



# Røntgenanalyse af CO<sub>2</sub> neutrale brændsler

PSO-projekt nr. 5773

*Projektmedarbejdere:*

*Sten Frandsen, Teknologisk Institut*

*Uwe Zielke, Teknologisk Institut*

*Torben Nørgård, Teknologisk Institut*

*Ivan Christensen, Teknologisk Institut*

*Lars Nikolaisen, Teknologisk Institut*

*Jonas Dahl, FORCE Technology*

*Susanne Westborg, FORCE Technology*

*Ole Pedersen, FORCE Technology*

*Juni 2008*

## INDHOLDSFORTEGNELSE

<b>1. Resume af projektet</b> .....	<b>3</b>
1.1. Projektets formål .....	3
1.2. Konklusioner .....	3
1.3. The aim of the project (in English).....	4
1.4. Conclusions (in English) .....	4
<b>2. Beskrivelse af prøver</b> .....	<b>5</b>
2.1. De oprindelige brændselsprøver fra projekt PSO 5075.....	5
2.2. Blandingsprøver for forsøg med slaggeanalysator .....	7
2.3. Fremstilling af 550 °C asker for XRF-analyse .....	8
<b>3. Beskrivelse af analysemetoder</b> .....	<b>9</b>
3.1. Askeanalyse – vådkemisk metode (totaloplukning ICP-OES).....	9
3.2. Røntgen-baseret analyse WDXRF (Teknologisk Institut).....	11
3.3. Røntgen-baseret analyse EDXRF (Force) .....	13
3.4. Undersøgelse af slaggedannelsestendens på slaggeanalysator (TI) .....	16
<b>4. Resultater</b> .....	<b>17</b>
4.1. Røntgenanalyse af aske fra 9 biobrændsler .....	17
4.1.1 EDXRF .....	17
4.1.2 Tungmetalanalyse ved EDXRF .....	19
4.1.3 WDXRF .....	20
4.1.4 Tungmetalanalyse ved WDXRF.....	22
4.2. Sammenligning af røntgenanalyser med vådkemisk analyse .....	24
4.3. Tungmetaller i aske – Sammenligning af EDXRF og WDXRF .....	32
4.4. Undersøgelse af biobrændslernes fysiske egenskaber .....	35
4.4.1 Slaggedannelse .....	35
4.5. Måling af klor- og svovlindhold i røggas samt askeresten/slagge.....	37
4.6. Sammenligning af klor- og svovlindhold i hhv. brændsel og aske .....	39
4.7. Askens/slaggens karakterisering med henblik på genanvendelse .....	41
4.8. Sammenligning med resultater fra PSO 5075 .....	42

## 1. Resume af projektet

Projektet er et tillæg til PSO 5297: "Biobrændselskarakterisering 2004. Metodeudvikling".

### 1.1. Projektets formål

Projektets overordnede formål er at afprøve røntgenmetoden på de brændsler der er indsamlet og defineret i PSO 5075: "*CO<sub>2</sub> neutrale brændslers anvendelighed i kraftværkskedler*". Formålet er dermed at frembringe viden omkring en røntgenbaseret analysemetodes egnethed, således at den eventuelt på længere sigt kan indgå som et alternativ eller helt erstatte nogle af de nuværende standardiserede analysemetoder. Baggrunden ligger i de væsentlige forskelle, som er konstateret i analyseresultater fra den normal anvendte vådkemiske metode og røntgenmetoden.

Idet røntgenanalysemetoder er hurtigere og mindre omkostningstunge end traditionelle vådkemiske analysemetoder skal røntgenmetodernes egnethed til karakterisering af biomasse og aske fra biomasse undersøges. Endvidere fokuserer projektet på, at frembringe troværdige massebalancer specielt for grundstofferne, klor og svovl. Forekomsten af disse stoffer i biomassen holdes op mod emissioner i røggas og flyveaske samt indholdet i askeresten/slagge.

### 1.2. Konklusioner

Røntgenanalysen er en betinget brugbar metode til karakterisering af biomasse og aske fra biomasse. Mest iøjnefaldende er en konsekvent stor afvigelse ved analyseværdierne for grundstoffet silicium. Her observeres en signifikant forskel til referencemetodens (ICP-OES) analyseresultater. Årsagen til dette er ikke afklaret, men bør undersøges nærmere. Ved de lettere grundstoffer (atomnummer  $Z \geq 11$ ) er detektionsgrænsen relativ høj, så her øges usikkerheden. Ellers ses en ret god overensstemmelse mellem referencemetoden og røntgenmetoderne EDXRF og WDXRF.

Massebalancer for klor og svovl har fået ret forskellige resultater. For de fleste brændsler passer massebalancen for klor særdeles præcist (med afvigelser ned til 0 %). Dette kan hænge sammen med, at klorene hovedsageligt genfindes i røggasemissionen og kun i mindre grad i asken. Omvendt forholder det sig med svovl. Her findes hovedparten af grundstoffet i asken og kun en mindre del i røggasemissionen. I flere tilfælde findes der mere svovl i asken fra slaggeanalyser end der er konstateret i brændslet. Øvrige askeanalyser (fra de rene brændsler) viser ellers fin overensstemmelse for svovl, mellem referencemetode og røntgenmetoderne. Årsagen til de afvigende massebalancer for svovl er ugennemskuelige.

### 1.3. The aim of the project (in English)

The general aim of the project is to test the X-Ray methods on those fuels that have been gathered and defined in PSO 5075: "*Fuels for CO<sub>2</sub> reduction in power plants*", in Danish: "*CO<sub>2</sub>-neutrale brændsler anvendelighed i kraftværkskedler*". Thereby the purpose is to achieve knowledge of a X-Ray based analyzing method's ability of functioning as an alternative or completely replace some of the present standardized analyzing methods on the long term. The background lies with the essential differences which have been demonstrated in the analysis results from the typically used wet-chemical method and the X-Ray method.

Since analyzing methods based on X-Ray are faster and less cost-consuming than traditional wet-chemical analyzing methods, the X-Ray methods' suitability for characterization of biomass and ash from biomass must be examined. Furthermore, the project focusses on achieving liable mass balances, especially for the elements chlorine and sulphur. The appearance of these elements in the biomass will be compared with emissions in the flue gas and fly ash and the content in the ash remainder/slag.

### 1.4. Conclusions (in English)

The X-Ray analysis is a conditional usable method for characterization of biomass and ash from biomass. The most conspicuous factor is a consequently huge deviation for the analyzing values for the element silicon. Here is observed a significant difference compared to the reference method's (ICP-OES) analysis results. The reason for this has not been clarified, but should be subject to a more thorough examination. For the lighter elements (atomic number  $Z \geq 11$ ), the limit of detection is relatively high, so here the uncertainty is increased. Otherwise there is a pretty good conformity between the reference method and the X-Ray methods EDXRF and WDXRF.

Mass balances for chlorine and sulphur have obtained rather different results. For most fuels, the mass balance for chlorine is very precise (with deviation down to 0 %). This can be due to the fact that chlorine mainly is retrieved in the flue gas emission and only to a minor degree in the ash. For sulphur, the situation is opposite. Here the main part of the element is found in the ash and only a minor part in the flue gas emission. In several cases a larger amount of sulphur is found in the ash from the slag analyzer than what has been demonstrated in the fuel. Other ash analyses (from pure fuels) show a fine accordance for sulphur, between reference method and the X-Ray methods. The reason for having deviating mass balances for sulphur is non-transparent.

## 2. Beskrivelse af prøver

### 2.1. De oprindelige brændselsprøver fra projekt PSO 5075

Undersøgelserne i dette projekt er foretaget på prøverester fra projekt PSO 5075. Af de oprindelig 13 biomasse-råvarer (M1 – M13) forefandt 9 prøverester i en tilstrækkelig stor mængde, som muliggør de videre undersøgelser. Efterfølgende tabeller viser resultaterne af de oprindelige brændsels og askeanalyser fra projekt PSO 5075. Følgende materialer er med i den videre undersøgelse:

<b>Brændselsanalyse</b> (% w/w som modtaget)	<b>Materiale</b>				
Prøve nr.	M1	M2	M3	M5	M6
Biomasseart	Pektin	Kornafrens	Mask	Sheaskrå	Carragenan
Journal nr.	406358	406411	406412	406414	406415
Fugt	12,0	10,3	11,4	13,0	12,5
Aske v. 550 °C	1,2	9,0	3,3	4,8	8,6
Carbon C	42,3	39,9	44,5	43,3	39,2
Hydrogen H	5,5	5,2	6,0	4,6	5,0
Oxygen O	38,0	34,1	31,6	31,6	33,6
Nitrogen N	0,9	1,1	2,9	2,3	0,3
Klor Cl	0,03	0,25	0,01	0,07	0,26
Svovl S	0,09	0,15	0,22	0,24	0,69
Sum	100,0	100,0	99,9	99,9	100,1
Øvre BV s.m. (MJ/kg)	17,24	16,00	19,24	17,05	15,68
Nedre BV s.m. (MJ/kg)	15,77	14,65	17,68	15,75	14,32
Cl i vandfri prøve (%)	0,04	0,28	0,01	0,08	0,30
S i vandfri prøve (%)	0,10	0,17	0,25	0,28	0,79
Aske i vandfri prøve (%)	1,4	10,1	3,7	5,5	9,8
<b>Brændselsanalyse</b> (% w/w som modtaget)	<b>Materiale</b>				
Prøve nr.	M7	M8	M10	M13	A4
Biomasseart	Oliven	Cigar	Kaffe	Bark	Kaolin
Journal nr.	406416	406443	6495	404829	
Fugt	15,5	10,4	11,3	5,7	1,5
Aske v. 550 °C	8,1	32,1	5,7	2,8	98,5
Carbon C	42,9	29,5	43,7	47,8	
Hydrogen H	4,8	3,6	5,7	5,9	
Oxygen O	27,3	20,7	30,9	37,6	
Nitrogen N	1,1	2,4	2,2	0,2	
Klor Cl	0,24	0,90	0,39	0,0	
Svovl S	0,13	0,39	0,14	0,0	
Sum	100,1	100,0	100,0	100,0	100,0
Øvre BV s.m. (MJ/kg)	17,79	11,83	18,46	19,27	0
Nedre BV s.m. (MJ/kg)	16,40	10,81	16,97	17,88	0
Cl i vandfri prøve (%)	0,28	1,00	0,44	0,02	
S i vandfri prøve (%)	0,15	0,44	0,16	0,03	
Aske i vandfri prøve (%)	9,6	35,9	6,4	2,9	

Oplysninger om brændslerne og analysemetoder fremgår af projektrapport PSO 5075.

Askeanalyse (% w/w af asketørstof)	Materiale				
	M1	M2	M3	M5	M6
Prøve nr.					
Biomasseart	Pektin	Kornafrens	Mask	Sheaskrå	Carragenan
Journal nr.	406358	406411	406412	406414	406415
SiO <sub>2</sub>	25,0	62,0	38,0	11,0	13,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	1,5	0,2	1,5	2,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1	0,8	0,7	0,9	1,2
CaO	32,0	7,8	8,6	4,7	31,0
MgO	1,3	2,6	8,8	5,9	7,4
Na <sub>2</sub> O	6,9	0,9	0,6	0,3	5,1
K <sub>2</sub> O	5,1	18,0	1,8	51,0	6,3
SO <sub>3</sub>	5,2	2,3	0,1	7,6	18,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,0	5,8	33,0	7,7	1,4
CO <sub>2</sub>	9,6	0,0	0,0	9,3	14,1
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2
Andet	0,0	-1,8	8,2	0,0	0,0
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Askeanalyse (% w/w af asketørstof)	Materiale				
	M7	M8	M10	M13	A4
Prøve nr.					
Biomasseart	Oliven	Cigar	Kaffe	Bark	Kaolin
Journal nr.	406416	406443	6495	404829	
SiO <sub>2</sub>	17,0	40,0	21,0	33,0	45,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	8,5	3,1	6,6	34,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	3,8	3,0	3,4	0,0
CaO	11,0	17,0	8,8	22,0	0,1
MgO	7,1	4,9	6,0	3,0	0,2
Na <sub>2</sub> O	0,55	1,0	0,7	1,1	0,1
K <sub>2</sub> O	36,0	11,0	33,0	6,3	1,3
SO <sub>3</sub>	2,9	2,8	4,2	1,0	0,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,9	2,3	7,3	1,7	0,1
CO <sub>2</sub>	15,7	8,2	12,5	21,5	13,1
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,6	0,4		
Andet	0,0	0,0	0,0	0,4	4,6
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Askeanalyser er foretaget ved syreoplukning og ICP-OES på Enstedværkets analyselaboratorium.

FORCE's laboratorium har noteret, at mange af askeprøverne brusede ved syretilsætning, hvilket normalt er tegn på tilstedeværelse af karbonater. Kun ved kornafrens (M2), mask (M3) og EFB (M4) er der ikke konstateret brus.

For at summen af askebestanddelene bliver lig med 100% er der indført 2 beregningsmæssige størrelser, nemlig "karbonater" og "andet". I de tilfælde hvor der er konstateret brus, har vi valgt at sætte "andet" = 0 og beregne karbonater som rest op til 100%. I de tilfælde hvor der ikke er konstateret brus, er karbonater lig med 0, og "andet" beregnet som differens op til 100%.

## 2.2. Blandingsprøver for forsøg med slaggeanalyser

Forsøg på slaggeanalyser er gennemført med følgende brændsler:

Forsøg 1: 75 M3 M5 (75% mask + 25% sheaskrå)

Forsøg 2: 75 M6 M5 (75% carragenan + 25% sheaskrå)

Forsøg 3: 25 M2 M13 (25% kornafrens + 75% bark)

Forsøg 4: 96 M10 A4 (96% kaffe + 4% kaolin)

Forsøg 5: 15 M8 M10 (15% cigar + 85% kaffe)

Forsøg 6: 100 M1 (100% pektin) (analyse se afsnit 2.1)

Forsøg 7: Rapshalm

Brændselsanalyse	Blanding (% w/w som modtaget)					
Prøve nr.	75M3M5	75M6M5	25M2M13	96M10A4	15M8M10	Raps
Fugt	11,8	12,6	6,9	10,9	11,2	8,5
Aske v. 550 °C	3,7	7,7	4,4	9,4	9,7	6,1
Carbon C	44,2	40,2	45,8	42,0	41,6	
Hydrogen H	5,7	4,9	5,7	5,5	5,4	
Oxygen O	31,6	33,1	36,7	29,7	29,4	
Nitrogen N	2,8	0,8	0,4	2,1	2,2	
Klor Cl	0,03	0,21	0,08	0,37	0,47	
Svovl S	0,23	0,58	0,06	0,13	0,18	0,23
Sum	99,7	99,3	99,9	99,5	99,4	0,51
Øvre BV s.m. (MJ/kg)	18,7	16,0	18,5	17,7	17,5	
Nedre BV s.m. (MJ/kg)	17,2	14,7	17,1	16,3	16,0	
Beregn. ØBV (MJ/kg)	18,7	16,3	18,9	17,8	17,6	
Askeanalyse	Blanding (% w/w af asketørstof)					
SiO <sub>2</sub>	29,2	12,7	48,0	31,3	30,5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	2,3	4,0	16,4	5,8	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	1,1	2,1	1,7	3,4	
CaO	7,3	26,9	14,7	5,2	12,9	
MgO	7,9	7,2	2,8	3,6	5,5	
Na <sub>2</sub> O	0,5	4,3	1,0	0,4	0,8	
K <sub>2</sub> O	17,9	13,3	12,4	19,7	22,0	
SO <sub>3</sub>	2,5	16,4	1,7	2,4	3,5	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24,7	2,4	3,8	4,3	4,8	
CO <sub>2</sub>	3,0	13,3	10,4	12,8	10,3	
TiO <sub>2</sub>	0,0	0,1	0,0	0,2	0,5	
Andet	5,5	0,0	-0,8	1,9	0,0	
Sum	100	100	100	100	100	

### 2.3. Fremstilling af 550 °C asker for XRF-analyse

For de prøverester fra projekt PSO 5075 fra 2004 ("M-serien"), opbevaret af FORCE, hvor der vurderedes at være tilstrækkelige mængder tilbage (analyseprøvemateriale og/eller råprøve til fremstilling af analyseprøve-materiale) for fremstilling af ca. 10 gram aske, er der fremstillet 550 °C askeportioner til XRF-analyser.

Askerne er fremstillede i princip jf. CEN/TS 14775, idet der dog er anvendt større portioner analyseprøve og at foraskningerne er foretaget i platinskåle med større laghøjde af prøve end foreskrevet jf. CEN/TS 14775. I tilfælde af ikke fuldstændig udbrænding er askerne genindsat ved 550 °C, men der er ikke tilsat vand eller ammoniumnitrat opløsning for at sikre fuldstændig udbrænding (da dette vil kunne udtrække salte af asken). Disse forhold kan bevirke nogen variation i forhold til askeindhold bestemt fuldstændigt efter CEN/TS 14775. Generelt må forventes højere askeindhold grundet ikke fuldstændig udglødning og mulig carbonatisering af asken under udbrændingen.

I nedenstående tabel er angivet oprindeligt rapporteret indhold af aske, på tør prøvebasis og opnået indhold af aske, på tør prøvebasis, ved den nylige fremstilling af de større askeportioner.

Prøve identifikation			Opr. rapport % aske, tør	Vedr. de nylig fremstillede askeportioner		
M nr.	Type	J.nr. <sup>1</sup>		% vand	% aske, tør	Bemærkninger
1	Pektin	406358	1,4	9,1	1,7	
2	Kornafrens	406411	10,1	9,1	11,0	Ikke helt udbrændt, grålig
3	Mask	406412	3,7	8,0	3,7	Ikke helt udbrændt, grålig
5	Sheaskrå	406414	5,5	9,4	6,6	
6	Carragenan	406415	9,8	8,5	10,9	
7	Oliven, sort	406416	9,6	7,7	10,5	Ikke helt udbrændt, lysegrå
8 <sup>2</sup>	Cigar	BIOB <sup>3</sup> 163/823	18,8	9,8	21,4	
10	Kaffepiller	6495	6,4	9,4	8,9	
13	Bark	404829	2,9	7,4	3,2	

<sup>1</sup> J. nr. refererer til oprindeligt dk-TEKNIK journal nr. for prøven (og dermed til opr. rapporteret askeindhold)

<sup>2</sup> Den oprindelige M8 (J. nr. 406443) var en blanding fremstillet af forskellige produktionsrester, som det ikke har været muligt at genfremstille. Den her anvendte råvare/analyseprøve er identisk med den i PSO 5297 anvendte prøve.

<sup>3</sup> Rapport fra 2005 vedr. delmaterialet (fra 406443) anvendt i PSO 5297

De fremstillede asker er blevet homogeniseret i kuglemølle og derpå 2-delt. Den ene portion er sendt til Teknologisk Institut for WDXRF analyse; den anden portion er videreformidlet til EDXRF analyse hos FORCE selv.



### 3. Beskrivelse af analysemetoder

#### 3.1. Askeanalyse – vådkemisk metode (totaloplukning ICP-OES)

Målinger af referenceværdier for biobrændslerne blev udført af Dong Energy, på Enstedværkets laboratorium, som er akkrediteret af DANAK til bl.a. metaller, S og Cl i biobrændsler. Analyserne blev udført i henhold til DS/CEN/TS 15290 "Fast biobrændsel – Bestemmelse af hovedbestanddele" og DS/CEN/TS 15289 "Fast biobrændsel - Bestemmelse af total indhold af svovl og klor". Til destruktion af biobrændslerne er mikrobølgeteknikken anvendt, og til efterfølgende metal-, svovl og chlor bestemmelse er anvendt hhv. ICP-OES radial teknik, ICP-OES axial teknik og GFAAS-teknik. Før destruktion var alle biobrændsler blevet homogeniseret og findelt til < 1 mm eller < 0,5 mm. Som en del af kvalitetssikring af resultaterne blev der parallelt med biobrændslerne oplukket og analyseret et certificeret referencemateriale "1575a Pine Needles"

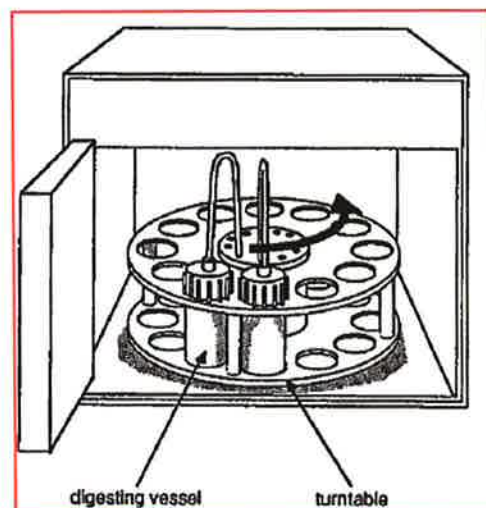
#### Mikrobøledestruktion:

Et typisk mikroovnsudstyr A typical microwave instrument used for heating analytical samples consists of six major components: the microwave generator (magnetron), the wave guide, the microwave cavity, the mode stirrer, a circulator and a turntable. Microwave energy is produced by the magnetron, propagated down the wave guide, and injected directly into the microwave cavity where the mode stirrer distributes the incoming energy in various directions. The percentage of the incoming energy that is absorbed depends upon the sample size and dissipation factor.

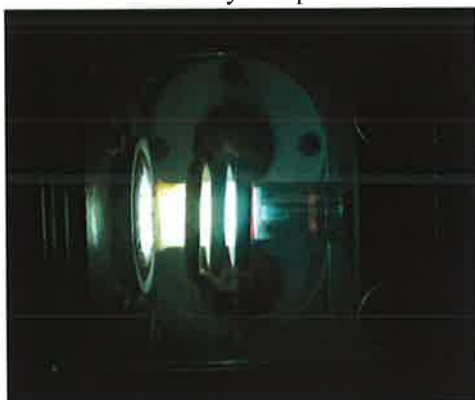
Ethos 1600 (Milestone) mikrobølgeovn blev anvendt til destruktion af biobrændslerne.

I ovnens teflonbeholdere afvejes ca. 500 mg prøve. Der tilsættes hhv. brintperoxid, salpetersyre og flussyre før beholderne lukkes og et fastlagt temperaturprogram køres.

#### ICP-OES bestemmelser:



In inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, the sample is transported into the instrument as a stream of liquid sample. Inside the instrument, the liquid is converted into an aerosol through a process known as *nebulization*. The sample aerosol is then transported to the plasma where it is desolvated, vaporized, atomized, and excited and/or ionized by the plasma. The excited atoms and ions emit their characteristic radi-



tion which is collected by a device that sort the radiation by wavelength. The radiation is detected and turned into electronic signals that are converted into concentration information for the analyst. A representation of the layout of a typical ICP-OES instrument is shown below

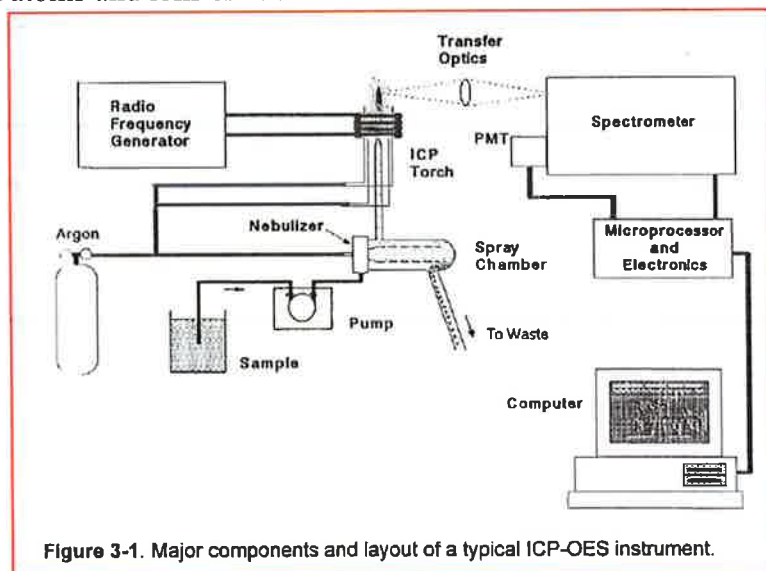


Figure 3-1. Major components and layout of a typical ICP-OES instrument.

En axial (liggende) argon plasma

**Optima 3000 (Perkin Elmer) med radial plasma** blev anvendt til bestemmelse af Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, og Ti.

**Ciros (Spectro) med axial plasma** blev anvendt til bestemmelse af S, Cl, Ba, Cd, Co, Cr, Cu Mn, Mo, Ni, V og Zn. Den radiale plasma giver større følsomhed, og er nødvendig til måling af de elementer, som findes i forholdsvis lave koncentrationer.

Spectros ICP-OES er desuden i stand til at måle i det meget lave UV-område, hvilket gør det muligt at bestemme Cl med udstyret.

#### GFAAS-bestemmelser:

A graphite furnace atomic absorption spectrometer is made up of three major components, the atomizer, the power supply, and the programmer. A small sub-sample of sample solution is injected into a graphite furnace. The furnace is electrically heated. By increasing the temperature stepwise, the sample is dried, pyrolyzed and atomized.

Atomic absorption spectrometry is based on the ability of free atoms to absorb light. A light source emits light specific for a certain element. When the light beam passes through the atom cloud in the heated graphite tube, the light is selectively ab-



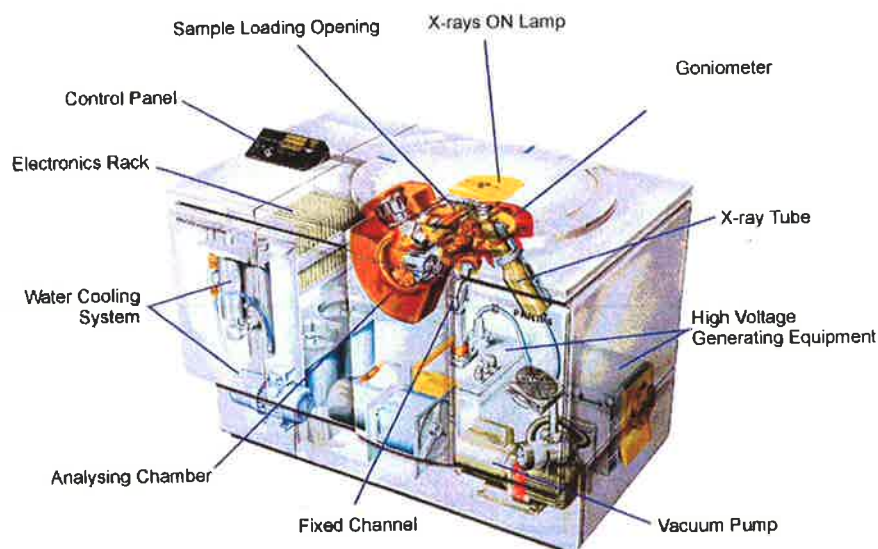
sorbed by atoms of the chosen element. The decrease in light intensity is measured with a detector at a specific wavelength. The absorbance of the sample is compared with the absorbance of calibration solutions.

**SIMAA 6000 (Perkin Elmer) THGA grafitovn** blev anvendt til bestemmelse af As og Pb. Grafitovnsteknikken har større følsomhed end axial ICP-OES teknik, og anvendes derfor for de metaller, hvor koncentrationen er for lav til at detektere med ICP-teknikken.

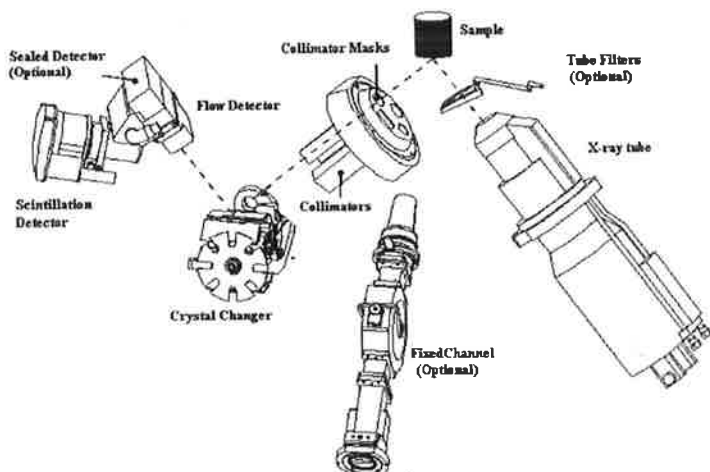


### 3.2. Røntgen-baseret analyse WDXRF (Teknologisk Institut)

Der blev anvendt et bølglængdedispersivt instrument: Philips PW2400/UNIQUANT ver 5.49. WDXRF instrumentet bestråler prøven med røntgenstråling fra et 3 kW Rho-dium røntgenrør. Røntgenstråler, der har en bølglængde, som er karakteristiske for elementerne i prøven, emitteres fra prøven sammen med den spredte kildestråling. En diffraktions anordning opspalter strålingen således at en røntgendetektor sættes i stand til, at registrere bestemte bølglængder. Detektoren flytter sig langs en cirkelperiferi og måler sekventielt strålingen fra alle grundstoffer fra fluor til uran i det periodiske system.



## PW2400 Spektrometer



### Strålegang i PW2400

Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (WDXRF) er kendetegnet ved lave detektionsgrænser selv for grundstoffer som natrium og magnesium. Instrumentet PW2400 anvendes med en generel kalibrering (UNIQANT ver. 5.49) til analyse af vidt forskellige prøvetyper. Denne vedligeholdes jævnligt mht instrumentdrift mv. Den er uafhængig af prøvetypen, idet der dog ved indhold af organisk stof skal inddateres oplysninger om den organiske matrix (elementaranalyse).

### *Forbehandling af prøver til analyse*

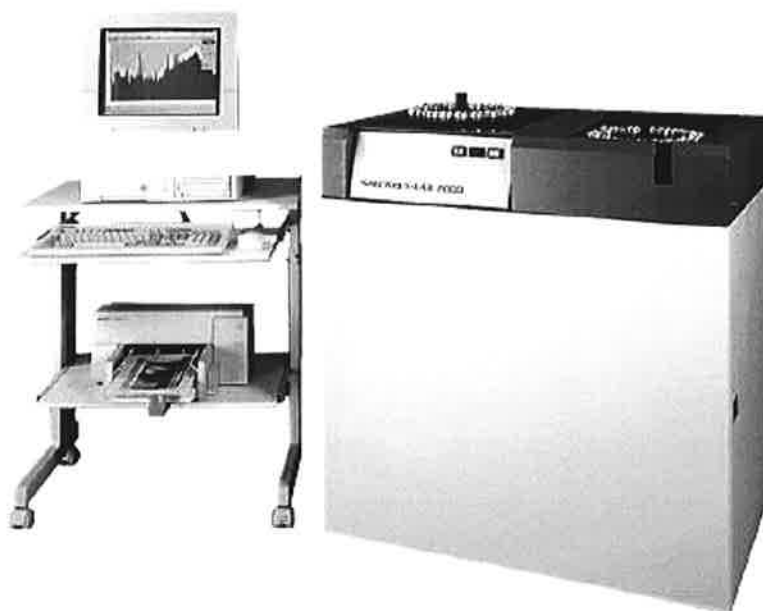
Røntgenanalysen forudsætter en homogen prøve med plan overflade, og der fremstilles derfor en presset tablet af prøven. Prøven nedtørres i varmeskab ved 105 °C og formales om nødvendigt i egnet mølle til en kornstørrelse helst under 0,2 mm. Herefter presses i tabletpresse ved 10 ton en tablet af prøven. Hvis ikke tabletten hænger sammen, opblandes prøven forinden presning med 5 – 10 % Spectroblend. Tabletten anbringes i instrumentets prøveskifter, hvorfra den indføres i instrumentets målekammer. Analyseresultaterne angives på tørstofbasis, men det er ikke væsentligt at tabletten er tør, når den indføres i instrumentet. Analysen foretages i vacuum (ca. 0,2 Pa) og i løbet af de ca. 20 minutter, analysen varer, opnår tabletten en temperatur på ca. 50 °C.

## *Analyse*

Analysen udføres på begge sider af tabletten, og analyseresultaterne fås som gennemsnittet af de to målinger. Spredningen på de to bestemmelser er normalt mindre end 5 % rel. Højere spredning betyder at prøven ikke har været homogen.

### **3.3. Røntgen-baseret analyse EDXRF (Force)**

Beskrivelse af anvendt EDXRF-analyse



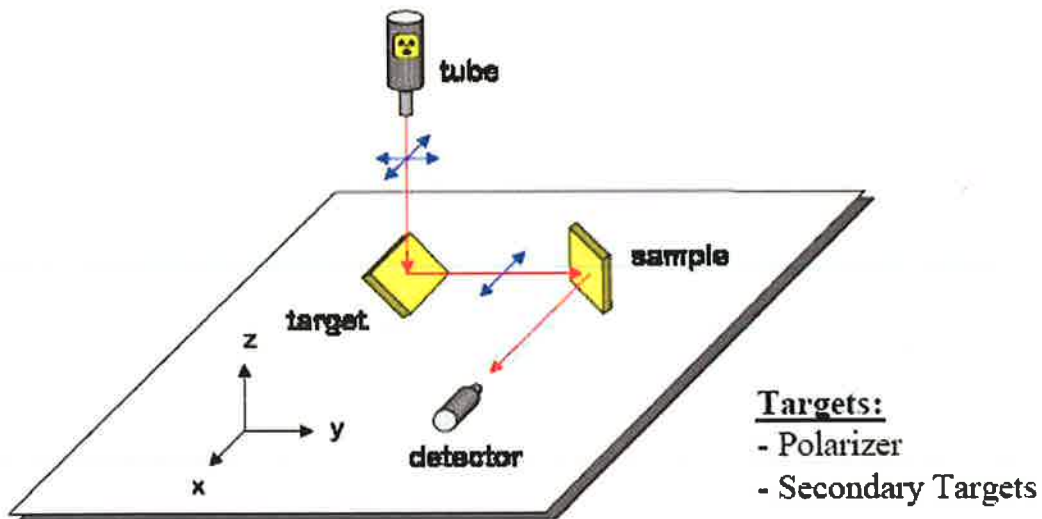
X-LAB 2000 udstyr

EDXRF betegner såkaldt Energidispersivt Røntgenfluorescens, der er en ofte anvendt analyseteknik af faste materialer, hvor det karakteristiske er dataopsamlingen af fluorescerende røntgenstråling i det såkaldte energidispersive detektorsystem.

Energidispersive detektorer kan være designet på flere forskellige måder. I det aktuelle tilfælde er der anvendt en Si(Li) krystal i detektorsystemet. Krystallen er kølet med flydende kvælstof for at virke optimalt, dvs. god opløselighed i energiniveauer og et godt signal-støj forhold.

I princippet kan grundstoffer i række Na – U detekteres og kvantificeres. Det sker dog med varierende detektionsgrænser og med en ikke ubetydelig matrix-effekt.

Det anvendte udstyr er et udstyr fremstillet af SPECTRO GmbH og betegnet X-LAB 2000. Udstyret er karakteristisk derved, at det anvender såkaldte sekundære targets, der er forskellige emner, der føres ind i røntgenstrålingen for at på bedst mulige detektionsforhold for de forskellige grundstoffer

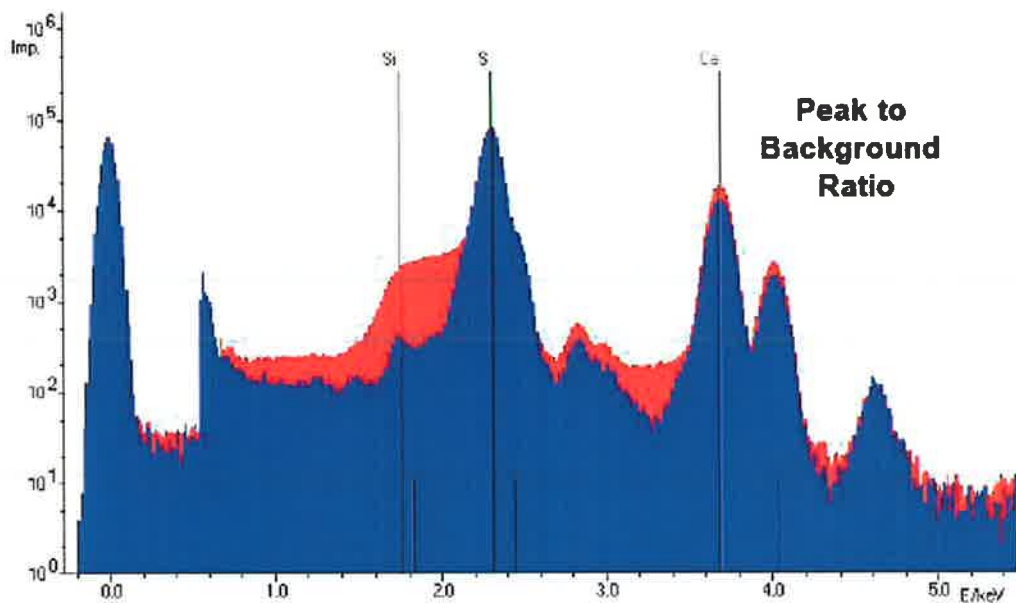


Den anvendte primære røntgenstråling skabes af et Pd-røntgenrør.

De udførte målinger foregår i vacuum for at sikre bedst mulige fluorescenssignal fra de letteste grundstoffer.

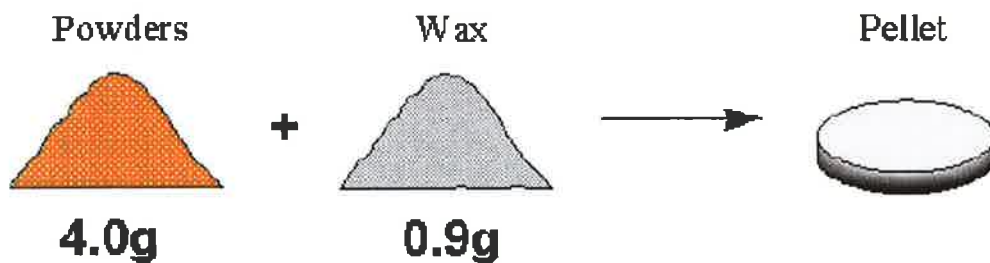
Udstyret er motoriseret og computerstyret, således at alle apparaturindstillinger kan foregå automatisk i hver måleserie. En måleserie kan bestå af flere prøver samtidigt, idet udstyret også har en automatisk prøveveksler indbygget.

Måledata i form af typisk tre spektra svarende til de tre anvendte sekundære targets opsamles elektronisk og beregninger kan derved i princippet gentages eller laves om, såfremt der måtte være behov herfor.



Spektrum af de lettere grundstoffer

Prøverne anvendt til målingen er dannet ud fra pulveriseret materiale af de undersøgte asker. Måleprøverne er således pressede tabletter, hvor der er anvendt Hoechst XRF-voks som bindemiddel.



Kalibrering er foretaget ved brug af en lang række forskellige referencematerialer med kendte indhold af de forskellige grundstoffer. Det anvendte programs kalibrering er således en generelt all-round kalibrering, hvor mange forskellige materialer indgår i kalibreringen.

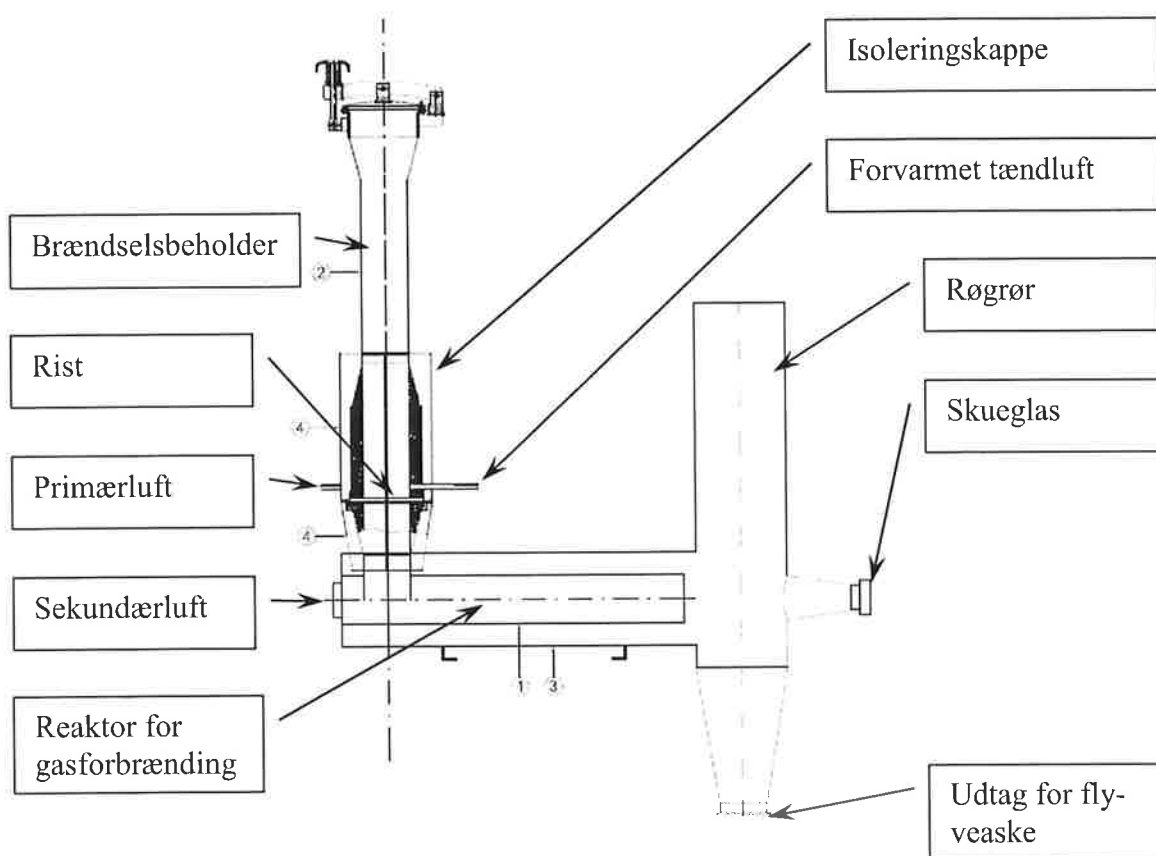
### 3.4. Undersøgelse af slaggedannelsestendens på slaggeanalysator (TI)

#### Opbygning

I nærværende projekt er slaggeanalysatoren videreudviklet, så den nu er opbygget som vist på skitsen nedenfor. Den består af et lodretstående rør med en rist i bunden, hvorpå pillerne afbrændes. Røret fungerer både som brænder og brændselsbeholder. Den nederste del af røret, hvor forbrændingen/forgasningen foregår, er udmuret indvendigt og isoleret udvendigt.

Risten er 150 mm i diameter og udført i perforeret rustfri stålplade, 1,5 mm tyk med 2 mm huller. Under risten ledes gasserne via en udmuret dyse ned i reaktorrøret. Her foregår gasforbrændingen ved tilførsel af sekundær luft.

Efter reaktorrøret ledes røggassen hen til røgrøret og derfra op til en røgsuger. Røgsugeren er indstillet så den giver et passende undertryk i reaktorrøret og samtidig suges en passende luftmængde igennem kappen som omslutter reaktorrøret, så den holdes afkølet.



Figur 1 Skitse af slaggeanalysator

Der tilføres primær luft til brændslet via 4 dyser, fordelt rundt på brænderen lige over risten. Sekundærluften til afbrænding af gasserne tilføres via to dyser i reaktorrøret. Se-



kundærluftdyserne er placeret således der opstår en svirvel effekt i reaktorrøret, hvorved optimal blanding af gas og forbrændingsluft opnås.

Brændslet påfyldes brændselsbeholderen gennem toppen af beholderen. Den samlede kapacitet er ca. 4,5 kg træpiller. Når pillerne er påfyldt startes slaggeanalyatoren op ved hjælp af forvarmet luft som tilføres via tændluftdysen. Luften varmes op til ca. 500 °C af et elvarmelegeme.

Når tændluften når 350 °C, aktiveres en gnisttænder i reaktorrøret som antænder gassen når temperaturen er tilstrækkelig høj. Når forbrændingen er i gang rampes tændluften langsomt ned til et minimum, så hovedparten af primærluften tilføres gennem de fire primær luftdyser.

## 4. Resultater

### 4.1. Røntgenanalyse af aske fra 9 biobrændsler

#### 4.1.1 EDXRF

Askeanalyse (% w/w af asketørstof)	Materiale				
	M1	M2	M3	M5	M6
Prøve nr.	M1	M2	M3	M5	M6
Biomasseart	Pektin	Kornafrens	Mask	Sheaskrå	Carragenan
Journal nr.	X4406	X4407	X4408	X4409	X4410
Na <sub>2</sub> O	5,9	1,7	-	0,6	5,4
MgO	1,3	3,4	8,6	5,4	7,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	0,9	1,7	1,6	2,1
SiO <sub>2</sub>	7,7	45,2	43,1	4,5	6,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,9	5,7	31,1	6,1	1,5
SO <sub>3</sub>	5,6	3,2	-	6,9	21,3
Cl	0,1	2,2	0,0	1,0	0,5
K <sub>2</sub> O	5,0	20,0	2,0	56,1	7,4
CaO	38,3	8,5	9,6	4,2	36,6
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MnO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4	0,7	0,7	0,8	0,9
CO <sub>2</sub>	30,1	6,7	7,6	3,3	28,7
Andet	-5,9	1,6	-4,5	9,3	-18,2
Sum	100	100	100	100	100

<b>Askeanalyse</b> (% w/w af asketørstof)	<b>Materiale</b>			
Prøve nr.	M7	M8	M10	M13
Biomasseart	Oliven	Cigar	Kaffe	Bark
Journal nr.	X4411	X4412	X4413	X4414
Na <sub>2</sub> O	1,8	3,3	0,6	1,1
MgO	6,6	7,7	5,6	3,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	0,9	3,2	5,2
SiO <sub>2</sub>	9,0	1,8	5,1	16,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,0	2,7	2,5	1,8
SO <sub>3</sub>	2,9	4,2	3,8	1,6
Cl	2,2	8,6	0,3	0,1
K <sub>2</sub> O	43,5	31,6	40,9	7,0
CaO	11,5	29,8	13,8	28,4
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,0	0,4	0,3
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,1
MnO	0,1	0,1	0,1	2,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	0,3	3,1	3,0
CO <sub>2</sub>	9,1	23,3	10,9	22,2
Andet	5,0	-14,3	9,7	6,9
Sum	100	100	100	100

#### 4.1.2 Tungmetalanalyse ved EDXRF

Askeanalyse (ppm w/w af asketørstof)	Materiale				
	M1	M2	M3	M5	M6
Biomasseart	Pektin	Kornafrens	Mask	Sheaskrå	Carragenan
Journal nr.	X4406	X4407	X4408	X4409	X4410
Cobalt Co	19,4	23,7	17,4	20,7	28,5
Nikkel Ni	106	21,5	19,9	33	32,9
Kobber Cu	184,7	52	590,4	31,9	26,3
Zink Zn	313,4	441	2714	420	119,3
Gallium Ga	0,9	2,5	<1,8	3,6	5,2
Germanium Ge	1,4	2,7	4,1	1,2	1,9
Arsen As	<2,0	<1,2	<2,3	<1,4	1,3
Selen Se	6,6	5,6	4,4	7,3	5,4
Brom Br	14	166,9	3,7	29,4	211
Rubidium Rb	35,3	82,9	11,1	1073	37,4
Strontium Sr	1109	167,8	643,9	267,9	618,3
Yttrium Y	3,7	4,5	1,7	4,5	12,9
Zirconium Zr	58,9	367,5	256,3	208,5	77,8
Niobium Nb	<3,8	<3,4	<2,7	10,5	<3,4
Molybdæn Mo	20,7	10,5	46,4	<5,0	<3,9
Sølv Ag	<1,8	<1,5	<1,3	<1,8	<1,6
Cadmium Cd	11,3	11	11	8,8	21
Indium In	<1,6	<1,4	<1,3	11,6	<1,6
Tin Sn	32,7	<1,8	<1,7	13,2	<2,1
Antimon Sb	<2,1	<1,7	<1,6	<2,0	<1,9
Tellur Te	<2,5	<2,3	<2,1	<2,5	<2,4
Iod I	<4,1	<3,7	<3,6	<4,0	<4,0
Caesium Cs	20,1	<5,1	<4,9	<5,4	22,4
Barium Ba	191,3	175,4	222,7	269,4	120
Lanthan La	<10	9,4	22,6	<11	<10
Cerium Ce	<15	<14	15,6	<14	<14
	12,2	13,8	<16	<7,8	<4,9
Kviksølv Hg	7,5	2,1	6,1	3,4	2,2
Thallium Tl	10,6	8,8	9,5	9,8	11
Bly Pb	61,6	24,8	110,1	22,2	30,4
Bismuth Bi	9	6,1	5,6	6,6	8,8

Askeanalyse (ppm w/w af asketørstof)	Materiale			
	M7	M8	M10	M13
Biomasseart	Oliven	Cigar	Kaffe	Bark
Journal nr.	X4411	X4412	X4413	X4414
Cobalt Co	25	13,5	24,2	30,1
Nikkel Ni	290,3	26,8	102,6	135,7
Kobber Cu	198	90,2	506	100,3
Zink Zn	235,4	197	237,8	1665

Gallium Ga	4,8	1,2	7,2	6,9
Germanium Ge	1,7	3,6	2,1	1,5
Arsen As	<1,5	<1,2	<1,5	3,3
Selen Se	5,7	7,5	7	5,2
Brom Br	118,7	878,6	227,5	10,2
Rubidium Rb	135,3	145,7	465,8	186,6
Strontium Sr	265,9	1334	564,8	671,7
Yttrium Y	5,9	<1,3	3,6	13,7
Zirconium Zr	122,1	35,7	201,8	240,2
Niobium Nb	<4,2	<4,1	17,3	17,3
Molybdæn Mo	<4,4	<4,3	18,2	20,7
Sølv Ag	<1,7	<1,8	<2,0	<2,2
Cadmium Cd	11,7	12,6	11,8	26,6
Indium In	<1,7	<1,9	<1,7	<2,1
Tin Sn	<2,1	<2,2	17,2	32
Antimon Sb	<2,0	<2,2	<2,0	<2,4
Tellur Te	<2,5	<2,6	<2,5	<2,8
Iod I	<4,2	19,9	<4,3	<5,3
Caesium Cs	18,2	<5,5	<5,6	66,6
Barium Ba	123,1	248,7	525,7	2895
Lanthan La	<10	<11	<11	18,1
Cerium Ce	<15	<15	<15	<15
	20,6	<6,5	<7,5	39,7
Kviksølv Hg	5,2	<2,2	3,1	6,4
Thallium Tl	11,3	8,8	11,9	9,5
Bly Pb	30,7	16,1	27,1	58,1
Bismuth Bi	7,2	8	6,2	6,2

#### 4.1.3 WDXRF

Askeanalyse (% w/w af asketørstof)	Materiale				
	M1	M2	M3	M5	M6
Prøve nr.					
Biomasseart	Pektin	Kornafrens	Mask	Sheaskrå	Carragenan
Journal nr.	X4406	X4407	X4408	X4409	X4410
Na <sub>2</sub> O	8,4	0,73	0,56	0,26	5,0
MgO	1,5	2,9	8,5	6,4	7,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73	0,76	0,17	1,2	1,2
SiO <sub>2</sub>	8,4	49	40	5,7	5,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12	7,6	38	9,0	1,4
SO <sub>3</sub>	6,0	2,7	0,18	7,9	18
Cl	0,071	2,5	< 0,001	1,4	0,56
K <sub>2</sub> O	4,1	16	1,7	50	5,2
CaO	31	7,6	8,9	5,1	26
TiO <sub>2</sub>	0,052	0,060	0,011	0,10	0,083
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0018	0,0011	0,0004	0,0022	0,0069
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,032	0,0048	0,0041	0,0060	0,0029
MnO	0,049	0,062	0,11	0,051	0,062
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	0,60	0,72	0,92	0,75
CO <sub>2</sub>	30,1	6,7	7,6	3,3	28,7
Andet	-5,9	1,6	-4,5	9,3	-18,2
Sum	100	100	100	100	100

<b>Askeanalyse</b> (% w/w af asketørstof)	<b>Materiale</b>			
Prøve nr.	M7	M8	M10	M13
Biomasseart	Oliven	Cigar	Kaffe	Bark
Journal nr.	X4411	X4412	X4413	X4414
Na <sub>2</sub> O	0,55	0,28	0,16	0,65
MgO	7,6	8,1	7,7	4,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	0,38	3,3	5,8
SiO <sub>2</sub>	11	1,3	6,3	19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,6	2,8	3,9	2,8
SO <sub>3</sub>	3,0	4,0	4,3	1,7
Cl	2,8	9,3	0,44	0,058
K <sub>2</sub> O	37	23	36	6,2
CaO	12	23	14	27
TiO <sub>2</sub>	0,11	0,026	0,37	0,37
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0042	0,0013	0,0075	0,0083
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,056	0,0014	0,025	0,059
MnO	0,051	0,042	0,13	2,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	0,26	3,4	3,1
CO <sub>2</sub>	9,1	23,3	10,9	22,2
Andet	5,0	-14,3	9,7	6,9
Sum	100	100	100	100

#### 4.1.4 Tungmetalanalyse ved WDXRF

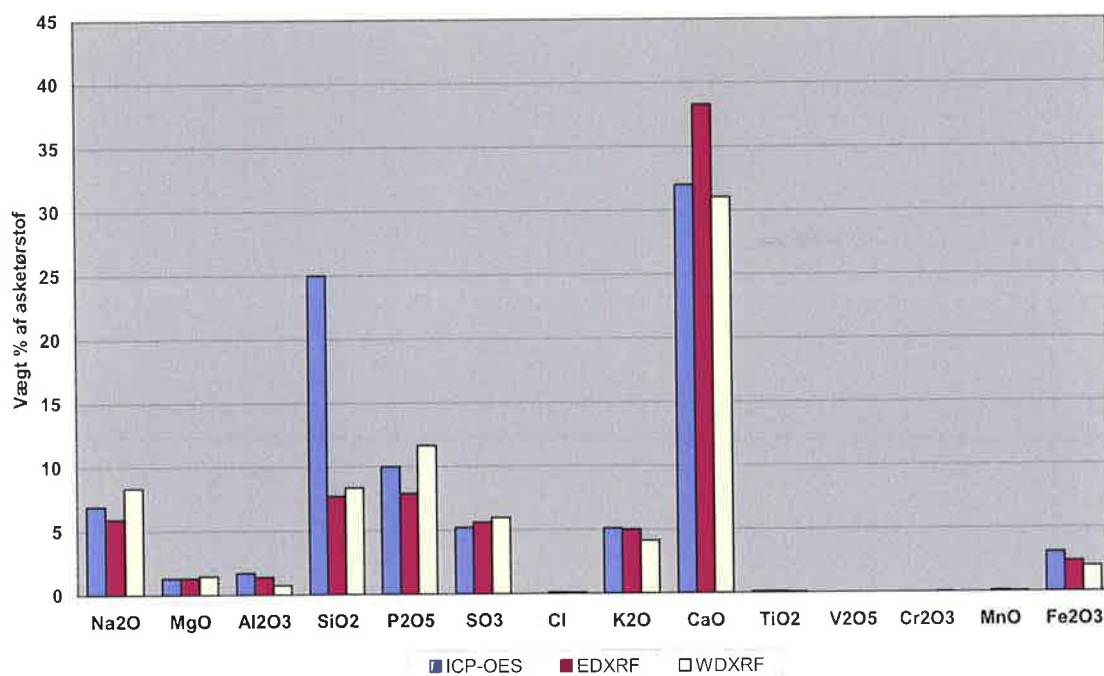
Askeanalyse (% w/w af asketørstof)	Materiale				
	M1	M2	M3	M5	M6
Prøve nr.					
Biomasseart	Pektin	Kornafrens	Mask	Sheaskrå	Carragenan
Journal nr.	X4406	X4407	X4408	X4409	X4410
Cobalt Co	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Nikkel Ni	0,0089	0,0013	0,0009	0,0031	0,0019
Kobber Cu	0,016	0,0054	0,057	0,0060	0,0030
Zink Zn	0,027	0,040	0,26	0,045	0,010
Gallium Ga	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Germanium Ge	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Arsen As	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Selen Se	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Brom Br	0,0012	0,016	< 0,001	0,0030	0,015
Rubidium Rb	0,0026	0,0074	< 0,001	0,12	0,0023
Strontium Sr	0,094	0,017	0,070	0,033	0,048
Yttrium Y	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0035	0,0010
Zirconium Zr	0,0041	0,040	0,029	0,023	0,0063
Niobium Nb	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Molybdæn Mo	0,0057	0,0034	0,0057	0,00335	0,00105
Sølv Ag	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Cadmium Cd	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Indium In	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Tin Sn	0,0021	0,0019	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Antimon Sb	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Tellur Te	< 0,001	0,0013	0,0011	< 0,001	< 0,001
Iod I	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Caesium Cs	< 0,001	0,0026	0,0031	< 0,001	0,0013
Barium Ba	0,022	0,023	0,026	0,039	0,014
Lanthan La	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Cerium Ce	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Kviksølv Hg	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Thallium Tl	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Bly Pb	0,0022	< 0,001	0,0075	< 0,001	< 0,001
Bismuth Bi	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Askeanalyse (% w/w af asketørstof)	Materiale			
	M7	M8	M10	M13
Prøve nr.	Oliven	Cigar	Kaffe	Bark
Biomasseart	Oliven	Cigar	Kaffe	Bark
Journal nr.	X4411	X4412	X4413	X4414
Cobalt Co	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Nikkel Ni	0,0302	0,0021	0,011	0,014
Kobber Cu	0,022	0,0087	0,056	0,011
Zink Zn	0,024	0,017	0,026	0,17
Gallium Ga	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Germanium Ge	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Arsen As	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Selen Se	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Brom Br	0,012	0,072	0,024	< 0,001
Rubidium Rb	0,013	0,011	0,048	0,018
Strontium Sr	0,030	0,12	0,064	0,071
Yttrium Y	0,0012	< 0,001	0,0021	0,0022
Zirconium Zr	0,011	0,0033	0,024	0,024
Niobium Nb	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Molybdæn Mo	0,00535	0,00365	0,0054	0,00315
Sølv Ag	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Cadmium Cd	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0016
Indium In	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Tin Sn	< 0,001	< 0,001	0,0014	0,0013
Antimon Sb	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Tellur Te	0,0010	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Iod I	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Caesium Cs	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Barium Ba	0,014	0,029	0,072	0,34
Lanthan La	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Cerium Ce	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Kviksølv Hg	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Thallium Tl	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Bly Pb	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0026
Bismuth Bi	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Til analyseresultaterne < 0,001 % skal det bemærkes, at de ikke er udtryk for målemetodens detektionsgrænse. Værdien repræsenterer et konservativt skøn af, hvad man anser for rimeligt, når der oplyses numeriske værdier i forbindelse med tungmetalanalyse baseret på WDXRF.

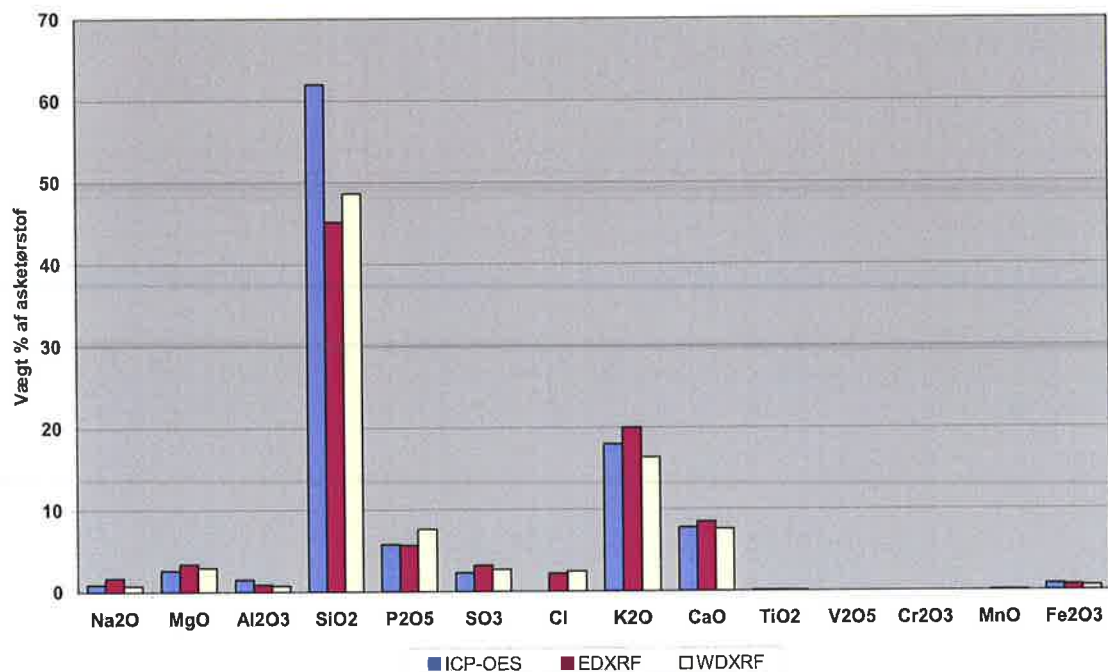
## 4.2. Sammenligning af røntgenanalyser med vådkemisk analyse

% w/w af asketørstof	M1 (Pektin)			M2 (Kornafrens)		
	ICP-OES	EDXRF	WDXRF	ICP-OES	EDXRF	WDXRF
Na <sub>2</sub> O	6,9	5,9	8,4	0,9	1,7	0,73
MgO	1,3	1,3	1,5	2,6	3,4	2,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	1,4	0,73	1,5	0,9	0,76
SiO <sub>2</sub>	25,0	7,7	8,4	62,0	45,2	49
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,0	7,9	12	5,8	5,7	7,6
SO <sub>3</sub>	5,2	5,6	6,0	2,3	3,2	2,7
Cl		0,1	0,071		2,2	2,5
K <sub>2</sub> O	5,1	5,0	4,1	18,0	20,0	16
CaO	32,0	38,3	31	7,8	8,5	7,6
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,052	0,1	0,1	0,060
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-	0,0018		-	0,0011
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,0	0,032		0,0	0,0048
MnO		0,1	0,049		0,1	0,062
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1	2,4	2,0	0,8	0,7	0,60
CO <sub>2</sub>	9,6	30,1		0,0	6,7	
Andet	0,0	-5,9		-1,8	1,6	
Sum	100	100		100	100	



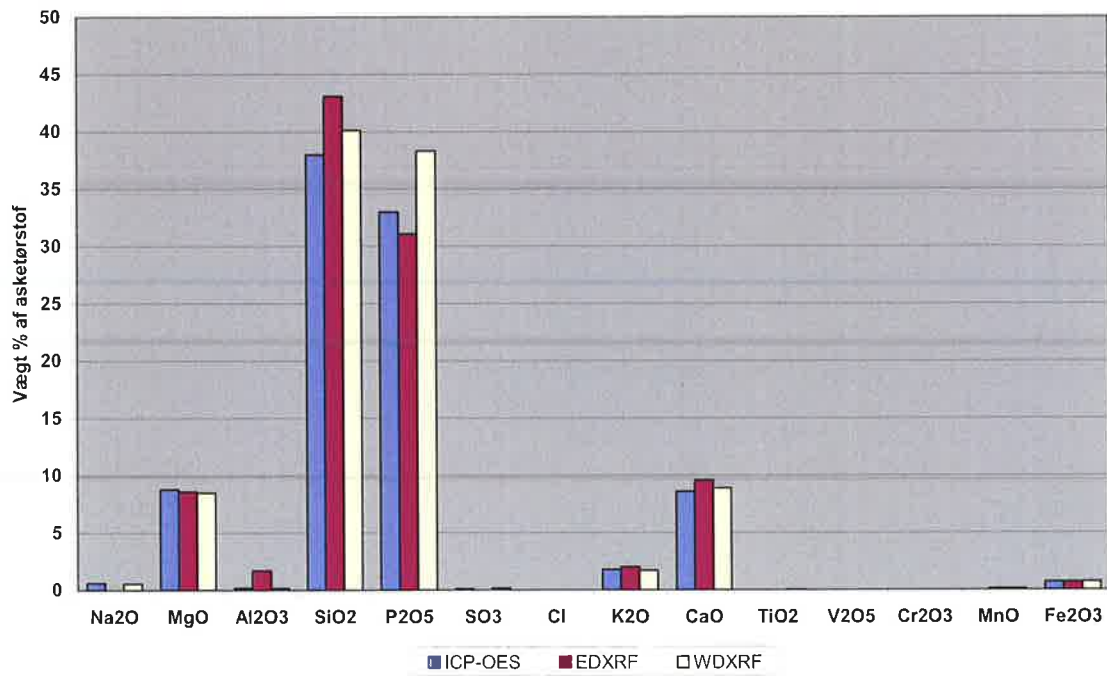
Figur 2: Askeanalyse M1, Pektin



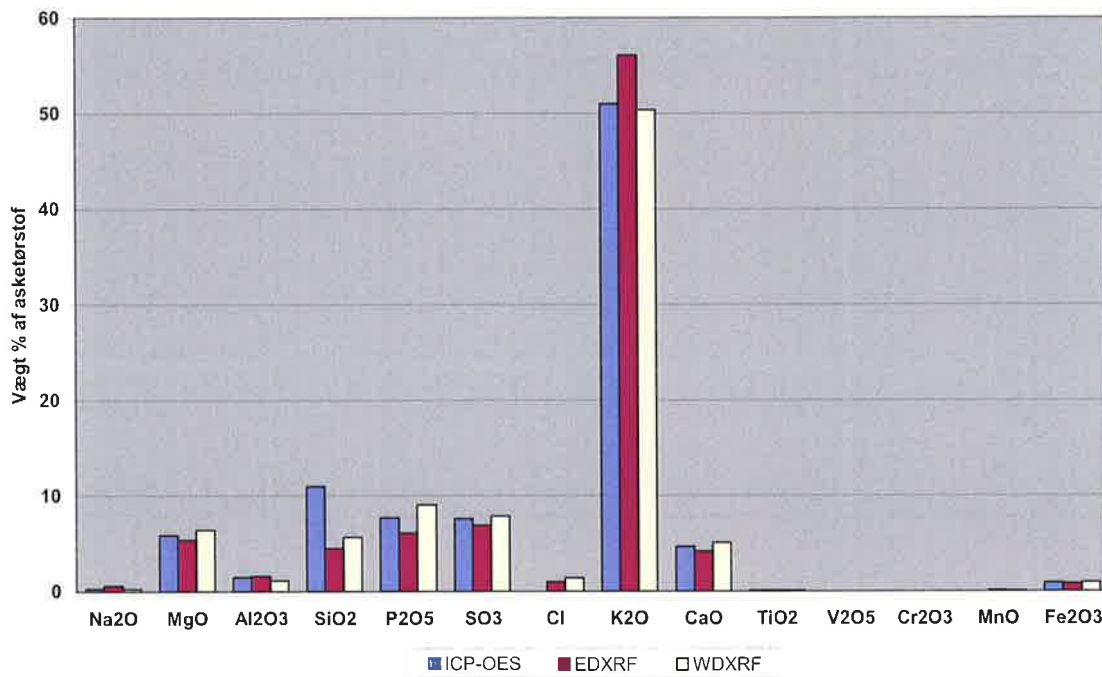


Figur 3: Askeanalyse M2, Kornafrens

% w/w af asketørstof	M3 (Mask)			M5 (Sheaskrå)		
	ICP-OES	EDXRF	WDXRF	ICP-OES	EDXRF	WDXRF
Na <sub>2</sub> O	0,6	-	0,56	0,3	0,6	0,26
MgO	8,8	8,6	8,5	5,9	5,4	6,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	1,7	0,17	1,5	1,6	1,2
SiO <sub>2</sub>	38,0	43,1	40	11,0	4,5	5,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33,0	31,1	38	7,7	6,1	9,0
SO <sub>3</sub>	0,1	-	0,18	7,6	6,9	7,9
Cl	-	0,0	< 0,001	-	1,0	1,4
K <sub>2</sub> O	1,8	2,0	1,7	51,0	56,1	50
CaO	8,6	9,6	8,9	4,7	4,2	5,1
TiO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,011	0,1	0,1	0,10
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,0004	-	-	0,0022
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,0	0,0041	-	0,0	0,0060
MnO	-	0,1	0,11	-	0,1	0,051
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	0,7	0,72	0,9	0,8	0,92
CO <sub>2</sub>	0,0	7,6	-	9,3	3,3	-
Andet	8,2	-4,5	-	0,0	9,3	-
Sum	100	100	100	100	100	100

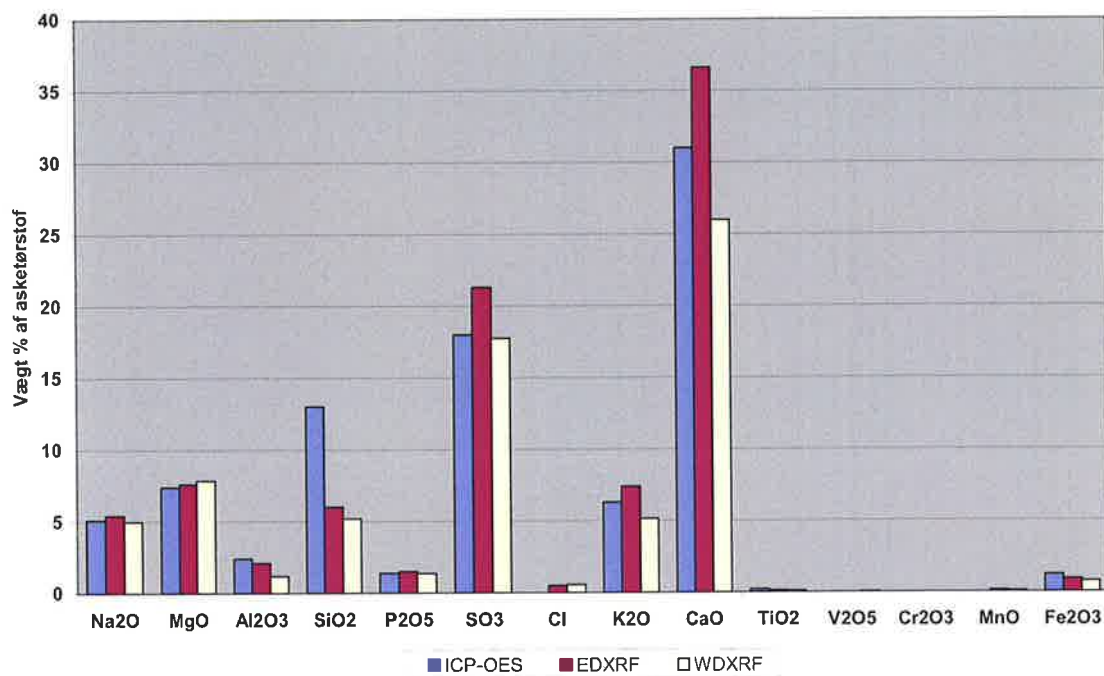


Figur 4: Askeanalyse M3, Mask

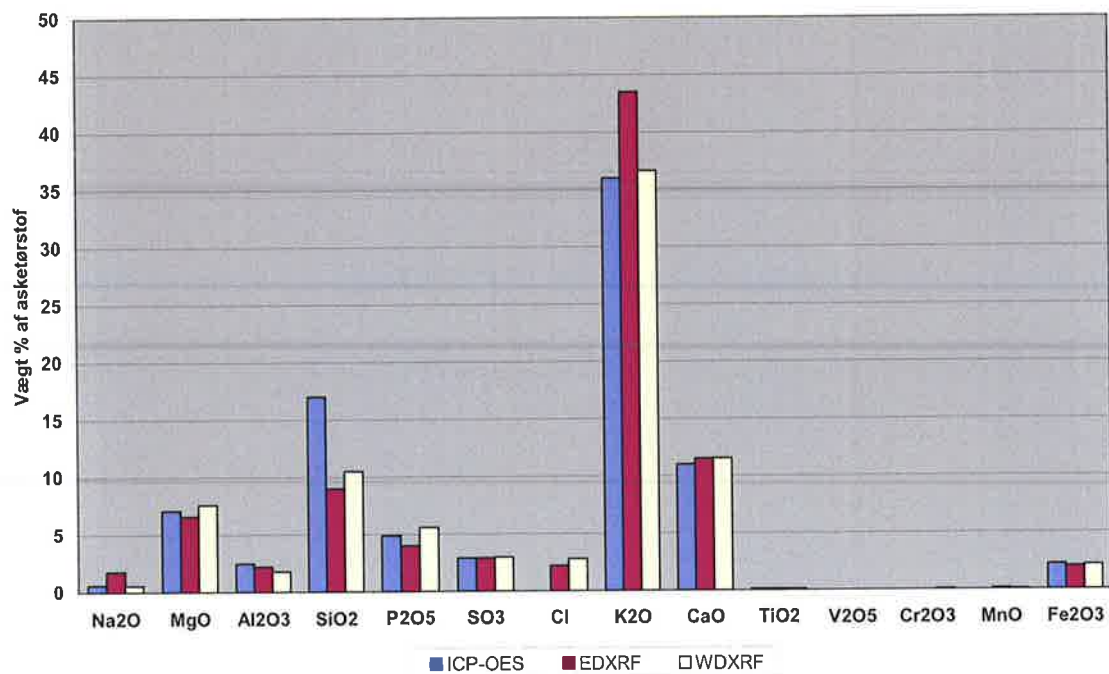


Figur 5: Askeanalyse M5, Sheaskrå

% w/w af asketørstof	M6 (Carragenan)			M7 (Oliven)		
	ICP-OES	EDXRF	WDXRF	ICP-OES	EDXRF	WDXRF
Na <sub>2</sub> O	5,1	5,4	5,0	0,6	1,8	0,55
MgO	7,4	7,6	7,8	7,1	6,6	7,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4	2,1	1,2	2,5	2,2	1,8
SiO <sub>2</sub>	13,0	6,0	5,2	17,0	9,0	11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,4	1,5	1,4	4,9	4,0	5,6
SO <sub>3</sub>	18,0	21,3	18	2,9	2,9	3,0
Cl		0,5	0,56		2,2	2,8
K <sub>2</sub> O	6,3	7,4	5,2	36,0	43,5	37
CaO	31,0	36,6	26	11,0	11,5	12
TiO <sub>2</sub>	0,2	0,1	0,083	0,1	0,1	0,11
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-	0,0069		-	0,0042
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,0	0,0029		0,0	0,056
MnO		0,1	0,062		0,1	0,051
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	0,9	0,75	2,2	2,0	2,1
CO <sub>2</sub>	14,1	28,7		15,7	9,1	
Andet	0,0	-18,2		0,0	5,0	
Sum	100	100		100	100	

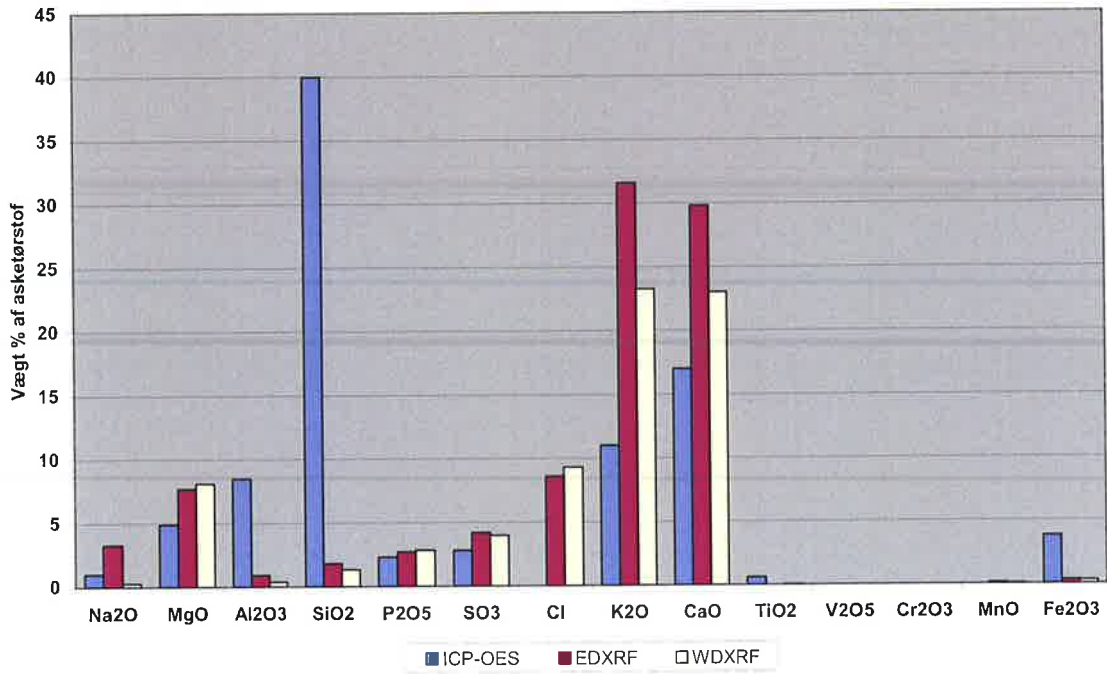


Figur 6: Askeanalyse M6, Carragenan

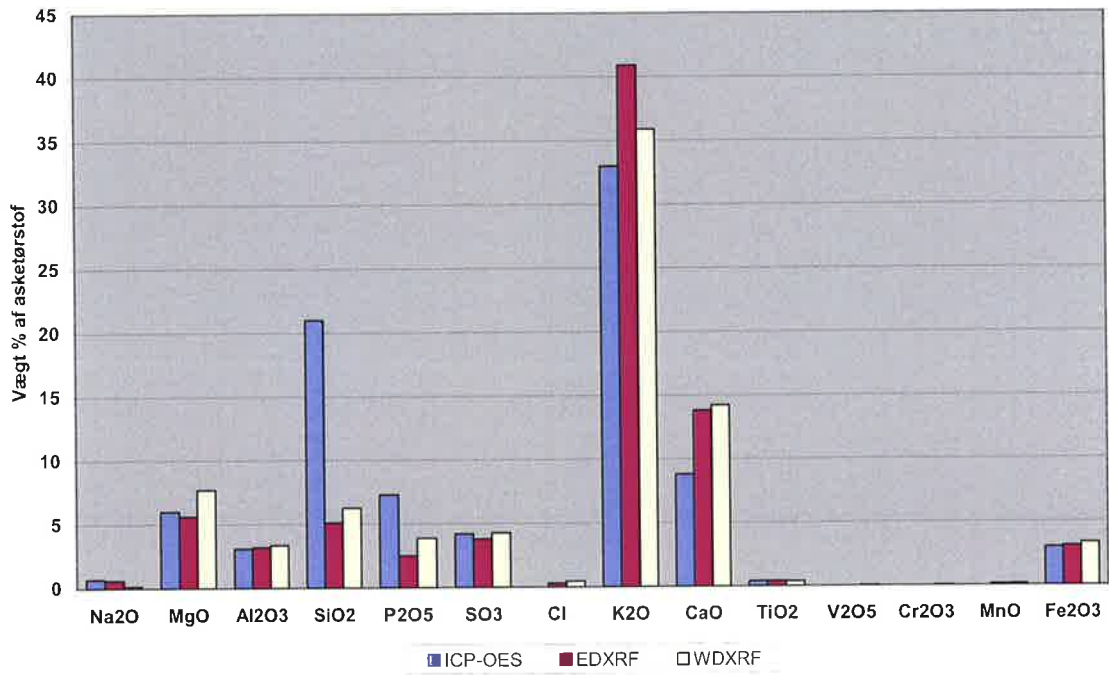


Figur 7: Askeanalyse M7, Oliven

% w/w af asketørstof	M8 (Cigar)			M10 (Kaffe)		
	ICP-OES	EDXRF	WDXRF	ICP-OES	EDXRF	WDXRF
Na <sub>2</sub> O	1,0	3,3	0,28	0,7	0,6	0,16
MgO	4,9	7,7	8,1	6,0	5,6	7,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	0,9	0,38	3,1	3,2	3,3
SiO <sub>2</sub>	40,0	1,8	1,3	21,0	5,1	6,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,3	2,7	2,8	7,3	2,5	3,9
SO <sub>3</sub>	2,8	4,2	4,0	4,2	3,8	4,3
Cl		8,6	9,3		0,3	0,44
K <sub>2</sub> O	11,0	31,6	23	33,0	40,9	36
CaO	17,0	29,8	23	8,8	13,8	14
TiO <sub>2</sub>	0,6	0,0	0,026	0,4	0,4	0,37
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-	0,0013		-	0,0075
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,0	0,0014		0,0	0,025
MnO		0,1	0,042		0,1	0,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8	0,3	0,26	3,0	3,1	3,4
CO <sub>2</sub>	8,2	23,3		12,5	10,9	
Andet	0,0	-14,3		0,0	9,7	
Sum	100	100		100	100	

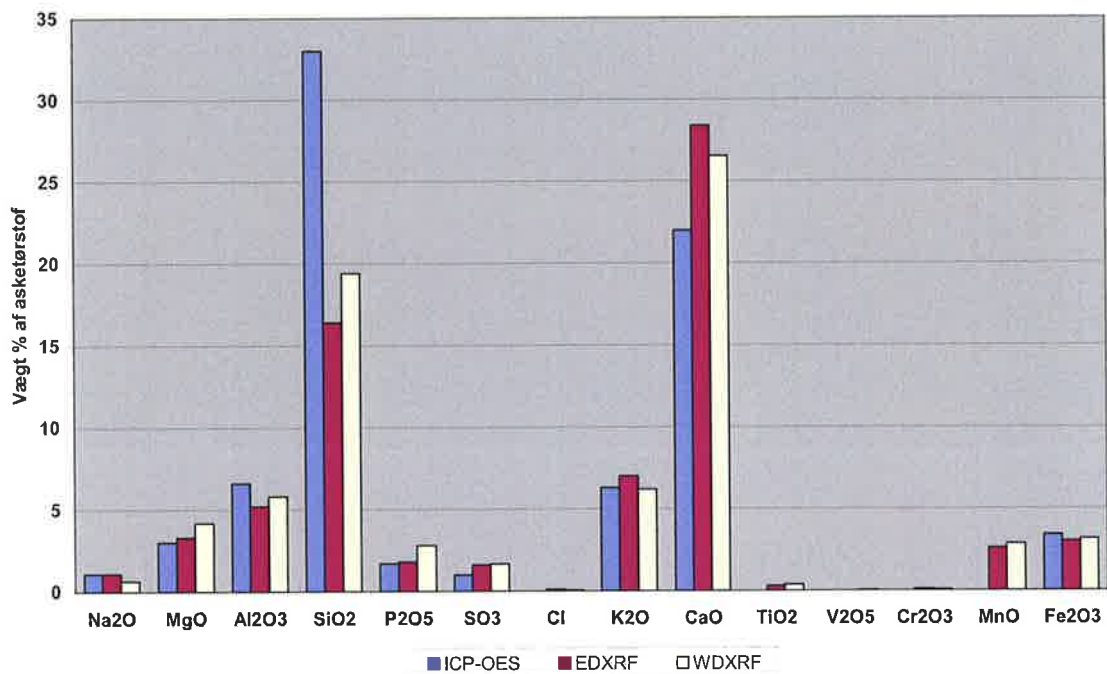


Figur 8: Askeanalyse M8, Cigar

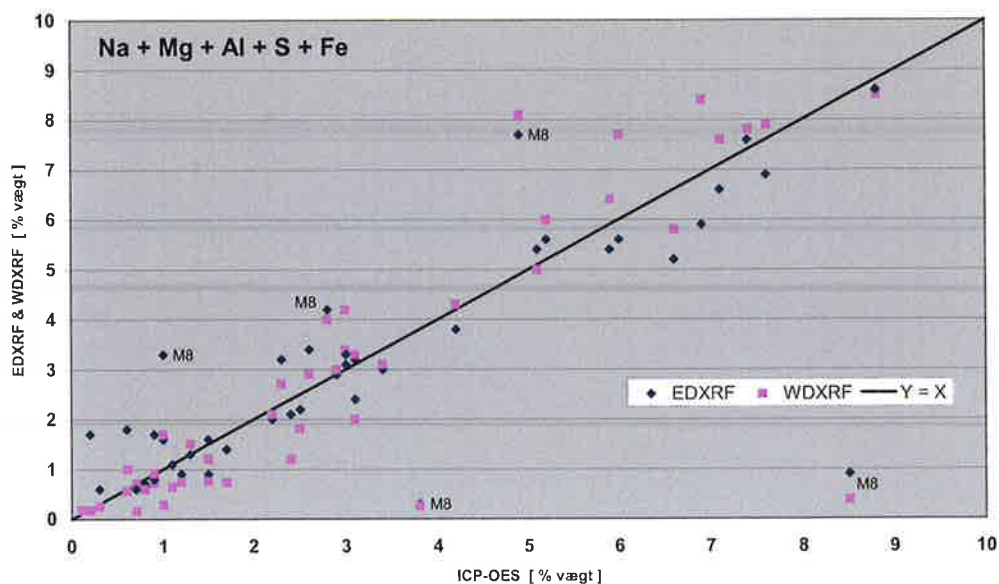


Figur 9: Askeanalyse M10, Kaffe

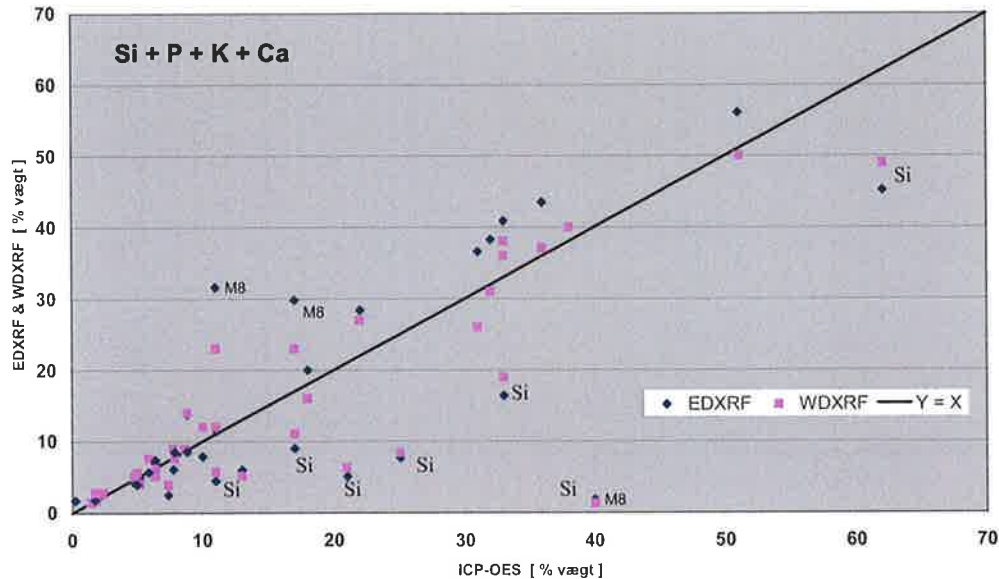
% w/w af asketørstof	M13 (Bark)		
	ICP-OES	EDXRF	WDXRF
Na <sub>2</sub> O	1,1	1,1	0,65
MgO	3,0	3,3	4,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,6	5,2	5,8
SiO <sub>2</sub>	33,0	16,4	19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,7	1,8	2,8
SO <sub>3</sub>	1,0	1,6	1,7
Cl		0,1	0,058
K <sub>2</sub> O	6,3	7,0	6,2
CaO	22,0	28,4	27
TiO <sub>2</sub>		0,3	0,37
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-	0,0083
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,1	0,059
MnO		2,6	2,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4	3,0	3,1
CO <sub>2</sub>	21,5	22,2	
Andet	0,4	6,9	
Sum	100	100	



Figur 10: Askeanalyse M13, Bark



Figur 11: Askens makroelementer ICP-OES vs røntgenanalyse



Figur 12: Askens makroelementer ICP-OES vs røntgenanalyse

Figur 11 og 12 viser, at der generelt er ret god overensstemmelse mellem referenceanalysemetoden, den vådkemiske ICP-OES og den hurtigere og mindre omkostningstunge røntgenanalyse. Bemærk at figur 11 omfatter grundstofferne natrium (Na), magnesium (Mg), aluminium (Al), svovl (S) og jern (Fe) i koncentrationsområdet 0 til 10 vægt% og figur 12 omfatter grundstofferne silicium (Si), fosfor (P), Kalium (K) og calcium (Ca) med højere koncentrationer. Generelt er overensstemmelsen størst ved lave kon-

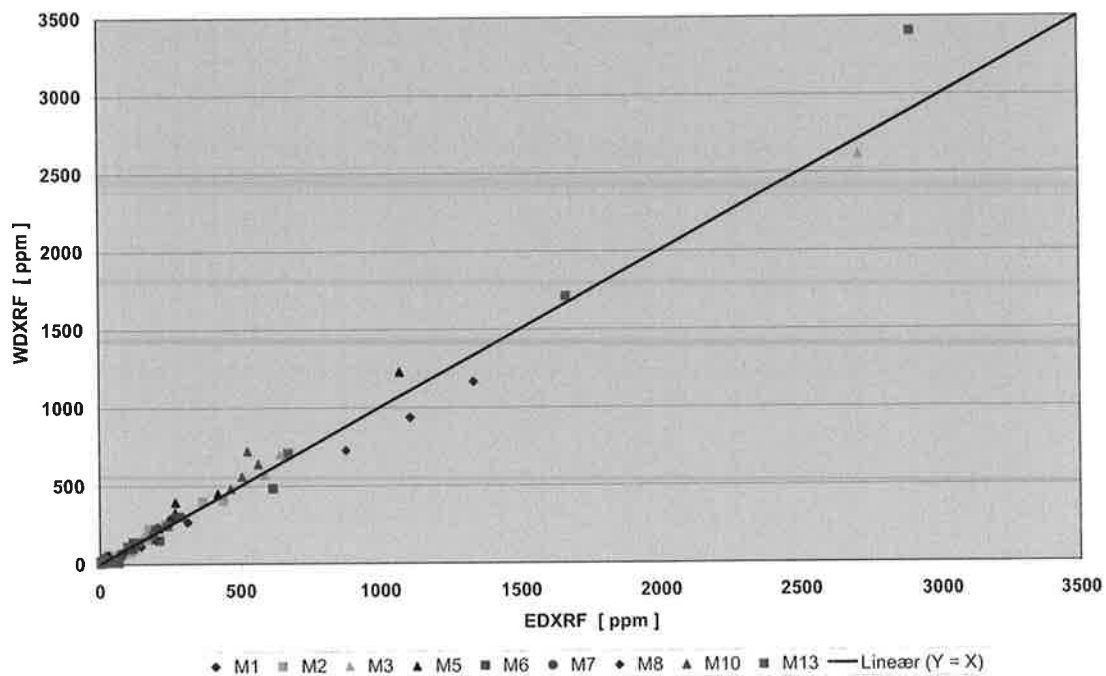
centrationer. Der forekommer dog nogle suspekke analyseresultater, som har en ting til fælles. De mest markante afvigelser har den fællesnævner, at de hidrører fra brændsel M8, cigaraffald. Her må der stilles spørgsmål ved, om ICP-OES analysen er foretaget på samme brændsel, der ligger til grund for røntgenanalysen. Forskellen er så markant, at der er berettiget tvil til dette brændsel. Ved nærmere undersøgelse viser det sig, at ICP-OES analysen er foretaget på en blanding af forskelligt produktionsaffald, som det ikke var muligt at genskabe. Nærværende analyser er foretaget på en delfraktion af cigaraffald. Resultater fra M8 bør derfor ikke tages i betragtning ved vurdering af resultater og analysemetoder. En anden påfaldende afvigelse findes for grundstoffet silicium (Si). Ved røntgenanalysen findes signifikant mindre Si end ved ICP-OES. Årsagen til dette er ikke fundet i nærværende projekt. Desuden kan det konstateres, at WDXRF resultaterne generelt ligger en smule tættere på referencemetoden end EDXRF. Overordnet kan det fastslås, at røntgenmetoder er egnet til karakterisering af biobrændsler og elementer i brændslernes aske.

#### 4.3. Tungmetaller i aske – Sammenligning af EDXRF og WDXRF

Askeanalyse (ppm w/w af asketørstof)	Materiale									
	M1		M2		M3		M5		M6	
Prøve nr.	ED	WD	ED	WD	ED	WD	ED	WD	ED	WD
EDXRF vs. WDXRF	ED	WD	ED	WD	ED	WD	ED	WD	ED	WD
Cobalt Co	19,4	< 10	23,7	< 10	17,4	< 10	20,7	< 10	28,5	< 10
Nikkel Ni	106	89	21,5	13	19,9	9,2	33	31	32,9	19
Kobber Cu	185	159	52	54	590	571	31,9	60	26,3	30
Zink Zn	313	267	441	402	2714	2615	420	451	119	99
Gallium Ga	0,9	< 10	2,5	< 10	<1,8	< 10	3,6	< 10	5,2	< 10
Germanium Ge	1,4	< 10	2,7	< 10	4,1	< 10	1,2	< 10	1,9	< 10
Arsen As	<2,0	< 10	<1,2	< 10	<2,3	< 10	<1,4	< 10	1,3	< 10
Selen Se	6,6	< 10	5,6	< 10	4,4	< 10	7,3	< 10	5,4	< 10
Brom Br	14	12	167	159	3,7	< 10	29,4	30	211	152
Rubidium Rb	35,3	26	82,9	74	11,1	< 10	1073	1230	37,4	23
Strontium Sr	1109	936	168	173	644	700	268	329	618	482
Yttrium Y	3,7	< 10	4,5	< 10	1,7	< 10	4,5	35	12,9	10
Zirconium Zr	58,9	41	368	400	256	294	209	229	77,8	63
Niobium Nb	<3,8	< 10	<3,4	< 10	<2,7	< 10	10,5	< 10	<3,4	< 10
Molybdæn Mo	20,7	57	10,5	34	46,4	57	<5,0	34	<3,9	11
Sølv Ag	<1,8	< 10	<1,5	< 10	<1,3	< 10	<1,8	< 10	<1,6	< 10
Cadmium Cd	11,3	< 10	11	< 10	11	< 10	8,8	< 10	21	< 10
Indium In	<1,6	< 10	<1,4	< 10	<1,3	< 10	11,6	< 10	<1,6	< 10
Tin Sn	32,7	21	<1,8	19	<1,7	< 10	13,2	< 10	<2,1	< 10
Antimon Sb	<2,1	< 10	<1,7	< 10	<1,6	< 10	<2,0	< 10	<1,9	< 10
Tellur Te	<2,5	< 10	<2,3	13	<2,1	11	<2,5	< 10	<2,4	< 10
Iod I	<4,1	< 10	<3,7	< 10	<3,6	< 10	<4,0	< 10	<4,0	< 10
Caesium Cs	20,1	< 10	<5,1	26	<4,9	31	<5,4	< 10	22,4	13
Barium Ba	191	219	175	229	223	265	269	395	120	138
Lanthan La	<10	< 10	9,4	< 10	22,6	< 10	<11	< 10	<10	< 10
Cerium Ce	<15	< 10	<14	< 10	15,6	< 10	<14	< 10	<14	< 10
Kviksølv Hg	7,5	< 10	2,1	< 10	6,1	< 10	3,4	< 10	2,2	< 10
Thallium Tl	10,6	< 10	8,8	< 10	9,5	< 10	9,8	< 10	11	< 10
Bly Pb	61,6	22	24,8	< 10	110	75	22,2	< 10	30,4	< 10
Bismuth Bi	9	< 10	6,1	< 10	5,6	< 10	6,6	< 10	8,8	< 10



Askeanalyse (ppm w/w af asketørstof)	Materiale							
	M7		M8		M10		M13	
	ED	WD	ED	WD	ED	WD	ED	WD
EDXRF vs. WDXRF								
Cobalt Co	25	< 10	13,5	< 10	24,2	< 10	30,1	< 10
Nikkel Ni	290	302	26,8	21	103	107	136	138
Kobber Cu	198	223	90,2	87	506	559	100	113
Zink Zn	235	243	197	168	238	257	1665	1710
Gallium Ga	4,8	< 10	1,2	< 10	7,2	< 10	6,9	< 10
Germanium Ge	1,7	< 10	3,6	< 10	2,1	< 10	1,5	< 10
Arsen As	<1,5	< 10	<1,2	< 10	<1,5	< 10	3,3	< 10
Selen Se	5,7	< 10	7,5	< 10	7	< 10	5,2	< 10
Brom Br	119	121	879	725	228	244	10,2	< 10
Rubidium Rb	135	133	146	113	466	481	187	184
Strontium Sr	266	300	1334	1165	565	639	672	707
Yttrium Y	5,9	12	<1,3	< 10	3,6	21	13,7	22
Zirconium Zr	122	109	35,7	33	202	239	240	244
Niobium Nb	<4,2	< 10	<4,1	< 10	17,3	< 10	17,3	< 10
Molybdæn Mo	<4,4	54	<4,3	37	18,2	54	20,7	32
Sølv Ag	<1,7	< 10	<1,8	< 10	<2,0	< 10	<2,2	< 10
Cadmium Cd	11,7	< 10	12,6	< 10	11,8	< 10	26,6	16
Indium In	<1,7	< 10	<1,9	< 10	<1,7	< 10	<2,1	< 10
Tin Sn	<2,1	< 10	<2,2	< 10	17,2	14	32	13
Antimon Sb	<2,0	< 10	<2,2	< 10	<2,0	< 10	<2,4	< 10
Tellur Te	<2,5	10	<2,6	< 10	<2,5	< 10	<2,8	< 10
Iod I	<4,2	< 10	19,9	< 10	<4,3	< 10	<5,3	< 10
Caesium Cs	18,2	< 10	<5,5	< 10	<5,6	< 10	66,6	< 10
Barium Ba	123	140	249	290	526	722	2895	3405
Lanthan La	<10	< 10	<11	< 10	<11	< 10	18,1	< 10
Cerium Ce	<15	< 10	<15	< 10	<15	< 10	<15	< 10
Kviksølv Hg	5,2	< 10	<2,2	< 10	3,1	< 10	6,4	< 10
Thallium Tl	11,3	< 10	8,8	< 10	11,9	< 10	9,5	26
Bly Pb	30,7	< 10	16,1	< 10	27,1	< 10	58,1	< 10
Bismuth Bi	7,2	< 10	8	< 10	6,2	< 10	6,2	< 10



For tungmetallernes vedkommende foreligger der ingen analyser fra ICP-OES. Her sammenlignes udelukkende de to røntgenmetoder EDXRF og WDXRF. Overensstemmelsen mellem de to metoder, som er anvendt i forskellige laboratorier og af forskellige analyseteknikere, med forskelligt udstyr, er bemærkelsesværdi. Igen ses, at korrelationen er højest ved lave koncentrationer. Til analyse af forureningsniveauet af forskellige biobrændsler er røntgenmetoderne særdeles velegnede, ja nærmest uundværlige, idet røntgen kræver mindre forbehandling af prøverne og er betydelig hurtigere end vådke-

#### 4.4. Undersøgelse af bibrændslernes fysiske egenskaber

##### 4.4.1 Slaggedannelse

Nedenfor er indsat billeder af den aske/slagge som er efterladt på risten under forsøgene. Det første billede er indsat som reference og viser askemængden efter afbrænding af 4,3 kg rene træpiller. De øvrige billeder viser askemængden efter afbrænding af 2,1 kg testbrændsel.



Figur 13. Aske/slagge på rist. Den omfattende aske/slagge betyder at en stor del af pillerne afbrændes/udglødes langt over risten og luftdyserne oppe i brændselsmagasinet, hvilket naturligvis ikke er fremmende for forbrændingskvaliteten.

Som det fremgår af billederne er der mindre aske/slagge fra kornafrens/bark og Pektin end fra de øvrige fem brændsler. Under forsøgene forløb forbrændingen da også bedst med disse to brændsler. Der dannedes lidt mere slagge end i de øvrige forsøg, sandsynligvis netop på grund af den bedre forbrænding og de lidt højere temperaturer i brænderen.

Brændslerne er tildelt følgende slagingskarakterer på en skala fra 1 til 5, hvor 1 er det mest uproblematisk brændsel og 5 er stærk slaggedannende.

Forsøg	Brændsel	Prøveidentitet	Samlet karakter
1	75% Mask & 25% shea	75M3M5	4
2	75% Carragenan & 25% shea	75M6M5	3
3	25% Kornafrens & 75% Bark	25M2M13	4
4	96% Kaffe & 4% Kaolin	96M10A4	3
5	15% Cigaraffald & 85% Kaffe	15M8M10	4
6	Pektin	M1	2
7	Rapshalm	R7	3

På basis af makroelementanalysen og vurderingen af brændslernes slagningsegenskaber er der foretaget en korrelationsanalyse, som viser hvilke grundstoffer fremmer en uhen-sigtsmæssig slaggedannelse. Korrelationsanalysen er baseret på data fra WDXRF-analyser.

		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
75M3M5	4	0,42	6,38	0,13	30,00	28,50	0,14	0,001	1,28	6,68
75M6M5	3	3,75	5,85	0,90	3,90	1,05	13,50	0,42	3,90	19,50
25M2M13	4	0,49	3,15	4,35	14,25	2,10	1,28	0,04	4,65	20,25
96M10A4	3	0,15	7,39	3,17	6,05	3,74	4,13	0,42	34,56	13,44
15M8M10	4	0,04	1,22	0,06	0,20	0,42	0,60	1,40	3,45	3,45
M1	2	8,40	1,50	0,73	8,40	12,00	6,00	0,07	4,10	31,00
Korrelationsfaktor		-0,87	0,07	0,09	0,35	0,07	-0,61	0,27	-0,23	-0,78

Korrelationsfaktorer tæt på "1" giver uønskede egenskaber, "0" giver ingen indflydelse og "-1" har en god indvirkning på asken. Det ses, at Na og Ca har en positiv virkning på asken, dvs disse elementer undertrykker slaggedannelsen. Si har en moderat slaggedannende effekt. Datagrundlaget er dog relativt beskedent, så de fundne korrelationsfaktorer bør tages med et vist forbehold. Endvidere har de tilsyneladende for små værdier for silicium (Si) naturligvis en indflydelse på korrelationsanalysen. Det anbefales, at foretage en korrelationsanalyse på basis af en større datamængde.

#### 4.5. Måling af klor- og svovlindhold i røggas samt askeresten/slagge

Ved forskningsforsøgene er grundstofferne klor og svovl målt i røggassen inkl. svævestøv samt i askeresten. Summen af disse tre bidrag sammenlignes med klor- og svovlindhold fundet ved brændselsanalysen iht følgende ligning:

$$\text{Grundstof}_{\text{brændsel}} = \text{Grundstof}_{\text{røggas}} + \text{Grundstof}_{\text{aske}}$$

Massebalancens afvigelse fremgår af sidste kolonne i tabellerne nedenfor.

<b>Klor</b>		i brændsel	i røggas	i askerest	Differens
Fyringsforsøg		g/kg	g/kg	g/kg	%
1	75M3M5	0,29	0,64	0,02	+ 130
2	75M6M5	2,43	1,51	0,85	- 3
3	25M2M13	0,86	0,77	0,06	- 4
4	96M10A4	4,22	0,22	0,21	- 90
5	15M8M10	5,24	1,42	3,13	- 13
6	M1	0,34	0,33	0,01	0
7	Rapshalm	5,57	2,43	0,87	- 41

<b>Svovl</b>		i brændsel	i røggas	i askerest	Differens
Fyringsforsøg		g/kg	g/kg	g/kg	%
1	75M3M5	2,55	1,32	0,46	- 30
2	75M6M5	6,60	1,51	5,25	+ 2
3	25M2M13	0,61	0,51	1,08	+ 159
4	96M10A4	1,51	0,77	3,12	+ 158
5	15M8M10	1,99	0,89	4,56	+ 174
6	M1	1,02	0,51	0,15	- 35
7	Rapshalm	2,51	0,52	2,75	+ 30

Af tabellerne og diagrammet nedenfor fremgår, at massebalancen for klor i de fleste fyringsforsøg viser fine overensstemmelser. Ved forsøg 6, 2 og 3 genfindes den samme mængde klor i røggas og aske, som der er i brændslet. Ved forsøg 5 og 7 er genfindingen af klor acceptabel. Ved forsøg 1 og 4 er der ingen overensstemmelse. Knap så positiv ser det ud for svovl balancen. Her viser kun forsøg 2 et fint resultat. Forsøg 1, 6 og 7 har acceptable resultater for svovl genfindning og forsøg 3, 4 og 5 viser dårlige resultater.

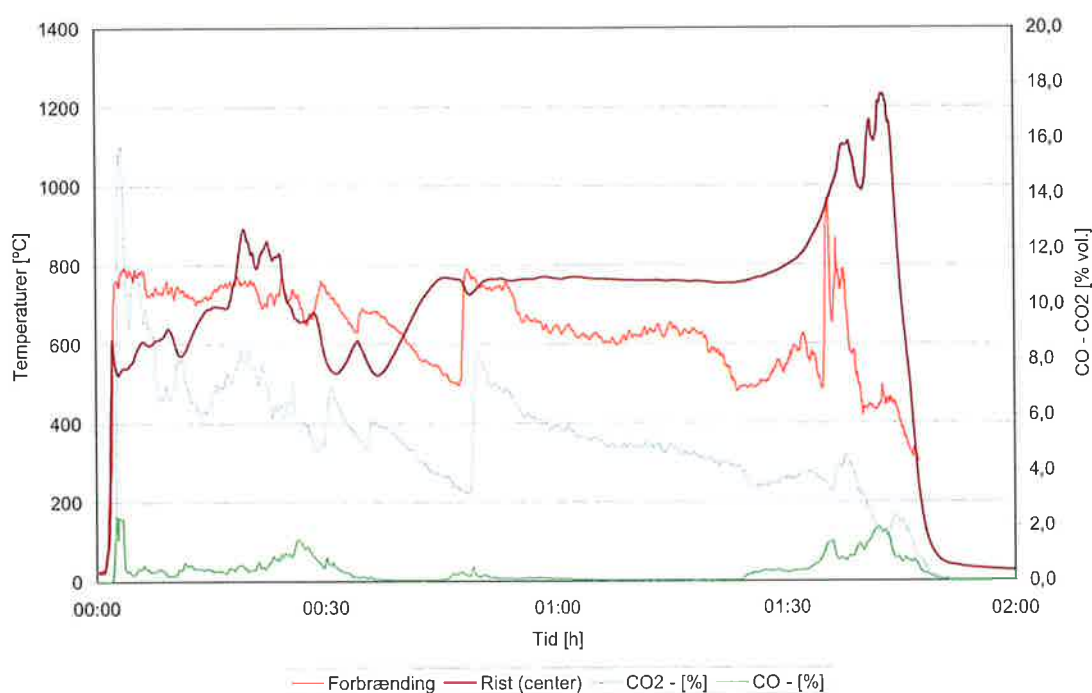
Klor- og svovlmålinger i røggas er foretaget ved afbrænding af brændselsprøver på Teknologisk Instituts slaggeanalysator. Slaggeanalysatoren er konstrueret til at undersøge pelleterede biobrændsels slaggedannende egenskaber. Analysatorens normale arbejdsområde er 15-16 kW på træpiller. I dette projekt er der imidlertid kørt ved reduceret ydelse, idet indledende forsøg har vist at slagge analysatoren præstere en renere forbrænding ved ydelser op til ca. 9 kW. Forbrændingskvaliteten er uden betydning, når der kun ses på slaggedannelse, men afgørende når det gælder analyse af røggassammen-

sætning. I forbindelse med røggasmålinger er analysatoren er derfor indreguleret til at yde 8-9 kW på træpiller.

Ved afbrænding af brændselsprøverne er der målt  $\text{CO}_2$ , CO, S og Cl i røggassen.  $\text{CO}_2$  og CO er målt med gasanalysator, mens S og Cl indholdet er målt iht. modificeret DS/EN 1911. Fra en røggasopvarmet glassonde ledes den udsugede delstrøm direkte ned i en vaskeflaske, som er efterfulgt af en "Petersen kolonne", der består af to vasketrin, med integreret planfilter (glasfilter G3). Elueringsvæsken i de tre vasketrin består af en opløsning af 2,7 mM natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )/1,0 mM natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ). Efter hver prøvetagning er glassonden omhyggeligt udskyllet med elueringsvæske. Analysen af væsken er foretaget ionkromatografisk iht. DS/EN ISO 10304-2 Bestemmelse af opløste anioner med væskechromatografi af ioner.

Fyringsforsøgene har vist at det er problematisk at opnå en stabil forbrænding, når der anvendes brændsler med højt askeindhold, som i tillæg danner både slagge og bro (af brændslet) over risten. Ved disse brændsler er forbrændingen forløbet meget ujævnt og det har været nødvendigt, at røre op i brændslet flere gange, blot for at holde forbrændingen i gang.

Nedenfor ses som eksempel rist- og forbrændingstemperatur samt CO /  $\text{CO}_2$  under forsoget med rapshalm (prøve nr.: 7 - 5297).



Figur 14: Temperaturer og  $\text{CO}_2$ /CO under forsøg med rapshalm.

Som det ses af figuren, er forbrændingskvaliteten meget mangelfuld og ustabil. Umiddelbart efter opstart falder forbrændingstemperaturen og  $\text{CO}_2$ . Låget til magasinet åbnes og der røres op i brændslet tre gange hhv. efter 10 min 30 min og 36 min. Efter 48 min åbnes endeligt og låget efterlades åbent, hvorefter det resterende brændsel gløder lang-

somt ud. Der ses markante stigninger, i primært CO<sub>2</sub> hver gang låget åbnes og brændslet omrøres, men den falder hurtigt når låget igen lukkes. Til sammenligning, ligger CO<sub>2</sub> omkring 14 % og CO<sub>målt</sub> under 50 ppm gennem hele forløbet når der afbrændes rene træpilller.

Røggassen til Cl- og S-analyserne er udtaget i den første del af forsøget, i eksemplet ovenfor fra 4 min efter opstart og 35 min frem. Som nævnt har det været nødvendigt tre gange gennem den periode at åbne til brændselsmagasinet og omrøre brændslet. Dette kan have påvirket prøveudtagningen til vaskeflaskerne og dermed resultaterne for Cl og S, men i hvilket omfang det i givet fald er tilfældet, er meget usikkert.

#### 4.6. Sammenligning af klor- og svovlindhold i hhv. brændsel og aske

For at få et indtryk af, hvor meget af brændslets klor- og svovlindhold afgives ved foraskning, er brændslets klor- og svovlindhold omregnet til askebasis. Denne værdi vil normalt være større end værdier, som fremkommer ved direkte analyse af asken, idet den brændselsbaserede værdi er den maksimalt opnåelige værdi, såfremt alt stof forbliver i asken. Organisk bunden klor og svovl vil fortrinsvis omdannes til flygtige forbrændingsprodukter, som emitteres gasformigt ved foraskning af brændsler. Uorganiske klor og svovlforbindelser vil derimod fortrinsvis genfindes i asken.

		Forsøg 1 75M3M5	Forsøg 2 75M6M5	Forsøg 3 25M2M13	Forsøg 4 96M10A4	Forsøg 5 15M8M10	Forsøg 6 M1	Forsøg 7 Raps
Cl i aske (tør)	%	-	-	-	-	-	-	-
Klor i aske (tør, ref. metode)	%	-	-	-	-	-	-	-
Klor i aske (tør, EDXRF) *	%	0,25	0,63	0,59	0,07	1,57	0,07	-
Klor i aske (tør, WDXRF) *	%	0,35	0,77	0,66	0,07	1,77	0,07	-
Klor i aske (tør, WDXRF) **	%	0,055	0,97	0,072	0,079	1,1	0,041	1,3
Klor i brændsel (våd)	%	0,03	0,21	0,08	0,37	0,47	0,03	0,51
Fugt	%	11,8	12,6	6,85	10,91	11,17	12,0	8,5
Klor i brændsel (tør, ref. metode)	%	0,03	0,24	0,09	0,42	0,52	0,03	0,557
Klor i brændsel ved EDXRF	%	0,04	0,26	0,29	0,04	0,98	0,04	-
Klor i brændsel ved WDXRF	%	0,02	0,23	0,07	0,03	0,30	0,03	-
Aske v. 550 °C (våd)	%	3,7	7,7	7,5	25,5	25,5	1,2	-
Aske v. 550 °C (tør)	%	4,2	8,8	8,3	26,0	28,5	1,4	6,7
Klor i aske ***	%	0,6	2,6	2,3	1,9	3,8	2,5	8,3
Afvigelse (Cl i aske)	%	976	171	3042	2273	247	5998	540
Specifik brændselsforbrug	kg/h	1,28	1,14	1,66	1,37	0,96	1,92	1,06
Måletid	h	0,60	0,82	0,85	0,58	0,6	0,87	0,58
Brændselsforbrug	kg	0,768	0,935	1,411	0,795	0,576	1,670	0,615
Aske ved slagningsforsøg	%	4,5	7,2	4,0	4,9	6,8	1,0	3,7
Klor i aske ****	%	0,6	3,4	2,1	8,6	7,7	3,4	15,1
Afvigelse (Cl i aske)	%	1055	248	2872	10804	601	8215	1059

\* Værdierne er beregnet på basis af analyser på aske fra de rene brændsler og forsøgsbrændslernes forholdsmæssige sammensætning.

\*\* Værdierne er baseret på askeanalyser fra de blandede forsøgsbrændsler.

\*\*\* Klorkoncentrationen i asken er beregnet på basis af brændselsanalyser af de rene brændsler samt forsøgsbrændslernes forholdsmæssige sammensætning og askeindhold.

\*\*\*\* Klorkoncentrationen i asken er beregnet på basis af askeanalyser fra de blandede forsøgsbrændsler og askeindhold fundet ved fyringsforsøg.

Afvigelserne er beregnet i forhold til \*\*.

Det ses, at ”klor i aske \*\*\*” er markant større end ”klor i aske \*\*”. Dette betyder, at brændslets klorindhold i overvejende grad må foreligge som organisk bunden klor og derfor fortrinsvis emitteres som et flygtigt forbrændingsprodukt, formentlig i form af HCl. Dette er helt i overensstemmelse med måleværdierne, som er fundet ved fyringsforsøgene. Her genfindes ligeledes hovedparten af kloremissionen i røggassen, på nær ved forsøg 5.

		Forsøg 1 75M3M5	Forsøg 2 75M6M5	Forsøg 3 25M2M13	Forsøg 4 96M10A4	Forsøg 5 15M8M10	Forsøg 6 M1	Forsøg 7 Raps
SO <sub>3</sub> i aske (tør)	%	1,98	15,40	1,33	4,03	3,99	5,20	
Svovl i aske (tør, ref. metode)	%	0,79	6,16	0,53	1,61	1,60	2,08	
Svovl i aske (tør, EDXRF) *	%	0,58	5,90	0,66	1,80	1,27	1,87	
Svovl i aske (tør, WDXRF) *	%	0,84	6,11	0,77	2,29	1,69	2,39	
Svovl i aske (tør, WDXRF) **	%	1,1	6,0	1,3	1,2	1,6	1,1	4,1
Svovl i brændsel (våd)	%	0,23	0,58	0,06	0,13	0,18	0,09	0,23
Fugt	%	11,8	12,6	6,85	10,91	11,17	12,0	8,5
Svovl i brændsel (tør, ref. metode)	%	0,26	0,66	0,06	0,15	0,20	0,10	0,251
Svovl i brændsel ved EDXRF	%	0,25	0,56	0,25	0,08	0,37	0,08	
Svovl i brændsel ved WDXRF	%	0,37	0,69	0,06	0,20	0,34	0,21	
Aske v. 550 °C (våd)	%	3,7	7,7	7,5	25,5	25,5	1,2	
Aske v. 550 °C (tør)	%	4,2	8,8	8,3	26,0	28,5	1,4	6,7
Svovl i aske ***	%	6,3	7,3	1,5	5,6	1,5	7,5	3,8
Afvigelse (S i aske)	%	691	18	176	249	-4	261	-8
Specifik brændselsforbrug	kg/h	1,28	1,14	1,66	1,37	0,96	1,92	1,06
Måletid	h	0,60	0,82	0,85	0,58	0,6	0,87	0,58
Brændselsforbrug	kg	0,768	0,935	1,411	0,795	0,576	1,670	0,615
Aske ved slagningsforsøg	%	4,5	7,2	4,0	4,9	6,8	1,0	3,7
Svovl i aske ****	%	5,7	9,2	1,5	3,1	2,9	10,2	6,8
Afvigelse (S i aske)	%	618	49	187	92	84	392	66

\* Værdierne er beregnet på basis af analyser på aske fra de rene brændsler og forsøgsbrændslernes forholdsmæssige sammensætning.

\*\* Værdierne er baseret på askeanalyser fra de blandede forsøgsbrændsler.

\*\*\* Svovlkoncentrationen i asken er beregnet på basis af brændselsanalyser af de rene brændsler samt forsøgsbrændslernes forholdsmæssige sammensætning og askeindhold.

\*\*\*\* Svovlkoncentrationen i asken er beregnet på basis af askeanalyser fra de blandede forsøgsbrændsler og askeindhold fundet ved fyringsforsøg.

Afvigelserne er beregnet i forhold til \*\*.

Det ses, at ”svovl i aske \*\*\*” er moderat større eller i samme størrelsesorden som ”svovl i aske (ref. metode)”. Dette betyder, at brændslets svovlindhold i overvejende grad må foreligge som uorganisk bunden svovl og derfor fortrinsvis forbliver i asken, formentlig i form sulfat-S. Dette er i god overensstemmelse med måleværdierne, som er fundet ved fyringsforsøgene. Her genfindes ligeledes hovedparten af svovlemissionen i asken, på nær ved forsøg 1 og 6.

For askens svovl-indhold i øvrigt ses en god overensstemmelse mellem referencemetodens analyseresultater og røntgen metodernes resultater. Det ses også, at WDXRF er gennemgående en smule tættere på reference resultaterne end EDXRF.



#### 4.7. Askens/slaggens karakterisering med henblik på genanvendelse

Det forventes, at de traditionelle biomasseressourcer træ og halm i løbet af en begrænset årrække vil komme under pres på grund af stigende efterspørgsel. Derfor har man i PSO projekterne 1996 og 5075 undersøgt en række agroindustrielle restprodukters anvendelighed som brændsel i kraftværker. Den årlige mængde af de undersøgte restprodukter anslås at udgøre i størrelsesordenen 400.000 tons i Danmark, hvorfor der er et betydeligt potentiale i forhold til storskala anvendelse. Det er nogle af disse agroindustrielle restprodukter der indgår i dette projekt.

I PSO 6356: *"Nyttiggørelse af askefraktioner fra alternative biobrændsler anvendt i kraftværker"* er de fem blandingsasker fra dette projekt undersøgt ved fraktionering og udvaskningstests. Formålet med dette har i første række været at undersøge tilgængeligheden af og muligheden for at vaske næringsstofferne ud af askerne.

K, Cl, S er vandopløselige i de fleste af de analyserede askefraktioner. De kendte metoder til at fraseparere K fra askerne vil derfor formentligt være anvendelige. Imidlertid er indholdet af K, Cl og S lavere i de analyserede asker end i flyveaske fra halmfyrede værker.

Opløseligheden af P i de analyserede asker er generelt meget lav. Hvis man tilsætter syre ( $\text{pH} < 2$ ) kan den opløselige andel af P i alle askerne imidlertid forøges fra 0-10% til 10-70%. Dette kan formentligt forbedres yderligere ved at optimere L/S (liquid/solid) forholdet.

Ni, Cr og Cd er kun delvist opløselige i svovlsyre, og disse stoffer vil der for i et vist omfang fortsat være tilbage i den faste del efter udvaskning. Dette betyder, at det på den måde bliver muligt at separere tungmetallerne fra næringsstofferne

Den enkleste måde at nyttiggøre aske fra afbrænding af biomasse er at anvende asken direkte som gødningsmiddel på landbrugs- eller skovarealer. I Danmark regulerer den såkaldte Bioaskebekendtgørelse anvendelsen af halm og træaske i land- og skovbruget. De agroindustrielle biomasseprodukter falder imidlertid ikke ind under denne bekendtgørelse, og udspreddning af disse asketyper reguleres derfor i henhold til Slambekendtgørelsen.

Fælles for askerne er, at de indeholder fosfor og kalium i varierende omfang, og kan derfor sammenlignes med PK-gødninger. Sammensætning og koncentration afhænger i høj grad af brændselstype. Således varierer kaliumindholdet fra 5,1 til 22 pct., og K/P-forholdet mellem 0,5 og 5,4. Askerne vil derfor have højst forskellig anvendelighed i forskellige gødkningssituationer, idet man med PK-gødning ønsker at opfylde behovet for fosfor og kalium.

Hvis indholdet af magnesium er højt i forhold til indholdet af kalium og fosfor kan det betyde at tilførslen af magnesium vil være højere end planternes behov, og der vil ske en uhensigtsmæssig akkumulering af magnesium i jorden.

Sammensætningen af askerne er indbyrdes så forskellige, at det ikke sammenfattende kan vurderes, i hvilke situationer asken efter biobrændsler vil have den optimale sammensætning. Imidlertid har ingen af de vurderede asker en sammensætning af næringsstoffer, som gør dem uegnede til gødskningsformål.

Partikelstørrelse af de forskellige asker er ikke oplyst. Fra andre projekter med halm- og flisaske vides det imidlertid, at partikelstørrelsen af bundaske typisk er relativ stor (typisk mere end halvdelen større end 4 mm) og partikelstørrelsen af flyveaske er relativ lille (typisk mere end 90 pct. mindre end 0,5 mm) (Hansen, 2004). Varierende og uensartet vandindhold vil derudover medvirke til, at både partikelstørrelse og rumvægt vil variere mellem partier og indenfor partier af aske. Umiddelbart vurderes det, at det med aske vil være vanskeligt at opnå en doseringsnøjagtighed og en spred bredde på niveau med handelsgødning. Hvis dette skal opnås, vil det formentlig være nødvendigt med en form for pelletering.

Kommunekemi A/S har udviklet en metode til oparbejdning af halmaske. Baggrunden herfor har været, at især flyvasken fra afbrænding af halm ofte indeholder tungmetaller – specielt Cadmium – i koncentrationer, der umuliggør direkte udspredning. På basis af erfaringerne fra halmflyveaske har Kommunekemi nu startet udviklingen af en proces for genanvendelse af fosfater fra fosfatholdige affaldsprodukter fra landbrug, kommunale rensningsanlæg og industri. Målet er, at et færdigt produktionsanlæg med en kapacitet på 50.000 tons restprodukter om året skal stå færdigt inden udgangen af 2011. På grundlag af de gennemførte analyser i PSO 6356 mener Kommunekemi ikke, at der vil være problemer i at oparbejde de foreliggende asker fra agroindustrielle biomasser.

Med hensyn til deponi skal der foretages analyser for at konstatere om nogle af de analyserede asker kan blive betragtet som farligt affald i henhold til EU's direktiv om deponering af affald (EU 1999/31/EF). I henhold til Rådets beslutning (EU 2003/33/EF) skal der skelnes om askerne kan deponeres på deponier til ikke-farligt affald, eller på deponier til farligt affald. Derfor er det særdeles relevant at se på muligheder for fraktionering og oparbejdning af askerne, således at deponi kan undgås.

#### 4.8. Sammenligning med resultater fra PSO 5075

For-søg	Brændsel	Rangordning FORCE	Samlet karakter TI	Samlet karakter DTU
1	75% Mask & 25% shea	5	4	2,6
2	75% Carragenan & 25% shea	4	3	1,8
3	25% Kornafrens & 75% Bark	6	4	2,0
4	96% Kaffe & 4% Kaolin	1	3	2,0
5	15% Cigaraffald & 85% Kaffe	2	4	1,0
6	Pektin	3	2	2,4
7	Rapshalm	ingen	3	ingen

Da brændslerne har været gennem andre test i PSO 5075 er det relevant at sammenligne om de forskellige metoder kan identificere de samme gode og dårlige brændsler.

FORCE Technology har udviklet en metode til bestemmelse af askesmelteforløb, som benævnes "Melt Area Fraction" (MAF). Metoden er specielt egnet til bioasker, der typisk udviser begyndende smeltning ved relativt lave temperaturer. Ved MAF-metoden anvendes et stereomikroskop (ca. 100X forstørrelse), som er udstyret med varmebord (max. 1200<sup>0</sup> C) og digitalt kamera. Under opvarmningen af prøven (10<sup>0</sup> C/minut), typisk i nitrogenatmosfære, tages et billede hvert 5 sekund. Under smelteprocessen konverteres fast stof til transparent smelte og arealet A af den resterende prøves "silhuet" beregnes ved hjælp af billedbehandling. Resultatet er en kontinuerlig kurve, hvor arealandelen  $(1 - A/A_{550}) \times 100 \%$  angives som funktion af temperaturen. A<sub>550</sub> er arealet ved begyndelsestemperaturen 550<sup>0</sup> C. Prøverne er rangordnet med 1 som bedst efter MAF-resultaterne. Rangordningen er foretaget ud fra en kvalitativ vurdering af arealet under kurven samt kurvernes indbyrdes beliggenhed hvor kaffe med kaolin som additiv har den højeste rang af de 6 brændsler.

Teknologisk Instituts slaggeanalyser (se afsnit 4.4) har tildelt slagingskarakterer på en skala fra 1 til 5, hvor 1 er det mest uproblematisk brændsel (rent træ) og 5 er stærk slaggedannende. Her er pektin bedst med karakteren 2.

På DTU, Institut for Kemiteknik har brændslerne gennemgået ligevægtsberegninger, STA forsøg samt suspensionsfyringsforsøg. I en ligevægtsberegning bestemmes et stofs fase tilstand som funktion af temperatur og tryk. Temperaturområdet er fra 500<sup>0</sup> C til 1600<sup>0</sup> C. STA (Simultaneous Thermal Analysis) er en videreudvikling af TGA analyser og benyttes til at vurdere askens smelte og fordampningsmæssige egenskaber op til 1500<sup>0</sup> C. Suspensionsfyringsforsøgene simulerer forholdene i en støvfyrer kraftværkskedel. Flyveasken i røggassen opsamles på en sonde der er opvarmet til en typisk overhedertemperatur, f.eks 520<sup>0</sup>C. Omfanget af belægninger på sonden og deres korrosive egenskaber er afgørende for karaktergivningen. Disse tre undersøgelser er sammen med brændselsanalyserne vurderet i en karakterskala fra 1 til 3, hvor 3 er bedst (rent træ) og 1 er dårligt (halm). Her får mask blandet med shea den bedste karakter 2,6.

I sammenligningen mellem de tre metoder har ingen ramt samme brændsel som det bedste, men DTUs næstbedste er det samme som TIs bedste. DTUs ringeste brændsel svarer til TIs ringeste. FORCEs bedste MAF rang (kaffe med kaolin) får middelkarakter hos TI og DTU. DTUs bedste får dårlige karakterer både hos TI og FORCE. Samlet set er der bedst overensstemmelse mellem TI og DTU uden at der dog er fuld enighed i bedømmelsen.

## REFERENCELISTE

/1/: Peter Christensen, Lene Nielsen, Chris Smith, Simon T. Andersen, Troels B. Christoffersen, Anne Lise Søndergaard: Combustion analyses of particles implementing newer biofuel resources in European countries. 2004. Department of Biomass Analysis. Report no. 5478.

/2/: CO<sub>2</sub> neutrale brændsler anvendelighed i kraftværkskedler. PSO 5075. Teknologisk Institut, 2005

/3/: Nyttiggørelse af askefraktioner fra alternative biobrændsler anvendt i kraftværker. PSO 6356. Teknologisk Institut 2008

/4/: Quality Characteristics of Biofuel Pellets. PSO 1996 og ENS J. nr. 51161/00-0028. Teknologisk Institut 2002.