

1. juli 2008

Miljøstyrelsens metodeblad nr. 1

Bekendtgørelse om anvendelse af aske fra forgasning og forbrænding af biomasse og biomasseaffald til jordbrugsformål.

Indholdsfortegnelse

1. Bestemmelse af flisaskers reaktivitet og maksimale dosering.....	1
2. Prøveudtagning og prøveforbehandling	2
2.1 Prøveudtagning.....	2
2.2 Prøveforbehandling.....	6
3. Analysemetoder.....	8
3.1 Analysemetoder for tungmetaller og kalium.....	8
3.2 Analysemetode for tørstof.....	8
3.3 Analysemetode for totalfosfor	9
3.5 Analysemetode for pH.....	9
3.6 Analysemetode for ledningsevne	9
3.7 Analysemetode for PAH.....	9

1. Bestemmelse af flisaskers reaktivitet og maksimale dosering

Der kan kun anvendes asker med langsom opløsninggrad. Om nødvendigt kan asker stabiliseres fysisk/kemisk f.eks. ved granulering, pelletering eller selvhærdet/knust aske. Formålet er at asken langsomt opløses over en periode på 5-25 år i skoven. Endvidere skal opløsningshastigheden være så langsom, at der ikke opstår akutte, uønskede miljøskader ved udspreddingen/anvendelsen.

Aske, hvor mere end 95 % af askekornene har en diameter, der er større end 4 mm, behøver ikke testes for ledningsevne og den maksimale dosering jf. tabel 2 kan anvendes. Øvrige asker skal testes efter den angivne metode jf. 3.6. Hvis værdierne for ledningsevne i tabel 2 overskrides kan den ikke spredes i skov.

For askeprodukter, der skal spredes på arealer inden der etableres vegetation skal mere end 95 % af askekornene have en diameter, der er større end 4 mm.

Tabel 2. Dosering af hærdet aske

Dosering (ton ts/ha/10 år)	Maksimumværdi for ledningsevne (mS/m)
Maksimalt 3	2800

Maksimalt 2	3200
Maksimalt 1	3600

2. Prøveudtagning og prøveforbehandling

2.1 Prøveudtagning

Repræsentative prøver

Prøver af aske fra forgasning og forbrænding af biomasse og biomasseaffald der skal udtages til analyse jf. §6, skal være repræsentative for den aske, som ønskes anvendt til jordbrugsformål. Det vil sige, at indholdet i en prøve af de komponenter, der skal bestemmes ved analysen, skal svare til de gennemsnitlige indhold af komponenterne i det parti aske, som prøven udtages fra.

Askefraktioner

Ved forgasning og forbrænding af biomasse og biomasseaffald fremkommer som regel flere askefraktioner; f.eks. ”bundaske”, som også benævnes ”slagge” og ”flyveaske”, fra multicyklon eller filter. De forskellige askefraktioner opsamles enten separat eller samlet som ”blandingsaske”. Prøver, som udtages til analyse jf. §6, skal repræsentere den askefraktion eller den blandingsaske, som ønskes anvendt til jordbrugsformål.

Udtagning af delprøver

For fremstilling af en repræsentativ prøve skal der udtages et antal delprøver af det parti af aske, som prøven skal repræsentere. Disse delprøver kan enten udtages løbende under produktionen af aske eller efter afsluttet produktion af et parti aske, f.eks. fra en fyldt askecontainer.

Udtagning af prøve løbende under produktionen

Ved udtagning af delprøverne løbende under produktionen, skal delprøverne udtages mængdeproportionalt for den producerede askemængde over en given periode. Udtagning af delprøver over en periode på 1 – 2 uger vil for de fleste typer af anlæg være tilstrækkeligt for at opnå en prøve som repræsenterer den gennemsnitlige kvalitet af den producerede aske. For udtagningen af delprøverne gælder, at disse skal udtages fra askestrømmen. Det vil sige, f.eks. fra en asketransportør eller fra en faldende strøm af aske til en opsamlingsbeholder eller lignende. For en række anlæg gælder, at det på grund af anlæggets konstruktion ikke er muligt at udtage delprøver fra en løbende askestrøm.

Udtagning af prøve efter produktion

Ved udtagning af delprøverne efter afsluttet produktion af et parti aske, f.eks. fra en fyldt askecontainer, skal delprøverne udtages jævnt fordelt over partiet. For en fyldt askecontainer betyder dette, at der må graves og/eller bores ned i askematerialet, således at delprøver også udtages fra materialet beliggende i den underste del af containeren. Hvis dette ikke er muligt, må delprøverne udtages i forbindelse med en tømning af containeren, f.eks. ved overførelse af asken til anden beholder. For lukkede containere bør prøveudtagning heri i øvrigt ikke ske uden anvendelse af friskluftsudstyr, da lavt ilt-indhold i luften og afgivelse af støv og ammoniakdampe fra asken kan forekomme.

Antal og størrelse af delprøver

Hver delprøve skal være på omkring 2 kg. Det nødvendige antal delprøver til fremstilling af en repræsentativ prøve afhænger af, hvor ensartet askematerialet er. En separat askefraktion, som f.eks. bundaske, er for eksempel mere ensartet end en blandingsaske bestående af to eller flere, forskellige askefraktioner. Antallet af delprøver afhænger endvidere af, hvordan delprøverne udtages. Delprøver udtaget fra en løbende askestrøm vil være mere repræsentative end delprøver udtaget fra et færdigproduceret, stationært parti.

Generelt gælder det, at jo flere delprøver der udtages, des mere repræsentativ bliver den endelige prøve. Det mindste antal delprøver, der skal udtages til en prøve, fremgår af nedenstående tabel.

Tabel 1. Antal delprøver.

Metode ved udtagning af delprøver	Separat askefraktion	Blandingsaske
Løbende, fra askestrøm	min. 10	min. 10
Fra stationært, færdig produceret parti	min. 10	min. 20

Neddeling af prøve

Delprøver overføres straks efter udtagningen til lufttæt emballage. Når alle delprøver er udtaget, blandes disse til én samlet ”råprøve”. Den herved fremkomne råprøve kan enten sendes direkte til analyselaboratoriet eller den kan neddeles på stedet til en mindre prøve (eventuelt flere mindre prøver), som sendes til analyselaboratoriet. Fremstilling af en sådan mindre prøve, som ofte benævnes ”laboratorieprøve”, skal foretages ved en repræsentativ neddeling af råprøven til en prøvestørrelse på 5 kg. Neddelingen skal foretages efter alment anerkendte metoder. Der kan foretages mekanisk neddeling ved anvendelse af f.eks. rotations- eller drejerørsdelere, neddeling ved successive 2-delinger i riffeldeler eller ren manuel neddeling. Med hensyn til en ren manuel neddeling, findes der flere egnede metoder. Heraf er ”keglemetoden” den generelt mest udbredte:

Keglemetoden

Hele råprøven overføres til et plant og rengjort underlag, således at der dannes en kegle af al materialet. Keglen opbygges ved at råprøvematerialet successivt tilføres til midten af den kegle der opbygges, imens der cirkuleres

herom. Herved opnås, at råprøvematerialet fordeles jævnt i keglen. Efter tilførelse af hele råprøven udklappes keglen til en cirkulær kage. Kagen opdeles i 4 lige store lagkagestykker, som slås sammen to og to, idet modstående stykker (180 o) samles. Der er herved sket en to-delning af prøven. Processen gentages med den ene af de to portioner, og så fremdeles, indtil den ønskede prøvestørrelse på 5 kg er nået.

Neddeling af våd prøve

For alle de ovenfor nævnte metoder til neddeling af råprøven gælder, at der kun kan opnås en repræsentativ neddeling såfremt råprøven ikke indeholder frit vand, det vil sige vand, som kan løbe fra prøven under neddelingen. Hvis råprøven indeholder frit vand, kan denne lufttørres, ved max. 40 °C, inden neddeling foretages, idet både mængden af råprøve og mængden af fratørret vand registreres. Alternativt må vælges en neddelingsmetode, hvor råprøvens indhold af frit vand medtages repræsentativt ved neddelingen. En mulig fremgangsmåde er følgende:

Råprøven blandes omhyggeligt, f.eks. ved at skovle rundt med materialet, og udbredes derefter i lille lagtykkelse på et plant, rent underlag. Af det udbredte askemateriale udtages 10 delprøver på hver ½ kg ved at askemateriale fjernes 10 forskellige steder, jævnt fordelt over det udbredte materiale. Ved udtagning af delprøverne skal materialet fra hvert sted udtages i fuld lagtykkelse. Der kan f.eks. anvendes en skovl, som føres gennem materialet mod en stopplade.

Prøveudtagningsrapport

Den enkelte prøveudtagning skal dokumenteres på en særlig prøveudtagningsrapport. Rapporten skal angive følgende: Hvor og hvornår prøven er udtaget; hvilken periode den udtagne prøve repræsenterer og hvilke typer af biomasse, der er anvendt i denne periode; hvilken askefraktion prøven repræsenterer; hvordan delprøver er udtaget og antallet heraf samt den anvendte metode for neddeling af råprøven til laboratorieprøve.

Eksempel på, hvordan en prøveudtagningsrapport kan udformes:

PRØVEUDTAGNINGSRAPPORT	
Anlæg (navn og adresse):	
Asketype:	<input type="checkbox"/> Bundaske/slagge <input type="checkbox"/> Flyveaske <input type="checkbox"/> Blandingsaske af: <input type="checkbox"/> Andet:
Udtagningssted:	<input type="checkbox"/> Askecontainer (færdigt parti) <input type="checkbox"/> Askestrøm, ved: <input type="checkbox"/> Andet:
Prøveudtagningsdato/periode:	
Produktionsperiode Prøven repræsenterer oven- nævnte type aske produceret i perioden:	
Anvendte brændsler I ovennævnte produktions- periode anvendtes følgende typer af brændsler:	<input type="checkbox"/> Træflis, råtræ <input type="checkbox"/> Flis/spåner/savsmuld/piller, rent træ <input type="checkbox"/> Flis/spåner/savsmuld/piller, affaldstræ med max. 1 % lim <input type="checkbox"/> Halm <input type="checkbox"/> Andet:
Antal delprøver udtaget:	
Neddelingsmetode For den udførte neddeling til 5 kg, anvendtes følgende metode:	<input type="checkbox"/> Mekanisk neddeling <input type="checkbox"/> Riffeldeling <input type="checkbox"/> Manuel neddeling, keglemetode <input type="checkbox"/> Ingen, hele råprøven til laboratoriet <input type="checkbox"/> Andet:
Prøve udtaget af:	Navn: Virksomhed:
Dato og underskrift: (ansvarlig for prøveudtagning)	

2.2 Prøveforbehandling

Repræsentative analyser

Analyseværdier for aske fra forgasning og forbrænding af biomasse og biomasseaffald skal være repræsentative for den aske, som ønskes anvendt til jordbrugsformål og dermed være repræsentative for foreliggende prøver, udtaget som beskrevet i afsnit 2.1. Det vil sige, at indholdet af en analysekomponent i den prøve, der anvendes til analysen, ”analyseprøven”, skal svare til det gennemsnitlige indhold af komponenten i den foreliggende, udtagne prøve.

Da der ved de forskellige analyser skal anvendes prøvemængder i gram størrelsesordener, skal der derfor foretages en repræsentativ neddeling til analyseprøve. En sådan neddeling foretages ved successive reduktioner af prøvematerialets kornstørrelse og prøvens størrelse efter følgende princip:

Tørring af fugtige prøver

Den udtagne råprøve neddeles til en prøvestørrelse på 5 kg, som beskrevet i afsnit 2.1. Hvis prøvematerialet er så fugtigt, at repræsentative delinger og/eller efterfølgende nedknusning af prøven vanskeliggøres, foretages en tørring af prøven ved max. 40 °C, idet både mængden af prøve der tørres og mængden af fratørret vand registreres. Afhængig af mængden af vand i prøven, kan tørringen foretages enten før eller efter neddelingen til de 5 kg.

Nedknusning til 2 mm

De ca. 5 kg prøvemateriale nedknuses, i kæbeknuser eller lignende, til en kornstørrelse på 2 mm. Herefter kan prøvemængden reduceres til en prøvestørrelse på ned til 100 gram. Neddelingen kan foretages mekanisk, ved anvendelse af f.eks rotations- eller drejerørsdelere, i riffeldeler eller ved manuel neddeling, efter alment anerkendte metoder.

0,2 mm analyseprøve

Der foretages en videreformaling af prøvematerialet til 0,2 mm, idet anvendelse af high-speed møller som f.eks en ultramølle her bør undgås p.g.a varmeudvikling. Det fremstillede, 0,2 mm prøvemateriale skal anvendes til analyse af indhold af PAH (samt indhold af vand af hensyn til omregning til tørstof-basis). Materialet kan endvidere anvendes til bestemmelse af indhold af glødetab og totalfosfor.

Udtag af delprøver til analyse

Udtagning af delprøver fra en analyseprøve til de enkelte analyser skal i hvert tilfælde ske efter en grunding opblanding af analyseprøven.

90 µm analyseprøve

Af det fremstillede, 0,2 mm prøvemateriale udtages en delprøve til videreformaling til 100 % < 90 µm. Det fremstillede, 100 % < 90 µm materiale skal anvendes til analyse af indhold af metaller (samt indhold af vand af hensyn til omregning til tørstof-basis). Materialet kan endvidere anvendes til bestemmelse af indhold af glødetab og totalfosfor.

Uvedkommende materiale

Såfremt der under prøveforbehandlingen konstateres uvedkommende materiale i prøven, som f.eks. søm og skruer, skal dette frasorteres, registreres og rapporteres.

3. Analysemetoder

3.1 Analysemetoder for tungmetaller og kalium

Syreopløselige metaller

Indhold af Cd, Hg, Pb, Ni, Cr og K skal bestemmes som Syreopløselige metaller i henhold til definitionen i DS 259:2002. Det betyder, at en prøve, svarende til 1 gram tørstof, skal behandles med 20 ml halvkonzentreret salpetersyre i en lukket beholder, der opvarmes i en autoklave ved 200 kPa (120°C) i 30 minutter.

Analyseteknikker

Analysen for metaller foretages på den klare vandfase efter fortynding til 100 ml og i princip som anført i DS 259. Generelt anerkendte analyseteknikker som FAAS, GFAAS, HAAS, CVAAS, ICP-AES og ICP-MS kan anvendes, idet detektionsgrænsen for det enkelte metal ikke må være højere end 10 % af den relevante grænseværdi.

3.2 Analysemetode for tørstof

Princip

Askens tørstofindhold bestemmes i princippet som anført i EN 14346:2006 for slam og sedimenter, det vil sige ved at en kendt mængde af prøven tørres ved 105°C og den tilbageværende rest vejes.

Prøvemateriale

Bestemmelse af tørstofindholdet kan foretages på laboratorieprøven eller på det fremstillede 2 mm materiale. Tørstofindholdet kan også bestemmes på 0,2 mm eller 90 µm analyseprøverne, såfremt der ved fremstillingen heraf ikke er sket ændringer i materialets vandindhold.

Des grovere materiale der anvendes til bestemmelsen, jo større prøvestørrelse og jo længere tørretid skal anvendes. F.eks bør der for 2 mm materiale anvendes omkring 10 gram prøve og tørring i mindst 4 timer og for 0,2 mm materiale omkring 1 gram prøve og tørring i mindst 2 timer.

Korrektion for indledende tørring

Såfremt der er foretaget en indledende tørring af prøven, skal der foretages korrektion herfor i resultatet.

Vandindhold

For prøver, som anvendes til analyse af de i de følgende afsnit anførte parametre, skal der samtidigt med disse analyser foretages bestemmelse af restfugt- eller vandindhold, af hensyn til omregning af resultaterne til asketørstof. Bestemmelse af restfugt- eller vandindhold foretages på tilsvarende vis som for tørstof, idet sammenhængen mellem tørstof- og vandindhold er

% w/w tørstof = 100 - % w/w vandindhold, eller
g/kg tørstof = 1000 - g/kg vandindhold.

3.3 Analysemetode for totalfosfor

Ved bestemmelse af totalfosfor skal prøvens indhold af fosfor kvantitativt bringes på opløst form ved en indledende oplukning. Da aske kan indeholde betydelige mængder af silikatbundet eller silikatindesluttet fosfor skal den anvendte type oplukning kunne opløse silikatforbindelser. Eksempler på oplukningsprincipper, som kan være egnede er følgende:

- Oplukning ved højt tryk og temperatur i lukket beholder med en blanding af mineralske syrer indeholdende flussyre. Syreblandingen kan sammensættes af kongevand/HF, salpetersyre/HF eller brintperoxid/salpetersyre/HF. Et eksempel på en sådan oplukning kan findes i EN13656:2002
- Smeltning med borat. Et eksempel herpå kan findes i ASTM D 3682.

Det oplukningen opløste indhold kan bestemmes ved ICP-AES eller anden anerkendt analyseteknik.

3.4 Analysemetode for pH

pH i vandige ekstrakter bestemmes jf. DS 287.

3.5 Analysemetode for ledningsevne

For bestemmelse af en flisaskes reaktivitet skal foretages måling af ledningsevnen på følgende måde:

- Det bestemmes vand/tørstofindhold i aske: 50 g ved 105 grader ca. 24 timer til konstant vægt. Tre replikater. (Vådaske, g - væggtabet under tørring, g * 100/vådaske, g = tørstof % (TS %))
- Der afvejes våd aske så det svarer til 25 g tørstof (ref. Temp 105 °C). Ex. Hvis TS % = 40, så skal man afveje 25 g/0,4 = 62,5 g frisk aske. Hvis TS % = 55 så afvejes 25 g/0,55 = 45,45 g våd aske. Tre replikater.
- Der tilsættes vand, så der totalt set er 5 gange så meget vand som tørstof. Vandet er dels i den våde aske, dels tilsættes som demineraliseret vand. Vi skal i dette tilfælde have 25 g * 5 = 125 g vand i alt. Ex. TS % = 40 % => der er afvejet 62,5 g våd aske, heraf er 62,5 - 25 = 37,5 g vand). De 37,5 g er i asken. Der skal så tilsættes yderligere 125 g - 37,5 g = 87,5 g vand.
- Aske/vand blandes i en kolbe, som omrøres en time.
- Aske/vandopløsningen filtreres gennem munktell 3 eller tilsvarende filter.
- Der måles ledningsevne og PH i filtratet.

3.6 Analysemetode for PAH

Analysemetode

Soxhlet ekstraktion i 48 timer med toluen:

Ekstraktion: Der afvejes ca. 2 g bioaske. Prøverne soxhlet ekstraheres 48 timer med 550 ml toluen. Toluenekstraktet tilsættes 250 µl dodecan som keeper og inddampes til <1 ml.

Oprensning:

Ekstraktet sættes først på silica søjle og elueres med 5 ml dichlormethan, som inddampes til ca. 0,5 ml. Disse sættes dernæst på alumina søjle, som elueres med 5 ml dichlormethan. Eluatet tilsættes 0,5 ml toluen og inddampes til <0.5 ml og fortyndes op til 1,0 ml med toluen.

Analyse

100 µl prøve og 100 µl injektionsspike afpippeteres i en GC vial og analyseres på GC-MS.