly i fasta restprodukter i mg/kg torrsubstans.
Table 34: The analysis of lead in solid residual products in mg/kg dry matter.

Labnr Aska	5	6	9	10	11	12	13	m± st.av.
A	140	31	26	135	155	147	84	100±56
B	180	320	142	178	199	251	125	200±67
C	47	15	7.5	23	37	42	18	30±15
D	75	31	33	53	80	87	48	60±23
E	21#	5.9	4.9	4.3	<10	9.1	6.0	6±2
F	170	105	97	129	183	182	129	140±36
Metod		GFAAS	Bomb-uppslutn HNO_3 & GFAAS	GFAAS				

Zink, Zn

Tabell 35: Analys av zink i fasta restprodukter i mg/kg torrsubstans.
Table 35: The analysis of zink in solid residual products in mg/kg dry matter.

Labnr Aska	5	6	10	11	12	13	m± st.av.
A	210	71	192	273	212	177	190±66
B	290	586	251	372	256	252	330±130
C	150	119	151	210	128	65	140±48
D	120	84	158	184	112	139	130±35
E	73	74	77	121#	66	77	73±5
F	2400	1720	1805	2530	1375	2132	2000±440
Metod				Se metod för huvud-element	FAAS		

Kvicksilver, Hg

Tabell 36: Analys av kvicksilver i fasta restprodukter i mg/kg torrsubstans.
Table 36: The analysis of mercury in solid residual products in mg/kg dry matter.

Labnr Aska	5	7	10	12	m ± st.av.
A	0.23	0.31	0.19	<0.02#	0.24±0.06
B	0.16	0.17	0.18	0.025#	0.17±0.01
C	<0.1	0.08	<0.03	<0.02	-
D	0.32	0.42	0.25	<0.02#	0.33±0.09
E	0.1	0.15	0.10	0.05	0.10±0.04
F	0.35	0.49	0.20	<0.02#	0.3±0.1
Metod	Autoklav 50% HNO_3 & CVAAS (Coleman MAS-50)	Bombupp slutning 50% HNO_3 & CVAAS (Milton Roy)	ASTM D3684	Autoklav 50% HNO_3 & CVAAS	

Arsenik, As

Tabell 37: Analys av arsenik i fasta restprodukter i mg/kg torrsubstans.
Table 37: The analysis of arsenic in solid residual products in mg/kg dry matter.

Labnr Aska	7	11	12	13	m ± st.av.
A	28	28	93#	32	29±2
B	117	110	63	93	100±24
C	5.3	6.7	89	24	30±40
D	19	19	8.6	27	18±8
E	13	13	25	-	17±7
F	21	23	14	32	23±7
Metod	Bombupp-slutning 50% HNO_3 & Hydrid-AAS	$LiBO_2$-smälta, Upplöst i utspädd HNO_3 & Hydrid-AAS			

Bor, B

Tabell 38: Analys av bor i fasta restprodukter i mg/kg torrsubstans.
Table 38: The analysis of boron in solid residual products in mg/kg dry matter.

Labnr Aska	6	11	13	m ± st.av.
A	232	290	132	220±80
B	1765	1300	132	1100±840
C	61	150	191	130±66
D	27	<140	220	-
E	219	<140	12	-
F	260	278	206	250±37
Metod		ICP	ICP	

Spårmetallanalyserna kan sammanfattas med att spridningen i analysdata är betydligt högre (15-100 %) än för huvudelementen. En av orsakerna är troligtvis att halterna av spårmetallerna är betydligt lägre. Det kan också konstateras att absoluta spridningen huvudsakligen ligger betydligt högre än de värden som rapporterats för kol/koksaskor i tabell 30. Inga klara tendenser i analysdata för spårmetallerna har kunnat noteras förutom ett antal signifikanta outliers. Ett undantag är dock kvicksilverbestämningen, där lab. nr 12's resultat är avsevärt mycket lägre än för övriga laboratorier.

7. SLUTSATS

7.1 "Bränslespecifika" parametrar

Den slutsats som kan dras från ovanstående resultat för "bränslespecifika" parametrar är att precisionen hos de använda analysmetoderna för fukthalt, väte, kväve och svavel är fullt tillfredsställande. Detta gäller speciellt för svavel där ett flertal oberoende analysmetoder använts och en absolut standard-avvikelse (frånsett ett fåtal outliers) på mindre än 0.07 % erhållits för samtliga askor. Det värde som gäller för biobränslen är 0.03 %-absolut.

Vad gäller halten oförbränt i fasta restprodukter erhölls väldigt tydliga grupperingar av laboratorierna, vilket berodde på de inaskningsparametrar som använts vid analysen. Den slutsats som därför kan dras från ovanstående resultat är att olika typer av askor uppför sig väldigt olika vid bestämning av halten oförbränt. Eftersom askhalten dessutom är ett relativt begrepp som påverkas kraftigt av försöksbetingelser som temperatur etc., krävs en strikt standardisering av inaskningsmetoder för att jämförande mätningar av halten oförbränt i fasta restprodukter skall kunna utföras.

För analysen av halten kol samt för kalorimetriskt värmevärde, erhölls en precision som ligger i nivå eller något högre än de värden som gäller för motsvarande bränsleanalyser. Dessutom konstaterades att några laboratorier rapporterat signifikant avvikande värden för vissa prover. Dessa avvikelser bör undersökas noggrannt med avseende på analysrutiner etc. inom respektive lab.

Slutligen, för analys av halten flyktiga ämnen erhölls en spridning som är betydligt sämre än de 1.3 % av medelvärdet som anges för kolbränslen. Detta resultat är anmärkningsvärt eftersom samtliga laboratorier använt exakt samma analysmetod. Otillräcklig kontroll av viktiga parametrar som temperatur och tid kan förklara den stora spridningen. Analysmetoden behöver emellertid undersökas mer i detalj.

7.2 Huvudelement (major and minor elements)

Generellt för huvudelementanalyserna kan sägas att frånsett de laboratorier som genomgående haft mer eller mindre avvikande värden är standard-avvikelsen jämförbar med den som rapporterats i tabell 17 för analyser av kol/koksaska. De avvikelser som rapporterats från framförallt lab. nr 6 men till viss del även från lab. nr 12 och 13 härrör troligtvis från den uppslutnings-metod som använts av dessa laboratorier. Den slutsats som därför kan dras är att en standardisering av uppslutningsmetod/er för analys av huvudelement i fasta restprodukter är nödvändig. Val av slutbestämningsmetod verkar däremot inte påverka precisionen vid huvudelementanalys i fasta restprodukter.

7.3 Spårelement (trace elements)

Precisionen för analys av spårelement i fasta restprodukter är betydligt sämre för samtliga element jämfört med motsvarande analyser för kol/koksaska (tabell 30). Inga klara grupperingar eller tendenser som kunnat förklara den stora spridningen har kunnat påvisas. Vår slutsats blir därför att det finns behov av en noggrannare studie av både uppslutningsmetoder och slutbestämningsmetoder för analys av spårelement i fasta restprodukter.

8. REFERENSER

1. Burvall, J., Cirkelanalys av biobränslen, Utvärdering av analysmetoder. SLL Rapport Nr 45, 1986.

2. Major and minor elements in coal and coke ash by atomic absorption. ASTM D 3682 - 78, (reapproved 1983).

3. Trace elements in coal and coke ash by atomic absorption. ASTM D 3683 - 78, (reapproved 1983).

4. Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducability by interlaboratory tests. Svensk Standard SS 01 42 30.

5. Dillon, W. R. and Goldstein, M., Multivariate Analysis. Methods and Applications. John Wiley & Sons, 1984.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Värmeverksföreningen
- Övrig industri

Värmeforsk samarbetar med Närings- och teknikutvecklingsverket (NUTEK).

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Box 1765 · 111 87 Stockholm
Tek: 08-7900600 · Fax 08-796 00 37