

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)

Ny teknologi innen avansert forbrenning av avfall og biomasse – Litteraturstudie

SAKSBEARBEIDER(E)

Michael Becidan, Judit Sandquist, Lars Sørum

OPPDRAGSGIVER(E)

Trondheim Energi, EGE Oslo, Avfall Norge og Norsk Inova AS

TR NR. TR A6616	DATO 2007-12-20	OPPDRAGSGIVER(E)S REF. Lars Sørum	PROSJEKTNR. 16X601
EL. ARKIVKODE 07052114854	RAPPORTTYPE	PROSJEKTANSVARLIG (NAVN, SIGN.) Inge R. Gran	GRADERING Åpen
ISBN NR. 978-82-594-3351-0		FORSKNINGSSJEF (NAVN, SIGN.) Inge R. Gran 	OPPLAG SIDER 31
AVDELING Energiprosesser	BESØKSADRESSE Kolbjørn Hejes vei 1A, 7465 Trondheim	LOKAL TELEFAKS 73 59 28 89	

RESULTAT (sammendrag)

aCOM er et forskningsprosjekt innen energiproduksjon fra biomasse og avfall. Formålet med prosjektet er å utvikle nye konsept(er) for avansert forbrenning av avfall og/eller biomasse. Fokus skal ligge på å utvikle systemer som vil være mer kostnadseffektive, miljøvennlige og energieffektive.

Hovedmålet med denne rapporten er å gi en oversikt over de potensielle nye teknologiene som kan innføres i forbrenning av avfall og biomasse. Disse er delt i 3 tema som dekker aCOM SP2 arbeidspakkene og samtidig de mest aktuelle utfordringene utpekt i en undersøkelse av avfallsforbrenningsbransjen utført av SINTEF:

- Redusert luftoverskudd, O₂/N₂ anriking og bruk av damp (SP2.1 og SP2.3) som tar for seg forbrenningsprosessen i sin helhet med temaer som bl.a. NO_x, kapasitet og temperaturkontroll i kapittel 3
- Bruk av additiver mot korrosjon og groing (SP2.2) i kapittel 4
- Tiltak for å bekjempe groing (SP2.2 og SP2.4) i kapittel 5

STIKKORD

EGENVALGTE	Oksygenanriking	Avfallsforbrenning
	Groing/beleggdannelse	Korrosjon

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1 KORT OM ACOM PROSJEKTET OG DELPROSJEKT 2.....	3
2 PRIORITERING AV UTFORDRINGER INNENFOR AVFALLSFORBRENNING.....	3
3 OKSYGEN/NITROGEN ANRIKING.....	5
3.1 REDUSERT LUFTOVERSKUDD.....	6
3.2 KOMBINERTE TEKNOLOGIER.....	7
3.3 DAMP.....	8
REFERANSER FOR KAPITTEL 3.....	9
4 ADDITIVER TIL BRUK MOT KORROSJON OG GROING	10
4.1 HVA ER KORROSJON?	10
4.2 HVA ER GROING/BELEGGDANNELSE?	11
4.3 PRINSIPPET FOR BRUK AV ADDITIVER MOT KORROSJON OG GROING.....	12
4.4 ERFARINGER FRA BRUK AV ULIKE ADDITIVER.....	13
4.5 OPPSUMMERING	24
REFERANSER FOR KAPITTEL 4.....	25
5 TILTAK MOT GROING/BELEGGDANNELSE	26
5.1 OPTIMERING AV PROSESSBETINGELSER	26
5.2 ADDITIVER	27
5.3 BRENSSELKVALITET OG KARAKTERISERING	27
5.4 SAMBRENNING.....	27
5.5 VASKETEKNIKKER (FJERNING AV BELEGG).....	27
5.6 MODELLERING FOR Å FORUTSE GROINGSTENDENS.....	28
REFERANSER FOR KAPITTEL 5.....	28
6 KONKLUSJONER	29
APPENDIX	30

1 KORT OM ACOM PROSJEKTET OG DELPROSJEKT 2

aCOM er et forskningsprosjekt innen energiproduksjon fra biomasse og avfall. Formålet med prosjektet er å utvikle nye konsept(er) for avansert forbrenning av avfall og/eller biomasse. Fokus skal ligge på å utvikle systemer som vil være mer kostnadseffektive, miljøvennlige og energi effektive. Forskningsprogrammet skal være til støtte for norsk industri innen området forbrenning av avfall og biomasse.

aCOM er et KMB-prosjekt (Kompetanseprosjekt med Brukermedvirkning) støttet av Norges Forskningsråd under RENERGI-programmet. Prosjektets varighet er 3 år, og budsjettet er 3 MNOK/år.

aCOM er et forskerstyrt prosjekt som skal gi kompetanseoppbygging innenfor feltet energiproduksjon fra avfall og biomasse hos alle prosjektdeltagerne. aCOM fokuserer på systemer for avansert forbrenning og er strukturert i 5 delprosjekter (SP):

- SP1 - Brenselkunnskap
- SP2 - Avansert forbrenning
- SP3 - Drift og utslipp
- SP4 - Utdanning
- SP5 - Teknologiovervåkning og informasjonsspredning

Delprosjekt 2 (SP2) ”Avansert forbrenning” har som hovedmålsetning å utvikle minst et nytt forbrenningskonsept, samt å erverve kunnskap om flere ulike avanserte forbrenningsteknikker. SP2 er strukturert i 4 arbeidspakker:

- 2.1 Oksygen/nitrogenanriket forbrenning
- 2.2 Additiver
- 2.3 Redusert luftoverskudd
- 2.4 Forbrenning av biobrensel med lavere kvalitet

Hovedmålet med denne rapporten er å gi en oversikt over de potensielle nye teknologiene som kan innføres i avfallsforbrenning. Disse er delt i 3 tema som dekker aCOM SP2 arbeidspakken:

- Redusert luftoverskudd, O₂/N₂ anriking og bruk av damp (SP2.1 og SP2.3) i kapittel 3
- Bruk av additiver mot korrosjon og groing (SP2.2) i kapittel 4
- Tiltak for å bekjempe groing (SP2.2 og SP2.4) i kapittel 5

2 PRIORITERING AV UTFORDRINGER INNENFOR AVFALLSFORBRENNING

SINTEF, i regi av aCOM prosjektet, har foretatt en undersøkelse hos aCOM partnere for å finne ut hva prioriteringen av utfordringer i avfallsforbrenningsbransjen er. I denne undersøkelsen kunne aCOM medlemmene, ut fra en liste utarbeidet i en workshop, **velge ut og rangere de 3 utfordringene som er viktigst i avfallsforbrenning:**

- Elektrisk virkningsgrad
- NO_x
- Slagging/sintring

- Utbrenning (rista)
- Kapasitet (rista)
- Temperaturkontroll (sekundær kammer)
- Utbrenning (sekundær kammer)
- Kapasitet (sekundær kammer)
- Groing (strålingsseksjon)
- Groing (konveksjonsdel)
- Korrosjon
- Andre elementer

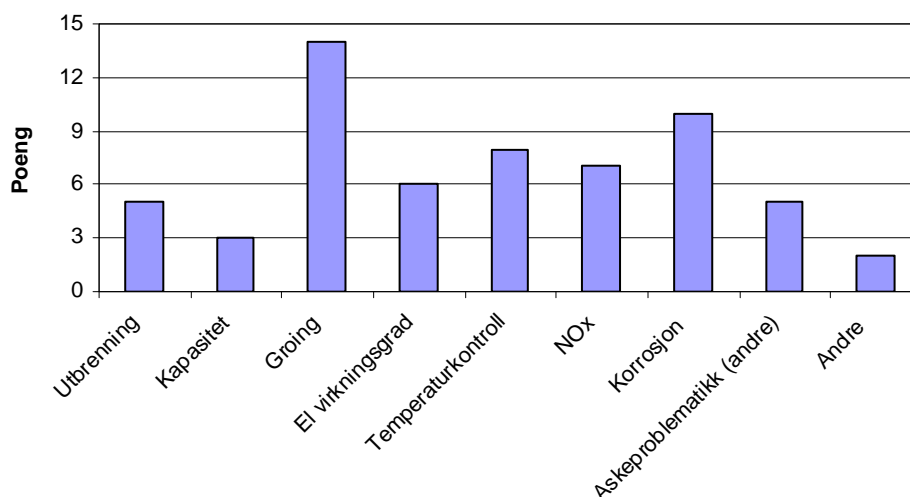
10 aCOM partnere svarte på undersøkelsen. Disse partnerne dekker mesteparten av avfallsforbrenningsbransjen (industri, offentlig sektor og forskning) i Norge. Her er partnere som har deltatt i undersøkelsen:

- Bergen Interkommunale Renholdsverk (BIR)
- Energigjenvinningsetaten (EGE) Oslo
- Energos (Trondheim)
- Forus Energigjenvinning (Stavanger)
- Fredrikstad Vann, Avløp og Renovasjonsforetak (Frevar KF)
- Hafslund/Viken Fjernvarme (Oslo)
- Hallingdal Renovasjon
- Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet (NTNU) Trondheim
- Trondheim Energi
- Østfold Energi

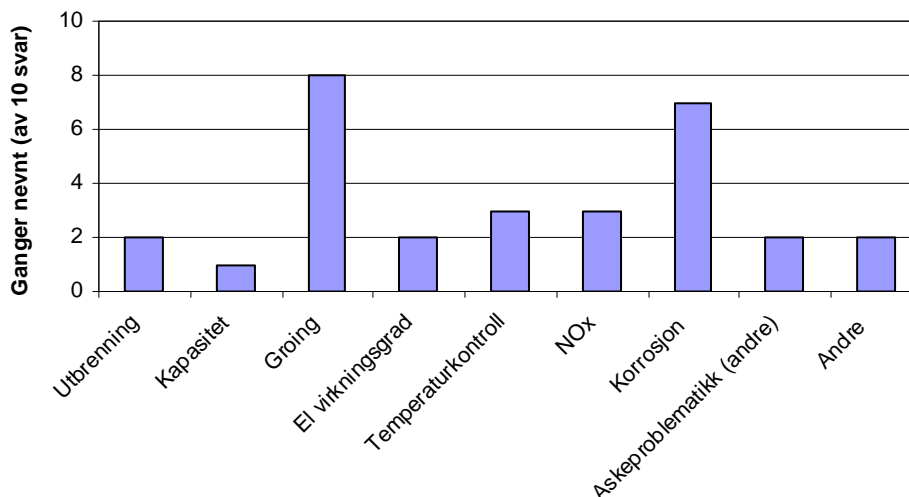
Bearbeidelse av resultatene ble utført ved å ta i betraktning 2 faktorer:

- Vektlagt rangering: 3 poeng for 1. svar, 2 poeng for 2. svar og 1 poeng for 3., se Figur 1.1
- Ikke-veklagt rangering (med andre ord 1 poeng per svar), se Figur 1.2

Ut fra undersøkelsen er det klart at 2 utfordringer skiller seg ut: **groing** og **korrosjon**. Andre utfordringer av viktighet er **temperaturkontroll**, **NOx** og **elektrisk virkningsgrad**.



Figur 1.1: Avfallsforbrenningsutfordringer: vektlagt rangering.



Figur 1.2: Avfallsforbrenningsutfordringer: ikke-vektlagt rangering.

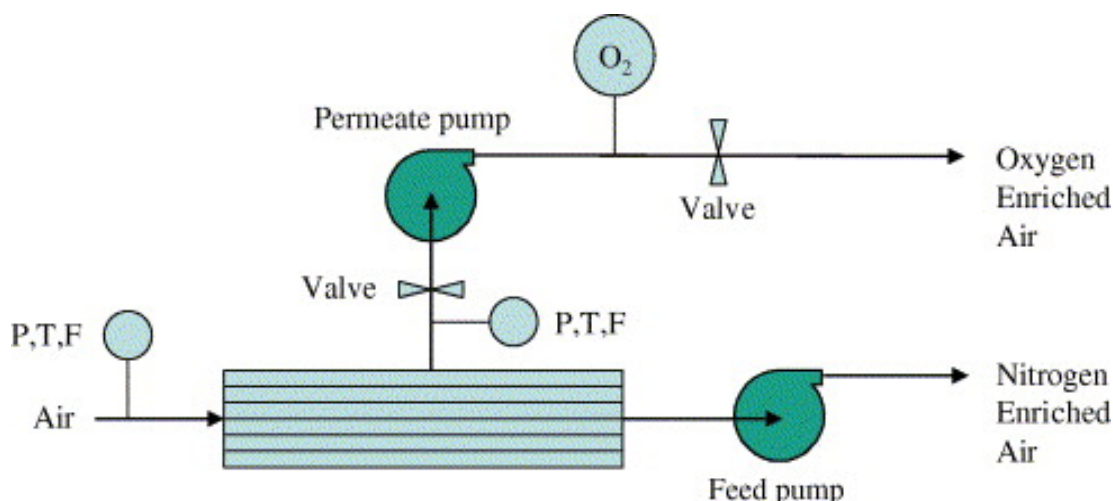
Undersøkelsen og litteraturstudiet danner grunnlaget for utvelgning av et eller to konsepter SINTEF skal gå i dybden på.

3 OKSYGEN/NITROGEN ANRIKING

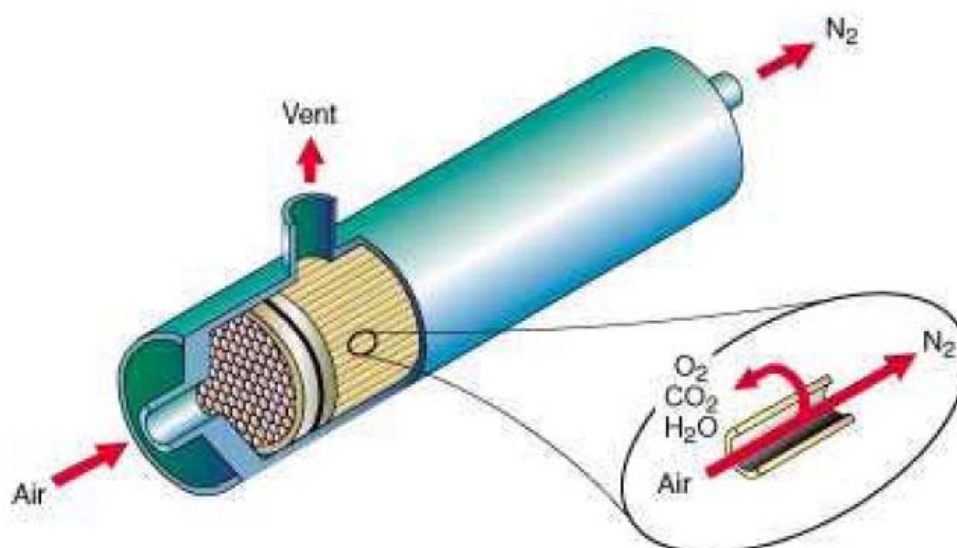
Ved oksygenanriking økes forbrenningshastighet og dermed forbrenningskapasiteten [1]. Samtidig trengs det mindre oksideringsgass og dermed minker røykgassmengden. Oksygenanriking minker også CO utslipp og sotdannelse. Ulempen ved oksygenanriking er økt NO utslipp [2]. Grunnen til dette er at oksygenanriking øker flammemetemperaturen som øker termisk og prompt NO dannelse. Brensel NO_x dannelse blir mindre med oksygenanriking. For å opprettholde samme nivå av NO_x utslipp må man bruke en komplementær teknologi (for eksempel SNCR).

Kiga m fl. [3] har testet kullforbrenning med oksygenanriking og røykgassresirkulering i industriell skala. Røykgassen var tatt ut nedstrøms filtreringen. På denne måten sparer man ikke på røykgassrensing, men korrosjonsrisikoen er betydelig mindre. Oksygen ble levert fra en flytende oksygentank via en evaporator. En del av oksygenet var blandet i sekundærgassen og en annen del var direkte innsprøytet i forbrenningskammeret. En del av sekundærgassen var tatt ut og sprøytet inn i kammeret via flertrinnsåpninger for å oppnå flertrinnsforbrenning. De mener deres system minker NO_x utslipp til ca 25 % sammenliknet med forbrenning i luft. I tillegg har de rapportert minking i SO₂ utslipp.

Det finnes membraner som separerer luft slik at en får oksygenanriket og nitrogenanriket luftstrøm. Et slikt forsøkssystem er vist på Figur 3.1. Membranen ble testet i forsøk med forbrenningsmotor [4]. Disse membranene er tilgjengelige på markedet. Ingen referanse som handler om bruk av nitrogenanriket luft i forbrenningsanlegg ble funnet. Nitrogenanriket luft har imidlertid blitt testet i forbrenningsmotorer [5], og målet var å redusere NO_x utslipp fra motoren. Deres membran er vist på Figur 3.2. Teknikken kan være interessant for å erstatte resirkulert røykgass i sekundærluften (NO_x reduksjon på samme måte som røykgassresirkulering) og dermed redusere ulempene ved røykgassresirkulering, som akkumulering av tungmetaller og økt korrosjon.



Figur 3.1: Labforsøk med luftseparerende membraner.



Figur 3.2: Luftseparerende membran.

3.1 REDUSERT LUFTOVERSKUDD

Redusert luftoverskudd er brukt for å redusere NO_x utslipp. Hvis det likevel er veldig lite oksygen i forbrenningskammeret kan forbrenningen bli ufullstendig og CO dannelsen øker.

Hvis en bruker så lite luft i prosessen at man kommer under støkiometriske forhold, kalles det gassifisering (eller pyrolyse). Disse er ikke forbrenning teknologier, hvor man produserer brennbar gass. Disse teknologiene er ikke anbefalt alene for avfallsdestruering, da produktgassen må renses og brukes. Gassen blir oftest brent i et etterfølgende steg ofte i separat (sekundær) kammer, men det finnes forsøk hvor man prøver å utnytte energien i produktgassen i turbiner eller motorer. Fordelene ved gassifisering (eller pyrolyse) er redusert NO_x utslipp, mindre svevestøv, lavere røykgassvolum og lavere driftskostnader. Enkelte rapporterer at pga reduksjon av alkalifordampningen blir korrosjon mindre. Lavere bedtemperatur reduserer tungmetallutslipp da det blir vanskeligere for disse å fordampe. Ulempene er økt karboninnhold i bunnasken. For å forsikre god utbrenning kreves det lengre oppholdstid, dvs kapasiteten blir redusert [6-8].

En annen mulighet å redusere luftoverskuddet på er å resirkulere en del av røykgassen. Denne teknikken gir i tillegg mulighet til å styre temperaturen i forbrennings-, eller sekundærkammeret. I dette tilfellet kan røykgassens oksygeninnhold styres med den primære lufttilførselen [9]. Fordelene er mange: ved røykgassresirkulering minker mengden av tilført luft som trengs og dermed røykgassmengden. Termisk NO_x dannelse minker når røykgassresirkulering blir brukt. Ulempene ved røykgassresirkulering kan være korrosjon forårsaket av korrosive forbindelser som føres tilbake hvis røykgassen tas ut oppstrøms filtreringen. I dette tilfellet trengs det mindre røykgassfiltrering som minker kostnadene, men en må ta hensyn til materialkrav, og eventuell konsentrering av tungmetaller (Hg) må unngås. Hvis røykgassen tas ut nedstrøms filtreringen trengs det like stort renseanlegg, dermed sparer man ikke på det, men korrosjon forårsaket av resirkulering blir begrenset. En annen ulempe kan være kostnaden hvis man velger å oppgradere en eksisterende anlegg. Ved nye anlegg er kostnadene relativt mindre [10-11].

3.2 KOMBINERTE TEKNOLOGIER

De overnevnte teknologier er lovende og kan bidra til mer effektiv avfallsforbrenning, men det er forholdsvis lite erfaring med dem. Det finnes ingen teknologi uten ulemper. For å motvirke disse ulempene brukes flere metoder sammen for å oppnå best resultat med tanke på økonomi og utslipp.

Eksempel på oksygenanriking – røykgassresirkulering

Martins SYNCOM teknologi (se Figur 3.3) bruker oksygenanriking, slik at primærluften inneholder 24-35% O₂ i 2 (sone 2 og 3) av deres 5 soner på rista. Oksygenanriking brukes på rista, dvs bare primærlufta blir anrikt med oksygen. Pga høye temperaturer sintrer asken, noe som gir forbedret utlekkingssegenskaper. Samtidig forventes det at man får problemer med slagging på rista, men Martin har ikke nevnt det. Oksygen blir framstilt on-site og dette reduserer elektrisk effektivitet siden elektrisitet er brukt for å framstille oksygen. Teknologien brukes sammen med resirkulert røykgass i sekundærluften, 20-25% av røykgassen blir resirkulert. Resirkulert røykgass og sekundærluft føres inn av separerte dyser. Røykgassen tas ut etter røykgassrensing, og dysene er isolerte slik at ingen korrosive forbindelser kan kondenseres [12-13].

Eksempel på gassifisering – forbrenning – røykgassresirkulering

Energos [14] bruker to-steps teknologi, hvor det første steget er gassifisering i understøkiometriske forhold (se Figur 3.4). Her blir tørking, pyrolyse og gassifisering utført. Gassen fra primærkammeret blir deretter ført til et separert sekundærkammer hvor høytemperatur oksidering gjennomføres. Oksideringen skjer i en flertrinnsprosess og trinnene styres av innsprøytet luft eller resirkulert røykgass. Energos hevder at de oppnår følgende samtidig:

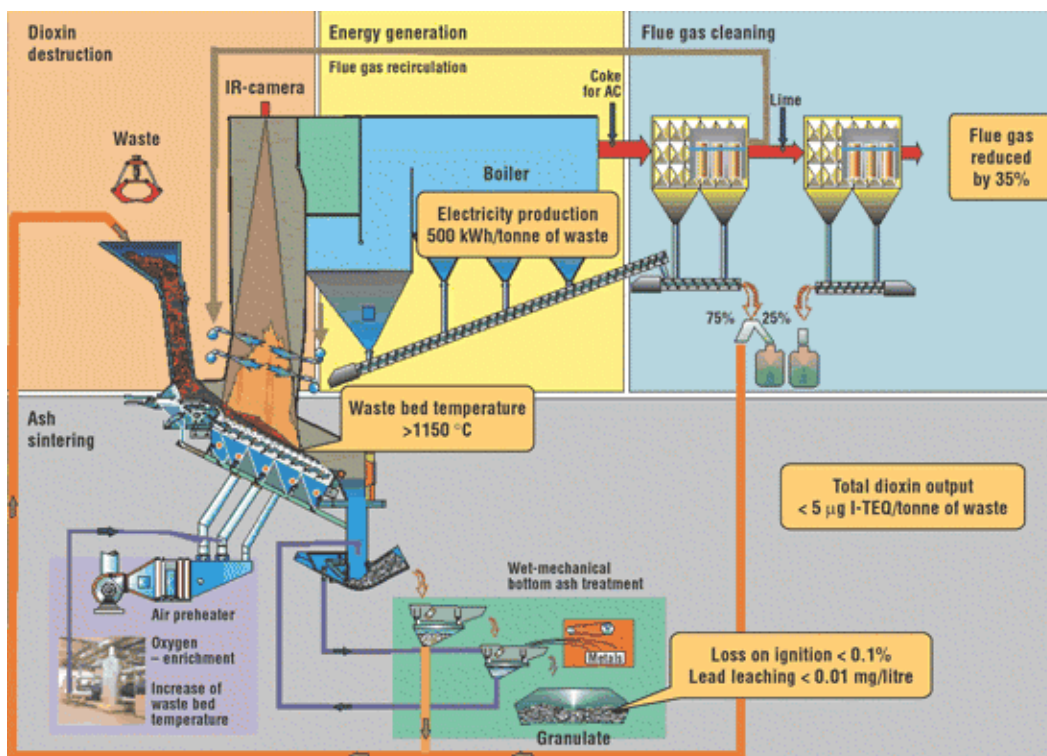
- Lav karboninnhold i bunnasken (under 3 % TOC)
- Organiske forbindelser crackes ned i høy grad
- Lave og stabile CO og NO_x utslipp

I tillegg bruker de røykgassresirkulering og hevder at utslipp fra deres anlegg er godt under EUs begrensninger.

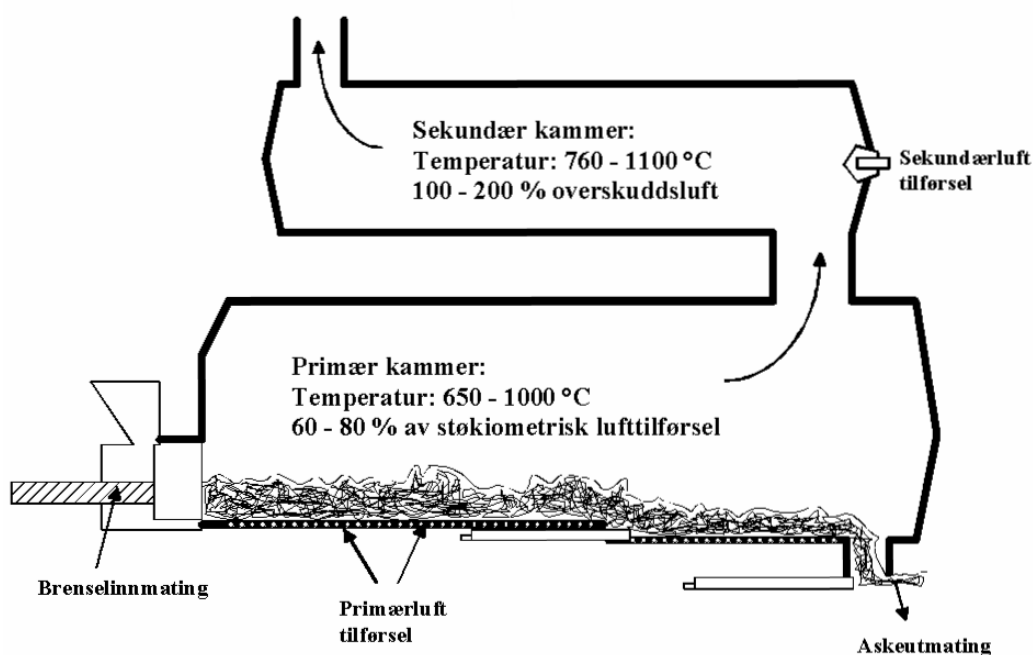
Energos teknologi passer først og fremst mindre anlegg, siden de kan levere linjer med kapasitet opp til 40000 t/år.

3.3 DAMP

Det er veldig få artikler som handler om bruk av damp. Vanndamp i avfallet kan bidra til reduksjon av CO utslipp [2]. Vanndamp øker reaksjonseffektiviteten med additiver, og det gjelder både kaolin [15] og SO₂ [16]. Det forventes at damp minker korrosjon og beleggdannelse, hvis det er brukt sammen med additiver.



Figur 3.3: Martins SYNCOM prosess [13].



Figur 3.4: To kammer (to steg) forbrenningssystem.

REFERANSER FOR KAPITTEL 3

1. P. T. Lacava, J. A. Carvalho Jr., A. P. Pimenta, M. A. Ferreira, Thermal analysis of an enriched flame incinerator for aqueous residues; *Energy* 31 (2006) 528-545
2. P. T. Lacava, A. P. Pimenta, C. A. Gurgel Veras, J. A. Carvalho Jr., Theoretical analysis of aqueous residues incineration with oxygen enriched flames *Int. Comm. Heat Mass Transfer* 26 (1999) 1029-1040
3. T. Kiga, S. Takano, N. Kimura, K. Omata, M. Okawa, T. Mori, M. Kato, Characteristics of pulverized-coal combustion in the system of oxygen/recycled flue gas combustion, *Energy Convers. Mgmt* 38 (1997) 129-134
4. H.S. Coombe, S. Nieh, Polymer membrane air separation performance for portable oxygen enriched combustion applications, *Energy Convers. Mgmt* 48 (2007) 1499-1505
5. M. Biruduganti, S. Gupta, B. Bihari, R. Sekar, Low temperature combustion for NOx reduction using air separation membranes, tilgjengelig på internet: http://www.energetics.com/recips07/pdfs/Day2_1015am_trackA/Biruduganti_SCAQD.pdf
6. Y. B. Yang, V. N. Sharifi, J. Swithenbank, Converting moving-grate incineration from combustion to gasification – Numerical simulation of the burning characteristics, *Waste Management* 27 (2007) 645-655
7. L. Bébar, P. Stehlík, L. Havlen, J. Oral, Analysis of using gasification for thermal processing of wastes *Applied Thermal Engineering* 25 (2005) 1045-1055
8. T. Malkow, Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal *Waste Management* 24 (2004) 53-79
9. G. Liuzzo, N. Vardone, M. Bravi, The benefits of flue gas recirculation in waste incineration *Waste Management* 27 (2007) 106-116
10. R. Scharler, I. Obernberger, G. Längle, J. Heinzle, CFD analysis of air staging and flue gas recirculation in biomass grate furnaces, *Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*, June 2000, Sevilla, Spain
11. H. Zhou, A. D. Jensen, P. Glarborg, A. Kavaliauskas, Formation and reduction of nitric oxide in fixed-bed combustion of straw, *Fuel* 85 (2006) 705-716
12. O. Gohlke, M. Busch, Reduction of combustion by-products in WTE plants: O₂ enrichment of underfire air in the Martin SYNCOM process *Chemosphere* 42 (2001) 545-550
13. Martin GmbH hjemmeside: www.martingmbh.de
14. Energos hjemmeside: www.energ.co.uk
15. M. Aho, Reduction of chlorine deposition in FB boilers with aluminium-containing additives, *Fuel* 80 (2001) 1943-1951
16. 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

4 ADDITIVER TIL BRUK MOT KORROSJON OG GROING

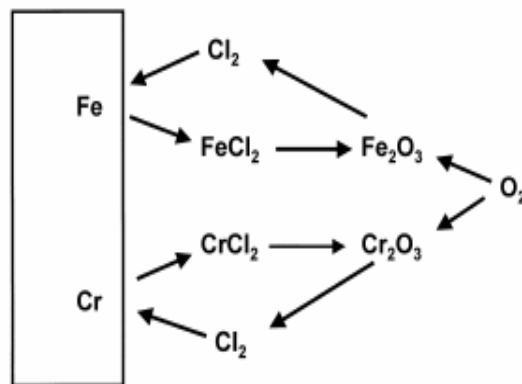
4.1 HVA ER KORROSJON?

Korrosjon er den kontinuerlige ødeleggelsen av et materiale ved kjemisk angrep. I anlegg fyrt med biomasse/avfall betyr det ødeleggelsen av overflatene laget av jernbasert legering og/eller det beskyttende metalloksiderlaget (oksidierende atmosfære). Dette kan føre til økonomiske konsekvenser i form av redusert levetid for elementer i anlegget. Korrosjon forekommer hovedsakelig på heteflatene i dampkjeler, spesielt på fordemper- og overheterrør.

Korrosjon kan være resultat av gass-, væske- (smelte) eller fastangrep av forskjellige forbindelser. De viktigste parametrene som påvirker korrosjon er temperatur, Cl-konsentrasjon i røykgassen (i form av HCl, Cl₂ og særlig alkaliklorider) og beleggs fysiske og kjemiske egenskaper som er selv avhengig av bl.a. brenselsammensetning. Korrosjon er mer alvorlig for avfall og biomasse enn for kull pga sammensetning (høye konsentrasjoner av korrosive forbindelser) og heterogenitet (ustabil prosess). For mer om korrosjon, se [1].

Hovedmekanismene involvert i korrosjon kan oppsummeres og beskrives slik:

- Angrep av Cl-gass (Cl₂/HCl) i oksiderende atmosfære ("active oxidation", Figur 4.1)
 - (1) Cl₂ eller HCl diffunderer gjennom det beskyttende metalloksiderlaget og reagerer med metall (Fe, Cr) for å danne Cr/FeCl₂(s) som deretter fordampes (metallklorider har høyt partialtrykk)
 - (2) Gass Cr/FeCl₂ diffunderer til metalloverflaten
 - (3) Klorider konverteres til oksider ved overflaten, noe som igjen danner Cl₂/HCl (autokatalyse)



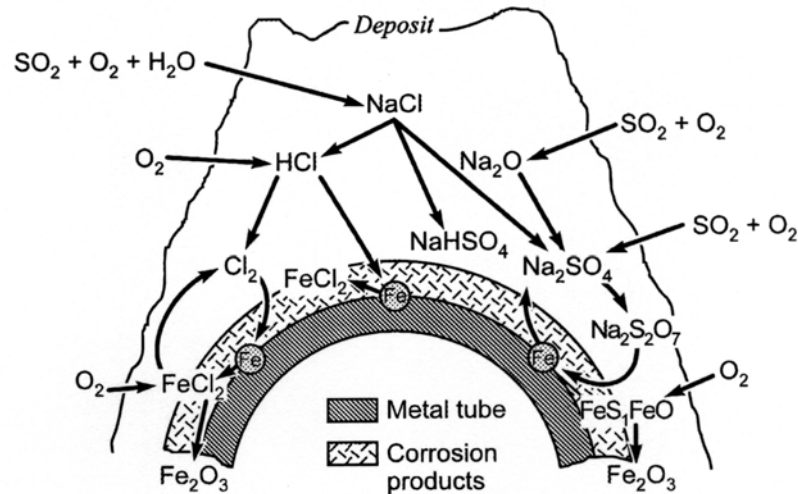
Figur 4.1: Skjematisk fremstilling av korrosjon forårsaket av Cl₂ (g) [1].

- Angrep av gass som inneholder sulfater (SO₂/SO₃) i oksiderende atmosfære
 - (1) Produksjon av pyrosulfater
 - (2) Pyrosulfater (~500°C) reagerer med metalloksider for å danne alkali metall trisulfater

- Gassangrep i reduserende atmosfære (Cl₂/HCl og H₂S)
Ingen beskyttende oksidlag finnes her, det vil si at Cl- og S-forbindelser kan reagere direkte for å danne metallklorider/sulfider.

- Belegget relatert korrosjon
HCl/Cl₂ er generert i belegget ved sulfatering av alkaliklorider og kan deretter reagere med legeringen (se Figur 4.2). Veldige høye konsentrasjoner av Cl-forbindelser kan oppnås rett ved metalloverflaten, noe som kan forårsake høye korrosjonsrater.

- Korrosjon som involverer smeltende Cl-komponenter
Alkali (Na, K, mm) og metall (Pb, Zn) klorider og sulfater i belegget kan danne blandinger med lave smeltepunkter, såkalt eutektiske salter. Korrosjon ved disse smeltefasene er veldig høy da kjemiske reaksjoner er forenklet (raskere reaksjoner og elektrokjemisk angrep mulig).



Figur 4.2: Beleggregrelatert angrep – Reaksjoner mellom røykgass, belegg og metall [1].

4.2 HVA ER GROING/BELEGGDANNELSE?

Groing på konvekktive flater og overhetteterør reduserer varmeoverføringseffektiviteten i anlegget. Dannelse av avsetninger kan også føre til blokkering av strømningspassasjer mellom varmeabsorberende rør. For å fjerne dette belegget, kan driftsstopp av anlegget være nødvendig. Belegget kan også være korrosivt (se 4.1), noe som kan redusere installasjonens levetid. Groingsprosessen kan deles i to faser:

- Frigjøring av uorganiske komponenter i form av grov flyveaske ("coarse fly ash"), damp og aerosoler ("aerosol particles" eller "sub-micron particles")

Uorganiske komponenter frigis ved mange ulike veier. Disse veiene er avhengige av brenselkarakteristikk (flyktighet, kjemiske forbindelser, reaksjoner med organiske komponenter så vel som med andre uorganiske komponenter) og forbrenningsbetingelser (oppvarmingshastighet, temperatur, støkiometri og oppholdstid).

- Avsetning av grov flyveaske, aerosoler og damp på varmeveksler overflater

Fire mekanismer har blitt identifisert (Figur 4.3):

- Partikkelkollisjon mot varmeveksleroverflate

Partikler i røykgasstrømmen som kolliderer med varmeveksleroverflaten kan avsettes.

Avsetningen vil da være funksjon av lokal konsentrasjon av flyveaske på massebasis, gasshastighet, kollisjonseffektivitet og innfangningseffektivitet (hvor stor andel av partiklene som kolliderer blir sittende fast).

Bulkmassen (vekt) av avsetningene under de fleste forhold skyldes partikler som fester seg etter kollisjon mot heteflaten.

- Termoforese

Partikler som ikke kolliderer med heteflaten som følge av strømningsfeltet, kan dras mot overflaten av termoforetiske krefter. Disse kreftene er drevet enten av temperaturgradienten i gassen eller som en konsekvens av en temperaturgradient i selve partikkelen.

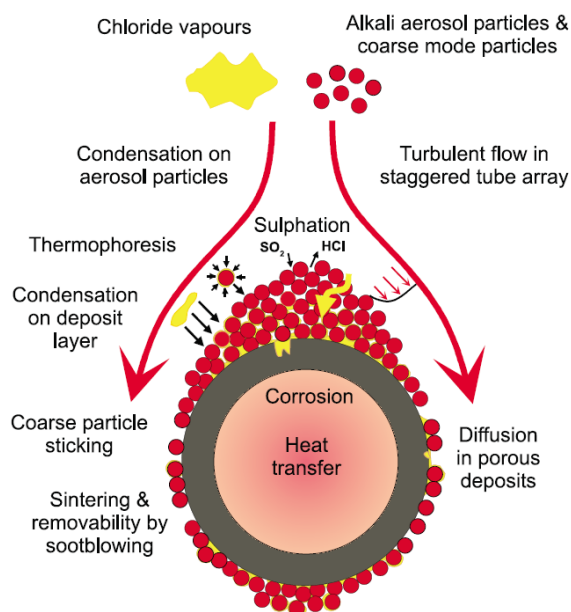
- Kondensasjon/diffusjon

Komponenter i røykgassen kan kondensere ut på varmeveksleroverflaten som har en lavere temperatur enn røykgassen. Den totale kondensasjonsraten er kontrollert av massetransport.

- Kjemiske reaksjoner

Heterogene reaksjoner mellom gasser og komponenter i belegget gjør mekanismene for oppbygning av belegg fullstendig. De viktigste kjemiske reaksjonene involvert i askeavsetning er sulfatering, alkalieabsorpsjon og oksidasjon.

Flere detaljer om groing/beleggdannelse finnes i [1].



Figur 4.3: Avsetningsmekanismer: skjematisk fremstilling [2].

4.3 PRINSIPPET FOR BRUK AV ADDITIVER MOT KORROSJON OG GROING

Flere tiltak av forskjellig art har blitt utviklet for å bekjempe korrosjon og groing:

- Design relatert (brennkammer, overheter)
- Prosessbetingelser (dampparametrer, forbrenningstemperaturer, osv)
- Materialforskning (kledning, motstanddyktige materialer)
- Tilsetningsstoff/additiv for å påvirke hva som skjer i brennkammer og/eller røykgass

Vi skal se nærmere på denne siste metoden (flere tiltak mot groing er presentert i kapittel 5).

Hva er prinsippet til denne metoden? Det er å tilføre en kjemisk forbindelse (kalt "additive" eller "sorbent" på engelsk) for å fange/stoppe grunnstoffene/forbindelsene involvert i korrosjon/groing.

Det finnes forskjellige virkemåter ("mode of action"):

- Fysisk virkemåte betyr at tilsetningsstoffet fanger den farlige forbindelsen ved en fysisk prosess, for eksempel adsorpsjon
- Kjemisk virkemåte betyr at additivet reagerer med den farlige forbindelsen, for eksempel sulfatering

Dette medfører at de farlige forbindelsene er bundet i en kondensert fase (bunnaske eller en bed av additiver) eller danner mindre dårlige forbindelser (klorider omdannet til sulfater f.eks.). Erfaringer fra bruk av ulike additiver ved forskjellige skalaer, teknologier, brensler og betingelser er presentert i neste seksjon.

4.4 ERFARINGER FRA BRUK AV ULIKE ADDITIVER

Henderson et al., *Materials and Corrosion* 57 (2006) 128.

Reducing superheater corrosion in wood-fired boilers

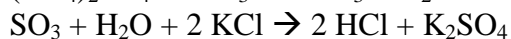
Anlegg	To 100 MW _{tot} anlegg, BFB og CFB
Test	Probe og langtid; belegg- og røykgasskjemi; med og uten additive
Dampparametre	540°C, 140 bar / 480°C, 60 bar
Brensel	Blanding 1: Trepellets (fra skogsrester), avfallstrevirke og kull Blanding 2: Bark (>80%), sagflis, trepellets og avfall (6%)
Additive	(NH ₄) ₂ SO ₄

Denne artikkelen presenterer et konsept patentert av Vattenfall kalt "ChlorOut". Tester ble kjørt ved 2 fullskala FB anlegg i Sverige. Konseptet inkluderer additivet (ammonium sulfat) men også hele systemet for å spraye det i brennkammeret ved ca 700°C: kalibrering/styring samt *in-situ* måling av alkali klorider i røykgassen (IACM metode) for å evaluere korrosjonspotensial. Prober var også brukt for å studere mengde og struktur til belegget med og uten additivet. Resultatene ser ut til å være positive ved bruk av additiv (Figur 4.4): KCl i røykgassen reduseres, mindre Cl i belegg (dvs mindre korrosjon), groing går ned og korrosjonsrate halveres.

Hvordan fungerer additivet? Ammonium sulfat dekomponeres først for å danne SO₃ (reaksjon 1) som deretter kan reagere med alkali klorider ved sulfatering i gassfase (reaksjon 2). Dette erstatter klorider med sulfater og herved reduserer korrosjon.

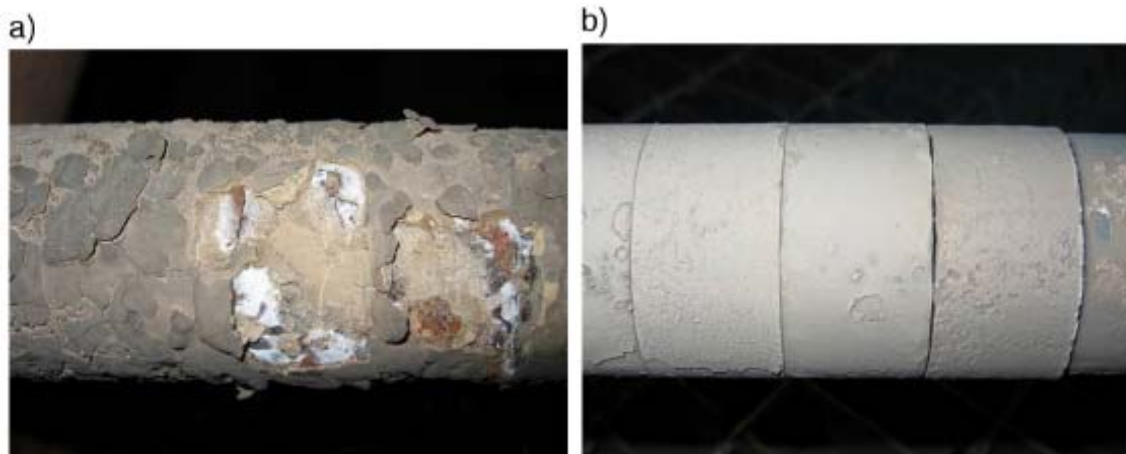


reaksjon 1



reaksjon 2

Det er interessant å notere at NO_x reduseres ved reaksjon med NH₃ dannet i reaksjon 1 som i et SNCR system. Det er imidlertid ingen kommentar om eventuelle NH₃ slipp. "ChlorOut" systemet ser ut til å være en effektiv og kommersiell løsning selv om testene som er kjørt stort sett er begrenset til biomasse, ikke avfall.



Figur 4.4: a) probe, ingen bruk av ChlorOut. b) probe, bruk av ChlorOut. Eksponeringstid: 4 uker. Bildet: Vattenfall.

Tobiasen et al., Fuel Processing Technology (2007).

Deposit characteristic after injection of additives to a Danish straw-fired suspension boiler

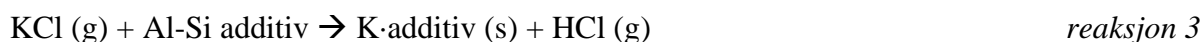
Anlegg	250 MW _{th} fired suspension drum-type kjele
Test	Full skala og probe; 14 dager
Dampparametre	480°C, 110 bar
Brensel	Strå pellet
Additive	Sand (SiO ₂) Dikalsiumfosfat (CaHPO ₄ ·2H ₂ O) Kalkstein (CaCO ₃) Bentonitt (Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂) (<i>dyr kjemikalie i følge forfatterne</i>)

Hovedmålet i dette studiet var å redusere askeavsetning ved bruk av additiver, det vil si groing/beleggdannelse mer enn korrosjon.

Tre klasser av additiver ble testet:

- Al-Si additiver
- Si additiver
- Ca additiver

Additivene er blandet med brenselet (ca 5 vt % av strå). Kampanjene viser at Ca additivene ikke fører til positive resultater fordi de danner ”hvite re-strålingsbelegg” (”white re-radiating deposits”) som igjen fører til dårlig drift av kjelen. Sand og bentonitt (Si og Al-Si additiver) ser mer lovende ut. Al-Si additiver reduserer beleggdannelse ved å fange alkali i bunnaske i form av aluminosilikat komponenter med høyt smeltepunkt (reaksjon 3), mens Cl vil gå ut av systemet med røykgassen:



Forfatterne er imidlertid meget forsiktig ved tolkning/evaluering av resultatene og understreker at det kreves flere og lengre tester.

Coda et al., Energy & Fuels 15 (2001) 680-690.

Behavior of chlorine and enrichment of risky elements in bubbling fluidized bed combustion of biomass and waste assisted by additives

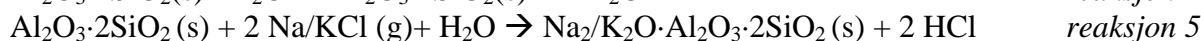
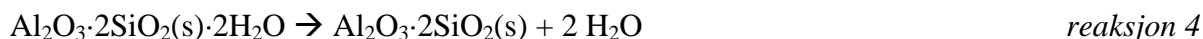
Anlegg	2 BFB
Test	Forbrenningsreaktor som kopierer full skala BFB anlegg
Dampparametre	-
Brensel	Gran Papir slam
Additive	Blanding av gran med landbruksavfall eller plast avfall Kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Bauxitt ($\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Flyvaske fra kull (hovedkomponenter: Al, Si, O, Ca, Mg, Fe, K) Kalkstein (CaO)

Tre typer additiver ble testet:

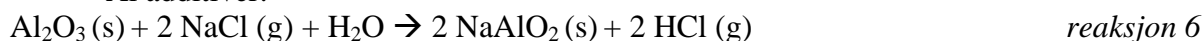
- Al additiver
- Al-Si additiver
- Ca additiver

Målet var å tilføre additivet ved forskjellige konsentrasjoner for å studere innflytelsen på Cl- og alkaliekjemi. Reaksjonene 4-7 viser de (antatte) virkemåtene for de forskjellige additivsklasser:

- Al-Si additiver:



- Al additiver:



- Ca additiver:



De viktigste resultatene kan oppsummeres slik:

- Al additiver øker HCl dannelse og reduserer Cl konsentrasjon i flyveaske, med andre ord overføres Cl fra fast fase til gassfase
- Al-Si additiver fører til dannelse av alkali aluminosilikater komponenter som blir overført til flyveaske (grov fraksjon)
- Ca additiver har motsatt effekt til Al additiver: Cl blir overført fra gassfase til fast fase, det vil si flyveaske (grov fraksjon)
- Flyveaske fra kull (brukt som additiver) inneholder mange forskjellige komponenter, noe som fører til en redusert effektivitet sammenlignet med andre Al-Si additiver

Hva betyr alt dette for korrosjon og groing ifølge forfatterne? Cl reduksjon i flyveaske (fin fraksjon) reduserer korrosjonspotensialet. Imidlertid er Cl økning i den grove fraksjonen ikke så farlig fordi korrosjon- og groingspotensialet er mindre hos store partikler fordi de er mindre klebrige.

Scotto et al., Fuel Processing Technology 39 (1994) 357-372.

Metal capture by sorbents in combustion process

Anlegg	Lab tester
Test	To skalaer: "Bench scale" TGA reaktor En 17 kW down-fired lab forbrenningskammer
Dampparametre	-
Brensel	Metallklorider blandet med naturgass
Additive	Kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Bauxitt ($\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Emathlite (Ca-Mg-Al silikat) Kalkstein (CaCO_3)

Denne artikkelen fokuserer på innfangning av tungmetaller ved hjelp av additiver. Dette er relevant for korrosjon fordi Pb og Zn er involvert i dannelsen av belegg med lave smeltepunkter og deretter høyt korrosjonspotensial (se 4.1 og [1]).

I "bench scale" forsøk er additivene brukt i form av en "sorbent bed" som fanger metallkomponentene fra gassfase som for eksempel vist i reaksjon 8 med kaolinit:



Forsøkene viser at Pb og Cd klorider er med godt resultat fanget av additivene ved dannelsen av aluminosilikater og ved temperaturer høyere enn duggpunktet. Både kaolinit og bauxitt er effektiv for Pb mens bare bauxitt er effektiv for Cd.

Ved lab forbrenningskammer forsøk er resultatene lignende. Det var også mulig å studere Cl-konsentrasjon innflytelse på tungmetaller innfangning med dette oppsettet. Det viste at innfangning kan bli kompromittert av høy Cl innhold i gassfasen, sannsynligvis pga metning av additivet.

Forfatterne slår fast at mekanismene involvert i innfangning er komplekse, langt fra å være klare og dessuten påvirket av komponenter som svovel, som ikke er studert her.

Uberoi et al., Environmental Science Technology 25 (1991) 1285-1289.
High-temperature removal of cadmium compounds using solid sorbents

Anlegg	Lab tester
Test	Kvarts reaktor sammen med en mikrovekt
Dampparametre	-
Brensel	Kadmium klorid (CdCl ₂)
Additive	Kaolin (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ = Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O) Bauxitt (Al(OH) ₃ = Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O) Emathlite (Ca-Mg-Al silikat) Kalk (CaO)

Fem forskjellige additiver er testet her, først og fremst for å fange tungmetaller. Dette er relevant for korrosjon fordi Pb og Zn er involvert i dannelsen av belegg med lave smeltepunkter og deretter høyt korrosjonspotensial (se 4.1 og [1]).

Additivene er testet i form av en "bed sorbent" hvor gassen som inneholder CdCl₂ går gjennom. Det mest interessante resultatet er at additivene som inneholder aluminium oksid (bauxitt og alumina) har en høy innfangningseffektivitet. Bauxitt har høyeste effektivitet med ca 75 % ved 800°C, mens alumina har ca 55 %. De andre additivene ligger under ca 20 %.

Mekanismen ved innfangning kan beskrives slik:



Forfatterne diskuterer også sorpsjon/innfangning prosessen i sin helhet. De konkluderer med at denne prosessen er en kompleks kombinasjon av fysiske (adsorpsjon) og kjemiske (kjemiske reaksjoner) prosesser, avhengig blant annet av temperaturen og additivets kjemi.

Imidlertid bemerker forfatterne at det ikke bare er innfangningseffektiviteten som er viktig, men også hvilke komponenter som dannes ved innfangning. Dette fordi stabile komponenter foretrekkes (med lavt utlekkingspotensial eller som ikke smelter når de er brukt *in-situ*).

Det er viktig å notere skalaen til disse forsøkene: ca 6.5 mg av CdCl₂ er fordampet og går gjennom 100 mg additivet. Dette er derfor langt fra en industriell test.

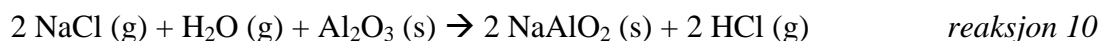
Uberoi et al., Prog. Energy Combust. Sci. 16 (1990) 205-211.

The kinetics and mechanism of alkali removal from flue gases by solid sorbents

Anlegg	Lab tester
Test	Kvarts reaktor sammen med en mikrovekt
Dampparametre	-
Brensel	NaCl-holdig simulert røykgass (luft, CO ₂ og N ₂)
Additive	Kaolinit (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ = Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O) Bauxitt (Al(OH) ₃ = Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O) Emathlite (Ca-Mg-Al silikat)

Denne artikkelen studerer alkali innfangning ved hjelp av en "sorbent bed" (bare en "sorbent flake" egentlig i følge teksten) og tar for seg undersøkelsen av mekanismene involvert og kinetikk. De viktigste resultatene kan oppsummeres slik:

- Kaolinit og emathlite reagerer med NaCl blant annet ved en slik reaksjon:



- Det var estimert at for bauxitt ca 10 % av innfangning skjer ved (ikke-selektive) fysiske prosesser (fysisorpsjon); dette viser at den samlede innfangingsprosessen er en kompleks kombinasjon av fysiske og kjemiske prosesser som krever viderearbeid for å bli fullstendig forstått
- Produktene dannet ved innfangning er også viktig å studere. Dette fordi stabile komponenter foretrekkes (med lav utlekkingspotensial eller som ikke smelter når de er brukt *in-situ*). Kaolinit og bauxitt danner ved innfangning en forbindelse med høyere smeltepunkt enn forbindelsen dannet av emathlite. Dette viser at kaolinit og bauxitt er bedre for *in-situ* bruk, men alle tre additivene kan brukes for nedstrømsinnfangning

Forfatterne understreker at videre arbeid kreves for å kunne få resultater ved betingelser som er nærmere betingelser funnet i ekte fullskala anlegg.

Ho et al., Combust. Sci. and Tech. 85 (1992) 101-116.

Metal capture during fluidized bed incineration of wastes contaminated with lead chloride

Anlegg	76.2 mm ID fluidised bed
Test	Lab skala, semi batch
Dampparametre	-
Brensel	Tre pellets fordypet i en bly klorider løsning
Additive	Sand (SiO ₂) Kalsinert kalkstein (CaO) "Low grade" alumina (Al ₂ O ₃)

Målet i dette studiet er å studere metall innfangning ved hjelp av tre forskjellige additiver. Dette er relevant for korrosjon, fordi Pb og Zn er involvert i dannelsen av belegg med lave smeltepunkter og deretter høyt korrosjonspotensial (se 4.1 og [1]).

Studiet fokuserer på forbrenning av PbCl₂-holdig avfall i en fluidisert bed (av additiver) ved lab skala. Brenselet som benyttes er ikke avfall men trepellets kunstig kontaminert med en bly klorid løsning.

Forfatterne slår fast at innfangning av metaller med en fluidisert bed av additive er veldig lovende. De har tidligere identifisert de mulige mekanismene involvert i innfangning: *melted ash deposition*, *heterogeneous vapour deposition*, *particulate deposition* og *chemical absorption*. Dette betyr at både fysiske og kjemiske prosesser forgår ved innfangning av metaller.

Innfangningseffektiviteten er studert ved varierende prosessbetingelser. Prosessbetingelser studert inkluderer:

- Avfallsmengde
- Luft strømningshastighet
- Additivs partikkelstørrelse
- Temperatur
- Additivsmengde
- Metall konsentrasjon

De viktigste konklusjonene fra dette studiet er at

- Innfangningseffektivitet for SiO₂ varierer fra 5 til 95 %
- Ved samme betingelser for alle additivene, er CaO det mest effektive additivet med ca 95 % innfangning mot ca 38 % for Al₂O₃ og 47 % for SiO₂

Forfatterne indikerer at videre arbeid kreves for å identifisere hovedkontrolleringsparametrene, samt flere analytiske metoder må utføres for å finne innfangningsmekanismene.

Owens et al., Chem. Eng. Comm. 133 (1995) 31-52.

An equilibrium analysis for reaction of metal compounds with sorbents in high temperature systems

Anlegg	2-steg (forbrenning og ESP)
Test	Likevektsberegninger
Dampparametre	-
Brensel	CH ₄ + luft + metall + tilsetningsstoff
Additive	Silika (SiO ₂) Alumina (Al ₂ O ₃) Titania (TiO ₂)

Dette studiet er forskjellig fra de andre som er presentert da det brukes likevektsberegninger. Denne regnemethoden ("thermodynamic equilibrium calculations") gir de mest termodynamisk stabile komponentene ved likevekt for et gitt system. Dette er gjort ved å minimere Gibbs' frienergi. Metoden er også kalt "global equilibrium analysis". Flere detaljer finnes i [3]. Målet er å studere spormetall innfangning ved hjelp av tre additiver. Dette er relevant for korrosjon fordi Pb og Zn er involvert i dannelse av belegg med lave smeltepunkter og høye korrosjonspotensial (se 4.1 og [1]). Tre system er studert:

- Barium, thallium, kadmium, bly og nikkel med silika som additiv
- Arsenikk, barium, beryllium, kadmium og nikkel med alumina som additiv
- Arsenikk, kadmium og bly med titania som additiv

Parametrene studert er Cl-konsentrasjon og temperatur. Resultatene er presentert i Tabell 3.1

Tabell 3.1: Innfangningseffektivitet.

Additiv	Metall	T (K) hvor innfangning > 80%	Maksimum Cl:metall ratio*
Silika	Barium	600-1600/1000-1600	1:1/10000:1
Silika	Beryllium	Ingen	-
Silika	Kadmium	500-900/950-1050	1:1/10000:1
Silika	Nikkel	Ingen	-
Silika	Bly	600-1000/700-1000	1:1/100:1
Alumina	Arsenikk	<1400	10000:1
Alumina	Barium	900-1600/1300-1600	2:1/10000:1
Alumina	Beryllium	400-800	10000:1
Alumina	Kadmium	Ingen	-
Alumina	Nikkel	Ingen	-
Titania	Arsenikk	Ingen	-
Titania	Kadmium	700-1000	100:1
Titania	Bly	600-1200	100:1

* Ved høyere ratio er innfangningseffektiviteten lavere enn 80 %.

Resultatene er sammenlignet med eksperimentelle data, noe som viser at likevektsberegninger bringer verdifulle opplysninger, men må brukes forsiktig [3].

Aho et al., Fuel 83 (2004) 1299-1305.

Preventing chlorine deposition on heat transfer surfaces with aluminium-silicon rich biomass residue and additive

Anlegg	VTT 20 kW bubbling bed reaktor
Test	Ikke full skala; probe (2 timer deponeringstester)
Dampparametre	-
Brensel	Furu bark Jordbruksavfall Tremasse slam (hovedkomponenter: Al, Si, O)
Additive	Sambrenning Kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)

I denne artikkelen er det egentlig snakk om additiver, men også om sambrenning med andre ord bruk av brenslers som additiv. Ideen er å blande brenslers som kan komplettere/utfylle hverandres egenskaper og deretter promotere reaksjoner som kan redusere korrosjon og/eller groing. Eksempler på disse reaksjoner er presentert her (M: K eller Na):



Praktisk sett betyr det å bruke additiv brenslers som har høye S konsentrasjoner (som slam, bildekk og gips, reaksjon 11) eller høye Al-Si konsentrasjoner (som aske, reaksjon 12) for å redusere komponenter med høy korrosjonspotensial (alkali klorider). Disse brenslene er billigere enn vanlige additiver.

Korrosjon (kjemi og rate) ble undersøkt med prøber (2 timer innsamlingstid):

- En 500°C probe hvor gasstemperaturen var 820-880°C
- En 400°C probe hvor gasstemperaturen er 650°C

Viktigste resultater for blandinger av bark, slam og kaolin:

- Tilførsel av 5 vkt% slam til bark reduserer Cl konsentrasjon i belegget med ca 67%
- Tilførsel av 10 vkt% slam og 2 vkt% kaolin stopper Cl deponering
- Reduksjon av beleggdannelse ved bruk av additivet er mer tydelig ved høyere temperaturer

Viktigste resultater for blandinger av slam, jordbruksavfall og bark:

- Cl deponering var effektivt forhindret med tilførsel av slam (ingen Cl i belegg med tilførsel av 10 vkt% slam ved begge probene)
- Økende slam-mengde fører til økt deponering ved 500°C fordi flyveaske skaffer mesteparten av deponi, mens økende slam-mengde fører til redusert deponering ved 400°C fordi andre mekanismer styrer avsetning ved kaldere soner.

Aho, Fuel 80 (2001) 1943-1951.

Reduction of chlorine deposition in FB boilers with aluminium-containing additives

Anlegg	VTT 20 kW bubbling bed reaktor
Test	Belegg samlet på "superheater tube simulators"; prober
Dampparametre	Samling ved 500°C
Brensel	(a) 100 % bark (b) 10 % jordbruksavfall/90% bark (c) 20 % jordbruksavfall/80% bark (d) Blanding (c) med de 3 additivene (hver for seg) (e) 30 % jordbruksavfall/70% bark med kaolin (f) Skogsrester (g) Skogsrester med kaolin (h) 10 % plastavfall/90% bark (i) Blanding (h) med kaolin
Additive	Kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) Flyveaske (hovedkomponenter: Al, Si, O) Kalkstein (CaO): 2 typer

Denne artikkelen studerte Cl deponering (jo mer Cl i belegget desto verre er korrosjon) ved bruk av additiver. Mange blandinger var studert i denne artikkelen. Korrosjon (kjemi og rate) ble undersøkt med prober (2 timer innsamlingstid):

- En 500°C probe hvor gasstemperaturen var 820-880°C
- En 400°C probe hvor gasstemperaturen er 650°C

To typer additiver ble undersøkt:

- Ca additiver
- Al-Si additiver inkludert flyveaske som kan inneholde urenheter, men som koster mindre enn vanlige additiver

Hovedresultatene kan oppsummeres slik:

- Kaolin reduserer Cl deponering ved typiske overheter metalltemperaturer (ca 500°C) ved sånne reaksjoner:



- Flyveaske har samme effekt som kaolin på Cl deponering men må brukes i større mengder pga urenheter
- Kalkstein har ingen effekt på Cl deponering
- Kaolin er dyr og kan brukes kun med brenslere som har lav askeandel. Dette blir problematisk med brenslere som jordbruksavfall eller plastavfall
- Flyveaske som har høye konsentrasjoner av Al og Si (og lite forurensninger) er billigere og sannsynligvis like effektiv som kaolin

Patent WO1998/003616.

Additive to be sprayed into the combustion chambers of heating plants and process for preventing high temperature corrosion

Anlegg	Avfallsforbrenningsanlegg
Test	Patent
Dampparametre	-
Brensel	Avfall
Additive	“Acidically activated” bentonitt SiO ₂ (blandet med bentonitt) (MgO diskutert i patent)

Oversettelse av Abstrakt og krav (“claims”) er presentert her. Se Appendix for original versjon.

ABSTRAKT

Et additiv er sprayet i forbrenningskammer av avfallsforbrenningsanlegg for å forhindre høy temperatur korrosjon og for å redusere flyveaske proporsjon i røykgassen. En prosess også for å forebygge høy temperatur korrosjon og for å redusere flyveaske proporsjon i røykgassen for avfallsforbrenningsanlegg er presentert. Additivet består av ”acid activated” bentonitt og/eller oksid smelttemasse, spesielt glass pulver eller glass støv med et smeltepunkt lavere enn 1000°C, og er sprayet i forbrenningskammer i soner hvor gasstemperatur er over 700°C.

KRAV

1. En metode for å forhindre høy temperatur korrosjon og for å redusere flyvestøv andel i røykgassen fra avfallsforbrenningsanlegg, karakterisert ved at ”acidically activated” bentonitt er dyset i gassfasen hvor temperatur er over 750°C, helst 800°C.
2. En metode i henhold til krav 1, karakterisert ved at ”acidically activated” bentonitt blandet med SiO₂ er dyset inn, bentonitts andel er større enn 50vt% i blandingen.
3. En metode i henhold til krav 1 eller 2, karakterisert ved at “acidically activated” bentonitt med eller uten SiO₂ er dyset inn avfallsforbrenningsanlegg ved en mengde fra 0.5 til 3.0 kg/ton avfall.
4. En metode i henhold til krav 1, 2 eller 3, karakterisert ved at brukt glass, som for eksempel vindusglass eller flaskeglass er brukt som SiO₂ komponent.
5. En metode i henhold til hvilken som helst av krav 1 til 4, karakterisert ved at ”acidically activated” bentonitt er brukt for å adsorbere skadelige forbindelser som Hg eller dioksiner i avkjølt røykgass av forbrenningsanlegg, spesielt i en avtrekkanalsprosess (“flue flow process”), og deretter er dyset i forbrenningskammer.

4.5 OPPSUMMERING

Resultatene om bruk av additiver kan virke spredt og motstridende. Sannsynligvis fordi additivens effektivitet er sterkt avhengig av mange faktorer inkludert brenselets fysiske og kjemiske egenskaper, prosessbetingelsene og teknologiene brukt. Resultatene kan oppsummeres i forskjellige kategorier:

Forskjellige klasser av additiver

- Al-Si (eller bare Al eller bare Si) basert, for eksempel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
- Ca basert, for eksempel CaO
- S basert, for eksempel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Forskjellige virkemåter

- Kjemiske prosesser (eksempler)

Al-Si basert additive $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2 \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2 \text{HCl}$

Ca basert additive $\text{CaO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

S basert additive $2 \text{NaCl} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$

- Fysiske prosesser (adsorpsjon, fysisorpsjon)

Virkemåten til et additiv er mest sannsynlig en kompleks blanding av forskjellige prosesser som også kan være avhengig av forskjellige parametere. Egenskapene til produktene dannet ved innfangning, særlig smeltepunkt og utlekkingspotensial, er også viktige når man skal velge additivet eller tilførselsmåten. Det er ikke bare effektiviteten som teller. Dette fordi stabile sluttprodukter foretrekkes.

Forskjellige tilførselsmåter

- Blandet med avfall før innmating
- Sprayet i brennkammer ved høye temperaturer (600-800°C typisk)
- En fast/fluidisert bed av additiver

Det vil si at additivene kan brukes *in-situ* (innfangning skjer samtidig som forbrenning foregår og ved samme temperaturer) eller *downwards*, det vil si at reaksjonene skjer i "kald" røykgass. Bruk av additiver har blitt kalt lovende i mange år og tester ved forskjellige skalaer (fra lab- til fullskala) har blitt utført ved forskjellige betingelser. Det er imidlertid fortsatt et omstridt tema pga varierende og spredte resultater. Hvorfor ser resultatene sånn ut? Sannsynligvis fordi resultatene er avhengig av brensel, teknologi og prosessbetingelser, det vil si ofte anlegg spesifikke. Selv om virkemåtene delvis er forstått (og involverer flere komplekse fysiske og kjemiske prosesser), er det vanskelig å evaluere resultatene i sin helhet (ingen standardmetode og motstridende resultater). Så vidt man kan se, er dette ikke praksis i industrien. Økonomisk sett, er kostnadene ikke bare koblet til additivet selv (pris, mengde), men også eventuelle modifikasjoner i anlegget. En anbefaling kan være at man må tenke på hele systemet rundt bruk av tilsetningsstoffet (lagring, sikkerhet, tilførsel, kalibrering, retrofitting, behandling av brukte additiver) for det er ikke bare "å kaste" et additiv for å oppnå gode resultater.

REFERANSER FOR KAPITTEL 4

1. SINTEF rapport TR A6591, Mekanismer for korrosjon og beleggdannelse ved forbrenning av biomasse og avfall, 2007
2. European Bioenergy Networks (EUBIONET, <http://eubionet.vtt.fi>), Biomass co-firing – An efficient way to reduce greenhouse gas emissions, 2003
3. SINTEF notat 0710169466, Termodynamiske likevektsberegninger: innledende resultater om korrosjon ved avfallsforbrenning, 2007

5 TILTAK MOT GROING/BELEGGDANNELSE

Her er en liste over aktuelle/fremtidige tiltak (under utvikling) for å bekjempe de verste konsekvensene ved groing/beleggdannelse, det vil si redusert energiutnyttelse og driftsstopper som fører til en betydelig økonomisk belastning. [1]

5.1 OPTIMERING AV PROSESSBETINGELSER

Reduksjon av utløpstemperaturen fra ovnen

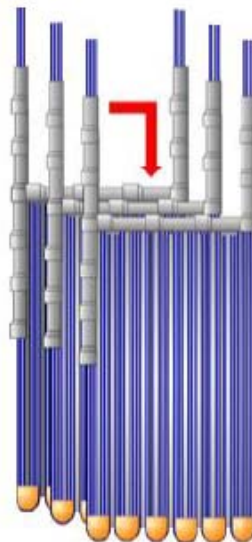
I følge BREF WI [2], er en utløpstemperatur mindre enn 600-750°C typisk for avfallsforbrenningsanlegg (kommer an på type avfall). En temperaturreduksjon reduserer styrken til belegget (hvor hardt det sitter fast) og reduserer beleggdannelse (færre partikler skal sitte fast) ved at partikkelen størkner [1]. Et selvsagt problem med dette er at jo lavere temperaturen er, jo lavere blir energiutnyttelsen for anlegget. Dette betyr at man må prøve å balansere lav nok temperatur og "akseptabel" energiutnyttelse. Retningslinjer for akseptabelt energiutnyttelse for avfall finnes i BAT kapittelet av BREF WI [2,3].

Hvordan kan man oppnå dette?

- Brennkammeret må være stort nok for å ha lave røykgasshastigheter [2] og dermed tilstrekkelig oppholdstid (for temperatur men også for utbrenning)
- Man kan bruke "empty passes" med "water walls" før overheteren
- "Platten type" overheter kan brukes [2]. Disse overheterne kan ligge i varmere angivelser enn vanlig overheter (800°C med husholdningsavfall mot 600-750°C for typiske anlegg) og samtidig ha begrenset groing (og redusert korrosjon). Belegget stabiliserer seg ved 2 cm tykkelse med disse overheter, det blir derfor ingen blokkering, noe som reduserer driftsstopper (se Figur 4.1). Det oppnås god levetid for overheter og stabilitet i forsyning. Høye byggekostnader (høyere enn for en vanlig overheter) kan forventes. Ingen opplysning ble funnet om eventuelle problemer ved retrofitting (rom, osv)

Reduksjon av flyveaskemengden i røykgassen

Flyveasken skaffer mesteparten (vektbasis) av belegget gjennom *kollisjon* [1] (og 4.2). Flere teknikker kan utføres for å redusere mengden flyveaske i røykgassen [2]: (1) et stort nok brennkammer for å ha lave røykgasshastigheter (se forrige punkt) så at den ikke trekker med seg for mange partikler; (2) svinger i gasstrømningen (tyngdekraft separering av flyveaske)



Figur 4.1: "Platten type" overheter [2].

5.2 ADDITIVER

Se kapittel 4.

5.3 BRENSELKVALITET OG KARAKTERISERING

Kvaliteten, med andre ord homogeniteten, stabiliteten og sammensetningen (fysiske og kjemiske egenskaper) til brenselet spiller en stor rolle i å bekjempe beleggdannelse. Å ha **kunnskap**, men også **kontroll** over dette kan forbedre situasjonen. Det er derfor viktig, så vidt det er mulig, å opprette og gjennomføre spesifikasjoner i samarbeid med leverandør. Man må deretter teste/karakterisere brenselet regelmessig. Dette er anbefalt som BAT av BREF WI [2]. Det er selvfølgelig ikke alltid mulig for et avfallsforbrenningsanlegg å stille krav og/eller (delvis) ”bytte” brenselet, men grundig kunnskap om avfallet kan føre til identifisering av problematiske fraksjoner som kan kreve forskjellsbehandling.

En interessant forbehandling er **utvasking** (”leaching”) av uorganiske forbindelser fra brenselet før forbrenning [4]. Selv om sikting kan fjerne noen uønskede materialer, er det uegnet for å fjerne uorganiske komponenter som ofte er en naturlig del av brenselet og dermed spredd ut og integrert i brenselet. En løsning kan være å vaske ut deler av disse komponentene fra brenselet. Vasking med vann har blitt testet på biomasse og kan fjerne mer enn 80 % av K og Na og mer enn 90 % av Cl. Denne metoden har blitt demonstrert både i laboratorieskala og i full skala for biomasse, men ingen referanse om avfall har blitt funnet. Vasking av avfall kan virke uaktuelt, men vasking av utvalgte farlige avfallsfraksjoner kan kanskje være en mulighet i alvorlige groing tilfeller. Fra et økonomisk synspunkt er metodens muligheter avhengig av hvor høye merkostnadene blir, disse kan reduseres ved bruk av regnvann og soltørking (”field leaching”).

5.4 SAMBRENNING

Denne metoden ligner på bruk av additiver ved at **et materiale tilføres brenselet** (eller brennkammeret ved forbrenning) for å forandre betingelsene (fysisk og kjemisk), som igjen styrer hva som skjer med de uorganiske forbindelsene ansvarlige for groing. Akkurat som for additivene (se kapittel 4), er tilleggsbrenselet valgt for at det inneholder høye konsentrasjoner av Al-Si komponenter (for eksempel flyveaske) eller av S (for eksempel slam, bildekk og gips). Men dette kan føre til nye problemer for flyveaske, og slam kan inneholde høye konsentrasjoner av tungmetaller. Sambrenning kan også gjøres med brensler som inneholder lite uorganiske komponenter (for eksempel ren biomasse som trevirke) for å redusere alvorligheten til beleggdannelse (fortynning).

5.5 VASKETEKNIKKER (FJERNING AV BELEGG)

BREF WI [2] presenterer en liste over de mest vanlige, samt også de nyere rensemetoder. Det finnes to typer metoder for å **fjerne belegget** fra et anlegg: on-line rensing og off-line rensing. On-line rensing inkluderer *mechanical rapping, soot blowing by steam injection, water spraying, sonic cleaning, shot cleaning, mechanical pellet scouring, explosive cleaning og air injection*. Off-line rensing inkluderer manuell rensing (typisk en gang i året) og kjemisk rensing. Spesifikke rensesystemer finnes også ved visse anlegg i Europa som for eksempel eksplosiv rensing med gass eller eksplosiv rensing med dynamitt.

5.6 MODELLERING FOR Å FORUTSE GROINGSTENDENS

Forskjellige kategori **modeller** [1] kan hjelpe for å vise hvor alvorlig beleggdannelse er:

- Empiriske indekser basert på uorganiske sammensetning i brenselet. Disse modellene estimerer hvor alvorlig askeavsetningen er ved å beregne empiriske indekser basert på total askesammensetning
- Mekanistiske modeller basert på matematisk forenklet behandling av de ulike avsetningsmekanismene
- CFD modeller som inkluderer en rekke fysiske og kjemiske fenomen for å prediktere vekst av avsetning
- Likevektsberegninger [6] (og side 20)

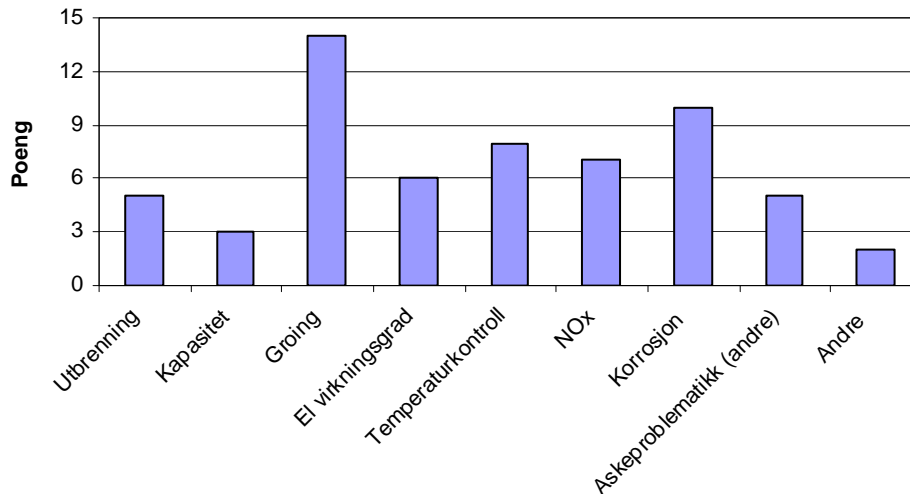
Uansett teknikk er hovedmålet å utvikle forutseende modeller som skal kunne korrelere brenselsegenskaper (se 5.3) og anleggsdrift med beleggdannelse.

REFERANSER FOR KAPITTEL 5

1. SINTEF rapport TR A6591, Mekanismer for korrosjon og beleggdannelse ved forbrenning av biomasse og avfall, 2007
2. BREF Waste Incineration, 2005
3. SINTEF rapport TR A6529, BREF WI 2005 – Oversikt, 2007
4. Dayton D.C, Jenkins B.M, Turn S.Q, Bakker R.R, Williams R.B, Belle-Oudry D, Hill L.M, Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion, *Energy & Fuels* 1999, 13, 860-870
5. Aho M, Silvennoinen J, Preventing chlorine deposition on heat transfer surfaces with aluminium-silicon rich biomass residue and additive, *Fuel* 83 (2000) 1299-1305
6. SINTEF notat 0710169466, Termodynamiske likevektsberegninger: innledende resultater om korrosjon ved avfallsforbrenning, 2007

6 KONKLUSJONER

Denne rapporten presenterer resultater fra en undersøkelse utført av SINTEF i regi av aCOM prosjektet. Undersøkelsen ble gjort for å kartlegge hva prioriteringen er av utfordringer i avfallsforbrenningsbransjen. I undersøkelsen kunne aCOM medlemmene velge ut og rangere de 3 utfordringene (relevant for aCOM SP2) som er viktigst i avfallsforbrenning. Resultatene er klare (se Figur 6.1) og 2 utfordringer skiller seg ut: **groing** og **korrosjon**.



Figur 6.1: Avfallsforbrenningsutfordringer: vektlagt rangering.

Denne rapporten presenterer også nye/lovende teknologier for avfallsforbrenningsbransjen i Norge. Disse teknologiene er presentert rundt tre temaer som dekker aCOM SP2 arbeidspakker:

- Redusert luftoverskudd, O₂/N₂ anriking og bruk av damp
- Bruk av additiver mot korrosjon og groing
- Tiltak for å bekjempe groing

Basert på innspillet fra aCOM partnere og kunnskapen ervervet i dette litteraturstudiet, er det naturlig å gå i dybden på to avanserte forbrenningskonsepter:

- 2.1 Oksygen/nitrogenanriket forbrenning
- 2.2 Additiver

Disse to konseptene ser ut til å være de mest lovende, og samtidig de som svarer best på utfordringene utpekt av undersøkelsen.

To konsepter har dermed blitt valgt bort:

- 2.3 Redusert luftoverskudd
- 2.4 Forbrenning av biobrensel med lavere kvalitet

APPENDIX

Original tekst for abstrakt og krav (claims) for et patent om bruk av additiv mot korrosjon

Patent WO1998/003616

Additive to be sprayed into the combustion chambers of heating plants and process for preventing high temperature corrosion

ABSTRACT

An additive is sprayed into the combustion chambers of heating and waste incineration plants to prevent high temperature corrosion and to reduce the fly ash proportion in the exhaust gas. Also disclosed is a process for preventing high temperature corrosion and for reducing the fly ash proportion in the exhaust gas from heating and waste incineration plants. The disclosed additive consists of acid activated bentonite and/or oxide melts, in particular glass powder or glass dust with a melting point below 1000°C, and is sprayed into the gas chamber in areas in which the gas temperature exceeds 700°C.

CLAIMS

1. A method for preventing high temperature corrosion and reducing the portion of flue dust contained in the combustion offgases of firing means and waste incineration plants, characterized in that acidically activated bentonite is nozzled into the gas space at gas temperatures of above 750°C, preferably 800°C.
2. A method according to claim 1, characterized in that acidically activated bentonite in mixtures with SiO₂ is nozzled in, the portion of acidically activated bentonite being larger than 50 % by weight, based on the mixture.
3. A method according to claim 1 or 2, characterized in that acidically activated bentonite optionally mixed with SiO₂ is nozzled into refuse incineration plants in amounts of from 0.5 to 3.0 kg/ton refuse.
4. A method according to any one of claims 1, 2 or 3, characterized in that ground used glass such as, e.g., window glass or bottle glass is used as SiO₂ component.
5. A method according to any one of claims 1 to 4, characterized in that acidically activated bentonite is used for adsorbing harmful substances such as Hg or dioxin in the cooled offgases of incineration plants, in particular in a flue flow process, and subsequently is nozzled into the combustion chamber.

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

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