

www.sintef.no



**SINTEF Energiforskning AS**

Postadresse: 7465 Trondheim
Resepsjon: Sem Sælands vei 11
Telefon: 73 59 72 00
Telefaks: 73 59 72 50

www.energy.sintef.no

Foretaksregisteret:
NO 939 350 675 MVA

TEKNISK RAPPORT

SAK/OPPGAVE (tittel)

Innovative teknologier innen avansert forbrenning av avfall og biomasse – Utdypende litteraturstudie

SAKSBEARBEIDER(E)

Michaël Becidan, Øyvind Skreiberg

OPPDRAKSGIVER(E)

Trondheim Energi, EGE Oslo og Avfall Norge

TR NR. TR A6771	DATO 2008-12-17	OPPDRAKSGIVER(E)S REF.	PROSJEKTNR. 16X601
EL. ARKIVKODE	RAPPORTTYPE	PROSJEKTANSVARLIG (NAVN, SIGN.) Lars Sørum	GRADERING Åpen
ISBN NR. 978-82-594-3390-9		FORSKNINGSSJEF (NAVN, SIGN.) Inge R. Gran <i>Inge R. Gran</i>	OPPLAG SIDER 62
AVDELING Energiprosesser	BESØKSADRESSE Kolbjørn Hejes vei 1A 7465 Trondheim	LOKAL TELEFAKS 73 59 28 89	

RESULTAT (sammendrag)

Denne rapporten er en utvidet og utdypet etterfølger til SINTEF rapporten "Ny teknologi innen avansert forbrenning av avfall og biomasse – Litteraturstudie" (TR A6616).

Hovedmålet med denne rapporten er å gi en oversikt over samt gi kritiske kommentarer/bemerkninger til potensielle nye teknologier som kan innføres ifbm. forbrenning av avfall og biomasse for å bekjempe de mest aktuelle utfordringene utpekt i en 2007 undersøkelse av 10 aCOM medlemmer innenfor avfallsforbrenningsbransjen, utført av SINTEF. To nye teknologier ble utpekt som mest interessante:

- ❖ O₂/N₂ anriking, først og fremst, for å redusere NO_x utslipp, men også for å påvirke positivt forbrenningsprosessen i sin helhet
- ❖ Bruk av additiver mot korrosjon (og groing)

Initielle eksperimentelle forsøk er kjørt for å studere effekten av O₂ og N₂ anriking på konvertering av nitrogen, svovel og klor i brenselet til NO_x, SO₂ og HCl. De initielle forsøkene med O₂ og N₂ anriking viser tydelige effekt på konverteringen av nitrogen, svovel og klor i brenselet til NO_x, SO₂ og HCl. Den meget begrensede forsøksmatrisen som ble kjørt var ikke omfattende nok til å separere effekten av alle parametrene som påvirker konverteringen. For svovel og klor vil også askekjemien være av stor betydning, dvs. at svovel og klor kan bindes av ulike askekomponenter og ender opp som aerosoler, belegg eller i flyveaske eller bunnaske. Brenselsammensetningen er derfor også av stor betydning, dvs. hvor mye brenselet inneholder av de ulike elementene, og ikke minst hvor mye brenselet inneholder av askekomponenter som K, Na og Ca i forhold til S og Cl.

STIKKORD

EGENVALGTE	Oksygen anriking	Additiver
	Korrosjon	Biomasse og avfallsforbrenning

INNHOLDSFORTEGNELSE

		Side
1	INNLEDNING	5
2	OKSYGEN/NITROGEN ANRIKING.....	6
2.1	OKSYGEN ANRIKET FORBRENNING (OXYGEN-ENHANCED COMBUSTION - OEC)	6
2.2	AIR STAGING	11
2.3	RØYKGASSRESIRKULERING - FLUE GAS RECIRCULATION (FGR).....	14
2.4	REBURNING – FUEL STAGING	15
2.5	INTEGRERTE SYSTEMER.....	17
2.6	KONKLUSJONER/KOMMENTARER	20
2.7	REFERANSER FOR KAPITTEL 2.....	21
3	ADDITIVER FOR Å FANGE/ØDELEGGE ALKALIEKLORIDER OG TUNGMETALLER VED AVFALLSFORBRENNING	22
3.1	PROBLEMER ASSOSIERT MED ALKALIEKLORIDER OG TUNGMETALLER.....	22
3.2	GRUNNLEGGENDE MEKANISMER VED INNFANGING/ØDELEGGELSE.....	23
3.3	HVORDAN EVALUERES OG STUDERES ET ADDITIV?	23
3.4	ADDITIVER MOT KORROSJON (OG GROING).....	26
3.4.1	Al/Si additiver.....	27
3.4.2	Ca additiver.....	32
3.4.3	S additiver.....	34
3.4.4	P additiver.....	39
3.4.5	Tilleggsbrensler/aske (sambrenning).....	39
3.4.6	Metall salter	43
3.4.7	Additiver og tungmetaller.....	43
3.5	ØKONOMISKE BEMERKNINGER	46
3.6	KONKLUSJONER/KOMMENTARER	47
3.7	REFERANSER FOR KAPITTEL 3.....	50
4	INITIELLE FORSØK MED O ₂ /N ₂ ANRIKING	53
4.1	FREMGANGSMÅTE	53
4.2	RESULTATER.....	56
4.3	KONKLUSJONER.....	60
4.4	REFERANSER FOR KAPITTEL 4.....	60

1 INNLEDNING

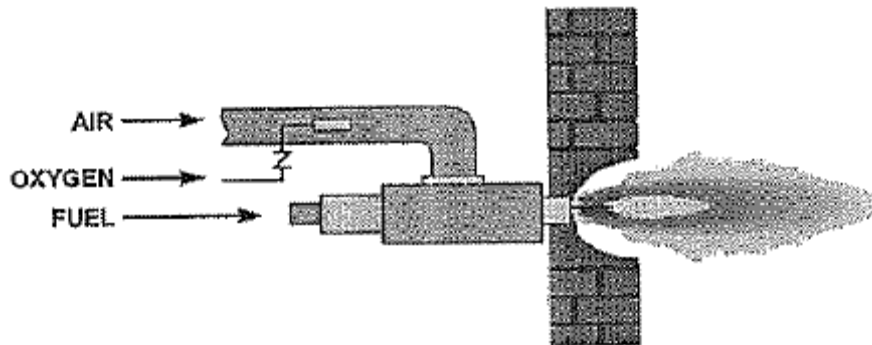
En undersøkelse hos aCOM partnere ble gjennomført i 2007 angående de viktigste utfordringene innen avfallsforbrenning. Resultatene (se SINTEF rapport TR A6616 ”Ny teknologi innen avansert forbrenning av avfall og biomasse – Litteraturstudie”) viste at korrosjon, groing, temperaturkontroll og NO_x var de mest sentrale utfordringene. Denne rapporten er en utvidet og utdypet versjon av TR A6616 og er en litteraturstudie som undersøker to konsepter egnet til å bekjempe de overnevnte utfordringene, nemlig N₂/O₂ anriking (først og fremst mot NO_x) og additiver (mot korrosjon og groing).

2 OKSYGEN/NITROGEN ANRIKING

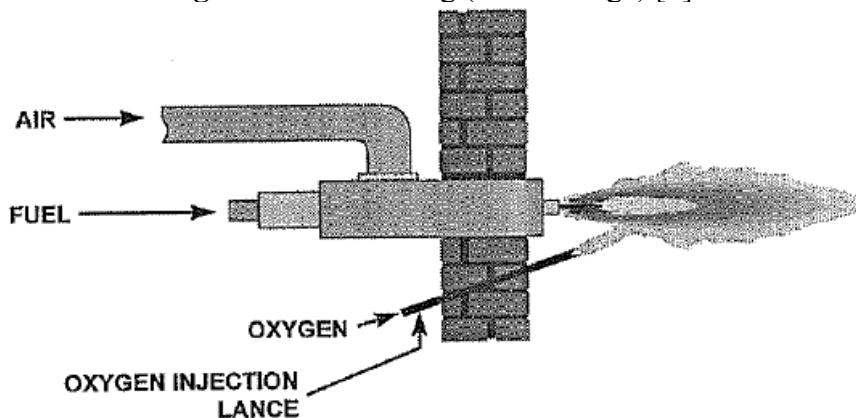
2.1 OKSYGEN ANRIKET FORBRENNING (OXYGEN-ENHANCED COMBUSTION - OEC)

Prinsippet

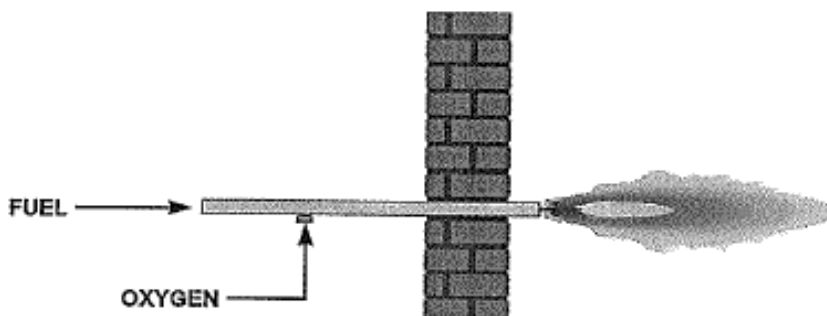
Forbrenningsprosesser bruker vanligvis luft (21 vol% O₂ og 79 vol% N₂) som oksidanten. Disse prosessene kan bli forsterket ved å bruke høyere oksygen konsentrasjon i oksidanten, dette er prinsippet bak OEC. Flere metoder finnes for å øke O₂ konsentrasjon ved forbrenning: (1) luft anriking hvor (ren) O₂ blandes med luft før forbrenning med brensel ("premixing"), se Figur 2.1; (2) O₂ "lancing" hvor O₂ tilføres til en luft/brensel flamme, se Figur 2.2; (3) "oxy/fuel" systemer hvor brensel er blandet med *veldig ren* (>90 vol%) O₂, se Figur 2.3; "air-oxy/fuel" hvor luft tilføres en brensel/O₂ blanding, se Figur 2.4.



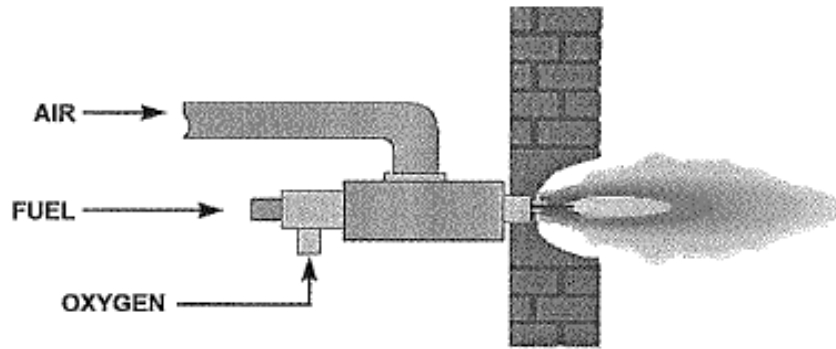
Figur 2.1: O₂ anriking ("Premixing") [1].



Figur 2.2: "O₂ lancing" [1].



Figur 2.3: "Oxy/fuel" [1].



Figur 2.4: "Air-oxy/fuel" [1].

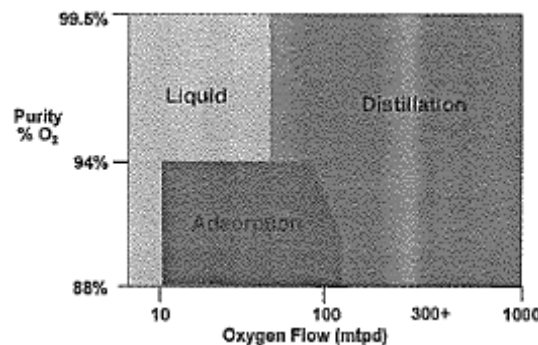
De forskjellige metodene (retrofitting, oppvarming, blanding, osv) og bør tilpasses spesifikke anvendelser.

O₂ produksjon

Forsyning av O₂ i industriell skala er begrenset til tre alternativer [1]:

- ❖ Levering og lagring av flytende O₂
- ❖ "Vacuum Swing Adsorption" (VSA) system for on-site forsyning
- ❖ Kryogenisk luftseparasjon system for on-site forsyning

Figur 2.5 viser anvendelsesområder for de ulike løsningene.



Figur 2.5: O₂ teknologier utvelgingsdiagram (mtpd: metric tons per day).

Det finnes også (keramisk eller polymer) membraner egnet til å separere O₂ og N₂ fra lufta [2]. Denne teknologien er lovende men ser ut til å være begrenset til små skala applikasjoner.

Fordeler og utfordringer av OEC: sammenligning med konvensjonell forbrenning

O₂ er den eneste "aktive" delen av luft involvert i forbrenning, det er derfor enkelt å forstå at høyere konsentrasjoner av O₂ i oksidanten fører til en forsterket og mer intens forbrenningsprosess, men hva er de andre fordelene og potensielle utfordringene? [1] presenterer en liste over disse.

Generelle fordeler

- ❖ Høyere flamme temperatur; N₂ virker som et fortynningsmiddel
- ❖ Forbedret kapasitet; høyere O₂ fører til høyere varmeoverføring til brensel og dermed muliggjør økt forbrenningskapasitet og brenselforbruk.

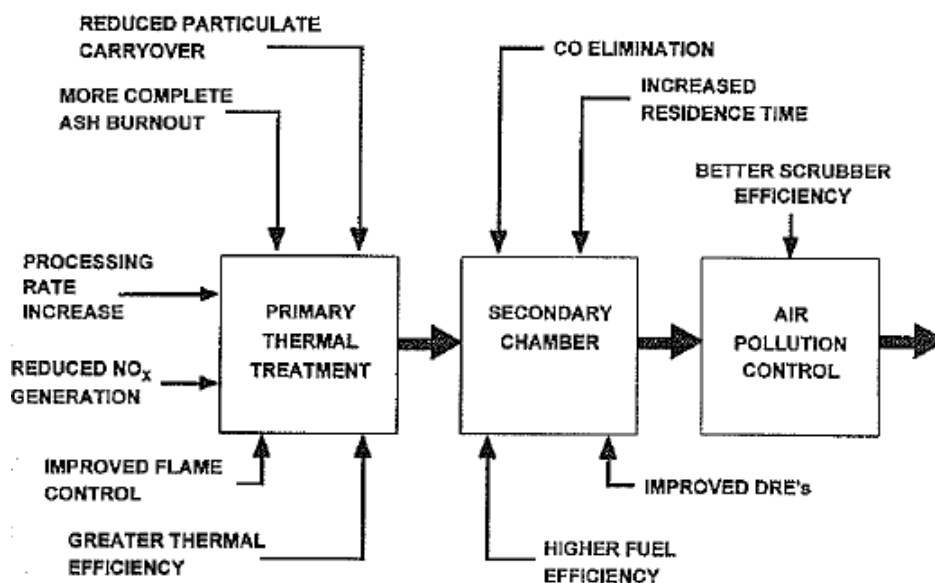
- ❖ Høyere termisk virkningsgrad; mindre varme tapt pga. oppvarming av N₂
- ❖ Forbedret flammeegenskaper (tenning, stabilitet, kontroll)
- ❖ Mindre røykgassvolum (og volumstrøm) pga. mindre unødvendig N₂. Det betyr også mindre røykgassrensing
- ❖ Redusert utstyrskostnad; intensivering av forbrenningsprosessen og redusert røykgassmengde fører til at forbrenningskammer og andre anleggskomponenter kan reduseres i størrelse og dermed i pris
- ❖ Redusert partikkelmengde; bruk av OEC reduserer medrivning av partikler fordi gasshastigheter reduseres. Dette minsker behovet for filtreringssystem men også kostnader ved behandling av flyveaske

Generelle utfordringer

- ❖ OEC flammer har høyere temperaturer enn konvensjonelle luft/brensel flammer; om varmen ikke er passende fordelt kan det føre til skade på ildfast materiale i brennkammeret
- ❖ Høye konsentrasjoner av korrosive salter (på grunn av mer fordamping og mindre N₂ fortynning) kan føre til alvorlig korrosjon
- ❖ Ikke-uniform oppvarming; bruk av OEC i tidligere konvensjonelle anlegg kan ha konsekvenser på varme og masse balanse; negativt i brennkammeret særlig i form av varme områder ("hot spots")
- ❖ Økt forurensing; OEC forbrenning kan føre til en økning av NO_x utslipp. Denne økningen er delvis på grunn av høyere temperaturer, som øker termisk NO_x

Spesifikke fordeler for biomasse- og avfallsforbrenning

Figur 2.6 oppsummerer fordelene ved bruk av O₂ i avfallsforbrenningsanlegg. Det kan antas at disse er også gyldige for biomasse. De viktigste aspektene blir diskutert her.



Figur 2.6: Fordelene ved OEC [1].

Som tidligere nevnt, behandlingsskapiteten i et anlegg øker når man går fra luft forbrenning til OEC fordi oksidanten er mer konsentrert. Det ble beregnet at med OEC som bruker 85 vol % O₂, var det mulig å brenne 2,7 ganger mer avfall enn med luft i samme anlegg [3]. Dette betyr også at OEC reduserer mengden røykgass med 2,7 ganger for samme mengde avfall, sammenlignet med konvensjonell forbrenning. Dette betyr et mindre gassreanseanlegg for OEC enn luft forbrenning.

Færre partikler blir revet med røykgassen på grunn av redusert gasshastighet, noe som reduserer størrelsen til filtreringssystemet, men den største fordelen av dette er kanskje at kostnadene rundt sluttbehandlingen av flyveaske blir redusert. Flyveaske må oftest behandles som farlig avfall (for eksempel i Norge), noe som betyr høye behandlingsutgifter. Redusert gasshastighet og høyere temperaturer fører også til lengre oppholdstid i brennkammeret, noe som betyr enda bedre utbrenning av aske enn med luft. En annen fordel for asken er at høyere temperaturer gir mer stabil (mindre utlekking) bunnaske [3].

Forbedring/intensivering av forbrenningsprosessen betyr også at færre hydrokarboner (uforbrent karbon generelt) og CO dannes. Dette beviser kvaliteten på forbrenning med OEC. Samtidig har høyere temperaturer og lengre oppholdstid også positive konsekvenser for ødeleggelsen av giftige komponenter som PCB.

Et anlegg som bruker OEC er også mer fleksibelt og mindre avhengig av svinginger i avfallsegenskaper, særlig vanninnhold. Konsentrasjonen av O₂ i oksidanten kan økes når veldig vått avfall blir introdusert i brennkammeret for eksempel.

OEC kan også bety reduserte kapitalkostnader. To fremgangsmåter finnes: retrofitting og ny anlegg. For retrofitting blir det ekstra kostnader for O₂ tilførselssystemet og kontrollsystemet (eventuelt O₂ produksjon) men dette kan oppveies av høyere forbrenningskapasitet. For et nytt anlegg er kapitalkostnadene mindre enn for konvensjonell forbrenning fordi OEC anlegget er betydelig mindre (for samme kapasitet). Høyere temperaturer er også en fordel ved forbrenning av farlig-/spesialavfall [4].

Det finnes også potensielle utfordringer koblet til OEC. Høyere flammtemperaturer kan bety overhetning, særlig i retrofit anlegg. Dette kan skade brennkammeret og samtidig øke slagging. Mindre gasshastighet kan også føre til mindre turbulens i røykgassen, noe som kan påvirke kvaliteten på forbrenning. Men dette er vanligvis balansert av lengre oppholdstid og høyere temperaturer. Konveksjon er viktig for et forbrenningsanlegg, særlig for å ha en homogen temperatur og unngå varme områder. Mindre gassvolum kan forstyrre dette. Gasstrømmen bidrar til å føre bort flyktige bestanddeler så de kan bli brent ut og dermed kan andre flyktige komponenter diffundere mot avfallsoverflaten. Redusert volumstrøm kan påvirke dette negativt.

På den ene siden er det mindre nitrogen i systemet ved oksygen anriking, på den annen side øker termisk NO_x eksponentielt med temperatur og med økende overskudd av O₂ i røykgassen: hva skjer da med NO_x utslipp i OEC? Resultatet er at OEC kan føre til høye NO_x konsentrasjoner om det finnes nitrogen i oksidanten. [3] rapporterer imidlertid at luft forbrenning og OEC har lignende NO_x utslipp ved samme temperaturer. Vanlige NO_x reduksjonstiltak kan brukes for å redusere NO_x til tilfredsstillende nivåer. Det er viktig å merke seg at ved veldig høy O₂ anriking (oxy/fuel metode, se Figur 2.3), kan NO_x reduseres ved høye temperaturer fordi lite nitrogen er tilgjengelig for termisk NO_x dannelse [5].

Angående andre forurensende komponenter, [3] oppgir data om dioksiner og tungmetaller. Utslipp av dioksiner skjedde i like konsentrasjoner: 0,14 ng/Nm³ med luft og 0,15 ng/Nm³ med 80 vol% O₂ men man må ikke glemme at avfallsmassestrømmen er 2,7 ganger høyere for OEC. Mange tungmetaller kan bli igjen i bunnasken som oksider fordi det er deres elementer eller kloridkomponenter som er flyktige. Tester ved 1200 °C og med 85 vol% O₂ viser at fordampning av Cd og Zn er sterkt redusert mens Pb og Cu ikke påvirkes av OEC.

Man må huske at OEC fortsatt er en relativt ny/lite kjent forbrenningsprinsipp og implementeringen kan derfor føre til problemer ved konsesjonsvurdering.

OEC tester

[1] rapporterer en test ved Harrisburg, PA, USA avfallsanlegg hvor O₂ konsentrasjon i oksidanten er 23 vol% (det vil si en 10 % økning i O₂). Resultatene er veldig positive:

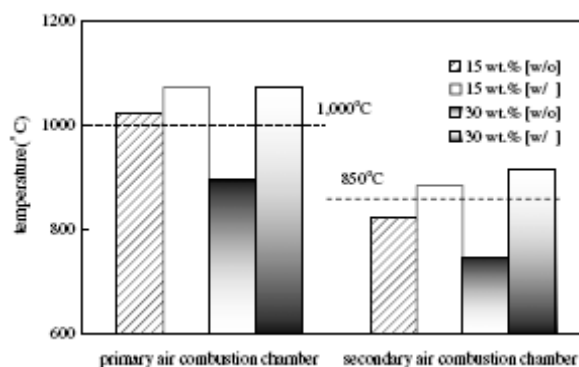
- ❖ Avfallsgjennomløp øker med 5 %
- ❖ Dampproduksjon øker med 11 %
- ❖ Kjeleeffektivitet øker fra 53,8 til 57,2 %
- ❖ Slam gjennomløp øker med 350 %
- ❖ VOC går ned med 99 %
- ❖ CO går ned med 17 %

Imidlertid,

- ❖ NO_x øker med 42 %
- ❖ SO₂ øker med 14 %

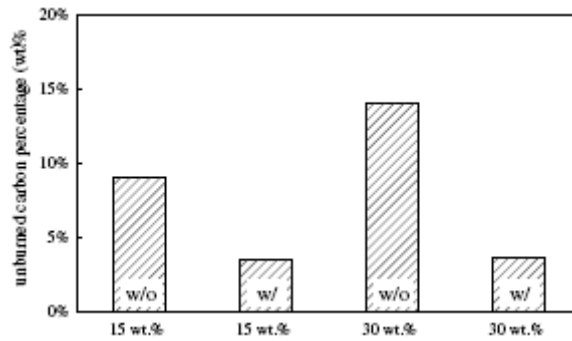
Kostnadene assosiert med O₂ anriking ble utlignet av de positive konsekvensene.

[6] presenterer også et pilotanlegg som brenner MSW med slam (opp til 30 vekt%) ved 22 vol% (tørr basis) O₂. Røykgassresirkulering er også brukt. OEC fører til høyere forbrenningstemperaturer (se Figur 2.7). Forfatteren mener at redusert gasstrøm bare er delvis ansvarlig for disse høyere temperaturene, og at mindre ”char” dannelse med OEC også forklarer økningen.



Figur 2.7: Forbrenningstemperaturer: w/o: uten O₂ anriking, w/: med O₂ anriking). wt.% refererer til andel slam i vekt%.

OEC reduserte også sterkt uforbrent karbon (se Figur 2.8). Dette viser at OEC er bra egnet for utbrenning av ”vanskelige brenslar” som inneholder mye vann og aske. Dramatiske forandringer kan skje allerede ved relativt lave nivåer av anriking.



Figur 2.8: Ubrent karbon. wt.% referer til andel slam. w/: med O₂ anriking. w/o: uten.

Konklusjoner og kommentarer

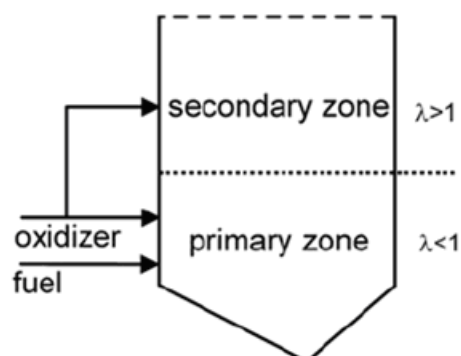
Oksygenanriket forbrenning OEC er en relativ ny og lite brukt teknikk som medfører mange positive konsekvenser for kvaliteten til forbrenningsprosessen (intensitet, utbrenning, forurensing) og for retrofitting av avfallsforbrenningsanlegg (økt kapasitet, økt termisk effektivitet, økt fleksibilitet). Ekstra kostnader koblet til modifisering av anlegget og O₂ produksjon oppveies av disse fordelene. Man kan skille mellom to kategorier: ”lav” O₂ anriking (bare noen prosent) som egner seg bra til retrofitting og høye O₂ konsentrasjoner som egner seg best for spesifikke anvendelser (farlig avfall for eksempel) og som har høye krav når det gjelder brennkammergeometri og strømskonfigurasjon.

OEC virker lovende for avfallsforbrenning og ulempene kan vanligvis bli redusert ved bruk av kjente tiltak.

2.2 AIR STAGING

Prinsippet

”Air staging” (flere trinn med tilførsel av forbrenningsluft) er en vanlig metode brukt først og fremst for å redusere NO_x utslipp. I denne metoden blir forbrenningslufta tilført i to (eller flere) trinn. Forbrenningsluft er da fordelt i primærluft (primary air) og sekundærluft (secondary og/eller overfire air). Typisk blir 70-90 % av støkiometrisk luftmengde blandet tilført brenselet for å produsere en brenselrik primær forbrenningssone, og resten av lufta tilføres som sekundærluft i en utbrenningssone plassert over primærsonen. Figur 2.9 viser en skisse av ”air staging”.



Figur 2.9: Skisse av ”air staging” [5].

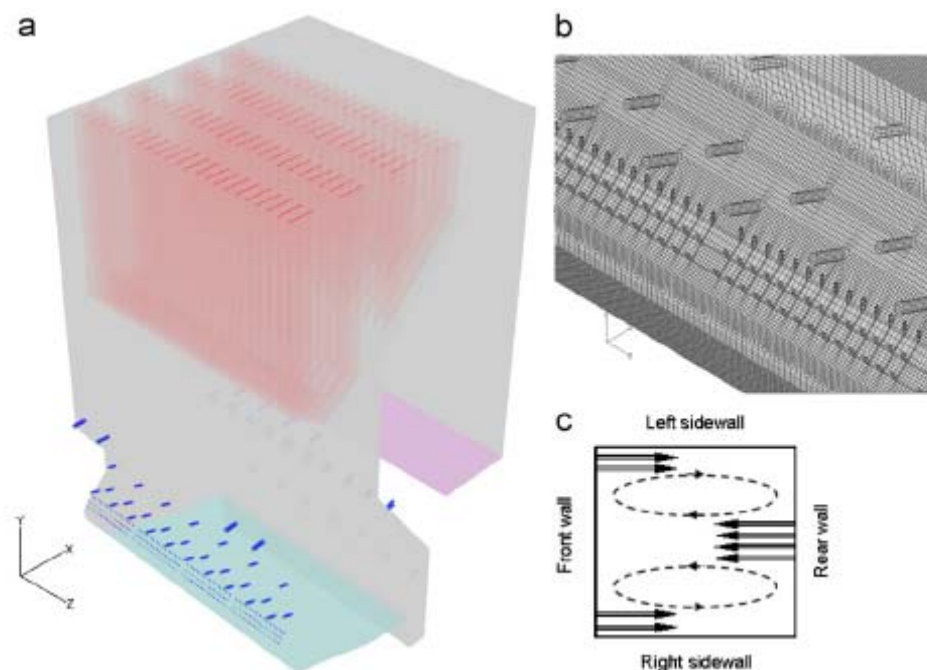
Oksidanten tilføres i to trinn for å danne en oksygen fattig sone (primær sone hvor $\lambda < 1$) med lave temperaturer etterfulgt av en oksygen rik sone (sekundær sone hvor $\lambda > 1$). Målet med primærsonen er å redusere oksygenforsyningen i områder kritisk for NO_x dannelse og å redusere mengde brent brensel ved høye temperaturer. Sekundærsonen sikrer utbrenningen av brenselet.

Generelle fordeler og utfordringer

Denne metoden er den sentrale metoden brukt for å redusere NO_x utslipp. Parametere som har en positiv (reduserende) effekt på NO_x, det vil si oksygen fattige betingelser og lave temperaturer, har en negativ effekt på uforbrent karbon og dermed forbrenningseffektivitet [5]. Systemet må derfor optimeres for å oppnå tilfredsstillende NO_x reduksjon men også effektivitet. NO_x reduksjon ved "air staging" varierer fra 30 til 80 % [7,8]. Optimering av systemet innebærer (1) godt atskilte forbrenningssoner, god blanding og tilstrekkelig oppholdstid; (2) et primær luftoverskuddstall mellom 0,6-0,8 mens (3) luftoverskuddet i sekundærsonen må holdes så lavt som mulig, men være tilstrekkelig for å sikre god utbrenning.

"Air staging" og biomasse- og avfallsforbrenning

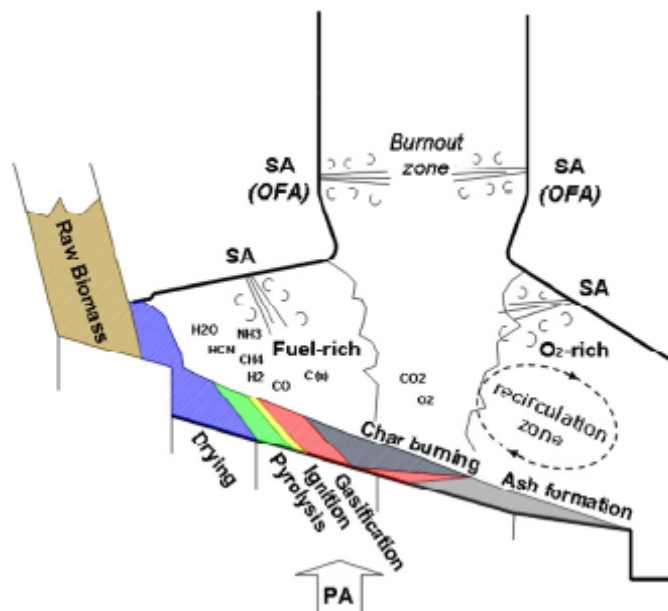
Denne metoden er mye brukt i biomasse- og avfallsforbrenning. [9] presenterer et avansert "secondary-air staging" system i et biomasse ristanlegg. Figur 2.10 (a), (b) og (c) viser dette systemet i detalj.



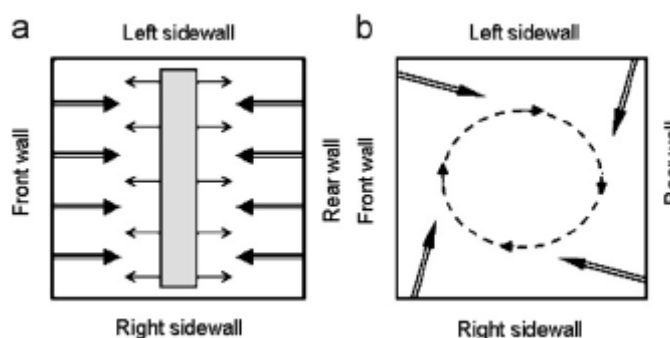
Figur 2.10: Avansert luftfordelingssystem.

Figur 2.10 (a) viser sekundærluft tilførsel i en stråfyrt kjele. Figur 2.10 (b) viser i detalj de sekundære dysene. Dysene har ulike diametre, orienteringer og intervaller. Dysene er fiskebensmontert. Denne geometrien gir et effektivt teppe av forbrenningsluft og danner en dobbel roterende strøm i utbrenningssonen som kan ses i Figur 2.10 (c), noe som forlenger oppholdstid, homogeniserer temperaturen og leder til bedre utbrenning. Egenskaper til

luftfordeling og prosessene på rista er oppsummert på Figur 2.11. Et brenselrikt område hvor mesteparten av de flyktige komponentene går gjennom et O₂ rikt område hvor sekundært luft sikrer en god forbrenning samtidig resirkulering før utbrenning skjer ved hjelp av OFA (over-fire air). Blanding, temperatur, oppholdstid og lokal støkiometri er viktige parametere. I tillegg til dysene, kan det være lurt å bruke såkalte ”static mixing devices” med eller uten luftinnsprøyting. Figur 2.12 presenterer ulike løsninger for å forbedre blandingen.



Figur 2.11: Luftfordeling på rista. PA: primary air. SA: secondary air. OFA: over-fire air.

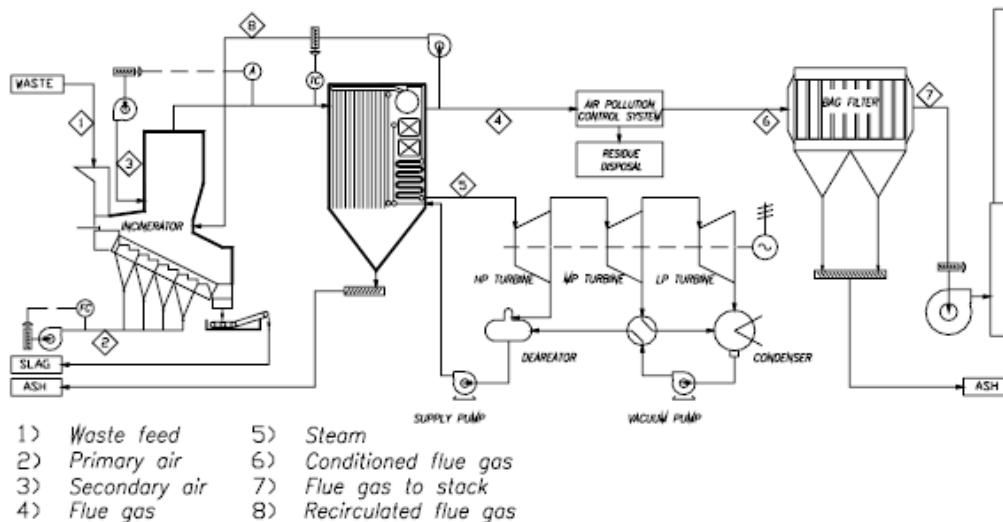


Figur 2.12: Ulike avanserte sekundærluft systemer. (a) ”Static mixing devices” med eller uten luft; (b) tangential-plassert sekundærluft dysesystem (se også [7]).

2.3 RØYKGASSRESIRKULERING - FLUE GAS RECIRCULATION (FGR)

Prinsippet

Røykgassresirkulering består i å erstatte en del (typisk 10-20 % [10]) av sekundærluft med røykgass tatt før eller etter rensing. Figur 2.13 viser et prosessdiagram for et avfallsanlegg som bruker FGR. Denne metoden er derfor koblet til "air staging" og har flere fordeler.



Figur 2.13: Avfallsanlegg med FGR [11].

Fordeler og ulemper ved FGR for avfalls og biomasseforbrenning

Bruk av røykgass som sekundær luft fører til redusert og mer homogen brennkammer temperatur (særlig færre høytemperaturområder) samtidig reduseres O₂ konsentrasjon. Denne kjølingseffekten kommer fra H₂O og CO₂ i røykgassen, røykgassen har nemlig en høyere varmekapasitet enn luft. FGR fører også til en bedre temperaturkontroll av brennkammeret fordi luftstrømningsmengden brukes for å kontrollere oksygeninnholdet mens resirkulert røykgass strømningsmengde brukes for å kontrollere temperaturen. FGR er ikke bredt brukt ved avfallsforbrenning [11] men kan tilby et godt forbedringspotensial i nye eller eksisterende anlegg inkludert økning av termisk virkningsgrad med 2-3 %, noe som er en direkte effekt av den bedre kontrollerbarheten. Det er imidlertid viktig å vite at retrofitting av eksisterende anlegg kan føre til høye kostnader assosiert med kjøp og installering av rør, vifte og kontrollsystem. Disse tilleggskostnadene kan bli dekket av fordelene tilbudt av FGR.

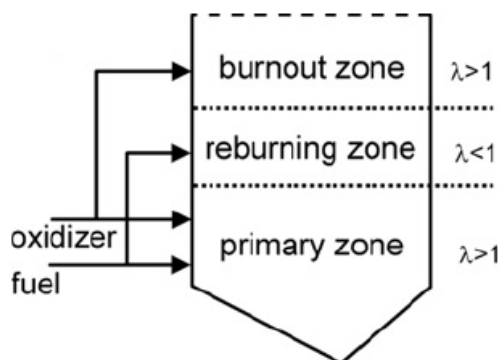
En av de viktigste miljøfordelene ved FGR er reduksjon av termisk NO_x på grunn av lavere temperaturer og redusert O₂ i brennkammeret. Reduksjonsnivåer på 25 % [11] og til og med 30-37 % [12] er mulig. Reduksjon er selvfølgelig koblet til resirkuleringsforholdet. Optimering av resirkuleringsforhold er avhengig av flere parametere: økningen av forholdet øker temperaturkontrollen og reduserer høytemperaturområder men den økningen fører også til høyere energi forbruk [13] og det har blitt vist at NO_x reduksjon ikke øker etter et visst resirkuleringsforhold [11]. FGR er ofte ikke tilstrekkelig for å redusere NO_x konsentrasjoner helt ned til nivået krevd av Avfallsforskriften (200 mg/Nm³) [11,12] men kan hjelpe til å redusere forbruk av urea eller ammoniakk ved bruk av SCR eller SNCR. Lavere primærluftmengder reduserer også gasshastigheten gjennom brenselet og dette fører til mindre flyveaske i røykgassen [14].

Røykgass er ofte resirkulert etter rensing for å begrense korrosjon og andre driftsproblemer men dette fører at rensenanlegget må kunne ta imot større gassmengder enn om resirkuleringen hadde skjedd før rensingen. Om resirkuleringen skjer før rensingen kan størrelsen til rensenanlegget reduseres, selv om konsentrasjonene av forurensede komponenter er høyere. Korrosjon og groing kan være alvorlige ved slike konfigurasjoner. Korrosjonsrisiko i kjelen er ikke bare assosiert til høyere konsentrasjoner av korrosive salter ved resirkulering før gassrensing men også på grunn av lavere O₂ konsentrasjoner i røykgassen ved bruk av FGR. Det har også blitt rapportert høyere CO nivåer ved bruk av FGR [11,12], noe som krever optimering for å kunne følge standardene for avfallsforbrenning (50 mg/Nm³).

2.4 REBURNING – FUEL STAGING

Prinsippet

Denne metoden har som hovedmål å redusere NO_x utslipp. Figur 2.14 presenterer prinsippet bak ”fuel staging”. Forbrenningsprosessen foregår i tre forskjellige soner; (1) primærsonen: en luft rik sone hvor 75-90 % av brenselet (på varme basis) brennes; (2) sekundærsonen (”reburning” sone) hvor mer brensel, såkalt ”reburn fuel”, tilføres (ikke det samme brenselet som primært brensel). Denne sonen er brenselrik. Hydrokarbon radikaler (CH_i’s) dannes ved disse reduserende betingelser og kan deretter reagere med NO_x (men også andre N-komponenter) dannet i primærsonen, for å danne N₂ [15,16]; (3) luft (typisk 20 % av total luftmengde) er tilført for å brenne ut flyktige komponenter og begrense CO utslipp.



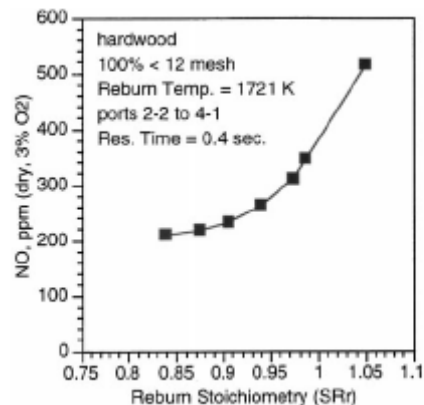
Figur 2.14: ”Reburning” prinsippet [5].

Fordeler og ulemper ved ”reburning” og biomasse/avfall

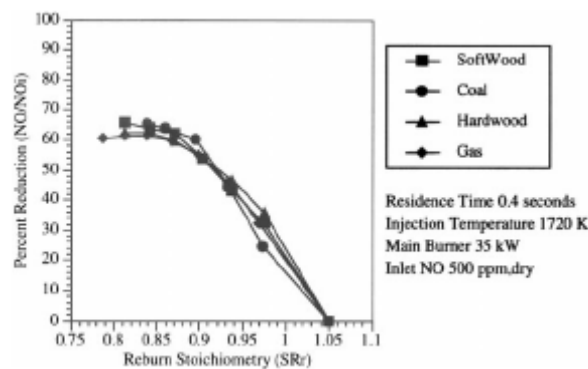
”Reburning” har først og fremst blitt brukt med kull som primær brensel og naturgass eller kull som reburn brensel [17]. Det har imidlertid nylig blitt kjørt tester med biomasse som reburn brensel og biomasse har vist seg å tilby fordeler sammenlignet med naturgass. De fleste resultatene viser et reduksjonspotensial for NO_x utslipp på 50-65 % [17]. Ingen test som inkluderer avfall (enten som primært brensel eller reburn brensel) har blitt funnet i litteraturen.

Bruk av biomasse istedenfor naturgass som reburn brensel har flere *potensielle* fordeler som har blitt undersøkt i lab studier [17-19]: biomasse (for eksempel tre) har ofte lave N konsentrasjoner sammenlignet med kull; biomasse er en fornybar ressurs, erstatning av kull eller naturgass med biomasse fører dermed til en netto reduksjon av CO₂ utslipp.

[17] undersøker bruk av biomasse (løvtre og nåletre), kull og naturgass som reburn brensel med pulverisert kull som primært brensel. Hovedmålet er å sammenligne biomasse med vanlig reburn brensel. Testene ble kjørt i en 38 kW forbrenningsreaktor. Temperatur og gasser (NO_x, O₂, CO, N₂O og NH₃) ble målt. Parametere studert inkluderer reburn støkiometri, reburn brensel, innsprøytingstemperatur, biomasse type (2 typer tre), biomasse partikkelstørrelse, gassen brukt for å introdusere reburn brenselet, biomasse fuktighet, reburn oppholdstid og NO_x konsentrasjon som går inn reburn sonen. Reburn støkiometri viser seg til å være den viktigste parameteren når det gjelder NO_x reduksjon (se Figur 2.15). Optimerede betingelser fører til 70 % reduksjon i NO_x utslipp med 10-15 % biomasse (på brennverdi basis). Disse resultatene viser at biomasse kan være et effektivt reburn brensel. Sammenligning mellom biomasse og naturgass/kull bekrefter dette (se Figur 2.16).



Figur 2.15: NO_x utslipp ved ulike reburn støkiometri (løvtre som reburn brensel).



Figur 2.16: Sammenligning av NO_x reduksjon for ulike reburn brenslers.

Forfatteren sier at dette siste resultatet kan virke overraskende fordi biomasse ikke forventes til å produsere så mange CH radikaler som naturgass/kull, fordi biomasse har mange C-O bindinger. Ingen tydelig forklaring er gitt.

[19] går et steg videre ved å karakterisere den reducerende sonen (temperaturer og gass konsentrasjoner). Eik sagflis er brukt som reburn brensel og kull er primært brensel. Sagflis er også sammenlignet med naturgass. Betydningsfulle forskjeller ble observert mellom naturgass og biomasse, særlig når det gjelder hydrokarbon konsentrasjoner i reducerende sone: biomasse danner mindre hydrokarboner enn naturgass, noe som kan påvirke NO_x reduksjonen. Det viser seg imidlertid at NO_x reduksjonen bare er 4-10 % lavere med biomasse enn naturgass (ca 63 % reduksjon med naturgass). Forfatteren forklarer dette med at biomasse radikaler kanskje er ”mer

effektive” enn naturgass radikaler. Det er også antatt at biomasse aske og trekull bidrar til NO_x reduksjon men mekanismene er uklare og mer grunnleggende forskning kreves.

Konklusjoner/kommentarer

Biomasse virker som en lovende reburn brensel som kan erstatte fossile brensler i kullfyrte anlegg. NO_x reduksjon effektivitet rapportert i litteraturen bekrefter dette potensialet men mekanismene involvert i NO_x reduksjonen er fortsatt delvis uklare. Ingen storskala anlegg er kjent for å bruke denne metoden, kanskje på grunn av usikkerhet rundt omfanget av nødvendig retrofitting og samtidige utfordringer rundt biomasse tilgang og -kvalitet. Stegvis lufttilførsel og stegvis brenseltilførsel kan brukes sammen med andre NO_x reduserende tiltak (SCR, SNCR) for å oppnå veldig lave konsentrasjoner. Ingen forskning som involverer avfall er funnet.

2.5 INTEGRERTE SYSTEMER

De overnevnte metodene er ofte kombinert i avanserte termiske systemer for å oppnå optimerte resultater med tanke på økonomi og utslipp. Her presenteres noen komplette løsninger.

SYNCOM prosess

Denne korte beskrivelsen er basert på et besøk og foredrag på SYNCOM anlegget i Arnoldstein (Østerrike) i mai 2007 og [20] som presenterer Coburg avfallsforbrenningsanlegg i Tyskland. Coburg har også en konvensjonell linje for sammenligning.

SYNCOM (SYNthetic COMbustion) prosessen har blitt utviklet av Martin GmbH siden 1998. Anlegget i Coburg behandler 7 tonn avfall per time. Arnoldstein anlegget har vært i kommersiell drift siden sommeren 2004 etter flere års testing og med problemer særlig på grunn av renselanlegget. Anlegget behandler årlig 80 000 tonn husholdningsavfall (10,7 tonn avfall per time) fra hele Carinthia.

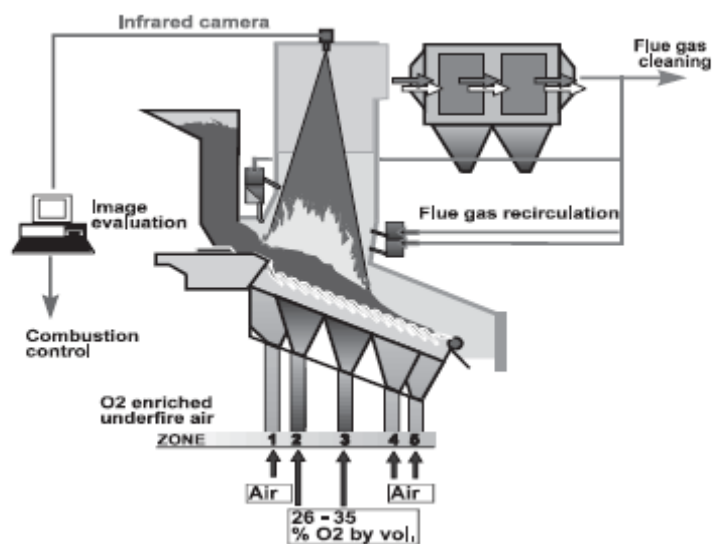
SYNCOM tilbyr en komplett løsning for avfallsforbrenning (se Figur 2.17). SYNCOM prosessen har tre sentrale trekk; (1) **oksygenriket ”underfire” luft** (24-35 % i 2 av 5 soner på rista på Arnoldstein, opp til 32 % på Coburg), noe som fører til høye forbrenningstemperaturer (1100-1200 °C), (2) **”fuzzy logic” prosesskontroll ved hjelp av et infrarødt kamera** som måler temperaturen i det brennende materialet på rista, dette for å styre O₂ innholdet i primær (underfire) luft, (3) **Resirkulering av 20-25 % av røykgassen** (etter rensing). Oksygenanriking fører til en rekke fordeler: (1) reduksjon av miljøfarlige komponenter, blant annet dioksiner, CO og hydrokarboner med mer enn 35 % (Coburg), (2) bedre kvalitet på bunnaske, med andre ord lavere konsentrasjoner av farlige komponenter (55 % reduksjon av TOC og dioksiner på Coburg) og samtidig mindre utlekking/høyere stabilitet på grunn av mer sintring ved høye temperaturer. Dette er særlig viktig for tungmetaller. Andre positive konsekvenser inkluderer lavere glødetap (reduisert med 45 % på Coburg) og mindre flyveaske på grunn av redusert primærluftmengde (underfire). Flyveaske er kostbar å sluttbehandle. I Coburg var mengden redusert fra 18 (konvensjonell forbrenning) til 14 kg per tonn avfall. Det avanserte kontrollsystemet bidrar til en mer stabil og optimert prosess, noe som er veldig viktig i en intens forbrenningsprosess. Stabiliteten og optimeringen er synlig i stabil energiproduksjon og lavere overskudd av O₂. Mindre overskudd av O₂ og mindre nitrogen i systemet fører også til 35-40 % mindre røykgass. I tillegg bruker anlegget

følgende teknologier: Martin ”reverse-acting” rist (Coburg og Arnoldstein), SNCR, og et semi-tørt rensesetog.

Anlegget produserer energi i form av varme, damp og elektrisitet (Arnoldstein). Når det gjelder energiutnyttelsen, er SYNCOM mindre effektiv per tonn avfall enn en konvensjonell prosess, men tillater et høyere gjennomløp. Å overholde EUs utslippsgrenser er ikke et problem for anlegget bortsett fra noen SO₂ topper (Arnoldstein). Det har også blitt observert korrosjon i overheter, og det er forventet en 2-års levetid for denne delen av anlegget. Bunnasken fra Arnoldstein går til deponi, mens restprodukter fra gassrensing er stabilisert i betong før deponering.

Utviklingen av prosessen fortsetter med SYNCOM plus (to pilotanlegg) som inkluderer våt-mekanisk behandling/stabilisering av bunnaske. Dette er spesielt attraktivt i Japan hvor det er lite plass disponibelt for deponering.

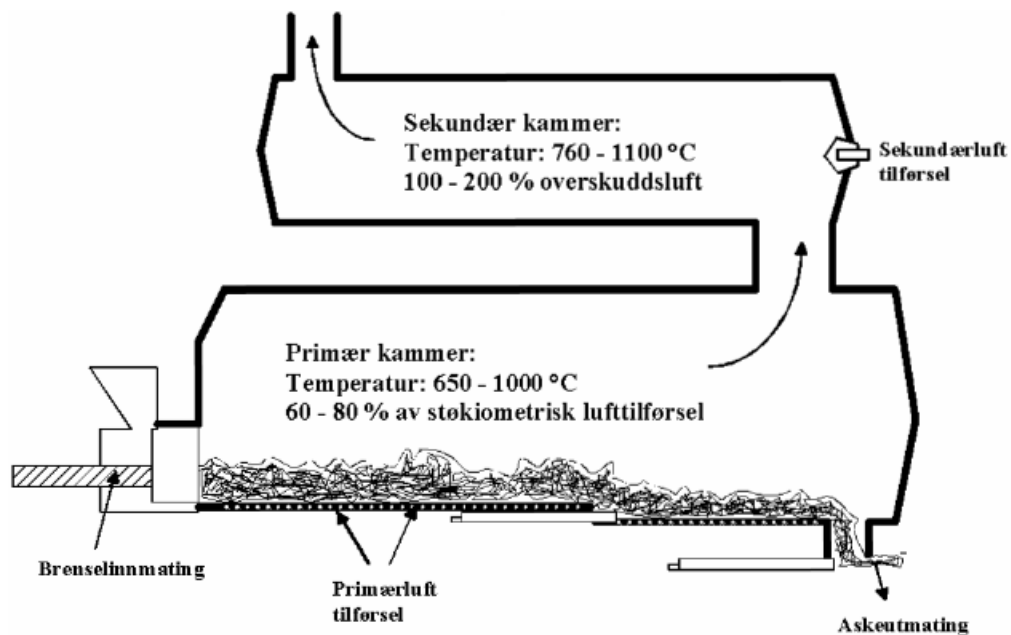
O₂ produksjon er også et viktig tema. Coburg er et lite anlegg og O₂ leveres i tanker mens O₂ produseres on-site i Arnoldstein og energiforbruket ved O₂ produksjon er 1 MW. Martin anbefaler å produsere O₂ ved luftseparasjon vha. vacuum pressure swing adsorption (VPSA) eller en kryogen prosess.



Figur 2.17: SYNCOM systemets viktigste komponenter.

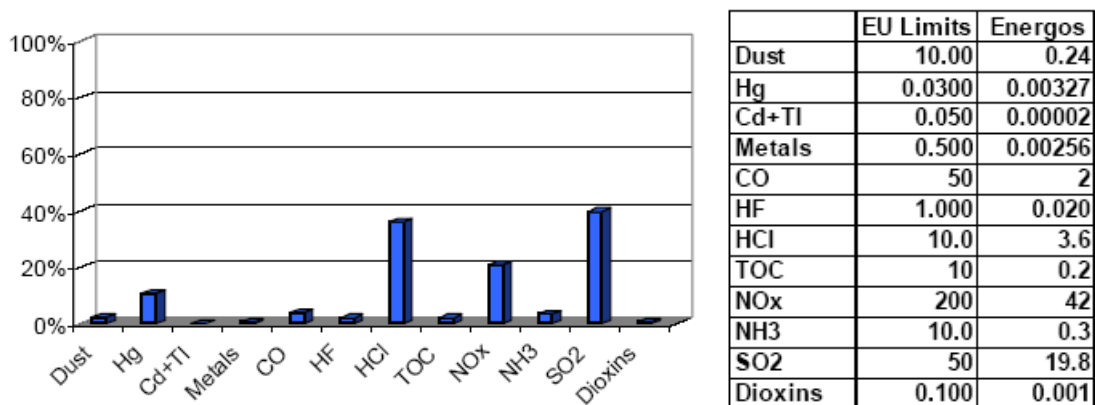
Energos teknologi

Energos systemet bruker en 2-trinn teknologi hvor forbrenningsluft tilføres i to atskilte kamre, med andre ord stegvis lufttilførsel. Det første steget er en gassifiseringsprosess i understøkiometriske forhold (se Figur 2.18). I primærkammeret foregår tørking, pyrolyse og gassifisering. Gassen fra primærkammeret (syngass) inneholder mye H_2 , CO og hydrokarboner. Denne gassen blir deretter ført til et separat sekundærkammer hvor høytemperatur oksidering skjer. Oksideringen skjer i en flertrinnprosess som styres av innsprøytet luft og resirkulert røykgass.



Figur 2.18: Energos system.

Energos [21] hevder at dette er et fleksibelt og kompakt system. NO_x utslippet er stabilt og ved 25-30 % av WID grense uten bruk av tilleggssystemer (SCR, SNCR). Dette oppnås uten høye CO nivåer. Det er også garantert TOC under 3 % i bunnaske og veldig lave dioksinverdier. Figur 2.19 viser typiske utslipp fra et Energos anlegg i forhold til EU kravene (WID).



Measurements taken at ENERGOS Averøy plant May 2007 by independent agency, TUV NORD Umweltschutz, and submitted to Norwegian Environmental Agency for regulation purposes. All measurements at 11% Oxygen. Limits are mg/Nm^3 , except Dioxin / Furans at ng/Nm^3 .

Figur 2.19: Energos anlegg typiske utslipp.

2.6 KONKLUSJONER/KOMMENTARER

Ulike metoder som involverer modifikasjoner av måten oksidanten og brensel kommer i kontakt med hverandre finnes, nemlig

- ❖ Oksygen forsterket forbrenning
- ❖ Stegvis lufttilførsel
- ❖ Røykgassresirkulering
- ❖ Reburning – Stegvis brenseltilførsel
- ❖ Løsninger (patentert) som kombinerer ulike innovative konsepter

Stegvis luft- og brenseltilførsel er først og fremst utviklet for å redusere NO_x utslipp mens røykgassresirkulering også bidrar til bedre temperaturkontroll. Oksygen forsterket forbrenning er derimot mer omfattende og påvirker hele forbrenningsprosessen. Ingen av metodene er uten ulemper men med riktig optimering er alle effektive mhp. å redusere NO_x eller påvirke forbrenningsprosessen positivt.

Oksygen forsterket forbrenning ser lovende ut men er krevende med tanke på retrofitting av eksisterende anlegg (risiko for anlegget ved høye temperaturer). Kostnadene ved retrofitting kan oppveies av høyere behandlingsskapasitet.

Stegvis lufttilførsel er en vanlig metode for avfall og biomasse forbrenning men avanserte systemer kan tilby ytterligere fordeler.

Stegvis brenseltilførsel er mest brukt for kull som primærbrensel og naturgass eller kull som reburn brensel. Lovende tester har blitt kjørt med biomasse som reburn brensel. Med tanke på retrofitting vil tilførsel av reburn brensel kreve omfattende modifikasjoner av forbrenningssonen. Ingen resultater med avfall ble funnet men man kan anta at bruk av avfall som reburn brensel krever forbehandling. Det kan være interessant å kjøre tester med avfall som primærbrensel og biomasse som reburn brensel.

Røykgassresirkulering er ikke utbredt ved biomasse- og avfallsforbrenning, og retrofitting kan føre til høye kostnader.

NB: Konklusjoner/kommentarer for hver O₂/N₂ teknologi er også inkludert i rapporten.

2.7 REFERANSER FOR KAPITTEL 2

- [1] Oxygen-Enhanced Combustion. Edited by Charles E. Baukal, Jr. 1998 by CRC Press LLC.
- [2] Coombe HS, Nieh S. Polymer membrane air separation performance for portable oxygen enriched combustion applications. *Energy Conversion and Management* 2007;48:1499-1505.
- [3] Müller-Roosen M, Ringel H. Studies on the high-temperature incineration of polymer-containing special waste with oxygen enrichment. *Chemical Engineering and Technology* 2000;23:1069-1072.
- [4] Acharya P, Schafer LL. Consider oxygen-based combustion for waste incineration. *Chemical Engineering Progress* 1995;91:55-62.
- [5] Normann F, Andersson K, Leckner B, Johnsson F. High-temperature reduction of nitrogen oxides in oxy-fuel combustion. *Fuel* 2008;87:3579-3585.
- [6] Chin S, Jurng J, Lee J-H, Hur J-H. Oxygen-enriched air for co-incineration of organic sludges with municipal solid waste: a pilot plant experiment. *Waste Management* 2008;28:2684-2689.
- [7] Li S, Xu T, Hui S, Zhou Q, Tan H. Optimization of air staging in a 1 MW tangentially fired pulverized coal furnace. *Fuel Processing Technology* 2009;90:99-106.
- [8] Khan AA, de Jong W, Jansens PJ, Spliethoff H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. *Fuel processing Technology* 2009;90:21-50.
- [9] Yin C, Rosendahl LA, Kær SK. Grate-firing of biomass for heat and power production. *Progress in Energy and Combustion Science* 2000;34:725-754.
- [10] Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration (BREF WI). European Commission, 2006.
- [11] Liuzzo G, Verdone N, Bravi M. The benefits of flue gas recirculation in waste incineration. *Waste Management* 2007;27:106-116.
- [12] Burnley SJ, Aplin P. Controlling oxides of nitrogen emissions from a municipal-waste incinerator by flue-gas recirculation. *Journal of the Institute of Energy* 1999;72:165-169.
- [13] Scharler R, Obernberger I, Längle G, Heinzle J. CFD analysis of air staging and flue gas recirculation in biomass grate furnaces. In: *Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*, June 2000, Sevilla, Spain, Volume II, James & James Ltd. (Ed.), London, UK, s. 1935-1939.
- [14] www.combustionexperts.com
- [15] Nimmo W, Gibbs SBM, Williams PT. The evaluation of waste tyre pulverised fuel for NOx reduction by reburning. *Fuel* 2008;87:2893-2900.
- [16] Warnatz J, Maas U, Dibble RW. *Combustion – Physical and chemical fundamentals, modelling and simulation, experiments, pollutant formation*. Springer, 3rd Edition, 2001.
- [17] Harding NS, Adams BR. Biomass as a reburning fuel: a specialized cofiring application. *Biomass and Bioenergy* 2000;19:429-445.
- [18] Vilas E, Skifter U, Jensen AD, López C, Maier J, Glarborg P. Experimental and modeling study of biomass reburning. *Energy & Fuels* 2004;18:1442-1450.
- [19] Ballester J, Ichaso R, Pina A, González MA, Jiménez S. *Biomass and Bioenergy* 2008;32:959-970.
- [20] Gohlke O, Busch M. Reduction of combustion by-products in WTE plants: O₂ enrichment of underfire air in the Martin SYNCOM process. *Chemosphere* 2001;42:545-550.
- [21] Energos hjemmeside: www.energ.co.uk

3 ADDITIVER FOR Å FANGE/ØDELEGGE ALKALIEKLORIDER OG TUNGMETALLER VED AVFALLSFORBRENNING

Mye fokus har blitt rettet mot bioenergi (kraft og varme) for den er fornybar og er regnet som CO₂ nøytralt. Bioenergi inkluderer biomasse men også den nedbrytbare delen av avfall som brensel. Biomasse og avfall dekker imidlertid et stort mangfold av brensler med forskjellige og varierende fysiske og kjemiske egenskaper noe som kan føre til alvorlig groing og dermed korrosjon.

3.1 PROBLEMER ASSOSIERT MED ALKALIEKLORIDER OG TUNGMETALLER

❖ Korrosjon og groing (varmeutvekslende overflater)

Elementene involvert i korrosjon inkluderer Cl, S, alkali (Na, K) og tungmetaller (Pb, Zn). Korrosjon ved biomasse- og avfallsforbrenning er mer alvorlig enn med kull ikke bare på grunn av høyere konsentrasjoner av korrosive elementer men også fordi disse brenslene er veldig heterogene, noe som gjør stabil drift utfordrende.

Korrosjon er tett relatert til groing og det deponerte materialet som selv varierer med brenselegenskaper og prosessbetingelser. Korrosjon kan enkelt bli beskrevet slik: (1) Cl komponenter blir flyttet fra forbrenningssonen til varmeutvekslende overflater (særlig overheteren) hvor de kan deponeres. Gassaktige alkalieklorider (NaCl, KCl) er de dominerende komponentene involvert; (2) Cl reagerer med metallkomponenter (Fe, Ni, Cr) ved å danne flyktige klorider som migrerer fra metalloverflater og derfor ødelegger metallstrukturen. Dette bildet er mer komplisert i virkeligheten på grunn av dannelse av aerosoler (heterogen kondensering) og homogen kondensering (alkalieklorider kondenserer på flyveaske).

Alkali metaller er derfor de fremste *overbringere* av Cl til metalloverflaten mens tungmetall klorider (Pb, Zn) er *tilretteleggere* av korrosjon ved å danne lave smeltepunkt blandinger (eutektiske salter) på overflater. Korrosive reaksjoner skjer raskere i (delvis) smelte faser.

Korrosjonsmekanismene er mange og delvis uklare. Hvor viktig en mekanisme er, er avhengig av prosessbetingelser (særlig gass- og metalltemperatur og luftoverskudd); teknologi og design og også de korrosive komponentenes kjemiske form i brenselet. Disse kjemiske formene kan fordeles i tre grupper: flyktige salter, delvis flyktige organiske komponenter og inerte mineraler (ikke flyktige).

❖ Farlig utslipp (tungmetaller)

Tungmetaller er en (litt uklar) gruppe av sporkomponenter kjent for sin giftighet. Avfallsforskriften regulerer utslipp av 12 tungmetaller ved avfallsforbrenning: Hg, Cd, Tl, As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb og V.

❖ Agglomerering, defluidisering (i fluidisert bed) [1] (ikke fokus her)

❖ Korrosjon (i gassturbin) [2] (ikke fokus her)

Hvordan kan man bekjempe disse utfordringene? Flere tiltak av forskjellig art har blitt utviklet/utforsket for å bekjempe groing og korrosjon. En interessant metode er å bruke en kjemisk forbindelse ("additive", "sorbent" eller "getter" på engelsk) for å påvirke enten prosessene i brennkammeret eller i røykgassen. Målet med tilførsel av additiv er å unngå at klor, enten som gassaktige alkalieklorider eller kondensert på flyveaske, når og deponeres/kondenserer på overheter.

3.2 GRUNNLEGGENDE MEKANISMER VED INNFANGING/ØDELEGGELSE

Det finnes (hovedsakelig) tre forskjellige virkemåter for additivet: fysisk adsorpsjon, kjemisk adsorpsjon og kjemisk reaksjon [3].

Fysisk adsorpsjon involverer van der Waals krefter som er svake interaksjoner mellom molekyler. Disse kreftene har opprinnelse i dipol-dipol eller induert dipol tiltrekning. Fysisk adsorpsjon nærmer seg likevekt veldig fort og er vanligvis reversibel hvis damptrykket til den adsorberte komponenten synker. Hysteresis kan foregå ved desorpsjon. På grunn av den lange rekkevidden av disse kreftene kan flere lag av adsorberte molekyler dannes på additivets overflate. Jo flere lag, jo svakere blir adsorpsjon.

Kjemisorpsjon mellom en fast overflate (additiv) og adsorberte forbindelser (gass) er mye sterkere enn fysisk adsorpsjon men er (kjemisk) spesifikk, dvs. avhengig av additiv og gasskomponenter. Kjemisorpsjon kan bare involvere et lag av molekyler. Kjemisorpsjon er en langsom prosess, noe som er typisk for prosesser med en aktiveringsenergi. Det kan være vanskelig/umulig å fjerne adsorbent materiale og overflaten kan bli forandret av dette. Gjenvinningen av additiv er derfor problematisk.

Disse to sorpsjonsprosessene har imidlertid flere trekk til felles: de er diffusjon (molekylær transport) påvirket, rate av innfangning går ned med tid og en slutmetningsverdi nåes [4].

Interaksjonen mellom additivet og gasskomponentene kan også involvere en **kjemisk reaksjon** (en fluid-fluid reaksjon) hvor mindre korrosive komponenter dannes.

Flere parametere er kjent/antatt for å påvirke interaksjonen mellom additiv og gasskomponentene. Disse inkluderer [3]:

- ❖ Additivegenskaper (temperatur, mengde, porøsitet, overflateareal, partikkelstørrelse)
- ❖ Gasskomponentene (konsentrasjon, sammensetning, struktur)
- ❖ Prosessbetingelser (gasshastighet, vanninnhold, gasstemperatur, luftmengde)

Virkeligheten (hvilke prosesser som er involvert) ser ut til å være noe mer komplisert. Det er foreslått at innfangingsmekanismen for de fleste additivene er en kombinasjon av fysiske og kjemiske prosesser [5-7]. Hvor viktig en mekanisme er kan også påvirkes av systemet og forskjellige parametere [8].

Additivet kan tilføres på forskjellige måter: de kan brukes **in situ** ved å tilføre additivet (pulver, væske) i brensel eller i forbrenningssonen eller **nedstrøms**, hvor røykgassen går gjennom en fast bed av additiv. Den største forskjellen er ved hvilken temperatur (men også hvilken oppholdstid som kreves) additivet er mest effektivt: ved in situ bruk er temperaturen typisk over 800 °C (og oppover til 1000-1200 °C) mens nedstrøms bruk skjer typisk etter primærforbrenningssonen ved 500-800 °C (men en bed kan også ha høyere temperaturer).

3.3 HVORDAN EVALUERES OG STUDERES ET ADDITIV?

Når det gjelder korrosjonsskjempende additiver, er mesteparten av litteratur basert på kull og forskjellige typer biomasse. Veldig lite har blitt rapportert angående avfall (eller avfallsfraksjoner) i litteraturen. Kullstudiene er mest interessert i Na mens studiene om biomasse fokuserer på K. Avfall er en spesiell utfordring fordi det inneholder begge alkaliemetaller i varierende konsentrasjoner, men kull og biomasse kan brukes som utgangspunkt.

Hva er et "godt/effektivt" additiv?

Dette spørsmålet kan se enkelt ut å svare på, men det er ikke tilfellet. Hva som er viktig og hvor viktig en viss faktor er, er mangesidig. Evaluering av disse kan være vanskelig spesielt i full skala. Et effektivt additiv må kunne ødelegge/fange alkalieklorider; et effektivt additiv bør ikke danne farlige (bi-)produkter; et effektivt additiv (system) bør være enkelt å integrere i eksisterende anlegg; et effektivt additiv bør være rimelig; et effektivt additiv må kunne reagere relativt fort (for å unngå store mengder av ubrukte additiver i systemet); produktene dannet bør ikke påvirke kvaliteten/innholdet til faste rester (utlekking) dramatisk, osv. Listen er lang men man kan prøve å klassifisere parameterne i noen få kategorier: (1) innfangning/ødeleggelse av alkalieklorider (mekanisme); (2) korrosjonsreduksjon (som kan måles for eksempel ved Cl fordeling i anlegget); (3) "integrert" system rundt additivet (optimering); (4) etterbehandling. Hvor komplekst det er å evaluere et additiv forklarer delvis hvorfor additivbruk har blitt kalt lovende i mange år, men motstridende og spredte resultater har begrenset utviklingen og et mer utvidet bruk i avfallsindustrien.

Eksperimentelle og modelleringsteknikker brukt for å studere additiver - Lab skala

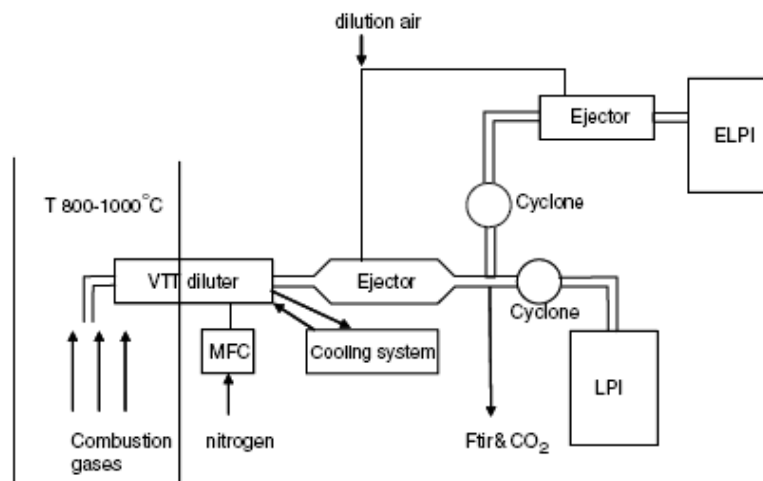
Nesten alle eksperimentelle systemer angående additiver og alkalieklorider (og tungmetaller) involverer termogravimetrisk utstyr, med andre ord en mikrovekt plassert i kontrollerte omgivelser, men forskjellige design finnes. Sorpsjon kan måles on-line eller beregnet over en viss periode (gjennomsnittsverdi).

[3,9] sin rigg kan beskrives slik: en kjent mengde additiv plasseres på en mikrovekt under kontrollert temperatur (additiv og gassfase), trykk og atmosfære (typisk inert gass eller simulert røykgass). Atmosfæren rundt additivet inneholder en kjent konsentrasjon/mengde av alkalieklorider. Mengden alkalieklorider adsorbent beregnes enkelt vha. vektforskjellen: vekt adsorbent = endelig vekt additiv – opprinnelig vekt additiv. En alternativ metode bruker et kompakt lag av additiv ("packed bed"). En kilde av alkalieklorider er suspendert på en mikrovekt og fordampes før den må gå gjennom additivet. For å regne ut hvor mye alkalieklorider som har blitt adsorbent, kondenseres, veies og analyseres alkalieklorider som går ut av riggen [3,9,10].

Et tredje eksempel foreslår også en enkel men antagelig effektiv og rask eksperimentell måte å evaluere additiver på [11]: en kjent mengde av additiv og fast Na komponent er grundig blandet og plassert i en smeltedigel. Denne blandingen forbrennes deretter med luft i en muffelovn (den termiske behandlingen er kalt "ashing"). Vekt adsorbent materiale er antatt å være lik vekt av blandingen etter "ashing" minus opprinnelig additiv vekt. Den samme prosedyren er også brukt for kull + additiv blandinger for å gjenspeile mer realistiske betingelser, men i dette tilfellet er en standard metode brukt for å måle Na innhold etter forbrenning. Andre laboratorieinstallasjoner inkluderer mer avanserte reaktorer (termiske behandlingsenheter).

[6,12] bruker en lab. skala fluidisert bed: effektiviteten til additivet evalueres ved innsamling og analyse av forskjellige faste fraksjoner (additiv, aske) og gassfasen. [13] adopterer en lignende metode hvor partikler av additiv + kull er introdusert i en "drop tube furnace". Etter å ha ramlet langs brennkammeret blir partiklene samlet og analysert ved hjelp av avanserte metoder, for eksempel LPI (Low Pressure Impactor) for å måle vekt/størrelse fordeling, ion kromatografi for å måle Cl og S innhold og absorpsjon spektrometri for å måle Na og K innhold. [12]

understreker at måling av alkalieklorider ikke er enkelt og at den største utfordringen er å unngå forandring/påvirkning av prøven og å minimere tap av prøve langs samplingslinjen. Figur 3.1 viser en kompleks samplingslinje fra [12].



Figur 3.1: Samplingslinje for alkalieklorider [12].

[14] bruker også en innovativ metode for lab undersøkelse av additiver og deres effekt på dannelse av mindre korrosive belegg og aerosoler. Reaktoren heter LFAC (Laminar Flow Aerosol Condenser). Denne reaktoren tillater dannelse av aerosoler som gjenspeiler aerosoler i et full skala anlegg. Analytiske metoder brukt for å kunne evaluere effektiviteten til additivet inkludere DMA (Differential Mobility Analyser) og CPC (Condensation Particle Counter).

Lab tester koblet med enkle evalueringsmetoder (ikke tilfellet for lab reaktor) kan frembringe kunnskap om hvilke prosesser som egentlig foregår ved tilførsel av et additiv. Slike studier typisk involverer ikke mer enn noen gram av additiv og brensel og en godt kontrollert gassfase. De er viktige for å kunne evaluere indre egenskaper av additiver (kan en komponent i det hele tatt fange/ødelegge alkalieklorider?) men også for å identifisere viktige kontrollerende parametere. Det er dessuten klart at så fort man bruker litt mer avanserte rigger (bruk av en reaktor) blir de nødvendige måle- og analytiske metodene mye mer kompliserte. Eksperimentelle studier på labben gjenspeiler ikke den fullstendige virkeligheten men kan bli sett på som et viktig første steg før man eventuelt studerer videre et additiv i et større og mer komplekst anlegg hvor evalueringen blir en utfordring.

Ekspimentelle teknikker brukt for å studere additiver - Full skala

Full skala testing av et additiv er veldig kompleks ikke bare på grunn av logistiske og praktiske utfordringer men også på grunn av den tidligere nevnte vanskelige evalueringen av additivet. Ved testing i en full skala har forskjellige metoder blitt brukt for kunne evaluere additivet og særlig reduksjon av korrosjon.

Vattenfall [15] har utviklet og patentert in situ og online (samplingstida er 5-10 s.) måleutstyr som kan kvantifisere alkalieklorid konsentrasjon i gassfasen, noe som gir en veldig god indikasjon over korrosjonsalvorligheten assosiert med røykgassen. Utstyret heter IACM (In situ Alkali Chloride Monitor) og prinsippet bak måleteknikken er optisk adsorpsjon.

En typisk/vanlig metode er bruk av nedkjølte prober plassert på forskjellige steder i et anlegg, dette for å kunne samle aerosoler, partikler og kondenserte gasskomponenter på metallringer (samme metall som i overflater utsatte for korrosjon). Gasstemperatur og probetemperatur er viktige parametere i slike studier. Det samlede materialet må deretter bli analysert for å vurdere viktige egenskaper relatert til korrosjonspotensialet, som for eksempel Cl innhold eller mikrostruktur. Typiske analytiske metoder inkluderer SEM (mikroskopi), X-ray analyse, ion kromatografi (Cl, S innhold) og absorpsjon spektroskopi (alkalieinnhold).

[14] fokuserer på studie av aerosoler i full skal anlegg. For å kunne analysere resultatene er en kombinasjon av eksperimentelle metoder involvert: LPI, mikrovekt, EDX og SEM for kjemisk sammensetning og partikkel morfologi.

Utover disse eksemplene som fokuserer på tekniske løsninger, må man ofte også inkludere kvantitative målinger med kvalitative, relative og subjektive evalueringsfaktorer. Hver studie bør da peke på faktorer ut fra hva som er de største utfordringene ved det studerte anlegget. [16] gir et godt eksempel på dette. Fire faktorer ble brukt for å evaluere et additiv i et full skala anlegg: beleggdannelsesfluks, sammenlignet med referanse, dvs. strå uten additiv; Cl innhold i probebelegg; visuell evaluering av probebelegg sammenlignet med referanse; evaluering av kjele drift. Relative, kvantitative og kvalitative faktorer er kombinert for å gi et fullstendig bilde.

Modellering

Modellering ifbm. additiver (ikke groing og korrosjon) kan klassifiseres i to grupper: (1) analytiske modeller som beskriver innfangning av alkalieklorider. Disse modellene beskriver hovedsaklig innfangingsrate over tid (kinetikk) og metningsverdi. [3,8,17]; (2) termodynamiske likevektsberegninger [3,18], dette verktøyet gir de mest stabile komponentene i et visst system (elementsammensetning, temperatur og trykk) termodynamisk sett. Det er derfor mulig å predikere om additiv og alkalieklorid reaksjoner er favorisert og hvis de er, å se hva slags additiv + alkalieklorid komponenter som er mest sannsynlig. Dette kan selvfølgelig hjelpe forståelsen av prosessene som foregår [18].

3.4 ADDITIVER MOT KORROSJON (OG GROING)

Etter viktige men generelle fakta angående korrosjon, additivs virkemåter for å redusere det og eksempler på hvordan additiver kan evalueres og studeres ved forskjellige skalaer, vil nå litteraturen presenteres for ulike grupper av additiver. Klassene har blitt inndelt ut fra hvilket kjemisk element som er sentralt for innfangning av alkalieklorider. De viktigste elementene studert er Al, Si, Ca, S, P og såkalte ”tilleggsbrenslere”, en spesiell kategori som blir diskutert senere (bruk av metallsalter blir også kort beskrevet i 3.4.6). Noen additiver kan også inneholde 2 av de overnevnte elementene.

Det har blitt fokusert på å rapportere og diskutere viktige punkter:

- ❖ Virkemåter/mekanismer som fører til redusert korrosjon
- ❖ Tilførselsmåter: hvordan additiver introduseres i systemet/anlegget
- ❖ Eksperimentelle resultater ved lab og fullskala forsøk og med forskjellige teknologier
- ❖ Spesifikke utfordringer/begrensninger

3.4.1 Al/Si additiver

Alminnelige bemerkninger

Mange forskjellige uorganiske materialer som inneholder Al, Si eller begge elementene har blitt testet som mulige additiver for å fange alkalieklorider og dermed redusere korrosjon og groing. Testene dekker forskjellige brensler, teknologier og skalaer. Testede materialer inkluderer blant annet (1) Al-Si komponenter: kaolinitt (kaolin), bauxitt, emathlitt, bentonitt men også syntetiske materialer [3,10,11]; (2) Al komponenter: alumina, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [12], hydrated alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (3) Si komponenter: silica (glass, sand).

Aluminosilikater

Aluminosilikater er en familie av komponenter som inkluderer mange forskjellige mineraler med forskjellig Al_2O_3 og SiO_2 innhold (se Tabell 3.1) men også forskjellig innhold av mindre komponenter (hovedsakelig Fe_2O_3 , CaO, Na_2O , K_2O , MgO, TiO_2), noe som kan påvirke deres effektivitet som additiv. De aller fleste Al-Si testet er naturlige komponenter dvs. at deres innhold/struktur kan variere med opprinnelsesområdet og andre faktorer akkurat som biomasse. Aluminosilikater kan ha lignende elementsammensetning og samtidig ha veldig ulike fysiske og kjemiske egenskaper [11], noe som kan ha en veldig stor betydning for deres rolle som alkaliefangende komponenter. Disse egenskapene inkluderer bulk tetthet, grunnareal, tetthet, median partikkelstørrelse og totalt porevolum.

Tabell 3.1: Typisk sammensetning av aluminosilikater (vt%) [3,11].

Additiv	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	Na_2O
Kaolinitt	44.9	52.1	-	0.8	2.2	-	-	-
Bauxitt	84.2	11	-	4.8	-	-	-	-
Emathlitt	13.9	73.4	2.6	3.4	0.4	5	1.2	0.1
Bentonitt ^a	16	56	3.3	4.6	-	0.9	0.4	2.9

a. Rest: vann.

Mekanismene ved innfanging/ødeleggelse

Reaksjonene ansvarlige for innfanging/ødeleggelse av alkalieklorider ved hjelp av aluminosilikater er bare delvis kjent men den generelle konsensusen antar at to mekanismer kan forekomme [3,4,10,11,17] (M er Na eller K):



Fysisk sorpsjon: både alkaliet og klor er bundet til additivet

Det er (eksperimentelt) mulig å vite hvilken mekanisme som foregår ved å måle Cl innholdet i brukt additiv og/eller ved å måle HCl i røykgassen. [3,4] gjennomgår mange lab studier og anslår at hvor viktig en mekanisme er, er avhengig av additivets sammensetning. Et overordnet resultat ser ut til å være at aluminosilikater som inneholder mest silika fanger alkalieklorider hovedsakelig ved kjemisorpsjon mens aluminosilikater som inneholder mest alumina reagerer med alkalieklorider mest gjennom fysisk adsorpsjon. Imidlertid [10] presiserer at dette kan bli temperaturavhengig og at ved høyere temperaturer (over 1200-1400 °C) vil kjemisk sorpsjon dominere for alle aluminosilikatene uansett sammensetning. Dette er bekreftet av [17]

som antyder at aluminosilikaters sorpsjon av Na er en kompleks blanding av fysiske og kjemiske prosesser avhengig av blant annet temperatur og additivets kjemi. Ifølge [8] kan også atmosfære sterkt påvirke mekanismene involvert. [19] bekrefter at situasjonen er kompleks og delvis ukjent/dårlig forstått: etter å ha testet både bauxitt (Al rikt aluminosilikat) og kaolin (50/50), konkluderes det med at de to fører til en overføring av Cl fra flyveaske til HCl (gassfase), noe som betyr at kjemisk sorpsjon foregår.

Som presentert tidligere, disse to forskjellige sorpsjonsmekanismene har forskjellige egenskaper og dermed ulike fordeler og ulemper [4]. Ved kjemisorpsjon er alkali (ikke klor) sterkt bundet i mineralske strukturer og additivet kan deretter ikke gjenvinnes og gjenbrukes men det betyr også at det er ingen risiko for at alkali frigjøres i anlegget for eksempel på grunn av konsentrasjonsvariasjoner, noe som kan skje ved fysisk adsorpsjon. Fysisk adsorpsjon har imidlertid andre fordeler som for eksempel en større innfangingskapasitet (flere lag kan adsorberes), kan gjenvinnes ved utvasking av alkalieklorider med varmt vann, men dette vannet kan kreves viderebehandling (rensing) på grunn av forurensende komponenter (tungmetaller). HCl dannet ved kjemisk sorpsjon bør ikke være et problem (korrosjon).

Relevant litteratur om Al-Si additiver

Mesteparten av litteraturen fokuserer på fire aluminosilikater: kaolinitt, bauxitt, emathlitt og bentonitt. Hvorfor? Sannsynligvis for de er enkle å skaffe. Disse komponentene dekker alle typene aluminosilikater: Al rik, Si rik og likt Al og Si innhold.

[11] undersøker 10 aluminosilikater (men også alumina og et Ca-Si additiv) ved en enkel lab prosedyre. Først blandes 0,1 g NaCl (men også NaOH og Na₂SO₄) med 1 g additiv i en platina smeltedigel. Blandingen blir deretter forbrent ("ashed") i en muffelovn ved 1000 °C og 1200 °C. Vektforskjellen før og etter forbrenning gir vekten av Na innfanget (Cl er ikke fanget og danner HCl). De "beste" aluminosilikatene ved bruk av denne enkle metoden er bentonitt og kaolin som innfanger mellom 51 og 59 % av Na introdusert som NaCl. Temperaturen hadde nesten ingen effekt på innfangingen. Samme tester ble kjørt med kull (to typer) og additiv ved 1300 °C. Alle aluminosilikatene klarer å fange Na med forskjellig innfangningsevne. Aluminosilikaten som var best egnet til å fange kull-Na i begge tilfellene var pimpstein (innhold: 70 % SiO₂, 14 % Al₂O₃, 3 % Fe₂O₃, 8 % MgO og alkali) men flere andre hadde veldig gode innfangningsevner. Ut fra disse grunnleggende testene kan man konkludere at de fleste aluminosilikatene er gode kandidater for in situ innfangning av Na men at full skala tester er nødvendige.

[20] er interessant når det gjelder bruk av additiv for avfallsforbrenning (på brenselsida særlig). [20] har nemlig studert kaolin (in situ) i en 20 kW BFB (Bubbling Fluidised Bed) med en blanding som ligner på avfall, den inneholder biomasse og fossilt brensel: bark/plastavfall/skogsrester men også bark/landbruksrester. Effektiviteten til kaolin ble evaluert ved hjelp av en probe som samler belegg ved 500 °C (880 °C gasstemperatur). Belegget, men også flyveaske, ble analysert, særlig for Cl innhold for å se om korrosjonspotensialet ble redusert sammenlignet med forbrenning uten additiv. Kaolin klarer å halvere Cl innholdet i belegget og reduserer Cl innholdet i flyveaske med 50 % med doseringer fra 0,3 askestrøm ("fuel ash flow") og oppover. Dette bekrefter en kjemisk sorpsjon mekanisme som dominerende mekanisme. Kaolin klarte imidlertid ikke å påvirke Cl kjemi ved kaldere betingelser (test kjørt på en 400 °C

probe og 650 °C gass). Passende temperatur og tilstrekkelig dosering er derfor nøkkelparametere ved bruk av additiver. Resultatene varierer for de forskjellige brenselblandningene.

En annen studie er interessant fordi den handler om biomasse i et fullskala anlegg, noe som ser ut til å være relativt sjeldent [16]. Brenselet er strå og anlegget er en 250 MW_{th} "suspension drum-type boiler" som har slagging/groing problemer ved overheteren (korrosjon er ikke nevnt). Problemet var så alvorlig at kjelen ble stengt etter bare noen ukers drift på grunn av trykktap i røykgassbanen. En Al-Si komponent, bentonitt, (men også SiO₂ og 2 Ca komponenter) ble testet som additiv. Bentonitt ble tilført og blandet med strå før forbrenning med en dosering på 5 vekt% av biomasse. Strå har et høyt K og Cl innhold, henholdsvis ca. 1 og 0,2 vekt% (tørr basis). Studien understreker at et "optimalt" additiv må være reaktivt men også billig og kan ikke føre til håndterings- eller miljøproblemer; forfatterne mener at ingen additiv kan tilfredsstille alle disse kravene. Hvordan blir additivene evaluert ved et full skala forsøk? Forfatterne peker ut fire metoder for evaluering: beleggdannelsesfluks (referanse: strå uten additiv), Cl innhold i belegg og flyveaske (viktig for å evaluere korrosjonspotensialet), visuell evaluering av probe belegg og evaluering av kjele-drift. Til tross for additivsbruk, måtte kjelen stenges etter 2,5 uker pga. askedeponering. Imidlertid blir beleggdannelsesfluksen (på probe) mer enn halvert av bentonitt, fra ca. 100 g/t/m² til litt under 35 g/t/m². Samtidig blir Cl innholdet i belegget redusert (ingen verdi gitt), styrken til belegget reduseres (probe) og ingen driftsproblemer ble konstatert. Disse resultatene bekrefter at bentonitt er lovende. Forfatterne understreker at det imidlertid er viktig å huske at i et fullskala biomassenanlegg er betingelsene lang fra stabile. Dessuten er belegget veldig varierende og komplekst, og det er da vanskelig å evaluere effekten på additivene men det er klart at bentonitt bør undersøkes videre.

[14] studerer ulike additiver i et 100 MW full skala anlegg som brenner strå. Tre Al-Si additiver (og tre "ikke Al-Si") ble testet: bentonitt, ICA 5000 (en kommersiell additiv brukt for å begrense groing) og leire. Additivene ble sprayet inn sammen med sekundærluft over rista. Doseringen ble styrt ved hjelp av Si (eller Al)/K mol forhold (K er den viktigste alkali i strå). Effekten av additivet måles ved aerosolenes størrelsesfordeling og sammensetning: et godt additiv mot korrosjon reduserer mengden ("mass concentration") av aerosoler. De tre aluminosilikatene klarte dette og blir anbefalt. Hvordan additivene påvirker aerosoldannelsen diskuteres i artikkelen.

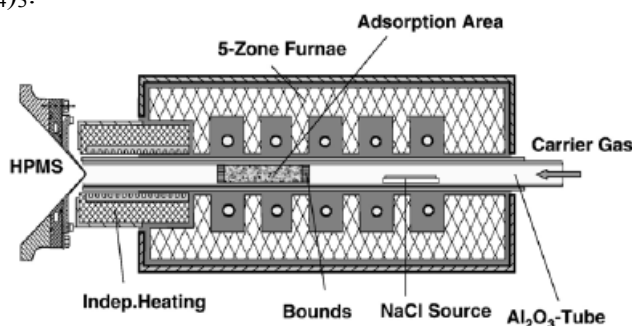
Det finnes et patent som bruker bentonitt og/eller SiO₂ som additiv for å redusere korrosjon [21]. Additivet sprayeres inn i forbrenningskammeret på et avfallsforbrenningsanlegg for å forhindre korrosjon og for å redusere flyveaske proporsjonen i røykgassen og derfor groing. Additivet består av "acid activated" bentonitt og/eller oksid smeltemasse, spesielt glasspulver eller glasstøv med et smeltepunkt lavere enn 1000°C (typisk smeltepunkt for glass er ca. 1500°C) og en partikkelstørrelse på 30-60 µm, og blir sprayet inn i forbrenningskammeret i soner hvor gasstemperaturen er over 700°C, helst 800°C. Anbefalt dosering er mellom 0,5 og 3,0 kg additiv per tonn avfall. Eksperimentelle resultater viser at NaCl i røykgassen kan reduseres fra 10 mg/m³ til 4 mg/m³ ved 900°C med en dosering av 1 kg bentonitt per tonn avfall. Hvordan reduseres korrosjon i dette tilfellet? Det er en type synergi mellom de to additivene. Bentonitt fanger alkalieklorider ved kjemisk sorpsjon mens SiO₂ fanger flyveaske (rik i Cl og som kan deponeres og føre til korrosjon) og alkalieklorider "fysisk" (innkapsling) men dekker også veggene i forbrenningssonen og danner et beskyttende lag av inert oksid (passivering). Dette er mulig fordi glasset som brukes har et relativt lavt smeltepunkt og blir derfor helt/delvis smeltet i forbrenningssonen. Utover påstandene i patentet kan man si at det fortsatt er uklarheter i

virkemåten på dette ”2-hode” additivet. Bentonitt er et Al_2O_3 -rik additiv (se Tabell 3.1) så man kan lure på om bentonitt og SiO_2 ikke lager en ”in situ aluminosilikat”, noe som kunne forklare hvorfor de er så effektive. En siste fordel er verdt å nevne: knust glass fra flasker eller vinduer kan brukes, noe som reduserer prisen på additivblandingen, dette er spesielt viktig for bentonitt som er regnet som veldig kostbar [16].

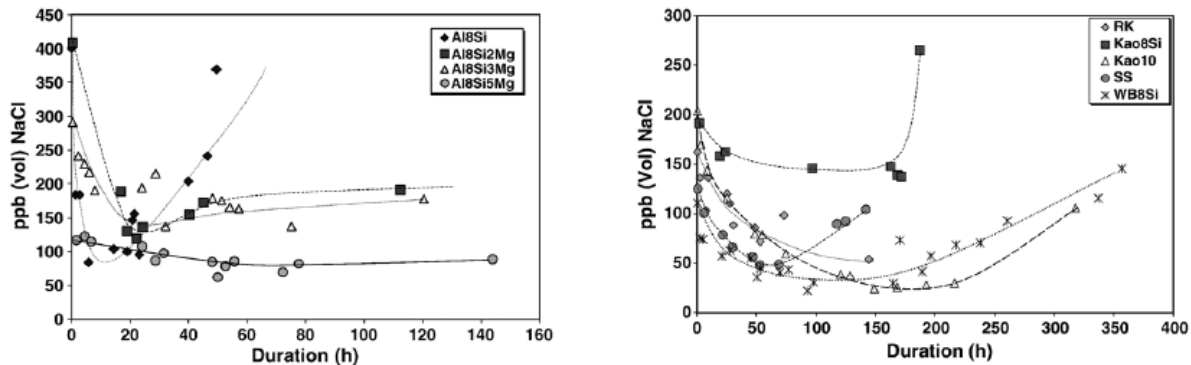
[10] er en lab skala studie av en ”packed bed sorption filter” for PPCC (pressurized pulverised coal combustion). Meningen er at filteret skal plasseres før turbiner (ved $1400\text{ }^\circ\text{C}$) som ikke kan tåle høye konsentrasjoner av alkalieklorider ($<0,01\text{ mg/Nm}^3$ ved 16 bar, tilsvarende $100\text{ ppb}_{\text{vol}}$ ved 1 bar). Lab riggen er en ”heated flow channel” (diameter 25 mm; lengde 850 mm, se Figur 3.2), filteret er 50 mm langt og plassert ved $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Den valgte gassfasen er He med 2 % H_2O og $8\text{ ppm}_{\text{vol}}$ NaCl. Seks syntetiske aluminosilikater ble testet, disse er laget av blandinger av $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ med en molar ratio på 1/8 og MgO med konsentrasjoner fra 0 til 5 vekt%. Det er forventet at Mg støtter alkali sorpsjon ved å promotere danning av en glass/smelte fase ifølge forfatteren. Kjemisk sorpsjon dominerer. Forskjellige naturlige bauxitt og kaolin er også testet. Additivene i filteret er i form av 2-4 mm sintret piller. Analytiske metoder brukt er HPMS (High Pressure Mass Spectrometry) for gassfase og SEM (mikroskopi), XRD (diffraksjon) og ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) for additivene før og etter eksperimentet. Resultatene (Figur 3.3) viser NaCl konsentrasjon som funksjon av tid for ulike aluminosilikater. Fire viktige faktorer må følges: om $100\text{ ppb}_{\text{vol}}$ grense nåes, tida for å nå $100\text{ ppb}_{\text{vol}}$, lavest NaCl konsentrasjon nådd og tiden under grensen (til additivet er mettet). Den påbudte konsentrasjonsgrensen ($100\text{ ppb}_{\text{vol}}$) blir nådd med det syntetiske materialet $\text{Al}_8\text{Si}_5\text{Mg}$, bauxitt WB8Si og 3 kaolin typer (Kao10, SS og RK). Fire andre aluminosilikater klarte aldri å redusere NaCl konsentrasjon under $100\text{ ppb}_{\text{vol}}$. RK når $89\text{ ppb}_{\text{vol}}$ etter 30 timer mens Kao10 når $24\text{ ppb}_{\text{vol}}$ etter 150 timer og holder NaCl konsentrasjon under $100\text{ ppb}_{\text{vol}}$ i over 250 timer. WB8Si når $57\text{ ppb}_{\text{vol}}$ etter 2 timer (veldig rask) og går ned til $20\text{ ppb}_{\text{vol}}$ etter 92 timer.

[22] tester kaolin i en 15 kW ”horizontal burner” for korn og bekrefter at ved 2-4 vekt% dosering klarer kaolin å fange K i bunnaske og nesten fjerne Cl fra flyveasken, mens HCl øker. Dette bekrefter kjemisk innfangning av alkali i aluminosilikaten.

En siste interessant referanse bør diskuteres. [12] har utviklet et patent basert på bruk av sulfater for å bekjempe korrosjon (diskuteres senere) og et av de sulfatene er $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ blir drysset i brennkammeret ved høye temperaturer og dets termisk dekomponering fører til dannelse av SO_3 og Al_2O_3 . SO_3 er en nøkkelkomponent i korrosjonsreduksjon men det ser ut til at alumina også har en rolle. Forfatteren påstår at Al_2O_3 kan muligens danne aluminosilikater (med silika fra aske i brensel) og deretter fange alkalier. Denne påstanden fremkommer i et patent for å forklare at aluminium sulfat er bedre til å innfange alkalier enn det andre sulfatet presentert i patentet, nemlig $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.



Figur 3.2: Reaktoren brukt i [10].



Figur 3.3: Resultatene [10].

Litteratur angående Al og Si additiver er mer begrenset.

Relevant litteratur om Al additiver

Bauxitt inneholder mest Al_2O_3 (80-90 %), men den inneholder også SiO_2 (7-11 %) og blir deretter klassifisert som aluminosilikat her. Her diskuteres bare ”rene” Al innholdende (Si kan selvfølgelig bli funnet som sporkomponent), dette inkluderer komponenter som alumina, aktivert alumina (laget av alumina men med høy porøsitet og grunnareal), vannholdig alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) og $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [3,12]. Mekanismen foreslått er [11,19]:

Kjemisk sorpsjon: $2 \text{NaCl} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{NaAlO}_2 (\text{s}) + 2 \text{HCl} (\text{g})$

Termodynamiske likevektsberegninger viser at denne reaksjonen ikke favoriseres ved høye temperaturer: 5 % NaCl reagerer ved 900 °C og bare 1 % ved 1200 °C; dette forklarer hvorfor [11] konstaterer at vannholdig alumina er et dårlig additiv. Dette betyr ikke nødvendigvis at alumina ikke kan være et nedstrøms additiv ved lavere temperaturer (500-700 °C). [3] bekrefter dette og rapporterer at reaksjonen ikke favoriseres over 530 °C. Bruk ved lave temperaturer kan muligens bli rammet av kinetiske begrensninger.

Relevant litteratur om Si additiver (se også [21] i forrige seksjon)

Silika gel [3] ble testet som additiv og viste seg å være lite effektivt. Dette antageligvis fordi porestrukturen blir ødelagt ved høye temperaturer.

[16] studerer sand. Som beskrevet tidligere i denne full skala studien blir additivene blandet med brensel (strå) før forbrenning med en dosering på ca. 4 vekt% av brenselmengden. Sand brukt ser ikke ut til å være av en spesiell art, bare partikkelstørrelsen er oppgitt i artikkelen (0,11-0,15 mm). Selv om det ikke ser ut til at sand reduserer beleggmengden, blir Cl innholdet i probebelegget redusert, noe som bør ha en positiv effekt på korrosjonen. En dypere undersøkelse over lengre tid kreves før flere konklusjoner kan trekkes. Antatt innfangingsmekanisme er kjemisk sorpsjon: $2 \text{KCl} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{HCl}$.

Spesielle utfordringer/problemer

Produktene aluminosilikatene danner med alkalieklorider påvirker hvordan/om de kan brukes. Om produktene som dannes har høyt smeltepunkt kan aluminosilikater brukes in situ, ellers er

nedstrøms bruk et alternativ. Kaolin og bauxitt anbefales derfor å bli brukt in situ eller nedstrøms [4,17] mens emathlitt er best egnet nedstrøms. En annen utfordring angående sluttproduktene er hvor giftige/stabile (utlekking, tungmetallinnhold) de er og denne problematikken kan føre til ekstra økonomiske belastninger for å behandle brukt additiv forsvarlig.

Konklusjoner/kommentarer

Eksperimentelle undersøkelser som dekker forskjellige brenslar (kull, biomasse, plast og blandinger), teknologier (termogravimetrisk studie, ”packed bed” studie, fluidisert bed, rist og ”suspension boiler”), skalaer (fra mindre enn 1 gram til full skala anlegg), betingelser (temperatur særlig) har blitt presentert og viser klart at ved riktige betingelser, er Al-Si veldig lovende additiver både ved in situ og nedstrøms bruk. Nødvendige doseringer ser ut til være i størrelsesordenen av noen prosent av forbrent brensel. De aller fleste Al-Si kan fange en del alkalier (og alkalioklorider) men pris og alkali-additiv produktens egenskaper (utlekking, giftighet, osv) er viktig for bestemme om og hvordan en Al-Si er relevant.

Al-Si komponenter ser ut til å være bedre enn bare Al eller bare Si komponenter, selv om det finnes begrenset rapportert erfaring med disse.

Et svakt punkt for Al-Si er at i det finnes få klart definerte system/retningslinjer for deres bruk. Med dette mener vi at det finnes ingen klare linjer angående forskjellige (viktige) aspekter som blanding/tilførsel, dosering/kalibrering, evt. retrofitting eller behandling/håndtering av brukte additiver. Dette kanskje fordi aluminosilikat er en stor klasse av veldig ulike komponenter (kjemisk men også fysisk sett). Det betyr at selv om gode resultater angående groing og korrosjon kan forventes ved en enkel bruk av en Al-Si komponent (noen prosent av total vekt blandet med avfall i bunkeren for eksempel), blir en innstillingsperiode nødvendig. I tillegg krever korrosjon langtidstester for å kunne konkludere klart om additivens overordnede effektivitet og dette inkluderer bruk av avanserte analytiske metoder (SEM, osv).

3.4.2 Ca additiver

Alminnelige bemerkninger

Flere Ca komponenter har blitt studert som mulige additiver for å redusere korrosjon. Det er interessant å merke at i de fleste tilfellene er Ca assosiert med en annen askekomponent, som for eksempel Mg i dolomitt, Si i wollastonitt eller P i dikalsiumfosfat (DCP). Akkurat som med Al og Si virker det som at to-element komponenter ofte er mer effektive enn en-element komponenter. Tabell 3.2 gir sammensetning for utvalgte Ca additiver fra litteraturen.

Tabell 3.2: Typiske sammensetninger for Ca komponenter testet som additiv.

Additiv	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	CaCO ₃	MgCO ₃	Reference
Kalkstein/Kritt	0.3	0.7	1.5	0.3	97.2					[5]
Wollastonitt	0.7	48.8	0.06	0.4	48.0	0.1	0.02			[11]
DCP					CaHPO ₄ ·2H ₂ O					[16]
Monocalcium phosphate (calcium dihydrogen phosphate)					Ca(H ₂ PO ₄) ₂					[14]
Dolomitt								56	42	[3]
Kalsinert dolomitt			39		61					[3]

Mekanismene ved innfangning/ødeleggelse

Det ser ut til å være ingen klar enighet om mekanismene involvert. Situasjonen er enda mer komplisert når andre komponenter er til stede (Si, P, Mg). Her skal vi presentere noen mekanismer fra litteraturen:

- CaCO₃ [14,19]

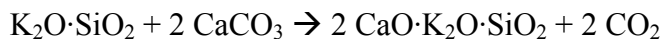
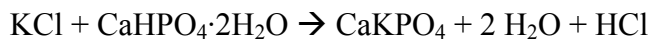
Kalkstein blir først kalsinert i forbrenningssonen $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s})$; før den reagerer med Cl, $\text{CaO}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Ingenting er sagt om alkalieklorider.

- Wollastonitt [11]

Wollastonitt inneholder 48 % CaO og 49 % SiO₂. Ingen mekanisme er foreslått, men man kan lure på om to mekanismer (for Ca og for Si) sameksisterer eller om samarbeid/synergi effekt finnes: for eksempel, (1) $\text{KCl} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; (2) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{CaO} \rightarrow 2 \text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{CO}_2$

- DCP og CaCO₃ [16]

[16] foreslår følgende mekanismer:



Man kan lure på hvor K₂O·SiO₂ kommer fra i foreslåtte mekanisme.

- Dolomitt [3]

Ingen mekanisme er foreslått, men man kan lure på om to mekanismer (en for Ca og en for Mg) sameksisterer eller om samarbeid/synergi effekt finnes.

Relevant litteratur om Ca additiver

Kalkstein er det mest testede additivet for å bekjempe korrosjon. Det er sikkert på grunn av at kalkstein er en kjent additiv for å redusere SO₂ og det er derfor en mulighet for at Cl kjemi kan påvirkes at det.

Uten å gå i detalj i riggene og prosedyrene brukt, kan man si at de generelle resultatene er ganske negative. Testet i en BFB reaktor med biomasse (lab skala) [19], reduserte kalkstein HCl konsentrasjon i røykgassen og økte Cl i flyveaske, noe som rett og slett kan bety mer korrosjon enn uten additiv, selv om forfatteren skriver at overføringen skjer mest mot større partikler som har et lavere korrosjonspotensial enn små partikler. I en annen artikkel som bruker den samme reaktoren og lignende brenslere, [20] konstaterer man at Cl konsentrasjon i belegget ikke ble påvirket av to forskjellige kalkstein. I [14] (fullskala forsøk i et stråfyrt ristanlegg og lab skala) er kalksteinens effekt på aerosol dannelse testet. Mengde aerosol er koblet til mengde belegg og dermed korrosjon. Kalk reduserer ikke aerosolmengden og er selv innblandet i røykgassen, noe som fører til en tredobling av vektkonsentrasjon og antall partikler multipliseres med 20. Gjennomsnittlig partikkeldiameter blir dessuten redusert. Kalkstein er dermed et dårlig additiv for å bekjempe korrosjon og kan muligens øke korrosjon og/eller groing.

[3] rapporterer noen begrensede lab skala tester med dolomitt (som ble kalsinert, se Tabell 3.2 for sammensetning). Resultatene er ikke så lovende: dolomitt klarte bare å fange 10 % av hva en Al₂O₃ rik aluminosilikat klarte (kiselgur), nemlig 0,1 mg Na/g additiv mot 1 mg Na/g additiv.

[11] har testet wollastonitt, et Ca-Si additiv (se Tabell 3.1). En enkel lab prosedyre ble brukt. Først 0,1 g NaCl (men også NaOH og Na₂SO₄) ble blandet med 1 g additiv i en platina smeltedigel, blandingen ble deretter forbrent ("ashed") i en muffelovn ved 1200 °C. Vektforskjellen før og

etter forbrenning gir vekt Na innfanget (Cl er ikke fanget og danner HCl). Wollastonitt klarte å fange mindre enn 5 % av introdusert Na mens aluminosilikatene i samme test kunne fange mellom 40 og 60 % av Na. De ”gode” additivene fra denne første serien av tester ble deretter testet med kull, men ikke for wollastonitt fordi den hadde vist seg å være så dårlig. Overflatearealet til wollastonitt er lite, noe som kanskje forklarer disse resultatene.

[16] tester to Ca-P additiver i et fullskala anlegg. Detaljene er beskrevet tidligere (se 3.4.1). To Ca-P komponenter, dikalsiumfosfat (DCP) og kalkstein, er testet som additiv. Additivene blir tilført og blandet med strå før forbrenning med en dosering av 3-5 vekt% av biomassen. Med kalk beleggsfluks øker betydelig mens fluks (på prøve) er mer enn halvert av bentonitt (Aluminosilikat). Andre problemer ble også observert, det hvite belegget danner stråler varme mot overheter (”back-radiating”), noe som fører til høye røykgass og skorstein temperaturer på bekostning av brennkammeret. Beleggsfluks er lav med DCP (ca 10 g/t/m²) men driftsproblemer er de samme som med kalk. Dessuten øker Cl innhold i belegget med DCP mens resultatene er ”tvetydig” med kalk. Forfatterne konkluderer at både DCP og kalkstein ikke er egnet som additiver.

Spesielle utfordringer/problemer

Ca additiver fungerer ikke mot korrosjon.

Konklusjoner/kommentarer

Alle rapporterte resultater konkluderer med at Ca (enten alene eller kombinert med andre elementer) additiver ikke er passende/tilfredsstillende for å bekjempe korrosjon og/eller groing. Det er også ingen enighet angående virkemåten deres. CaO kan imidlertid brukes for å redusere (SO₂ og) HCl [19], noe som kan være nødvendig ved bruk av aluminosilikater.

3.4.3 S additiver

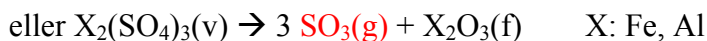
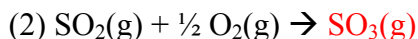
Alminnelige bemerkninger

S inneholdende additiver er basert på få komponenter: elementær S og ulike sulfater. Imidlertid er to patenter basert på sulfater. Hva som mest interessant er, er at patentene beskriver et helt integrert system rundt additivet, noe som inkluderer kjemisk form, tilførselsmåte og konsentrasjon samt virkemåte og analytiske/måle metoder. Dette er en klar fordel sammenlignet med lab skala, for dette systemet er basert på omfattende full skala tester. Imidlertid betyr ikke dette at optimering ikke er vanskelig og tidskrevende.

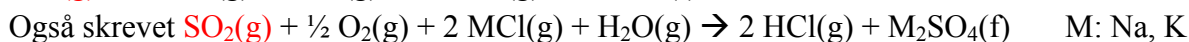
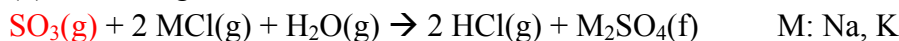
Mekanismene ved innfangning/ødeleggelse

Bruk av S er basert på et enkelt prinsipp: å danne alkaliesulfater istedenfor alkalieklorider og/eller sulfatere alkalieklorider. Sulfater er mindre korrosive enn klorider primært for de har høyere smeltepunkter [23], noe som betyr mindre fordampning og mindre reaktive belegg.

Kjemisk reaksjon mellom additivet og klorider kan oppsummeres slik [12,24]:



(3) sulfatering:



f: fast fase; g: gassfase; v: væske.

Det er generelt antatt at SO_3 er nøkkelkomponenten for å kunne sulfatere alkalieklorider. Reaksjon mellom SO_2 og alkalieklorider er langsom og rask sulfatering krever oksidering av SO_2 til SO_3 . Oksidasjonsrate er proporsjonal med $[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}$, og bare en liten del av SO_2 blir oksidert [12]. Dette forklarer fordelene med kjemiske komponenter som direkte kan danne SO_3 (uten å gå gjennom SO_2), som for eksempel sulfatene. Denne typen svovel kalles ”effektivt svovel” av [25].

Relevant litteratur om S additiver

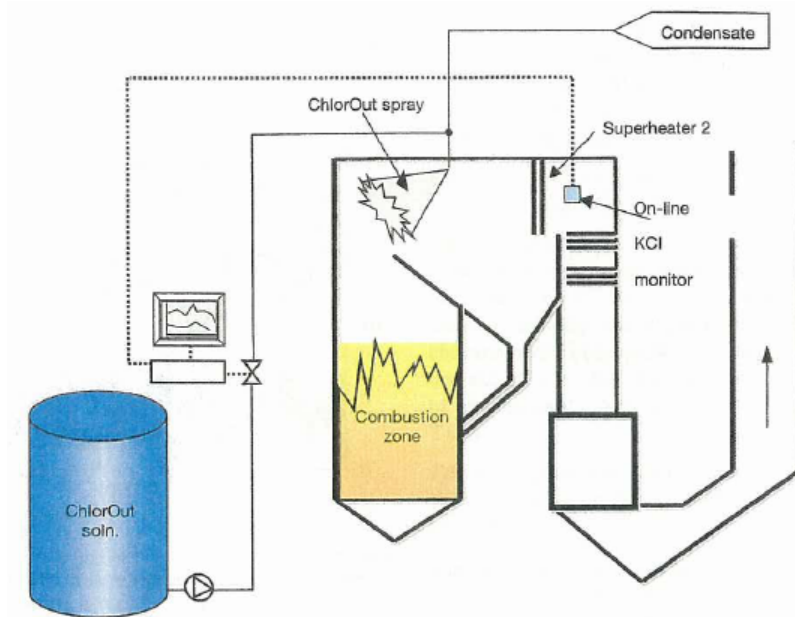
Innsprøyting av ammonium sulfat sammen med et in situ målesystem for gassformige alkalieklorider kalt IACM (In situ Alkali Chloride Monitor) er patentert av Vattenfall under navnet ”ChlorOut” [15,24,26,27]. De forskjellige viktige deler/komponenter, tall og utfordringer i dette systemet er:

- ❖ En vannopløsning av ammonium sulfat sprøytes inn i brennkammeret i den varme sonen før overheterene ved en røykgasstemperatur på 600-1000 °C for å optimere reaksjonen mellom alkalieklorider og SO_3 [24]. Temperaturene i forskjellige fullskala anlegg varierer: 800 °C i en biomasse CFB [26], 700-1000 °C i en biomasse BFB [15]
- ❖ IACM måler alkalieklorider i gassfasen. Dette gjør at man kan sjekke at korrosjonsrisikoen reduseres og samtidig justere additivmengden introdusert for å unngå et overskudd av SO_2 i røykgassen
- ❖ En mol forhold av $\text{SO}_3/[\text{KCl}+\text{NaCl}]$ i området 0.75-2.0 er nødvendig for å oppnå en klor reduksjon på 75%. Dette forholdet er høyere enn teoretisk nødvendig (se mekanisme) fordi en del av SO_3 reagerer med andre komponenter eller danner SO_2 . Nødvendige additiv tilførselsmengde for å oppnå tilfredsstillende alkalieklorid konsentrasjoner krever avanserte metoder [24] og er tidkrevende. Overdosering må også sjekkes
- ❖ Homogen fordeling av additivet over tverrsnittet av røykgasskanalen er også viktig for å oppnå gode resultater uten feil dosering

Analytiske metoder brukt for å evaluere effektiviteten til additivet:

- ❖ Korrosjonsprober for å samle belegg
- ❖ BLPI impactor (størrelse/vekt av innsamlede partikler)
- ❖ SEM/EDS (sammensetning og morfologi av oppsamlet belegg)

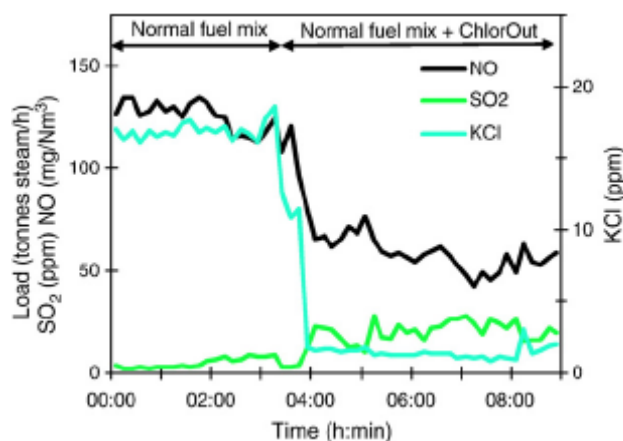
Resultater i litteraturen har opp til nå fokusert på biomasse (fortsatt fortrolige resultater med avfall finnes). Figur 3.4 viser hele ChlorOut systemet.



Figur 3.4: Diagram av ChlorOut systemet i en 105 MW_{th} BFB i Nyköping [15].

Tester har blitt kjørt ved forskjellige fullskala anlegg og med forskjellige typer biomasse [15,24,26,27]:

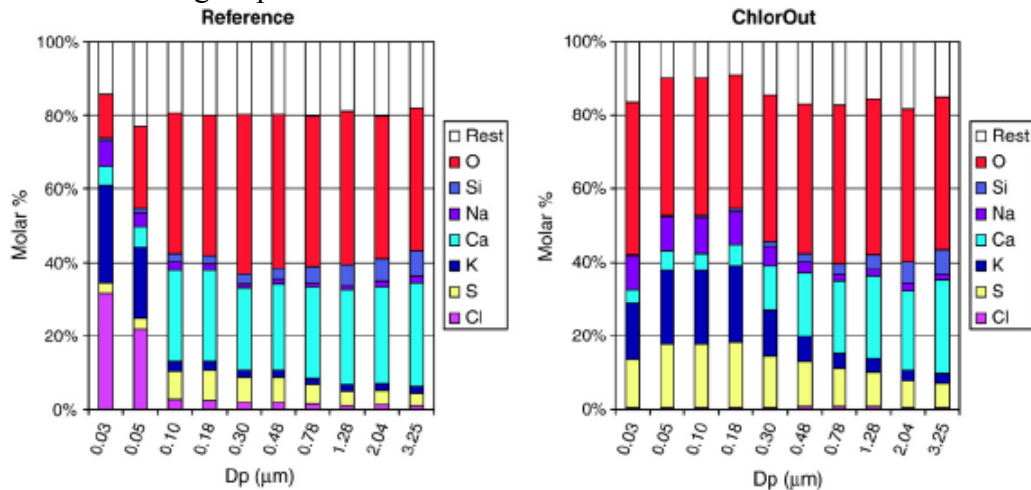
- ❖ 105 MW_{tot} CFB kjele (produserer CHP) i Munksund (Sverige) med en blanding av skogsrester (flis), rivningstrevirke og kull som brensel
 - ❖ 98 MW_{tot} BFB kjele (produserer strøm og prosessdamp) i Nyköping (Sverige) som brenner en blanding av bark (over 80 %) men også sagflis og 6 % avfall (mest plast)
 - ❖ 35 MW_{th} CFB kjele (CHP) i Nässjö (Sverige) med skogsrester som brensel
- Noen utvalgte resultater er presentert her, hovedsakelig fra [26]:
- ❖ Alkalieklorider i gassfase



Figur 3.5: Gassammensetning før og etter ammonium sulfat tilførsel.

KCl i gassfase (før overheter) er klart redusert fra ca. 17 til 2 ppm (Figur 3.5), noe som betyr vesentlig mindre korrosjon. En viss økning av SO₂ er også observert ("ubrukt" additiv) men den er ikke dramatisk. Dette punktet er en stor fordel sammenlignet med elementær S, som klarer å redusere KCl noenlunde, men også fører til stor SO₂ dannelse på grunn av utilstrekkelige oksidering til SO₃ [15]. NO er også redusert fordi termisk ødeleggelse av ammonium sulfat fører til NH₃ (se mekanisme) som reduserer NO som i et SNCR system. Alkalieklorider reduseres ofte med mer enn 75 % [15,24,26,27]. Beleggdannelsen blir også redusert med 69 % (probe).

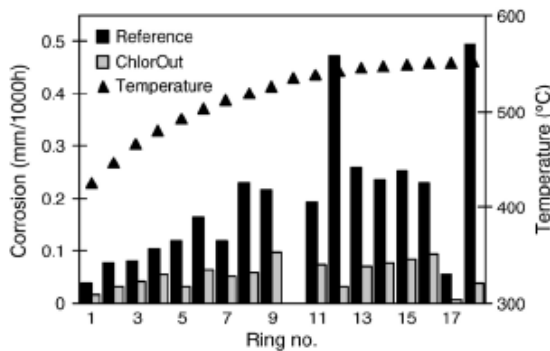
❖ Sammensetning av partikler



Figur 3.6: Sammensetning av oppsamlede partikler med og uten additiv.

Ved bruk av additiv ”forsvinner” Cl fra partiklene (Figur 3.6), noe som betyr et belegg med svakt korrosjonspotensial på overheter.

❖ Korrosjonsrate



Figur 3.7: Korrosjonsrate – probetester.

Korrosjonsraten ble målt for 18 ringer (ulike temperaturer, se Figur 3.7) plassert på en probe. ChlorOut reduserer klart korrosjon med en gjennomsnittverdi på 67 % (47-93 %) sammenlignet med referansen (ingen additiv).

ChlorOut virker som et veldig effektivt system for å bekjempe korrosjon. Den tøffeste utfordringen (i følge oss) er optimering av systemet (dosering). Installasjon av systemet i et anlegg krever dyser for væske.

Aho [12,25] har også utviklet et korrosjonskjempende patent basert på sulfat og påstår at sulfatene brukt her, nemlig $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ og $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, er mer effektive mht. alkaliekomponenter enn noe tidligere foreslått additiv. Disse sulfatene er ansett som spesielt effektive særlig fordi de (1) nedbrytes ved lave temperaturer (480 °C for $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ og 770 °C for $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) og (2) har en høy proporsjon av effektivt svovel, med andre ord, hvert molekyl inneholder 3 sulfatgrupper mot én for ammonium sulfat i ChlorOut. [12] understreker at den største utfordringen er optimering av dosering, noe som krever kunnskap om alkalieklorider konsentrasjoner i røygassen, Cl innhold i belegg og HCl konsentrasjon.

Vi skal nå presentere de viktigste punktene som for ChlorOut:

- ❖ En vannoppløsning av additivet (så høy konsentrasjon som mulig anbefales) blir sprayet inn motstrøms i røykgassen for an overheterene. Det er anbefalt å bruke dråper med størrelsen 1-100 μm (helst 10-20). Spraying skjer optimalt ved 600-1000 $^{\circ}\text{C}$ (900 $^{\circ}\text{C}$ i [12])
- ❖ I [12] beskriver Aho et al. sin metode for å måle alkalieklorider. Flyveaske blir separert i ulike størrelsesfraksjoner ved hjelp av en "low pressure impactor" (LPI) for å kunne kvantifisere nøkkel elementene, nemlig Cl, K, Na og S. Prøvetakingen er kompleks (se Figur 3.1). Det er ikke helt klart om disse målingene ikke skjer online, noe som er da en stor ulempe. IACM brukt i ChlorOut virker mye bedre enn denne løsningen
- ❖ Anbefalt dosering [25] er 2-5 mol S per mol Cl men 2-3 mol S per mol Cl bør være tilstrekkelig i de fleste tilfellene

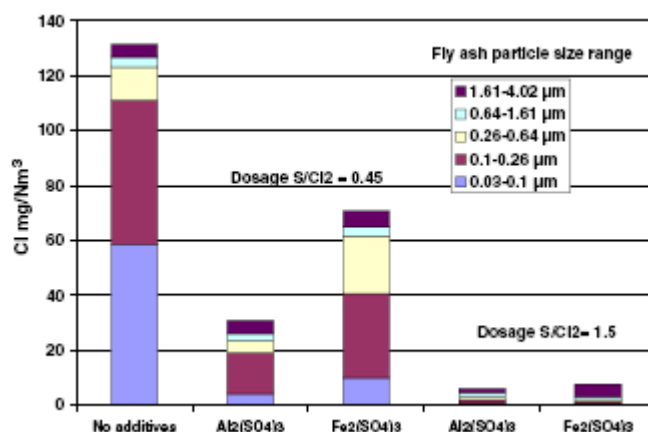
Analytiske metoder brukt i evaluering av systemet inkluderer [12]:

- ❖ LPI
- ❖ SEM EDS
- ❖ Probe (belegg)
- ❖ Ion kromatografi (Cl, S innhold i belegg/partikler)
- ❖ Flame atomic absorption spectroscopy (alkali innhold i belegg/partikler)
- ❖ FTIR (HCl)

Viktige resultater fra [12] er oppsummert nedenfor. Det er en lab skala test som skjer i en 20 kW BFB pilot reaktor. Brenslene brukt er bark, *REF* "recovered fuel" (hovedsakelig pakkingsavfall) og blandinger: 60/40 og 80/20 bark/*REF*.

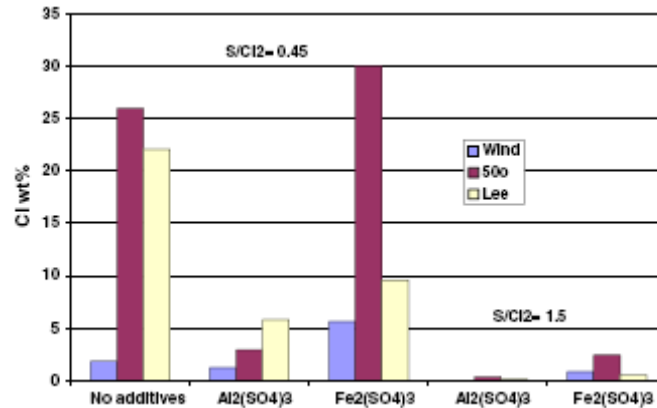
- ❖ Alkalieklorider i røykgassen og i partikler/belegg (Figur 3.8-3.9)

Alkalieklorider blir ikke målt i gassfasen *per se* men i partikler i røykgassen.



Figur 3.8: Massestrøm av Cl i flyveaske for 60/40 blandingen. To additiv nivåer [12].

Resultatene viser klart at Cl innholdet er sterkt redusert i belegget, noe som betyr betydelig mindre korrosjon. Det er interessant å merke seg at $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ er mer effektiv enn $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ved samme dosering. [12] hevder at det er fordi ved dekomponering dannes Al_2O_3 som kan muligens danne aluminosilikater med aske. Ingen eksperimentelle bevis er gitt for denne påstanden. Ingen problem ble observert med SO_2 utslipp.



Figur 3.9: Cl konsentrasjon i belegg for 60/40 blandingen. To additiv nivåer [12].

❖ Korrosjonsrate

Ingen resultat er rapportert.

Spesielle utfordringer/problemer

Som nevnt (optimering av) dosering er den største utfordringen med S additiver, særlig problemene assosiert med overdosering, nemlig SO₂ og HCl utslipp.

En begrensning (vanskelig å bekjempe) ved bruk av S additiver er Ca konsentrasjonen. Ca kan reagere med S eller sulfat for å danne CaSO₄ [12], og dette kan føre til at mer additiv er nødvendig for å oppnå tilfredsstillende resultater.

Konklusjoner/kommentarer

Sulfatene er en effektiv kjemisk gruppe for å redusere korrosjon. To patenter finnes og tilbyr/presenterer komplette systemer, noe som er en stor fordel. Installering og optimering av disse systemene byr fortsatt på utfordringer og det er vanskelig å evaluere hvor vanskelig og tidskrevende dette nødvendige trinnet er.

3.4.4 P additiver

Se Ca additiver.

3.4.5 Tilleggsbrenslers/aske (sambrenning)

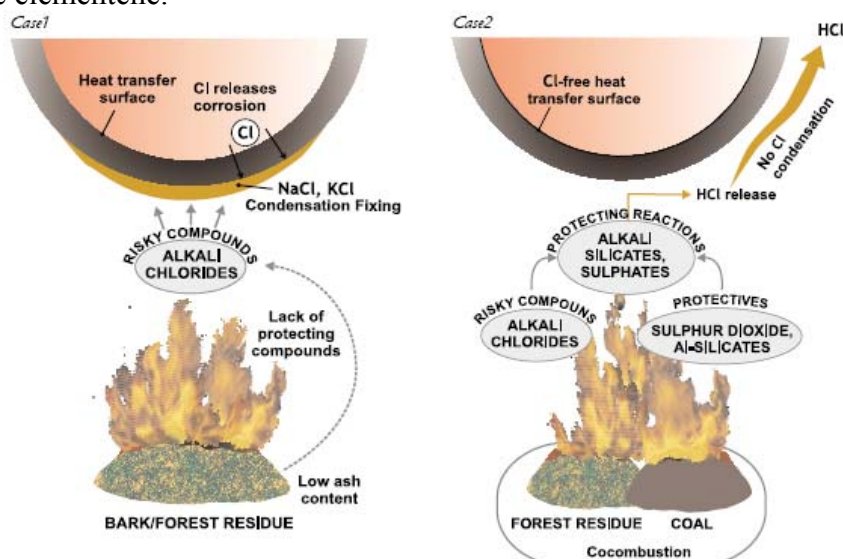
Alminnelige bemerkninger

Litteraturen allerede presentert viser at det finnes ”korrosjonsbeskyttende” elementer, særlig S, Al og Si. En innovativ idé er deretter å bruke brenslers/avfall/rester som inneholder høye konsentrasjoner av disse elementene. Denne anvendelsen har flere fordeler: disse materialene kan være billigere (eller gratis) enn ”standard” additiver om de er rester eller biprodukter og dets bruk fører også til forbrenning av et ellers kanskje lavkvalitets brensel. En utfordring er at disse materialene ofte er komplekse komponenter som kan inneholde mange andre elementer enn de ønskelige beskyttende elementene. Dette kan føre til en redusert effektivitet ved fortynning eller

forstyrrende effekter (Ca for S som allerede nevnt for eksempel) men også til problematiske komponenter (på grunn av for eksempel tungmetaller). Disse ”ekstra” komponentene og den komplekse sammensetningen/strukturen kan også føre til uventede synergieffekter. Ut fra litteraturen kan man skille ulike kategorier: samforbrenning med kull; forbrenning (direkte) med aske og forbrenning med slam (fra treforedling og kloakkslam), med andre ord forbrenning med et annet brensel, et restprodukt eller et avfall.

Mekanismene ved innfanging/ødeleggelse

Se forrige seksjoner for de ulike elementene. Prinsippet er oppsummert i Figur 3.10. Et interessant spørsmål som ikke er diskutert er mulig samarbeid/synergi eller skadelige effekter/interaksjoner mellom de ulike elementene.



Figur 3.10: Prinsippet bak sambrenning [28].

Relevant litteratur om ”tilleggsbrensler”

[29] tester blandinger av forskjellige kulltyper og MBM (Meat and Bone Meal) i en pilot skala 0,1 MW CFB reaktor med to prober for å simulere en overheter med temperaturer på 500 og 420 °C. MBM har høye konsentrasjoner av Cl og alkalier, noe som betyr alvorlig groing og korrosjon, mens kull har høye konsentrasjoner av S, Al og Si som kan føre til innfanging av alkalier i aluminosilikater og sulfatering av alkalieklorider. Analytiske metoder brukt er FTIR (gasskomponenter), SEM EDS (belegg), XRF (element analyse av flyveaske og filteraske) og LD (størrelsesfordeling av partikler). Tre typer kull og ulike kull/MBM blandinger (100/0, 80/20, 70/30 og 60/40) ble undersøkt for å evaluere den ”optimale” blandingen når det gjelder korrosjon. Kullene har ulike Al, Si og S konsentrasjoner men inneholder også Na, K og Cl. Hvor reaktive disse er vil variere og kan påvirke den overordnede korrosjonsreduksjonen. De komplekse interaksjonene mellom ”beskyttende” og ”ødeleggende” elementer i kull fører til en vanskelig tolkning. Mange kvantitative resultater er presentert og kan oppsummeres slik: Cl deponering er redusert bare når Al og Si konsentrasjoner er høye, og sulfatering av alkalieklorider skjer i liten grad (kalkstein måtte tilføres for å redusere SO₂ utslipp). Forfatteren kommenterer også at samforbrenning med 40 eller 30 % MBM fortsatt kan føre til alvorlige driftsproblemer når ved sambrenning med visse typer kull.

[30] presenterer en lignende studie med RDF (Refuse Derived Fuel) som også fører til korrosjonsproblemer når brent i anlegg med høye dampparametere. Forsøk med en pilot skala reaktor men også med en 4 MW CFB er presentert. Resultatene fra det forrige studiet blir bekreftet: Al og Si er effektive for å redusere korrosjonen. Resultatene mellom de to reaktorene ("scale up") stemmer også med hverandre. Det er foreslått et mol forhold (Al-Si i kull)/(Cl i brensel) > 3 for å redusere Cl deponering.

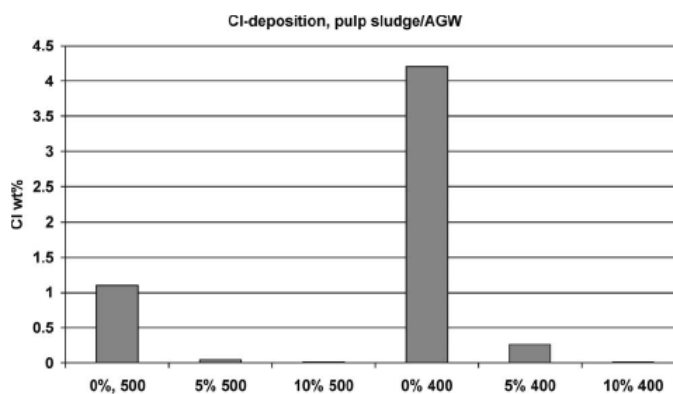
Istedenfor kull, [19] bruker direkte flyveaske fra et pulverfyrt kullforbrenningsanlegg. Tabell 3.3 presenterer sammensetningen til flyveasken sammenlignet med aluminosilikater. Flyveaske er en aluminosilikat men inneholder også mye Mg, Fe, Ca, K og Na. Ingen data om tungmetaller er gitt men man kan forvente relativt høye konsentrasjoner. Eksperimentene ble kjørt i en lab skala BFB og flyveaske ble testet med en blanding av 80 % tre og 20 % jordbruksavfall. Kullaske klarer å redusere Cl i biomasse aske og deretter i belegget. Dette viser at aluminosilikater i flyveaske reagerer med alkalielklorider og fanger Na mens HCl frigjøres (se Al-Si innfangingsmekanismen), noe som reduserer korrosjon. Kullaske har samme effekt som aluminosilikater men krever høyere doseringer på grunn av høyere konsentrasjoner av andre komponenter. "Beskyttende" elementer er mer utvannet og andre elementer (Ca, Fe, osv) påvirker innfangingen (ingen klare virkemåter for denne sannsynlige forstyrrelsen).

Tabell 3.3: Innhold av aluminosilikater, flyve aske og slam [19,31]

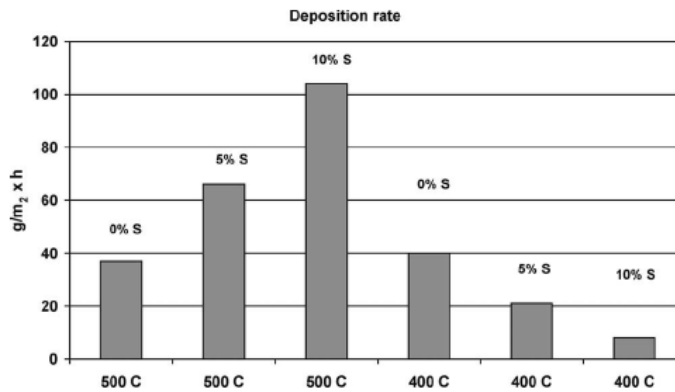
Additiv	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	S
Kaolinit	44.9	52.1	-	0.8	2.2	-	-	-		
Bauxitt	84.2	11	-	4.8	-	-	-	-		
Emathlitt	13.9	73.4	2.6	3.4	0.4	5	1.2	0.1		
Flyve aske fra kull	23.6	51.6	2.0	8.5	-	7.2	2.6	0.9		
Tremasse slam aske*	33.9	50.4	-	-	-	-	1.8	0.9	0.03	0.65

* Bare relevante elementer for korrosjon inkludert.

Et lovende avfall for å bekjempe korrosjon er slam, for eksempel slam fra treforedling eller kloakkslam. [19,31] bruker slam fra treforedling. Dette har et høyt askeinnhold (35-37 vekt%) og høye konsentrasjoner av Al₂O₃, SiO₂ og S (men også K₂O og Na₂O) og samtidig lav Cl konsentrasjon, se Tabell 3.3. Alkalielklorider kan derfor bli fanget i aluminosilikat struktur eller sulfatert. Figur 3.11 viser Cl innhold i probebelegg ved høy (500 °C) og lav (400 °C) temperatur. Cl deponering blir klart forhindret av slammet. Deponeringsraten blir også klart redusert (Figur 3.12).



Figur 3.11: Cl deponering. Brensel: 23 vt% jordbruksavfall; 77 % furu bark og ulike nivåer av SLAM (0; 5; 10 vt%). 400 og 500 °C [31].



Figur 3.12: Deponeringsrate. Brensel: 23 vekt% jordbruksavfall; 77 % furu bark og ulike nivåer av slam ("S: slam"; 0; 5; 10 vekt%). 400 og 500 °C [31].

Ved hjelp av en nyutviklet Q/D (Quenching/Dilution) probe, studerer [32] effekten av slam ved forbrenning av biomasse (80 % trepellets og 20 % stråpellets) i en 12 MW_{th} CFB. For å kunne gjøre en helhetsevaluering ble fire parametere undersøkt: (1) gassaktige konsentrasjoner av alkalieklorider (med IACM), HCl og SO₂ før overheter; (2) (probe) beleggsvekt; (3) partikkel konsentrasjon, størrelse og kjemisk sammensetning; (4) beregnet reduksjon i varmeoverføring på grunn av belegget. Resultatene viser at (1) slam reduserer gassaktige alkalieklorider og fører til høyere HCl og mye høyere SO₂ konsentrasjoner, det vil si at det er mest aluminosilikater som fanger alkali og at sulfatering av alkalieklorider skjer i liten grad; (2) slam reduserer beleggsveksten fra 0,02 mol/t·m² til nesten 0 ved en mol forhold K/(Cl+2S+Al)~1,2 (forhold brukt for å kvantifisere dosering); (3) slam fører til færre små partikler og flere store partikler, sannsynligvis på grunn av mindre KCl og mer K·AlSi; (4) mindre groing foregår ved bruk av slam. Flere eksperimentelle utfordringer for å kunne evaluere additivet er diskutert i denne artikkelen (innsamling av prøve blant annet).

Spesielle utfordringer/problemer

To utfordringer kan pekes ut for disse tilleggsbrenslene: fortykning av de beskyttende elementene gjør at mer additiv trengs (enn med "vanlig additiv"); og forstyrrende elementer kan påvirke virkemåten til additivet. Innhold av tungmetaller er kjent for å være høye i flyveaske og slam og dette kan føre til miljøutfordringer (sluttbehandling av bunnaske, flyveaske eller rensing av røygassen). Dette blir aldri nevnt i de presenterte artiklene men bør ikke undervurderes. Flere "indikatorer" finnes for å måle effektiv dosering. Overordnet evaluering i full skala er, som for alle additivene, kompleks og tidskrevende.

Konklusjoner/kommentarer

Sambrenning med kull, kullaske eller slam er effektiv for å bekjempe korrosjon fordi disse brenslene inneholder høye konsentrasjoner av beskyttende elementer, nemlig Al, Si og S. Det er særlig Al og Si som er viktige og som danner alkaliealuminosilikater. Disse materialene er vanligvis billigere enn vanlige additiver og må ofte forbrennes "uansett" (slam). De overnevnte utfordringene bør overveies mot bruk av dyrere additiver samt tilgjengeligheten til disse alternative additivene.

3.4.6 Metall salter

Det er også verdt å nevne at metall (wolfram, molybden, cerium) salter kan brukes i gassturbiner for å unngå korrosjon når biomasse eller avfall brukes som brensel [33,34]. Alkalieklorider reagerer med saltene for å danne metall-alkalie salter som er benign og beskytter overflaten fra Cl angrep.

3.4.7 Additiver og tungmetaller

Alminnelige bemerkninger

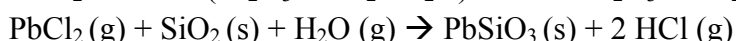
Ulike additiver har også blitt testet for å redusere utslipp av tungmetaller. Selv om Pb og Zn er involvert i korrosjon, er de aller fleste studiene rettet mot å redusere utslipp av tungmetaller på grunn av miljø og helsefare. Målet i de fleste artiklene er derfor å redusere tungmetallers konsentrasjon i den fineste flyveasken. Her skal vi bare fokusere på artikler som involverer Pb og/eller Zn og biomasse/avfallsforbrenning. Zn er lite studert. Litteraturen funnet involverer nesten bare Al-Si additiver og Ca additiver (kalkstein hovedsakelig).

Mekanismene involvert ved innfangning/ødeleggelse

Som for alkali innfangning, fysiske og kjemiske prosesser er involvert i innfangningen og effekten varierer med tungmetallenes kjemiske og fysiske form og den reagerende atmosfæren. Flyktige metaller blir hovedsakelig innfanget ved fysisk adsorpsjon mens mindre flyktige metaller hovedsakelig blir innfanget ved kjemisk sorpsjon. Pb regnes som å ha en middel- til høy flyktighet og begge prosessene er derfor viktige [6,7]. De kjemiske prosessene kan beskrives slik:

Al, Si, AlSi additiver

Analytiske metoder (XRD) og likevektsberegninger har vist at $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ og $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ er typiske produkter ved adsorpsjon av Pb [7,9,35,36]:



Ingen resultat er presentert for Zn.

Ca additiver

Basert på analytiske resultater (XRD), antyder [37] at Pb er kjemisk innfanget av kalkstein og danner $\text{CaO}\cdot\text{PbO}_2$ og/eller $2\text{CaO}\cdot\text{PbO}_2$. Klor kan i følge forfatteren bli fanget av additivet i form av CaCl_2 , selv om dette kloridet ikke var observert.

Relevant litteratur om tungmetaller

[6] undersøker innflytelse av mange parametere på Pb innfangning i en lab skala fluidisert bed. Brensel er trepellets impregnert med PbCl_2 . Testede additiver er SiO_2 , CaO og Al_2O_3 (in situ). Studerte parametere er mange: brenselmengde, luftvolumstrøm, additiv størrelse (partikkel), temperatur, additiv mengde og metall konsentrasjon. Typiske resultater er presentert i Tabell 3.4 for de tre additivene. Kalkstein er det mest effektive additivet for å fange PbCl_2 .

Tabell 3.4: Innfangingsevne av ulike additiver [6].

 Typical Experimental Data for Al_2O_3 , Sand, and Limestone Experiments*

Operating Conditions					Experimental Results					
T (°C)	U (cm/s)	d (mm)	W_s (g)	W_c (g)	W_s/Pb_s (g)/(ppm)	ψ_s (%)	W_c/Pb_c (g)/(ppm)	ψ_c (%)	ψ_f (%)	ψ_T (%)
Al ₂ O ₃ (Pb _s = 4069.17 ppm, Pb _c = 6.676591 ppm)										
750	30	0.51	550	5	550.0/22.92	43.90	—	—	—	43.90
750	30	0.51	550	10	550.0/40.50	45.72	—	—	—	45.72
750	30	0.51	550	15	550.0/55.47	43.96	—	—	—	43.96
750	30	0.51	550	20	549.6/74.65	45.90	—	—	—	45.90
750	30	0.51	550	25	550.0/93.65	47.02	—	—	—	47.02
750	30	0.51	550	30	548.7/102.5	43.09	—	—	—	43.09
Al ₂ O ₃ (Pb _s = 1310.0 ppm, Pb _c = 6.676591 ppm)										
750	35	0.51	550	20	542.0/27.87	43.83	—	—	*	43.83
750	35	0.51	550	20	560.0/21.84	32.41	—	—	—	32.41
Sand (Pb _s = 1310.0 ppm, Pb _c = 8.594581 ppm)										
750	35	0.51	550	20	545.0/31.20	47.02	—	—	—	47.02
750	35	0.51	550	20	551.0/31.29	47.72	—	—	—	47.72
Limestone (Pb _s = 1310.0 ppm, Pb _c = 11.89708 ppm)										
750	35	0.51	550	20	442.0/66.60	92.29	—	—	4.45	96.74
750	35	0.51	550	20	443.0/63.71	87.61	—	—	6.00	93.61

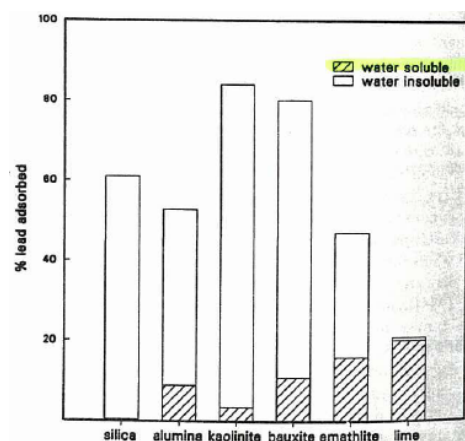
*Note: 1. "—": not detected.

 2. Notation: W – mass; Pb – lead concentration; ψ – percent capture.

 3. Subscript: s – sorbent; w – test wood; a – agglomerated cluster; b – incinerated bed sorbent; f – cyclone ash; T – total.

De overordnede resultatene kan oppsummeres slik: (1) Innfanging ved hjelp av additiver er lovende, innfangingseffektiviteten varierer fra 20 til over 90 %. Dette viser hvor viktige driftsparametrene er; (2) en optimal brennkammertemperatur finnes; (3) mindre partikler er mer effektive, dette er ikke overraskende siden mindre partikler betyr mer kontaktareal mellom additivet og gassen; (4) fysisk og kjemisk sorpsjon foregår; (5) de innfangede metallene danner termisk stabile komponenter; (6) noe utlekking kan foregå; (7) flere data trengs for å oppnå en kvantitativ og systematisk karakterisering.

[9,35] studerer $PbCl_2$ innfanging med i termogravimetrisk rigg. Undersøkte additiver er SiO_2 , Al_2O_3 , aluminosilikater (kaolinit, bauxitt og emathitt) og et Ca additiv (kalkstein). Disse studiene understreker at innfanging men også stabiliteten til Pb -additiv komponent(ene) er viktig, med andre ord utlekkingspotensialet. Resultatene er oppsummert i Figur 3.13. Vannløselige produkter er ikke ønskelige fordi de er en miljøfare (forurensning).


Figur 3.13: Pb innfanging (termogravimetriske tester). T = 700 °C.

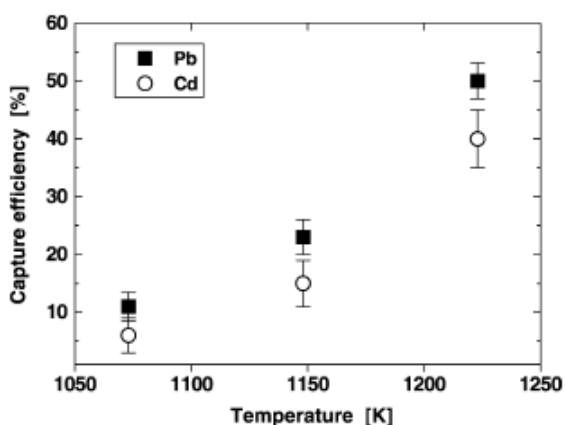
[37] studerer 9 additiver (presentert i Tabell 3.5). Forsøkene skjer ved en 2-trinn prosedyre: "screening" ved termogravimetriske tester (800 °C) og tester med slam som brensel i en lab skala "drop tube furnace" (bare for det beste additivet). Eksperimentelle og analytiske metoder inkluderer probe, LPI, AAS (Atomic Absorption Spectroscopy), XRD og EDX. Kaolin er additivet som ble valgt for videre tester i reaktoren for det har den høyeste innfangingskapasiteten,

ca. 40 %, mot 25 % for zeolitt, som var det nest beste additivet. Alle de andre additivene ligger under 15 %. Resultatene fra testene i reaktoren med slam og ved forskjellige temperaturer er presentert i Figur 3.14. Innfangningseffektiviteten øker lineært med temperatur. Det er forklart at kaolin ”flytter” Pb (og Cd) fra små partikler til store partikler som kan stoppes av filter men ingen kommentar er koblet til groing/korrosjon. Det er observert at Pb-additiv komponenter har et lavt utlekkingspotensial. Om overskudds Cl er i systemet, reduseres innfangningseffektiviteten. Resultatene antyder også at virkemåten hovedsakelig er kjemisk.

Tabell 3.5: Sammensetning av ulike additiver [37].

Sorbents	Si-Al-base sorbents						Ca-base sorbents		
	Silica	Zeolite	Kaolin	Mullite	Bauxite	Alumina	Limestone	Scallop	Apatite
SiO ₂	99.80	70.61	46.66	28.00	10.00	0.02	0.1	0.03	– ^a
Al ₂ O ₃	0.01	10.50	36.77	71.70	85.00	99.6	– ^a	0.024	– ^a
CaO	– ^a	4.31	1.71	0.013	– ^a	– ^a	55.5	53.07	– ^a
Ca ₃ (PO ₄) ₂	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	98.9
Mean <i>d_p</i> (μm)	5.72	9.45	6.61	1.15	4.93	2.45	6.16	19.37	8.80
Surface area (m ² /g)	1.29	21.40	31.55	8.60	0.92	1.23	1.87	0.85	35.14
Pore size (μm)	0.20	0.10	0.08	0.19	0.09	0.14	0.13	0.10	No data

^a Not detected.



Figur 3.14: Kaolin innfangningseffektivitet ved slam forbrenning.

[38] er interessant fordi den studerer bruk av et avfall (PPR: pepper plant residue) som additiv for å påvirke tungmetallkjemi for rivningstrevirke forbrenning i en 20 MW_{th} BFB reaktor og i en 1 MW_{th} BFB test reaktor. Rivningstrevirke er forurenset av Pb og andre giftige metaller som har en tendens til å bli anriket i den fine flyveasken. Tungmetallene overvåket inkluderer Pb men også Sb, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, V og As. PPR aske (ca. 22 vt% tørr basis av PPR) har høye konsentrasjoner av SiO₂ (12,6 vt%), CaO (32,2 vt%), K₂O (24,6 vt%), MgO (7,4 vt%), P₂O₅ (5,2 vt%) og Al₂O₃ (4,9 vt%), noe som gjør det til et Ca- og Al-Si additiv (muligens). Forsøk viser at tungmetaller i den fine flyveasken kan reduseres ved samforbrenning av PPR (50 % andel) med rivningstrevirke men dette øker mengden av den fine flyveasken og kan føre til driftsproblemer som agglomerering, groing og høye CO utslipp. Disse utfordringene kan reduseres ved å modifisere termiske anlegg ifølge forfatteren.

Vattenfall (ChlorOut) [24] påstår at tilførsel av SO₃ før overheteren vil også sulfatere de tunge metallkloridene, men de tilgjengelige resultatene [15,26,27] fokuserer på biomasse som inneholder lite tungmetaller og dette blir ikke diskutert. Likevektsberegninger [18] antyder at situasjonen er kanskje mer komplisert enn antatt.

3.5 ØKONOMISKE BEMERKNINGER

[39] er en full skala studie (12 MW_{th} CFB) av elementær sulfur, ammonium sulfat og kaolin som additiver mot agglomerering, groing og korrosjon. Undersøkelsen gir et komplett bilde av additivens virkemåte ved å analysere: agglomereringstemperatur, sammensetning og struktur av bunnaske; røykgass sammensetning; flyveaske størrelsesfordeling og sammensetning; og mengde og sammensetning av probebelegg. Resultatene bekrefter at de utvalgte additivene kan bekjempe en del eller alle utfordringene med tilstrekkelige doseringer. Hva som er spesielt interessant er at en diskusjon rundt kostnadene assosiert med additivene finnes. Tabell 3.6 viser resultatene av kostnadene rundt additivet selv. Teknisk sett er kaolin det eneste additivet som kan bekjempe begge utfordringene, men kostnadene for kaolin for å bekjempe groing (og dermed korrosjon) er høye. Teknologiske og økonomiske synspunkter må overveies. Kostnadene presentert her inkluderer ikke tilførselssystemet. [39] bemerker at kaolin og svovel kan tilføres i eksisterende systemer (for eksempel kalksystemet) mens ammonium sulfat er en løsning som sannsynligvis krever et nytt dysesystem, noe som kan føre til ekstra kostnader.

Tabell 3.6: Kostnadene for ulike additiver i en CFB.

Countermeasure	Problem to solve	
	Agglomeration	Deposits
Kaolin	≤ 0.43\$/MWh	3.4\$/MWh
Sulphur	No effect	0.31 \$/MWh
Ammonium sulphate	Possible effect	0.17\$/MWh
Blast furnace slag	Can be economical	No effect

3.6 KONKLUSJONER/KOMMENTARER

Resultatene om additiver kan virke spredt og til og med motstridende. Dette er sannsynligvis fordi additivens effektivitet og virkemåter er avhengig av mange faktorer, både faktorer koblet til brensels fysiske og kjemiske egenskaper, og faktorer koblet til prosessbetingelser, inkludert forbrenningsteknologien. Resultatene er derfor ganske anleggsspesifikke.

Det er imidlertid mulig å si at to klasser av additiver virker effektivt for å redusere korrosjon ved biomasse og avfallsforbrenning:

- ❖ Al/Si: Aluminosilikater (ikke alle)
- ❖ S: Sulfater

Men også ”tilleggsbrenslar” som avfall (slam), aske eller brenslar (kull) som har høye innhold av de overnevnte beskyttende elementene, særlig Al og Si.

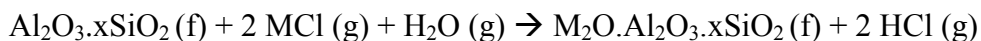
Mange aspekter er viktige når det gjelder kunnskap om additiver (*detaljer for de 2 ”utvalgte” klassene er gitt nedenfor*):

Mekanismer/virkemåter involvert ved innfangning/ødeleggelse

- ❖ Kjemisk sorpsjon
- ❖ Fysisk sorpsjon
- ❖ Kjemisk reaksjon

Virkemåten er oftest en blanding av sorpsjon (fast fase/gass) mekanisme eller er basert på en kjemisk reaksjon (fluid/gass).

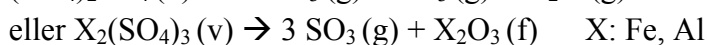
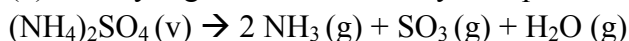
Den dominerende mekanismen for aluminosilikater er kjemisk sorpsjon, dvs.:



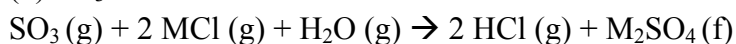
Cl i form av HCl kondenserer ikke på en overhete, og korrosjon er dermed redusert.

Mekanismen for sulfater er en kjemisk reaksjon:

(1) Nedbryting av sulfater ved høye temperaturer:



(2) SO₃ sulfaterer alkalieklorider:



Alkali sulfatene er mindre korrosive enn klorider og HCl kondenserer ikke på overhete.

f: fast fase; g: gassfase; v: væske. M: Na eller K.

De overnevnte sulfatene er inkludert i patenter.

Tilførselsmåte

- ❖ ”In situ” bruk, det vil si blandet med avfall før innmating/forbrenning eller sprayet i brennkammeret vha. et eget system eller med eksisterende opplegg (kalk system for eksempel)
- ❖ Nedstrøms bruk, hvor røykgassen går gjennom en bed av additiv

Tilførselsmetodikken er først og fremst bestemt av temperaturen hvor additivet er effektivt, men er også avhengig av hva slags produkter som dannes ved reaksjon mellom additiv og korrosive komponenter.

Sulfatene bør tilsettes i brennkammeret ved temperaturer høye nok for å nedbryte dem og tillate sulfatering.

Bruk av aluminosilikater ser ut til å være mest in situ, enten blandet med avfall før forbrenning eller tilført som kalk. Ikke alle aluminosilikatene kan brukes sånn.

Forbrenningsteknologi

- ❖ Fluidisert bed
- ❖ Rist
- ❖ Bruk av turbin/gassmotor

Mens additiv er bruk for å redusere korrosjon og groing for ristteknologi; additiver vil bli valgt først og fremst for å bekjempe agglomerering ved fluidisert bed forbrenning.

Kjemisk mål

- ❖ Alkalieklorider for å redusere korrosjon
- ❖ Tungmetaller, mest for å redusere utslipp av giftige metaller, selv om Pb og Zn er involvert i korrosjon

Hvordan sulfatene og aluminosilikatene reagerer mot tungmetallene (særlig Pb og Zn) er lite studert og fortsatt uklart. Selv om dette problemet er begrenset for mange typer biomasse, kan det være relevant for avfall.

Begrensninger/utfordringer

Hva et godt additiv er, er et kompleks spørsmål. Men et perfekt additiv bør kunne reagere uten å føre til miljø- eller etterbehandlingsproblemer og samtidig være billig og enkelt å bruke. Ingen additiv oppfyller alle disse kravene og prioriteringer må gjøres.

De følgende tekniske utfordringene bør nevnes for de utvalgte additivene: Ca kan reagere med sulfat mens produktene dannet ved aluminosilikaters bruk kan være ustabile (utlekking), særlig ved høye temperaturer. For tilleggsbrensler er problemet fortynning av de beskyttende elementene samtidig med høye konsentrasjoner av problematiske elementer, særlig tungmetaller. Dette siste poenget nevnes ikke i litteraturen men må ikke undervurderes.

Evaluering

Evaluering, enten kvantitativt eller kvalitativt, er komplisert. Redusert korrosjon fører til slutt til lengre levetid for anleggskomponenter (overheter, osv) og/eller færre driftsstopper men raskere og mer avanserte evalueringsmetoder må brukes for å kunne forstå hva som foregår. Disse metodene er ofte komplekse å bruke, ikke minst prøvetaking og samplingslinjer. Målet er å kunne fastslå fordelingen av klor mellom de ulike fraksjonene, nemlig bunnaske, flyveaske/partikler og gassfase og de kjemiske formene klor finnes i (alkalieklorider, HCl, osv). Analytiske metoder inkluderer: LPI (Low Pressure Impactor), ion kromatografi, absorpsjon spektrometri, DMA (Differential Mobility Analyzer), CPC (Condensation Particle Counter), mikrovækt, SEM/EDS, IACM, prober, HPMS (High Pressure Mass Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction), ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) og FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Kvantitative resultater må/kan også kombineres med mer kvalitative metoder for å oppnå et helhetsbilde.

Evaluering av et additiv kan gjøres i laboratoriet men bør også inkludere fullskala tester, hvor evalueringen er spesielt utfordrende.

Dosering

Virkemåten kan gi en ide over den teoretiske mengden additiv nødvendig og er avhengig av brenselets sammensetning. Forskjellige indikatorer (oftest mol forhold) brukes og ingen klar enighet eksisterer. Den nødvendige mengden additiv er selvfølgelig ofte høyere enn teoretisk beregnet på grunn av ulike begrensninger (lokale betingelser, kinetikk, interferenser). Optimering av doseringen er enklere/bedre ved online måling av nøkkelkomponenter (for eksempel alkalieklorider i gassfase), særlig om brenselet er heterogent/varierende, noe som er tilfellet for avfall.

Økonomi

Kostnadene er relatert til additivet selv men også til systemet som må bygges (eller bygges om) for å kunne lagre, tilføre og eventuelt sluttbehandle additivet etter bruk. Økonomiske og teknologiske vurderinger må gjøres.

NB: Konklusjoner/kommentarer for hver klasse av additiver er også inkludert i rapporten.

3.7 REFERANSER FOR KAPITTEL 3

- [1] Linjewile TM, Manzoori AR. Role of additives in controlling agglomeration and defluidization during fluidised bed combustion of high-sodium, high-sulphur low-rank coal. Impact of mineral impurities in solid fuel combustion. Edited by Gupta RP, Wall TF, Baxter L. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [2] Willenborg W, Müller M, Hilpert K. Alkali removal at about 1400 °C for the pressurized pulverized coal combustion combined cycle. 1. Thermodynamics and concept. *Energy & Fuels* 2006;20:2593-2598.
- [3] Turn SQ, Kinoshita CM, Ishimura DM, Zhou J, Hiraki TT, Masutani SM. A review of sorbent materials for fixed bed alkali getter systems in biomass gasifier combined cycle power generation applications. *Journal of the Institute of Energy* 1998;71:163-177.
- [4] Punjak WA, Uberoi M, Shadman F. High-temperature adsorption of alkali vapors on solid sorbents. *AIChE Journal* 1989;35:1186-1194.
- [5] Uberoi M, Shadman F. High-temperature removal of cadmium compounds using solid sorbents. *Environmental Science and Technology* 1991;25:1285-1289.
- [6] Ho TC, Chen C, Hopper JR, Oberacker DA. Metal capture during fluidized bed incineration of wastes contaminated with lead chloride. *Combustion Science and Technology* 1992;85:101-116.
- [7] Chen JC, Wey MY, Liu ZS. Adsorption mechanism of heavy metals on sorbents during incineration. *Journal of Environmental Engineering* 2001;127:63-69.
- [8] Punjak WA, Shadman F. Aluminosilicate sorbents for control of alkali vapors during coal combustion and gasification. *Energy & Fuels* 1988;2:702-708.
- [9] Scoot MV, Uberoi M, Peterson TW, Shadman F, Wendt JOL. *Fuel Processing Technology* 1994;39:357-372.
- [10] Escobar I, Oleschko H, Wolf KJ, Müller M. Alkali removal from hot flue gas by solid sorbents in pressurized pulverized coal combustion. *Powder Technology* 2008;180:51-56.
- [11] Kyi S, Chadwick BL. Screening of potential mineral additives for use as fouling preventatives in Victorian brown coal combustion. *Fuel* 1999;78:845-855.
- [12] Aho M, Vainikka P, Taipale R, Yrjas P. Effective new chemicals to prevent corrosion due to chlorine in power plant superheaters. *Fuel* 2008;87:647-654.
- [13] Takuwa T, Naruse I. Detailed kinetic and control of alkali metal compounds during coal combustion. *Fuel processing Technology* 2007;88:1029-1034.
- [14] Zeuthen JH, Jensen PA, Jensen JP, Livbjerg H. Aerosol formation during the combustion of straw with addition of sorbents. *Energy & Fuels* 2007;21:699-709.
- [15] Henderson P, Andersson C, Kassman H. The use of fuel additives in wood and waste wood-fired boilers to reduce corrosion and fouling problems. *VGB PowerTech* 2004;6:58-62.
- [16] Tobiasen L, Skytte R, Pedersen LS, Pedersen ST, Lindberg MA. Deposit characteristic after injection of additives to a Danish straw-fired suspension boiler. *Fuel Processing Technology* 2007;88:1108-1117.
- [17] Uberoi M, Punjak WA, Shadman F. The kinetics and mechanism of alkali removal from flue gases by solid sorbents. *Progress in Energy and Combustion Science* 1990;16:205-211.
- [18] Becidan M, Sørum L, Frandsen F, Pedersen AJ. Corrosion in waste-fired boilers: a thermodynamic study. *Fuel*. In Press.

- [19] Coda B, Aho M, Berger R, Hein KRG. Behavior of chlorine and enrichment of risky elements in bubbling fluidized bed combustion of biomass and waste assisted by additives. *Energy & Fuels* 2001;15:680-690.
- [20] Aho M. Reduction of chlorine deposition in FB boilers with aluminium-containing additives. *Fuel* 2001;80:1943-1951.
- [21] Patent WO 1998/003616 "Additive to be sprayed into the combustion chamber of heating plants and process for preventing high temperature corrosion".
- [22] Bäfver LS, Rönnbäck M, Leckner B, Claesson F, Tullin C. Particle emission from combustion of oat grain and its potential reduction by addition of limestone or kaolin. *Fuel Processing Technology* (2008). Article In Press.
- [23] Iisa K, Salmenoja YL. Sulfation of potassium chloride at combustion conditions. *Energy & Fuels* 1999;13:1184-1190.
- [24] Patent WO 2002/059526 "A method for operating a heat-producing plant for burning chlorine-containing fuels".
- [25] Patent WO 2006/134227 "Method for preventing chlorine deposition on the heat-transferring surfaces of a boiler".
- [26] Broström M, Kassman H, Helgesson A, Berg M, Andersson C, Backman R, Nordin A. Sulfation of corrosive alkali chlorides by ammonium sulfate in a biomass fired CFB boiler. *Fuel Processing Technology* 2007;88:1171-1177.
- [27] Henderson P, Szakálos P, Pettersson R, Andersson C, Högberg J. Reducing superheater corrosion in wood-fired boilers. *Materials and Corrosion* 2006;57:128-134.
- [28] Biomass co-firing. European Bioenergy Networks (EUBIONET), 2003.
- [29] Aho M, Ferrer E. Importance of coal ash composition in protecting the boiler against chlorine deposition during combustion of chlorine-rich biomass. *Fuel* 2005;84:201-212.
- [30] Ferrer E, Aho M, Silvennoinen J, Nurminen RV. Fluidized bed combustion of refuse-derived fuel in presence of protective coal ash. *Fuel Processing Technology* 2005;87:33-44.
- [31] Aho M, Silvennoinen J. Preventing chlorine deposition on heat transfer surfaces with aluminium-silicon rich biomass residue and additive. *Fuel* 2004;83:1299-1305.
- [32] Johansson LS, Leckner B, Tullin C, Åmand LE, Davidsson K. Properties of particles in the fly ash of a biofuel-fired circulating fluidized bed (CFB) boiler. *Energy & Fuels* 2008;22:3005-3015.
- [33] Schofield K. new method to minimize high-temperature corrosion resulting from alkali sulphate and chloride deposition in combustion systems. II. Molybdenum salts. *Energy & Fuels* 2005;19:1898-1905.
- [34] Patent WO 1995/11287 "Corrosion-proofing process".
- [35] Uberoi M, Shadman F. Sorbents for removal of lead compounds from hot flue gases. *AIChE Journal* 1990;36:307-309.
- [36] Owens TM, Biswas P. Vapor phase sorbent precursors for toxic metal emissions control from combustors. *Industrial Engineering and Chemical Research* 1996;35:792-798.
- [37] Yao H, Mkilaha ISN, Naruse I. Screening of sorbents and capture of lead and cadmium compounds during sewage sludge combustion. *Fuel* 2004;83:1001-1007.
- [38] Khan AA, Aho M, de Jong W, Vainikka P, Jansens PJ, Spliethoff H. Scale-up study on combustibility and emission formation with two biomass fuels (B quality wood, and pepper plant residue) under BFB conditions. *Biomass and Bioenergy*. Article in press.

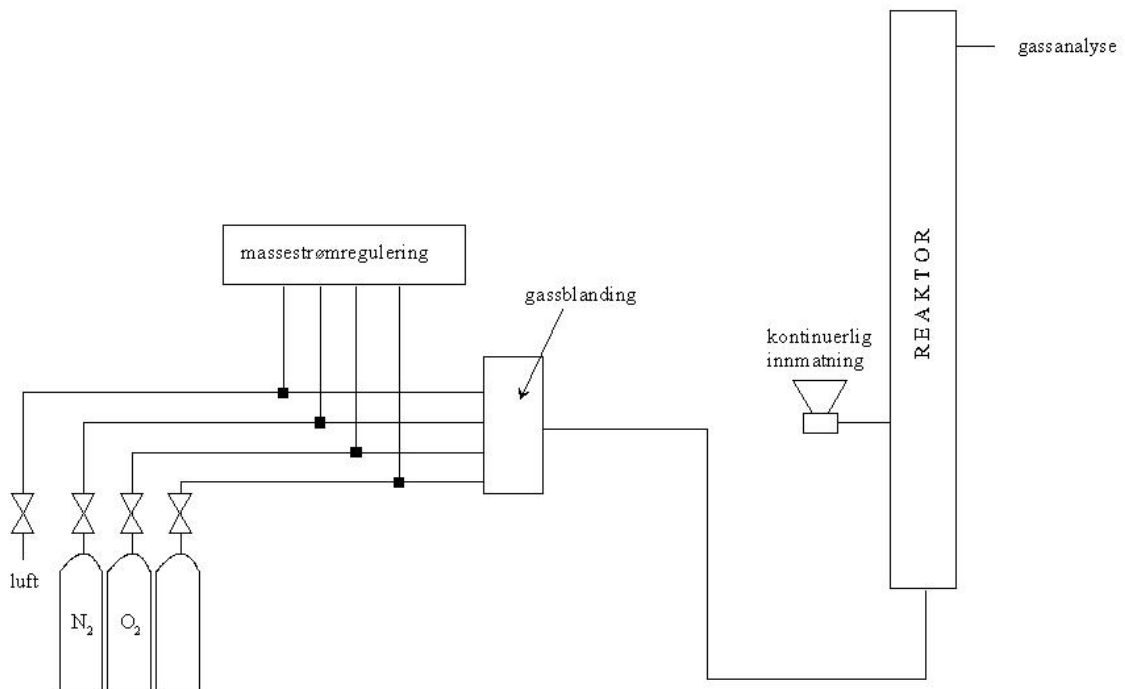
[39] Davidsson KO, Åmand LE, Steenari BM, Elled AL, Eskilsson D, Leckner B. Countermeasures against alkali-related problems during combustion of biomass in a circulating fluidized bed boiler. *Chemical Engineering Science* 2008;63:5314-5329.

4 INITIELLE FORSØK MED O₂/N₂ ANRIKING

4.1 FREMGANGSMÅTE

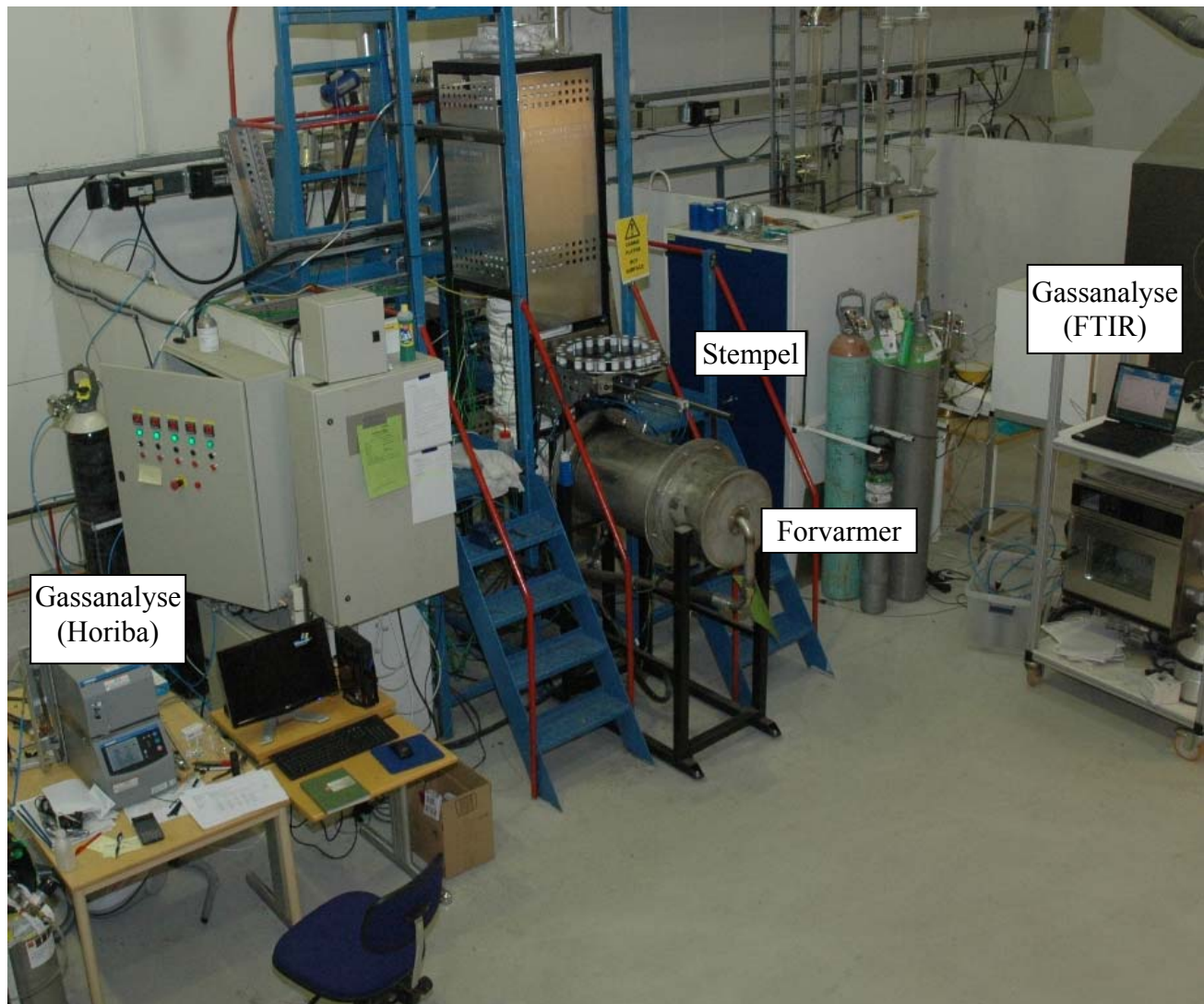
Multibrenselreaktoren ved SINTEF Energiforskning AS er bygd for å kunne håndtere flere forskjellige brensler og omforme dem til energi på flere måter. Det har blitt utført en rekke forsøk og tester i denne reaktoren siden den ble bygget, deriblant disse initielle forsøkene med O₂ og N₂ anriket forbrenning i aCOM prosjektet. Utenom brenselet kan en for eksempel velge konverteringsmåten, dvs. forbrenning, gassifisering eller pyrolyse. Videre kan man velge reaksjonsgass sammensetning og mengde, som gjør det mulig å velge oksygenrik eller brenselrik forbrenning. Forbrenningstemperaturen kan velges og styres i fire soner i ovnen og i tillegg blir reaksjonsgassen også varmet opp før den kommer inn i reaktoren. Brenselinnmatingen skjer ved hjelp av et stempel. Roterende blader på risten sørger for at brenselet blir fordelt på hele risten. Risten har to nivåer. På den øverste skjer forbrenningen mens den nederste sørger for evt. resterende karbonutbrenning før brenselet detter ned i askebeholderen. Asken blir fjernet etter forsøkene når reaktoren er avkjølt.

En oversikt over multibrensel reaktor systemet er vist i Figur 4.1.



Figur 4.1: Multibrensel reaktor system.

Et bilde av SINTEFs multibrenselreaktor er vist i Figur 4.2.



Figur 4.2: Multibrensel reaktor.

Forsøkene ble utført med kontinuerlig innmating. Stempelet matet inn brenselpellets hvert tiende sekund. Dette tilsvarer en mengde på en halv kilo per time. Fire temperaturer ble valgt for å undersøke effekten av temperaturen; 700, 750, 800 og 850 °C. Oksygenoverskuddstallet ble styrt etter oksygeninnholdet i røykgassen, for 4 utvalgte oksygen konsentrasjoner i røykgassen på tørr volumbasis.

De undersøkte brenslene var trepellets og kaffeavfall pellets. En oversikt over brenslene og O₂ nivå i oksidanten er gitt i Tabell 4.1.

Tabell 4.1: Brensler og O₂ nivå i oksidanten (vol%).

	Trepellets	Kaffeavfall pellets
O ₂ lav	15	15
O ₂ normal	21	21
O ₂ høy	27	25

Elementsammensetning er gitt i Tabell 4.2 og askeanalyse i Tabell 4.3 for de brukte brenslene.

Tabell 4.2: Elementsammensetning (vekt%, tørr askefri basis) for brenslene.

Brensel	C	H	O	N	S	Cl
Trepellets	50,33	6,21	pd	0,11	<0,02	0,020
Kaffeavfall*	51,33	6,79	pd	3,02	0,21	0,055**

pd: per differanse, * data fra Becidan (2007) [1], ** ny analyse.

Tabell 4.3: Askeanalyse for utvalgte askeelementer (mg/kg tørr brensel).

Element	Trepellets mg/kg	Kaffeavfall mg/kg
Na	47	138
P	73	1232
K	550	22620
Ca	1849	15230

Trepellets og rivningstrevirke inneholdt henholdsvis 0,08 og 6,58 vekt% aske på tørr basis.

Bilder av brenslene som mottatt er gitt i Figur 4.3.


Figur 4.3: Brenslene som mottatt.

Kaffeavfall ble først kvernet og deretter pelletert, se kaffeavfall pellets i Figur 4.4.

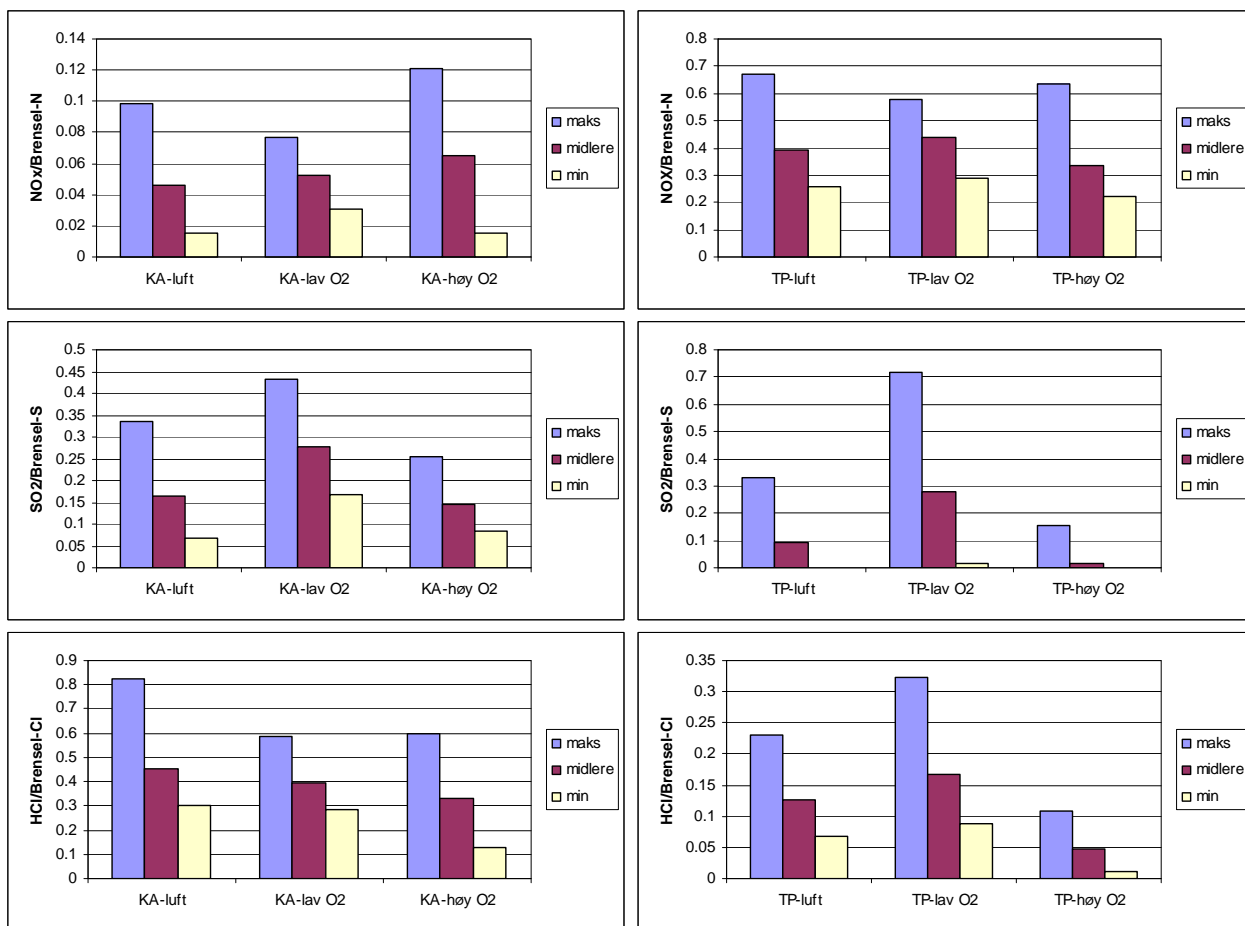

Figur 4.4: Kaffeavfall i pelletert form.

Røykgassanalyse av CO₂, CO, NO_x (NO+NO₂) og O₂ ble foretatt med en 'Horiba portable multi-species gas analyzer, PG-200 series' gassanalysator. Det er en analysator med rask respons, og data ble logget hvert andre sekund. I tillegg ble en FTIR (Gasmeter DX-Series) brukt og data fra denne ble logget hvert minutt. FTIR analysatoren måler alle gassene som Horiba analysatoren

måler samt en rekke andre, som HCl. Resultatene fra SO₂ målingene er mer pålitelige ved bruk av FTIR analysatoren enn ved bruk av Horiba analysatoren (som også kan måle SO₂). I denne rapporten presenteres kun resultatene fra FTIR analysatoren. Horiba analysatoren ble brukt til å verifisere data internt og til å registrere hurtige transiente effekter.

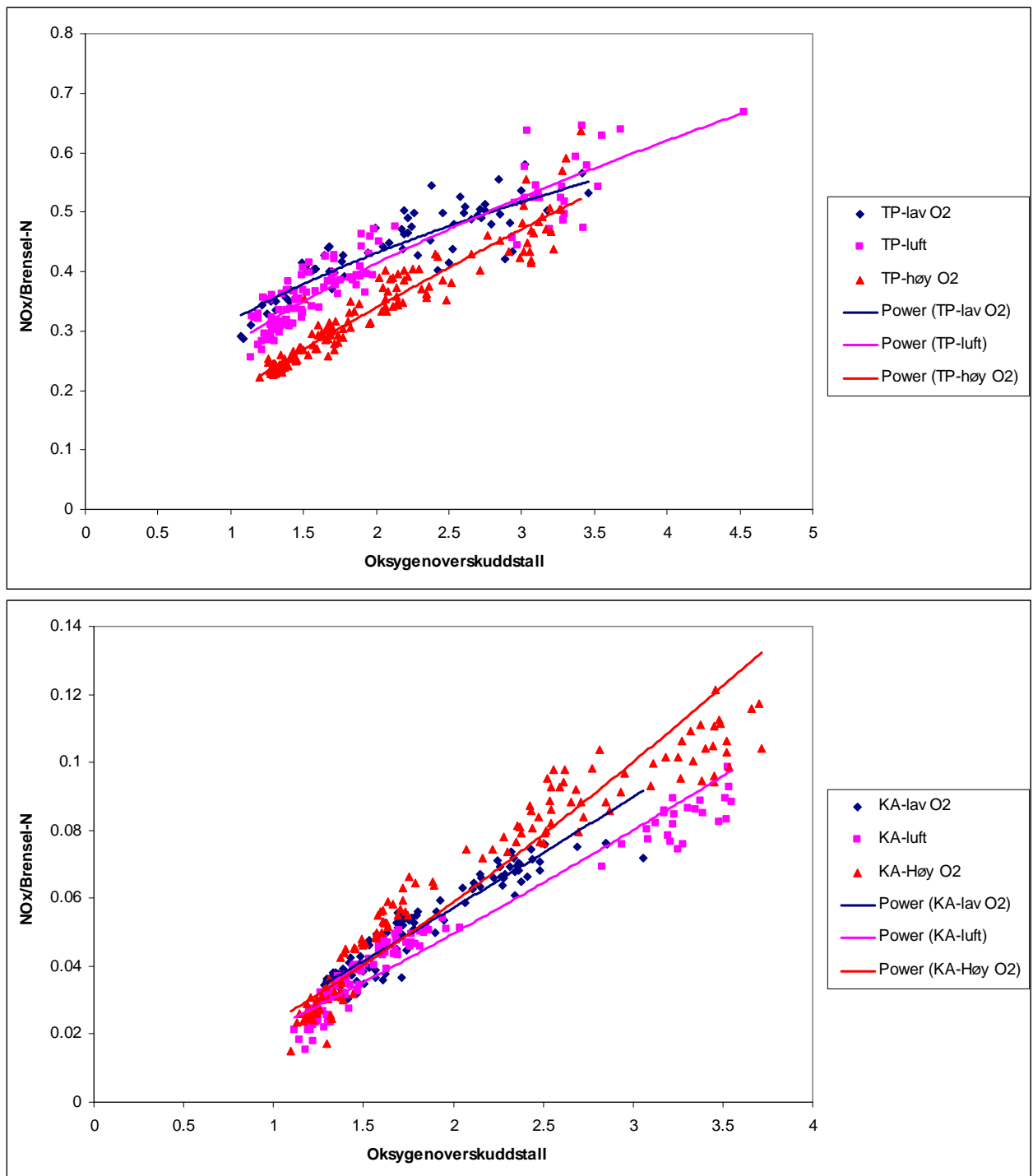
4.2 RESULTATER

Figur 4.5 viser konvertering av nitrogen, svovel og klor i brenselet til NO_x, SO₂ og HCl for trepellets (TP) og kaffeavfall pellets (KA) for de tre O₂ konsentrasjonene i oksidanten. Maksimums-, midlere og minimumsverdier gjennom de respektive forsøkene er vist. Ingen generelle konklusjoner kan trekkes ut fra disse resultatene hva effekten av O₂ eller N₂ anrikning av oksidanten angår.



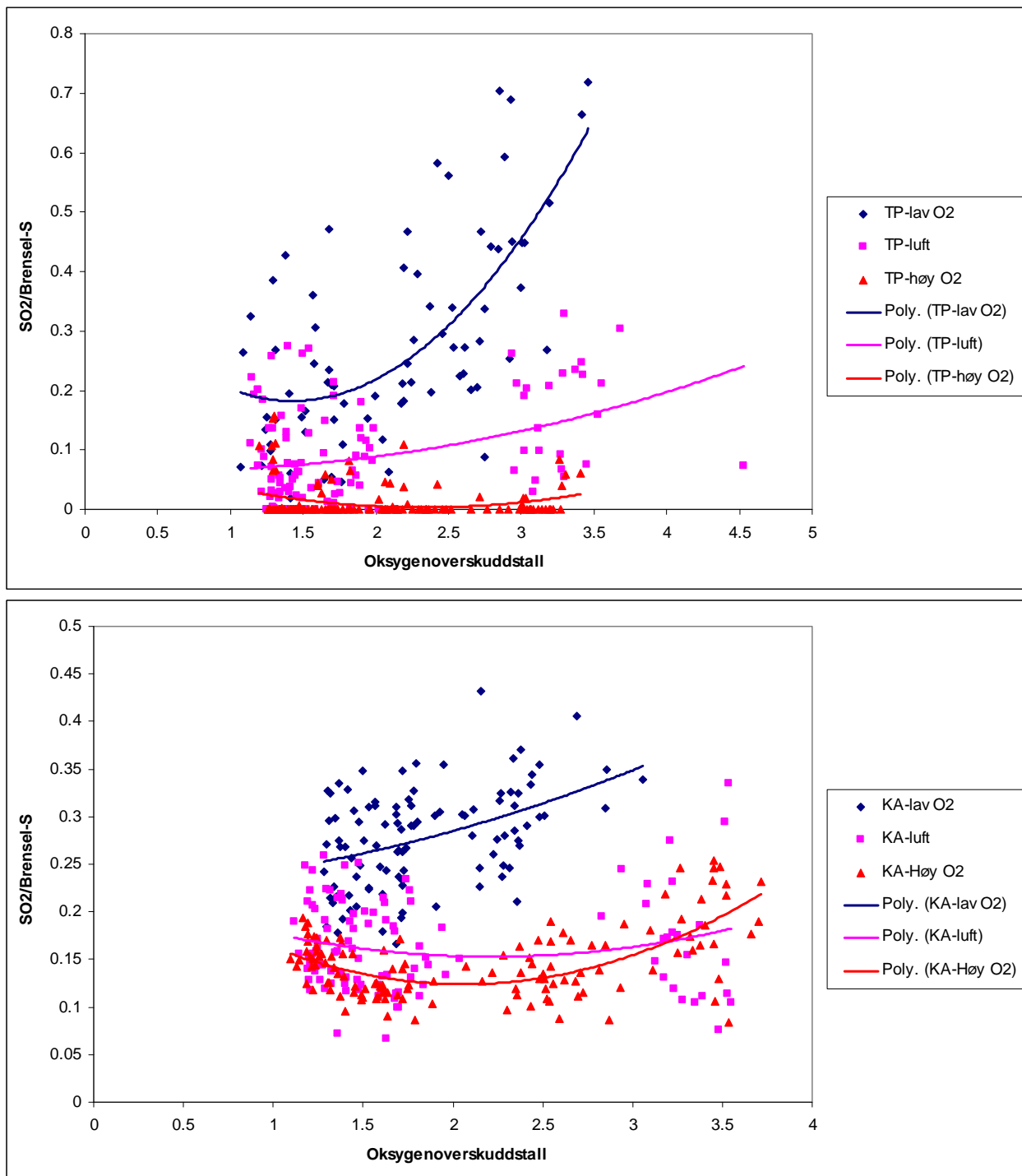
Figur 4.5: Konvertering av nitrogen, svovel og klor i brenselet til NO_x, SO₂ og HCl for trepellets (TP) og kaffeavfall pellets (KA) for de tre O₂ konsentrasjonene i oksidanten. Maksimums-, midlere og minimumsverdier gjennom de respektive forsøkene er vist.

Figur 4.6 viser konvertering av nitrogen i brenselet til NO_x som funksjon av oksygenoverskuddstall for trepellets (TP) og kaffeavfall pellets (KA) for de tre O₂ konsentrasjonene i oksidanten. For trepellets er konverteringsgraden lavest for høyest O₂ og høyest for de to laveste O₂ konsentrasjonene, som er ganske like. For kaffeavfall pellets er konverteringsgraden høyest for høyest O₂. I alle tilfeller er konverteringsgraden sterkt avhengig av oksygenoverskuddstallet.



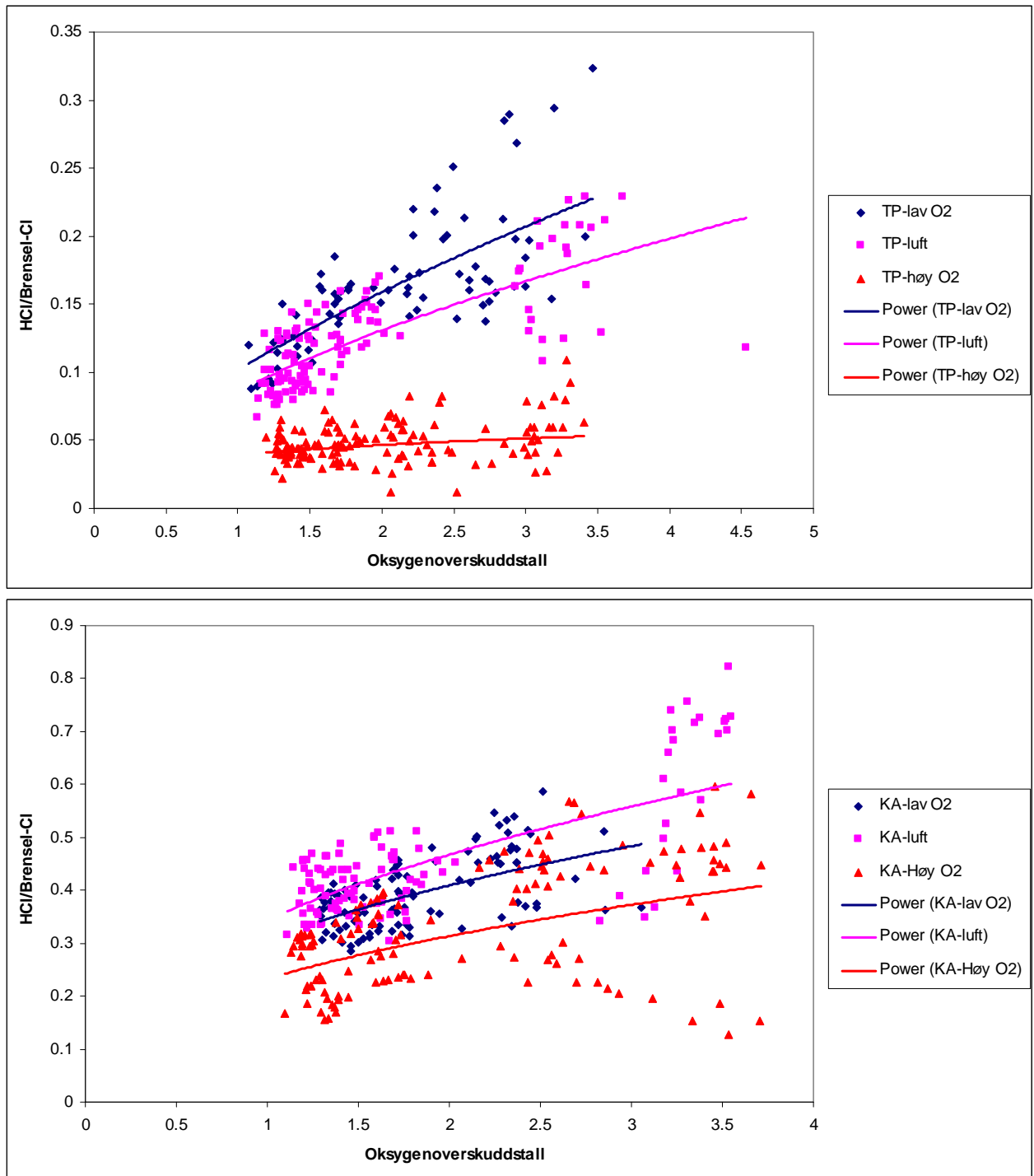
Figur 4.6: Konvertering av nitrogen i brenselet til NO_x som funksjon av oksygenoverskuddstall for trepellets (TP) og kaffeavfall pellets (KA) for de tre O₂ konsentrasjonene i oksidanten.

Figur 4.7 viser konvertering av svovel i brenselet til SO_2 som funksjon av oksygenoverskuddsfall for trepellets (TP) og kaffeavfall pellets (KA) for de tre O_2 konsentrasjonene i oksidanten. For trepellets gir høyst O_2 lavest konvertering og lavest O_2 høyest konvertering. For kaffeavfall pellets er trendene tilsvarende. Konverteringen avhenger også av oksygenoverskuddstallet, men i mye mindre grad enn for NO_x .



Figur 4.7: Konvertering av svovel i brenselet til SO_2 som funksjon av oksygenoverskuddsfall for trepellets (TP) og kaffeavfall pellets (KA) for de tre O_2 konsentrasjonene i oksidanten.

Figur 4.8 viser konvertering av klor i brenselet til HCl som funksjon av oksygenoverskuddsfall for trepellets (TP) og kaffeavfall pellets (KA) for de tre O₂ konsentrasjonene i oksidanten. For trepellets gir høyest O₂ lavest konvertering og lavest O₂ høyest konvertering. For kaffeavfall pellets gir også høyest O₂ lavest konvertering, med høyest konvertering oppnås med luft. Konverteringen avhenger også av oksygenoverskuddstallet, men i vesentlig mindre grad enn for NO_x.



Figur 4.8: Konvertering av klor i brenselet til HCl som funksjon av oksygenoverskuddsfall for trepellets (TP) og kaffeavfall pellets (KA) for tre O₂ konsentrasjoner i oksidanten.

4.3 KONKLUSJONER

De initielle forsøkene med O₂ og N₂ anrikning viser tydelige effekter på konverteringen av nitrogen, svovel og klor i brenselet til NO_x, SO₂ og HCl. Den meget begrensede forsøksmatrisen som ble kjørt var ikke omfattende nok til å separere effekten av alle parametrene som påvirker konverteringen. For svovel og klor vil også askekjemien være av stor betydning [2, 3, 4], dvs. at svovel og klor kan bindes av ulike askekomponenter og ender opp som aerosoler, belegg eller i flyveaske eller bunnaske. Brenselsammensetningen er derfor også av stor betydning, dvs. hvor mye brenselet inneholder av de ulike elementene, og ikke minst hvor mye brenselet inneholder av askekomponenter som K, Na og Ca i forhold til S og Cl.

4.4 REFERANSER FOR KAPITTEL 4

- [1] Becidan M, Skreiberg Ø, Hustad JE. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2007;78:207–213.
- [2] Elled A-L. Co-combustion of biomass and waste fuels in a fluidized bed boiler. Fuel synergism. PhD thesis, 2008, Chalmers University of Technology, Sweden.
- [3] Petterson A. Characterisation of fuels and fly ashes from co-combustion of biofuels and waste fuels in a fluidized bed boiler – A phosphorus and alkali perspective. PhD thesis, 2008, Chalmers University of Technology, Sweden.
- [4] Aho M, Vainikka P, Taipale R, Yrjas P. Effective new chemicals to prevent corrosion due to chlorine in power plant superheaters. *Fuel* 2008;87:647-654.

SINTEF Energiforskning AS
Adresse: 7465 Trondheim
Telefon: 73 59 72 00

SINTEF Energy Research
Address: NO 7465 Trondheim
Phone: + 47 73 59 72 00