

SO₂ utslipp ved forbrenning av gipsholdige avfall

Judit Sandquist, Øyvind Skreiberg, Lars Sørum

SINTEF Energiforskning AS

Desember 2008

■ www.energy.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)

SO₂ utslipp ved forbrenning av gipsholdige avfall

SAKSBEARBEIDER(E)

Judit Sandquist, Øyvind Skreiberg, Lars Sørum

OPPDRAGSGIVER(E)

TEV, EGE og Avfall Norge

TR NR. TR A6762	DATO 2008-12-15	OPPDRAGSGIVER(E)S REF.	PROSJEKTNR. 16X601
EL. ARKIVKODE	RAPPORTTYPE	PROSJEKTANSVARLIG (NAVN, SIGN.) Lars Sørum	GRADERING Åpen
ISBN NR. 978-82-594-3379-4		FORSKNINGSSJEF (NAVN, SIGN.) Inge R. Gran <i>Inge R. Gran</i>	OPPLAG SIDER 15
AVDELING Energiprosesser	BESØKSADRESSE Kolbjørn Hejes vei 1A		LOKAL TELEFAKS 73 59 28 89

RESULTAT (sammendrag)

I forskningsprosjektet aCOM, er det fra industrideltagerne framsatt ønske om å kartlegge SO₂ utslipp fra avfallsforbrenning, hvis avfallet inneholder gips.

Innledende forsøk (TR F6615) viste at gips ble spaltet ved en mye lavere temperatur enn hva som er beskrevet i teorien (~1100 °C), og at ved ufullstendig forbrenning kan SO₂ utslippet øke ytterligere.

Denne gangen ble en mer omfattende forsøksrunde utført, som viser at gipsinnblanding øker SO₂-utslippet, og at økende mengde gips gir økende utslipp. Med økende SO₂-utslipp øker HCl utslippet også, som indikerer en interaksjon mellom S og Cl i brenselet, via askekomponenter og dannelse av mer alkaliesulfater på bekostning av alkalieklorider. Mer Cl blir derfor tilgjengelig for dannelse av HCl. SO₂-utslippet viser avhengighet av luftoverskuddstall og temperatur, men graden av avhengighet er forskjellig for rene brenslere og brenslere med gipsinnblanding. Dette er forventet siden SO₂ dannes både fra brenselet og fra gipsen innblandet i brenselet.

STIKKORD

EGENVALGTE	Avfall	Gips
	Forbrenning	SO ₂

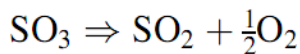
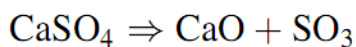
INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1 INNLEDNING	3
2 FREMGANGSMÅTE	3
3 FORSØK OG RESULTATER	8
4 KONKLUSJONER	14

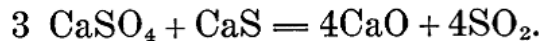
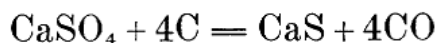
1 INNLEDNING

I forskningsprosjektet aCOM, er det fra industrideltagerne Trondheim Energiverk Fjernvarme (TEV) og Energigjenvinningsetaten i Oslo Kommune (EGE), framsatt ønske om å kartlegge SO₂ utslipp fra avfallsforbrenning, hvis avfallet inneholder gips. Deltakerne indikerte at de får inn mer og mer gipsplater og rivningsrester i avfallet. Dette kan ha en virkning på anleggets utslipp og bør derfor undersøkes nærmere. Innledende forsøk¹ indikerte økt utslipp allerede ved forholdsvis lave temperaturer, og SINTEF Energiforskning AS har utredet dette videre ved hjelp av en mer omfattende forsøksrunde.

Gips består av CaSO₄ med bundet vann (CaSO₄ x 2H₂O). Spaltingen foregår i 3 steg: ved 120-200 °C og 500 °C frigjøres bundet vann og ved 1000-1100 °C spaltes CaSO₄ fra gipsen². Ren CaSO₄ derimot spaltes ved 1240 °C og reaksjonen er fullført ved 1450 °C³. Reaksjonen er som følger:



Temperaturene som nevnes i litteraturen for spalting av ren CaSO₄ og CaSO₄ fra gips er høye nok til å unngå problemer med SO₂ utslipp fra gips i avfallsforbrenning, men litteraturen hevder at karbon og/eller tjære katalyserer reaksjonen slik at det skjer allerede ved 700 °C⁴:



Okumura et al.⁵ har undersøkt gipsspalting i reduserende atmosfære. De konkluderer at dersom både CO og CO₂ er tilstede får de mest SO₂. De nevner også at andre studier konkluderer at SO₂ genereres hvis H₂, C eller CO er tilstede i reduserende forhold.

2 FREMGANGSMÅTE

Multibrenselreaktoren ved SINTEF Energiforskning AS er bygd for å kunne håndtere flere forskjellige brenslere 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 de initielle forsøkene i aCOM prosjektet. Utenom brenslere 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 er modifisert i forhold til tidligere utførte forsøk. Grunnen til modifiseringen var at det ble observert ujevn brenselfordeling på rista ved tidligere forsøk og det var mistanke om at luften slapp gjennom uten å reagere med brenselet.

¹ Horrigo, Sandquist, Sørnum: Innledende forsøk: SO₂ utslipp ved forbrenning av gipsholdige avfall, SINTEF rapport, TR F6615.

² <http://ceramic-materials.com/ceramat/material/834.html>.

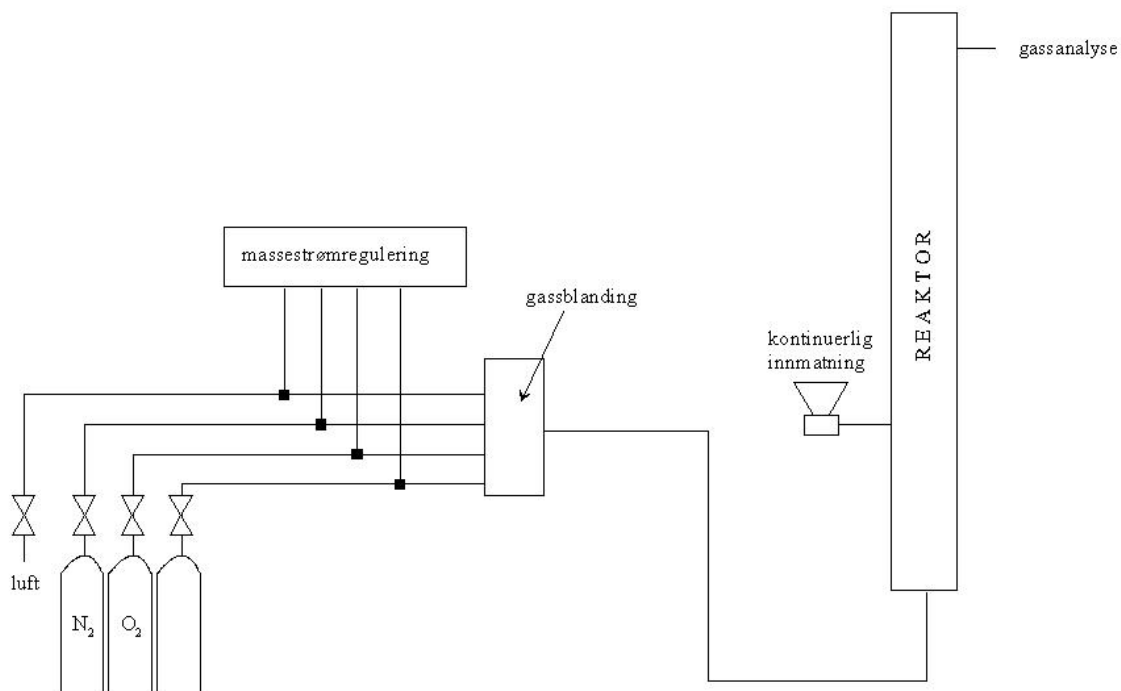
³ Ingo et al.: Thermal and microchemical characterisations of CaSO₄ - SiO₂ investment materials for casting jewellery alloys, *Thermochimica Acta* 321 (1998) 175-183.

⁴ O'Brien and Nielsen: Decomposition of gypsum investment in the presence of carbon, *J Dent Res* 38 (3): 541

⁵ Okumura et al. Recovery of CaO by reductive decomposition of spent gypsum in a CO-CO₂-N₂ atmosphere, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 6046-6052.

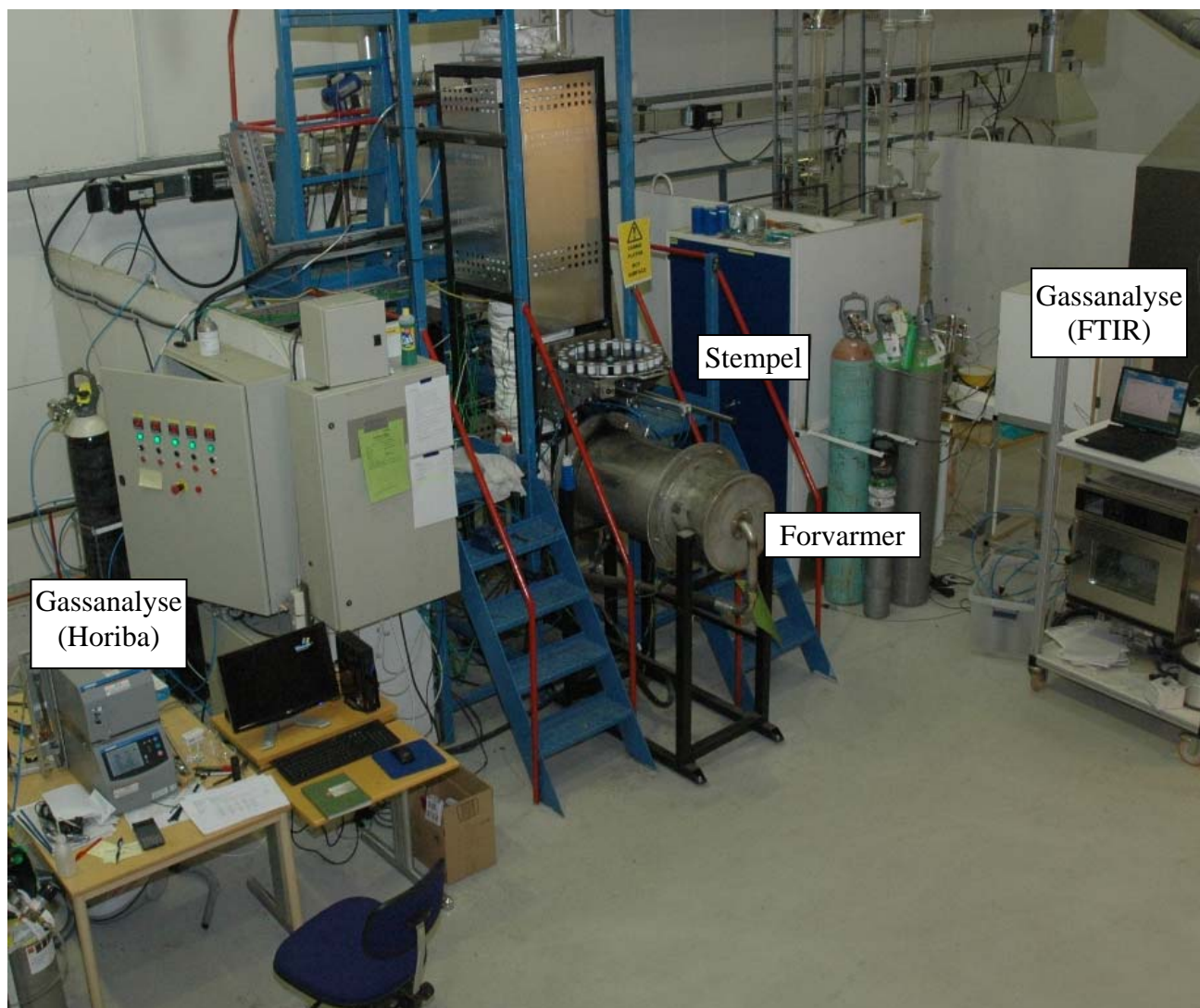
Den modifiserte risten har to nivåer. På den øverste skjer forbrenningen mens den nederste sørger for evt. resterende karbonutbrenning før brenselet detter ned i askebeholderen. Asken blir fjernet etter forsøkene når reaktoren er avkjølt.

En oversikt over multibrensel reaktor systemet er vist i Figur 1.



Figur 1 Multibrensel reaktor system

Et bilde av SINTEFs multibrenselreaktor er vist i Figur 2.



Figur 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. Tre temperaturer ble valgt for å undersøke effekten av temperaturen; 700, 750 og 800 °C. Luftoverskuddstallet ble styrt etter oksygeninnholdet i røykgassen, tilsvarende ca. 15 %, 10 %, 7 % og 5 % oksygen i røykgassen på tørr volumbasis.

De undersøkte brenslene var trepellets, rivningstrevirke pellets og kaffeavfall pellets og de samme brenslene blandet med gips (2,5 %, 5 %, og 7,5 % på massebasis). En oversikt over brenslene og blandingene som ble undersøkt i denne rapporten er gitt i Tabell 1.

Tabell 1 Brensler og brenselblandinger (vekt%)

Brensel	Tre- pellets	Rivnings- virke	Kaffe- avfall	Miks 1	Miks 2	Miks 3	Miks 4	Miks 5	Miks 6	Miks 7	Miks 8	Miks 9
Trepellets (%)	100			97,5	95	92,5						
Rivnings- virke (%)		100					97,5	95	92,5			
Kaffeavfall (%)			100							97,5	95	92,5
Gips (%)				2,5	5	7,5	2,5	5	7,5	2,5	5	7,5

Elementsammensetning er gitt i Tabell 2 og askeanalyse i Tabell 3 for de brukte brenslene.

Tabell 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
Rivningsvirke	49,29	6,08	pd	0,38	0,089	0,033**
Kaffeavfall*	51,33	6,79	pd	3,02	0,21	0,055***

pd: per differanse, * data fra Becidan (2007)⁶, ** forsøkene viste konverteringsfaktorer for klor til HCl høyere enn 1, dvs. klorinnholdet i brenselet må ha vært høyere enn brenselprøven som ble analysert (rivningstrevirke er et meget inhomogent brensel), *** ny analyse

Tabell 3 Askeanalyse for utvalgte askeelementer (mg/kg tørrt brensel)

Element	Trepellets mg/kg	Kaffeavfall mg/kg	Rivningstrevirke mg/kg
Na	47	138	550
P	73	1232	138
K	550	22620	872
Ca	1849	15230	3892

Trepellets, kaffeavfall og rivningstrevirke inneholdt henholdsvis 0,08, 1,57 og 6,58 vekt% aske på tørr basis.

Bilder av brenslene som mottatt er gitt i Figur 3.


Figur 3 Brenslene som mottatt

⁶ Becidan M, Skreiberg Ø, Hustad JE (2007). Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples, J. Anal. Appl. Pyrolysis 78:207–213.

Brenslene ble først kvernet, blandet med riktig mengde gips og pelletert igjen (se eksempler på pellets i Figur 4). Samme prosedyre ble utført for alle brenslere bortsett fra for ren trepellets da den ble mottatt som pellets. Gipsen kom fra gipsplater. Etter at pappen var fjernet ble gipsen kvernet.

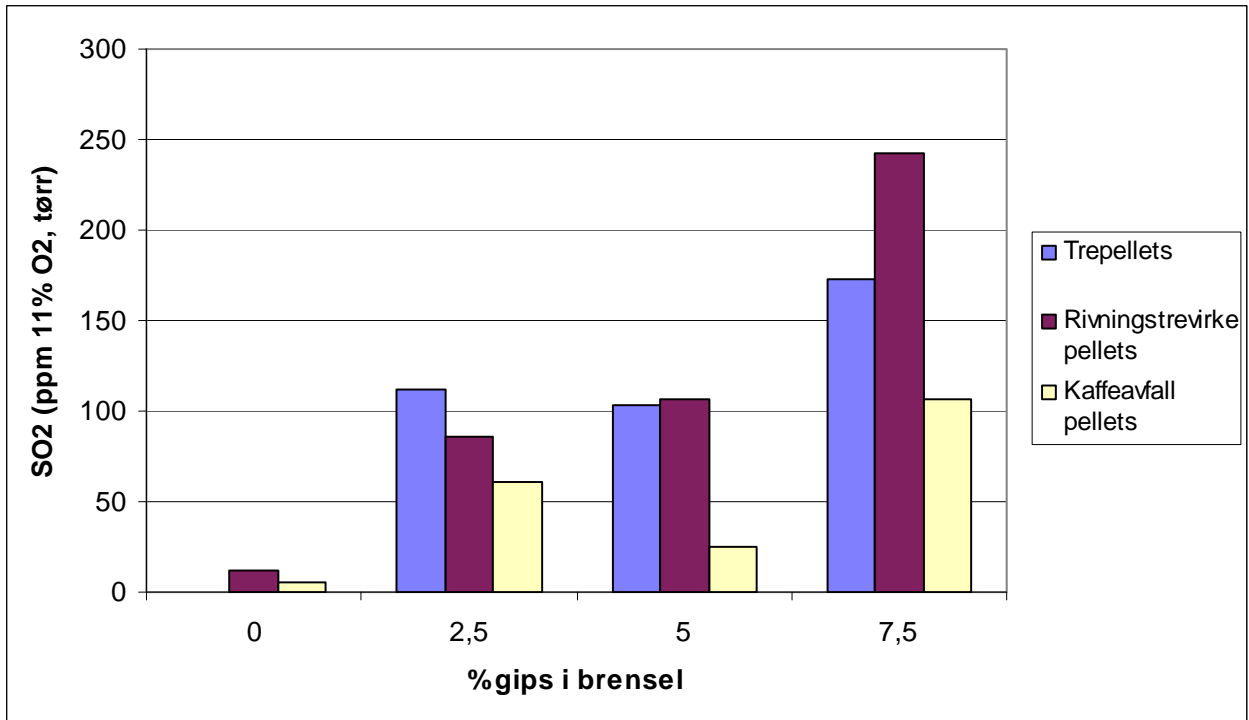


Figur 4 Rivningsvirke og kaffeavfall i pelletert form

Røykgassanalyse av CO_2 , CO , NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) og O_2 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 SO_2 målingene er mer pålitelige ved bruk av FTIR analysatoren enn ved bruk av Horiba analysatoren (som også kan måle SO_2). 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.

3 FORSØK OG RESULTATER

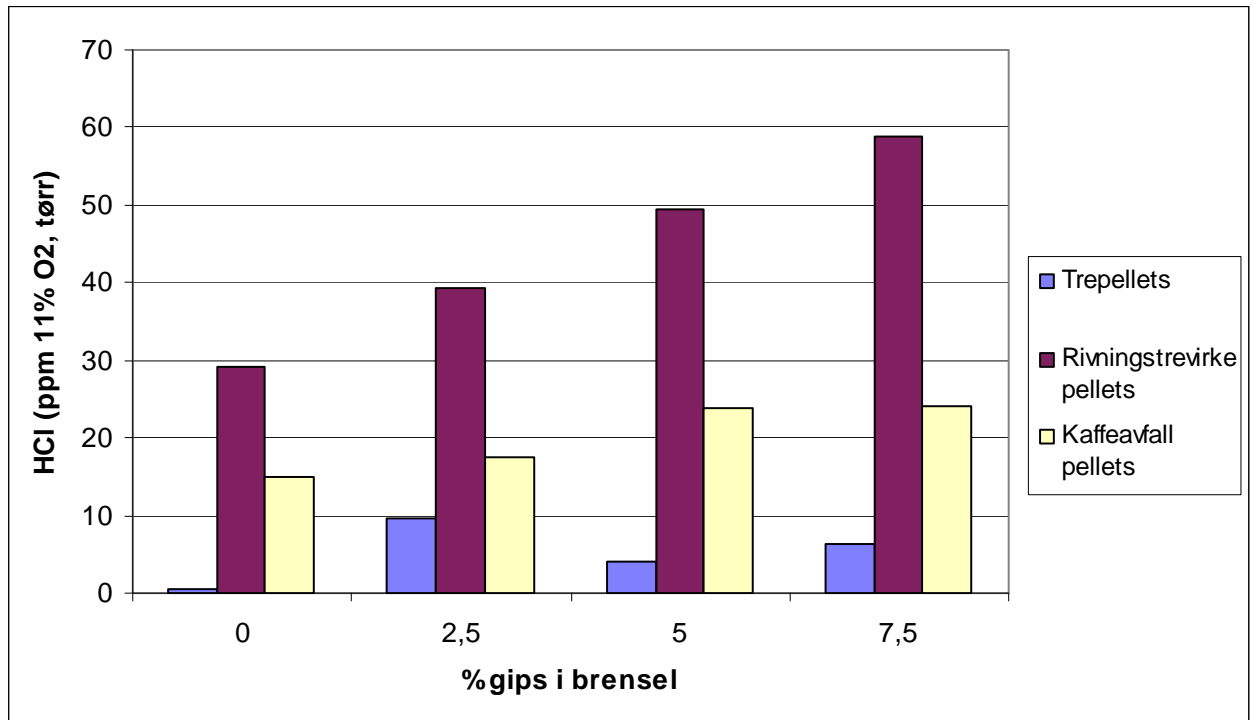
SO₂-utslipp i forhold til brenselets gipsinnhold vises i Figur 5. Verdiene representerer gjennomsnittsverdien av alle punkter i forsøkene per brensel.



Figur 5 SO₂ utslipp i forhold til gipsmengde i brenslene

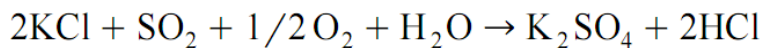
Figur 5 viser at SO₂-utslippet øker hvis brenselet inneholder gips, for alle brenslene. Det kan generelt sies at jo mer gips brenselet inneholder desto høyere blir utslippet. Resultatene er ikke alltid konsistente, 5 % gipsinnhold for trepellets og kaffeavfall pellets viser avvik. For kaffeavfall pellets er f.eks. økningen ikke like stor mellom null og 2,5 % som mellom 5 og 7,5 % gipsinnhold. Det kan være noen askeelementer som påvirker SO₂-utslippet spesielt ved rundt 5 % gipsinnhold for disse brenslene. Når man blander inn 7,5 prosent gips blir utslippene atskillig høyere igjen. Kaffeavfall inneholder klart mest askekomponenter som kan binde svovel, spesielt kalium og kalsium, og SO₂ utslippet er derfor lavest for kaffeavfall, med unntak av trepellets uten gipsinnblanding. Trepellets inneholder lite svovel, men inneholder også minst askekomponenter som kan binde svovel. Ved innblanding av gips blir derfor SO₂ utslippet vesentlig høyere for trepellets enn for kaffeavfall.

Figur 6 viser HCl utslippene i forhold til gipsinnhold i brenselet. Verdiene representerer gjennomsnittsverdien av alle punkter i forsøkene per brensel.



Figur 6 HCl-utslipp i forhold til gipsmengde i brenslene

HCl utslippet øker også hvis brenselet inneholder gips. Litteraturen diskuterer også påvirkning av svovel på Cl frigjøring. Korrosjon er sterkere med noe SO₂ i røykgassen, sammenliknet med ingen SO₂. Når SO₂ eller SO₃ er til stede reagerer kondensert KCl med de og danner kaliumsulfat ifølge reaksjonen⁷:



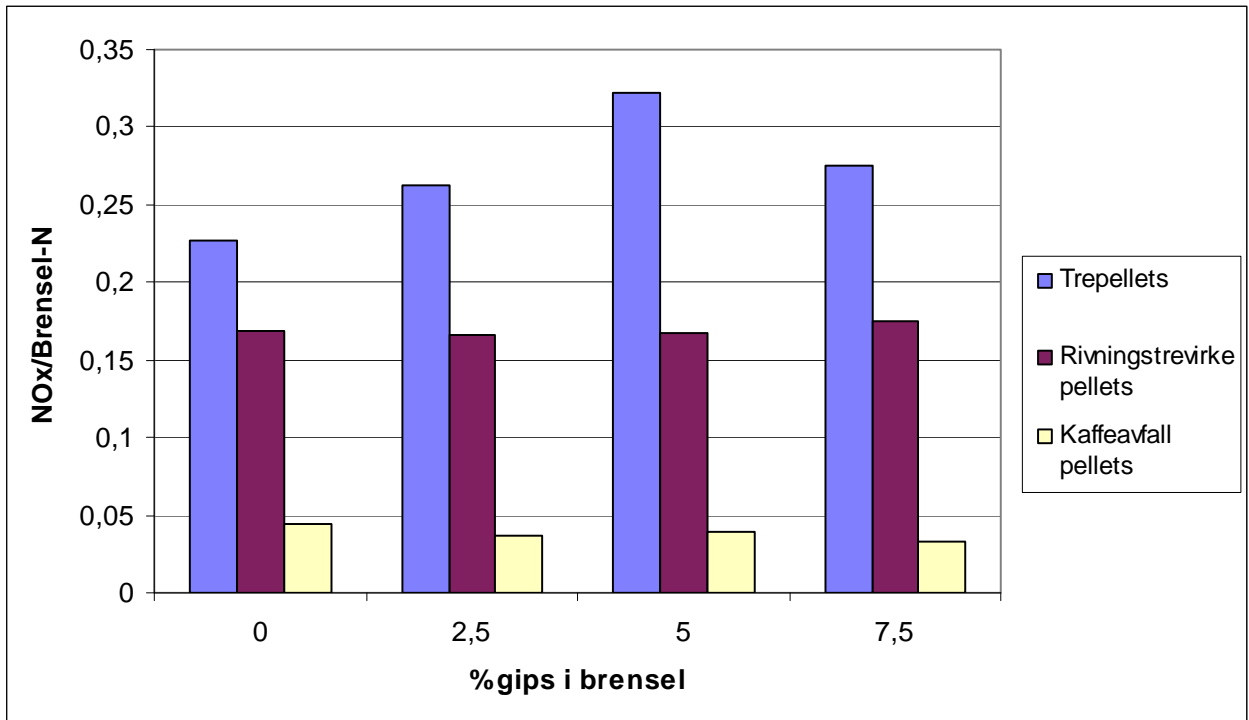
For rivningstrevirke pellets og kaffeavfall pellets øker HCl utslippet med økende gipsinnhold i brensllet. Økningen er klart størst for rivningstrevirke pellets, med en jevn økning med økende gipsinnhold. Kaffeavfall inneholder kanskje mest klor, og burde da danne mer HCl enn rivningstrevirke hvis kalium var det eneste askeelementet av betydning som påvirker svovel- og klorkjemien. Men, kaffeavfall inneholder også klart mest kalsium, som kan binde både svovel og klor, i kalsiumsulfat og kalsiumklorid. For trepellets er ikke sammenhengen like klar. Dette kan bero på brensllets Cl innhold i forhold til svovelinnholdet. Miltner m fl.⁸ hevder at korrosjonsraten går ned igjen hvis SO₂ konsentrasjonen overstiger en viss grense. De fant ut at korrosjonen reduseres hvis S:Cl forholdet er høyere enn 4, dvs. svovel vil bidra til å binde alkaliemetaller som alkaliesulfater, og dermed reduseres dannelsen av alkalieklorider, som er hovedårsaken til høytemperatur korrosjon, på f.eks. overheterere. Ulike additiver/kjemikalier kan tilsettes brensel eller røykgass for å redusere korrosjon forårsaket av klor⁹.

⁷ L. A. Hansen, H. P. Nielsen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen, S. Hørlyck, A. Karlsson, Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler, *Fuel Processing Technology* 64 (2000) 189-209.

⁸ A. Miltner, G. Beckman, A. Friedl, Preventing the chlorine-induced high temperature corrosion in power boilers without loss of electrical efficiency in steam cycles, *Applied Thermal Engineering* 26 (2006) 2005-2011.

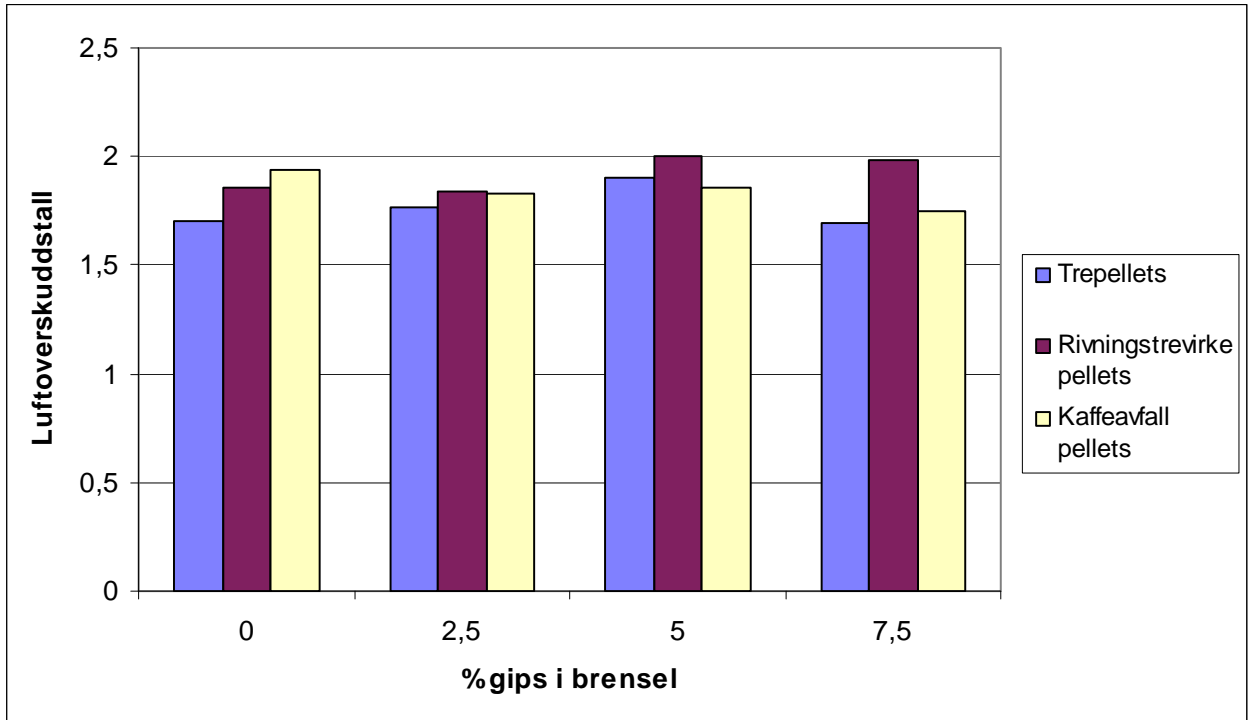
⁹ Aho M, Vainikka P, Taipale R, Yrjas P (2008). Effective new chemicals to prevent corrosion due to chlorine in power plant superheaters. *Fuel* 87:647-654.

Figur 7 viser brenselnitrogen konvertering til NO_x . Verdiene representerer gjennomsnittsverdien av alle punkter i forsøkene per brensel. Figuren viser at mest brenselnitrogen konverteres til NO_x hvis brenselet inneholder lite nitrogen. Mest nitrogen ble konvertert for trepellets (lavest nitrogeninnhold) og minst for kaffeavfall (høyest nitrogeninnhold). Brenselnitrogen til NO_x konvertering viser som forventet ingen avhengighet av gipsinnholdet.



Figur 7 Brensel N konvertering til NO_x

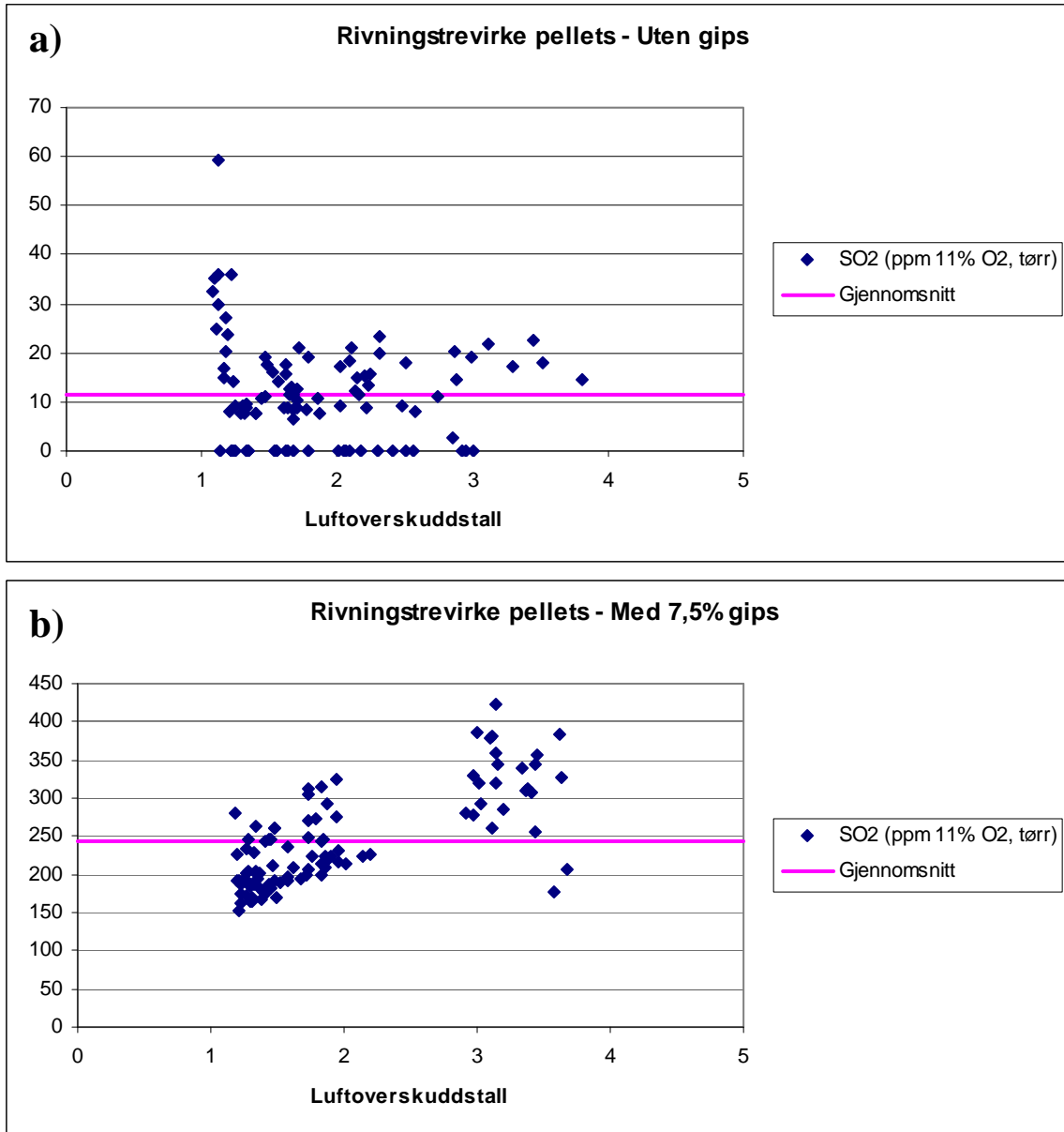
Figur 8 viser gjennomsnittlig luftoverskuddstall i forsøkene. Verdiene representerer gjennomsnittsverdien av alle punkter i forsøkene per brensel.



Figur 8 Gjennomsnittlig luftoverskuddstall i forsøkene

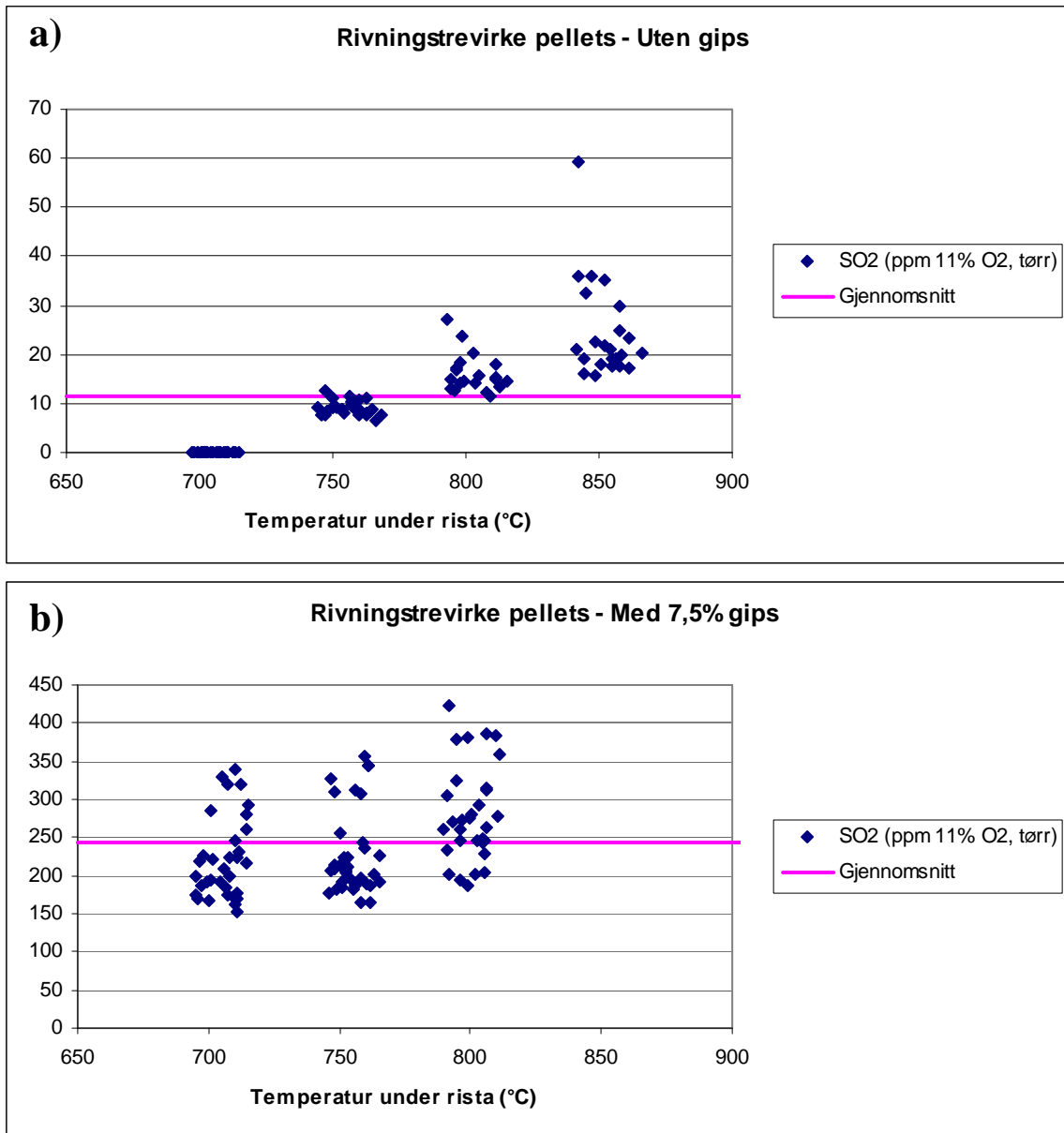
Figuren viser at det er kun mindre variasjoner i gjennomsnittlig luftoverskuddstall for brenslene. Dette betyr at forskjellene mellom brenslene med henyn på svovel og klor kjemien primært er avhengig av brenseltype og mengde gips som ble blandet inn og ikke forbrenningsforholdene.

Brenselet som viste desidert høyest SO_2 og HCl utlipp er rivningstre virke pellets med 7,5 % gipsinnblanding. Derfor er det ønskelig å se nærmere på dette brenselet. I det følgende blir det sammenliknet med rivningstrevirke pellets uten gipsinnblanding for å se hvordan gipsinnblandingen påvirker utslippene. Figur 9 viser SO_2 -utslippet i forhold til luftoverskuddstall og Figur 10 viser SO_2 -utslippet i forhold til temperatur, for ren rivningstrevirke pellets og 7,5 % gips innblandet i rivningstrevirke pellets.



Figur 9 SO₂ utslipp i forhold til luftoverskuddstall for a) rivningstrevirke pellets uten gips, b) rivningstrevirke pellets med 7,5 % gips

Figur 9 viser at uten gipsinnblanding er SO₂-utslippet uavhengig av luftoverskuddstallet, bortsett fra ved meget lavt luftoverskuddstall. Da kan ufullstendig forbrenning påvirke SO₂-utslippet. Uten gipsinnblanding varierte SO₂-utslippet mellom 0 og 38 ppm. Ved 7,5 % gipsinnblanding i brenselet ble utslippet betydelig høyere, det varierte mellom 150 og 425 ppm. Utslippet viser også klar avhengighet av luftoverskuddstall. SO₂-utslippet øker med økende luftoverskuddstall. Ved det laveste luftoverskuddstallet kan en liten økning i SO₂-utslippet ses her også, som kan skyldes ufullstendig forbrenning.



Figur 10 SO₂ utslipp i forhold til temperaturen under risten for a) rivningstrevirke pellets uten gips, b) rivningstrevirke pellets med 7,5 % gips

Figur 10 viser klar temperaturavhengighet for SO₂-utslippet for ren rivningstrevirke pellets. Ved 7,5 % gipsinnblanding blir temperaturavhengigheten mindre klar, likevel kan en økning sees, spesielt ved høye temperaturer. SO₂ utslippet kommer fra to kilder, både fra brenselet og fra gipsen innblandet i brenselet. Deres temperaturavhengighet er forskjellig.

4 KONKLUSJONER

Gipsinnblanding (2,5, 5 og 7,5 %) i tre brensler ble undersøkt i denne forsøksrunden i SINTEF Energiforskning sin multibrensel reaktor. Det vises tydelig at gipsinnblanding øker SO₂-utslippet, og økende mengde gips gir økende utslipp. Med økende SO₂-utslipp øker HCl utslippet også, som er en forventet effekt, som bidrar til å redusere korrosjon og beleggdannelse i forbrenningsanlegg på grunn av mindre dannelse og avsetning av alkalieklorider, og mer dannelse av alkaliesulfater. SO₂-utslippet viser avhengighet av luftoverskuddstall og temperatur, men graden av avhengighet er forskjellig for rene brensler og brensler med gipsinnblanding. Dette er forventet siden SO₂ dannes både fra brenselet og fra gipsen innblandet i brenselet.

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

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