



# **Kemisk fraktionering av avfallsbränslen – en jämförelse av metoder**

Anita Pettersson och Frida Claesson

**Kemisk fraktionering av avfallsbränslen**  
**– en jämförelse av metoder**

**Chemical Fractionation of Waste Fuels**  
**- A comparison between methods**

Anita Pettersson och Frida Claesson

Projektnummer WR-18  
År: 2009

**WASTE REFINERY**  
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut  
Box 857, 501 15 Borås  
[www.wasterefinery.se](http://www.wasterefinery.se)  
[wasterefinery@sp.se](mailto:wasterefinery@sp.se)  
ISSN 1654-4706

## Sammanfattning

Strävan efter energieffektivare och miljövänligare hantering av avfall har lett till att fler och fler avfallsfraktioner är aktuella för energiproduktion, såväl värme som elektricitet. Det ökade flödet av avfallsfraktioner med nya och varierande kemiska sammansättningar till förbränning ställer dock nya krav på förbränningsanläggningarna. Detta eftersom stora problem med beläggingsbildning, korrosion och bäddsintring kan uppstå i förbränningen vid till synes små förändringar i bränsleflödet in i förbränningskammaren, vilket kan leda till kostsamma produktionsstopp. I första hand är det alkalimetaller i kombination med klor som orsakar problem som påslag och korrosion.

För att undvika denna typ av problem söker man olika verktyg för att prediktera bränslets förbränningskaraktär. Två sådana verktyg är Åbo-metoden och CEN/TS 15105 som båda är kemiska karaktäriseringsmetoder som bygger på lakning. Åbo-metoden är en mer avancerad och därmed en mer tidskrävande metod jämfört med CEN/TS 15105. De syftar till att lösa ut och identifiera de föreningar som är reaktiva vid förbränning och därmed kan skapa problem. Båda metoderna är framtagna för karaktärisering av biobränslen men endast Åbometoden är utvärderad för avfallsbränslen. Denna studie syftade till att jämföra de båda metoderna genom att karaktärisera sex avfallsbränslen med varierande sammansättning samt fyra mer homogena bränslen: kol, halm, träpellets och kommunalt avloppsslam.

Analyserna visade att Åbo-metoden gav en något klarare bild av de reaktiva ämnena i avfallet jämfört med CEN/TS 15105. En fördel med Åbo-metoden framför CEN/TS 15105 är att man även analyserar den fasta rest som återstår efter lakningarna vilket ger en ämnesbalans över experimentet utan att det krävs antaganden. Jämförelserna av lakmetoderna visade att CEN/TS 15105-metoden inte löser stora delar av kalciuminnehållet i avfallen vilket gör att den reaktiva kalciummängden kraftigt underskattas med denna metod. Dessa kalciumföreningar är dock lösliga med Åbo-metodens ammoniumacetatsteg.

CEN/TS 15105-metoden har till sin fördel att den är en snabb och enkel metod som ger ett en god bild av vilka reaktiva ämnen som kommer att interagera i förbränningen med undantag av kalcium. Att metoden är snabb innebär också att den är mindre kostsam än den tidskrävande Åbo-metoden.

Med stöd av resultatet från utvärderingen av de två metoderna i denna studie föreslås en kombination av metoderna. CEN/TS 15105-metoden kan kompletteras med Åbo-metodens acetatsteg. På så sätt fås en snabbare metod än Åbo-metoden men med en förbättrad noggrannhet.

Nyckelord: Kemisk karaktärisering, avfallsbränslen, lakning, fraktionering

## Summary

Striving to improve the waste handling in an energy and environmental manner has led to an increased flow of waste fractions interesting for energy recovery by combustion, both for heat and power production. The increased flow of various waste fractions with varying chemical compositions results in new demands on the combustion plants. This because operational problems, such as bed sintering, corrosion and deposit formation resulting in expensive shut downs can be caused by relatively small changes in the fuel stream. It is primarily alkali metals in combination with chlorine that cause problems like fouling and corrosion.

To avoid these problems, tools for characterization of these fuels to predict combustion processes are needed. Two such tools are the Åbo- and the CEN/TS 15105 methods which both are chemical characterization methods based on leaching. The Åbo-method is a more advanced method and also more time consuming compared to the CEN/TS 15105-method. These methods aim to dissolve and identify the compounds that are reactive during combustion and therefore able to cause combustion problems. Both these methods are developed for the characterization of biofuels but only the Åbo-method has been evaluated for waste fuels. The aim of this study was to evaluate the two methods by characterization of six waste fuels with different composition. In addition also four more homogeneous fuels: coal, straw, wood pellets and municipal sewage sludge.

The analyses showed that the Åbo-method gave a more clear picture of the reactive elements in the waste fuel in comparison to the CEN/TS 15105-method. An advantage with the Åbo-method is also that the solid rest obtained after the leaching is analysed giving an element balance of the sample without having to make assumptions. The comparison of the methods showed that the CEN/TS 15105-method does not dissolve large parts of the available calcium in the waste fuel resulting in a large underestimation of the reactive calcium. These calcium compounds are dissolved by the ammonium-acetate step in the Åbo-method.

The benefits of the CEN/TS 15105-method are however that it is a fast and uncomplicated method giving a good picture of the reactive elements interacting during combustion with one exception, calcium. Since the method is fast, it is also less expensive than the more time-consuming Åbo-method.

With support from the results from this evaluation a combination of the two methods are suggested. The CEN/TS 15105-method could be complemented with the ammonium-acetate step from the Åbo-method. This should give a faster method than the Åbo-method but still with improved accuracy.

---

## Innehållsförteckning

<b>1</b>	<b>INLEDNING</b>	<b>1</b>
1.1	PROBLEMDISKUSSION	1
1.2	PROBLEMFÖRMULERING OCH MÅL	1
1.3	AVGRÄNSNINGAR	1
<b>2</b>	<b>BAKGRUND</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL OCH METODER</b>	<b>3</b>
3.1	BRÄNSLEN	3
3.2	ÅBO-METODEN	5
3.3	CEN/TS 15105	6
3.4	UTVALDA PARAMETRAR	6
<b>4</b>	<b>RESULTATREDOVISNING</b>	<b>8</b>
<b>5</b>	<b>RESULTATANALYS</b>	<b>13</b>
<b>6</b>	<b>SLUTSATSER</b>	<b>16</b>
<b>7</b>	<b>REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING</b>	<b>17</b>
<b>8</b>	<b>LITTERATURREFERENSER</b>	<b>18</b>

## Bilagor

<b>A</b>	<b>ANALYS AV BRÄNSLEPROVER</b>
----------	--------------------------------

# 1 Inledning

## 1.1 Problemdiskussion

Förutom klassiska bränsleanalyser är det värdefullt att få en klarare bild över hur olika ämnen är kemiskt bundna i bränslet. En kemiskkaraktärisering är mycket betydelsefull för att öka förståelsen för förbränningsförloppet. Det finns metoder utvecklade för bibränslen men även förfinade metoder som även karakteriserar heterogent avfall [1]. Att prediktera de reaktioner som sker vid förbränning av avfall är betydligt mer komplicerat än då mer homogena bränslen som biomassa eller kol används; därmed är metoden som används mycket tidskrävande. Om man skulle kunna få samma information om avfallets bränsleegenskaper med en snabbare metod som hittills endast utvärderats för andra bränslen, skulle tid och pengar kunna sparas.

## 1.2 Problemformulering och mål

I detta projekt jämförs två metoder för kemisk fraktionering av avfallsbränslen. Syftet är att utvärdera metodernas respektive lämplighet som verktyg för att karakterisera avfallsbränslen utifrån hur hårt kritiska komponenter sitter kemiskt bundna och vilken potentiell risk för beläggingsbildning, bädd sintring och korrosion de därmed medför i en förbränningsprocess.

## 1.3 Avgränsningar

Projektet syftade till att studera skillnaden mellan de två lagningsmetoderna och diskutera om informationen som kan utvinnas ur metoderna är jämförbar för bränslekaraktärisering. Utvärderingen av projektet bygger helt på utvärdering av laborativa lagningsförsök.

## 2 Bakgrund

Den vanligaste typen av bränsleanalyser innebär att man kan kartlägga totalinnehållet av kemiska komponenter i elementform. I många fall ger detta inte en fullständig bild av hur tillgängliga dessa ämnen är för reaktion under en förbränningsprocess, då de t.ex. kan vara bundna i inerta föreningar. När man gör en kemisk fraktionering löser man ävande ämnen som sitter kemiskt bundna. Dessa ämnen kan medverka i olika reaktioner under förbränningen och på så sätt ger den kemiska fraktioneringen viktig kompletterande information om bränslets egenskaper.

Den ena metoden som används för karakterisering av bränslen i detta projekt kallas ”kemisk fraktionering” eller ”utökad bränslekarakterisering” och utvecklades först av Benson [2] under mitten av åttiotalet då han studerade olika brunkol (ligniter). Metoden användes senare av Baxter och Miles [3, 4] för brunkol och vissa biobränslen och slutligen vidareutvecklades metoden av Zevenhoven [5] till den metod (Åbo-metoden) som används idag och som passar olika biobränslen samt avfall. Metoden är en flerstegslakning som ger en selektiv extraktion av oorganiska ämnen baserat på lösligheten hos de föreningar som ämnena sitter bundna som i bränslet. Dock är metoden mycket tidskrävande: varje prov lakas i minst sex dygn och andra, snabbare, metoder är önskvärda. Den andra metoden som utvärderas i projektet är en standard, CEN/TS 15105, som är en enstegsmetod med vattenlakning under förhöjt tryck och temperatur för fasta biobränslen. Standarden utvecklades i EU-projektet BioNorm som hade som mål att ta fram ett kvalitetssäkrat system för biobränslen som hjälp till biobränslemarknaden. CEN/TS 15105 är ej tidigare validerad för avfallsbränslen.

### 3 Material och metoder

#### 3.1 Bränslen

För att jämföra de olika metoderna valdes olika bränslen för analys. Fokus i projektet ligger på sex stycken avfallsprover, tre tagna från Ryaverket i Borås (1-3) och tre tagna från Renova i Göteborg (4-6). Proven valdes ut baserat på en tidigare gjord bränsleanalys se tabell 1. (12 prover finns för varje anläggning, projektet tillät analys av 3/anläggning). För att ytterligare jämföra metoderna analyseras också fyra mer homogena bränslen; träpellets, kol, kommunalt avloppsslam och halmpellets.

*Tabell 1. Motivering till val av avfallsbränslen för projektet*

*Table 1. Motivation of the selection of waste fuels for the project*

Prov-ID	Valdes ut för analys baserat på:
Prov 1 (Borås)	Högt alkalihåll
Prov 2 (Borås)	Högt svavelinnehåll
Prov 3 (Borås)	Liknar medelvärdet av alla 12 prover från Borås mest.
Prov 4 (Göteborg)	Liknar medelvärdet för alkali av alla 12 prover från Göteborg samt har ett ovanligt högt kiselinnehåll
Prov 5 (Göteborg)	Högt klorinnehåll
Prov 6 (Göteborg)	Högt alkalihåll

*Tabell 2. Bränsleanalyser för avfallsbränslen*

*Table 2. Fuel analysis for waste fuels*



Prov	1	2	3	4	5	6
<b>Översiktsanalys</b>						
Vatten	31.3	44.9	29.2	34.3	30.4	39.7 vikt-%, rå
Aska	14.1	30.4	16.2	28.2	26.3	15.9 vikt-%, torr
Brännbart	85.9	69.6	83.8	71.8	73.7	84.1 vikt-%, torr
<b>Elementaranalys</b>						
C	46.6	41.0	45.2	40.6	43.0	46.1 vikt-%, torr
H	6.00	5.10	5.80	5.20	5.70	6.00 vikt-%, torr
O	31.2	21.2	31.0	23.8	22.4	29.9 vikt-%, torr
N	1.20	1.30	1.00	1.10	1.30	1.30 vikt-%, torr
S	0.27	0.62	0.26	0.63	0.41	0.16 vikt-%, torr
Cl	0.54	0.35	0.53	0.49	0.87	0.62 vikt-%, torr
<b>Effektivt värmevärde</b>						
HHV, torr	18.7	15.8	18.0	14.6	17.6	17.7 MJ kg <sup>-1</sup>
LHV, rå	12.1	7.6	12.0	8.8	11.5	9.7 MJ kg <sup>-1</sup>
<b>Askanalys</b>						
K	2200	6600	3100	2500	1100	3200 mg/kg TS
Na	5300	9500	5700	3100	1900	5100 mg/kg TS
Al	7700	16200	8500	8600	3600	4100 mg/kg TS
Si	23300	66900	29200	314500	52000	32500 mg/kg TS
Fe	3000	10300	4100	7200	4800	3600 mg/kg TS
Ca	20000	35300	24000	28300	10400	16800 mg/kg TS
Mg	2200	4300	2500	3700	1100	1600 mg/kg TS
P	900	1100	900	880	580	1700 mg/kg TS
Ti	1600	2400	2300	250	72	82 mg/kg TS
Ba	210	670	390	320	140	120 mg/kg TS

rå= mottaget tillstånd, TS = torrsubstans

Tabell 3. Bränsleanalys för övriga bränslen

Table 3. Fuel analysis for additional fuels

Prov	Kol	Halm	Slam	Trä pellets	
<b>Översiktsanalys</b>					
Vatten	9.4	8.8	74.0	7.6	vikt-%, rå
Aska	8.9	5.6	49.9	0.3	vikt-%, torr
Brännbart	91.1	94.4	50.1	99.7	vikt-%, torr
<b>Elementaranalys</b>					
C	82.1	49.4	52.3	50.5	vikt-%, torr
H	4.90	6.30	7.70	6.10	vikt-%, torr
O	10.7	43.4	30.9	43.3	vikt-%, torr
N	0.60	0.10	6.70	0.06	vikt-%, torr
S	1.40	0.59	2.40	<0.01	vikt-%, torr
Cl	0.30	0.30	0.12	<0.01	vikt-%, torr
<b>Effektivt värmevärde</b>					
HHV, torr	32.2	18.4	20.3	18.9	MJ kg <sup>-1</sup>
LHV, rå	26.3	15.6	1.0	17.1	MJ kg <sup>-1</sup>
<b>Askanalys</b>					
K	970	9600	2100	420	mg/kg TS
Na	720	180	770	50	mg/kg TS
Al	7000	93	27400	16	mg/kg TS
Si	14100	23000	52800	1000	mg/kg TS
Fe	3500	120	89400	35	mg/kg TS
Ca	5300	4100	17300	930	mg/kg TS
Mg	2500	600	3300	140	mg/kg TS
P	110	690	25400	50	mg/kg TS
Ti	280	9	1000	13	mg/kg TS
Ba	-	-	-	-	mg/kg TS

rå= mottaget tillstånd, TS = torrsubstans

### 3.2 Åbo-metoden

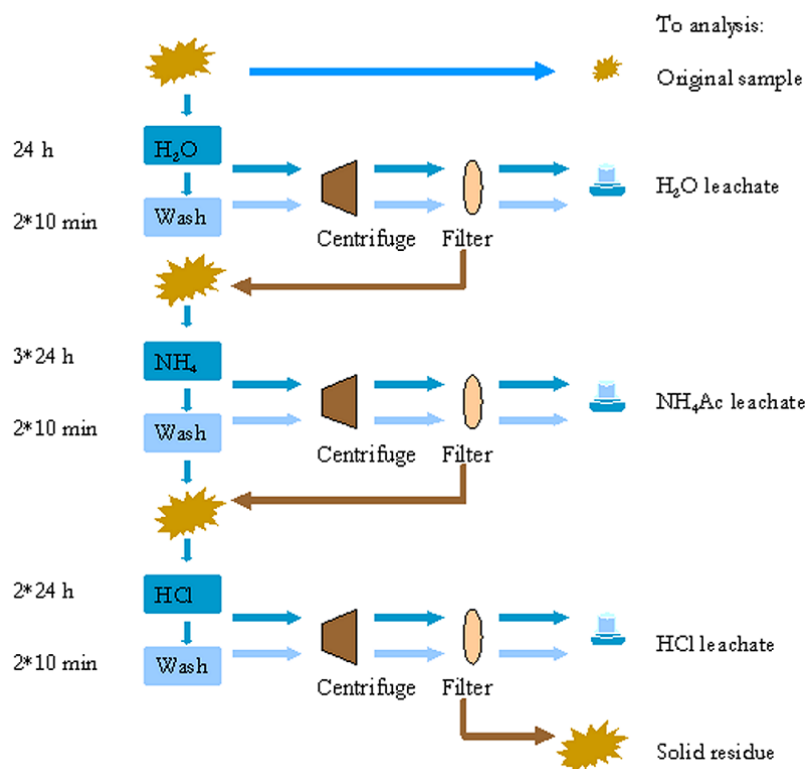
Åbo-metoden består av tre lakningssteg illustrerade i Figur 1.

#### Steg 1: $H_2O$

I det första steget blandas ca 35 g av malt bränsleprov (partikelstorlek 1,0-1,5 mm) med 6x35 g destillerat vatten i en 250 mL centrifugflaska. Provmängden bestäms av vilken utrustning man har tillgång till dvs. hur stora prov man kan hantera. Nedskalning rekommenderas dock inte. Flaskan placeras på ett skakbord i 24 h i rumstemperatur och centrifugeras sedan vid 4000 rpm i 12 min. Laklösningen hälls av och 150-200 mg destillerat vatten tillsätts för att tvätta provet. Flaskan skakas i ytterliggare fem min på skakbord och centrifugeras sedan vid 4000 rpm i 12 min. Tvättvattnet hälls av och blandas med laklösningen, tvättproceduren upprepas ytterliggare en gång. Laklösningen och tvättvattnet filtreras med ett membranfilter med porstorleken 0,45  $\mu\text{m}$  för att avlägsna fasta partiklar. Den fasta provresten filtreras för att utvinna det sista vattnet. Lakresten och den filtrerade laklösningen vägs var för sig och volymen mäts. Två 100 mL prover av laklösningen sparas för analys och surgörs med  $\text{HNO}_3$  till pH 1.

#### Steg 2: $\text{NH}_4\text{Ac}$

Lakresten från steg 1 blandas i centrifugflaskan med 150-200 mL  $\text{NH}_4\text{Ac}$ . Detta laksteg tar tre dygn på skakbordet och laklösningen byts mot ny  $\text{NH}_4\text{Ac}$  var 24:e h genom centrifugering och avhällning. Efter lakningen tvättas lakresten med destillerat vatten som i steg 1 och efter filtrering sparas ytterliggare två surgjorda prover för analys.



Figur 1. Schematisk bild av Åbo-metoden

Figure 1. Schematic view of the Åbo method

*Steg 3: HCl*

I det sista steget blandas lakresten från steg 2 med 150-200 mL HCl och skakas i 2 dygn med en temperatur av 70°C. Syran byts ut efter 24 h och efter hela perioden tvättas och filtreras provet på samma sätt som i föregående steg. Två 100 mL prover sparas för analys och den fasta lakresten torkas i ugn vid 105°C i 2 dygn.

Proverna från lakningen analyseras sedan på lämpligt sätt med hänsyn till valda parametrar.

### 3.3 CEN/TS 15105

I den här metoden används endast vatten som lakningsmedel och en mycket liten provmängd behövs.

Utförande:

1 g av det malda provet (partikelstorlek 1,0-1,5 mm) tillsätts 50 mL destillerat vatten i ett 100 mL-kärl med tät skruvkork och placeras i en ugn eller autoklav vid 120°C i 1 h. Efter att ha svalnat överförs provlösningen till en 100 mL-flaska och kärlet tvättas med vattenportioner som tillsätts till flaskan till en total volym av 100 mL. Provet filtreras med ett membranfilter med porstorleken 0,45 µm. Filtratet analyseras efter detta med lämplig metod precis som proverna från Åbo-metoden.

### 3.4 Utvalda parametrar

För att kunna avgöra huruvida vissa ingående ämnen i bränslena finns tillgängliga för att deltar i oorganiska reaktioner som resulterar i korrosiva beläggningar etc. studerar man hur de är bundna i bränslet. De parametrar som studeras i detta projekt är presenterade kort här under.

Klor (Cl) – Halten Cl i bränslet är en mycket viktig parameter eftersom klore bildar korrosiva klorider. I avfall kan Cl-halten variera kraftigt men är oftast märkbart högre än i biomassa. Tillsammans med alkalimetaller bildas flyktiga alkaliklorider som kondenseras och kristalliseras ut på värmväxlande ytor och bidrar till korrosion.

Kalium (K) – Alkalimetall som tillsammans med Cl bildar KCl, en förening som ger upphov korrosiva beläggningar på värmväxlande ytor. K är ett dokumenterat problem, som till exempel sintring, vid biobränsleförbränning [6].

Natrium (Na) – Alkalimetall som tillsammans med Cl bildar NaCl som likt KCl orsakar korrosionsproblem i pannorna och asksintringar. Na återfinns ofta i stora mängder i avfall och är därmed ett problem vid avfallsförbränning [7].

Svavel (S) - Reagerar med alkalimetaller och bildar sulfatpartiklar som orsakar beläggningar. Tillsammans med Cl och alkalimetallerna är S den parameter som oftast orsakar askrelaterade problem i en förbränningsanläggning [7]. Dock ser man oftast hellre en bildning av den mindre korrosiva alkalisulfaten än alkalikloriden.

Kisel (Si) – Utgör en stor del av askandelen i både biomassa och avfall [6]. En kemisk fraktionering visar om Si sitter löst bundet och lättillgängligt för reaktion med andra specier. Det är i förstahand rena alkalisilikater som ställer till problem med bäddsintring eftersom de har en låg smältpunkt. Si som redan är bundet i t.ex. aluminiumsilikater med högre smältpunkt kan däremot vara reaktivt med en positiv verkan. Aluminiumsilikaterna fångar in alkali och alkaliklorider i förbränningsgaserna och transporterar dem genom pannan till rökgasreningen [3, 7].

Kalcium (Ca) – Reagerar gärna med S och tillsätts därför ofta som additiv när man önskar en svavelreduktion av rökgaserna [8]. Om det finns mycket Ca tillgängligt kan detta dock påverka förbränningen negativt eftersom det binder upp S, vilket i sin tur lämnar alkalimetallerna (Na+K) fria att bilda korrosiva alkaliklorider. Ca finns ofta som karbonater, oxalater eller som  $\text{CaSO}_4$  i bio- och avfallsbränslen [9, 10]. Mycket av detta Ca frigörs under förbränningen och har då möjlighet att bilda nya föreningar.

Fosfor (P) – En möjlig alkalifångare som bildar fosfatföreningar som kan vara besvärliga ur bland annat slaggningssynpunkt [11]. Mycket är fortfarande ovisst när det gäller fosfor och därför är det en god idé att inkludera ämnet när man studerar bränslen.

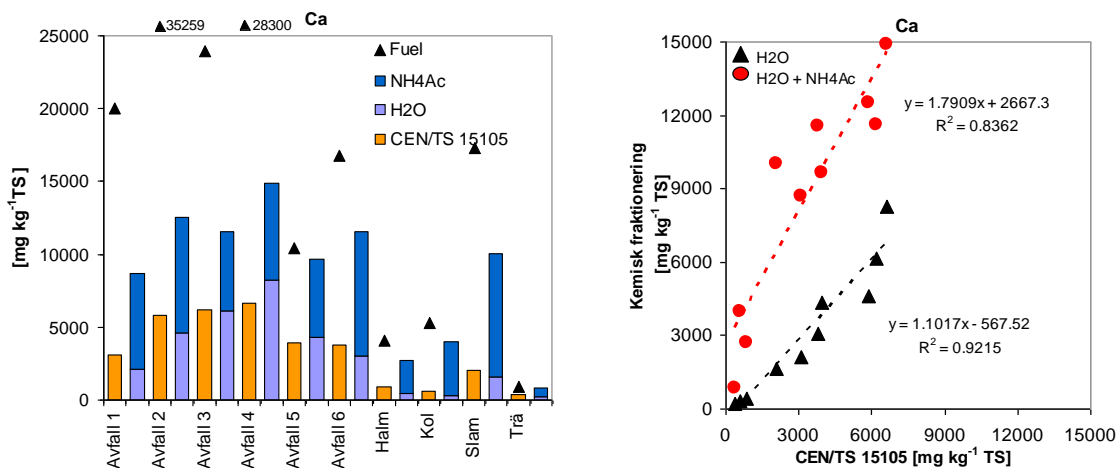
Aluminium (Al) – Ingår i eller bildar aluminiumsilikater som i sin tur kan binda alkalimetaller. Silikaterna ”tävlar” således med klor och påverkar därför mängden tillgänglig alkali [7]. Al finns även i metallisk form i avfallsbränslen.

Magnesium (Mg) – Ingår i strukturen hos vissa aluminiumsilikater och samt i karbonater tillsammans med Ca [11]. Mg är viktigt i biologiska strukturer och i enzymer (biomassa) men finns också som karbonater i askdelen av stenkol [12].

## 4 Resultatredovisning

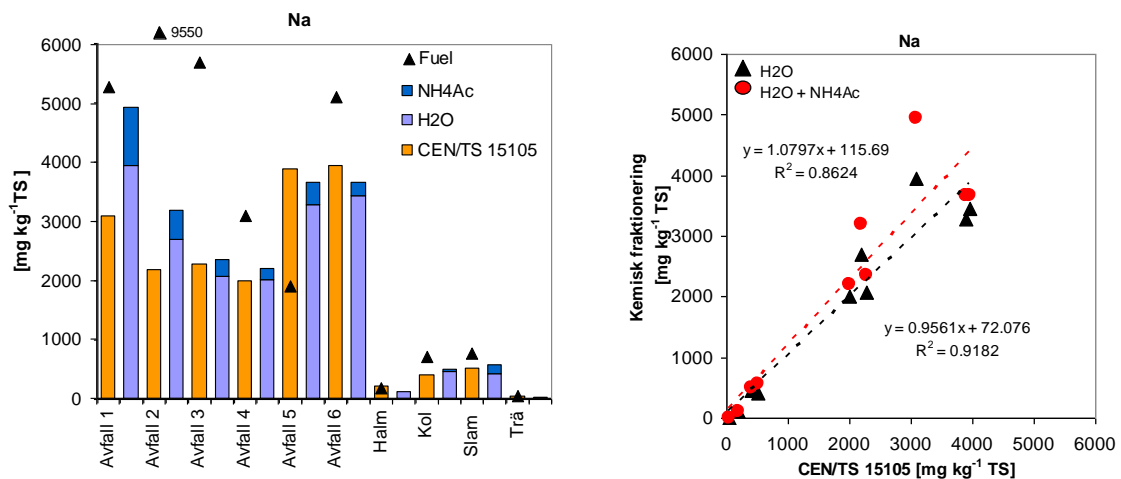
Nedan i Figur 2-10 presenteras resultaten av lakningarna i två olika diagram. Stapeldiagrammet visar skillnaden mellan de två olika metoderna samt hur mycket mer som utlakas med Åbo-metodens acetatsteg. I det högra diagrammet är metoderna redovisade på varsin axel. På x-axeln visas den uppmätta koncentrationen med CEN/TS 15105 och på y-axeln visas både den uppmätta koncentrationen med endast vattensteget (svart triangel) samt den sammanlagda koncentrationen av vatten- och acetatsteg (röd cirkel) i Åbo metoden. Figuren innehåller också två regressionslinjer representerande vardera fallet. Svart streckad linje representerar CEN/TS 15105 kontra Åbo-metodens vattensteg och röd streckad linje representerar CEN/TS 15105 kontra Åbo-metodens vatten- och acetatsteg. Alla resultat är presenterade i mg/kg TS. Regressionslinjernas ekvationer finns också i figuren samt determinationskoefficienten  $R^2$  ( $R^2 = \text{kvadratsummorna från regressionsmodellen delat med totala kvadratsumman}$ ) och om den är = 1 ligger alla punkter på regressionslinjen vilket betyder att metoderna ger jämförbara resultat. Det betyder dock inte att de ger samma resultat bara att de är proportionella mot varandra. Om vi tittar på den röda linjen i Figur 2 så ser vi att vi har  $2,0402x$  i regressionslinjens ekvationen vilket betyder att i detta fall är CEN/TS 15105-metodens analys svar ungefär hälften av de koncentrationer som erhållits med Åbo-metodens två steg. Det betyder alltså att man måste multiplicera svaren från CEN/TS 15105-metoden med 2 för att få samma koncentrationer som med Åbo-metoden och då korrelerar de väl.

### 4.1.1 Lakresultat



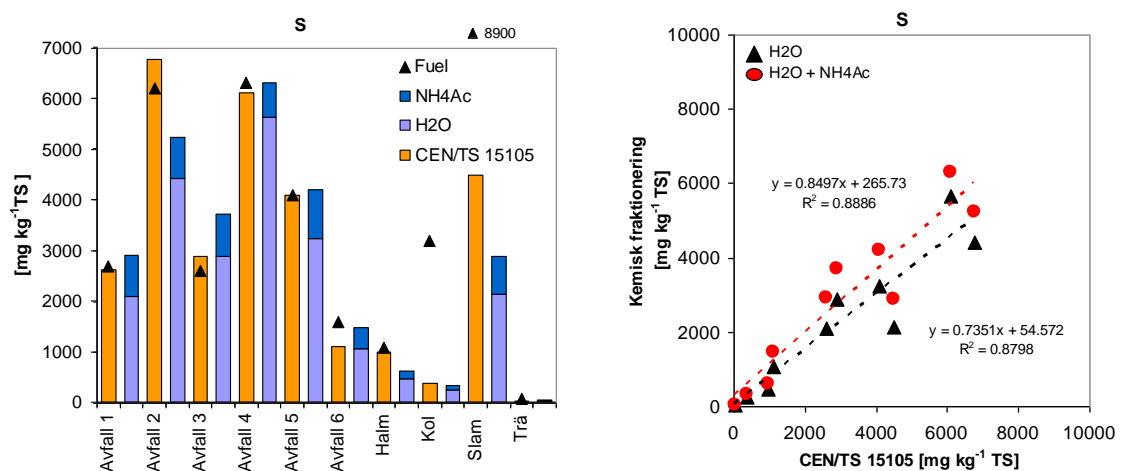
Figur 2. Ca: Uppmätta koncentrationer av Ca från alla tio bränsleproverna lakade med CEN/TS 15105 och Åbo-metodens vatten- och acetatsteg redovisade på två sätt. De svarta triangelarna representerar totalkoncentrationen i det torra bränsleprovet, tabell 2 och 3.

Figure 2. Ca: Measured Ca concentrations in leachates from all ten fuel samples using the CEN/TS 15105 and the water and acetate step from the Åbo-method presented in two ways. The black triangles represents the total concentration in the dry fuel sample received from the fuel analyse, tables 2 and 3.



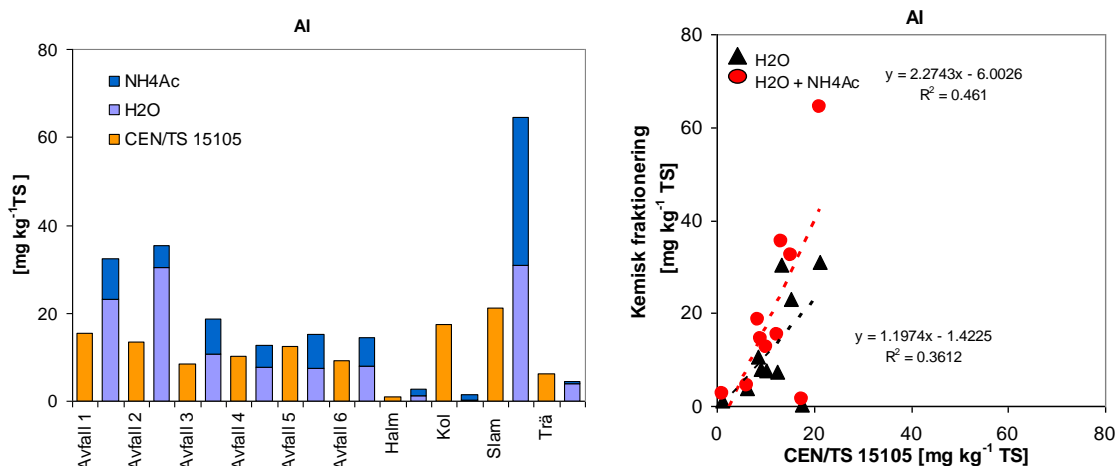
Figur 3. Na: Uppmätta koncentrationer av Na från alla tio bränsleproverna lakade med CEN/TS 15105 och Åbo-metodens vatten- och acetatsteg redovisade på två sätt. De svarta triangelarna representerar totalkoncentrationen i det torra bränsleprovet, tabell 2 och 3.

Figure 3. Na: Measured Na concentrations in leachates from all ten fuel samples using the CEN/TS 15105 and the water and acetate step from the Åbo-method presented in two ways. The black triangles represents the total concentration in the dry fuel sample received from the fuel analyse, tables 2 and 3.



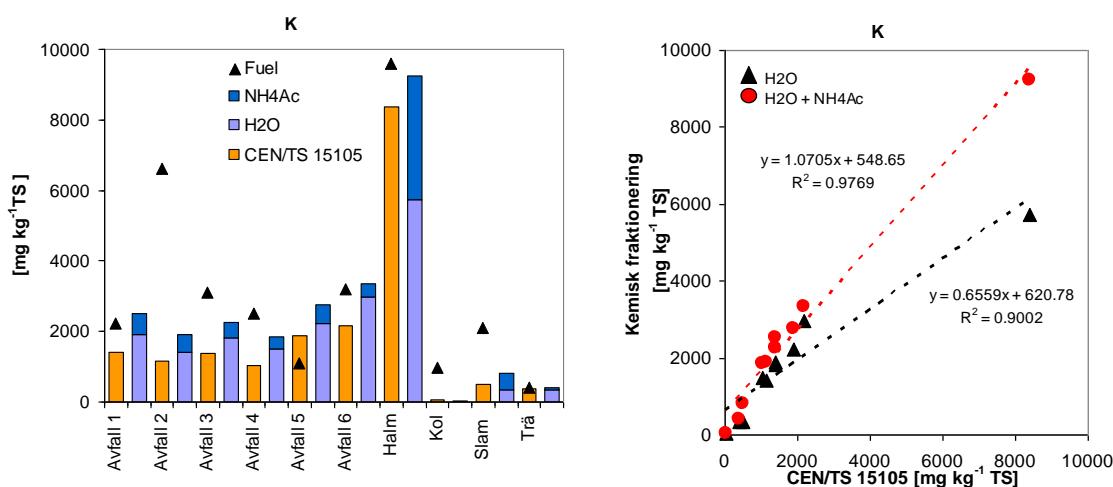
Figur 4. S: Uppmätta koncentrationer av S från alla tio bränsleproverna lakade med CEN/TS 15105 och Åbo-metodens vatten- och acetatsteg redovisade på två sätt. De svarta triangelarna representerar totalkoncentrationen i det torra bränsleprovet, tabell 2 och 3.

Figure 4. S: Measured S concentrations in leachates from all ten fuel samples using the CEN/TS 15105 and the water and acetate step from the Åbo-method presented in two ways. The black triangles represents the total concentration in the dry fuel sample received from the fuel analyse, tables 2 and 3.



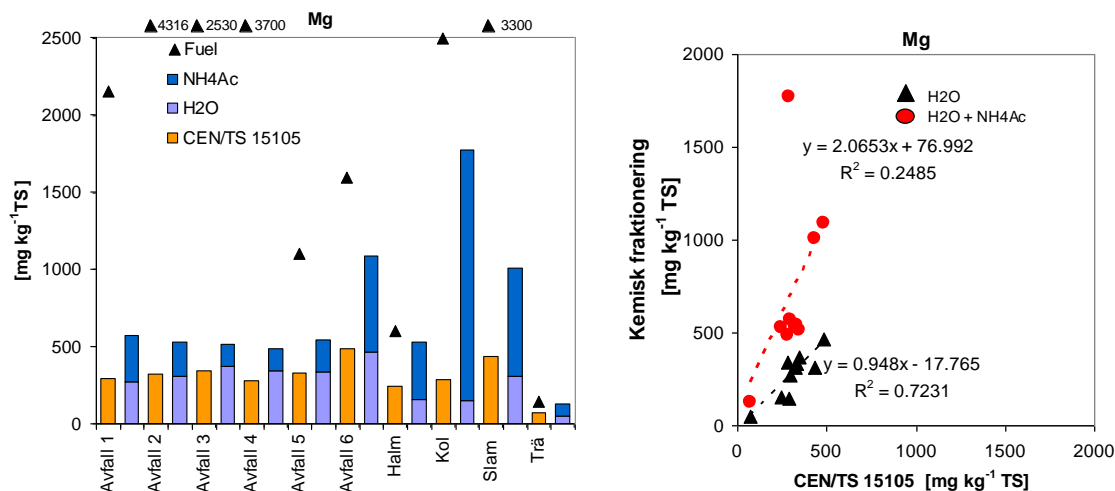
Figur 5. Al: Uppmätta koncentrationer av Al från alla tio bränsleproverna lakade med CEN/TS 15105 och Åbo-metodens vatten- och acetatsteg redovisade på två sätt. I denna figur redovisas inte totalkoncentrationen i bränsleproven eftersom endast någon procent Al lakats ut, tabell 2 och 3.

Figure 5. Al: Measured Al concentrations in leachates from all ten fuel samples using the CEN/TS 15105 and the water and acetate step from the Åbo-method presented in two ways. In this figure is not the total concentration in the dry fuel sample presented because only some percent Al was leached, tables 2 and 3.



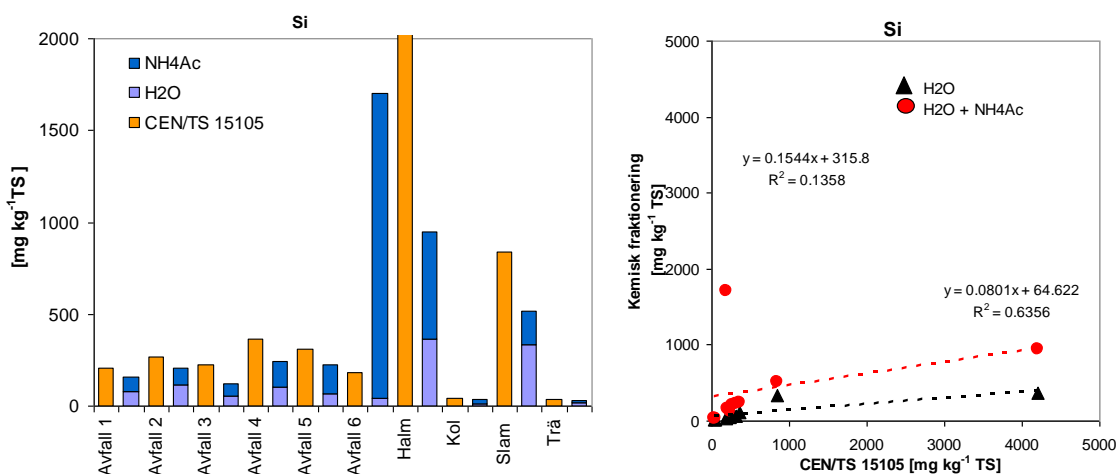
Figur 6. K: Uppmätta koncentrationer av K från alla tio bränsleproverna lakade med CEN/TS 15105 och Åbo-metodens vatten- och acetatsteg redovisade på två sätt. De svarta triangelarna representerar totalkoncentrationen i det torra bränsleprovet, tabell 2 och 3.

Figure 6. K: Measured K concentrations in leachates from all ten fuel samples using the CEN/TS 15105 and the water and acetate step from the Åbo-method presented in two ways. The black triangles represents the total concentration in the dry fuel sample received from the fuel analyse, tables 2 and 3.



Figur 7. Mg: Uppmätta koncentrationer av Mg från alla tio bränsleproverna lakade med CEN/TS 15105 och Åbo-metodens vatten- och acetatsteg redovisade på två sätt. De svarta trianglarna representerar totalkoncentrationen i det torra bränsleprovet, tabell 2 och 3.

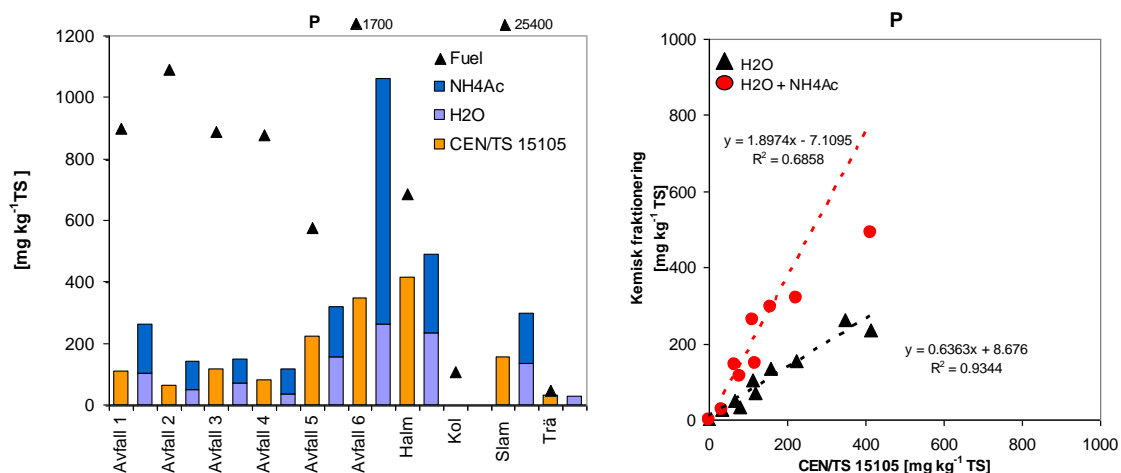
Figure 7. Mg: Measured Mg concentrations in leachates from all ten fuel samples using the CEN/TS 15105 and the water and acetate step from the Åbo-method presented in two ways. The black triangles represents the total concentration in the dry fuel sample received from the fuel analyse, tables 2 and 3.



Figur 8. Si: Uppmätta koncentrationer av Si från alla tio bränsleproverna lakade med CEN/TS 15105 och Åbo-metodens vatten- och acetatsteg redovisade på två sätt. I denna figur redovisas inte totalkoncentrationen i bränsleproven eftersom endast någon procent Si lakats ut, tabell 2 och 3.

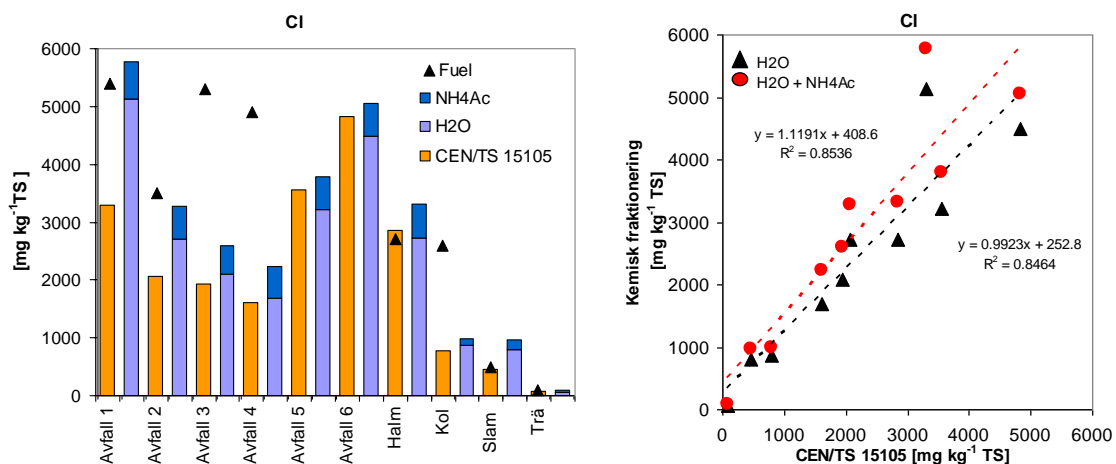
Figure 8. Si: Measured Si concentrations in leachates from all ten fuel samples using the CEN/TS 15105 and the water and acetate step from the Åbo-method presented in two ways. In this figure is not the total concentration in the dry fuel sample presented because only some percent Si was leached, tables 2 and 3.





Figur 9. P: Uppmätta koncentrationer av P från alla tio bränsleproverna lakade med CEN/TS 15105 och Åbo-metodens vatten- och acetatsteg redovisade på två sätt. De svarta triangelarna representerar totalkoncentrationen i det torra bränsleprovet, tabell 2 och 3.

Figure 9. P: Measured P concentrations in leachates from all ten fuel samples using the CEN/TS 15105 and the water and acetate step from the Åbo-method presented in two ways. The black triangles represents the total concentration in the dry fuel sample received from the fuel analyse, tables 2 and 3.



Figur 10. Cl: Uppmätta koncentrationer av Cl från alla tio bränsleproverna lakade med CEN/TS 15105 och Åbo-metodens vatten- och acetatsteg redovisade på två sätt. De svarta triangelarna representerar totalkoncentrationen i det torra bränsleprovet, tabell 2 och 3.

Figure 10. Cl: Measured Cl concentrations in leachates from all ten fuel samples using the CEN/TS 15105 and the water and acetate step from the Åbo-method presented in two ways. The black triangles represents the total concentration in the dry fuel sample received from the fuel analyse, tables 2 and 3.

## 5 Resultatanalys

### 5.1.1 Lakmetoder

Vid den kemiska analysen av lösningarna från de båda metoderna visade det sig att lösningarna från CEN/TS 15105 var betydligt lättare för analysinstrumenten att hantera än acetatlösningarna från Åbo-metoden. Standardavvikelseerna för dubbelprov var lägre för lösningarna från CEN/TS15105 än för Åbo metoden (2-3% jämfört med 10%).

Av de parametrar som analyserats var skillnaden mellan metoderna störst för Ca, figur 2. De stora skillnaderna på utlöst Ca beror till största delen på exempelvis karbonater. Kalciumkarbonater är svårlösta i vatten men med en något ökad löslighet med ökad temperatur [13]. De är dock lösliga med ammoniumacetat vilket blir mycket tydligt för alla avfallsbränslen men även för de mer homogena bränslena, se Bilaga A.

I figur 11 visas endast resultaten för Ca från de sex avfallsproven. Skillnaden mellan metoderna var stor, men resultaten korrelerar ganska väl. Den gröna serien med tillhörande regressionslinje representerar de resultat som erhållits när CEN/TS 15105 resultat multiplicerats med en faktor 2.43. Denna faktor representerar medelvärdet av skillnaden mellan resultaten för CEN/TS 15105 och Åbo-metodens två laksteg.

I alla avfallsprov (förutom prov 5 och 6 där Na koncentrationen är lägre) är lösligheten för Cl, K, Na, Mg och P högre med Åbo-metodens vatten- och acetatsteg. I de flesta fall är även delen lakat i Åbo-metodens vattensteg högre än den andel som lösts med CEN/TS 15105-metoden. Liknande trender syns hos de homogena bränslena men med något mindre skillnad i löslighet.

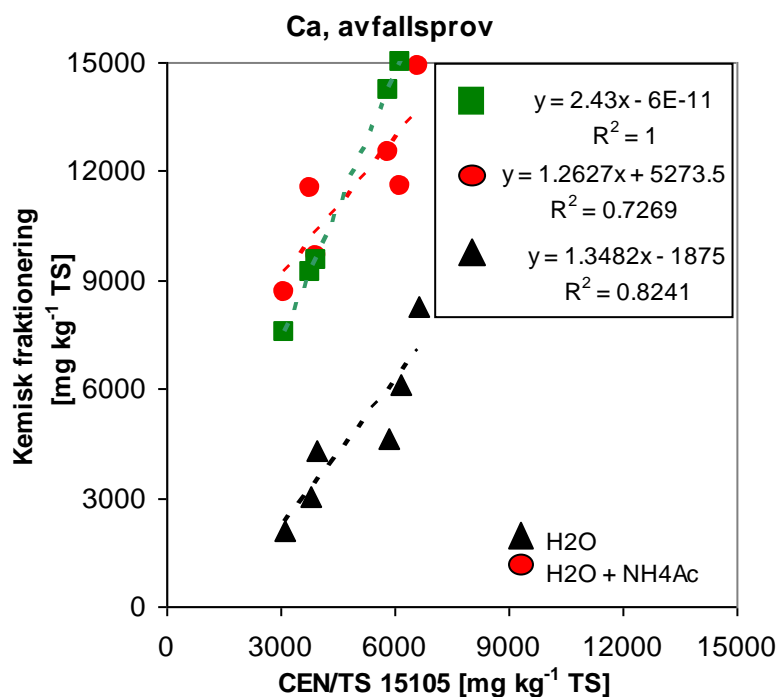
Figur 10 visar lakningsresultaten för Cl tillsammans med Cl koncentrationen i de analyserade bränslena. I två av fallen löstes all Cl i bränslet ut med Åbo-metoden medan endast ca 60 % av Cl löstes med CEN/TS 15105 (avfallsprov 1 och 2) figur 10. Detta var överraskande eftersom man tidigare förutsatt att stora mängder Cl suttit bundet i plaster i avfallsbränslen som varken är lösliga med vatten eller ammoniumacetat. I ett fall (avfallsprov 6) löste båda metoderna ca 80 % av Cl i bränslet. I övriga avfallsprov löstes mellan 30-40 % av Cl ut med CEN/TS 15105 och 40-50 % med Åbo-metoden. Båda metoderna löste all Cl i halm, slam och trä proven.

I alla bränsleprover, förutom i avfallsprov 6, är andelen extraherat Si högre i CEN/TS 15105-metoden än med Åbo metoden, figur 8. Den stora avvikelserna i avfallsprov 6 beror troligtvis på kontaminering. Det är dock endast ungefär 1-6 % av det totala kiselinnehållet i bränslet som lakas ut.

I Figur 6 och 8 dominerar halm korrelationen kraftigt då detta värde avviker från de övriga. För en tydligare bild av korrelationen har halm uteslutits ur figurerna och detta presenteras nedan i Figur 12 och 13. Att utesluta halm i dessa figurer ger ett bättre R-värde i alla fall utom ett. I Figur 13 ser man att R-värdet för vatten- och acetatsteget är lägre än R-värdet för samma regressionslinje i Figur 8.

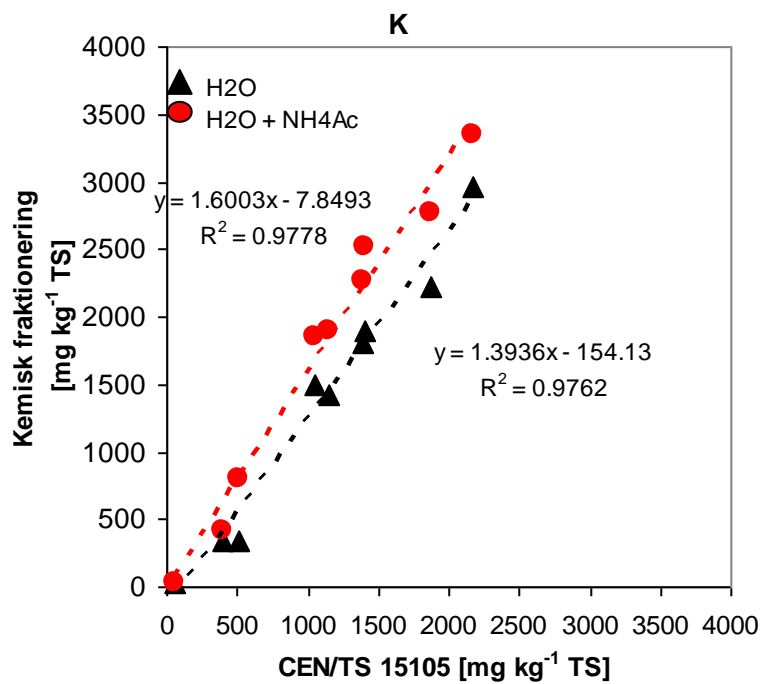
Vid jämförelsen av de två metoderna måste man även jämföra mängden prov som använts. Avfall som är ett oerhört heterogent bränsle kan variera kraftigt i sammansättning vilket medför att små provmängder ger mindre representativa svar än vad stora provmängder gör. I CEN/TS 15105 används endast 1 g prov för analys, vilket ger en högre osäkerhet jämfört med Åbo-metoden där minst 35 g användes. En annan skillnad i metoderna är laktiden och temperaturen för vattenstegen. En längre laktid (Åbo-metoden) kan ge ämnen mer tid att lösa ut medan en varmare temperatur (CEN/TS 15105) i sin tur ökar utlakningshastigheten för de flesta ämnen.

En viktig jämförelse mellan metodernas effektivitet är tidsåtgången. Med CEN/TS 15105 kan hela analysen med upparbetning, lakning och analys av 10 st laklösningar genomföras på ca 5h. Motsvarande tid för Åbo-metoden är betydligt längre där endast själva lakproceduren tar sammanlagt sex till sju dygn beroende på provets kvalitet. Tid för filtrering och veckoslut tillkommer i Åbo-metoden vilket gör att den ofta sträcker sig över ca 9 dygn. Viktigt att komma ihåg i denna jämförelse är att mycket av tiden i båda metoderna är väntetid då provet behandlas t.ex. i ugn eller på skakbord.



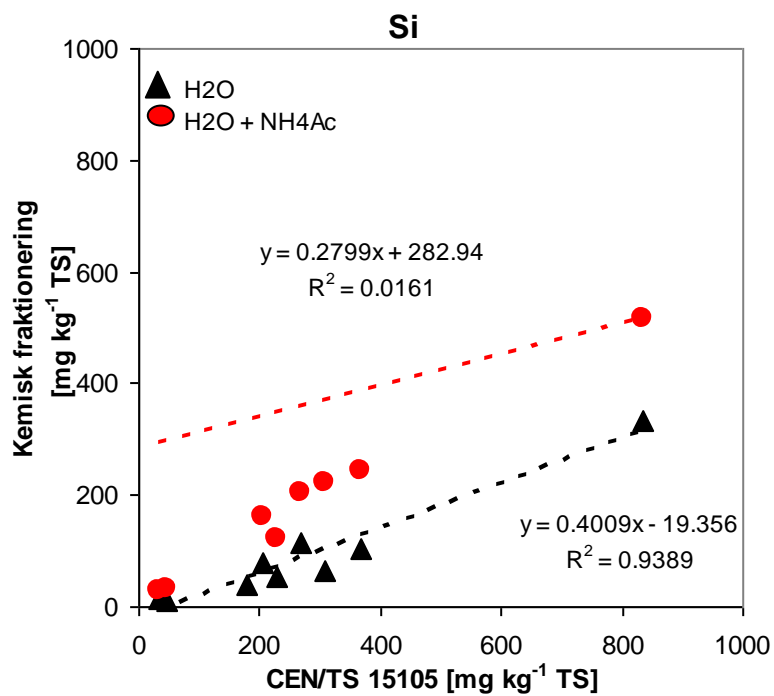
Figur 11. Ca: Uppmätta koncentrationer av Ca från de sex avfallsproven lakade med CEN/TS 15105 och Åbo-metodens vatten- och acetatsteg redovisade på två sätt samt CEN/TS 15105 resultaten korrigerade med en faktor 2.43 (Grön serie).

Figure 11. Ca: Measured Ca concentrations in leachates from the six waste fuel samples using the CEN/TS 15105 and the water and acetate step from the Åbo-method together with the results from the CEN/TS 15105-method adjusted with a factor 2.43 (green series).



Figur 12. K: Figur 6 med resultatet för halm uteslutet.

Figure 12. K: Figure 6 with the results for straw excluded.



Figur 13. Si: Figur 6 med resultatet för halm uteslutet.

Figure 13. Si: Figure 6 with the results for straw excluded.

## 6 Slutsatser

Av de två jämförda fraktioneringsmetoderna gav Åbo-metoden en högre halt och därmed troligen en klarare bild av halten reaktiva ämnen i de tio analyserade bränsleproven. Detta till stor del pga. att metoden har ett ammoniumacetat steg som CEN/TS 15105 saknar. De sex avfallsbränslena visade en mindre resultatvariation mellan de två metoderna än de fyra mer homogena bränslena. Detta innebär att CEN/TS 15105 kan vara mer lämpad för avfallsprov.

Analysmässigt visade det sig att lösningarna från CEN/TS 15105 var lättare för analysinstrumenten att hantera jämfört med acetatlösningarna från Åbo-metoden (dubbelprov visade lägre standardavvikelser för CEN/TS15105, 2-3% mot 10% för Åbo-metoden).

För en snabb inledande analys av ett bränsle är CEN/TS 15105 ett bra alternativ medan Åbo-metoden är ett mer krävande verktyg. Dock ger Åbo-metoden mer information då den har fler steg som bland annat möjliggör en massbalansberäkning utan antaganden. En nackdel med CEN/TS 15105 som visade sig i detta projekt är att Ca, som i förbränning är en viktig komponent, inte lakas ut i den mängd som ges av ammoniumacetatsteget i Åbo-metoden. Detta innebär att essentiell information som påverkar förbränningen missas om man använder sig av CEN/TS 15105. Ca resultaten för de sex avfallsproven från de två metoderna är dock proportionella och kan med denna vetskap justeras med en faktor 2.43 i denna studie med gott resultat.

Tidsmässigt är CEN/TS 15105 att föredra då den har betydligt kortare procedur som i sin tur leder till att kostnaden för analysen blir avsevärt lägre.

## 7 Rekommendationer och användning

De lakmetoder som jämförts i detta projekt ger båda en ganska god bild av flertalet av de undersökta ämnena. För avfallsbränslen och andra bränslen med höga halter av kalciumkarbonater ger dock Åbo-metoden med sitt ammoniumacetatsteg en skarpare bild av reaktivt kalcium under förbränningen. Resultaten från Åbo-metoden visade också att en större fraktion av svavel, kalium, natrium, klor och fosfor fanns tillgängligt vid förbränning än vad CEN/TS 15105 visade.

I fall där kalcium och svavel är av underordnad betydelse är dock CEN/TS 15105 att föredra med sin kortare analysid.

En intressant uppföljning av projektet vore en vidareutveckling av CEN/TS 15105. Där kan man t.ex. studera eventuella förbättringar i löslighet genom att använda en svag syra eller en komplexbildare, som t.ex. EDTA, som lösningsmedel. En utvärdering av en kombination av metoderna skulle också kunna genomföras, där CEN/TS 15105 byggs på med ett ammoniumacetatsteg. Detta skulle korta analysiden jämfört med Åbo-metoden och samtidigt ge en mer korrekt bild än enbart CEN/TS 15105. Dessutom vore det intressant att studera hur bränslens partikelstorlek (efter provberedning) påverkar lakningsresultaten.

## 8 Litteraturreferenser

- [1] Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C; "Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples" *Journal of Environmental Monitoring* 4 (2002) 823-857
- [2] Benson, S.A, Holm, P.L; "Comparison of Inorganic Constituents in Three Low-Rank Coals" *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985) 145-149
- [3] Baxter, L.L., Miles, T., Miles, Jr T., Jenkis, B., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R., Oden, L; "The behaviour of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiments" *Fuel Processing Technology* 54 (1998) 47-78
- [4] Miles, T., Miles, Jr T., Baxter, L.L., Bryers, R., Jenkis, B., Oden, L; "Boiler deposits from firing biomass fuels" *Biomass and Bioenergy* 10(2-) (1996) 125-138
- [5] Zevenhoven-Onderwater, M; "Ash-forming Matter in Biomass Fuels" PhD thesis. Department of Chemical Engineering, Åbo Akademi University, Finland, 2001 ISBN 952-12-0813-9
- [6] Jenkis, B.M., Baxter, L.L., Miles Jr, T.R., Miles, T.R; "Combustion properties of biomass", *Fuel Processing Technology* 54 (1998) 17-46
- [7] Uberoi, M., Punjak, W.A., Shadman, F; "The Kinetics and Mechanisms Behind Alkali removal from Flue Gases by Solid Sorbents" *Prog. Energy Combust. Sci.* 16 (1990) 205-211
- [8] Wolf, K.J., Smed, A., Müller, M., Hilpert, K; "Investigations on the Influence of Additives for SO<sub>2</sub> Reduction during High Alkaline Biomass Combustion" *Energy & Fuels* 19 (2005) 820-824
- [9] Bryers, R. W; "Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels." *Progress in Energy and Combustion Science* 22:1 (1996) 29-120
- [10] Werkelin, J; "Ash-forming elements and their chemical forms in woody biomass fuels" PhD-thesis, Åbo Akademi 2008
- [11] Lindström, E., Sandström, M., Boström, D., Öhman, M; "Slagging Characteristics during Combustion of Cereal Grains Rich in Phosphorus" *Energy & Fuels* 21 (2007) 710-717

- [12] Raask, E; Mineral Impurities in Coal Combustion. ISBN 0-89116-362-X, ISBN 3-540-13817-X, Springer-verlag Berlin.
- [13] Lide, D. R; Handbook of Chemistry and Physics. National Institute of Standards and Technology, 75:e upplagan, ISBN 0-8493-0596-9, CRC Press Inc.





**WASTE REFINERY**  
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut  
Box 857, 501 15 Borås  
wasterefinery@sp.se  
[www.wasterefinery.se](http://www.wasterefinery.se)