VÄRMEFORSK

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Växelverkan med askmineral med kalciumsorbent i eldstad

Henrik Aldén
Walter Hübner

BRÄNSLETEKNIK 223

SVTF-projekt B4-424 86-01-10 EP-86/1

VÄXELVERKAN MED ASKMINERALER VID AVSVAVLING MED KALCIUMSORBENT I ELDSTAD - FÖRSÖK I FALLTUBSUGN

Slutrapport

Henrik Aldén, Walter Hübner

Niklas Berge

PE3362A

HUVUDINNEHÅLL

Detta arbete utgör en inledande studie av askmineralers påverkan på en kalciumsorbents funktion vid avsvavling i eldstad.

Försöken bestod i att kemiskt rent kalciumkarbonat blandades med olika tillsatser och fick reagera med en SO_2-haltig gas i en elektriskt uppvärmd falltubsugn.

Tillsatserna utgjordes av olika askor och olika oorganiska föreningar som representerar askkomponenter.

Svavelinnehållet i den reagerade kalken bestämdes med kemisk analys och de reagerade proverna undersöktes i svepelektronmikroskop.

Effekter av framför allt flyktiga tillsatser kunde konstateras. Tillsats av alkali gav en markant ökning av svavelinfångningen. Effekter av övergångsmetalloxider och askor var mindre under här studerade betingelser.

I rapporten sammanfattas även resultat från tidigare gjorda arbeten i en litteraturstudie.

Försöken visar att det är möjligt att öka kalkutnyttjandet med olika tillsatser.

Projektet har genomförts med finansiering av Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning.

INTERACTION OF ASH MINERALS IN DESULFURIZATION WITH CALCIUM SORBENT - EXPERIMENTS IN A DROP TUBE FURNACE

SUMMARY

This work is an initial study of the effect of ash minerals on the function of calcium sorbents in the desulphurization process within a furnace.

The experiments were with chemically clean calcium carbonate mixed with different additives and allowed to react with an SO_2 containing gas in an electrically heated drop tube furnace.

The additives used were different ashes and inorganic compounds representing ash components.

The sulphur content of the reacted calcium was determined by chemical analysis, and the reacted samples examined using a sweep electron microscope.

It was established that volitile additives had the greatest effect on sulphur capture. Addition of alkali gave a marked increase in sulphur capture. The effect of transition metals and ash was found to less marked under the conditions studied.

The experiments show that it is possible to increase calcium utilization through the use of different additives.

This report also contains a literature study which summarizes earlier work in this field.

This project has been carried out with finance from Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning.

Keywords:

Additives, ash mineral interaction, calcium sorbents, combustion chamber desulfurization, sulphur capture.

BETECKNINGAR

B/A-index = Bas/syra-index

$$\text{B/A-index} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$$

R_f = Fouling-index

R_f = B/A · Na_2O

(Halterna i % i askan)

R_s = Slagging-index

R_s = B/A·S (% svavel i kolet)

T_{CV} = Den temperatur då en smält askdroppe stelnar

η_{1260} och η_{1427} är viskositeten för askan vid dessa temperaturer.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

		Sid
1.	INLEDNING OCH MÅL	7
1.1	Inledning	7
1.2	Mål	8
2.	AVSVAVLING I ELDSTAD	9
2.1	Allmänt	9
2.2	Sorbentinjektion	9
2.3	Reaktioner i samband med svavelupptagning	10
2.3.1	Kalcinering	11
2.3.2	Sulfatering	12
2.4	Effekter av askmineraler	12
2.4.1	Kalcinering - sintring	12
2.4.2	Sulfatering - porigensättning	13
2.4.3	Effekter på avsvavlingen	13
3.	EXPERIMENTELLT. SORBENTER OCH TILLSATSER	14
3.1	Sorbenter	14
3.2	Tillsatser	14
3.3	Beredning av tillsatser	17
4.	EXPERIMENTELLT. UTRUSTNING	18
4.1	Falltubsugn	18
4.2	Gasförsörjning	20
4.3	Doserutrustning	20
5.	UTFÖRANDE	22
5.1	Försöksserier	22
5.2	Ca/S-förhållande	22
5.3	Gasflöde, uppehållstid och temperatur	23
5.4	Gassammansättning	23
5.5	Försökens längd	24
5.6	Försökens gång	24
5.7	Analyser	25

			Sid
6.	RESULTAT		26
	6.1	Kalcineringsgrad	26
	6.2	Kalciumutnyttjande	26
		6.2.1 Reproducerbarhet	27
		6.2.2 Försöksserie 1 med 5 % dosering av en tillsats	29
		6.2.3 Försöksserie 2 med 5 % dosering av två tillsatser samtidigt	32
		6.2.4 Försöksserie 3 med kortare uppehållstid, 1 s	35
		6.2.5 Försöksserie 4 med dosering av större tillsatsmängd	37
	6.3	Aktiv yta	38
	6.4	SEM-analyser	39
		6.4.1 Oreagerade sorbenter	39
		6.4.2 Sorbenter efter reaktion i falltubsugn	41
		6.4.3 Prov med 5 % asktillsats	43
		6.4.4 Prov med 5-10 % kemikalietillsats	45
		6.4.5 Prov med 5 % aska + 5 % kemikalie	51
	6.5	Resultatmatris	53
	6.6	Övriga iakttagelser	54
		6.6.1 Bildning av kromat ut krom (III) oxid	54
		6.6.2 Matningsegenskaper hos kalken	54
7.	DISKUSSION		55
8.	SLUTSATSER		61
9.	FÖRSLAG TILL FORTSATT ARBETE		63
	ERKÄNNANDE		64

Sid

REFERENSFÖRTECKNING 65

BILAGOR

1. Statistisk utvärdering av försöks-serie 2
2. Karakteristiska egenskaper för sorbenter och tillsatskemikalier
3. Beräkningar
4. Litteraturstudie

1. INLEDNING OCH MÅL

1.1 Inledning

Vid försök med avsvavling i eldstad med hjälp av kalciumsorbent har markanta skillnader i avskiljningsgrad konstaterats för olika sorters kol trots att samma sorts sorbent använts.

En möjlig orsak till detta är att komponenter i kolaskan reagerar med sorbenten, påskyndar och underlättar svavelupptagningen alternativt bildar inaktiva kalciumföreningar eller bildar ett ogenomträngligt skikt för svaveldioxiden som stör ett fortsatt svaveldioxidupptag.

Det är tänkbart att någon form av billig tillsats till kalken kan dels motverka dessa störningar, dels höja kalciumutnyttjandegraden.

På uppdrag av Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning har det gjorts jämförande försök med olika tillsatser under idealiserade betingelser i Studsviks falltubsugn. Avsvavlingen har studerats med kemiskt rent kalciumkarbonat i vilken olika tillsatser iblandats.

Föreliggande projekt har gjorts inom ramen för en serie avsvavlingsprojekt, med uppföljning genom en gemensam referensgrupp inom Värmeforsk. Projektet har genomförts i direkt anslutning till, och samplanerat med det av KTH genomförda Värmeforskprojektet "Avsvavling genom kalkinblåsning - Försök i falltubsugn", där samma försöksutrustning användes.

1.2 Mål

Syftet med experimenten har varit att undersöka inverkan av askmineraler på en kalciumsorbents funktion, dels med askor med olika B/A-kvoter, dels med renodlade mineralkomponenter.

2. AVSVAVLING I ELDSTAD

2.1 Allmänt

Avsvavling i eldstad med kalciumsorbent för att reducera utsläppen av svaveldioxid från befintliga rost- och pulvereldade pannor har blivit alltmer intressant.

Metoden innebär att en kalciumsorbent sprayas direkt in i eldstaden. Kalken tar upp svaveldioxid och bildar gips som tas ut med bottenaskan eller som flygaska.

Detta är en metod som kräver liten om- och tillbyggnad på befintliga pannor, till skillnad från konventionella våtskrubbrar där stora investeringar krävs. Även den rörliga kostnaden kan bli lägre för eldstadsavsvavling.

Nackdelen med metoden är att avskiljningsgraden genomgående är lägre, och kan ligga kring 30-40 %.

2.2 Sorbentinjektion

Inblandningen av kalk eller kalksten bör ske i eldstadens svalare delar. Utsätts kalken för hög temperatur $\sim$>1250^{o}C kan sintring och till slut dödbränning uppstå. Med föroreningar närvarande kan denna övre temperaturgräns sänkas med mer än 100^{o}C (1). Med sintring menas att kalkpartikelns aktiva yta minskar genom omlagring av ytskiktet. Dödbränning innebär att sorbenten inaktiveras genom bildning av en kompakt kalkpartikel med ett sintrat ytterskikt med mycket liten aktiv yta för upptagning av svaveldioxid.

Vid de fall då sorbenten blandats direkt i kolet har man vid kolpulvereldning och rosteldning fått mycket låga avsvavlingsgrader då kalken utsatts för hög temperatur och samtidig kontakt med kolaska.

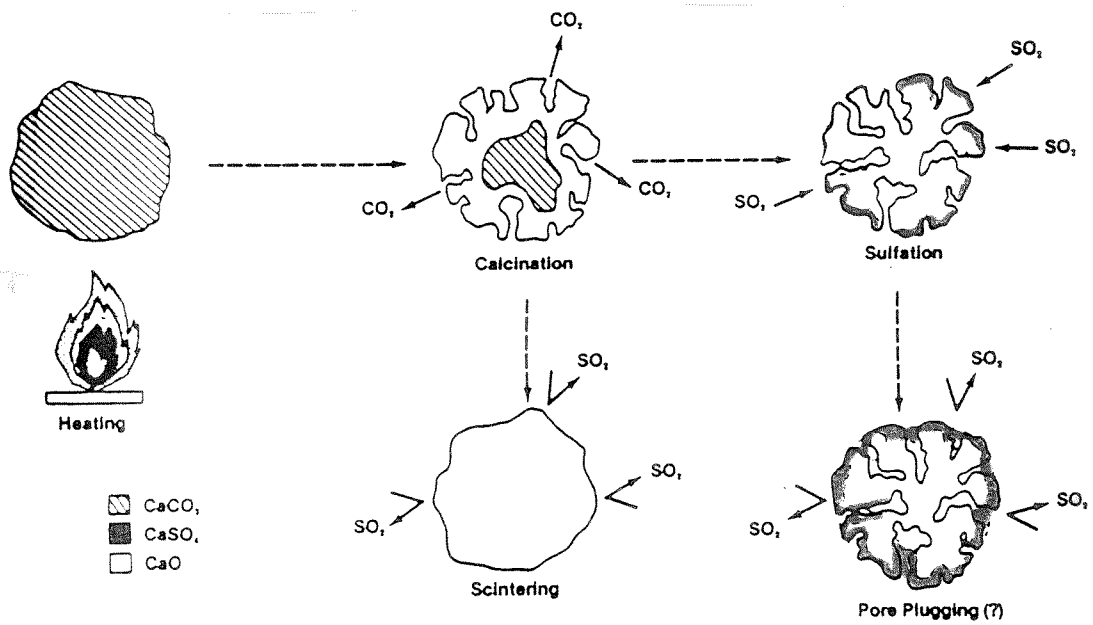
I fluidiserade bäddar kan man med fördel blanda sorbenten direkt i bränslet. Detta hänger samman med den lägre förbränningstemperaturen 800-900^{o}C. I fluidbädden nöts dessutom kalkpartiklarnas gipsskikt snabbt av och frilägger ny reaktiv CaO. Då uppehållstiden är betydligt längre kan vid användning av denna teknik en relativt grov partikelfraktion användas (runt 1 mm).

I pulver- och rostpannor bör partikelstorleken för doserad kalksten inte överstiga 100 µm. Kalcineringstiden för fullständig kalcinering av en sådan partikel är omkring 1 sek vid 1000^{o}C. Då uppehållstiden i en sådan panna ligger på 1-2 sek blir kalkutnyttjandet därför dåligt (2). Den aktiva ytan är dessutom låg för stora partiklar.

2.3 Reaktioner i samband med svaveluppptagning

Kalkens upptag av svaveldioxid är i huvuddrag uppdelat i två reaktioner: kalcinering och sulfatering.

Vid kalcineringen övergår kalk eller kalksten till CaO vilken i sin tur reagerar med SO_2. Vid sulfateringen binds svaveldioxid kemiskt till kalciumoxiden.



Figur 2.1

Kalkpartikelns reaktioner (12).
Reactions of a limestone particle.

2.3.1 Kalcinering

Kalksten ($CaCO_3$) eller släckt kalk ($Ca(OH)_2$) bildar bränd kalk (CaO) enligt reaktionsformlerna:

$$CaCO_3 \xrightarrow[\text{tillförsel}]{\text{värme}} CaO + CO_2$$

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow[\text{tillförsel}]{\text{värme}} CaO + H_2O$$

Vid kalcineringen avgår koldioxid eller vattenånga beroende på utgångsmaterialet, varvid materialvolymen minskar. Detta medför att sprickor, porer och hålrum uppstår i partikeln. I och med detta ökar partikelns aktiva yta.

En stor aktiv yta eftersträvas eftersom sulfateringen är en ytreaktion.

Kalcineringen är en snabb reaktion. En partikel på 10 µm kalcineras på tiondelar av en sekund medan en 100 µm-partikel behöver 1 sek för fullständig kalcinering vid 1000°C.

Omedelbart efter att partikeln har kalcinerats börjar den sintra. Vissa föroreningar i kalken och hög temperatur påskyndar sintringen.

2.3.2 Sulfatering

Nästa steg är sulfateringen då kalciumoxiden reagerar med svaveldioxiden. Hur reaktionen exakt går till är ofullständigt känt. Summaformeln är:

$$CaO + SO_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow[\text{avgivning}]{\text{värme}} CaSO_4$$

Genom denna reaktion bildas på CaO-partikelns yta snabbt ett lager $CaSO_4$. Porer och sprickor i kalkpartikeln fylls igen av bildad $CaSO_4$ då den har 3 ggr så stor molvolym som CaO. SO_2 måste nu diffundera in genom detta skikt respektive sulfatjoner vandra in i partikeln. Detta är en betydligt långsammare process (3,4)

2.4 Effekter av askmineraler

Utländska resultat från forskning kring askmineralers påverkan finns beskrivet i (5). Här ges en kortfattad inblick.

2.4.1 Kalcinering - sintring

Kalcinering i närvaro av Na_2CO_3 eller Fe_2O_3 har lett till en minskning av partikelstorleken. För övrigt finns föga nämnt om påverkan på kalcineringssteget.

Ett flertal tillsatser ökar sintringshastigheten i olika grad. Detta beror på att föroreningar generellt har en tendens att sänka smältpunkten.

2.4.2 Sulfatering - porigensättning

Promotorer påverkar sulfateringen troligen genom att ge en genomsläppligare struktur eller en ökad jonrörlighet i ytskiktet som består av reaktionsprodukter. Framför allt vid höga temperaturer är alkalijonernas rörlighet stor.

Tillsatser har troligen ingen effekt på porigensättningen i sig.

2.4.3 Effekter på avsvavlingen

Kolaskor av normal sammansättning ger vanligen en försämrad avsvavlingsgrad. Försök med avsvavling av naturgas med svaveldioxidtillsats har gett ett sämre kalciumutnyttjande vid inblandning av kolaska.

Närvaro av alkali har en positiv totaleffekt. Alkali ökar sintringshastigheten markant men ger samtidigt en kraftig positiv effekt på sulfateringssteget.

Oxider av övergångsmetaller har i småskaliga laboratorieförsök gett en positiv effekt vid högre temperaturer. Försök med Cr_2O_3 har visat att det användbara temperaturområdet för kalkdosering har kraftigt utvidgats åt högre temperaturer.

3. EXPERIMENTELLT. SORBENTER OCH TILLSATSER

3.1 Sorbenter

Som sorbent användes kemiskt rent $CaCO_3$, (Merck puriss). För jämförelse gjordes några försök med en kommersiell kalk, Ignaberga, samt T-kalk. T-kalk är en kromhaltig kalk som fås som slaggprodukt från kromtillverkningen. Sorbenterna användes i levererat tillstånd utan ytterligare bearbetning.

3.2 Tillsatser

De askmineraler som undersöktes var tre kolaskor samt en torvaska. Kolaskorna preparerades av ett polskt, ett australiensiskt och ett amerikanskt kol (Illinois No 6). Torvaskan erhölls ur svensk torv.

Tabell 3.2 Askornas fysikaliska och kemiska egenskaper (13,14,15).
Physical and chemical properties of the ashes.

	Polish coal Polskt kol	Australian coal Australiskt kol	Ill. No 6 coal Illinois No 6 kol	Peat Torv
Chemical analyses:				
SiO_2 (%)	40.2	46.0	43.5	74.2
Al_2O_3 (%)	19.6	31.6	21.3	9.5
Fe_2O_3 (%)	10.2	3.73	17.5	2.84
CaO (%)	8.4	7.6	5.5	2.64
MgO (%)	4.8	1.13	1.20	2.41
Na_2O (%)	1.80	0.05	0.85	2.17
K_2O (%)	2.42	0.53	2.00	2.84
Li_2O (%)	0.04	0.04	0.04	<0.001
P_2O_5 (%)	0.73	2.44	0.58	0.83
TiO_2 (%)	0.91	1.78	1.06	0.37
SO_3 (%)	10.8	4.51	4.84	1.08
B/A-index	0.45	0.17	0.41	0.15
R_S-index	(0.28)	(0.11)	0.63	0.029
R_F-index	(0.81)	(0.01)	0.35	0.33
T_{CV} (°C)	1194	1438	1202	
η_{1260} (poise)	375	2561	638	
η_{1427} (poise)	65	509	74	
Ash melting behaviour (red atm):				
softening (°C)	1130	1280	1140	1140
half spheric point (°C)	1220	1440	1190	1360
melting point (°C)	1230	1500	1250	1440

För att få inblick i en eventuell påverkan på kalken av glasbildande mineraler användes sodaglaspulver som tillsats för bildande av lättsmältande silikater.

Vår målsättning med tillsats av oorganiska kemikalier var att få med tillsatser som enligt litteraturen hade verkat som inhibitor, promotor eller varit indifferenta. Uppgifterna om en tillsats har positiv eller negativ effekt på avsvavling varierar dock i litteraturen. Med stöd av (6) valdes NaCl (inhibitor), Fe_2O_3 (indifferent) och K_2CO_3 (promotor). Dessutom togs Cr_2O_3 med som en helt annan typ av promotor, som i utländska försök visat kraftig inverkan.

Tabell 3.3

Kemikaliernas fysikaliska egenskaper
Physical characteristics of additives

	Smältpunkt °C Melting point	Kokpunkt °C Boiling point
NaCl	801	1413
K_2CO_3	891	sönderfaller decomposes
Glas	∿1100	
Fe_2O_3	1594	
Cr_2O_3	2266	4000
$CaCO_3$	1339	sönderfaller decomposes

I falltubsugnen kalcineras K_2CO_3 snabbt till K_2O. Övriga kemikalier är i stort sett oförändrade av temperaturhöjningen.

3.3 Beredning av tillsatser

För framtagning av askmineraler askades motsvarande kol och torv in. Detta gjordes genom att bränslet upphettades i en elektrisk ugn vid 900°C under lufttillträde.

Askan maldes och kontrollsiktades genom en 63 µm sikt.

Även tillsatskemikalierna maldes ned till mindre partikeldiametrar, <63 µm.

För att motverka upptag av fukt förvarades sorbenter och tillsatser i värmeskåp vid 55°C.

4. EXPERIMENTELLT. UTRUSTNING

4.1 Falltubsugn

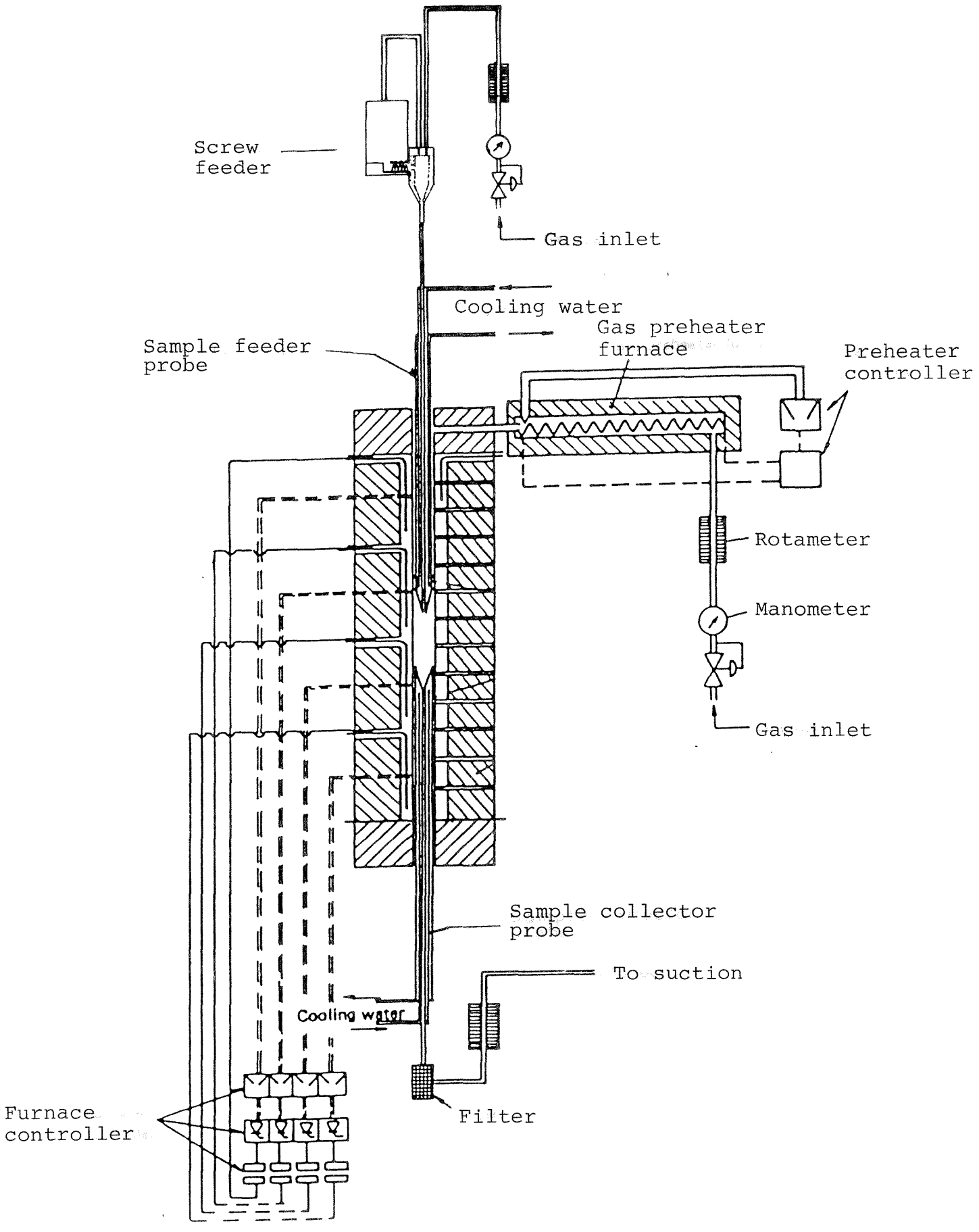
Vid försöken har Studsviks falltubsugn (DTF) använts. Den finns utförligt beskriven i (7), och användes som ovan nämnt även i KTH-projektet: Avsvavling genom kalkinblåsning - försök i falltubsugn.

Falltubsugnen består av ett vertikalt aluminiumoxidrör i vilket man får ett laminärt gasflöde. Röret har en inre diameter på 55 mm och en längd av 2.40 m. Det är omgivet av elektriska värmeelement och isolering samt ytterst ett stålhölje.

Ugnen är uppdelad i fyra zoner med individuell temperaturreglering. Under försöken var alla zoner inställda på samma temperatur. Den maximala ugnstemperaturen är 1500^{o}C.

Innan gasen strömmar in i ugnen förvärms den i en gasförvärmare. Den ger en maximal utgående gastemperatur av 1200^{o}C. Vid övergången från förvärmaren till falltubsugnen kyls gasen ca 200^{o}. Ugnens översta zon används därför också för uppvärmning av gasen. Gasflödet i ugnen var i dessa försök så lågt att gasen var uppvärmd efter en kort sträcka i ugnen.

Med en vattenkyld inmatningssond förs partiklarna in i ugnen. Sonden mynnar strax under gasintaget i ugnen. Partiklarna faller sedan i ugnen med en hastighet som bestäms av gasflödet. Efter en viss sträcka (= uppehållstid) sugs partiklarna ut med en vattenkyld provsamlingssond vars höjd i ugnen kan regleras. Partiklarna uppsamlas på ett filter för vidare analys och karakterisering.

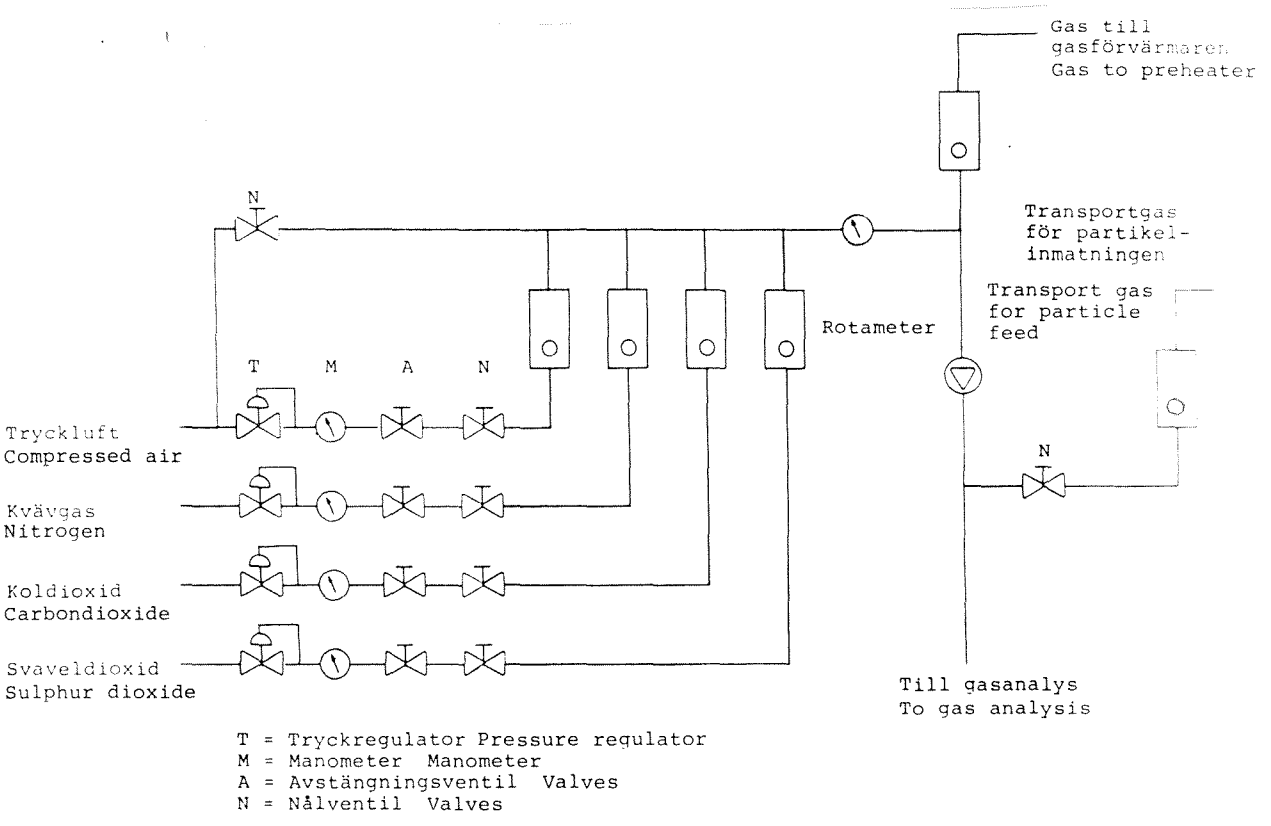


Figur 4.1

Schematisk bild över falltubsugnen.
Schematic of drop tube furnace.

4.2 Gasförsörjning

För att förse falltubsugnen med en simulerad rökgas blandades CO_2, N_2 och SO_2 från flaskpaket med luft från tryckluftssystemet. Gassammansättningen bestämdes kontinuerligt med gasanalysinstrument.



Figur 4.2

Falltubsugnens gasförsörjningssystem.
Gas feed system to drop tube furnace.

4.3 Doserutrustning

För dosering av kalkpulvret användes en skruvdoserare utrustad med vibrator. Skruven drevs med en varvtalsreglerad motor. Under försöken användes två olika skruvar beroende på pulvrets olika matningsegenskaper.

Doseraren utfördes gastät, och med hjälp av transportluft fördes de utmatade partiklarna till ugnens reaktionsdel.

5. UTFÖRANDE

5.1 Försöksserier

Försöken är uppdelade i 4 serier. Inom serierna har uppehållstiden och tillsatsmängden varit den samma. Temperaturen och det tillsatta ämnet har varierats.

Vid flertalet av försöken har kemiskt ren $CaCO_3$ använts. Prov utan någon tillsats betecknas som referens. I några enstaka försök användes två kalksorter som jämförelse: Ignaberga och T-kalk. Inga ytterligare tillsatser gjordes i dessa försök.

Försöksserie	Tillsats	Uppehållstid
1	5 %	2 s
2	5 % aska + 5 % kemikalie	2 s
3	5 %	1 s
4	10 %	2 s

5.2 Ca/S-förhållande

Att dosera pulver i små mängder är mycket besvärligt. För att få godtagbar jämnhet i doseringen behövdes en matning av ca 0.5 g kalk/min.

Gasflödet i falltubsugnen är litet i jämförelse med den doserade kalkmängden. För att få så likartade förhållanden som möjligt mellan olika prov har SO_2 tillsatts i överskott, med svaveldioxidhalter i ugnen kring 6-8000 ppm.

Det beräknade Ca/S-förhållandet var under försöksserie 1 0.9, och under försöksserie 2, 3 och 4 0.7. Dessa värden är teoretiska och gäller

under ideala betingelser. Beroende på svårigheter att få en jämn kalkdosering har den praktiska Ca/S-kvoten varierat.

5.3 Gasflöde, uppehållstid och temperatur

Gasflödet i ugnen var under försöksserie 1, 2 och 4 1.6 Nm^3/h. Under försöksserie 3 var gasflödet 3.2 Nm^3/h. Transportgasflödet för kalken var under alla försök 0.22 Nm^3/h. Detta ger beräknade uppehållstider i ugnen av 2.0 respektive 1.0 sek.

Försöken gjordes vid ugnstemperaturerna 1000, 1200 och 1300°C. Kompensation för temperaturens inverkan på gasvolymen och i sin tur på uppehållstiden gjordes genom att justera provtagningssondens höjd i ugnen.

5.4 Gassammansättning

Under försöken användes en gasblandning med konstant sammansättning av O_2, CO_2 och N_2 enligt:

5.0 % O_2
15 % CO_2
80 % N_2

Till denna sattes SO_2 enligt:

6000 ppm SO_2 Försöksserie 1
8000 ppm SO_2 Försöksserie 2, 3 och 4

Halterna O_2, CO_2 och N_2 hölls hela tiden konstanta under försökets gång. Det fanns vissa problem med att få en stabil förångning av SO_2, vilket medförde fluktuationer i SO_2-koncentrationen. SO_2 fanns ändå alltid i överskott.

Ett byte av SO_2-analysinstrument gav möjlighet att öka SO_2-överskottet fr o m försöksserie 2.

Ursprungligen planerades att rökgasblandningen även skulle innehålla vattenånga. Försök med insprutning av överhettad vattenånga gav stora problem med kondensation av vatten på sonder och på filtret. Uppvärmning av filterkassetten i kombination med vattenångan ger risk för att kalciumoxiden tar upp svaveldioxid på filtret. Svaveldioxid och vattenånga skulle dessutom orsaka kraftig korrosion i luftförvärmaren. Vatteninblandning slopades.

5.5 Försökens längd

Försöken pågick normalt 15 min för varje prov. Vissa försök tog längre tid framför allt på grund av att kalkdoseringen krånglade, och stora insatser krävdes innan rimligt stabildrift uppnåddes. Kalkens matningsegenskaper varierade kraftigt med de fysikaliska egenskaperna för respektive tillsats.

5.6 Försökens gång

Tillsats och sorbent vägdes upp och blandades noggrant. Pulvret hälldes i skruvdoseraren och 0.5 g kalkpulver/min doserades. Kalken blåstes med transportgasen in i ugnens reaktionsdel där den upphettades snabbt. Kalkpartiklarna följde med gasströmmen genom ugnen. Den reagerade kalken infångades med insamlingssonden och samlades upp på filterpappret.

5.7 Analyser

Kalcineringsgraden bestämdes gravimetriskt genom vägning av prov före och efter upphettning i en elektrisk ugn vid 950°C under en timme. Oreagerat $CaCO_3$ i provet omvandlas vid upphettning till CaO. Kalcineringsgraden beräknas på molbasis genom formeln.

$$\text{Kalcineringsgrad} = \frac{CaO}{CaO+CaCO_3} \left(\frac{mol}{mol}\right)$$

Samtliga prov har analyserats på total-kalcium och total-svavel för beräkning av kalciumutnyttjandegraden. Analyserna har gjorts med röntgenfluorescens och utförts av Miljökonsulterna i Studsvik (MKS).

Instrumentet var en
Philips PW 1410 röntgenspektrometer med en
PW 1140 röntgengenerator och
PW 1370 beräkningsutrustning.

$$\text{Sulfateringsgrad} = \frac{CaSO_4}{CaCO_3+CaO+CaSO_4} \left(\frac{mol}{mol}\right)$$

9 utvalda prov sändes till Chalmers Tekniska Högskola för BET-areaanalys. Analyserna gjordes vid institutionen för Teknisk Kemi på en DIGISORB 2600 (Micromeritics) med N_2.

Proverna förbehandlas genom uppvärmning i vakuum under en timme vid 100°C.

Analys i svepelektronmikroskop gjordes av prov i försöksserie 1 (1200°C), försöksserie 2 - polsk aska (1200°C), samtliga ingående kalkmaterial samt för ytterligare ett antal utvalda prov. Analysen gjordes vid Studsvik med ett JEOL 35 CF instrument.

6. RESULTAT

6.1 Kalcineringsgrad

Kalcineringsgraden för den använda kvaliteten ren $CaCO_3$ bestämdes separat i falltubsugnen genom att göra prov enligt ovan men utan någon SO_2 i ugnsgasen.

Kalcineringsgraden bestämdes till 89.5 % med dubbelprov.

6.2 Kalciumutnyttjande

Resultaten från de genomförda försöken redovisas som en serie stapeldiagram. Graden av kalciumutnyttjande ges i %, och staplarna representerar olika tillsatser till kalken och olika temperaturer.

Den i diagrammen angivna temperaturen avser gastemperaturen. Partikeltemperaturen kan genomgående förutsättas vara lägre än gastemperaturen, sannolikt med upp till 100°C temperaturdifferens (möjligen ännu högre vid den lägsta temperaturnivån).

Ref(erens) anger prov med $CaCO_3$ men utan extra tillsats.

Korrigering för de tillsatta askornas innehåll av kalcium, alkali och svavel har ej gjorts.

Tillsatsmängden 5 % är liten. De respektive askornas koncentration av kalcium och svavel är av samma storleksordning. Tillsatsens innehåll av kalcium etc motsvarar således ca 0.2 % av provet, vilket får anses vara försumbart.

Då tillsatsen utgörs av NaCl respektive K_2CO_3 bildas åtminstone av K_2CO_3 reaktiv oxid i ugnen som i sig binder SO_2. Tillsatsens effekt som promotor redovisas både med och utan korrektion för detta. Vid korrektionen har antagits att alkalin tar upp SO_2 till 100 %.

Alla nedanstående resultat utom referensproven baseras på enkelprov. Referensprov har genomförts som dubbelprov.

Vid vissa försöksserier har enstaka försök avvikit från ett mer allmänt mönster för respektive serie. Sannolikt är dessa avvikelser huvudsakligen ett resultat av ojämna inmatningsförhållanden och/eller ojämn partikel-partikelkontakt.

Upptag av SO_2 på filterkakan mättes genom att rent kalciumkarbonat utan tillsats fick passera ugnen. Ingen SO_2 fanns då i ugnsgasen.

Efter 15 min stoppades doseringen och SO_2 kopplades på till ugnen. SO_2 i samma koncentration som under de andra försöken passerade nu filterkakan. Efter 15 min avbröts försöket. Analys av filterkakan visade att 2.4 % av kalciumjonerna var bundna till svavel som tagits upp på filtret.

6.2.1 Reproducerbarhet

Reproducerbarhet mellan olika försök och försöksserier undersöktes genom att då och då genomföra referensprov med kalk utan tillsats. Samtliga dessa prov gjordes vid 1000°C. Totalt gjordes nio prov. Resultaten framgår av Diagram 6.1.

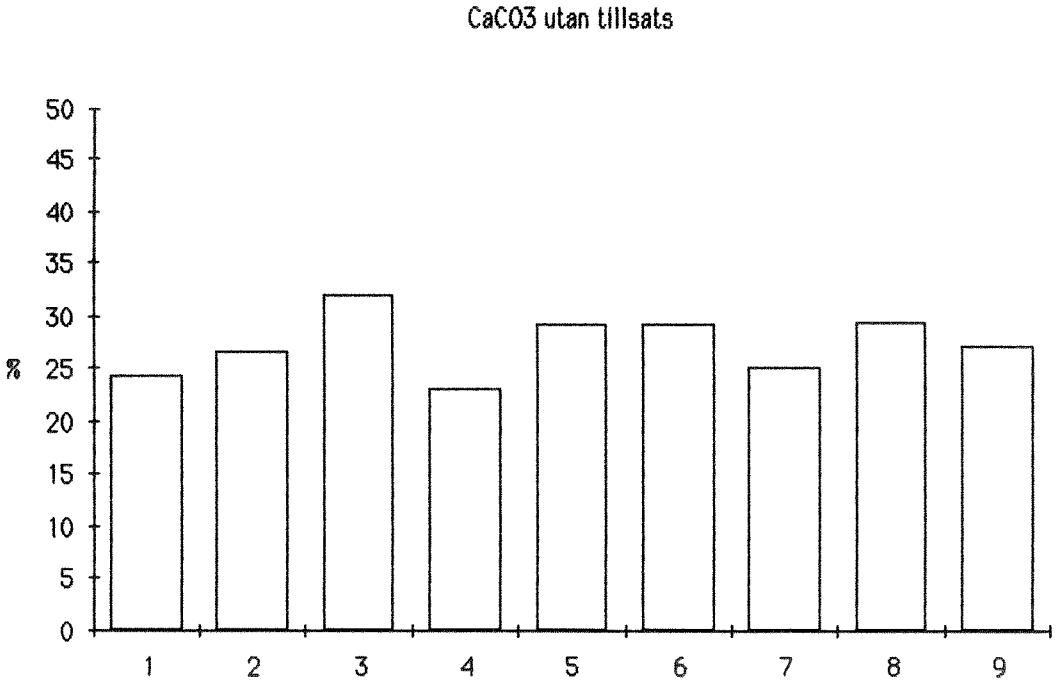


Diagram 6.1

Kalciumutnyttjandegrad.
Temperatur 1000°C. Uppehållstid 2 s.
Calcium utilization for pure $CaCO_3$ without additives.
Temperature 1000°C. Residence time 2 s.

Reproducerbarheten får anses vara acceptabel för denna typ av försök. Resultaten visar samtidigt att smärre skillnader (<5 %) mellan enstaka prov ej bör uppfattas som signifikanta. En mer ingående statistisk utvärdering av försöksserie 2 redovisas i Bilaga 1.

6.2.2 Försöksserie 1 med 5 % dosering av en tillsats

Resultaten från försök med kalk med 5 % tillsats av olika askor redovisas i Diagram 6.2.

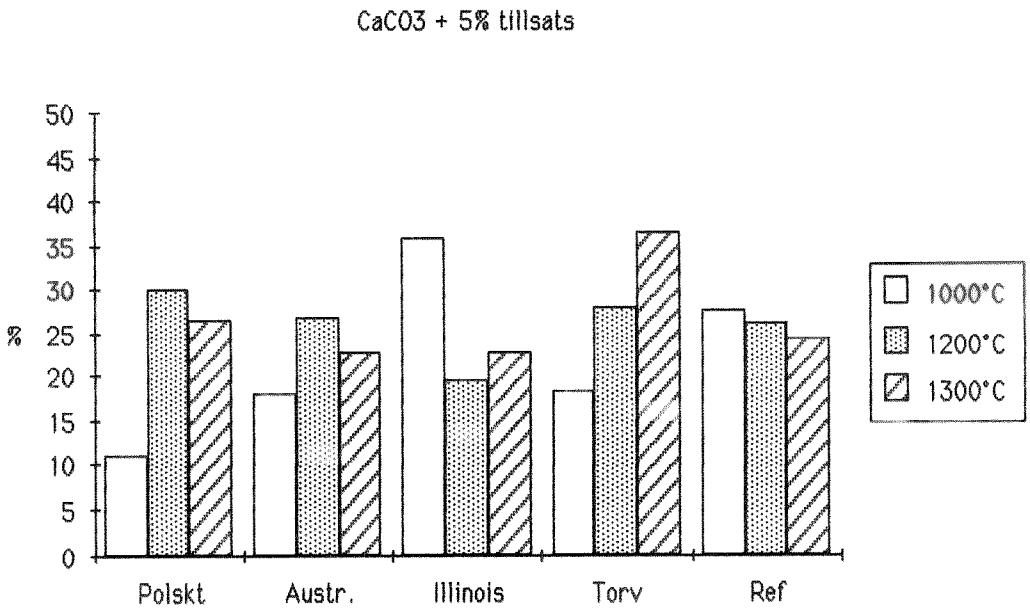


Diagram 6.2

Kalciumutnyttjandegrad vid tillsats av olika askor. Uppehållstid 2 s.
Calcium utilization with addition of different ashes. Residence time 2 s.

Spridningen är avsevärd och till synes osystematisk mellan de olika försöksbetingelserna. Detta bör inte förvåna. De olika askorna har klart skilda sammansättningar och kan förväntas ge olikartade effekt- respektive temperaturberoenden. I flertalet fall har tillsats av aska orsakat en viss minskning av svavelinfångningen.

I Diagram 6.3 redovisas resultaten från försök med kalk med tillsats av 5 % av olika oorganiska föreningar.

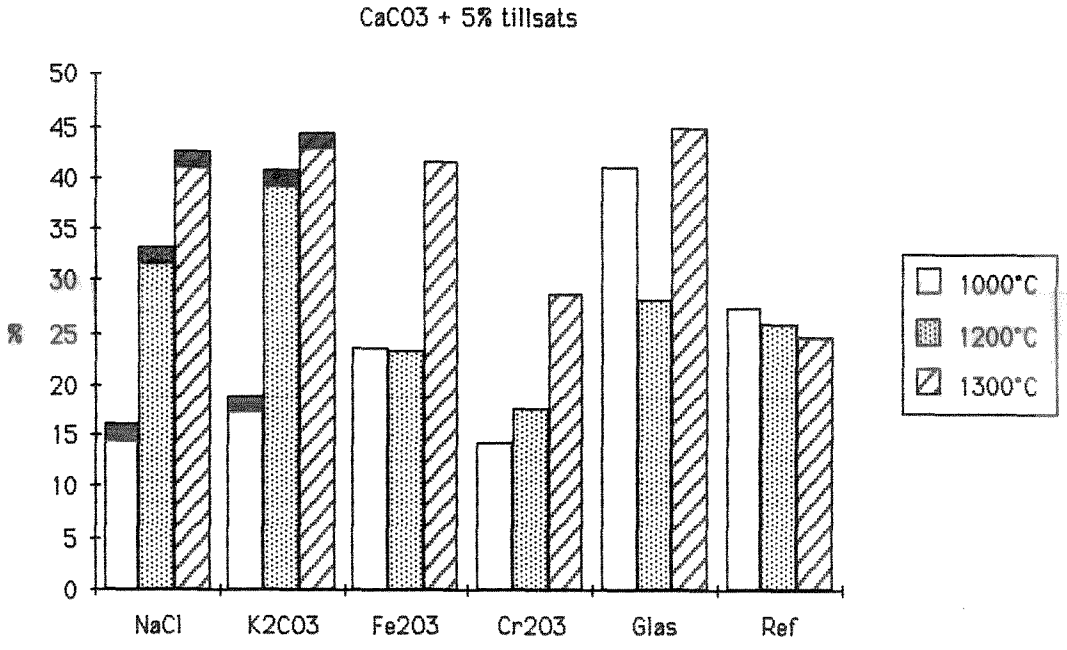


Diagram 6.3

Kalciumutnyttjandegrad vid tillsats av oorganiska föreningar. Uppehållstid 2 s.
Calcium utilization with addition of different inorganic compounds. Residence time 2 s.

Mörka delar på staplarna anger korrektion för den tillsatta alkalins egen bindning av SO_2.

Tillsats av alkalihaltiga kemikalier har gett en markant förbättrad SO_2-upptagning för kalken vid högre temperaturer. Tillsats av kromoxid har medfört en minskad SO_2-upptagning vid de lägre temperaturerna.

Tillsats av Fe_2O_3 respektive silikat (glas) har ej gett entydiga indikationer. Försöken antyder att dessa tillsatser kan ha en positiv effekt vid högre temperaturer

Diagram 6.4 visar en jämförelse mellan den normalt använda $CaCO_3$-kvaliteten och två kommersiella kalksorter. Inga ytterligare tillsatser har här gjorts.

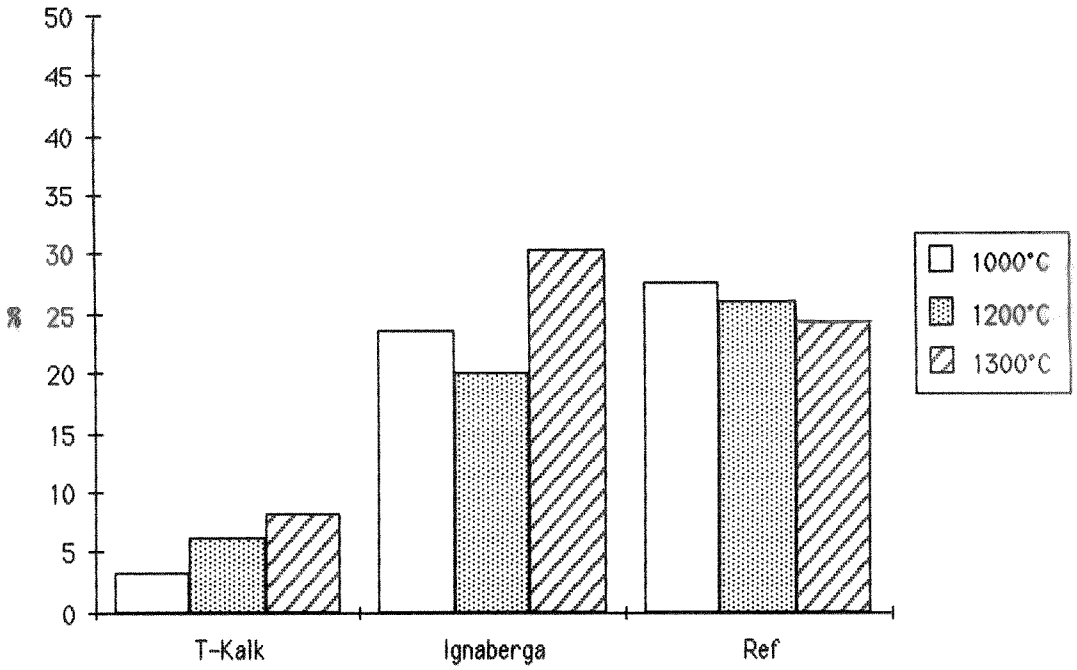


Diagram 6.4

Kalciumutnyttjandegrad för olika kvaliteter $CaCO_3$. Uppehållstid 2 s.
Calcium utilization for different grades of $CaCO_3$. Residence time 2 s.

Ignaberga-kalken uppvisar en SO_2-upptagning av samma storleksordning som referenskalken. T-kalk har vid alla temperaturer uppvisat en drastiskt lägre SO_2-upptagning.

6.2.3 Försöksserie 2 med 5 % dosering av två tillsatser samtidigt

I Diagram 6.5 redovisas försök med kalk där 5 % NaCl doserats samtidigt med 5 % tillsats av olika kolaskor.

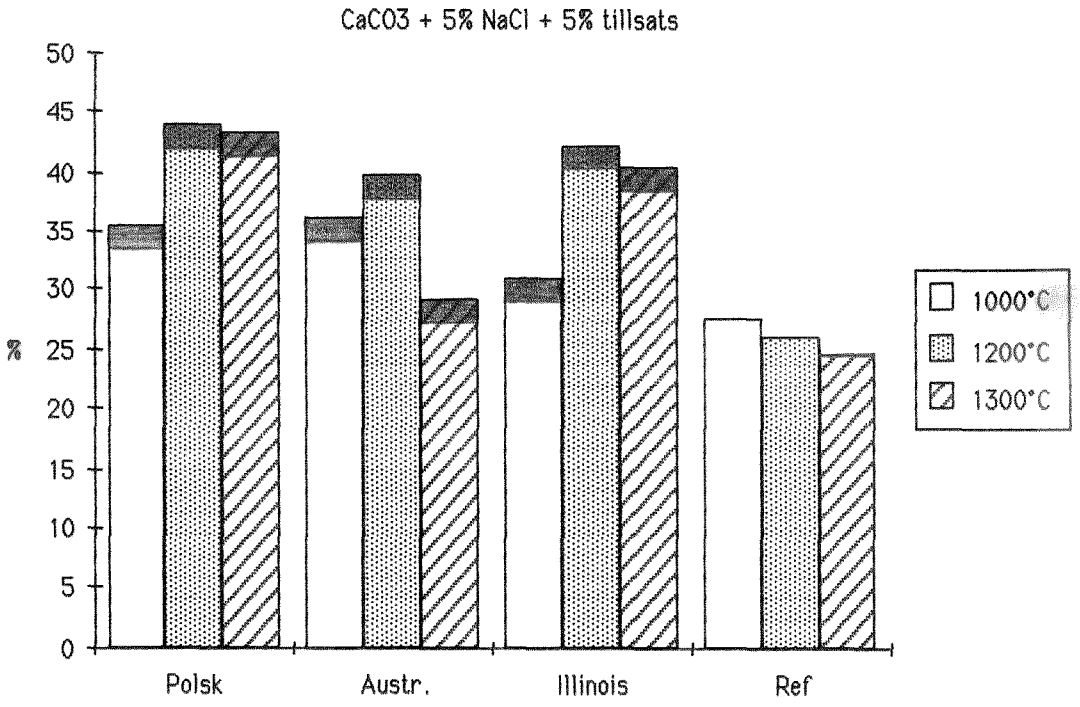


Diagram 6.5

Kalciumutnyttjandegrad vid samtidig tillsats av NaCl och kolaska. Uppehållstid 2 s.
Calcium utilization with simultaneous addition of NaCl and coal ash. Residence time 2 s.

De mörka delarna av staplarna visar korrektionen för det tillsatta natriets egen SO_2-bindning.

Tillsats av natriumklorid har genomgående förbättrat kalkens SO_2-upptagning. Möjligen föreligger en tendens till starkare effekt av NaCl vid högre temperatur.

Försök med kalk och samtidig tillsats av 5 % K_2CO_3 och 5 % aska redovisas i Diagram 6.6.

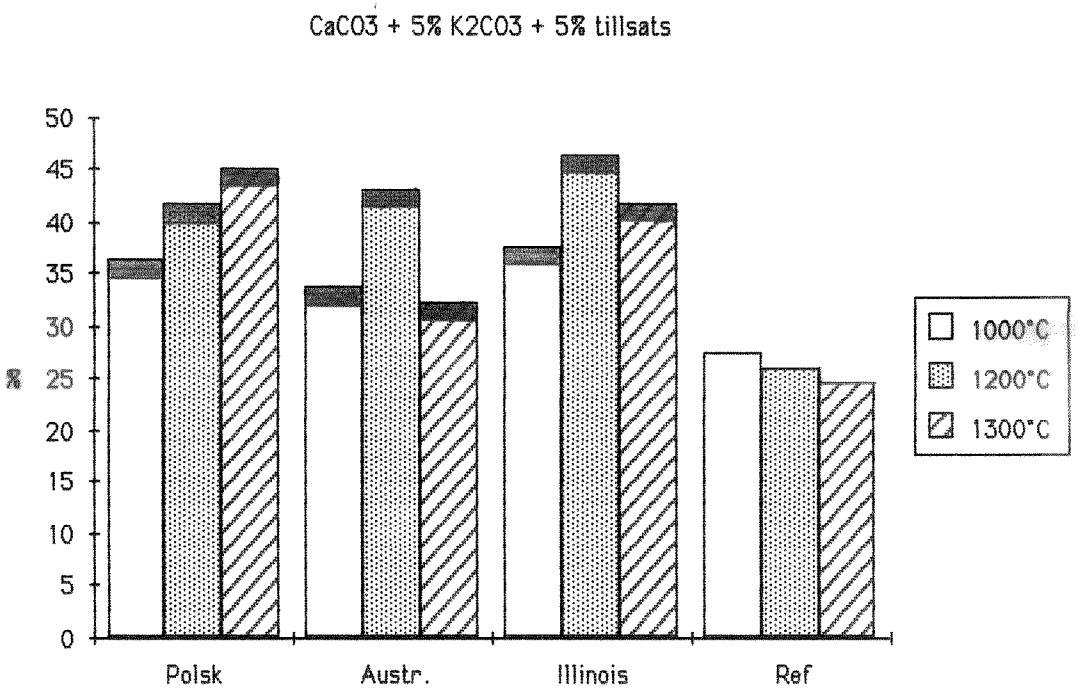


Diagram 6.6

Kalciumutnyttjandegrad vid samtidig tillsats av K_2CO_3 och aska. Uppehållstid 2 s.
Calcium utilization with simultaneous addition of K_2CO_3 and coal ash. Residence time 2 s.

Staplarnas mörka del är korrektion för kaliets upptag av SO_2.

Även en tillsats av K_2CO_3 har genomgående höjt kalciumutnyttjandet i närvaro av de olika kolaskorna. Återigen finns en tendens till starkare promotoreffekt vid högre temperatur.

I Diagram 6.7 visas resultaten från försök med kalk och samtidig tillsats av 5 % Fe_2O_3 och 5 % aska.

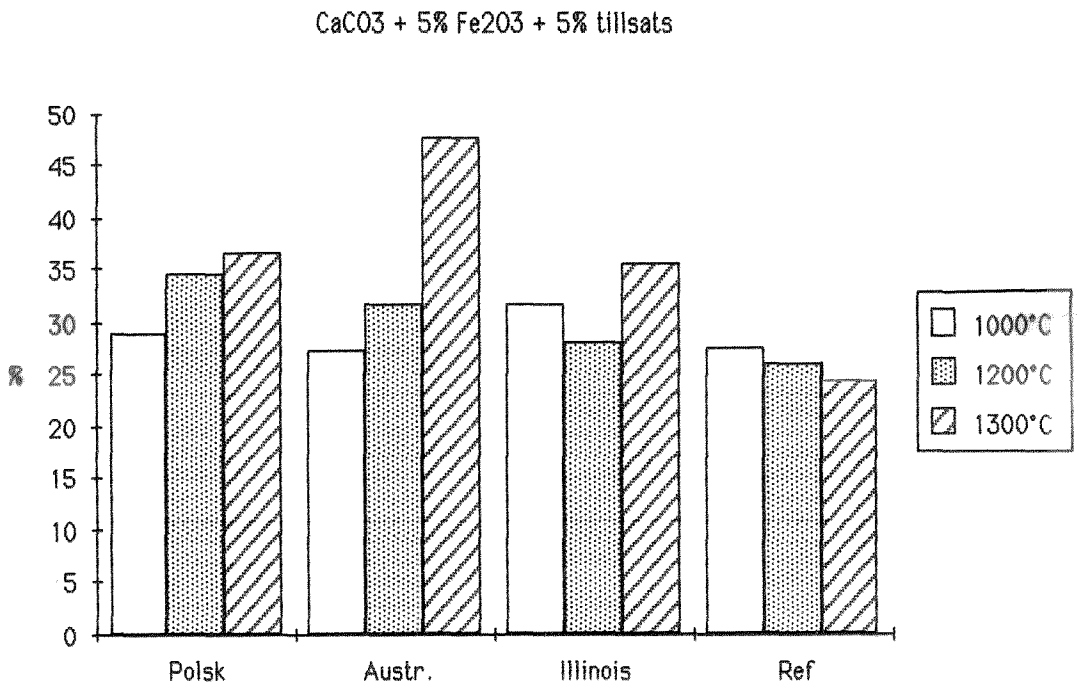


Diagram 6.7

Kalciumutnyttjandegrad vid samtidig tillsats av Fe_2O_3 och aska. Uppehållstid 2 s.
Calcium utilization with simultaneous addition of Fe_2O_3 and coal ash. Residence time 2 s.

Försöken antyder en svag promotoreffekt av Fe_2O_3-tillsats. Det finns återigen en tendens till större effekt vid högre temperatur, i synnerhet för den australiensiska kolaskan som i sig är Fe_2O_3-fattig.

6.2.4 Försöksserie 3 med kortare uppehållstid, 1 s

I Diagram 6.8 visas resultat från försök med kalk med 5 % tillsats och endast 1 s uppehållstid. Referensproven utgörs i detta fall av enkelprov.

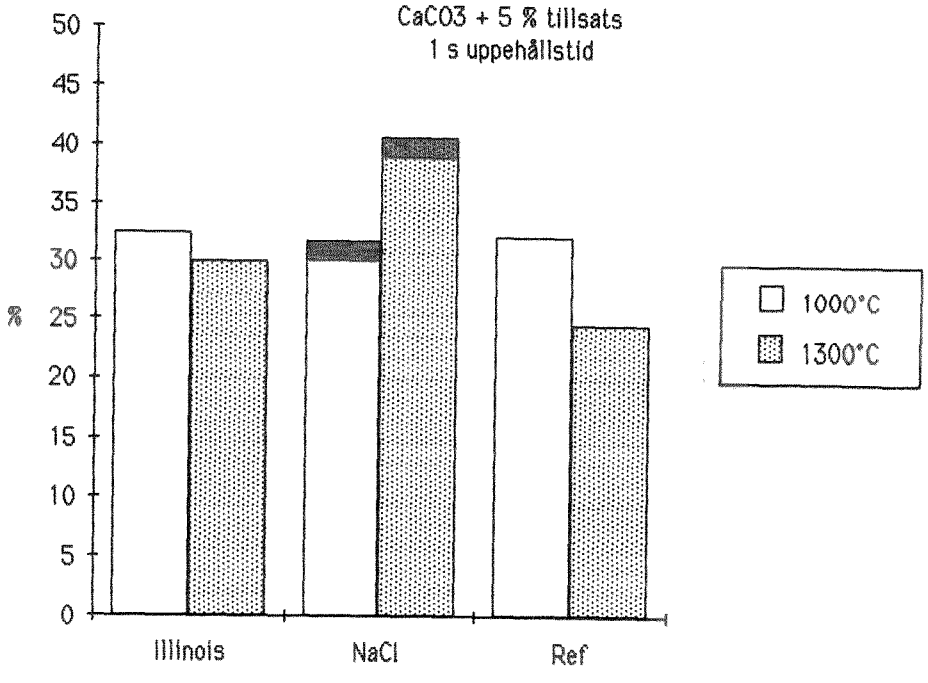


Diagram 6.8

Kalciumutnyttjandegrad vid kortare uppehållstid (1 s). Uppehållstid 1 s.
Calcium utilization at shorter residence time (1 s). Residence time 1 s.

De mörka delarna av staplarna är korrektion för natriets upptag av SO_2.

Den enda påtagliga effekten erhålls med NaCl-tillsats vid den högre temperaturen, 1300°C, där en påtaglig promotoreffekt kan ses.

Man kan se samma typ av inverkan av temperaturen för de olika fallen som vid 2 s uppehållstid, men skillnaderna mellan försök vid olika temperaturer är mer påtagliga vid den längre uppehållstiden, se Diagram 6.9.

Kalk med 5 % tillsats. 2 s uppehållstid.

För jämförelse med Diagram 6.8.

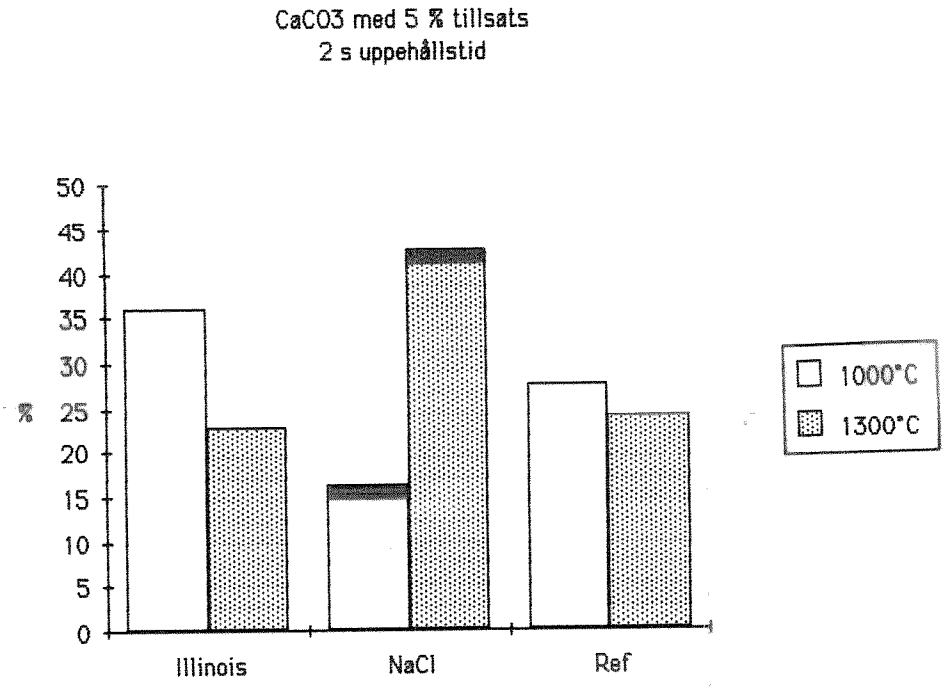


Diagram 6.9

Kalciumutnyttjandegrad vid längre uppehållstid (2 s). Uppehållstid 2 s.
Calcium utilization at longer residence time (2 s). Residence time 2 s.

6.2.5 Försöksserie 4 med dosering av större tillsatsmängd

I Diagram 6.10 redovisas resultaten från försök med kalk vid 1200°C, där mängden tillsats fördubblats och satts till 10 %.

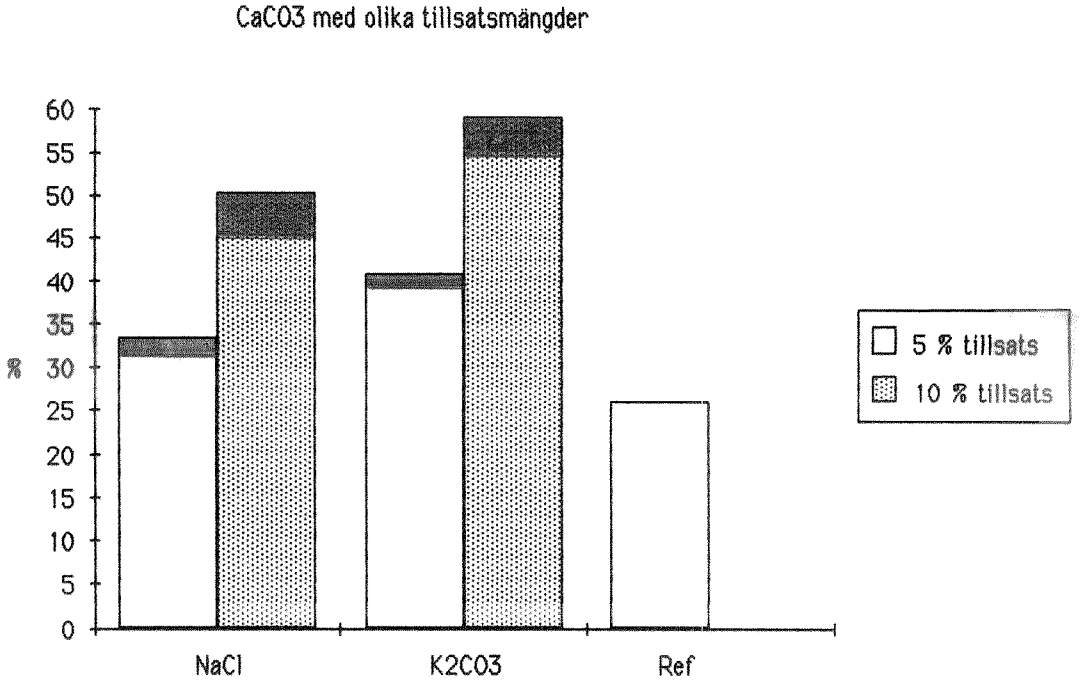


Diagram 6.10

Kalciumutnyttjandegrad vid olika tillsatsmängder. Temperatur 1200°C. Uppehållstid 2 s.
Calcium utilization with different quantities of additives. Temperature 1200°C. Residence time 2 s.

Som synes erhålles en kraftigt ökad SO_2-upptagning vid större dosering av tillsatser med promotoreffekt.

6.3 Aktiv yta

BET-arean bestämdes för nio sulfaterade prov från försöksserie 1. Resultaten framgår av Diagram 6.11, och visar på en påtaglig spridning mellan proven. Inga statistiskt signifikanta tendenser kan påvisas.

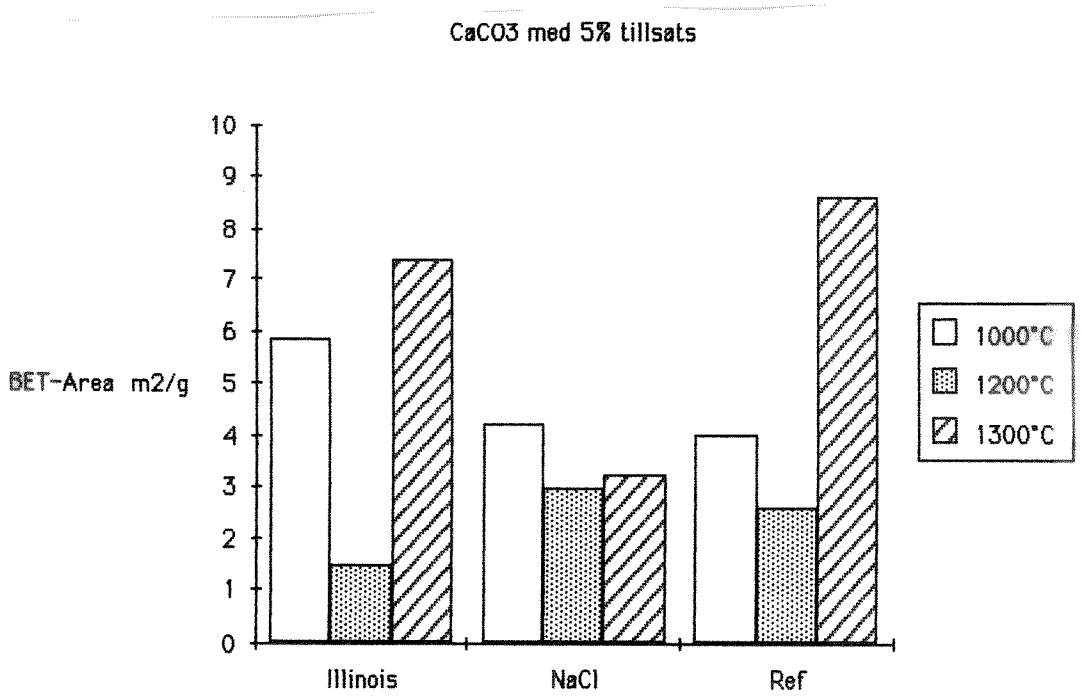


Diagram 6.11

BET-area för några sulfaterade prov.
Uppehållstid 2 s.
Surface area for some sulphated samples.
Residence time 2 s.

6.4 SEM-analyser

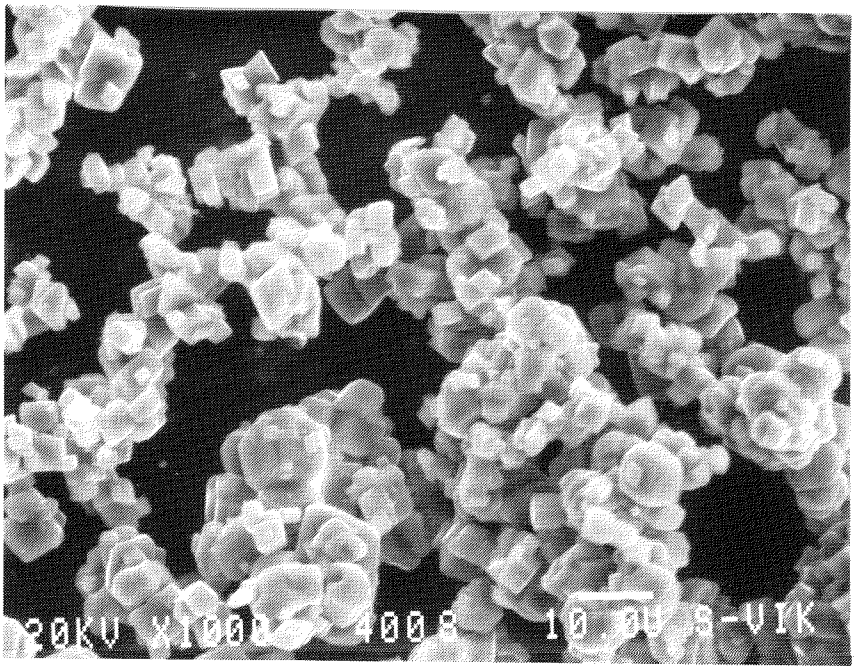
Analys i svepelektronmikroskop gjordes för ett antal utvalda prov som genomgått en försökscykel i falltubsugnen. Även de oreagerade kalkerna undersöktes. Proven undersöktes visuellt och en kvalitativ elementaranalys gjordes. Nedan visas ett antal bilder med typiska drag för respektive prov. Bilderna är tagna vid 1000x förstoring där inget annat anges. Linjalstrecket i bildernas nederkant visar då längden 10 µm.

Vid elementaranalysen är känsligheten genomgående större för tyngre atomer. Natrium är det lättaste ämne som kan detekteras med här använd teknik.

Analystiden har för varje prov valts så att antalet pulser från kalcium har nått ett toppvärde. En kvantitativ jämförelse mellan olika prov kan ej göras.

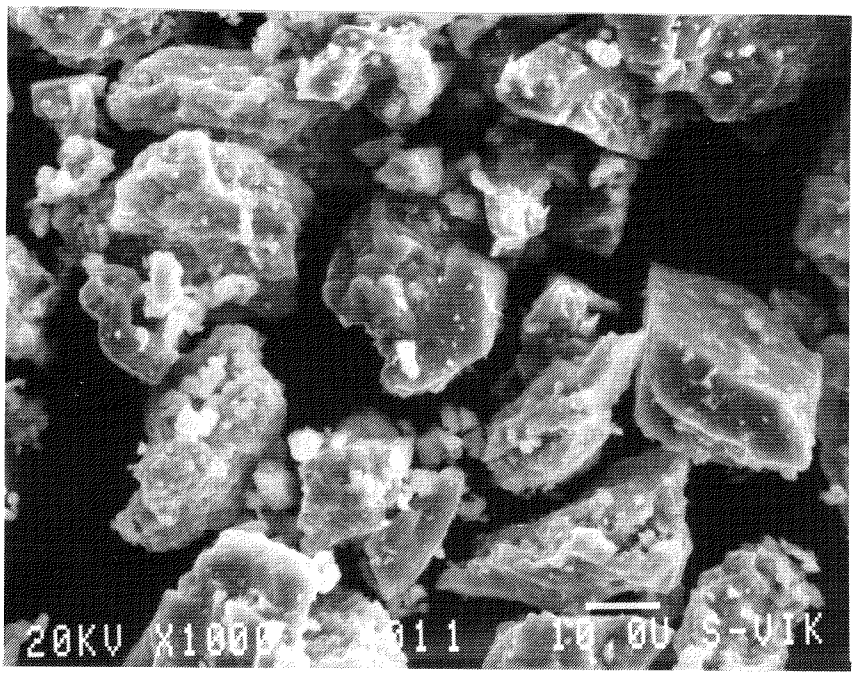
6.4.1 Oreagerade sorbenter

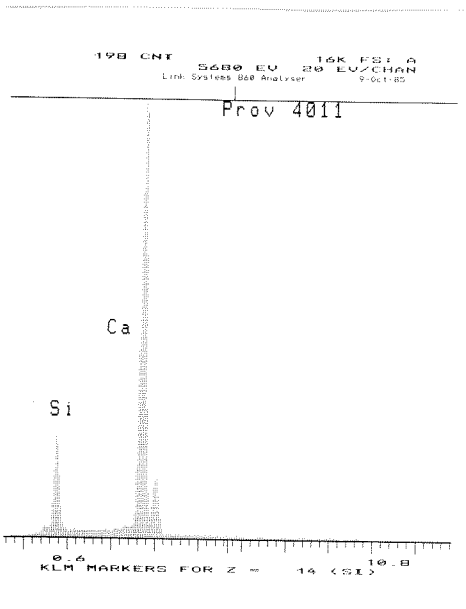
I Figur 6.1-6.3 visas partikelstorlek och typiska drag för de tre använda kalkkvaliteterna i oreagerad form.



Figur 6.1

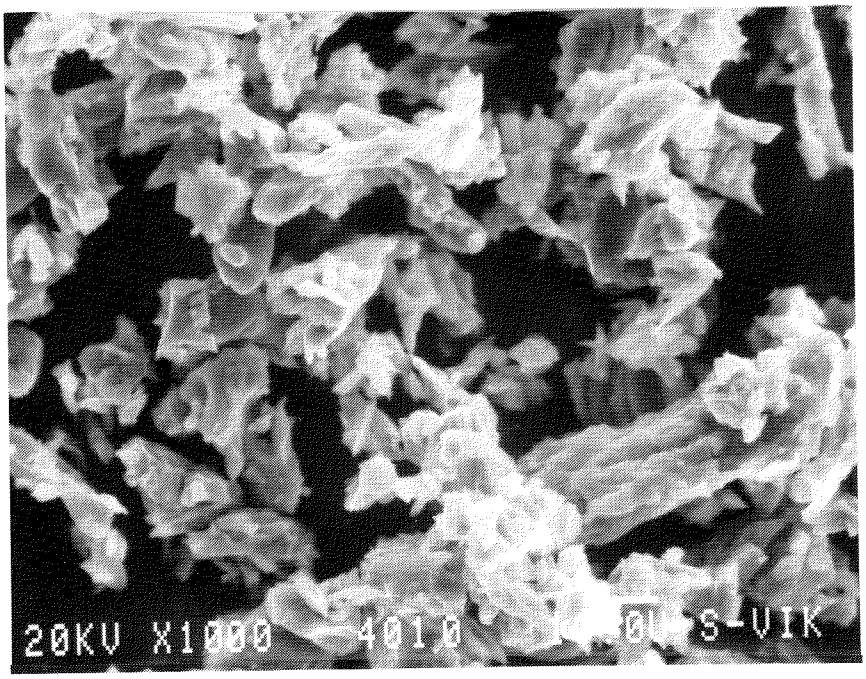
Ren $CaCO_3$.
Pure $CaCO_3$.

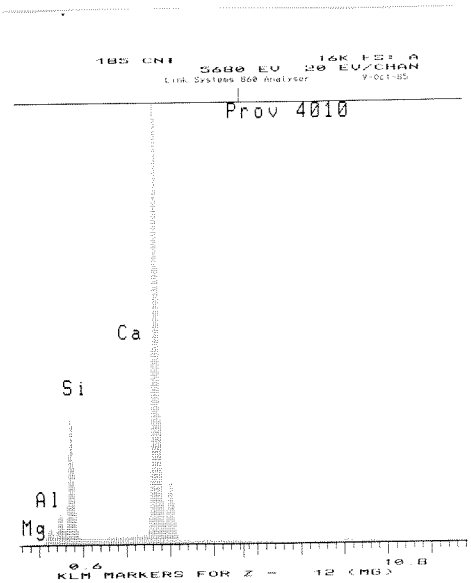




Figur 6.2

Ignaberga kalksten 0-60.
Commercial limestone Ignaberg 0-60.



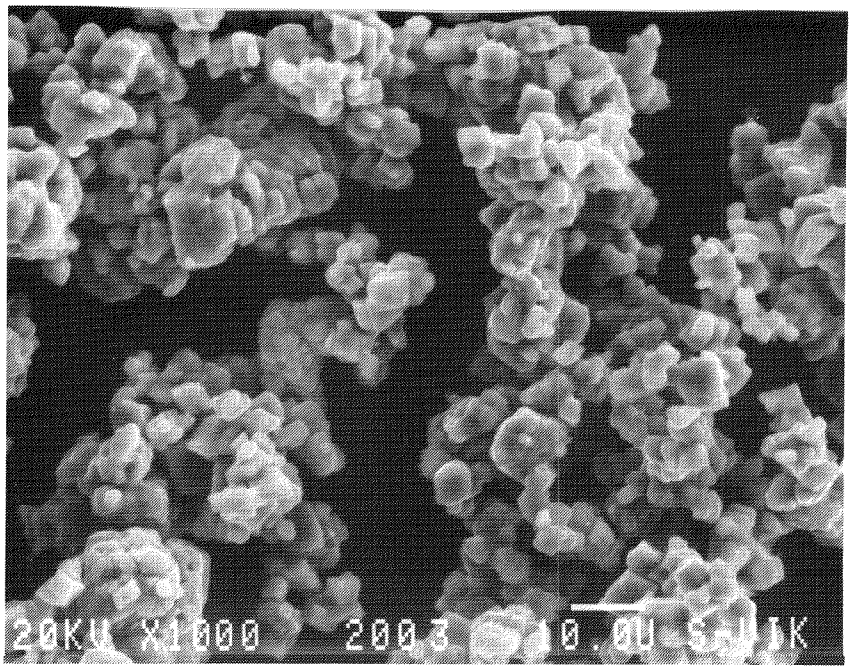


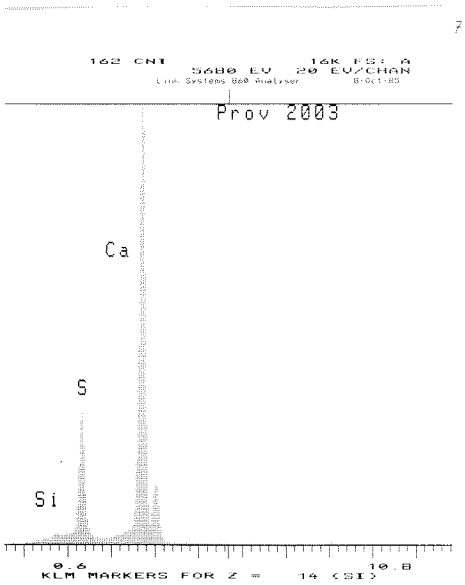
Figur 6.3

T-kalk.
Commercial slag product T-kalk.

6.4.2 Sorbenter efter reaktion i falltubsugn

Figur 6.4-6.6 visar utseendet hos sorbentprov som genomgått kalcinering och sulfatering i falltubsugnen. Försöken har här genomförts utan extra tillsatser till kalken.





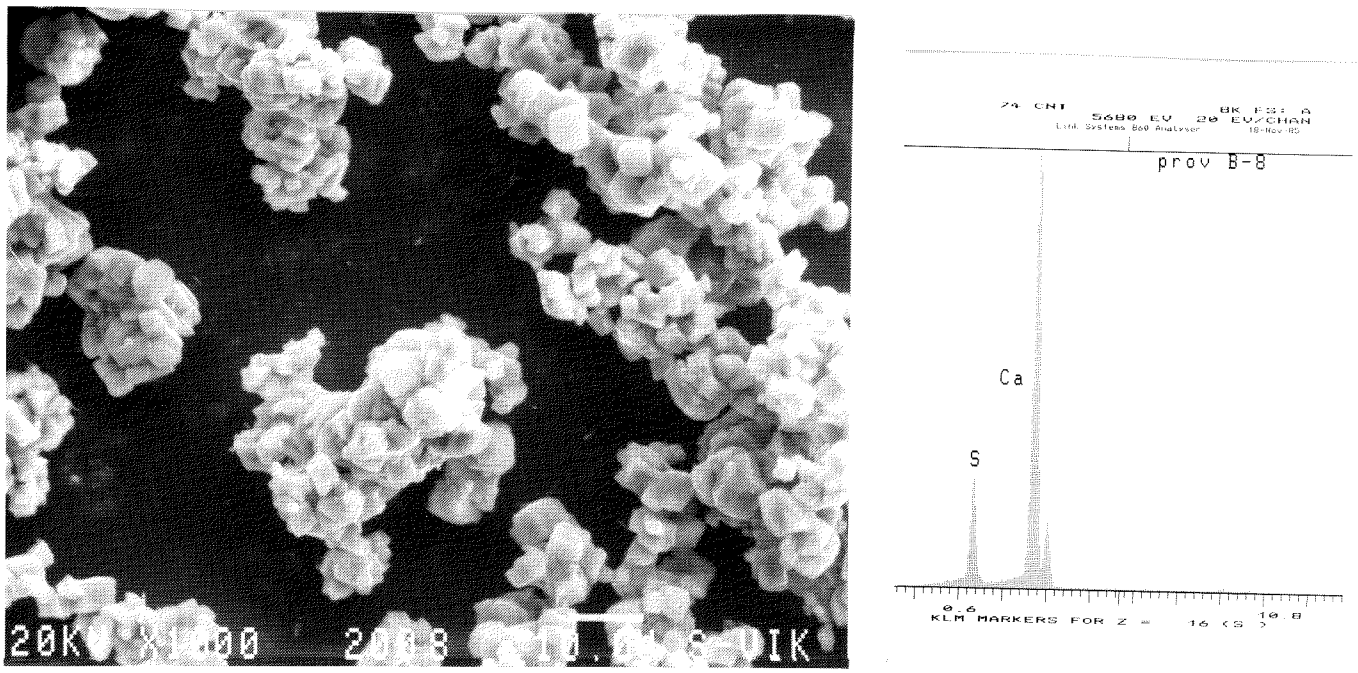
Figur 6.10

1200°C $CaCO_3$ + 5 % torvaska.
1200°C $CaCO_3$ + 5 % peat ash.

6.4.4 Prov med 5-10 % kemikalietillsats

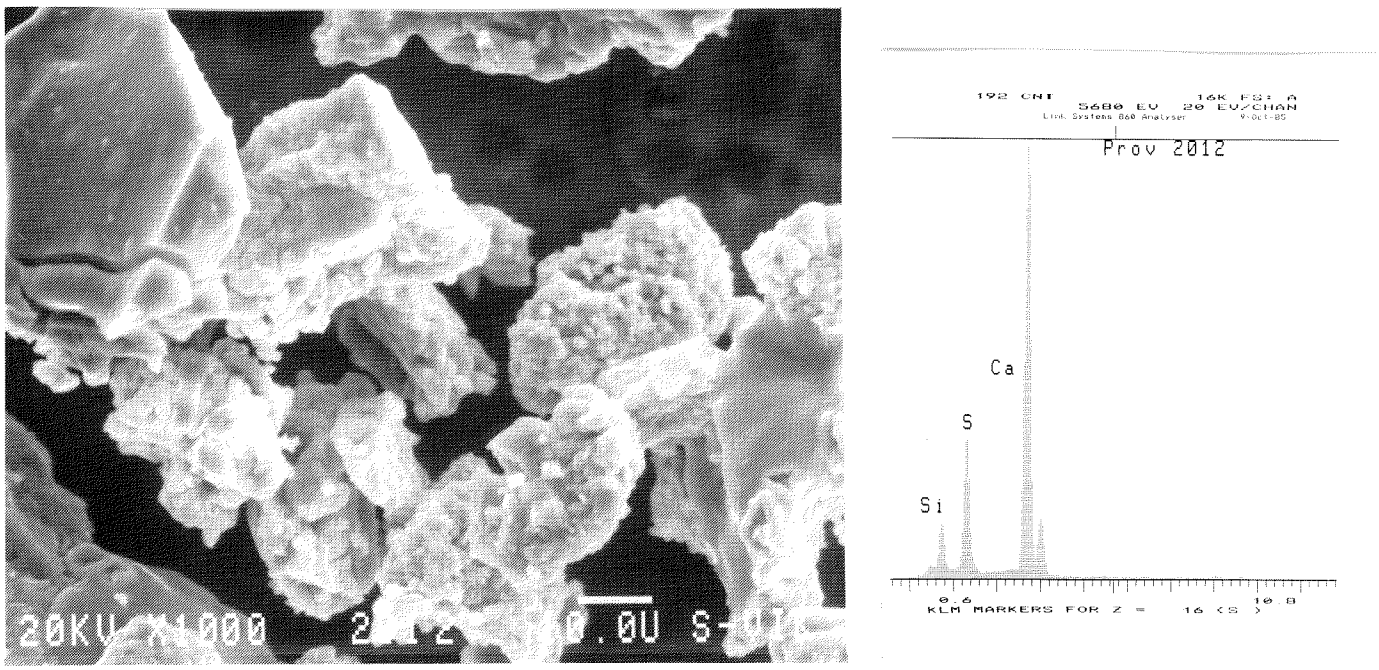
Figur 6.11-6.19 visar sorbentens utseende efter försök där kemikalietillsatser gjorts till kalken.

Figurerna 6.11-6.13 avser NaCl-tillsats vid olika temperaturer, Figur 6.14-6.16 visar K_2CO_3-tillsats vid 5 respektive 10 % dosering och Figur 6.17-6.19 visar utseendet vid tillsats av respektive Fe_2O_3, Cr_2O_3 och glas.



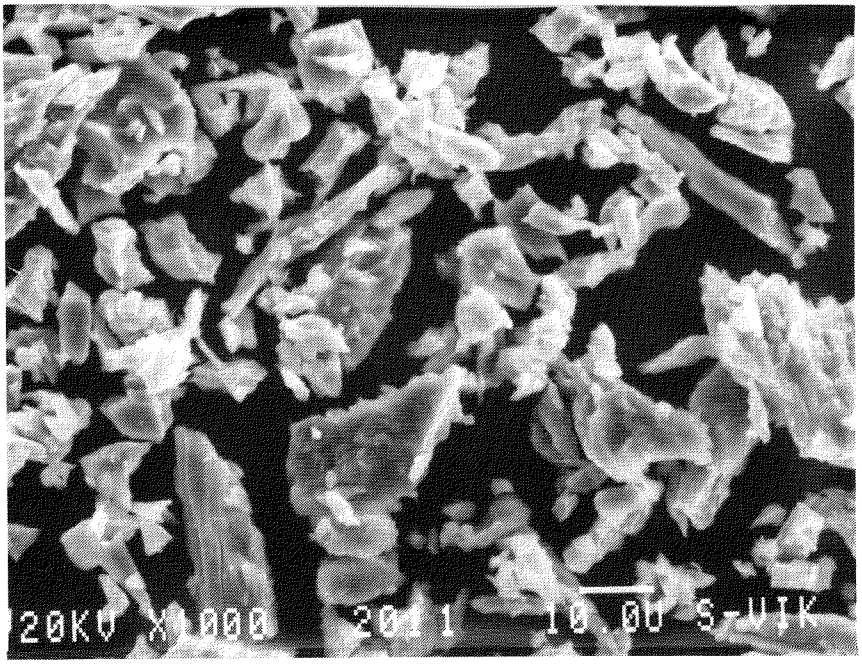
Figur 6.4

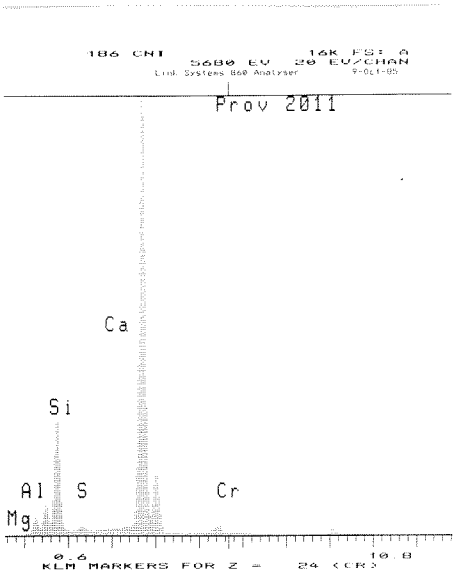
1200°C $CaCO_3$ utan tillsats.
1200°C $CaCO_3$ without additives.



Figur 6.5

1200°C Ignaberga 0-60.
1200°C commercial limestone Ignaberga 0-60.



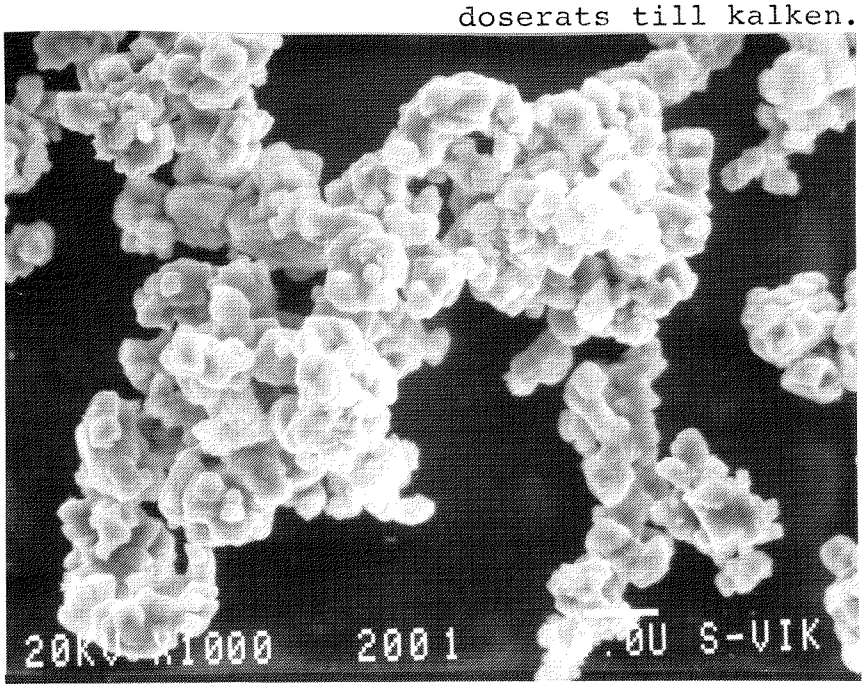


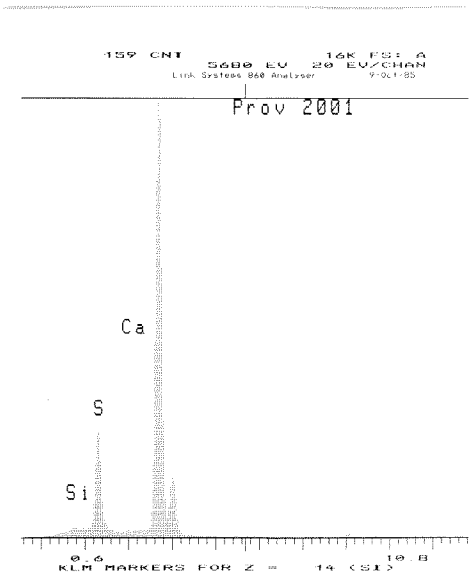
Figur 6.6

1200°C T-kalk.
1200°C commercial product T-kalk.

6.4.3 Prov med 5 % asktillsats

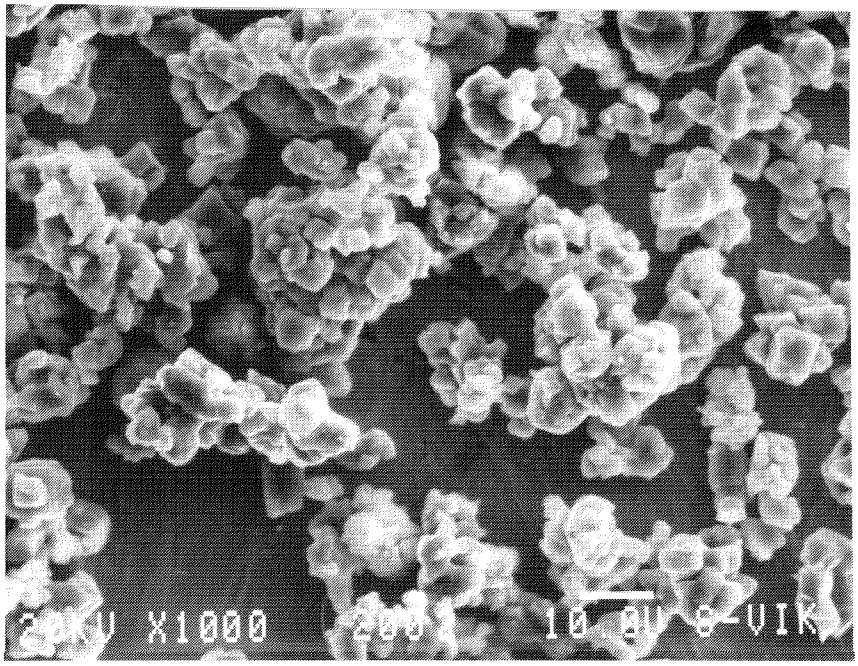
Figur 6.7-6.10 visar utseendet för reagerad sorbent från försök där 5 % av olika askor doserats till kalken.

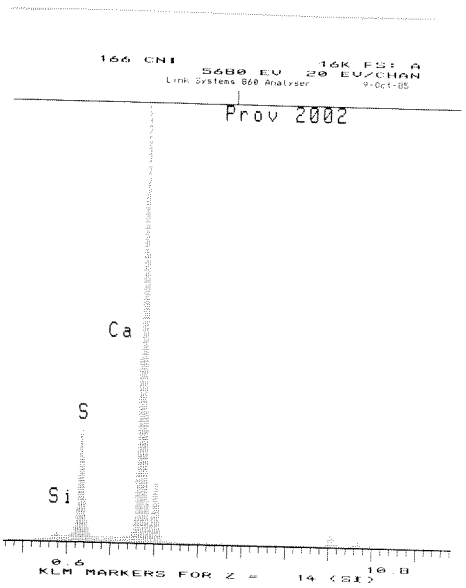




Figur 6.7

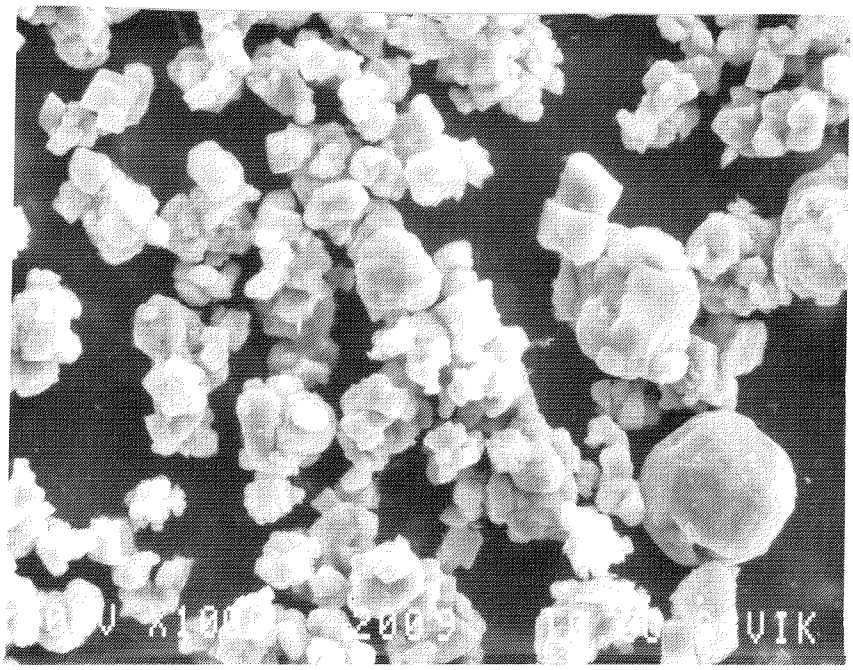
1200°C $CaCO_3$ + 5 % polsk kolaska.
1200°C $CaCO_3$ + 5 % polish coal ash.

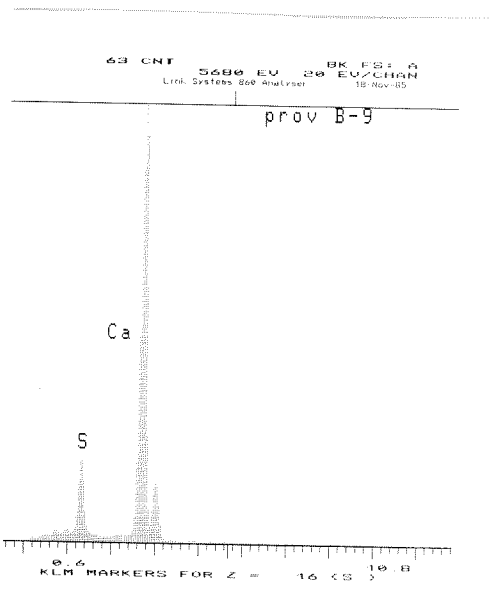




Figur 6.8

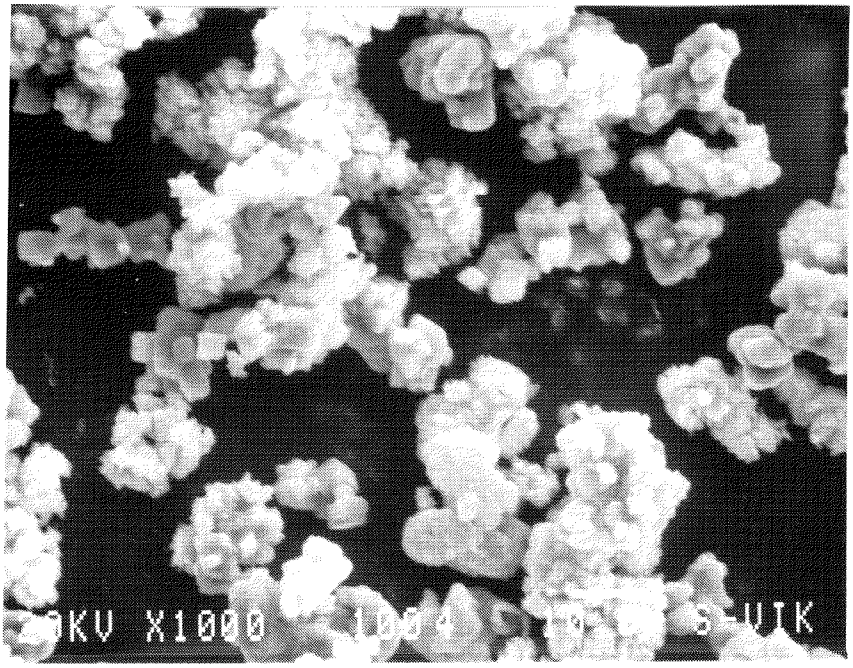
1200°C $CaCO_3$ + 5 % australisk kolaska.
1200°C $CaCO_3$ + 5 % australian coal ash.

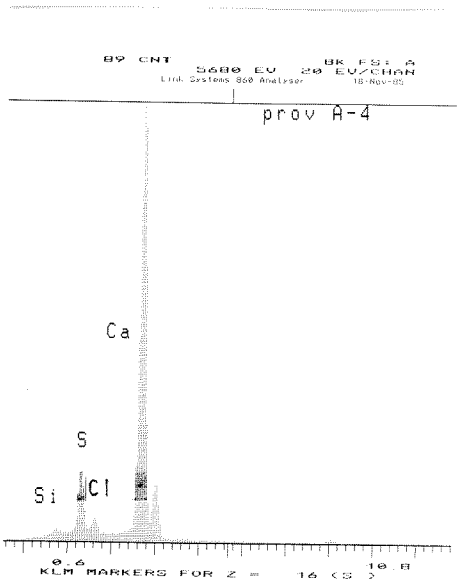




Figur 6.9

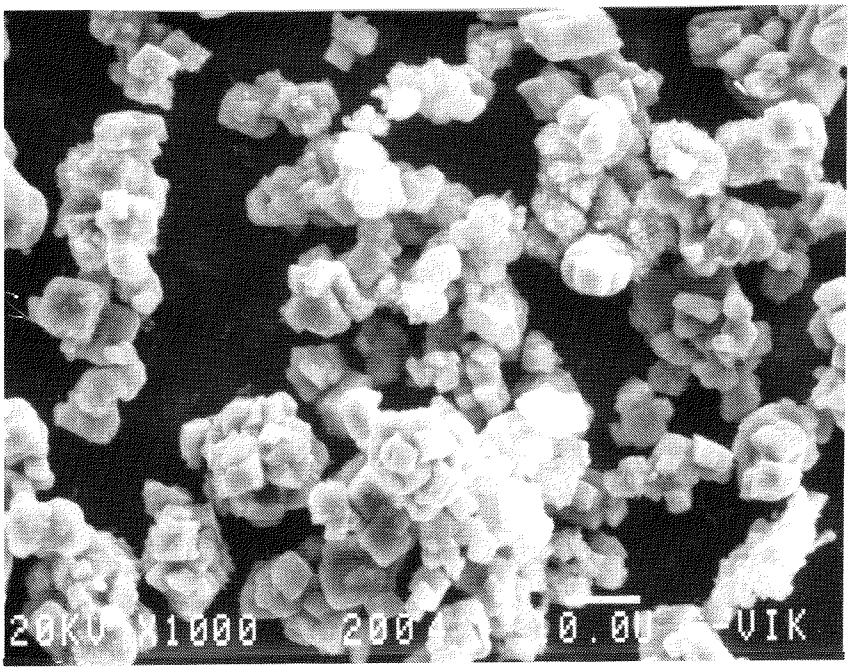
1200°C $CaCO_3$ + 5 % Illinois kolaska.
1200°C $CaCO_3$ + 5 % Illinois coal ash.

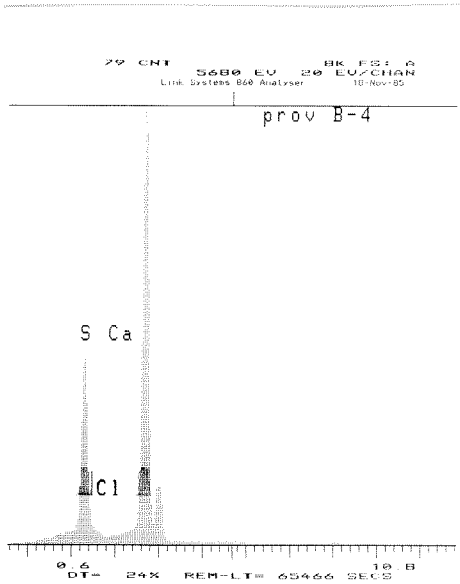




Figur 6.11

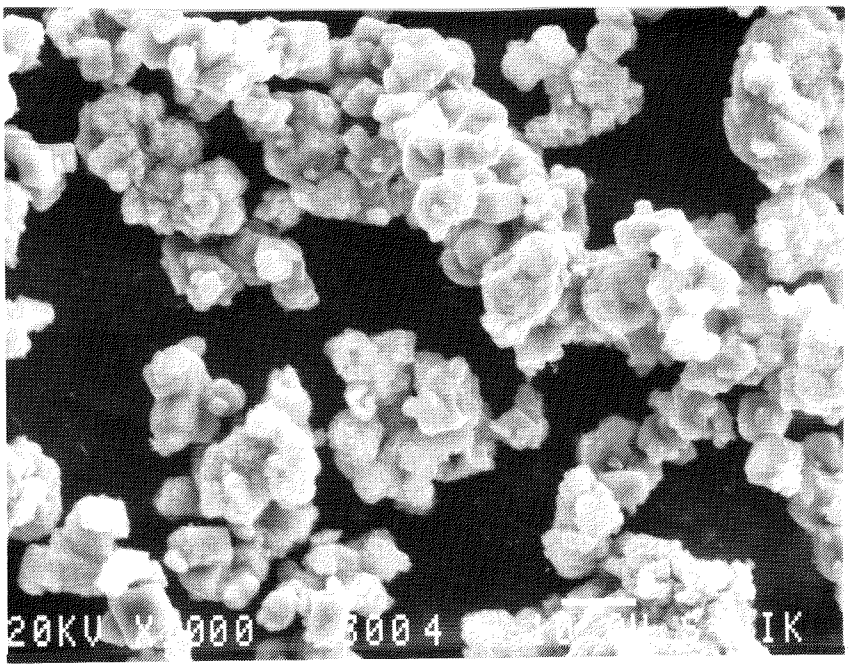
1000°C, $CaCO_3$ + 5 % NaCl.

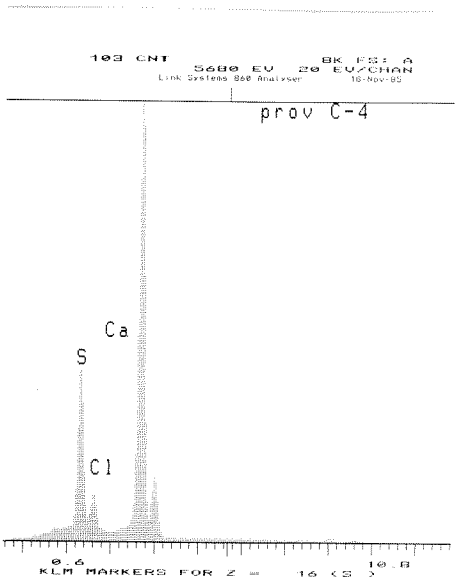




Figur 6.12

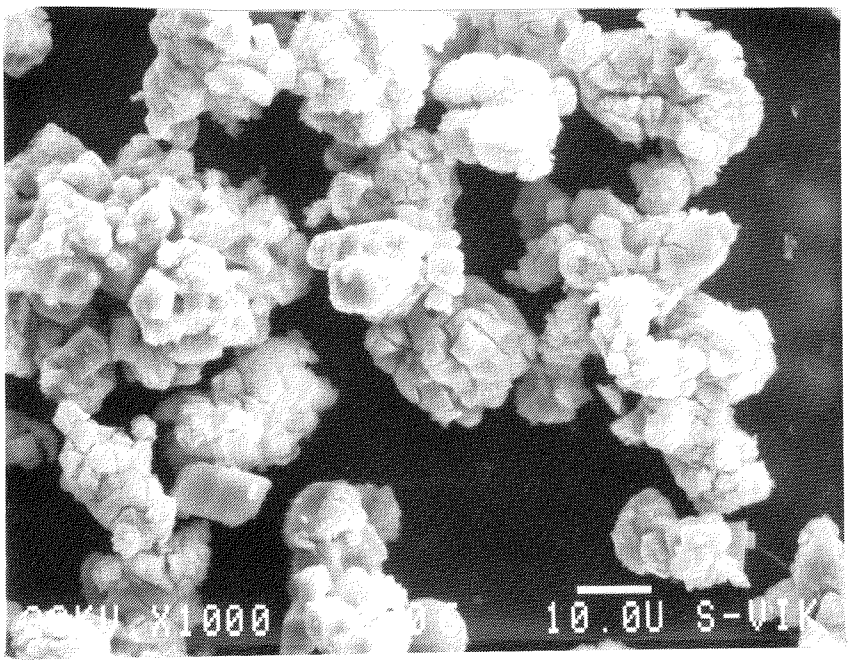
1200°C, $CaCO_3$ + 5 % NaCl.

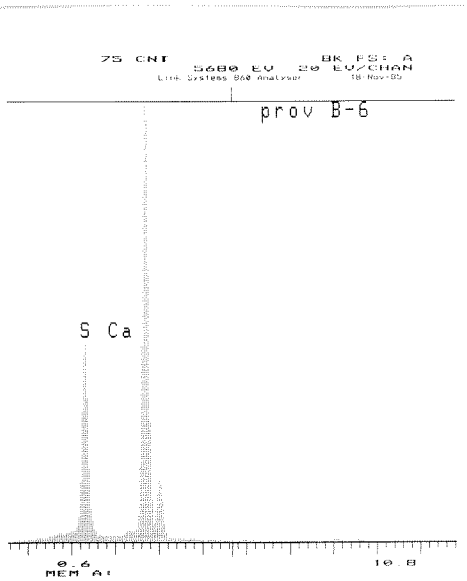


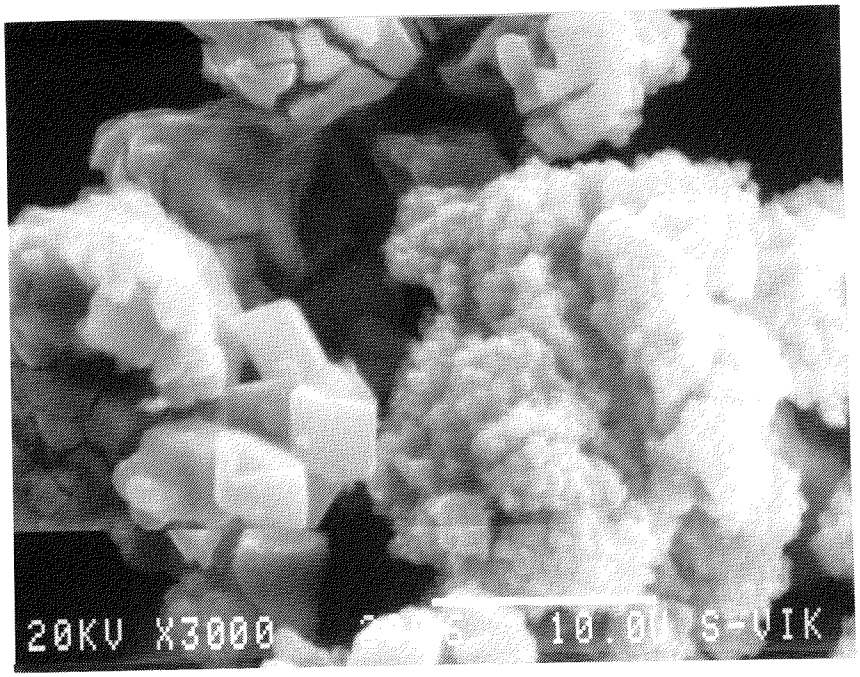


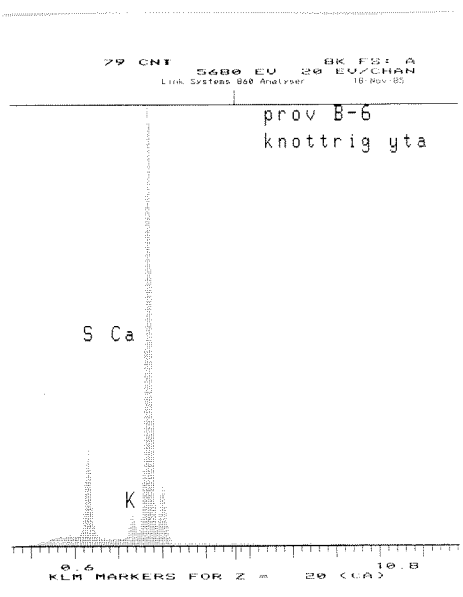
Figur 6.13

$1300^{o}C$, $CaCO_3$ + 5 % NaCl.







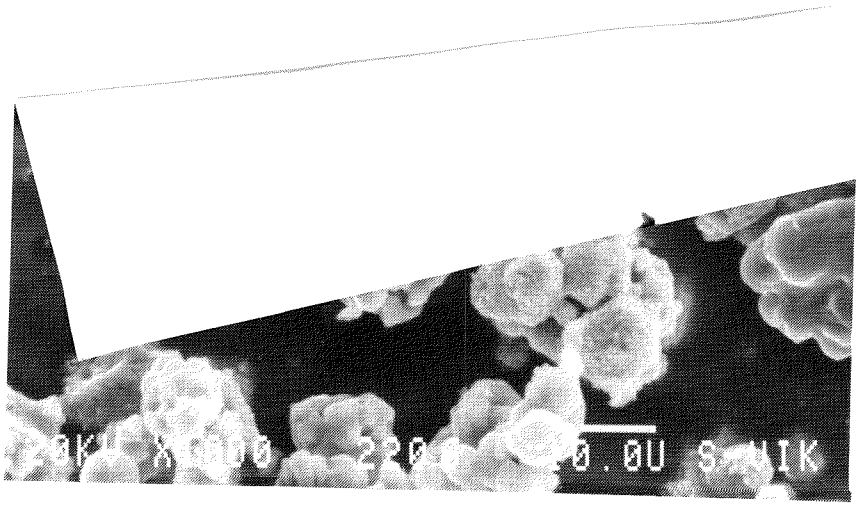


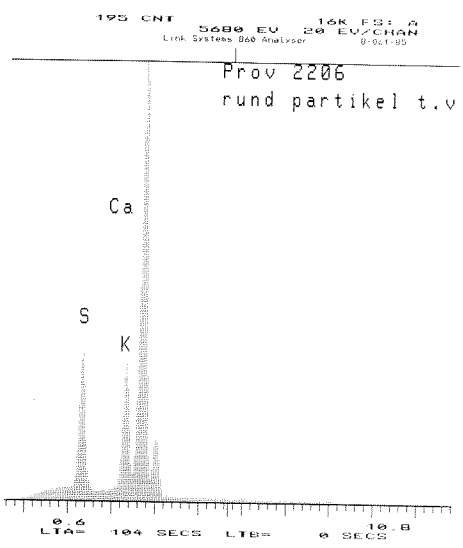
Figur 6.14

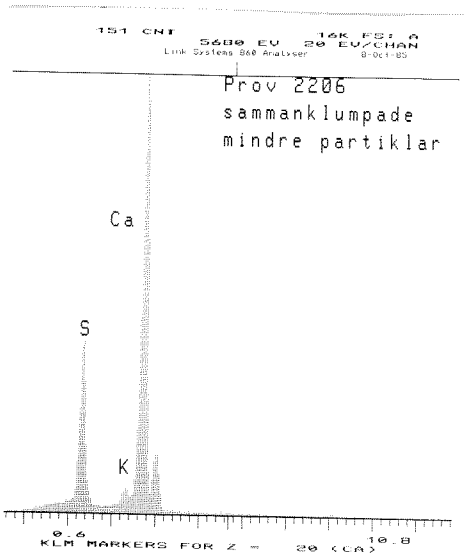
1200^{o}C, $CaCO_3$ + 5 % K_2CO_3.

Figur 6.15

Som 6.14 men med 3000x förstoring.
As 6.14 but with 3000x enlargement.

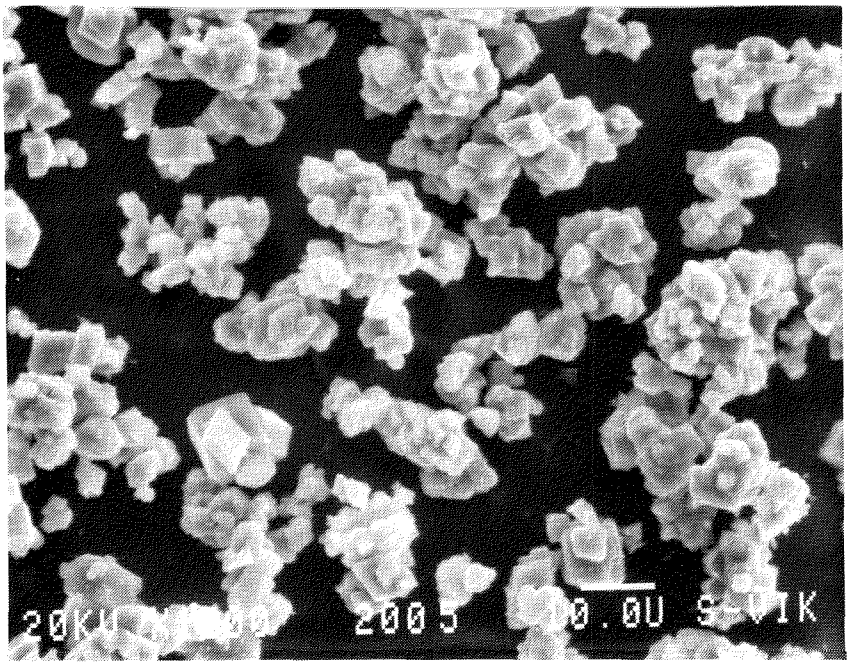


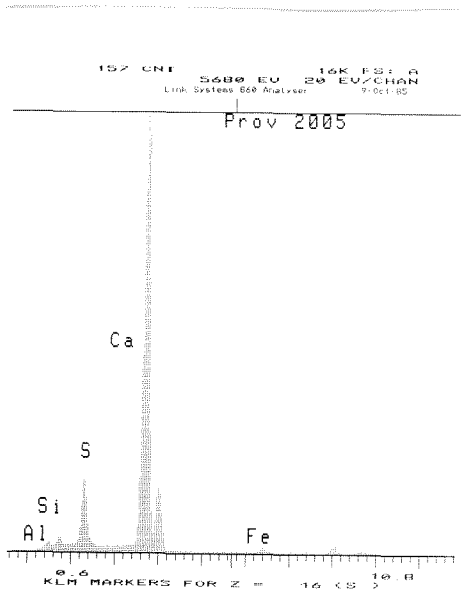




Figur 6.16

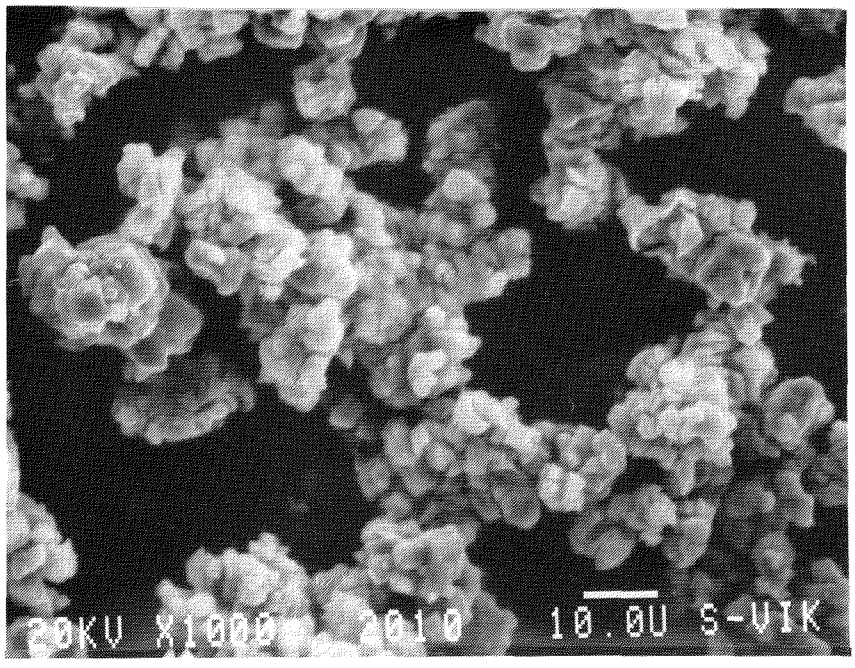
1200°C, $CaCO_3$ + 10 % K_2CO_3.

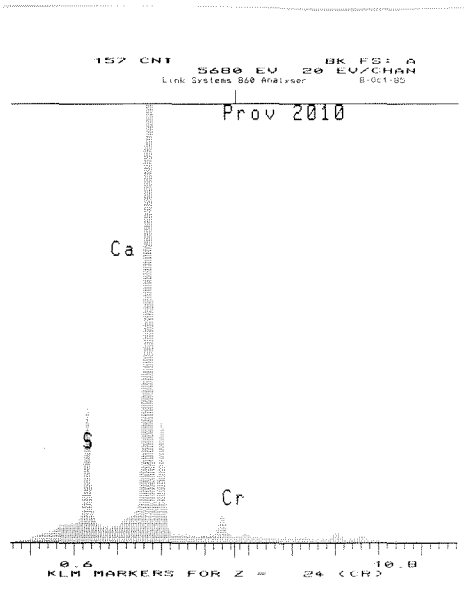




Figur 6.17

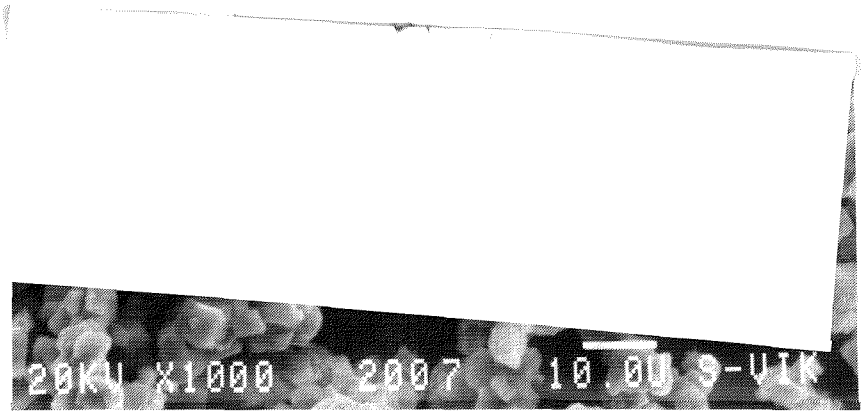
$1200^{o}C$, $CaCO_3$ + 5 % Fe_2O_3.

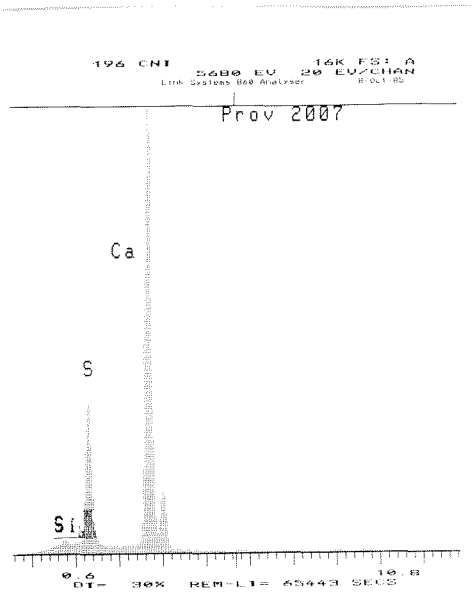




Figur 6.18

$1200^{o}C$, $CaCO_3$ + 5 % Cr_2O_3.



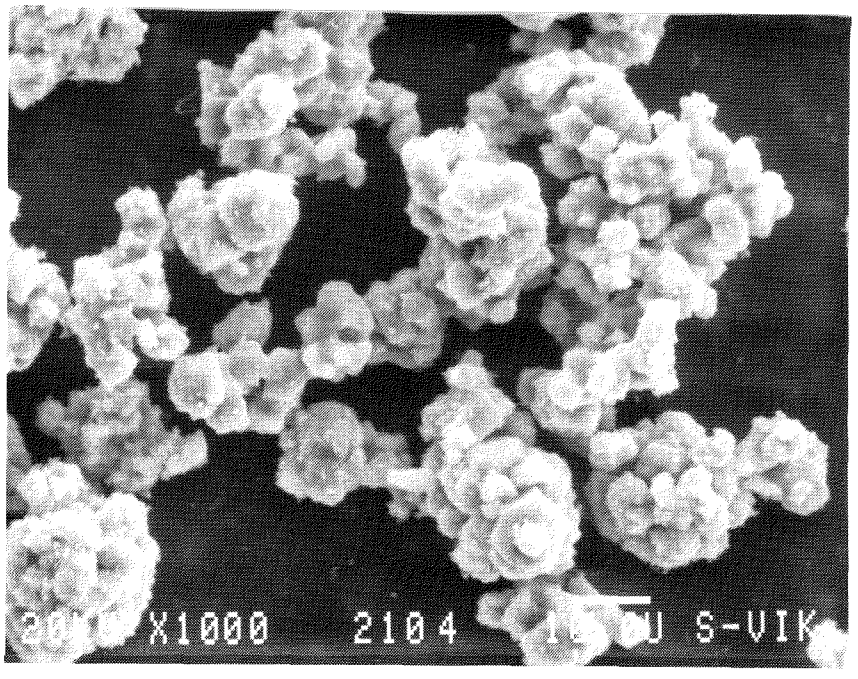


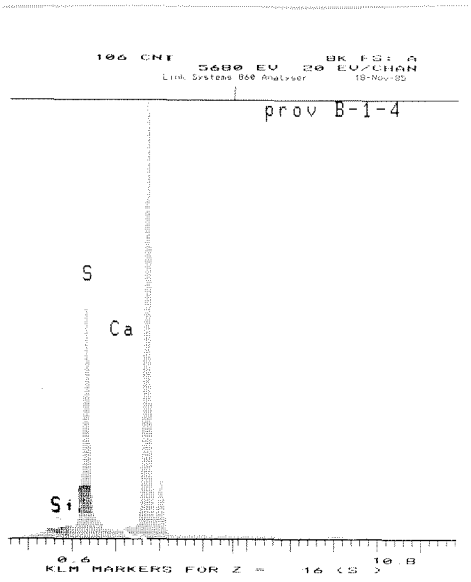
Figur 6.19

1200°C $CaCO_3$ + 5 % glaspulver.
1200°C $CaCO_3$ + 5 % pulverized glass.

6.4.5 Prov med 5 % aska + 5 % kemikalie

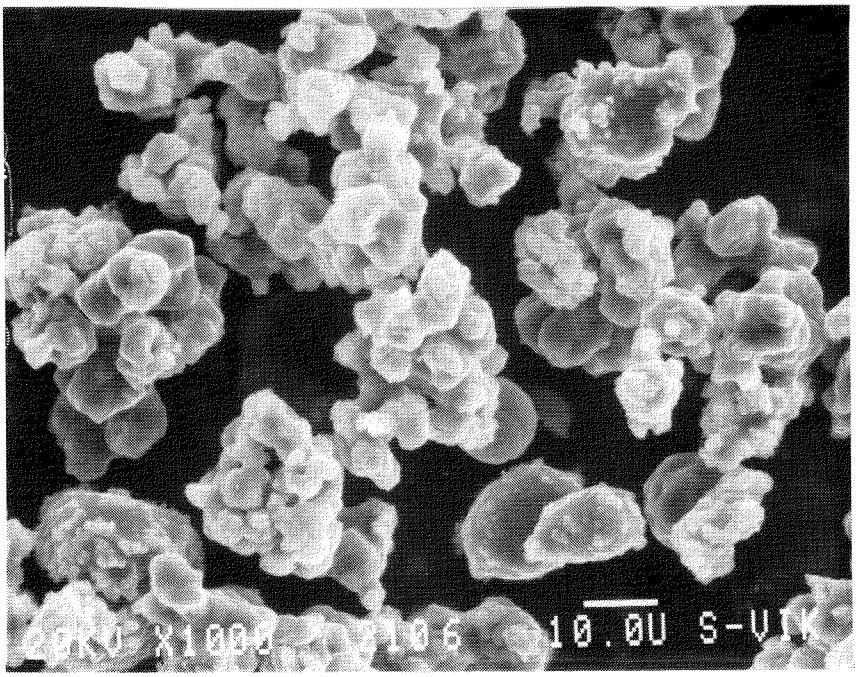
Effekten av samtidig tillsats av aska och kemikalietillsats visas i Figur 6.20-6.22.

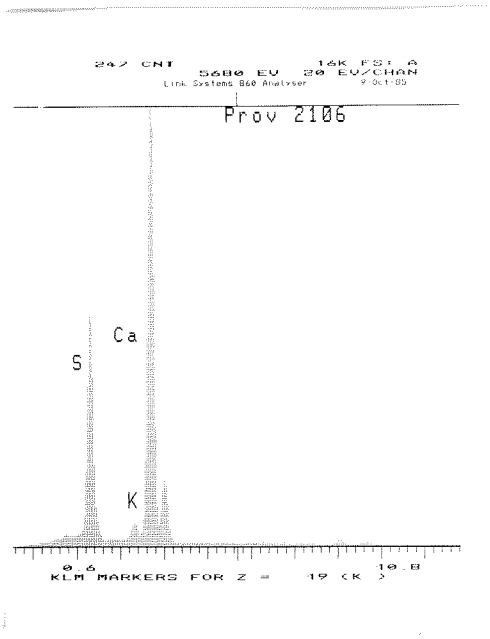




Figur 6.20

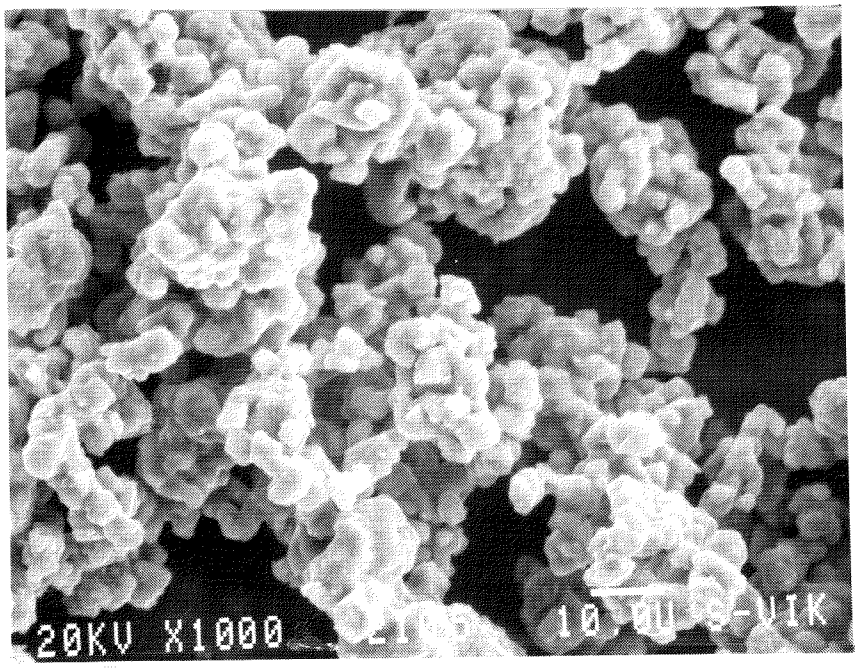
$CaCO_3$ + 5 % polsk kolaska + 5 % NaCl.
$CaCO_3$ + 5 % polish coal ash + 5 % NaCl.

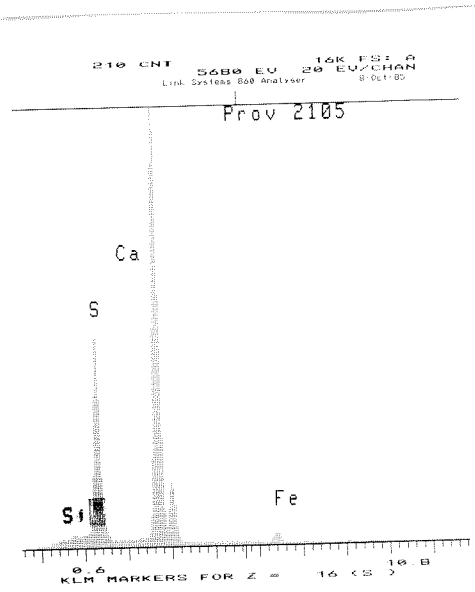




Figur 6.21

$CaCO_3$ + 5 % polsk kolaska + 5 % K_2CO_3.
$CaCO_3$ + 5 % polish coal ash + 5 % K_2CO_3.





Figur 6.22

$CaCO_3$ + 5 % polsk kolaska + 5 % Fe_2O_3.
$CaCO_3$ + 5 % polish coal ash + 5 % Fe_2O_3.

6.5 Resultatmatris

Resultatmatris för jämförelse mellan BET-area, SEM-analys och kalciumutnyttjandegrad.

Tillsats Additive	Temp °C Temp °C	Ca-utnyttjande, % Calcium utilization %	BET-area m^2/g Specific surface area m^2/g	SEM-analys SEM-analysis	Figur nr Figure No
ingen	1000	28	4.0		
	1200	26	2.6	något avrundade kristaller	6.4
	1300	24	8.6		
5% polsk aska	1200	30		avrundade kristaller	6.7
5% austr aska	1200	27		avrundade kristaller	6.8
5% Illinois aska	1000	36	5.8		
	1200	19	1.5	avrundade kristaller, sönderslagna agglomerat	6.9
	1300	23	7.4		
5% torvaska	1200	28		avrundade kristaller	6.10
5% NaCl	1000	16 (15)	4.2	kraftigt knottrig kristall	6.11
	1200	33 (32)	3.0	kraftigt knottrig kristall	6.12
	1300	43 (41)	3.2	kraftigt knottriga partiklar	6.13
5% K_2CO_3	1200	41 (39)		söndersprucknа och	6.14
10% K_2CO_3	1200	59 (54)		knottriga partiklar, olika kaliumhalt i partiklarna	6.15 6.16
5% Fe_2O_3	1200	23		kraftigt avrundade kristaller, sönderslagna agglomerat	6.17
5% Cr_2O_3	1200	18		kraftigt avrundade kristaller	6.18
5% glas	1200	28		kraftigt avrundade kristaller	6.19

6.6 Övriga iakttagelser

6.6.1 Bildning av kromat ur krom (III) oxid

Under försöken beläggs alltid uppsamlingssondens utsida med ett kalkskikt. Vid inblandning av Cr_2O_3-tillsats till kalken erhöll kalken en grönaktig färg. Vid försök med denna sorbentblandning observerades att kalkskikten på sonden erhöll en gulaktig färg, vilket antyder att trevärd Cr_2O_3 under försöket oxideras till sexvärt kromat, CrO_4^{2-}. Något försök att kvantifiera den bildade mängden kromat gjordes ej.

6.6.2 Matningsegenskaper hos kalken

Kalkens matningsegenskaper visade sig till stor del bero på tillsatsen.

Askor och metalloxiderna förbättrade doseringsegenskaperna för kalksorbenten avsevärt medan alkalitillsatser till kalksorbenten normalt försvårade doseringen.

7. DISKUSSION

Inledningsvis kan sägas att erfarenheten visar att falltubsugnen inte har varit den mest ideala försöksutrustningen för att utvärdera hur beståndsdelar i askan påverkar SO_2-upptagningen för en kalciumsorbent. Att falltubsugnen ursprungligen valdes grundar sig på att den är elektriskt uppvärmd och därmed ger termiskt väl kontrollerade försöksbetingelser.

Eftersom falltubsugnen är byggd för ett laminärt gasflöde genom reaktionszonen, ger den däremot inte den kontakt mellan partiklar som finns i den turbulenta strömningen i en panna. Det är därför uppenbart att de mest påtagliga och sannolikt mest rättvisande effekterna inom denna undersökning erhållits vid tillsats av de mer flyktiga tillsatserna, dvs alkaliföreningarna. De eventuella effekterna av mer svårflyktiga tillsatser riskerar att ha blivit underskattade i våra försök.

Det största experimentella problemet under försöken har varit att åstadkomma en jämn och stabil dosering av kalkpulvret.

Doseringsproblemen är med säkerhet en starkt bidragande orsak till spridningen i resultaten. De olika tillsatserna till kalken har därvid resulterat i mer eller mindre svårdoserbara blandningar. Det är då värt att notera att tillsats av aska alltid förbättrade matningsegenskaperna.

Detta innebär att resultaten från försöksserie 2, där den ena tillsatsen alltid bestod av aska, bör tillmätas särskild vikt vid utvärderingen.

Asktillsats i sig har vanligen gett en svagt negativ effekt på kalkens svavelupptagningsförmåga.

En möjlig fysikalisk effekt som bidrar till askornas inverkan kan vara att askpartiklarna bildar agglomerat med kalken vilket i sig medför en mindre aktiv yta.

Allmänt gäller även att närvaro av en förorening ofta sänker mjukningstemperatur och smältpunkt för ett ämne. En uppblandning av kalk med askpartiklar kan då medföra att kalkens mjukningstemperatur respektive smältpunkt sänks. Detta ökar sintringshastigheten med en minskning av den aktiva ytan som följd.

Några generella slutsatser om vilken eller vilka beståndsdelar i askan som orsakar ett sämre svavelupptag är svårt att dra ur de begränsade försök som genomförts. Ej heller litteraturdata ger härvid någon entydig information.

Askan innehåller även en rad mer eller mindre inerta beståndsdelar och t ex alkaliföreningar som kan verka som promotor. En sådan effekt antyds av att torvaskans negativa effekt minskar med ökande temperatur och vid 1300^{o}C har förbytts till en positiv effekt. Orsaken kan vara torvaskans höga innehåll av alkali, drygt 5 %. Det kan vara värt att notera att den torvaska som ingick i försöken ändå inte är helt typisk för svensk torv. I många fall innehåller svensk torvaska högre halter Ca och alkalimetaller (respektive lägre halter kvarts). Den i försöken observerade positiva effekten av torvaska vid högre temperaturer kan därför i praktiken vara ännu större.

Separat alkalitillsats har genomgående gett ett förbättrat kalciumutnyttjande. Speciellt kalium påverkar kalkens svavelupptagningsförmåga kraftigt.

På SEM-bilderna kan man på prov med K_2CO_3-dosering se att kalkpartiklarna erhållit en "knottrig" yta som enligt analyserna har en högre kaliumhalt. Det är känt att kaliumoxid lättare tar upp SO_2 vid en lägre temperatur än kalciumoxid. Det bildade kaliumsulfatet har dessutom högre stabilitet än vad kalciumsulfatet har.

SEM-analyserna visar att kaliumhalten varierar en del mellan olika kalkpartiklar i försöken. Vi har dock inte kunnat påvisa att partiklar med högt kaliuminnehåll skulle binda mer svavel än andra partiklar.

Kalium kan även bilda dubbelsalt med kalcium och forma sulfaterade produkter som $K_2Ca_2(SO_4)_3$, vilken har setts i röntgendiffraktionsanalys (8).

Glaspulver, som innehåller alkalioxider/-silikat, har medfört en förbättrad SO_2-bindning. Detta är ett något överraskande resultat, som ej finns bekräftat i litteraturdata. Före försökens genomförande diskuterades snarare möjligheten att kalkens sintringsbenägenhet kunde förvärras genom bildning av lågsmältande eutektika. Någon sådan typ av förglasning på kalkpartikeln har dock ej kunnat påvisas, sannolikt på grund av att reaktionstiderna ej medgett detta, och på grund av otillräcklig kontakt mellan partiklarna.

Endast obetydliga effekter har observerats som resultat av tillsats av oxider av övergångsmetallerna. Utländska resultat där tillsats av Cr_2O_3 har visat sig höja och bevara kalkens svavelbindningsförmåga vid högre temperaturer (9) har ej kunnat bekräftas, även detta sannolikt på grund av bristande partikel-partikelkontakt. Observationen av en omvandling till kromat gör dock Cr_2O_3-tillsats under alla omständigheter praktiskt ointressant.

Tillsats av järnoxid påverkar inte svaveluppttaget nämnvärt. Vid den högsta temperaturen 1300°C kan en positiv effekt observeras, som dock inte kan anses säkerställd utan ytterligare försök. Det bör noteras den speciellt kraftiga positiva effekt som observerades vid samtidig tillsats av järnoxid och australisk kolaska vid 1300°C. Australisk kolaska har en låg järnhalt, och en tillsats av järnoxid får i detta fall en mer påtaglig effekt. Litteraturuppgifterna om effekten av Fe_2O_3 är ej entydiga, men även här antyds en positiv effekt vid höga temperaturer, trots att sintringshastigheten för kalk samtidigt ökas påtagligt av Fe_2O_3-tillsats.

Effekten av temperaturen kan bäst avläsas ur försöken med samtidig kemikalie- och asktillsats. Vid dessa försök har tillsats av NaCl och K_2CO_3 gett högst kalciumutnyttjande vid 1200°C. Vid högre temperatur blir effekter som sönderfall av $CaSO_4$ och sintring/minskning av aktiv yta alltmer betydelsefulla. En påtaglig ökning av utnyttjandegraden kan också ses.

Även vid den kortare uppehållstiden på 1 s uppvisar NaCl en positiv effekt vid 1300°C. Ännu

mer påtaglig är effekten vid två sekunders uppehållstid, och generellt visar våra försök på en klar promotorverkan för NaCl. Litteraturuppgifter för NaCl pekar däremot oftast på en inhiberande effekt, även om det även förekommer uppgifter om att NaCl verkar som promotor vid längre reaktionstider.

För alkaliföreningarna gäller att den mängd tillsats som doseras till kalken kraftigt påverkar kalciumutnyttjandegraden. 10% tillsats av NaCl eller K_2CO_3 har gett en markant höjning av utnyttjandegraden av kalk jämfört med 5% tillsats. Någon mättnadsnivå kan inte skönjas. Å andra sidan pekar resultaten från Fe_2O_3-dosering med och utan asktillsats på att Fe_2O_3 ger en markant effekt endast vid lägre Fe_2O_3-halter i askan.

De mätningar som gjorts av den aktiva ytan med hjälp av BET-metoden gäller samtliga sulfaterad produkt efter reaktion i falltubsugnen. Resultaten visar att det inte föreligger något enkelt samband mellan Ca-utnyttjande och den uppmätta BET-ytan.

Vid den lägsta studerade temperaturen 1000°C synes varken asktillsats eller NaCl-tillsats ge någon påtaglig effekt på BET-ytan. Detta pekar på att sintringsreaktionerna vid denna temperatur inte spelar en dominerande roll.

Temperaturhöjning till 1200°C ger en påtaglig minskning av BET-ytan, indikerande en kraftigt ökad sintring.

Ytterligare temperaturhöjning, till 1300°C, har i två fall resulterat i en påtagligt större BET-yta. Detta är förvånande men kan möjligen tolkas som en ökning av porositeten till följd av SO_2-avgång från bildad $CaSO_4$.

Mer utförliga tolkningar bör ej göras med tanke på det fåtal prov som studerats.

SEM-undersökningarna visar tydligt att för de olika tillsatserna även den visuella effekten på kalken är störst med alkalitillsatser.

En allmän observation är att den makroskopiska strukturen bibehålls till stor del under kalcineringen. Porbildning sker på mikroskopisk nivå. Sintringsfenomen kan observeras som avrundning av de ursprungliga kristallformerna.

8. SLUTSATSER

- Kemiskt ren $CaCO_3$ har en svavelupptagning som med ökande temperatur minskar något inom temperaturintervallet 1000-1300^{o}C.

- Föroreningar i kalken eller i kalkens omgivning påverkar kalkens svavelupptagningsförmåga och kan även påverka dess temperaturberoende.

- I falltubsugnen har effekter av framför allt flyktiga tillsatsämnen kunnat studeras.

- Närvaro av aska har generellt minskat kalkens avskiljningsgrad men inte i någon större grad.

- Påtagliga skillnader föreligger mellan effekter av olika askor.

- Vilka komponenter i askan som ger denna negativa effekt kan inte avgöras endast med ledning av de fåtaliga försök som gjorts.

- Torvaska har vid den högsta temperaturen visat en positiv effekt på kalkens SO_2-upptagning.

- Av de separat tillsatta föreningarna har ingen entydigt visat inhiberande effekt på kalkens svavelupptagning.

- Alkaliföreningar förbättrar kalkens möjlighet att avskilja SO_2 och verkar som promotor.

- Med promotortillsatser till kalken kan sorbentens utnyttjandegrad ökas markant, även i närvaro av askor, och vid högre temperaturer.

- Mängden tillsatt promotor påverkar i hög grad kalkutnyttjandegraden åtminstone upp till 10 % tillsats.

- Resultaten från denna undersökning är endast strikt tillämpliga under de studerade försöksbetingelserna. De observerade trenderna bedöms vara de samma i större anläggningar. Effekternas storleksordning kan ej utläsas från detta försök.

9. FÖRSLAG TILL FORTSATT ARBETE

Man kan se att askmineraler har en påfallande effekt på kalkutnyttjandet.

En tillsats av alkali kan öka svavelupptaget väsentligt. Speciellt kalium är effektivt.

Många frågetecken finns i samband med en tillsats till kalk, som ska användas för avsvavling i en stor panna. Vilken tillsats är den bästa? Hur stor mängd ska tillsättas? Hur stora blir problemen med slaggning, fouling och pannkorrosion?

För att få klarhet i dessa frågor borde försök göras i en väl kontrollerad koleldad försöksuppställning. En sådan skulle ge mer realistiska betingelser med avseende på blandningsförhållanden än vad som är fallet med falltubsugnen.

Genom tillsats av små mängder aska kan det vara möjligt att avsevärt förbättra en besvärlig kalks matningsegenskaper.

Då stora problem förknippas just med dosering av kalk borde man undersöka hur man på bästa sätt kan lösa dessa problem.

ERKÄNNANDE

Vid uppbyggandet av försöksutrustningen har Bertil Karlsson varit till stor hjälp. Under försöksserie 2 och 4 deltog Pär Westergren i experimenten. Sol-Britt Sundvall har gjort analyser på svepelektronmikroskop.

För diskussionsavsnittet har Allan Brown gett värdefulla kommentarer. Torbjörn Engkvist har hjälpt oss med den statistiska utvärderingen av resultaten.

Vi tackar alla dessa för det stöd vi fått vid genomförande av projektet.

REFERENSFÖRTECKNING

1. CHUGTAI M Y, MICHELFELDER S
Schadstoffeinbindung durch Additive-Einblasung um die Flamme.
Brennstoff-Wanne-Kraft, Vol 35, No 3, 1983.

2. SVEDBERG G, SIMONSSON D
Reduktion av svavelemission genom kalkinjektion i förbränningsanläggningens eldstad - reaktionskinetisk studie.
Rapport Bränsleteknik 166.
Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning.

3. BORTZ S, FLAMENT P
Recent IFRF fundamental and pilot scale studies on the direct sorbent injection process.
International Flame Research Foundation
Doc nr K 20/A/210 1984.

4. THOMPSON I L
Calcium-based sorbents for dry injection.
1st Joint Symposium on Dry SO_2 and Simultaneous SO_2/NO_x Control Technologies.
San Diego Nov 1984.

5. Se Bilaga 4.

6. BORGWARDT R H
EPA experimental studies of the mechanisms of sulfur capture by limestone.
US Environmental Protection Agency.

7. GROMULSKI J
Specifications and design of a laminar-flow isothermal drop tube furnace for studies of pulverized fuel combustion.
Studsvik arbetsrapport EB-82/15.

8. Personlig kommunikation med Allan Brown, Studsvik Energiteknik AB

9. COLE J A, KRAMLICH J C, SAMUELSEN G S, SEEKER W R, SIKOX G D
Reactivity of calcium-based sorbent for SO_2 control.
Energy and Environmental Research Corporation.

10. BOX, HUNTER, HUNTER
Statistics for experimentals.
Wiley & Sons, Inc New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1978).

11. ALVFORS P, SVEDBERG G
Avsvavling genom kalkinblåsning. Försök i falltubsugn.
Inst för kemisk apparatteknik, KTH.
SVTF-projekt B4-423.

12. GREEN G P
The Utility Perspective on Dry SO_2 Control Technologies.
Public Service Co of Colorado.
1st Joint Symposium on Dry SO_2 and Simultaneous SO_2/NO_x Control Technologies.
San Diego Nov 1984.

13. STANY W
Multi-Client-Project.
STUDSVIK/EB-83/87. Studsvik Energiteknik AB, 1983.

14. SIEURIN J
Förbränning av preparerat torvpulver - försök med 2 MW pulverbrännare.
EB-84/67. Studsvik Energiteknik AB, 1984.

15. BENGTSSON M
Coal test II - A multi-client-project.
STUDSVIK/EB-84/64. Studsvik Energiteknik AB, 1984.

STATISTISK UTVÄRDERING AV FÖRSÖKSSERIE 2

Resultaten från de gjorda experimenten i försöksserie 2 analyserades med t-test för att kunna avgöra om inblandning av NaCl, Fe_2O_3 eller K_2CO_3 i kalk har effekt på Ca-utnyttjandegraden vid upphettning.

Temperaturens inverkan på Ca-utnyttjandegraden undersöktes med t-test.

Variansskillnader (= skillnader i precision) för Ca-utnyttjandegraden vid olika temperaturer verifierades med F-test.

F-test

F-test gör det möjligt att avgöra om det existerar en signifikant skillnad i precision mellan två uppsättningar av data. I detta test fås ett F-värde ur kvoten mellan varianserna från respektive data-set. Detta F-värde jämförs med kritiska värden. Om det kritiska värdet överskrids är skillnaden i precision signifikant (10).

t statistik för två medelvärden

Antag att $\{X_1, X_2, \ldots X_{n1}\}$ och $\{Y_1, Y_2 \ldots Y_{n2}\}$ är oberoende slumpmässigt valda prover från två normalpopulationer. Vi kan används denna t statistik som har en t fördelning med $n_1 + n_2 - 2$ frihetsgrader för att testa nollhypotesen H_o.

$$H_o: \mu_1 - \mu_2 = d$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} x_i$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n_2} \sum_{i=1}^{n_1} y_i$$

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y} - d}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}, \text{ där}$$

$\bar{x}, \bar{y}$ = medelvärdet av försöksresultaten

d = skillnaden i väntevärden $(\mu_x - \mu_y)$. Vi antar att ingen skillnad i μ uppstår (nollhypotes)

n_1, n_2 = antal försök

S = sammanvägd standardavvikelse =

$$= \frac{(n_1-1)\ S_x^2 + (n_2-1)\ S^2}{(n_1-1) + (n_2-1)}^{1/2}$$

Ingående data

Sorbent/Temp °C + tillsatser	A 1000		B 1200		C 1300	
Kalk + NaCl + polsk	33.7		42.0		41.4	
Kalk + NaCl + australisk	34.6		37.9		27.9	
Kalk + NaCl + Illinois	29.5		40.3		38.8	
Kalk + Fe_2O_3 + polsk	28.9		34.2		36.6	
Kalk + Fe_2O_3 + australisk	27.3		31.6		47.1	
Kalk + Fe_2O_3 + Illinois	31.7		31.6		35.6	
Kalk + K_2CO_3 + polsk	34.8		40.1		43.4	
Kalk + K_2CO_3 + australisk	32.4		41.4		30.9	
Kalk + K_2CO_3 + Illinois	36.0		44.6		40.0	
Ren kalk	24.3	26.5	24.0	28.0	26.2	22.4
	31.9	23.0				
	29.0	29.1				
	29.4	25.0				
	27.1					

Värdena för sorbentkombination I och III är korrigerade för Na och K absorption av S.

t-test I

I t-test I undersöks tillsatsernas betydelse för Ca-utnyttjandegraden.

1000°C

Tillsatser till kalk		Ca-utnyttjandegrad
Kolaska + NaCl	X_1	33.7 34.6 29.5
Ingen	Y_1	24.3 26.5 31.9 23.0 29.1 29.1 29.4 25.0 27.1

$n_1 = 3$ $\bar{X}_1 = 32.6$ SDEV = 2.72
$n_2 = 9$ $\bar{Y}_1 = 27.3$ SDEV = 2.86

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 2.82 DF = 10

Skillnaden mellan X_1 och Y_1 är signifikant
Ho förkastas vid 0.01 signifikansnivå
(Differensen i medelvärde är säkerställd med 99 % sannolikhet)

1000°C

Tillsatser till kalk		Ca-utnyttjandegrad
Kolaska + Fe_2O_3	X_2	28.9 27.3 31.7
Ingen	Y_1	24.3 26.5 31.9 23.0 29.1 29.1 29.4 25.0 27.1

$n_1 = 3$ $\bar{X}_2 = 29.3$ SDEV = 2.23
$n_2 = 9$ $\bar{Y}_1 = 27.3$ SDEV = 2.86

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 1.11 DF = 10

Skillnaden mellan $\bar{X}_2$ och $\bar{Y}_1$ är inte signifikant
Ho förkastas inte vid 0.1 signifikansnivå
(Differensen i medelvärde för X_2 och Y_1 är inte säker ens med 90 % sannolikhet)

EBF8/Eli

1000°C

Tillsatser till kalk	Ca-utnyttjandegrad								
Kolaska + K_2CO_3	X_3	35.5	33.0	36.8					
Ingen	Y_1	24.3	26.5	31.9	23.0	29.1	29.1	29.4	25.0	27.1

$n_1 = 3$ $\bar{X}_3 = 35.1$ SDEV = 1.93
$n_2 = 9$ $\bar{Y}_1 = 27.3$ SDEV = 2.86

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 4.35 DF = 10

Skillnaden mellan $\bar{X}_3$ och $\bar{Y}_1$ är signifikant
Ho förkastas vid 0.01 signifikansnivå
(Differensen i medelvärde mellan X_3 och Y_1 är säkerställd vid 99 % sannolikhet)

1200°C

Tillsatser till kalk	Ca-utnyttjandegrad			
Kolaska + kalk	X_4	42.0	37.9	40.3
Ingen	Y_2	24.0	28.0	

$n_1 = 3$ $\bar{X}_4 = 40.07$ SDEV = 2.06
$n_2 = 2$ $\bar{Y}_2 = 26$ SDEV = 2.83

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 6.57 DF = 3

Skillnaden mellan $\bar{X}_4$ och $\bar{Y}_2$ är signifikant
Ho förkastas vid 0.01 signifikansnivå
(Differensen i medelvärde mellan X_4 och Y_2 är säkerställd med 99 % sannolikhet)

1200°C

Tillsatser till kalk		Ca-utnyttjandegrad		
Kolaska + Fe_2O_3	X_5	34.2	31.6	31.6
Ingen	Y_2	24.0	28.0	

$n_1 = 3$ $\bar{X}_5 = 32.47$ SD = 1.50
$n_2 = 2$ $Y_2 = 26$ SDEV = 2.83

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 3.47 DF = 3

Skillnaden i medelvärde mellan X_5 och Y_2 är signifikant
Ho förkastas vid 0.025 signifikansnivå
(Differensen i medelvärde mellan X_5 och Y_2 är säkerställd med 97.5 % sannolikhet)

1200°C

Tillsatser till kalk		Ca-utnyttjandegrad		
Kolaska + K_2CO_3	X_6	40.9	42.1	45.5
Ingen	Y_2	24.0	28.0	

$n_1 = 3$ $\bar{X}_6 = 42.83$ SDEV = 2.39
$n_2 = 2$ $\bar{Y}_2 = 26$ SDEV = 2.83

Om d = 0 Ho: $\mu_1 = \mu_2$ då är t = 7.25 DF = 3

Skillnaden mellan $\bar{X}_6$ och $\bar{Y}_2$ är signifikant
Ho förkastas vid 0.01 signifikansnivå
(Differensen i medelvärde är säkerställd med 99 % sannolikhet)

1300°C

Tillsatser till kalk		Ca-utnyttjandegrad		
Kolaska + NaCl	X_7	41.4	27.9	38.8
Ingen	Y_3	26.2	22.4	

$n_1 = 3$ $\bar{X}_7 = 36.03$ SDEV = 7.16
$n_2 = 2$ $\bar{Y}_3 = 24.30$ SDEV = 2.69

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 2.12 DF = 3

Skillnaden mellan $\bar{X}_7$ och $\bar{Y}_3$ är på gränsen till signifikant
Ho förkastas vid 0.1 signifikansnivå
(Differensen i medelvärde är säkerställd med 90 % sannolikhet)

1300°C

Tillsatser till kalk		Ca-utnyttjandegrad		
Kolaska + Fe_2O_3	X_8	36.6	47.1	35.6
Ingen	Y_3	26.2	22.4	

$n_1 = 3$ $\bar{X}_8 = 39.77$ SDEV = 6.37
$n_2 = 2$ $\bar{Y}_3 = 24.30$ SDEV = 2.69

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 3.12 DF = 3

Skillnaden mellan $\bar{X}_8$ och $\bar{Y}_3$ är signifikant
Ho förkastas vid 0.05 signifikansnivå
(Differensen i medelvärde är säkerställd med 95 % sannolikhet)

1300°C

Tillsatser till kalk		Ca-utnyttjandegrad		
Kolaska + K_2CO_3	X_9	44.2	31.5	40.8
Ingen	Y_3	26.2	22.4	

$n_1 = 3$ $\quad \bar{X}_9 = 38.83 \quad$ SDEV = 6.57

$n_2 = 2$ $\quad \bar{Y}_3 = 24.30 \quad$ SDEV = 2.69

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 2.85 DF = 3

Skillnaden mellan $\bar{X}_9$ och $\bar{Y}_3$ är signifikant
Ho förkastas vid 0.05 signifikansnivå
Differensen i medelvärde är säkerställd med 95 % säkerhet

t-test II

I t-test II undersöks temperaturens inverkan på Ca-utnyttjandegraden.

Tillsats av kolaska och NaCl till kalk

		Ca-utnyttjandegrad		
1000°C	X_1	33.7	34.6	29.5
1200°C	X_4	42.0	37.9	40.3

$n_1 = 3$ $\bar{X}_1 = 32.6$ SDEV = 2.72

$n_2 = 3$ $\bar{X}_4 = 40.07$ SDEV = 2.83

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = -3.79 DF = 4

Skillnaden i medelvärde är signifikant
Ho förkastas vid 0.01 signifikansnivå

		Ca-utnyttjandegrad		
1000°C	X_1	33.7	34.6	29.5
1300°C	X_7	41.4	27.9	38.8

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = -0.78 DF = 4

Skillnaden i medelvärde är inte signifikant
Ho kan inte förkastas vid 0.1 signifikansnivå

		Ca-utnyttjandegrad		
1200°C	X_4	42.0	37.9	40.3
1300°C	X_7	41.4	27.9	38.8

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 0.94 DF = 4

Skillnaden i medelvärde än inte signifikant
Ho kan inte förkastas vid 0.1 signifikansnivå

Tillsats av kolaska och Fe_2O_3 till kalk

		Ca-utnyttjandegrad		
1000°	X_2	28.9	27.3	31.7
1200°	X_5	34.2	31.6	31.6

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 2.04 DF = 4

Skillnaden i medelvärde är signifikant
Ho kan inte förkastas vid 0.06 signifikansnivå

		Ca-utnyttjandegrad		
1000°	X_2	28.9	27.3	31.7
1200°	X_8	36.6	47.1	35.6

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = -2.69 DF = 4

Skillnaden i medelvärde är signifikant
Ho kan inte förkastas vid 0.05 signifikansnivå

		Ca-utnyttjandegrad		
1000°	X_5	34.2	31.6	31.6
1200°	X_8	36.6	47.1	35.6

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = -1.93

Skillnaden i medelvärde är signifikant
Ho kan inte förkastas vid 0.06 signifikansnivå

Tillsats av kolaska och K_2CO_3 till kalk

		Ca-utnyttjandegrad		
1000°	X_3	35.5	33.0	36.8
1200°	X_6	40.9	42.1	45.5

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = -4.36

Skillnaden i medelvärde är signifikant
Ho förkastas vid 0.01 signifikansnivå

		Ca-utnyttjandegrad		
1000°	X_3	35.5	33.0	36.8
1300°	X_9	44.2	31.5	40.8

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 0.94

Skillnaden i medelvärde är inte signifikant
Ho kan inte förkastas vid 0.1 signifikansnivå

		Ca-utnyttjandegrad		
1200°	X_6	40.9	42.1	45.5
1300°	X_9	44.2	31.5	40.8

Om d = 0 (Ho: $\mu_1 = \mu_2$) då är t = 1.02

Skillnaden i medelvärde är inte signifikant
Ho kan inte förkastas vid 0.1 signifikansnivå

F-test

NaCl

$$F = \frac{S^2(1000)}{S^2(1200)} = \frac{7.41}{4.24} = 1.75$$

$$F = \frac{S^2(1300)}{S^2(1000)} = \frac{51.3}{7.41} = 6.92$$

$$F = \frac{S^2(1300)}{S^2(1200)} = \frac{51.3}{4.24} = 12.1$$

Fe_2O_3

$$F = \frac{S^2(1000)}{S^2(1200)} = \frac{4.96}{2.25} = 2.20$$

$$F = \frac{S^2(1300)}{S^2(1000)} = \frac{40.58}{4.96} = 8.18$$

$$F = \frac{S^2(1300)}{S^2(1200)} = \frac{40.58}{2.25} = 18.04$$

K_2CO_3 $\quad F = \frac{S^2(1200)}{S^2(1000)} = \frac{5.69}{3.73} = 1.53$

$$F = \frac{S^2(1300)}{S^2(1000)} = \frac{43.22}{3.73} = 11.59$$

$$F = \frac{S^2(1300)}{S^2(1200)} = \frac{43.22}{5.69} = 7.60$$

$S^2(1000)$ = variansen inom gruppen vid 1000°
$S^2(1200)$ = variansen inom gruppen vid 1200°
$S^2(1300)$ = variansen inom gruppen vid 1300°

Slutsatser, statistisk utvärdering. Försöksserie 2

1. Inblandning av NaCl, Fe_2O_3 eller K_2CO_3 i kalk leder till ökad Ca-utnyttjandegrad. Vid 1000^{o} är effekten av Fe_2O_3 inte signifikant.

Vid 1300^{o} är effekten av NaCl på gränsen till signifikant.

2. En ökning av temperaturen från 1000^{o} till 1200^{o} leder till att Ca-utnyttjandegraden ökar vid inblandning av NaCl, Fe_2O_3 eller K_2CO_3. En ytterligare ökning av temperaturen till 1300^{o} ger bara en mätbar effekt vid inblandning av Fe_2O_3.

3. Den ökade variansen vid 1300^{o} visar att precisionen är mindre vid denna temperatur än för de lägre temperaturerna då NaCl, Fe_2O_3 eller K_2CO_3 blandats tillsammans med aska. Detta kan tyda på att dödbränning sker i vissa fall.

4. Det går inte att skilja på effekterna av de tre kolaskornas inverkan sinsemellan.

5. Kalk utan inblandning ger ingen signifikant förändring i Ca-utnyttjandegrad med ökande temperatur.

KARAKTERISTISKA EGENSKAPER FÖR SORBENTER OCH TILLSATSKEMIKALIER

Analysdata för sorbenter och kemikalier redovisas nedan. Askanalyserna redovisas i avsnitt 3.2.

$CaCO_3$ och kemikalier

Dessa köptes från Kebo AB och är av purisskvalitet. En typanalys är 99 % substans och 1 % övrigt.

T-kalk

Detta är slagg från framställningen av lågkolhaltigt ferrokrom och kommer från Ferrolegeringar Trollhätteverken AB.

Slaggen innehåller 50-52 % CaO i form av $2\ CaO \cdot SiO_2$ och 10-12 % MgO som $MgO \cdot Cr_2O_3$ samt $\sim$6 % Al_2O_3 och diverse andra föreningar.

En typanalys är

51.5 % CaO
28.5 % SiO_2
11 % MgO
6 % Al_2O_3
1 % Cr_2O_3

Ignaberga

Kalken kommer från Cementa AB. En typanalys är 90 % $CaCO_3$, 7 % SiO_2 och 3 % övrigt. Det är en standardkvalitet kallad 0-200.

Den siktades i Bahcos vindsikt i Enköping och en fraktion 0-60 µm togs fram. Den siktades sedan i en laboratorie-vindsikt och bl a en fraktion 25-35 µm siktades fram. Denna fraktion och T-kalken användes även i KTH-försöken (11), där kallad Ignaberga 30.

För sorbenter och tillsatser mättes partikelstorleksfördelningen med laserdiffraktion. Anpassning gjordes till Rosin-Rammler fördelning. Massmedeldiametern MMD betecknas som den partikelstorlek som 63% av materialet överstiger.

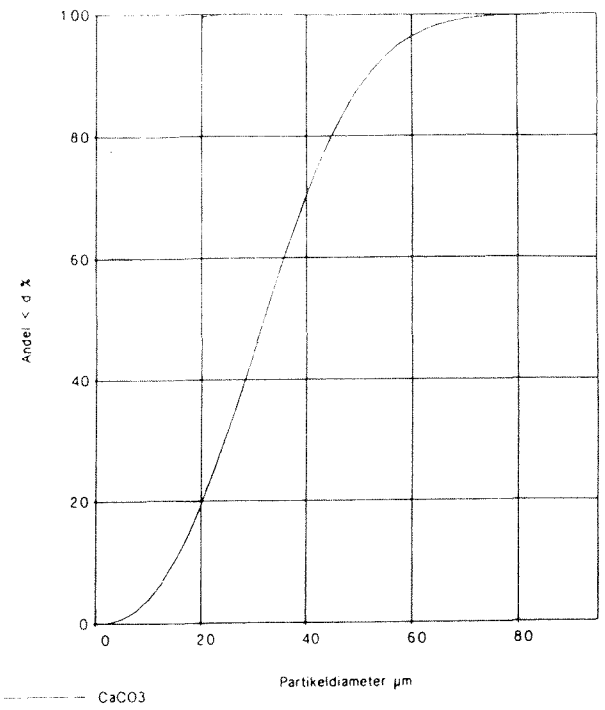
Tabell 1

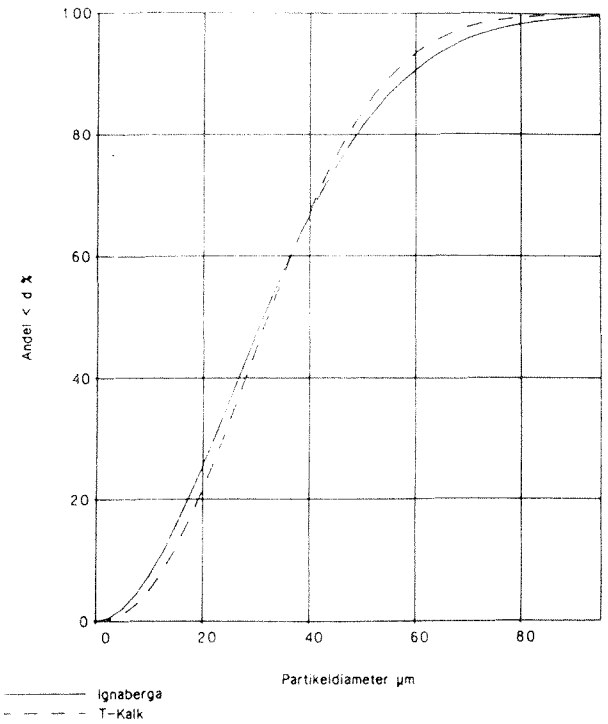
Massmedeldiametrar

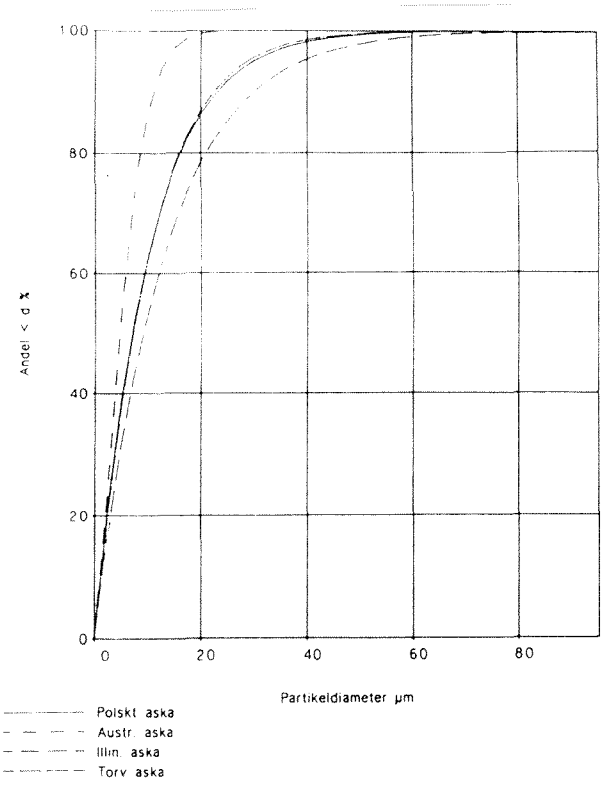
Ämne	MMD
$CaCO_3$	37.0
Ignaberga	38.0
T-kalk	38.0
Polsk kolaska	10.0
Australisk kolaska	6.0
Illinois kolaska	13.0
Torvaska	10.0
NaCl	54.0
K_2CO_3	44.0
Fe_2O_3	61.0
Cr_2O_3	6.0
Glas	36.0

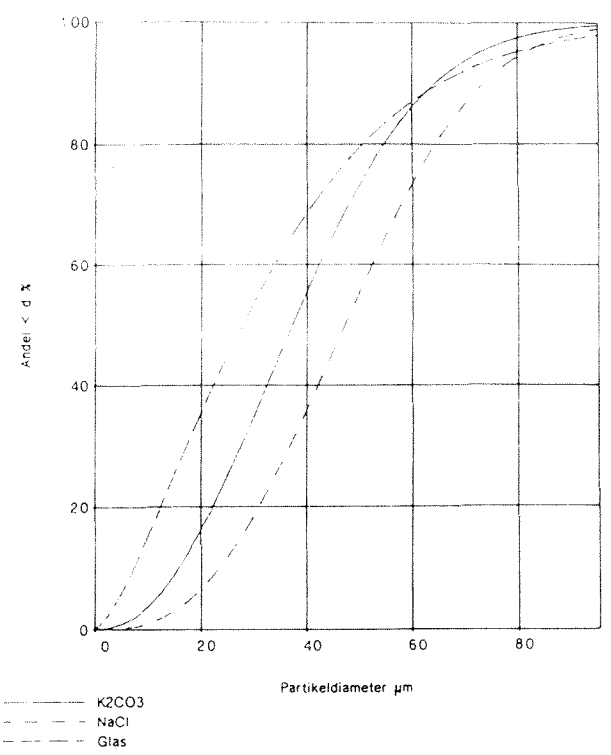
Nedan följer diagram med partikelstorleksfördelningar. Järnoxiden agglomererar kraftigt. Trots att den siktats genom en 63 µm-sikt har den större partiklar än så.

Rosin-Rammler-kurvor för partikelstorlekar.

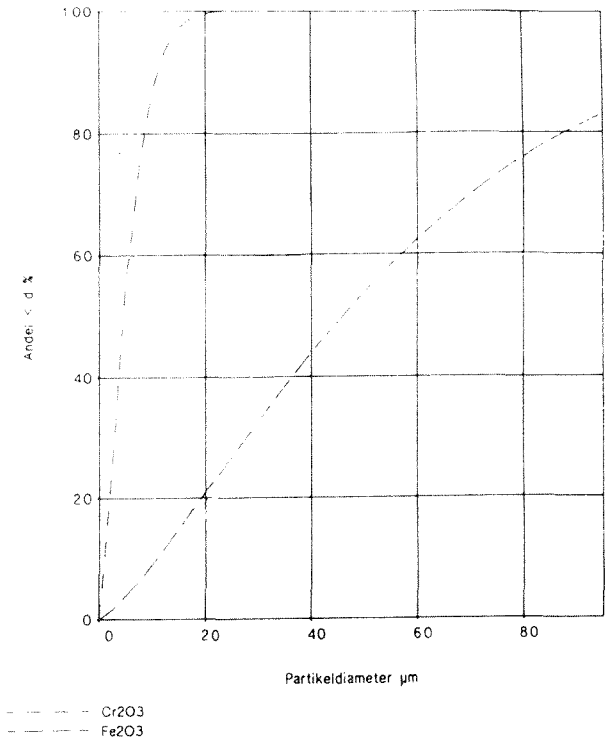








Rosin-Rammler-kurvor för partikelstorlekar.



BERÄKNINGAR

I de i utvärderingen ingående beräkningarna har följande molmassor använts:

Ca	40.1 g/mol
S	32.1
$CaCO_3$	100.1
NaCl	58.4
K_2CO_3	138.2

Beräkning av kalciumutnyttjandegrad

Från analyslaboratoriet fås resultatet av analysen av total-Ca och total-S som vikts-%.

Exempel

% Ca = 40.5 % S = 13.8

Räkna på 100.0 g prov.

Mol Ca = 40.5/40.1 = 1.010
Mol S = 13.8/32.1 = 0.430
% kalciumutnyttjande = S/Ca*100 =
= 0.430/1.010*100 = 42.57

Kalciumutnyttjandegrad = 42.6 %

Korrektion för alkalitillsatsens upptag av svaveldioxid

I dessa beräkningar görs antagandet att molförhållandet mellan kalcium och natrium/kalium är samma både före och efter reaktionerna i falltubsugnen.

Dessutom antas att alkalit reagerar till 100 % med SO_2.

Exempel: $CaCO_3$ + 5 % tillsats

Med detta menas 95.0 % $CaCO_3$ + 5.00 % tillsats.

Beräkningsgång:

Räkna på 100.0 g prov.

Mol Ca = 95.0/100.1 = 0.949 mol
Mol Na = 5.00/58.4 = 0.0856
Mol Ca-ekvivalenter = mol Na/2 = 0.0856/2 =
= 0.0428

Bråkdel Ca-ekvivalent i provet utöver Ca =
0.0428/0.949 = 0.0451

Analysresultat:

% Ca = 40.5 % S = 13.8

Mol Ca = 40.5/40.1 = 1.010
Korrigerad mol Ca = 1.010*(1+0.0451) = 1.055
Mol S = 13.8/32.1 = 0.430
% kalciumutnyttjandegrad = S/Ca*100 =
= 0.430/1.055*100 = 40.76

Korrigerad kalciumutnyttjandegrad = 40.8 %

Litteraturstudie

SAMMANFATTNING

Litteraturstudien sammanfattar resultat från arbeten som gjorts vid forskningen kring tillsatsers inverkan på kalciumbaserad avsvavling i eldstad.

Den ger även en inblick i vad olika mineraltillsatser har för effekt på sorbenten.

SUMMARY

This literature study summarizes the results of research work into the effects of additives on calcium based desulphurization.

It also gives an insight of the effect of different mineral additives on the sorbent.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

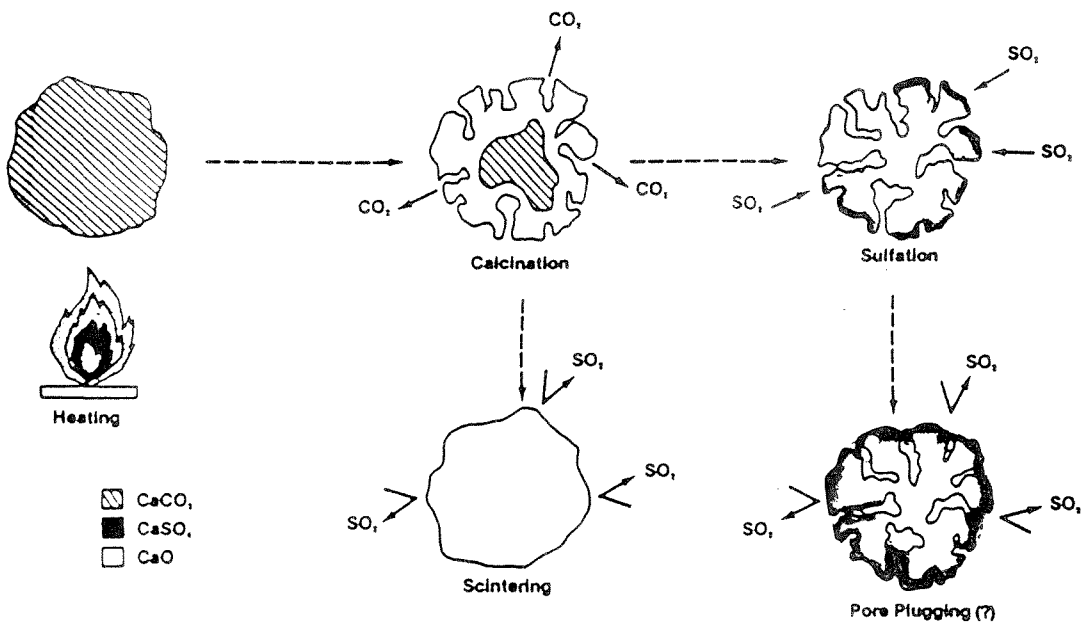
		Sid
1.	INLEDNING	4.3
2.	KALKPARTIKELNS YTA	4.4
2.1	Minskning av den aktiva ytan	4.4
2.2	Ökning av den aktiva ytan	4.5
2.3	Upptaget av SO_2 i kalkpartikeln	4.5
2.4	Mekanismstudier med additiv	4.6
2.5	Kalkpartikelns yta	4.9
3.	FÖRSÖK GJORDA KRING VÄXELVERKAN MINERAL-SORBENT	4.11
3.1	Mineraler ger effekt på och i kalkpartikeln	4.11
3.2	Småskaliga ugnsförsök gjorda av R Borgwardt, EPA	4.12
3.3	Försök vid EERC	4.17
4.	EFFEKTER AV MINERALER	4.21
4.1	Allmänt	4.21
4.2	Askor	4.21
4.3	Oxid och salt av alkali-metallerna	4.22
4.4	MgO	4.24
4.5	Övergångsmetalloxider	4.24
4.6	Halogener	4.25
4.7	Temperaturens påverkan på mineraleffekten	4.25
4.8	Kalkpartiklars form vid mineral-tillsats	4.26
4.9	Sulfaterad sorbents stabilitet	4.26
5.	TILLSATS AV ADDITIV TILL SORBENTEN	4.27
6.	SLUTSATSER	4.28
	REFERENSER	4.29

1. INLEDNING

Vid de försök som gjorts med avsvavling i eldstad har skillnader i avskiljningsgrad kunnat iakttas vid körningar av olika kol i samma panna och under samma betingelser. Skillnaderna anses bero på olikheter i kolens asksammansättning.

Detta har rönt ökat intresse då utnyttjandegraden för sorbenten skulle kunna ökas genom billiga tillsatser.

2. KALKPARTIKELNS YTA



Figur 2.1

Kalkpartikelns reaktioner (1).
The reaction of the limestone particle.

2.1 Minskning av den aktiva ytan

Vid höga temperaturer sintrar kalk snabbt. Vid sintring minskas den aktiva ytan, vilket leder till en sämre SO_2-fångning. Vid lägre temperaturer är SO_2-upptaget lågt på grund av termodynamiska hinder. Sålunda finns ett optimum. Detta optimum är olika för olika pannor, kolsorter osv. Ett riktvärde kan vara 1000-1100^{o}C.

Vid försök med inblandning av kalken i kolet har man fått en mycket dålig SO_2-reduktion. Detta beror troligen på att kalken utsatts för hög temperatur och samtidig kontakt med askpartiklar. Kalken bör istället tillsättas i de delar av pannan där temperaturen är lägre.

2.2 Ökning av den aktiva ytan

Ökning av den aktiva ytan kan ske genom att:

a) kornstorleken minskas
b) porer bildas i partikeln.

Kornstorleken kan minskas med malning och till följd av reaktioner under kalcineringen. Den kan ytterligare minskas genom kalcinering i närvaro av Na_2CO_3 eller Fe_2O_3, vilket kom fram vid det internationella SO_2/NO_x-symposiet i San Diego (2).

Porbildning sker vid kalcineringen genom att CaO har mindre volym än $CaCO_3$. Detta kommer att resultera i hålrum i partikeln med ökning av den aktiva ytan som följd.

Vid kalcinering utanför pannan kan den brända kalken släckas under tryck. När trycket sänks expanderar partiklarna med en ökning av den aktiva ytan som följd (tryckslackt kalk).

De oxider av övergångsmetaller, vilkas effekt har undersökts, har gett en minskning av aktiva ytan. De verkar ändå ofta som promotorer för SO_2-upptagningen (3).

2.3 Upptaget av SO_2 i kalkpartikeln

Vid SO_2-uppfångningen beläggs CaO-partikeln snabbt av ett lager $CaSO_4$. Detta skikt motverkar ett fortsatt upptag av SO_2 eftersom SO_2 och O_2 nu måste diffundera in genom skiktet. En annan mekanism är att $CaSO_4$ diffunderar längre in i partikeln så att CaO åter förekommer vid ytan (4).

2.4 Mekanismstudier med additiv

Van Heute (5) har gjort försök med oxidation av $CaSO_3$-prov med syrgas. Han fann att till en början är reaktionen mycket snabb men allt eftersom $CaSO_4$-skiktet ökar så minskar reaktionens hastighet för att avstanna helt, trots att det finns oreagerad $CaSO_3$ kvar. $CaSO_4$-skiktet blev så pass tätt att den helt hindrade diffusionen av O_2.

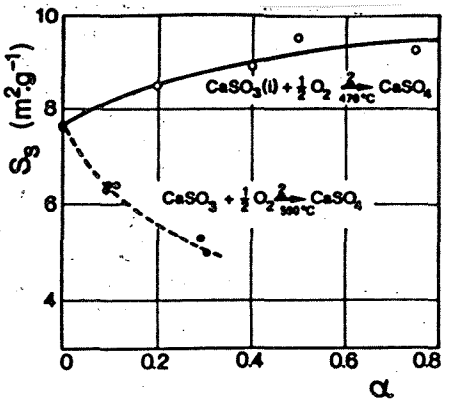
Detta har sina paralleller i vad Baker och Attar (6) undersökt. De studerade sönderfall av ren $CaSO_4$ vid 700-1150^{o}C. De fann att sönderfallet enbart verkade bero av ytstrukturen av partikeln.

Van Heute gjorde även jämförelser mellan prov med 2 %-ig $CaCl_2$-tillsats och prov utan tillsats (7). Hastigheten för oxidationen av $CaSO_3$ ökades markant vid tillsats och blockeras ej på grund av $CaSO_4$-skiktet vid 460-470^{o}C, som kontrast mot ren $CaSO_3$ där reaktionen är blockerad även vid 650^{o}C (se Figur 2.4).

Aktiveringsenergin ändrades inte vid närvaro av additiv.

Däremot kunde man påvisa en påtaglig effekt av $CaCl_2$-tillsats på den aktiva ytan för proven.

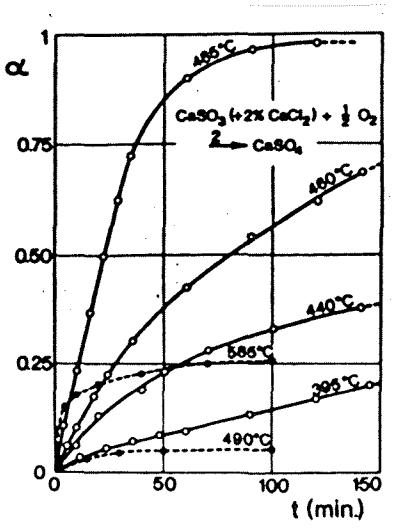
Vid försök med ren kalciumsulfit minskade den aktiva ytan under försöket, medan prov med tillsats av $CaCl_2$ uppvisade en ökande aktiv yta under försökets gång, se Figur 2.3.



Figur 2.3

Förändringen av den aktiva ytan (BET N_2) som funktion av graden av transformation. Ren $CaSO_3$ (---) och $CaSO_3$ med 2 % $CaCl_2$ (——).

Evolution of the BET N_2 specific surface area of $CaSO_3$ vs degree of transformation. Comparison of pure (---) or impregnated with $CaCl_2$ (——) $CaSO_3$.



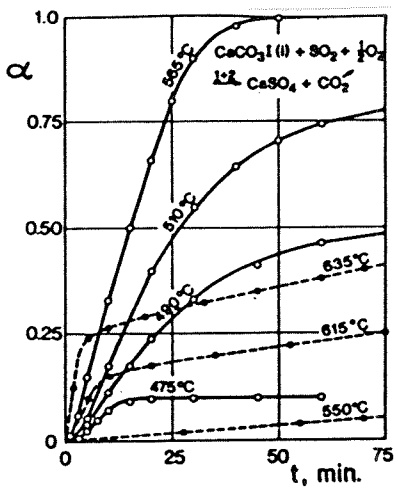
Figur 2.4

Reaktionen mellan ren $CaSO_3$ (---), och $CaSO_3$ med 2 mol-% $CaCl_2$ (——) och O_2.

Reaction of $CaSO_3$, either pure (---) or impregnated with 2 mol-% $CaCl_2$ (——), with O_2.

Försök gjordes också där $CaCO_3$ i blandning med 2 mol-% $CaCl_2$ stod i kontakt med stökiometriska mängder av SO_2 och O_2. Reaktionshastigheten ökade även här jämfört med försök med ren $CaCO_3$. Oxidationen av $CaSO_3$ till $CaSO_4$ är här den hastighetsbestämmande reaktionen. För ren $CaCO_3$ ligger hastighetsbestämmande reaktionen i bildningen av $CaSO_3$. Van Heute förklarar dessa skillnader med att reaktionshastigheten för $CaSO_3$-bildningen vid tillsats av $CaCl_2$ ökar så mycket att efterföljande oxidationssteg istället blir hastighetsbestämmande.

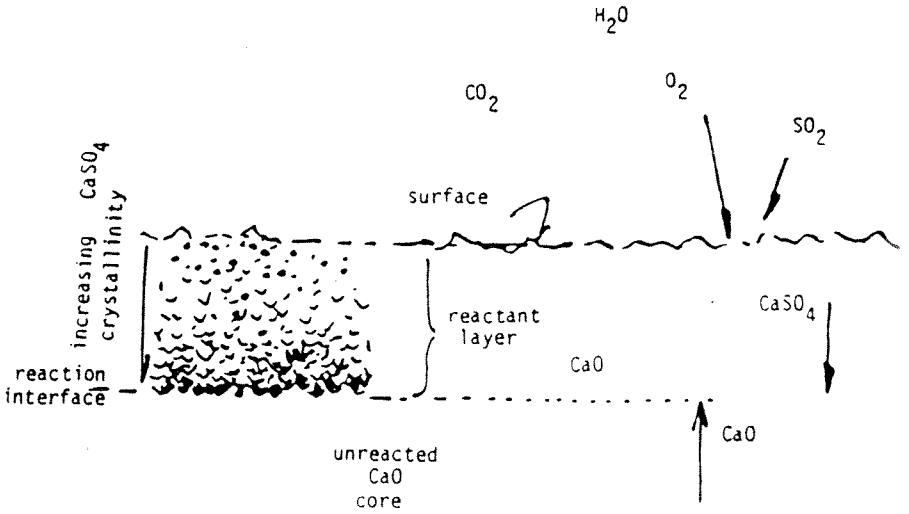
För prov med $CaCl_2$-tillsatsen erhölls en 100 %-ig omsättning av $CaCO_3$ till $CaSO_4$ för temperaturer även under 500°C. Med ren $CaCO_3$ kunde detta ej uppnås ens vid 600°C (Figur 2.5).



Figur 2.5

Reaktionen mellan ren $CaCO_3$ (---) och $CaCO_3$ med 2 mol-% $CaCl_2$ (——) och SO_2 + ½ O_2.
Reaction of $CaCO_3$, either pure (---) or impregnated with 2 mol-% $CaCl_2$ (——), with SO_2 + 0.5 O_2.

2.5 Kalkpartikelns yta



Figur 2.6

En schematisk bild av $CaSO_4$-skiktet på oreagerat CaO (4).

A schematic illustration of a calcium sulfate layer on an unreacted substrate of calcium oxide.

Porstrukturen, som har ett påtagligt inflytande på upptaget, förändras under sulfateringsprocessen genom att $CaSO_4$ har 3 ggr större molvolym än CaO, varvid porer snabbt fylls igen.

Tabell 2.1

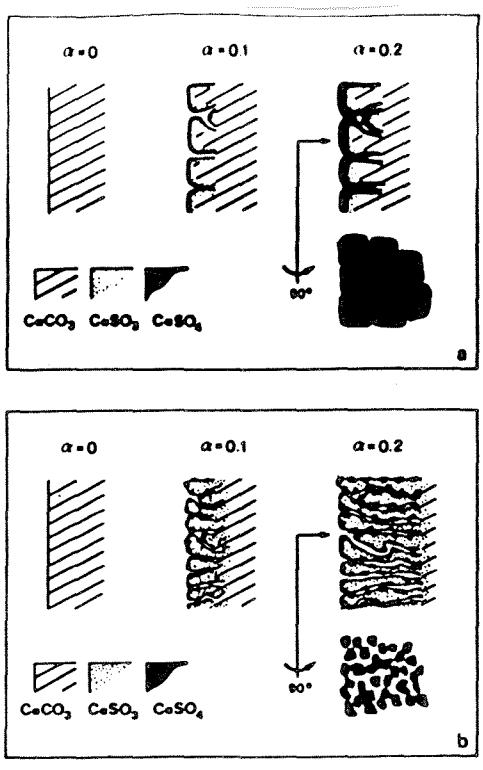
Molvolymer (5,8,9)

Molar volumes

$CaCO_3$	34.2	cm^3/mol
$Ca(OH)_2$	33.1	"
CaO	16.9	"
$CaSO_3$	46.0	"
$CaSO_4$	52.2	"

Van Heute har gett som slutsats att oxidationen blockeras genom bildning av ett ogenomträngligt

$CaSO_4$-skikt. Enligt honom verkar en promotor genom att ge en mindre kompakt textur genom bildning av ett mer lättgenomträngligt lager.



Figur 2.7

Schematisk bild av SO_2-upptag i en kalkpartikel där sorbenten är a) ren kalciumkarbonat och b) med tillsats av $CaCl_2$ (7).

Schematic representation of the evolution of the reaction starting from pure (a) or modified (b) carbonate.

3. FÖRSÖK GJORDA KRING VÄXELVERKAN MINERAL-SORBENT

3.1 Mineral som ger effekt på och i kalkpartikeln

Studier av växelverkan mellan askmineraler och sorbent vid avsvavling i eldstad tog fart efter att man i USA (Energy & Environmental Research Corp) av en tillfällighet upptäckt att Cr_2O_3-tillsats ökade SO_2 uppfångning vid små ugnsförsök.

Borgwardt (3) m fl ansåg då att Cr_2O_3 kunde verka enligt tre olika mekanismer:

1. Minskning av sintringshastigheten för CaO
2. Ökning av oxidationshastigheten för SO_2
3. Ökning av jondiffusionshastigheten

För att undersöka dessa alternativ gjordes en serie mekanismstudier. Experimenten kan sammanfattas som följer.

Sintringsförsök gjordes med CaO med en Cr_2O_3-tillsats. Dessa försök visade att tillsatsen kraftigt minskade den aktiva ytan.

Försök gjordes där Cr_2O_3 lades på ett lager av kvartsull ovanför CaO-provet. Gas innehållande SO_2 fick passera genom kromoxiden innan den nådde kalciumoxiden. Ingen effekt av kromoxiden kunde iattas. Promotorn tycktes ej påverka oxidationen av SO_2.

Av detta drog Borgwardt slutsatsen att den enda möjliga reaktionsmekanismen kunde vara att

promotorer påverkar jondiffusionen genom reaktionsproduktskiktet.

3.2 Småskaliga ugnsförsök gjorda av R Borgwardt, EPA

Borgwardt gjorde ett flertal försök för att undersöka effekten av olika mineraltillsatser. Dessa gjordes som småskaliga försök i ugn. Resultatet redovisas i Tabell 3.1 och 3.2.

Vid försöken blandades CaO med 9 vikts-% tillsats (ekvivalent med 5 % tillsats till $CaCO_3$). Blandningen exponerades för 3000 ppm SO_2 + 5 % O_2 (resten N_2) i en reaktor. Omsättningstiden jämfördes med försök utan tillsats.

Test med Cr_2O_3 ökade SO_2-upptagshastigheten 4.5 ggr vid 1125°C och 7 ggr vid 800°C. Motsvarande värden för $LiCO_3$ är 1.1 och 200.

Olika tillsatser hade som synes en markant skillnad i effektivitet vid olika temperaturer.

Ett flertal försök gjordes. Ur dessa försök drog Borgwardt slutsatsen att promotorer minskar aktiveringsenergin för jondiffusion (3).

Tabell 3.1 (3)

Promotorers effekt på SO_2-upptagshastigheten vid 1125°C. (9 vikts-% tillsats till 3.0 m^2/g CaO, 3000 ppm SO_2 + + 5 % O_2.)

Promoter tests at 1125°C. (9 wt percent in 3.0 m^2/g CaO, 3000 ppm SO_2 + 5 % O_2.)

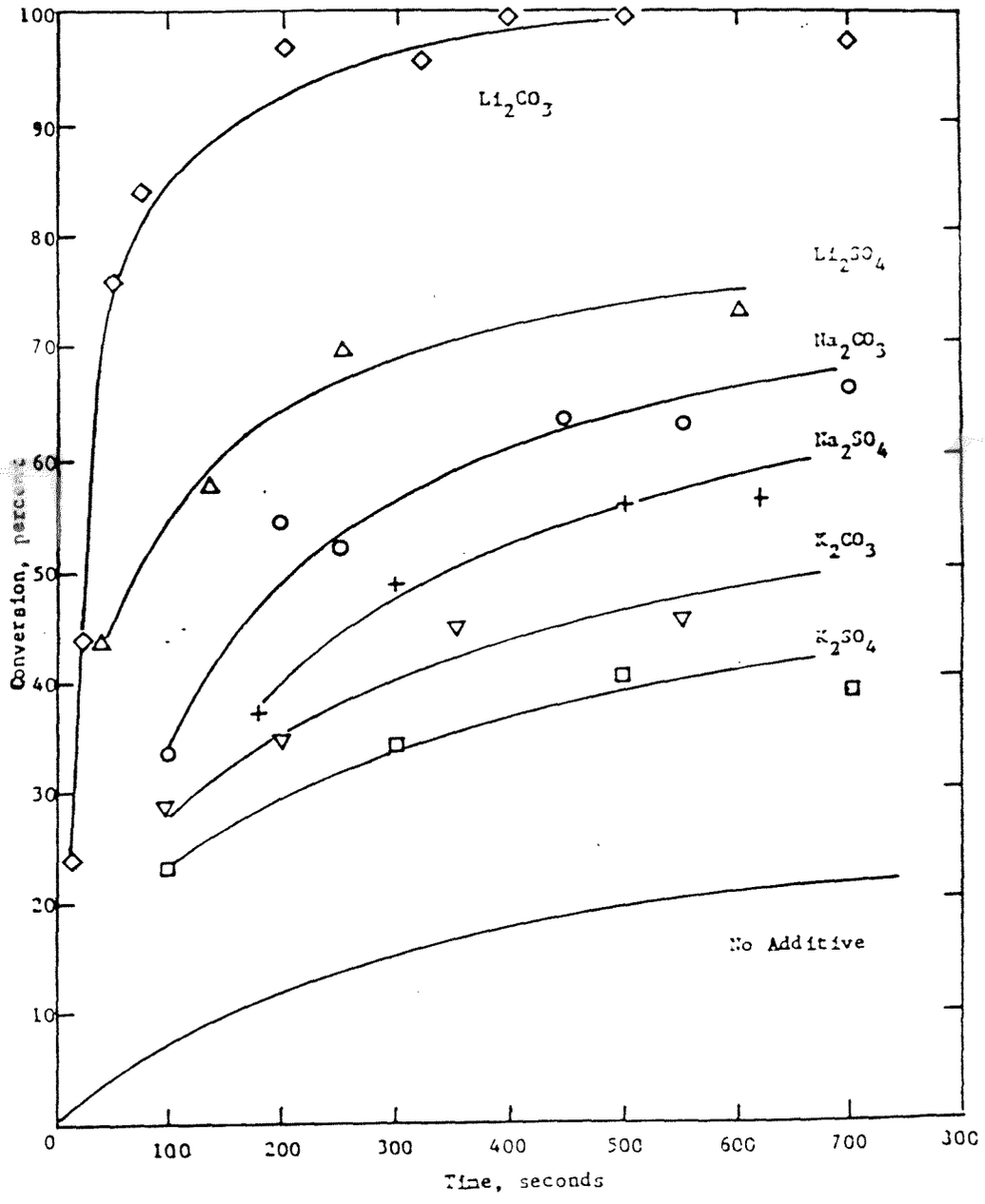
Additive	Ratio $\frac{k_d \text{ With Additive}}{k_d \text{ Without Additive}}$
Rb_2SO_4	4.6
Cr_2O_3	4.5
Na_2CO_3	4.3
Rb_2CO_3	4.2
K_2SO_4	4.1
$NaHCO_3$	4.0
$NaHSO_4$	4.0
K_2CO_3	4.0
$Na_5P_3O_{10}$	3.9
Na_2SO_4	3.7
Trona	3.5
$KHCO_3$	3.0
Na_2SiO_3	2.5
MoO_3	2.3
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	2.2
TiO_2	1.9
H_3BO_3	1.8
$NiCO_3$	1.8
$Na_2B_4O_7$	1.6
P_2O_5	1.6
Fe_2O_3	1.4
Al_2O_3	1.4
Silicic Acid	1.3
MgO	1.2
Li_2CO_3	1.1
V_2O_5	1.1
ZnO	1.0
None	1.0
Sb_2O_5	0.8
CuO	0.8
NaF	0.7
NaCl	0.4
$FeCl_3$	0.3
NaBr	0.2

Tabell 3.2 (3)

Promotorers effekt på SO_2-upptagshastigheten vid 800°C. (9 vikts-% tillsats till 3.0 m^2/g CaO, 3000 ppm SO_2 + + 5 % O_2.)

Promoter tests at 800°C. (9 wt percent in 3.0 m^2/g CaO, 3000 ppm SO_2 + 5 % O_2.)

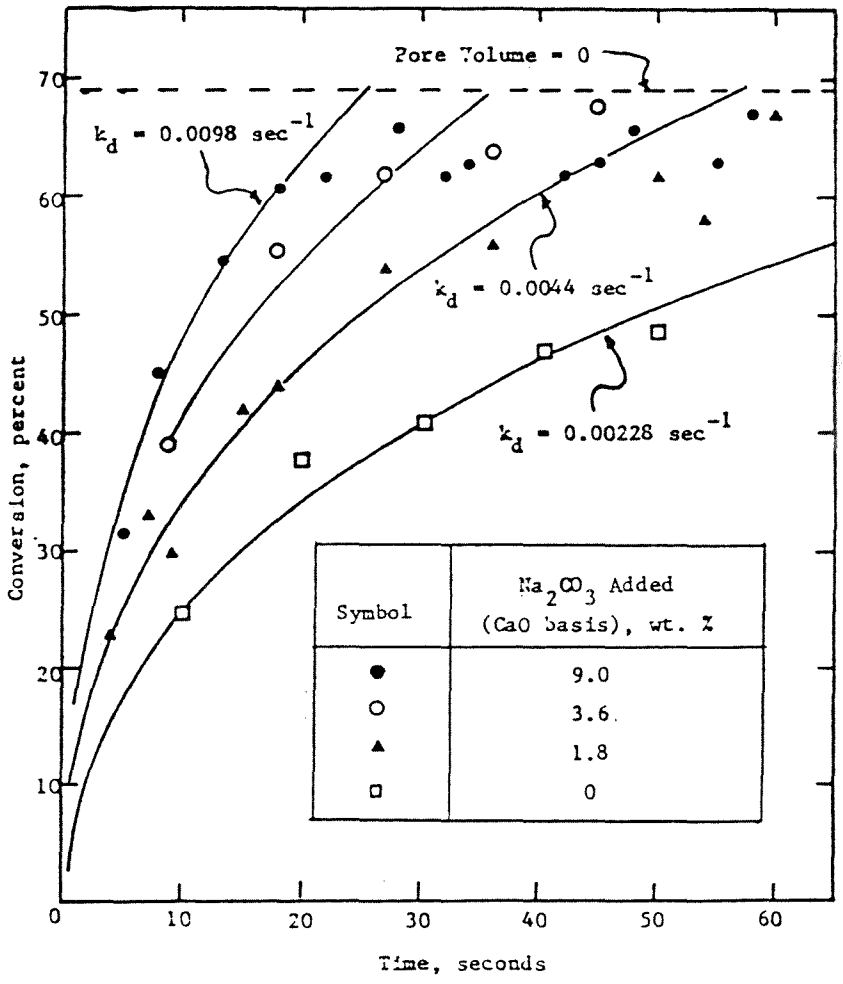
Additive	Ratio $\frac{k_d \text{ With Additive}}{k_d \text{ Without Additive}}$
Li_2CO_3	200
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	59
$Na_5P_3O_{10}$	21
Na_2CO_3	20
Na_2SO_4	13
$KHCO_3$	13
Rb_2CO_3	11
K_2CO_3	9
K_2SO_4	8
Cr_2O_3	7
$NaHCO_3$	6



Figur 3.1

Jämförelse mellan olika alkalisalters effekt på reaktiviteten på 3.0 m^2/g CaO vid 800°C.
9 vikts-% tillsats. 3000 ppm SO_2 + 5 % O_2 (3).

Comparison of the effect of alkali-metal salts on the reactivity of 3.0 m^2/g CaO at 800°C. Additive = 9 wt %, CaO basis (5 % limestone basis). 3000 ppm SO_2 + 5 % O_2.



Figur 3.2

Effekt av Na_2CO_3 på reaktiviteten hos 3.0 m^2/g CaO vid 1125°C. 3000 ppm SO_2 + 5 % O_2 (3).

Effect of sodium carbonate on the reactivity of 3.0 m^2/g CaO at 1125°C. 3000 ppm SO_2 + 5 % O_2.

Tabell 3.3 (3)

Sintringstest på kalk vid promotortillsats. (5 vikts-% tillsats till kalksten, kalcinerad och sintrad vid 800°C.)

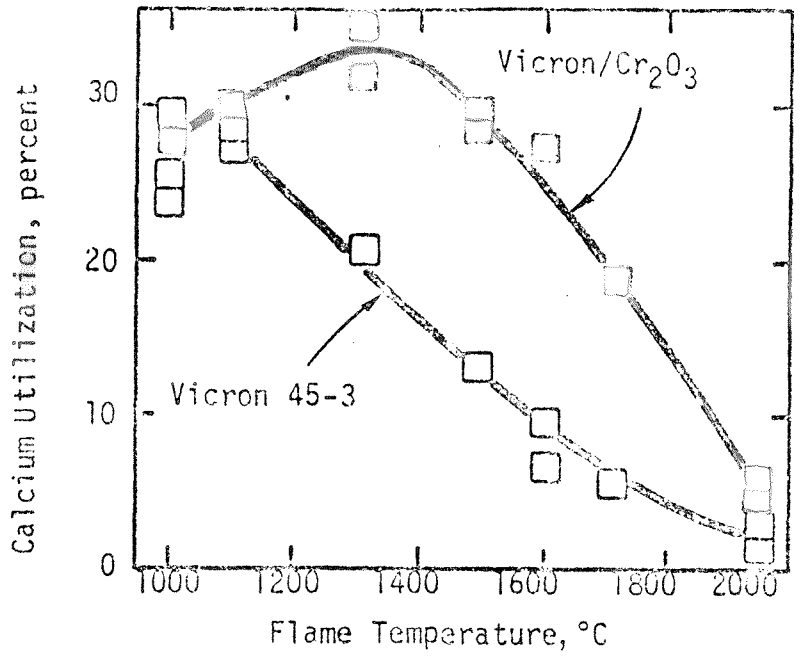
Sintering tests of SO_2-reaction promoters. (5 wt percent in limestone, calcined and sintered at 800°C.)

Additive	CaO Specific Surface Area (m^2/g)
None	37
Al_2O_3	30
MoO_3	23
Na_2CO_3	20
Na_2SO_4	18
Na_2CO_3 (repeat)	17
$NaHCO_3$	15.0
$NaHCO_3$ (repeat)	15.2
Rb_2CO_3	13
K_2CO_3	12
Cr_2O_3	11
Li_2CO_3	1.4
Li_2CO_3 (repeat)	4.2

3.3 Försök vid EERC

I A Cole et al (10) har gjort försök med additiv i en vertikalugn som hölls vid en konstant temperatur på 1100°C. Med hjälp av en gaslåga vid injektionspunkten för sorbenten kunde en temperaturprofil erhållas i ugnen. Undersökningarna riktades främst mot Cr_2O_3, men även mot andra mineraler.

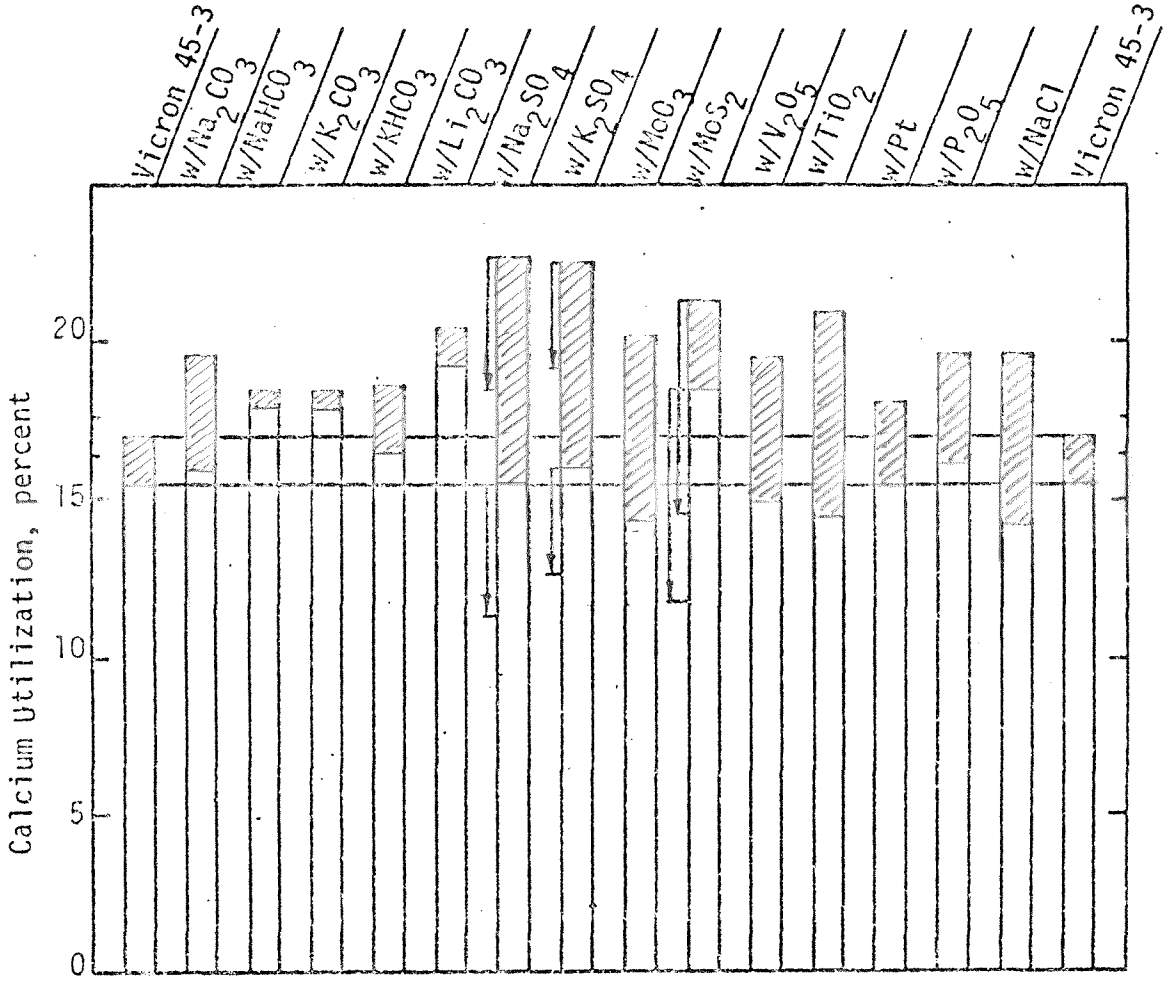
Som sorbent användes en kalksten (Vicron 45-3). Vid ett försök jämfördes den med en blandning av 6 vikts-% Cr_2O_3 och Vicron. Kalciumutnyttjandegraden redovisas i Figur 3.3. Cole fann att ökningen av upptagsförmågan var påtaglig vid flamtemperaturer över ca 1200°C men att just ingen effekt kunde observeras vid lägre temperaturer. Den positiva effekten av Cr_2O_3 var bestående även vid mycket högre flamtemperaturer, upp mot 1700°C.



Figur 3.3

Kalciumutnyttjandegraden som funktion av flamtemperaturen. Väggtemperatur 1100°C. 3600 ppm SO_2.
Calcium utilization of Vicron 45-3 with and without Cr_2O_3 as a function of initial flame temperature. 1100°C wall temperature, 3600 ppm SO_2.

Försök gjordes med ett stort antal andra mineraltillsatser där Vicron +5 % mineral utsattes för 3600 ppm SO_2 vid isoterm ugnstemperatur på 1100°C (Figur 3.4). Motsvarande försök gjordes även med en flamtemperatur på 1360°C och ugnen på 1100°C (Figur 3.5).



Figur 3.4 (10)

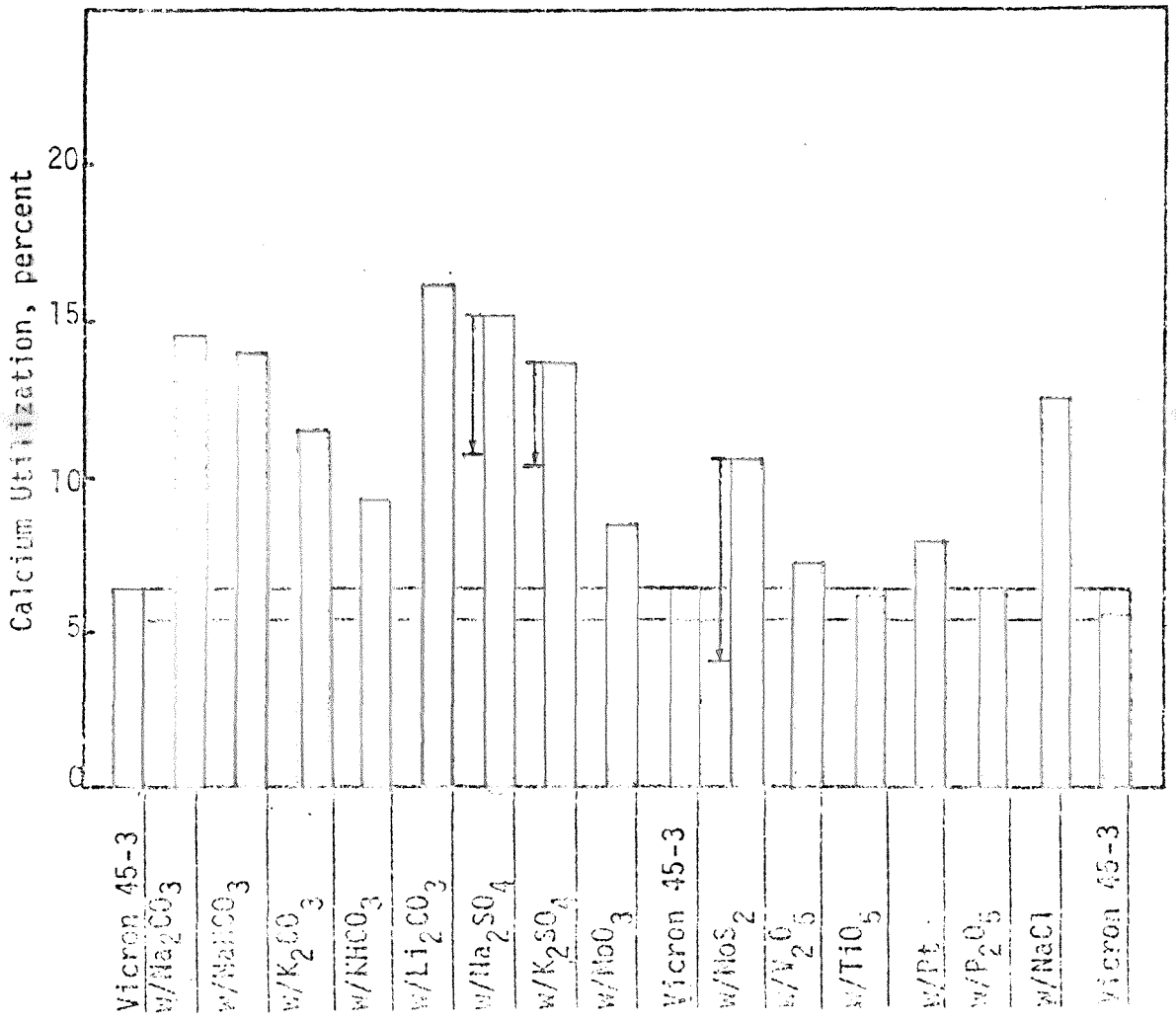
Kalciumutnyttjande vid närvaro av additiv och olika reaktionstider. Den ofyllda stapeln är utnyttjandegraden vid 0.92 s. 1100°C isotermt. 3600 ppm SO_2.

Calcium utilization by Vicron 45-3 in the presence of promotors under isothermal conditions. 1100°C, 3600 ppm SO_2. The open portion of each bar presents utilization achieved in 0.92 s.

- vid 0.92 s at 0.92 s

- vid 1.4 s at 1.4 s

↓ - korrigering för svavelinnehåll i tillsatserna
correction for the sulphur content of the additive



Figur 3.5 (10)

Kalciumutnyttjande vid närvaro av additiv. Pilar korrigerar för svavelinnehåll i tillsatsen. Flamtemperatur 1360°C. Väggtemperatur 1100°C. 3600 ppm SO_2.

Calcium utilization in the presence of promotors. Downward arrows indicate the correction for the original sulphur content of the additive. Operation conditions: 3600 ppm SO_2, 1360°C, CH_4/air flame, 1100°C wall temperature, 0.6 s residence time.

Cole et al fann att Cr_2O_3 gav den mest påtagliga förbättringen av kalciumutnyttjandegraden. Alkalimetallerna gav också en kraftig förbättring, speciellt vid en flamtemperatur på 1360°C. Utnyttjandegraden var vid 1360°C flamtemperatur dock alltid sämre än för kalk utan tillsats vid 1100°C isotermt.

4. EFFEKTER AV MINERAL

4.1 Allmänt

Litet är känt om hur diffusionen i systemet $CaO-CaSO_4$ sker. Vad som kan sägas är att det rör sig om mekanismer med ett stort antal joner inblandade.

En tillsats av Na_2CO_3 till kalken förändrar det binära systemet $CaO/CaSO_4$ till åtminstone ett kvartärt system $CaO/CaSO_4/Na_2SO_4/Na_2O$. Då det alltid finns ett stort antal mineraler i kolaska blir systemen synnerligen komplexa (4).

4.2 Askor

Askor har enligt praktisk erfarenhet ofta en negativ (inhiberande) effekt på SO_2-uppfångning. Experiment har gjorts med SO_2-fångning i naturgas. Till gasen har H_2S tillsats för bildande av SO_2 vid förbränningen. Vid dessa försök har man fått ett väsentligt bättre SO_2-upptag, jämfört med motsvarande försök med kol som bränsle (2).

Inblandning av flygaska till naturgasen har åter gett en sänkning av SO_2-upptaget till samma som vid förbränning av motsvarande kol.

I många fall har man dock inte kunnat observera någon säker effekt av kolaska på SO_2-upptagning vid kalkdosering.

Strax innan San Diego-symposiet hade man även funnit resultat vid några kalkdoseringsförsök, där en flygaska gav positiv effekt. Någon analys på denna aska hade man ej fått fram (2).

Askans smältpunkt och förmåga att bilda eutektika kan ha betydelse för utnyttjandegraden av

kalken. Huggins et al (11) pekar på askans innehåll av Al_2O_3 och SiO_2, där kvoten SiO_2/Al_2O_3 är av betydelse för askans smältförhållande.

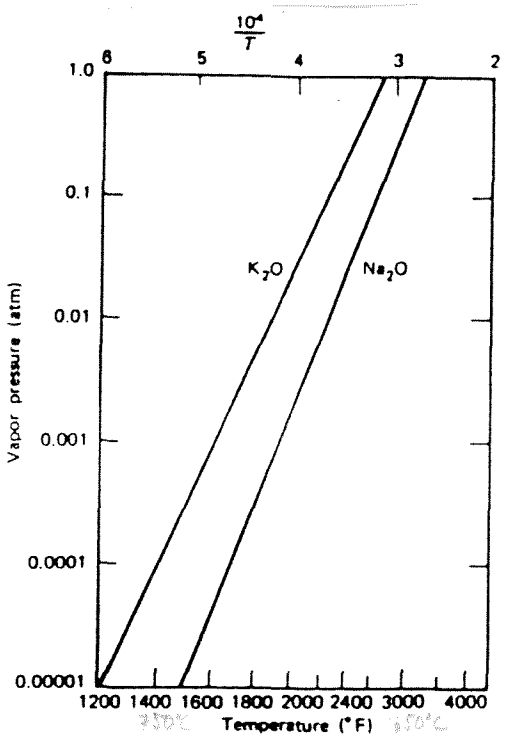
Alkalimetaller antas kunna diffundera in i askpartiklar och bilda lågsmältande silikater som kan klibba fast på kalkpartiklarna (12,13).

4.3 Oxid och salt av alkalimetallerna

Alkalimetalloxider och salter har genomgående en positiv effekt på SO_2-infångning. De verkar dels genom att öka upptaget vid lägre temperatur och genom att bidra till att kalkpartikeln behåller sin aktivitet vid högre temperaturer, trots att de samtidigt ökar sintringshastigheten kraftigt. Na_2CO_3 har visat sig ge mindre kornstorlekar om kalken förkalcineras med Na_2CO_3-tillsats.

Vid kalcineringen vill man få ett maximalt antal porer med diametrar strax under 1 µm. Den primärt bildade kalciumoxiden är metastabil och har mycket små porer. Omlagring till stabil CaO ger större kristaller av CaO och större hålrum. Ju långsammare omlagring, desto större kristaller av stabil CaO. Natriumjoner påskyndar omlagringen och ger mindre stabila CaO-kristaller.

Alkalikarbonater har en kraftigt smältpunktsnedsättande effekt. De kommer i pannans hetare delar att förångas för att sedan kondensera på allt i deras närhet, kalkpartiklar, flygaska, pannväggar osv (2,3,10,14).



Figur 4.1

Alkalioxiders ångtryck (12).
Vapor pressure of alkaline oxides (12).

Alkaliföreningarnas effekter i form av bildning av lågsmältande silikater (13) kan ge problem med slaggning och fouling. I (12) belyses dessa problem.

Baker och Attar (6) pekar på betydelsen av kaliumhalten i mineraler där den stora rörligheten hos kalium vid höga temperaturer kan ha betydande effekt på kalciumutnyttjandet.

Baker och Attar studerade sönderfall av $CaSO_4$ och fann att kaliummontmorillonit (en form av lera) var en mycket effektiv katalysator för denna reaktion. Kaliuminnehållande montmorillonit finns inte naturligt men skulle kunna bildas i en eldstad om montmorillonit finns i askan. Effekterna av illit och moscovit var också stora för sönderfallsreaktioner av $CaSO_4$, vilket även där torde bero av kaliuminnehållet.

4.4 MgO

MgO ensamt är en mycket dålig SO_2-uppfångare vid aktuella temperaturförhållanden. En ökning av %-innehållet i kalk förbättrar dock SO_2-upptaget förmodligen på grund av att en luckrare struktur erhålls. MgO ger dock ingen effekt som fysikalisk inblandning i CaO utan måste sitta i gittret.

Dolomit som innehåller $MgCO_3$ är inte så temperaturkänslig som kalksten är, och är därför bättre i system där kalken blandas direkt till kolet (15).

4.5 Övergångsmetalloxider

För övergångsmetalloxiderna tycks den största effekten vara att kalkpartikeln får behålla sin aktivitet även vid högre temperaturer. Skillnaden i effekt mellan de olika metalloxiderna är stor. En förklaring till detta saknas. För Cr_2O_3 visar försök att den fungerar som promotor först vid högre temperaturer. Detta är av stor betydelse då det kan vara svårt att tillsätta kalken i delar av pannan där temperaturen är tillräckligt låg och samtidigt få god inblandning med förbränningsgaserna och tillräckligt lång uppehållstid vid rimligt hög temperatur för kalken (10).

Samtidigt ökas sintringen kraftigt vid tillsatser av vissa övergångsmetalloxider med en minskning av aktiva ytan som följd (3).

Fe_2O_3 har precis som Na_2CO_3 gett en minskning av kristallitstorleken för kalken. Kromoxiders lämplighet ur hälsosynpunkt ifrågasätts. CrO_3 är karcinogent. För Cr_2O_3 finns frågetecken (2).

Kända oxidationskatalysatorer som Pt och V_2O_5 har inte gett någon större förbättring av

kalciumutnyttjandet. Cr_2O_3 som skulle kunna fungera som katalysator tycks inte påverka oxidationen direkt.

SnO, Cr_2O_3 och BaO som effektiva tillsatser för avsvavling finns patentskyddat (16).

4.6 Halogener

Många katjoner som normalt fungerar som promotorer har som klorider gett en inhiberande effekt. Några försök med F^- och Br^- visar samma inverkan (3).

Försök med $CaCl_2$ vid lägre temperaturer (upp till 600°C) har gett ett klart förbättrat kalciumutnyttjande. Kalciumkloriden verkar troligen genom att ge upphov till ett mindre kompakt $CaSO_4$-skikt (se 2.4) (7,17).

Beroende på försökens utformning kan olika resultat fås med samma additiv. Borgwardt fann att NaCl är en inhibitor medan Cole fann den som promotor (3,10).

4.7 Temperaturens påverkan på mineraleffekten

Hög temperatur är inte ett måste för aktivering av en promotor. Detta gäller framför allt för alkaliföreningarna. För övergångsmetallerna krävs däremot som ovan nämnts högre temperatur (3).

Föredragshållare vid San Diego-symposiet hade endast sett effekt av asksorbent vid högre temperatur (2).

4.8 Kalkpartiklars form vid mineraltillsats

Föroreningar i kalkpartiklarnas kristallitgränser ger lågsmältande faser. Detta resulterar i att kalkpartiklarna får bestämda former.

SiO_2 ger rundade partiklar MgO ger flak, Al_2O_3 ger stavformade kalkpartiklar.

Inga uppgifter finns om hur typiska promotor-ämnen kan tänkas påverka kalkpartiklarnas struktur (2).

4.9 Sulfaterad sorbents stabilitet

Ren $CaSO_4$ är termodynamiskt mycket stabil och avger SO_2 först vid höga temperaturer. Med ökad föroreningsgrad minskas stabiliteten.

Aska som bundit SO_2 av lignitiska kol (low-rank coal) är mer stabil än aska från bituminösa kol (high-rank coal). Detta beror på den relativt höga Ca/Fe kvoten för lignitkol.

Sulfaterad aska från Illinois No 6 ger i sig en påtaglig bindning av SO_2 men tappar SO_2 redan vid rumstemperatur, vilket kan orsaka problem vid deponeringen av askan (6).

5. TILLSATS AV ADDITIV TILL SORBENTEN

Tillsatsen kan ske på några olika sätt (4).

a) Sorbenten och tillsatsen blandas och sprutas in i pannan. Tillsatsen förångas och kondenserar på sorbentpartikeln men även på flygaska och pannväggar. Detta ger en ineffektiv överföring.

b) Vid lägre temperatur kan istället tillsatser smälta och forma en fast förening med CaO. Detta kräver att mineralpartiklarna är mycket små och väl blandade med sorbenten.

c) Kalken tvättas med en vattenlösning av tillsatsen eller släcks med vatten som innehåller tillsatser.

Mängden promotor som krävs kan minskas genom att tillföra den som en vattenlösning (alt C). Van Heute och Delmon (17) har jämfört tillsats av additiv dels i pulverform och dels i form av lösning. De fann att den erforderliga promotormängden blev 2 till 3 ggr större om den tillfördes som pulver.

6. SLUTSATSER

Reaktiviteten hos CaO gentemot SO_2 kan ändras kraftigt genom närvaro av andra metalloxider eller salter.

Den absoluta reaktionshastigheten vid SO_2-infångning beror sannolikt på diffusionen av SO_2 och O_2 genom $CaSO_4$-skiktet samt diffusion i kalkpartikeln mellan $CaSO_4$ och CaO.

Man antar att promotorer kan öka jondiffusionshastigheten i $CaSO_4$-skiktet, alternativt ge ett mer genomsläppligt skikt.

Effekt av mineraltillsatser ses främst vid högre temperaturer.

Promotorer bibehåller kalkpartikelns reaktivitet för SO_2-upptagning vid högre temperaturer.

Alkalikarbonater och sulfater syns vara de mest effektiva av praktiskt tillämpbara promotorer.

Alkalikarbonater kondenserar på allt inom räckhåll, förutom kalkpartiklar även på flygaska, pannväggar m m.

REFERENSER

1. GREEN, G P
The Utility Perspective on Dry SO_2 Control Technologies.
Public Service Co of Colorado.*

2. Minnesanteckningar från 1st Joint Symposium on Dry SO_2 and Simultaneous SO_2/NO_x Control Technologies.
November 13-16, 1984, San Diego, California.

3. BORGWARDT, R H
EPA Experimental Studies of the Mechanisms of Sulfur Capture cy Limestone.
U S Environmental Protection Agency.*

4. THOMPSON, J L
Calcium-based Sorbent for Dry Injection.
Dravo Lime Co.*

5. VAN HEUTE, G, DELMON, G
Kinetics of Reaction of $CaCO_3$ with SO_2 and O_2 below 650°C.
J Chem Soc Faraday Trans 1(1974)75, 1593-1605.

6. BAKER, D C, ATTAR, A
Sulfur Pollution from Coal Combustion. Effect of the Mineral Components of Coal on the Thermal Stabilities of Sulfated Ash and Calcium Sulfate.
Environmental Science & Technology, Volume 15, Number 3, March 1981
288-293.

7. VAN HEUTE, G, RODRIQUE, L, GENET, M, DELMON, B
Kinetics of the Reaction of Calcium Sulfite and Calcium Carbonate with Sulfur Dioxide and Oxygen in the Presence of Calcium Chloride.
Environmental Science & Technology, Volume 15, Number 3, March 1981
327-332.

8. Handbook of Chemistry and Physics, 65th Edition.
CRC Press.

---

* Artiklar presenterade vid 1st Joint Symposium on Dry SO_2 and Simultaneous SO_2/NO_x Control Technologies.
November 13-16, 1984, San Diego, California.

9. SVEDBERG, G, SIMONSSON, D
Reduktion av svavelemission genom kalkinjektion i förbränningsanläggningens eldstad-reaktionskinetisk studie.
Rapport Bränsleteknik 166.
Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning.
Stockholm 1984. 9, 10.

10. COLE, I A, KRAMLICH, I C, SAMUELSEN, G S, SEEKER, W R, SILCOX, G D
Reactivity of Calcium-Based Sorbents For SO_2 Control.
Energy and Environmental Research Corporation.*

11. HUGGINS, F E, KOSMACK, D A, HUFFMAN, G P
Correlation between ash-fusion temperatures and ternary equilibrium phase diagrams.
US Steel, Research Laboratory.
Fuel 1981, Vol 60, July, 577, 583.

12. BENGTSSON, M, BLOMQVIST, G
Slaggning, Fouling och Korrosion vid Koleldning - En litteraturstudie.
Bränsleteknik 188.
Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning.
Studsvik Energiteknik AB, 1985.

13. WIBBERLEY, L I, WALL, T F
Alkali-ash reactions and deposit formation in pulverized-coal-fired boilers: experimental aspects of sodium silicate formation and the formation of deposits.
Fuel Vol 61, Jan 1982, 93-99.

14. RAKES, S L
Performance of Sorbents With and Without Additives, Injected Into a Small Innovative Furnace.
U S Environmental Protection Agency.*

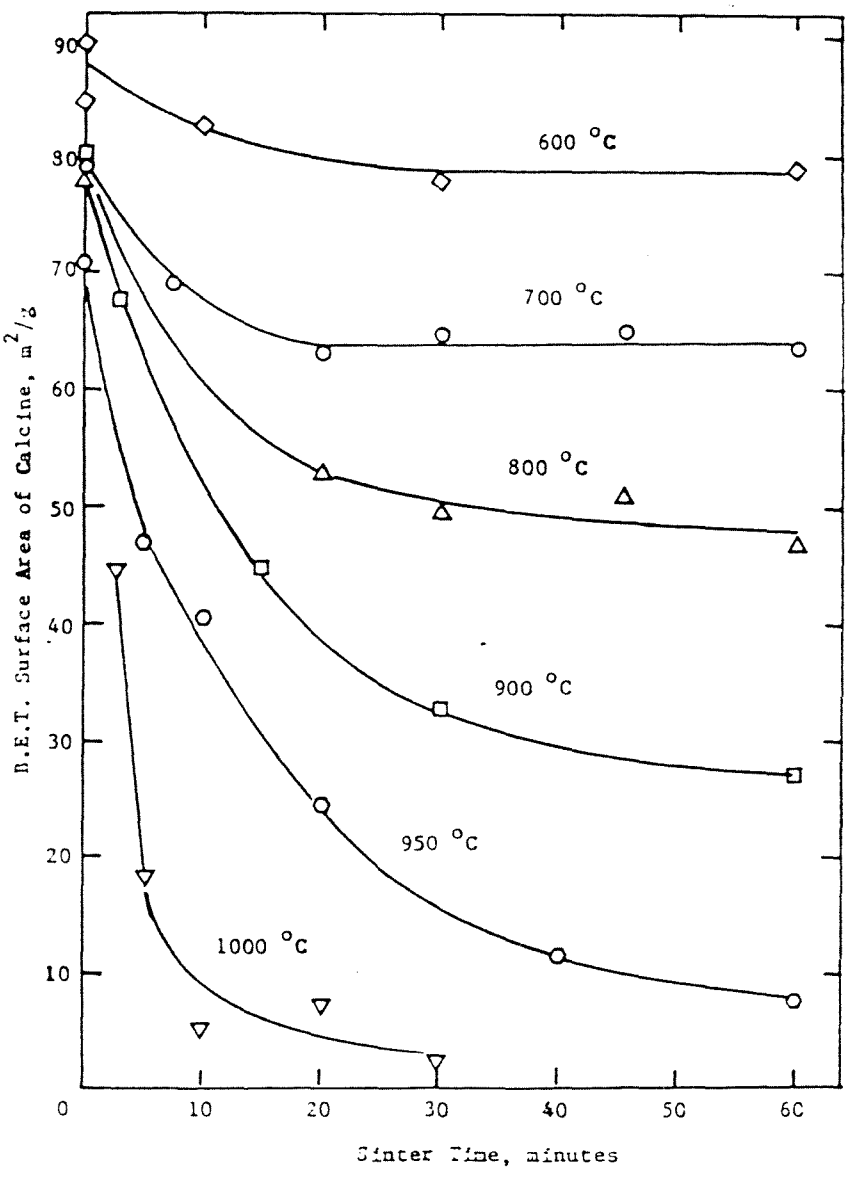
15. BROWN, A
Sulphur retention in fluidized bed combustors using limestone and dolomit: Mechanisms and techniques.
Studsvik Energiteknik AB. Rapport EV-81/82, 1981, App 6.

---

* Artiklar presenterade vid 1st Joint Symposium on Dry SO_2 and Simultaneous SO_2/NO_x Control Technologies.
November 13-16, 1984, San Diego, California.

16. SO_2 Capture-Coal Combustion.
United States Patent 4,322,218. Mar 1982.

17. VAN HEUTE, G, DELOMON, B
Beschleunigung der Bindung von Schwefeldioxid und -trioxid mit Calcium- und Magnesium-Verbindungen.
Chem-Ing-Tech 48, Nr 10, 1976, 863-865.



Figur 1

Sintringshastighet för CaO som funktion av temperatur. N_2-atmosfär (1).

Sintering rate of CaO in differential reactor. Pure nitrogen sweep during sinter period.

Tabell 1

Smältpunkter för några tillsatser (12).
Melting point for some additives.

DIRECT MELTS

		°C	K.	°F
- Sulfater	Na_2SO_4	884	1157	1623
	K_2SO_4	1071	1344	1950
	$MgSO_4$	1127	1400	2060
	$Na_3K_3Fe_2(SO_4)_6$	552	825	1025
- Sulfider	Na_2S	1175	1448	2147
	K_2S	840	1113	1544
	FeS	1188	1461	2168
	FeS_2	1171	1444	2140
- Klorider	NaCl	800	1073	1472
- Silikater	$CaO \cdot SiO_2$	1544	1817	2811
	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$	1553	1826	2763
	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2$	1150	1423	2102
	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2$	1118	1391	204-
	$Na_2O \cdot 2\ SiO_2$		1147	
	$Na_2O \cdot SiO_2$		1362	

Tabell 2

Smältpunkter för några eutektika (12).
Melting point for some eutectic.

EUTECTICS

	°C	K	°F
- Oxidblandningar:			
$CaO + Fe_2O_3$	1205	1478	2201
$CaO + FeO$	1133	1406	2071
$CaO + SiO_2$		1709	
- Blandningar där även S- ingår:			
$Na_2SO_4 - NaCl$	721	898	1330
$CaSO_4 - CaS$	850	1123	1562
$CaSO_4 - Na_2SO_4$	918	1191	1684
$MgSO_4 - Na_2SO_4$	680	953	1256
$CaSO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4$	845 - 933	1118 - 1206	1553 - 1711
$FeS + FeO$	940	1213	1724
$Na_2S + FeS$	661	913	1222
- Silikater:			
$SiO_2 + Al_2O_3 + CaO$	1265	1438 - 1533	2309
$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	1073	1346	1963
$SiO_2 + Al_2O_3 + K_2O$	695	968	1283
$SiO_2 - CaO - K_2O$	730	1003	1346
$SiO_2 - MgO - K_2O$	700	973	1292
$SiO_2 - Na_2O - K_2O$	540	813	1004
$CaO - FeO - SiO_2$		1366	
$CaO - FeO - SiO_2 - MgO$		< 1300	

Tabell 3

Fastfasreaktioner till lågsmältande komponenter.
Solid phase reactions to low melting components.

SOLID/SOLID REACTIONS

		°C	K	°F
		STARTING AT:		
- Oxider:	MgO Fe_2O_3	697	970	1287
	CaO Fe_2O_3	597	870	1107
- Silikater	MgO SiO_2	747	120	1377
	Fe_2O_3 SiO_2	577	850	1070
	CaO SiO_2			
	CaO FeO SiO_2			
	2 CaO Al_2O_3 SiO_2			
	2 CaO MgO 2 SiO_2			

Tabell 4

I kol vanliga mineralgrupper och mineral samt deras kemiska huvudsammansättning.

In coal usual mineral groups, mineral and their chemical main composition.

Mineralgrupp	Mineral	Huvudsaklig sammansättning
Skifferleror	Muskovit	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$
	Illit	$2K_2O \cdot 3MeO \cdot Al_2O_3 \cdot 24SiO_2 \cdot 12H_2O$ (där Me = Fe, Ca, Mg)
	Montmorillonit	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 . nH_2O$ (delvis substitut av Al_2O_3 med MgO, CaO, K_2O och Na_2O)
Koalinleror	Koalinit	$Al_2O_3 . 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
	Halloyit	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$
Kvarts	Kvarts	SiO_2
Sulfider	Pyrit och markasit	FeS_2
Karbonater	Kalcit	$CaCO_3$
	Dolomit	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
	Ankerit	$CaCO_3 \cdot FeCO_3$ Några Fe kan substituteras av Mg och Mn
	Siderit	$FeCO_3$
Klorider	Halit	NaCl
	Sylvit	KCl

Tabell 4.b

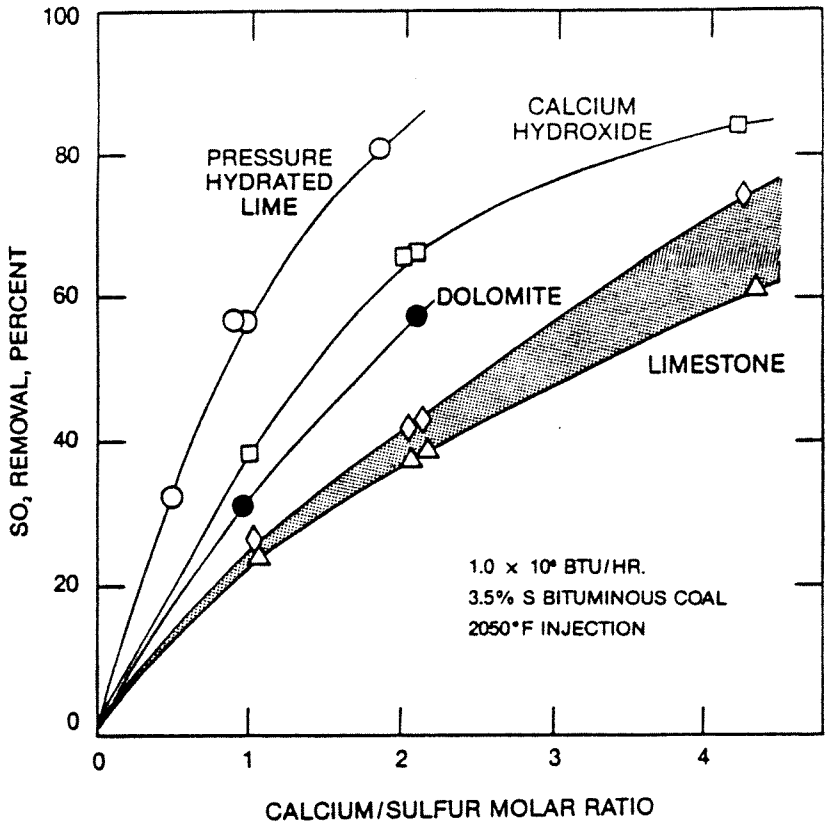
Mindre allmänna mineral

Less common mineral

Mineral	Huvudsammansättning
Fältspat	$(KNa)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Hornblende	$CaO \cdot 3FeO \cdot 4SiO_2$
Klorit	$5(FeMg)O \cdot Al_2O_3 \cdot 3.5SiO_2 \cdot 7.5H_2O$
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Apatit	$9CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot CaF_2$
Zirkon	$ZrO_2 \cdot SiO_2$
Epidot	$4CaO \cdot 3(AlFe)O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$
Biotit	$K_2O \cdot 6(MgFe)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$
Magnetit	Fe_3O_4
Hämatit	Fe_2O_3
Ilmenit	$TiO_2 \cdot FeO$

Asksammansättningen hos kol och torvaskor.
Ref Torv-Hälsa-Miljö (THM).
Ash composition with coal and peat ashes.
Ref Peat-Health-Environment (THM).

	Kolaska		Torvaska	
	Flygaska %	Bottenaska %	Flygaska %	Bottenaska %
CaO	0-30	0-20	6-10/22	12-19
SiO_2	20-65	10-60	20-50	30-65
Al_2O_3	11-41	10-36	3-14-30	5-13-26
Fe_2O_3	4-40	3-40	6-20-36	10-20
MgO	0-10	0-10	1-5	1-8
TiO_2	0-2	0-2	0.1-0.8	0.1-0.5
P_2O_5	0-1	0-1	1-3-11	1-3
K_2O	0-5	0-3	0.7-3-7	0.6-2-7
SO_3	0-7	0-1	0.5-4-7	0-0.5
MnO	-	-	0.1-0.7	0.2-0.6
Na_2O	0-5	0-5	0.2-3	1.3-4
BaO	-	-	0.1-0.6	0.1



Figur 2

SO_2-reduktion för fyra olika sorbenter vid 1100°C som funktion av Ca/s förhållandet (1).

SO_2 removal as a function of calcium/sulphur molar ratio.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Kraftverksföreningens utvecklingsstiftelse, VAST
- Statens Vattenfallsverk
- Studsvik Energiteknik AB
- Svenska Cellulosa- och Pappersbruksföreningen/Ångpanneföreningen
- Svenska Gasföreningen
- Svenska Värmeverksföreningen
- Tillverkande Industri

Värmeforsk samarbetar med Statens Råd för Byggnadsforskning (BFR), Statens Energiverk och Styrelsen för Teknisk Utveckling.

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6495 · 113 82 STOCKHOLM · TEL: 08 / 34 09 80

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Värmeverksföreningen
- Övrig industri

Värmeforsk samarbetar med Närings- och teknikutvecklingsverket (NUTEK).

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Box 1765 · 111 87 Stockholm
Tek: 08-7900600 · Fax 08-796 00 37