

# Online-mätning av oorganiska komponenter i rökgas

Fredrik Niklasson, Frida Claesson, Conny Haraldsson



# Online-mätning av oorganiska komponenter i rökgas

# Online measurements of non-organic components in flue gas

Fredrik Niklasson, Frida Claesson, Conny Haraldsson

Projektnummer WR-29 År: 2010

WASTE REFINERY

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut Box 857, 501 15 Borås www.wasterefinery.se wasterefinery@sp.se ISSN 1654-4706

# Sammanfattning

Vid kraftvärmeverk som eldar biobränslen och avfall begränsas ofta elutbytet av ångtemperaturen som sin tur begränsas av att överhettarna blir hårt ansatta av alkaliklorider vid höga materialtemperaturer. Alkalikloriderna kan ge upphov till såväl kraftig beläggningsbildning som korrosionsangrepp. Problemen ökar generellt med både temperatur och koncentration av alkaliklorider.

I detta projekt studeras i laboratorieskala möjligheten att påverka avgången av alkaliföreningar (och zinkföreningar) i förbränningsgaserna genom att tillsätta SO<sub>2</sub> i en fluidiserad bädd (FB). Tillsats av HCl till bädden utreddes också för att simulera högt klorinnehåll i bränslet.

Målet är att fastställa förändringar i avgången av alkali- och zinkföreningar vid tillsats av HCl och SO<sub>2</sub> till förbränningen av pellets av ett utvalt avfallsbränsle samt halmpellets.

Försöken genomfördes i en FB-reaktor som fluidiserades med gasblandningar av luft och kväve vid 850°C. Enstaka bränslepellets tillfördes reaktorn varefter koncentrationer av olika ämnen (främst zink- och alkaliföreningar) i rökgasen uppmättes med hjälp av ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry). Avfallsbränslet som användes var från Borås Energi och Miljö (BEM).

Resultaten visar att tillsats av HCl till förbränningen av enstaka avfallspellets kraftigt ökar avgången av alkali- och zinkföreningar. Tillsats av SO<sub>2</sub> till förbränningsluften visar ingen effekt när man eldar en pellet. Vid tillsats av både HCl och SO<sub>2</sub> ses en tydligt sänkt avgång av alkaliföreningar jämfört med enbart tillförd HCl. Detta visar att tillsats av SO<sub>2</sub> minskar avgången av alkali- och zinkföreningar vid höga Cl-halter. Dock visar ICP-MS instrumentet endast den totala mängden alkali- och zinkföreningar oavsett om de är bundna med klor eller svavel så försöken ger ingen information om eventuella förändringar i partikelsammansättningen i rökgasen.

Det har visats i projektet att det går att använda ett ICP-MS instrument för att mäta bland annat alkalimängder i en rökgas on-line. Det finns dock en förbättringspotential vad gäller utformningen av gasutsugsystemet för att minska problem med igensättningar av tjära och alkaliklorid.

Nyckelord Alkaliföreningar, avfall, ICP-MS, förbränning, fluidiserad bädd

# Summary

In combined heat and power plants firing biomass and waste, the power efficiency is generally limited by the steam temperature, which in turn is restricted by the fouling and corrosion caused by alkali chlorides. Such alkali induced problems usually increase with both temperature and concentrations of alkali chlorides.

This work investigates the prospect of reducing the concentrations of alkali and zinc chlorides in the flue gas by the addition of  $SO_2$  in a fluidized bed (FB). Addition of HCl to the bed was also investigated in order to simulate high chlorine content in the fuel. The aim with the project is to determine the changes in the release of alkali and zinc compounds when adding HCl and  $SO_2$  in the combustion of waste pellets and straw pellets. The results are intended for plant owners as well as boiler manufacturers.

The experiments were carried out in a FB-reactor fluidized with a gas mixture of air and nitrogen at 850°C. Single fuel pellets were added to the reactor after which the concentrations of various substances (mainly zinc and alkali metals) in the flue gas were measured using ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry). The waste fuel used was from Borås (BEM).

The results show that the addition of HCl into the reactor significantly increases the release of alkali and zinc compounds when burning a single waste pellets. Addition of solely  $SO_2$ to the combustion air shows no effect. When adding both HCl and  $SO_2$  there is a clear reduction of alkali and zinc release compared to when only HCl is added. This shows that the addition of  $SO_2$  decreases the release of alkali and zinc at high Cl-concentrations. However, the ICP-MS instrument only shows the total amount of alkali and zinc, not considering whether they are associated with chlorine or sulfur, thus the experiments do not provide all information on possible changes of the chemical composition of the fly ash.

Within the present project, it is shown that an ICP-MS instrument can be used for on-line measurements of the concentrations of alkali metals in a flue gas, although further work should be addressed the design of the gas sampling line to avoid clogging by tar and fly ash particles.

Key words: Alkali compounds, waste, ICP-MS, combustion, fluidized bed

# Innehållsförteckning

1	Π	NLEDNING	1
	1.1 1.2 1.3	Problemdiskussion Problemformulering och mål Avgränsningar	1 1 1
2	В	AKGRUND	2
	2.1 2.2	ALKALIAVGÅNG VID FÖRBRÄNNING Tidigare arbete	2 3
3	N	IATERIAL OCH METODER	5
	3.1	Bränslen	10
4	R	RESULTATREDOVISNING	12
	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5	Repeterbarhet Minneseffekter Påverkan av enbart HCl Påverkan av enbart SO <sub>2</sub> Påverkan av både HCl och SO <sub>2</sub>	12 13 19 21 22
5	S	LUTSATSER	26
6	R	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	27
7	L	ITTERATURREFERENSER	28

# 1 Inledning

#### 1.1 Problemdiskussion

De höga halterna av framförallt alkali och klor i avfallsbränslen orsakar bl.a. (korrosiva) beläggningar och sintringar i förbränningsanläggningar, vilket leder till kostsamma sekundära motåtgärder, såsom tillsats av additiv och sotning. Ett sätt att kostnadseffektivt minimera konsekvenserna av dessa komponenter är att genom primära åtgärder förhindra att de mest korrosiva och kladdiga föreningarna bildas. Detta kan åstadkommas till exempel genom att syreöverskott, temperatur och bränsleblandningar hålls så gynnsamma som möjligt. Än så länge saknas emellertid kunskap över vilka miljöer och nyckeltal för olika halter och kvoter som det bör strävas efter från en anläggningsägares perspektiv. Ett sätt att närma sig sådana nyckeltal är att i labbskala studera hur olika parametrar påverkar avgången av askkomponenterna i avfallsbränslet. En metod för att följa avgången av sådana komponenter on-line håller just nu på att utvecklas där det mycket tydligt och pedagogiskt går att visa på de effekter som temperatur, syreöverskott och bränsleblandningar för med sig.

#### 1.2 Problemformulering och mål

Målsättningen med projektet är att vidareutveckla en mätmetod för online-mätning av oorganiska komponenter samt öka förståelsen för hur avgången av beläggningsbildande ämnen vid förbränning kan minimeras. Detta arbete syftar också till att utvärdera påverkan av HCl och SO<sub>2</sub>, både var för sig och i kombination, vid förbränning av avfall i en fluidiserad bädd. De specifika målen är således att utreda:

- 1) Effekter på förångning av oorganiska komponenter från en förhöjd klorhalt (via tillsats av HCl)
- 2) Effekter på förångning av oorganiska komponenter från en förhöjd svavelhalt (via tillsats av SO<sub>2</sub>)
- 3) Nyckeltal för att minimera avgången av oorganiska komponenter

Som bakgrund till projektet ligger ett större projekt där svavelrecirkulation används för att att reducera halterna av oönskade komponenter i konvektionsstråket på rostpannor. Effektmålen är ett ökat elutbyte genom höjd överhettartemperatur alternativt lägre underhållskostnader eller, för förgasningsreaktorer, en renare syngas.

#### 1.3 Avgränsningar

I föreliggande projekt användes endast en typ av avfallsmix och testerna utfördes vid 850°C. Förbestämda halter av SO<sub>2</sub> och HCl tillsattes var för sig och även blandat. Utvärderingen bygger på online data från ICP-MS och FTIR. Även om en bränsleanalys är genomförd bör det poängteras att avfall är ett heterogent bränsle, därför startas och avslutas varje försöksserie med en halmpellets.

# 2 Bakgrund

Besvärliga föreningar av oorganiska komponenter kan under förbränning av biobränslen och avfall ge upphov till flera kostsamma driftsstörningar i förbrännings- och förgasningsanläggningar. Exempelvis kan alkalimetaller (i huvudsak natrium och kalium) i bränslet orsaka agglomereringar i bottenbädden i fluiderade bädd (FB) pannor, och ge beläggningar på värmeöverförande vtor. I kloridform kan dessa alkalibeläggningar vara kraftigt korrosiva. Eftersom korrosionsprocessen i allmänhet accelererar med materialtemperaturen begränsas ångtemperaturen i överhettarna. Flera olika faktorer, som t.ex. temperatur, O2-halt och kemisk jämvikt, har funnits påverka vilka komponenter som förgasas samt vilka föreningar som bildas i bränslebädden (se t.ex. [1-4]). Merparten av resultaten härrör från försök med biobränsle. Även om samma parametrar styr reaktionerna vid avfallsförbränning så är kunskapen om det senare betydligt mer begränsad. Det finns en del publikationer som berör oorganiska reaktioner vid avfallsförbränning (såsom [2] och [3]), men det är ofta svårt att generalisera resultaten från mätningar från en enskild anläggning, främst beroende på att avfallens bränslesammansättning varierar Stora bränslevariationer försvårar både repeterbarhet mycket. och försök laboratoriereaktorer.

Olika metoder för att minska bildning av alkaliklorider har studerats i andra projekt inom Waste Refinery, bland annat undersöktes inverkan av bäddtemperaturen i en fluidiserad bädd [5] och en ny teknik för svavelrecirkulering har provats i en rosterpanna [6]. Parallellt med dessa försök har en online mätmetodik utvecklats och använts för att i labbskala följa avgången av komponenter som alkali- och zinkföreningar i ett av Värmeforsk finansierat projekt [7]. Metoden använder ett ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy) instrument som analyserar rökgaserna från en fluidiserad bädd (FB) reaktor där enstaka pellets förbränns eller pyrolyseras. Metoden uppvisar unika resultat, men är inte färdigutvecklad. I de inledande försöken har parametrar som bränsle, temperatur, O2-halt och HCl-halt varierats i reaktorn. Bränslena som använts har varit halmpellets samt avfallspellets gjorda av sparade bränsleprov från projekt VOKAB (Vägen genom en förbränningsanläggning för oorganiska komponenter i avfallsbränslen, finansierat av KKstiftelsen). När klor tillfördes i from av HCl visade resultaten att alkali- och zinkavgången ökade betydligt, vilket är i linje med teorin. Teoretiskt skall även tillförsel av svavel motverka bildning av de besvärliga alkalikloriderna genom att istället bilda alkalisulfater som bland annat har högre smältpunkt och är mindre problematiska.

I föreliggande projekt undersöks förutsättningarna för minskad avgång av oorganiska element ifrån svåra bränslen genom att tillsätta SO<sub>2</sub> till bädden. Även försök med tillförd HCl och en blandning av HCl och SO<sub>2</sub> studeras. Förhoppningen är att minska mängden alkaliklorider i rökgaserna, vilket ger fördelar såsom reducerad beläggningsproblematik och korrosion, speciellt vid överhettare. Även i detta projekt används avfallsprover från VOKAB-projektet.

#### 2.1 Alkaliavgång vid förbränning

Alkalimetallerna kalium (K) och natrium (Na) finns naturligt i relativt höga koncentrationer i både biomassa och avfallsbränslen. Vid förbränning i närvaro av klor bildar de gärna alkaliklorider. Alkaliklorider är oönskade i förbränningsanläggningar då de är korrosiva och har relativt låg smältpunkt. Det finns betydligt mer klor i avfall än i till exempel stenkol [2]. Dessutom har ofta stenkol ett högre svavelinnehåll. Om svavel finns tillgängligt i förbränningsrummet kan bildningen av alkaliklorider delvis förhindras av att alkali att reagerar med SO<sub>2</sub>. Då bildas alkalisulfat istället för alkaliklorid.

I förbränningsanläggningar föredras alkalisulfaterna framför kloriderna då de är mindre aggressiva. Vid brist på metaller att reagera med bildar kloret gasformig saltsyra, HCl, (när det finns vatten tillgängligt, se reaktion 1) eller klorgas, Cl<sub>2</sub> (bildas vid vattenfria förhållanden, se reaktion 2) där M motsvarar K eller Na [8].

$$2\mathrm{MCl} + \mathrm{SO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} + 0.5\mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{M}_2\mathrm{SO}_4 + 2\mathrm{HCl} \tag{1}$$

$$2MCl + SO_2 + 0.5O_2 \rightarrow M_2SO_4 + Cl_2$$
<sup>(2)</sup>

Om även kalcium finns tillgängligt vid förbränningen bildar svavel istället kalciumsulfater, se reaktion 3. Ett högt kalciuminnehåll i bränslet leder således till att mängden svavel tillgängligt för reaktioner med alkali minskar. Detta är ett exempel på att även bränslets övriga sammansättning kan påverka mängden bildade alkaliklorider. Mängden kalcium i bränslet är alltså av betydelse eftersom det starkt påverkar svavlets möjlighet att binda alkali.

$$CaO + SO_2 + 0.5O_2 \rightarrow CaSO_4 \tag{3}$$

Alkali kan också bindas till aluminiumsilikater [8-11]. Dessa silikater avger vatten vid 400-600°C och bildar en amorf metakaolinit som i sin tur reagerar med alkaliklorider. Reaktion 4 visar bildningen av metakaolinit och reaktion 5 visar hur alkali binds till föreningen.

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{400-600^{\circ}C} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$$

$$\tag{4}$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2MCl + H_2O \rightarrow M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2HCl$$
<sup>(5)</sup>

Effektiviteten hos reaktion 5 och fördelarna med att undertrycka formation av alkaliklorider med hjälp av additiv som innehåller aluminiumsilikater är välstuderad [10, 12-14]. Aluminiumsilikater kan bildas vid förbränningen av de ingående ämnena i bränslet men kan också ingå i bränslet som ursprungsföreningar [9].

Även zink reagerar med klor och svavel. Precis som för alkalimetaller påverkas avgången av zink av mängden tillgängligt klor [2]. Närvaro av zink i bränslet ökar korrosionshastigheten och bidrar därmed till problem i pannor [2]. Detta beror till stor del på att de zinkklorider som bildas har lägre smältpunkt än alkaliklorider och bidrar till en mer korrosiv miljö än vad enbart alkaliklorider orsakar [15].

#### 2.2 Tidigare arbete

Utrustningen användes i ett tidigare projekt där bäddtemperaturens inverkan på alkaliavgången skulle studeras [7]. Första steget i det projektet utgjordes av en

metodutveckling för on-line-mätning av metaller i en rökgas med ICP-MS. Försöken genomfördes i samma reaktor som används i föreliggande studie. FB-reaktorn fluidiserades med olika gasblandningar av luft och kväve vid fastställda temperaturer mellan 550°C och 850°C. Utöver avfallsbränslen från Borås Energi och Miljö (BEM) och Renova provades även pellets av salix och halm.

Resultaten visade, trots en ganska stor spridning, att alkaliavgången ökade med bäddtemperaturen och sjönk med syrekoncentrationen i fluidiseringsgasen. Exempelvis minskade alkaliavgången från avfallsbränslena med 36 % (BEM) respektive 74 % (Renova) när temperaturen sänktes från 850 till 650°C vid en syrekoncentration av 5 %. Vid avsaknad av syre var minskningen 96 % för samma temperatursänkning och bränslen. För biobränslena salix och halm var påverkan av bäddtemperaturen inte lika stor. Avgången av zink påverkades också av bäddtemperaturen men ännu kraftigare av syrekoncentrationen. Zinkmängderna i rökgasen ökade radikalt under reducerande förhållanden.

Några inledande försök (i [7]) med adderad HCl till fluidiseringsflödet visade att HCl drev bort mer alkali från bäddaskan. I föreliggande studie studeras inverkan av HCl ytterligare samt ifall SO<sub>2</sub> påverkar förloppen.

## 3 Material och metoder

Tyngdpunkten i föreliggande studie ligger på experimentell metodutveckling. Mätmetoderna som används är on-line mätningar av alkalimetaller med ICP-MS samt gasmätningar med FTIR. Dessa instrument mäter under tiden som enstaka bränslepellets förbränns i en FB reaktor. Försöken innefattar förbränning under varierade koncentrationer av HCl och SO<sub>2</sub> som tillförs reaktorn i gasform. För att även studera minneseffekter och försökens repeterbarhet planerades försöken enligt Tabell 1 nedan. Utöver denna kördes en del inledande tester för att studera om repeterbarheten varierade mellan halm och avfall.

Table 1. Experimental matrix.				
Serie (1 per dag)	Försök 1	Försök 2	Försök 3	
Ref	Utan additiv	Utan additiv	Utan additiv	
HC1	+HCl	+HCl	+HCl	
Minneseffekt1	Utan additiv	+ HCl	Utan additiv	
SO2	$+SO_2$	$+SO_2$	$+SO_2$	
Minneseffekt2	Utan additiv	$+SO_2$	Utan additiv	
Komb	+SO <sub>2</sub> +HCl	+SO <sub>2</sub> +HCl	+SO <sub>2</sub> +HCl	
Minneseffekt3	Utan additiv	+SO <sub>2</sub> +HCl	Utan Additiv	

Tabell	1.	Försöksmatris.
rabon		i oroonomatrio.

Ett provtagningssystem för on-line-mätning med ICP-MS har utvecklats. En förenklad skiss över försöksuppställningen ges i Figur 1. Själva reaktorn består av ett kvartsglasrör med en innerdiameter av 60 mm och en längd av 1.2 m som är placerat i en elektriskt uppvärmd ugn med tre zoner med individuell temperaturstyrning. Mitt i reaktorn finns en porös platta av kvarts på vilken den fluidiserade bädden vilar. Vid dessa försök användes 180 g bäddmaterial av en renad havssand där över 90 % av partiklarna hade en diameter mellan 0.1 och 0.3 mm. Reaktorns botten och topp består av vattenkylda metallflänsar. I botten tillförs fluidiseringsgasen via massflödesregulatorer, vilket innebär att ingående gassammansättning kan varieras godtyckligt. Vid reaktorns utlopp delades rökgasen upp till ICP-MS instrumentet, FTIR, och konventionella gasanalysinstrument (O<sub>2</sub>, CO och CO<sub>2</sub>). Gasflödet till gasanalysinstrumenten passerade ett varmfilter innan det delades upp så att den del som analyserades på O<sub>2</sub>, CO och CO<sub>2</sub> gick via en kondensor innan analysinstrumenten. Gasflödet till FTIR gick i en värmd slang (190°C) via en uppvärmd pump hela vägen från varmfiltret till instrumentet.

Gasutsuget till ICP-MS instrumentet placerades innan varmfiltret eftersom alkalimetallerna till stor del antogs återfinnas på små partiklar som kan fastna i varmfiltret. Provgasen kyldes innan ett litet delflöde (ca 20 ml/min) sögs ut med en kapillär till av en nebulisator som drivs av ett kontinuerligt argonflöde. Nebulisatorns funktion är att skapa en aerosol av små vätskedroppar i de fall ICP-MS instrumentet används för att analysera vätskor. I tillämpningen här används nebulisatorn istället bara till att dosera en gasblandning in till instrumentet. Efter nebulisatorn tillfördes även ett känt flöde av krypton som intern standard i ICP-MS instrumentet.



Figur 1. Laboratorieuppställning, schematiskt.

Figure 1. Laboratory set-up, schematics.

För att jämföra olika försök mellan vilka gasflödena till ICP-MS instrumentet varierat har en massbalans upprättats enligt nedan. Massbalansen skulle även kunna användas till att kvantifiera innehållet i gasen om alla ingående parametrar vore kända, vilket de tyvärr inte är. Det medför att mätresultaten inte direkt kan relateras till en absolut koncentration (ex. mg/l). Däremot är de presenterade resultaten (som skalats enligt nedan) proportionella mot mängderna som avgått ur reaktorn och de kan jämföras mot varandra.

Nomenklatur

$F_l$	Luftflöde till nebulisator	
$F_{rg}$	Rökgasflöde till nebulisator	
$F_{Kr}$	Kryptonflöde till nebulisator	(N <sub>2</sub> med 2000 ppm Kr)
$F_{Ar}$	Argonflöde till nebulisator (okänt)	
$C_{x}$	Koncentration av ämne x till ICP-MS	
$C_{x}^{0}$	Koncentration av ämne x till nebulisator	

Vid försöken har kryptongas använts som intern standard. Krypton tillfördes nebulisatorn i en bärgas av kväve med 2000 ppm krypton, vilket ger  $C_{Kr}^{0}$ . Kryptonkoncentration  $C_{Kr}$  in till analysatorn blir då:

$$C_{Kr} = \frac{F_{Kr}}{F_l + F_{rg} + F_{Kr} + F_{Ar}} C_{Kr}^0$$
(6)

Förhållandet mellan koncentrationerna i rökgasen och vid analysinstrumentet av ett spårämne x förhåller sig på samma sätt

$$C_{x} = \frac{F_{rg}}{F_{l} + F_{rg} + F_{Kr} + F_{Ar}} C_{x}^{0}$$
(7)

Signalerna ut från ICP-MS betecknas här med S. Kvoten mellan  $C_x$  och  $C_{Kr}$  antas proportionell mot kvoten av utsignalerna

$$\frac{C_x}{C_{Kr}} = \gamma_x \frac{S_x}{S_{Kr}} \tag{8}$$

Där proportionalitetskonstanten  $\gamma_x$  beror på en rad faktorer såsom: Isotopfördelning av ämne x i förhållande till Kr Joniseringsgrad i plasmat (olika ämnen är olika svåra att jonisera) Transmissionen i masspektrometern (ökar med atommassan) Känsligheten för Kr i kollisionscellen (sänktes manuellt med en faktor runt tre)

Sambanden ovan kan förenklas till

$$C_{x}^{0} = \gamma_{x} \frac{S_{x}}{S_{Kr}} \frac{F_{Kr}}{F_{rg}} C_{Kr}^{0}$$
<sup>(9)</sup>

 $C_{Kr}^0$  är 2000 ppm vilket motsvarar 7.5 mg/l<sub>n</sub>. Kvoten  $F_{Kr}/F_{rg}$  var vanligtvis runt ett. Ytterligare kalibreringsmätningar skulle behövts för att fastställa värdena på  $\gamma_x$ . Eftersom det i föreliggande arbete främst är skillnader mellan olika driftfall och bränslen som studeras har absolutvärdena mindre betydelse. I resultatdelen redovisas massbaserade relativa koncentrationer av ämne x ( $C_{x,rel}$ ) som skalats mot massan av inmatat bränsle (*m*)

$$C_{x,rel} = \frac{1}{m} \frac{S_x}{S_{Kr}} \frac{F_{Kr}}{F_{rg}}$$
(10)

De framräknade relativa koncentrationerna av ett specifikt grundämne kan jämföras mellan olika försök. Däremot är det inte säkert att de relativa koncentrationerna för två olika ämnen helt korrekt återspeglar det faktiska massförhållandet eftersom proportionalitetskonstanten  $\gamma_x$  i ekvation 9 kan variera mellan olika ämnen.

Förbränningsförsöken utfördes genom att reaktorn först värmdes till fastställd bäddtemperatur. Under uppvärmningen fluidiserades bädden med luft. Sedan inställdes önskad syrehalt (vid dessa försök 5 %) genom att blanda luft och kvävgas. Totala gasflödet hölls konstant på 15 l<sub>n</sub>/min. Bäddtemperaturen övervakades med hjälp av ett nedsänkt termoelement av typ K. För varje enskilt försök skapades en separat loggfil för ICP-MS mätningen, en annan från FTIR och en tredje mätfil från de konventionella gasanalysinstrumenten och bäddtemperaturen. Inledningsvis uppmättes bakgrundskoncentrationer några minuter innan bränslet tillfördes reaktorn. Ett exempel på uppmätta gaskoncentrationer då en avfallspellets släpps ned vid 850°C och 5 % O<sub>2</sub> visas i

Figur 2. Direkt efter insläppandet (Tid = 0) sjunker bäddtemperaturen något under partikelns uppvärmningsfas, raskt följt av flyktavgång under mindre än två minuter med en kraftig avgång av CO och CO<sub>2</sub>. Under flyktavgången förbränns en stor del av de brännbara gaserna vilket resulterar i att syrekoncentrationen ut ur reaktorn faller till nästan noll. Slutligen följer en långsam koksförbränning under ca 20 minuter, under vilken det uppmäts måttliga men detekterbara mängder av CO, CO<sub>2</sub> och sker en viss konsumtion av O<sub>2</sub>. Förbränningen höjer bäddtemperaturen några grader.



Figur 2. Exempel på gaskoncentrationer och bäddtemperatur vid förbränning av en avfallspellet.

Figure 2. Example of gas concentrations and bed temperature when burning a waste pellets.



Figur 3. Loggade massviktade signalvärden från ICP-MS för några olika ämnen.

Figure 3. Logged mass weighted signals from ICP-MS for some elements investigated.



Figur 4. Exempel på viktade ICP-MS mätresultat. A) Na och K, B) Zn and Ca.

Figure 4. Examples of ICP-MS results. A) Na and K, B) Zn and Ca.

ICP-MS instrumentet ger signaler, enligt Figur 3, som är massviktade av instrumentet men fortfarande relativa tal. Dessa signaler skalas individuellt i efterhand mot kryptonsignalen, gasflöden och bränslets massa (vilket beskrivits ovan) för att bli jämförbara med andra försök. Därvid erhålls mätresultat som i Figur 4. I de figurerna har uppskattade bakgrundsnivåer markerats som en streckad svart linje och mängderna som avgått under flyktavgång och koksförbränning fyllts med gul respektive ljusblå färg. Övergången från flyktavgång till koksutbränning är inte en glasklar gräns, men en uppskattning har gjorts utgående från signalernas form. I exemplet som visas i Figur 4 har partikeln brunnit ut efter ca15 minuter. Därefter avtar de uppmätta koncentrationerna av Na och K i detta exempel ganska snabbt till ursprungsnivån. Zink avgår i en tydlig spik vid flyktavgången och sedan följer en fortsatt långsam avgång, med relativt lågt signal/brus förhållande vilket ger osäker uppskattning av zinkmängden som avgår efter flyktavgången. Mätningarna av kalcium var generellt osäkra med mycket uttalade spikar och stora variationer mellan olika försök. Det är tydligt att endast en mindre del av kalciumet avgår under flyktavgången. Troligtvis beror signalens utseende på att kalcium sitter relativt hårt i bränsleaskan och når ICP-MS instrumentet bundet i askpartiklar utan att ha förångats. Sådana lite större partiklar inkommer mer intermittent än submikrona partiklar av Na och K. Stora partiklar har också större sannolikhet att kollidera med väggarna i kapillären fram till instrumentet. Mätningarna av Ca har bedömts som alltför otillförlitliga för att tas med i utvärderingen.

#### 3.1 Bränslen

När det gäller avfall och försök i laboratorieskala så är den uppenbara utmaningen att efterlikna en storskalig bränslesammansättning med dess variation. I detta projekt fanns en unik möjlighet att använda verklighetsbaserat avfallsbränsle eftersom det i ett annat parallellt projekt (finansierat av KK-stiftelsen) pågick en storsatsning på att kartlägga bränslets sammansättning vid avfallspannor i Borås och i Göteborg. Inom det projektet inhämtades och analyserades bränslen en gång per månad under ett års tid för att undersöka variationerna över året och mellan provtagningarna. Det provtagna materialet torkades, maldes och analyserades enligt standardiserade metoder. Efter varje analys sparades en mängd av det torkade och malda avfallsprovet. Dessa sparade prover gjorde det möjligt att även i detta projekt studera realistiska reaktioner i labbskala med prov som direkt kan relateras till den komplexa sammansättningen hos avfall.

#### Tabell 2. Bränsleanalyser, fukthalt angiven innan torkning.

Fuel	Waste	Straw	
Moisture	29,5	12,7	% by mass, as rec.
Ash	16,2	4,4	% by mass, dry
S	0,26	0,07	"
Cl	0,53	0,13	11
С	45,2	46,9	"
Н	5,8	5,9	
Ν	1,0	0,4	"
0	31	42,2	
Heff	18,0	17,1	MJ/kg dry fuel
Metals			
Metals Al	8473	238	mg/kg dry fuel
Metals Al Si	8473 29160	238 11704	mg/kg dry fuel "
Metals Al Si Fe	8473 29160 4099	238 11704 167	mg/kg dry fuel "
Metals Al Si Fe Ca	8473 29160 4099 23976	238 11704 167 3115	mg/kg dry fuel '' ''
Metals Al Si Fe Ca Na	8473 29160 4099 23976 5670	238 11704 167 3115 62	mg/kg dry fuel '' ''
Metals Al Si Fe Ca Na K	8473 29160 4099 23976 5670 3110	238 11704 167 3115 62 4884	mg/kg dry fuel " " "
Metals Al Si Fe Ca Na K P	8473 29160 4099 23976 5670 3110 891	238 11704 167 3115 62 4884 405	mg/kg dry fuel " " " "
Metals Al Si Fe Ca Na K P Pb	8473 29160 4099 23976 5670 3110 891 75	238 11704 167 3115 62 4884 405 n/a	mg/kg dry fuel " " " "
Metals Al Si Fe Ca Na K P Pb Cr	8473 29160 4099 23976 5670 3110 891 75 79	238 11704 167 3115 62 4884 405 n/a n/a	mg/kg dry fuel " " " " "

Table 2. Fuel analysis, moisture content given prior to drying.

Avfallspellets tillverkades av ett bränsleprov från Borås Energi och Miljö, med analys enligt Tabell 2. Provet togs i juni 2008 från pannhuset där det finns en lucka för provtagning i fallande ström. Avfallet består av en mald mix av hushålls- och industriavfall med en partikelstorlek av maximalt ca 0,1 m. Provet tas med en skyffel som repeterande gånger förs in i avfallsströmmen under några sekunder. Detta upprepas under fem dagars tid för att få ett representativt prov, totalt samlas ca 30 kg avfall. Avfallsprovet skickades till SP som malde ner provet till millimeterstora partiklar och torkade det innan en kemisk analys utfördes. Pelleteringen till föreliggande projekt gjordes av detta malda och torkade prov med utrustning i SPs lab.

Som referensbränsle användes halmpellets som har en mer homogen sammansättning än avfall. Halmpellets torkades och maldes för kemisk analys vid SPs lab. Nya pellets av samma storlek som avfallspelletsen tillverkades av det malda halmprovet (se Figur 5).



Figur 5. Halmpellet (till vänster) och avfallspellet (till höger)

Figure 5. Straw pellet (left) and waste pellet (right)

## 4 Resultatredovisning

#### 4.1 Repeterbarhet

Inledningsvis provades mätmetodens repeterbarhet genom upprepade försök under oförändrade förutsättningar. Resultat från tre försök med halmpellets visas i Figur 6. De tidsupplösta signalerna av kalium, natrium, zink och kol visas mot en tidsaxel där tidpunkten noll satts då förhöjda koncentrationer av kol först detekteras av ICP-MS. Figur 6 visar på en relativt god repeterbarhet. Skillnaden mellan försöken är främst varierande toppvärde under flyktavgången den första minuten, samt att basnivån har drivit för natriumsignalen (Figur b). Av någon anledning var alltid basnivån (eller bakgrundsnivån) för natrium relativt hög, vilket exempelvis kan bero på att ICP-MS instrumentet kan blivit kontaminerat med natrium efter tio års användning. I Figur 7 visas motsvarande försök med avfallspellets. Här uppvisar resultaten större spridning, vilket kanske inte är oväntat med tanke på att bränslet är mer inhomogent. Försöket märkt tF33 (i Figur 7) uppvisade högre avgång av både alkalimetaller och zink. Motsvarande repeterbarhetsprover gjordes sedan med tillförsel av såväl HCl (300 ppm) som SO<sub>2</sub> (300 ppm) i fluidiseringsgasen. De försöken uppvisade ingen försämrad repeterbarhet, men vid tillförsel av HCl ändrades såväl basnivåer som karaktäristik kraftigt, vilket kommer att visas nedan.



Figur 6. Repeterbarhetstest med halm. a) kalium, b) natrium, c) zink, d) kol.

Figure 6. Repeatability tests, straw fuel. a) sodium, b) potassium, c) zinc and d) carbon.



Figur 7. Repeterbarhetstest avfall. a) natrium, b) kalium, c) zink och d) kol.

Figure 7. Repeatability tests, waste fuel. a) sodium, b) potassium, c) zinc and d) carbon.

#### 4.2 Minneseffekter

För att studera systemets minneseffekter från tillförsel av svaveldioxid och väteklorid kördes försök enligt sekvensen:

- 1. En bränslepellet (#1) förbränns
- 2. Svaveldioxid och/eller väteklorid tillförs reaktorn varefter stationära förhållanden inväntas. Syrekoncentrationen är oförändrad.
- 3. En bränslepellet (#2) förbränns under dessa förhållanden.
- 4. Gasflödet av SO<sub>2</sub>/HCl stängs av och stationära förhållanden inväntas
- 5. Ytterligare en bränslepellet (#3) förbränns

Om första och sista förbränningsförsöket ger samma resultat dras slutsatsen att minneseffekterna i systemet är försumbara i sammanhanget. En försöksserie där minneseffekter från SO<sub>2</sub> i gasen undersöks visas i Figur 8. Serierna märkta tF52 och tF56 är från förbränningsförsök före respektive efter det att förbränningsförsök utförts vid 200 ppm SO<sub>2</sub>. Bränslet som användes var avfallspellets. Figuren visar försumbara (eller åtminstone små) minneseffekter eftersom tF52 och tF56 var påfallande lika. Emellan dessa försök brändes två pellets med SO<sub>2</sub> i gasen (tF53 och tF55). Ett av dessa försök (tF55) uppvisade lite högre koncentrationer av alkalimetaller i gasen än utan tillsatt SO<sub>2</sub> i gasen. Å

andra sidan var det mindre alkali som avgick under försöksserie tF53. Resultaten var inte entydiga, men mängden avgående alkaliföreningar påverkades inte i någon större utsträckning av 200 ppm SO<sub>2</sub> i gasen. Från Figur 8c förefaller det som att mängden avgången zink under koksutbränningen ökar något när det finns SO<sub>2</sub> i gasen. Spiken i serie tF55 vid 15 minuter är troligtvis en störning i systemet och bör inte beaktas. Uppmätta gaskoncentrationer med FTIR före och efter tillsats av SO<sub>2</sub> visas i Figur 9. Det är osäkert om dessa minneseffekter härrör från reaktorn eller från mätsystemet.



Figur 8. Fyra efterföljande mätserier redovisas med och utan tillförd SO<sub>2</sub> i förbränningsgasen med syfte att studera eventuella minneseffekter i systemet. Figurerna visar uppmätta relativa koncentrationer av a) kalium, b) natrium, c) zink och d) kol.

Figure 8. Four consecutive measurements with and without SO<sub>2</sub> added to the combustion gas to determine possible memory effects in the system. The figures show a) sodium, b) potassium, c) zinc and d) carbon.



Figur 9. Uppmätta gaskoncentrationer av SO<sub>2</sub> och HCl med FTIR före (tF52) och efter (tF54) SO<sub>2</sub> tillfördes reaktorn.

Figure 9. Measured gas concentrations of  $SO_2$  and HCl before (tF52) and after (tF54)  $SO_2$  was added to the reactor.

Motsvarande försöksserie som för SO2 ovan, men där SO<sub>2</sub> bytts ut mot 300 ppm HCl visas i Figur 10. Där visas mätserierna:

tF87 – Avfallspellets innan tillförsel av HCl tF104 – Avfallspellets under tillförsel av 300 ppm HCl tF107 – Avfallspellets efter att tillförsel av HCl avslutats

Figur 10 ger exempel på en dramatisk påverkan från HCl på avgång av såväl alkaliföreningar (a och b) som zinkföreningar (c). Vad gäller alkali så ökar bakgrundsnivåerna av alkaliföreningsavgången från reaktorsystemet kraftigt när HCl tillförs gasflödet. Bakgrundsnivåerna blir till och med högre än toppvärdet vid förbränningsförsök med enstaka pellets utan HCl i gasflödet. Det beror antagligen på att HCl frigör alkali som finns bundet i bäddmaterial, bottenaska, reaktorväggar och ledningar. Storleken av de olika källorna är osäkert.

Efter tillförsel av avfallspellets till FB-reaktorn, med HCl i fluidiseringsgasen, sjunker oväntat de uppmätta koncentrationerna av alkalimetaller initialt, under flyktavgången. Efter några minuter ökar koncentrationerna och når under koksutbränningens senare skede nivåer en bra bit högre än bakgrundsnivån. Vad denna initiala nedgång beror på är osäkert, men det kan inte uteslutas att det orsakas av kondensationsfenomen på tubväggar vid gaskylningen innan ICP-MS instrumentet.

Det förefaller som att minneseffekter av HCl (jfr tF87 med tF107 i Figur 10a och b) främst påverkar koksförbränningen då avgången av alkaliföreningar minskat avsevärt efter det att reaktorsystemet varit utsatt för HCl. Däremot är avgången under flyktavgången relativt opåverkad.

Figur 10c visar att zinkföreningsavgången ökar väldigt mycket när HCl tillförts gasen. Precis som för alkaliföreningarna ökade basnivån också kraftigt, men skillnaden försvann nästan i jämförelse med den enorma zinkföreningsavgång som sker vid koksförbränning i närvaro av en hög dos HCl.

Även FTIR mätningarna av HCl uppvisar en tydlig minneseffekt vad gäller HCl, se Figur 11.



Figur 10. Tre efterföljande mätserier redovisas med och utan tillförd HCl i förbränningsgasen med syfte att studera eventuella minneseffekter i systemet. Figurerna visar uppmätta relativa koncentrationer av a) kalium, b) natrium, c) zink och d) kol.

Figure 10. Three consecutive measurements with and without HCl added to the combustion gas to determine possible memory effects in the system. The figures show a) sodium, b) potassium, c) zinc and d) carbon.



Figur 11. Uppmätta gaskoncentrationer av SO<sub>2</sub> och HCl med FTIR före (tF87) och efter (tF91) HCl tillfördes reaktorn.

Figure 11. Measured concentrations of  $SO_2$  and HCl before (tF87) and after (tF91) HCl was added to the reactor.

Försöken med minneseffekter från samtidig tillförsel av både HCl och SO<sub>2</sub> visas i Figur 12. I princip erhölls samma resultat som när enbart HCl tillfördes gasen, eventuellt med någon nivåskillnad. Att bakgrundsnivåerna för natrium och kalium är högre vid tillförsel av SO<sub>2</sub> och HCl i Figur 12a och jämfört med fallet när enbart HCl tillfördes i Figur 10 beror antagligen inte på att SO<sub>2</sub> tillförts gasen eftersom senare försök med enbart HCl gav liknande bakgrundsnivåer som i Figur 12. Istället beror skillnaden på bakgrundsnivån antagligen på att nytt bäddmaterial användes vid försöken som redovisas i Figur 10 medan ett tiotal pellets hade förbränts i bäddmaterialet som användes vid försöken i Figur 12. Förutom denna nivåskillnad blir det en minneseffekt vad gäller avgången av alkalimetaller från koksutbränningsfasen efter det att både HCl och SO<sub>2</sub> tillfört reaktorn (samma som ovan). Avgången av zink ökade kraftigt vid 300 ppm HCl och en adderad koncentration av 300 ppm SO<sub>2</sub> förefaller inte påverka förloppet nämnvärt. Inga minneseffekter vad gäller zink går att utläsa ur Figur 12c. Däremot uppvisade FTIR mätningarna av HCl och SO<sub>2</sub> tydliga minneseffekter i Figur 13.

Minneseffekterna studerades i första hand för att kunna användas när nya mättekniker utvecklas. Ingen hänsyn har tagits till minneseffekter vid analysen av resultaten som erhållits i detta projekt.



Figur 12. Tre efterföljande mätserier redovisas med och utan tillförd HCl och SO<sub>2</sub> i förbränningsgasen med syfte att studera eventuella minneseffekter i systemet. Figurerna visar uppmätta relativa koncentrationer av a) kalium, b) natrium, c) zink och d) kol.

Figure 12. Three consecutive measurements with and without HCl and SO<sub>2</sub> added to the combustion gas to determine possible memory effects in the system. The figures show a) sodium, b) potassium, c) zinc and d) carbon



Figur 13. Uppmätta gaskoncentrationer av SO<sub>2</sub> och HCI med FTIR före (tF87) och efter (tF91) HCI och SO<sub>2</sub> tillfördes reaktorn.

Figure 13. Measured concentrations of  $SO_2$  and HCl before (tF87) and after (tF91) HCl and  $SO_2$  was added to the reactor.

#### 4.3 Påverkan av enbart HCl

Resultaten från ICP-MS mätningarna visar att avgången av såväl alkalimetaller som zink påverkas mycket starkt av HCl i gasen (se Figur 10 ovan). När HCl adderas till fluidiseringsgasen drivs alkalimetaller av från bäddmaterial, aska och eventuellt reaktorväggar samt sotbeläggningar. Detta resulterar i en kraftigt förhöjd bakgrundsnivå för alkalisignalerna från ICP-MS instrumentet. Efter det att en bränslepellets tillförs reaktorn faller märkligt nog uppmätta koncentrationer av alkalimetaller initialt (vid flyktavgången) under testerna när HCl tillförs fluidiseringsgasen. Bakgrundsnivåerna är då så pass höga att de lägst uppmätta koncentrationerna av alkalimetaller vid flyktavgången hamnar på ungefär samma nivåer som toppvärdet vid förbränning utan tillförsel av HCl. Detta innebär att även om koncentrationerna sjunker under basnivån så är det fortfarande hög avgång av alkalimetaller från systemet jämfört med drift utan HCl tillförsel. Orsaken till den sjunkande nivån under flyktavgången är oklar då det rimligtvis borde avgå alkalimetaller från bränslet. Det skulle kunna bero på förskjuten kemisk jämvikt i reaktorn under flyktavgången då det finns många olika gaskomponenter närvarande. En annan möjlig förklaring skulle kunna vara att utsuget till ICP-MS instrumentet sker efter det att rökgasen kylts och att en stor del av alkalimetallerna som bildat alkaliklorider fastnar på tubväggarna tillsammans med tjära och sot som företrädelsevis bildas under flyktavgången. Koncentrationer av SO<sub>2</sub> och HCl från reaktorn, uppmätta med FTIR, visas från ett referensfall med två efterföljande ilägg av pellets i Figur 14. Med adderad bakgrundskoncentration av HCl blir uppmätta koncentrationer enligt Figur 15 där tre förbränningsförsök visas. I referensfallet går HCl koncentrationen upp till ca 10 ppm vid flyktavgången, medan HCl nivån stiger med mer än 100 ppm under flyktavgången när HCl har adderats till reaktorn. Denna skillnad kan möjligtvis hänga samman med uppmätta alkalikoncentrationer, men eventuellt är det en effekt av att mätslangar och pump blivit mättat med HCl när denna gas tillförs kontinuerligt, medan en betydande andel fastnar på vägen när det bara kommer en puls från en enstaka pellets. Detta skulle behöva utredas ytterligare innan det kan dras några säkra slutsatser.



Figur 14. Uppmätta koncentrationer av SO<sub>2</sub> och HCI med FTIR, utan tillförsel av SO<sub>2</sub> eller HCI.





Figur 15. Uppmätta koncentrationer av SO<sub>2</sub> och HCI med FTIR, vid tillsatt HCI.

Figure 15. Measured concentrations of  $SO_2$  and HCI while adding HCI to the reactor.

Under koksutbränningen, efter flyktavgången, stiger alkaliavgången till nivåer överstigande basnivån (se Figur 10), och nettot blir att mer alkalimetaller uppmäts i rökgasflödet vid förbränning med HCl tillförsel även då den höga bakgrundsnivån räknats bort.

Repeterbarhetsförsöken i Figur 10 visar att det avgår mer alkalimetaller från en bränslepellet innan reaktorn utsätts för HCl tillförsel än vad som avgår från en annan likadan pellet efter det att HCl tillförseln stängts av. Det är främst avgången under

koksutbränningen som påverkats. Detta kan möjligtvis förklaras av att vätekloriden drivit av alkalimetaller i bäddmaterial och bottenaska och därigenom skapat möjlighet för ökad inbindning av alkalimetaller efter det att vätekloridtillförseln stängts av.

Ett försök med stegad tillförsel av HCl i fluidiseringsgasen till reaktorn (850°C, 5 % O<sub>2</sub>) när bäddsanden innehåller bottenaska efter förbränningsförsök ger avgång av alkalimetaller och zink enligt Figur 16. Resultaten visar i stort sett proportionell avgång av alkalimetaller mot koncentration HCl i gasen. Efterhand som alkalimetallerna drivits av minskar den återstående mängden i bädden vilket medför en allmänt nedgående trend över tiden. Detta märks tydligast på uppmätt zinkkoncentration som först stiger tydligt med tillförd HCl, men sedan faller av. Det tyder på att den zink som finns tillgänglig för reaktioner avgår förhållandevis lätt i närvaro av HCl.



Figur 16. Uppmätta relativa koncentrationer av kalium, natrium och zink från bäddsand innehållandes aska under stegad tillförsel av HCI.

Figure 16. Measured relative concentrations of potassium, sodium and zink from bed material containing fuel ash under stepwise changed HCI concentration in the gas.

Vad gäller zink så påverkas dess avgång av HCl ännu mer än vad alkalimetallerna gör, särskilt under koksförbränningen där zinkavgången ökar drastiskt med vätekloridkoncentrationen.

#### 4.4 Påverkan av enbart SO<sub>2</sub>

Försöken med enbart SO<sub>2</sub> adderat till gasen visade inga betydande skillnader i mängden uppmätta alkali- och zinkföreningar från reaktorn (se t.ex. Figur 8) jämfört med referensfallen. Det bör dock påpekas att alkalisignalen från ICP-MS inte gör skillnad på om alkalimetallerna sitter som klorid eller sulfat, men det kan vara stor skillnad i korrosionsangrepp i en anläggning. Uppmätt koncentration SO<sub>2</sub>, med FTIR, i Figur 17 visar att vid adderad SO<sub>2</sub> i gasen, så ökar koncentrationen SO<sub>2</sub> ut ur reaktorn vid flyktavgången men därefter sjunker den under koksförbränningen. Det bildas alltså SO<sub>2</sub> från svavel som avgår från bränslet vid flyktavgången, men däremot förbrukar tydligen reaktioner under koksförbränningen en del av den tillförda svaveldioxiden. Det kanske bildas kalciumsulfat, alkalisulfat, eller andra svavelhaltiga föreningar. Dessa resultat kan jämföras med uppmätta koncentrationer av SO<sub>2</sub> i det fall då ingen korrosiv gas tillförts reaktorn i Figur 14. Då avgår mest SO<sub>2</sub> vid flyktavgången, men även en del under koksförbränningen. Dock är de mängder som avgår under koksförbränningen mycket låga i förhållande till den mängd som externt tillförs reaktorn vid testerna med adderad SO<sub>2</sub> vilket medför att mängden SO<sub>2</sub> som avgår från koksen är försvinnande liten under sådana förhållanden. Den uppmätta mängden HCl som avgått från bränslet förefaller öka något vid 300 ppm SO<sub>2</sub> i gasen.



Figur 17. Uppmätta koncentrationer av SO<sub>2</sub> och HCI med FTIR, vid tillsatt SO<sub>2</sub>.

Figure 17. Measured concentrations of  $SO_2$  and HCl while adding  $SO_2$  to the reactor.

#### 4.5 Påverkan av både HCl och SO<sub>2</sub>

När HCl och SO<sub>2</sub> adderats till förbränningsgasen, med koncentrationer av vardera 300 ppm, blev karaktäristiken av alkaliavgången liknande den när enbart 300 ppm HCl tillförts gasen, jämför exempelvis Figur 10 och Figur 12. Som nämnts ovan, mätningarna av alkalimetallerna ger ingen information om alkalimetallerna som lämnar reaktorn sitter bundna i klorid- eller sulfatbindning. Effekten på alkaliavgången av adderad SO2 till en HCl-rik förbränningsluft illustreras av Figur 18 där varje linje utgörs av ett glidande medelvärde av summan av natrium och kalium från två mätningar under respektive förhållanden. Basnivåerna har dragits bort. Bränslepartiklarna hade brunnit ut efter ca 15 minuter. Den svarta prickade linjen i Figur 18 visar som referens ett typiskt försök utan vare sig HCl eller SO<sub>2</sub> adderat till gasen och syftar till att åskådliggöra den stora effekt som 300 ppm HCl har på uppmätta alkalikoncentrationer. Det förefaller som att alkaliavgången från förbränningens slutskede dämpas när även SO<sub>2</sub> tillförs förbränningsluften, medan avgången från den initiala förbränningen är i stort sett opåverkad. Noterbart är att med HCl i gasen uppmäts de högsta alkalimängderna ungefär när partikeln brunnit ut. Det bör beaktas att resultaten antagligen påverkats av laboratorieuppställningen där provgasen till ICP-MS tas ut efter en avkylning av rökgasen vilket medför att kondensationsfenomen och väggeffekter kan spela in.



- Figur 18. Relativ avgång av alkalimetaller (Na+K) vid olika koncentrationer av HCl och SO<sub>2</sub>. Basnivåerna subtraherade för respektive mätserie. Varje linje i diagrammet är medelvärdesbildad från två tester under samma förhållanden.
- Figure 18. Relative amount of alkali metals (Na+K) detected in the flue gas under varied concentrations of HCl and SO<sub>2</sub>. Background levels subtracted from each test. Every line in the plot is calculated as an average of two test runs at same conditions.

Ett försök med aska i bottenbädden där SO<sub>2</sub> stegades under konstant tillförsel av HCl visas i Figur 19. Tillförsel av 100 ppm HCl startar strax efter 2 minuter varvid alkali drivs av från reaktorn. Efter 5 minuter startas även tillförsel av SO<sub>2</sub> i koncentrationer enligt den övre grafen i Figur 19. Efterhand minskar avgången av alkali eftersom bäddmaterialet utarmas. Efter ca 19 minuter stängs HCl tillförseln. Det syns ganska tydligt att adderad tillförsel av SO<sub>2</sub> minskar mängden alkali ut från reaktorn, men även 400 ppm SO<sub>2</sub> kan långt ifrån eliminera den förhöjande effekten av 100 ppm tillförd HCl.



Figur 19. Uppmätta relativa koncentrationer av kalium, natrium och zink från bäddsand innehållandes aska under stegad tillförsel av SO<sub>2</sub> vid 100 ppm HCI.

Figure 19. Measured relative concentrations of potassium, sodium and zink from bed material containing fuel ash under stepwise changed SO<sub>2</sub> concentration in the gas at 100 ppm HCl.

Uppmätta gaskoncentrationerna av HCl i Figur 20 uppvisar ungefär samma karaktäristik som vid de andra försöken, dock med avsevärt högre toppar under flyktavgången, även bortsett från bakgrundsnivån. Det är dock osäkert om det är ett faktiskt förbränningsfenomen eller om det beror på att mätsystemet (filter, slangar kopplingar och pump) blir "mättat" enbart när HCl kontinuerligt tillförs systemet. SO<sub>2</sub> uppvisar däremot ett lite märkligt utseende. Initialt ökar mängden SO<sub>2</sub> under flyktavgången varefter koncentrationen sjunker under basnivån under första delen av koksförbränningen. Vid slutfasen av koksförbränningen har koncentrationen SO<sub>2</sub> återigen ökat över basnivån för att slutligen falla tillbaka till basnivån när partikeln brunnit ut. Mängden SO<sub>2</sub> ökade även vid slutfasen av koksförbränningen utan adderade korrosiva gaser (Figur 14), men vid försöken när enbart SO<sub>2</sub> tillfördes nåddes inga koncentrationer upp över basnivån (Figur 17). Det är tydligt att HCl påverkar denna karaktäristik.



Figur 20. Uppmätta koncentrationer av  $SO_2$  och HCl med FTIR, vid tillsatt  $SO_2$ .och HCl

Figure 20. Measured concentrations of  $SO_2$  and HCI while adding  $SO_2$  and HCI to the reactor.

## 5 Slutsatser

Projektet har visat tidsupplösta effekter på avgångna mängder alkalimetaller vid tillförsel av HCl och SO<sub>2</sub> under förbränning av enstaka bränslepellets. Detta gör det möjligt att studera avgången av alkalimetaller uppdelat på flyktavgång och koksförbränning.

Vid en bäddtemperatur av 850°C har HCl en mycket kraftigt förhöjande påverkan på avgången av alkalimetaller. Zinkavgången påverkas ännu starkare.

En adderad mängd SO<sub>2</sub> till reaktorn påverkar inte nämnvärt alkaliavgången från en enstaka bränslepellets, när inte HCl tillförs reaktorn. I en verklig förbränningsanläggning är det dock fler bränslepartiklar som ger en annan atmosfär runt partikeln än enbart syre och kväve. För att återspegla att det finns exempelvis HCl i en verklig förbränningsanläggning adderades ca 300 ppm HCl till reaktorn. Detta påverkade alkaliavgången radikalt. I verkligheten finns det dock ännu fler gaskomponenter som förväntas spela in, exempelvis vattenånga. Försöken i reaktorn visade att avgången av alkalimetaller till viss del motverkades av att SO<sub>2</sub> tillfördes gasen. Det var främst under den senare delen av koksförbränningen som det blev någon detekterbar skillnad. Det ska dock noteras att ICP-MS instrumentet endast mäter mängden alkalimetaller och inte tar hänsyn till om de inkommer som klorid eller sulfat, vilket kan vara av avgörande betydelse för bildade beläggningars saltsmältpunkt i en förbränningsanläggning.

# 6 Rekommendationer och användning

Resultaten från denna studie är inte ännu praktiskt tillämpbara, utan utgör en grund för vidare forskning mot minimering av alkalirelaterade driftproblem i avfallspannor.

Experimenten har visat på betydelsen av både HCl och SO<sub>2</sub> för avdrivning av alkalimetaller och zink vid förbränning av avfallsbränsle. Det står dock klart att metodiken behöver utvecklas för att uppnå kvantifierbara resultat. Förslag på förbättrad experimentuppställning är:

- Utsug av partiklar med spädsond i reaktorn för att minimera kondensationsproblem.
- Använda en annan intern standard än krypton. Det är önskvärt att använda en standard som uppvisar både fysiska och kemiska egenskaper som liknar de ämnen man studerar.

Det skulle även vara av intresse att studera effekten av klor och svavel om de tillförs med bränslet istället för med fluidiseringsgasen. Då skulle dopade bränsleprover kunna användas.

Mätmetodiken som används i föreliggande studie kan användas i en kontinuerligt eldad reaktor, vilket skulle ge resultat som kan vara lättare att omsätta till praktiska tillämpningar.

### 7 Litteraturreferenser

- 1. Baxter, L.L., et al., *The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences.* Fuel Processing Technology, 1998. **54**(1-3): p. 47-78.
- 2. Bøjer, M., et al., *Alkali/Chloride release during refuse incineration on a grate: Full-scale experimental findings.* Fuel Processing Technology, 2008. **89**(5): p. 528-539.
- 3. Sørum, L., F.J. Frandsen, and J.E. Hustad, On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion. Part II. From furnace to filter. Fuel, 2004. **83**(11-12): p. 1703-1710.
- 4. Yang, Y.B., V.N. Sharifi, and J. Swithenbank, *Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviours of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds.* Fuel, 2004. **83**(11-12): p. 1553-1562.
- 5. Niklasson, F., A. Pettersson, and F. Claesson *Sänkt bäddtemperatur i FB-pannor för avfallsförbränning etapp 2*; WR-19; Waste Reinery: Borås, 2010.
- 6. Andersson, S., et al. *Svavelrecirkulation*; WR-07; Waste Refinery: Borås, 2010.
- 7. Niklasson, F., et al. *Sänkt bäddtemperatur vid termokemisk omvandling av svåra bränslen*; Projekt A08-812; Värmeforsk: Stockholm, inskickad 2010.
- 8. Aho, M. and E. Ferrer, *Importance of coal ash composition in protecting the boiler against chlorine deposition during combustion of chlorine-rich biomass*. Fuel, 2004. **84**(2-3): p. 201-212.
- 9. Furimsky, E. and L. Zheng, *Quantification of chlorine and alkali emissions from fluid bed combustion of coal by equilibrium calculations*. Fuel Processing Technology, 2003. **81**(1): p. 7-21.
- 10. Steenari, B.M. and O. Lindqvist, *High-temperature reactions of straw ash and the anti*sintering additives kaolin and dolomite. Biomass and Bioenergy, 1998. **14**(1): p. 67-76.
- Uberoi, M., W.A. Punjak, and F. Shadman, *The kinetics and mechanism of alkali removal from flue gases by solid sorbents*. Progress in Energy and Combustion Science, 1990. 16(4): p. 205-211.
- 12. Aho, M., Reduction of chlorine deposition in FB boilers with aluminium-containing additives. Fuel, 2001. **80**(13): p. 1943-1951.
- 13. Gottwald, U., et al., In-situ study of the effect of operating conditions and additives on alkali emissions in fluidised bed combustion. Fuel Processing Technology, 2002. 75(3): p. 215-226.
- 14. Kyi, S. and B.L. Chadwick, *Screening of potential mineral additives for use as fouling preventatives in Victorian brown coal combustion*. Fuel, 1999. **78**(7): p. 845-855.
- 15. Niemi, J., S. Enestam, and K. Makela. The influence of lead and zinc on superheater deposit formation in fluidised bed combustion of demolition wood. in 19th International Conference on Fluidized Bed Combustion (ASME). 2006. Vienna.



#### WASTE REFINERY

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut Box 857, 501 15 Borås wasterefinery@sp.se www.wasterefinery.se