VÄRMEFORSK
STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Återanvändning av restprodukt från SO_2-avskiljning i låg-NO_x-brännare

Hans Karlsson

BRÄNSLETEKNIK 233

Återanvändning av restprodukt från SO_2-avskiljning i låg-NO_x-brännare

Hans Karlsson, LTH, Avd för Kemisk Teknologi

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6405 · 113 82 STOCKHOLM · TEL. 08/ 34 09 80

Juni 1986
ISSN 0282-3772

Sammanfattning

Askprodukter erhållna vid kalktillsats i låg-NOx-brännare har undersökts med avseende på egenskaper vid återanvändning. Det har konstaterats att askprodukterna uppvisar samma frihetsgrader som vanliga flygaskor vad gäller cementinblandning. En fördel är att en viss andel av gipsen som tillsätts som härdningsretarderare vid cementframställning kan ersättas med bidraget från en askprodukt.

Undersökningen har ej givit svar på klorproblematiken, eftersom de kol som eldades vid försöken innehöll extremt låga klorhalter.

Det konstaterades att askprodukterna innehåller höga halter kvarts, samt att de kan innehålla höga halter fri CaO. Vid fortsatta undersökningar måste detta beaktas med tanke på potentiella arbetsmiljöproblem vid damning och hudkontakt.

Abstract

A study was undertaken of ash products obtained from limestone injection in a low NOx burner. The investigation was focused on the use of the ashes as additives for the cement production. It was established that the type of ashes studied show the same behaviour as other types of ashes. Furthermore, the added limestone generates calcium sulfate. The gypsum added to cement products can thus be replaced to some extent by the contribution from the ash products.

Any conclusions concerning chlorine can not be drawn, due to the low chlorine content of the coal fired.

The chemical analyses revealed high levels of quartz, i.e. crystalline SiO_2. Furthermore, high concentrations of CaO may be anticipated. These aspects have to be considered in further investigations, especially when considering potential problems in the working environment.

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	3
2	DRIFTFÖRUTSÄTTNINGAR	3
2.1	Allmänt	3
2.2	Avsvavlingsbetingelser	3
3	SLUTSATSER FRÅN KEMISKA ANALYSER	4
3.1	Allmänt	4
3.2	Fördelning av svavel och kalcium	4
3.3	Kiselföreningar	6
4	CEMENTINBLANDNING	6
5	SLUTSATSER	7

Bilagor

1 Kolanalyser
2 Nettoavsvavlingsberoende av stökiometrin
3 Provningsprotokoll

sökord

- kalkstensinjicering
- restprodukt
- flygaska
- cement
- återanvändning.

1 INLEDNING

I anslutning till projekt B2-309: IEA-låg-NOx/SOx brännarprojekt, etapp II (slutrapport: Värmeforsk 206), beslutade styrgruppen att låta undersöka askprodukterna som produceras vid kalkstenstillsats under eldningen. Målsättningen var att fokusera undersökningen mot egenskaper av betydelse för återanvändbarheten. Sydkraft AB gavs i uppdrag att administrera undersökningen och sammanställa slutsatserna. De kemiska analyserna har genomförts av Cementa AB.

I rapporten har sammanfattats slutsatser om allmänna egenskaper, samt aspekter av betydelse vid hantering och cementinblandning.

2 DRIFTFÖRUTSÄTTNINGAR

2.1 Allmänt

De askprodukter som undersökts erhölls från en 20 MW pilotbrännaranläggning (Industrial Prototype LWS - Large Watertube Simulator). Anläggningen kördes med ett luftöverskott av ca 20 % och vid en brännarstökiometri av 0.70.

Två askprodukter erhölls i relativt små mängder, nämligen vid eldning av kanadensiskt (Alberta) respektive danskt (dansk import) kol. Analyser av kolet har sammanställts i bilaga 1.

De sorbenter som utnyttjades utgjordes av kalciumkarbonat. I kombination med det danska importkolet utnyttjades en dansk krita (Rollovit), innehållande mer än 97 % $CaCO_3$. Vid eldning med Alberta användes en kanadensisk kalksten innehållande mer än 99 % $CaCO_3$. De bägge sorbenterna hade malts ner till en massmedeldiameter av 6.0 respektive 7.8 µm.

2.2 Avsvavlingsbetingelser

Det har inte kunnat fastläggas om sorbenterna injicerades via tertiärluften eller blandades med inmatat kol. Uppgifter om stökiometrier lämnades ej heller vid leverans av askproverna. Utgående från analysen av kolet och askprodukterna har dock stökiometrier

Tabell 1. Avsvavlingsbetingelser
Conditions for sulfur capture

	Stökiometri		Avsvavling	
	Total	Extern	Brutto	Netto
Alberta	4.0	2.5	56 %	42 %
Danskt	2.0	1.3	48 %	36 %

och avsvavlingsgrader beräknats. Resultaten har sammanställts i tabell 1. Här gäller att extern stökiometri baserats på tillförd sorbent, medan total stökiometri inkluderar även kolets naturliga innehåll av kalcium. Nettoavsvavling avser procentuell sänkning i svavelemission vid sorbenttillsats. Vid angivande av bruttoavsvavling erhålls andelen svavel i kolet som fångas upp i askprodukten.

Anmärkningsvärt är den höga andelen naturligt kalcium i kolet. Som framgår av tabellen är denna dock i praktiken inaktiv vad gäller svavelrening. I fallet med Albertakol fångas endast 14 procent av svavlet upp vid en stökiometri av 1.5.

De bägge driftpunkterna har lagts in i figuren i bilaga 2 för att jämföras med de amerikanska mätningarna. Som framgår av figuren kan man ej dra några närmare slutsatser avseende sorbenternas injektionspunkter. En god uppfattning om stökiometriska betingelser kan dock fås. Möjligen gäller att de erhållna askproverna utgör en mix från körningar under olika betingelser.

3 SLUTSATSER FRÅN KEMISKA ANALYSER

3.1 Allmänt

Primärprotokoll över kemiska analyser av askprodukterna återges i bilaga 3. Som framgår håller proverna ca 2.5 viktprocent svavel räknat S. Av de erfarenheter som hittills föreligger från avsvavlingsförsök kan konstateras att aktuella svavelhalter i askprodukter rent generellt ej kommer att variera mer än $\pm$ 50 % runt den analyserade nivån. Detta är väsentligt att beakta vid generella bedömningar av återanvändbarheten, eftersom svavelhaltsrestriktioner föreligger vid exempelvis inblandning i cement. I stort föreligger inga andra komponenter i sådana halter som är av avgörande betydelse för askprodukternas egenskaper, vid jämförelse med konventionella flygaskor.

3.2 Fördelning av svavel och kalcium

Övervägande delen av svavlet föreligger som sulfat. Denna svavelform är termodynamiskt stabil vid de betingelser som råder i stora delar av förbränningsutrymmet. Vidare kan konstateras att så stor andel som 15 respektive 27 procent av svavlet föreligger som sulfit. Denna form är termodynamiskt instabil och oxideras snabbt till sulfat vid normala förbränningstemperaturer. Sannolikt har sulfiten bildats genom svaveluppfångning vid lägre temperaturer, där oxidationen till sulfat är kinetiskt begränsad.

Tabell 2 visar hur kalcium fördelar sig på olika komponenter i askprodukterna. Endast en mindre andel

Tabell 2. Fördelning av kalcium i askprodukterna, räknat som vikt- eller molprocent Ca. Content of calcium compounds in the ash products, given as percent by weight/mole Ca.

Kol	Alberta	Danskt
Bundet till svavel		
$CaSO_4$	12	18
$CaSO_3$	2	7
Enkla föreningar		
CaO	12	35
$Ca(OH)_2$	18	1
$CaCO_3$	5	46
Differens		
Al/Si/Ca	51	0*

* - 7 % som differens.

föreligger i förening med svavel. Fördelningen mellan övriga kalciumföreningar skiljer sig markant mellan askproverna.

Det kan generellt konstateras att fördelningen mellan olika kalciumföreningar är av betydelse för bedömning av eventuella arbetsmiljöproblem vid hantering av askprodukter samt vid utvärdering av inverkan av olika injektionspunkter för sorbenten. Det gäller exempelvis att kalcium som exponeras för hög temperatur förenar sig med aluminium och/eller kisel under bildande av komponenter som är lågreaktiva med avseende på svavelinfångning. För den ena askprodukten föreligger hälften av kalciumet som sådana föreningar, medan i andra fallet inget. Eftersom aktuella injektionspunkter ej har kunnat fastläggas, kan några närmare slutsatser ej dras.

Halten av Al/Si/Ca-föreningar har bestämts som differens mellan totalt kalcium och övriga analyserade kalciumföreningar. Genom röntgenanalyser har konstaterats att askprodukten från det danska kolet ej håller mätbara halter av kalciumsilikater. Den andra askprodukten innehåller små mängder di- och trikalciumsilikater. Genom uteslutningsprincipen har bedömts att resterande är aluminiumkalciumföreningar. Strukturen av dessa har konstaterats vara amorf, vilket leder till svåra problem att genomföra kvantitativa analyser.

Ur hanteringssynpunkt är fri CaO minst önskvärd. Gynnsamheten ökar sedan ungefärligt i den ordningen

som givits i tabellen. Exempelvis gäller att askprodukten från det danska kolet håller över 6 % fri CaO. Detta får anses vara en hög siffra. Var den exakta gränsen går, över vilken hanteringsproblem uppstår är svårt att fastlägga, eftersom erfarenheterna om bulkhantering av blandprodukter av föreliggande typ innehållande fri CaO är begränsade. Det kan dock allmänt konstateras att problemområdet bör beaktas vid fortsatta undersökningar.

3.3 Kiselföreningar

På basis av röntgendiffraktometriska analyser kan konstateras att askprodukterna innehåller anmärkningsvärt höga halter kvarts, d v s kristallin SiO_2. Analysvärdena 7.5 (Alberta) respektive 8.9 viktprocent (danskt) kvarts, motsvarar i runda tal en fjärdedel av totalmängden kiseldioxid. Halten kvarts är generellt sett beroende av temperaturprofilen. Vid höga temperaturer sintrar askan, med liten kvartshalt som följd. Typiska flygaskor från konventionell kolpulvereldning utan låg- NOx brännare innehåller erfarenhetsmässigt 2-3 viktprocent kvarts.

Vid hantering och transport av material med mer än 3 viktprocent kvarts, måste vissa åtgärder vidtas. De hygieniska standardvärdena som gäller, baseras på provtagning av damm. Härvid får partikelfraktionen under 5 µm ej innehålla mer än 0.5 viktprocent kvarts.

Problemområdet med kvarts bör noggrannt beaktas vid fortsatta undersökningar.

4 CEMENTINBLANDNING

Flygaska kan utnyttjas för inblandning i cement för vissa applikationsändamål. Enligt de tumregler som föreligger, tillsätts maximalt 30 viktprocent flygaska.

Generellt sett, måste man vid inblandning beakta:

- tiden för härdning
- hållfastheten
- expansionen

Tiden för härdning mättes enligt standardförfarande för en blandning av 30 procent askprodukt och 70 procent standardcement. Härvid erhölls 5 timmar och 15 minuter, vilket skall jämföras med ca 3 timmar för standardcementen.

Vid framställning av cementprodukter tillsätts gips för att retardera härdningsförloppet. Den mängd svavel som tillfördes vid testet via askprodukten,

motsvarar ca 2 timmars retardering av härdningen vid tillsats i form av gips. Detta skall jämföras med värdet för askprodukten på 2 timmar och 15 minuter. Således sker härdförloppet normalt vid tillsats av askprodukt. Vidare gäller att viss del av gipstillsatsen kan inbesparas p g a bidraget från askprodukten. Normalt sett håller standardcement ca 5 viktprocent gips.

Mot bakgrund av det normala beteendet vid härdningen, samt mot bakgrund av att askprodukterna inte innehåller några onormala föreningar, har Cementa bedömt att hållfasthets- och expansionstester ej är nödvändigt. Det har konstaterats att inverkan av de komponenter som föreligger i askproven är känd sedan tidigare.

Generellt måste man dock beakta restriktioner vad avser halterna av klor, sulfit och oförbrännt. Klorhalt och oförbrännt måste bedömas från fall till fall. De aktuella kolen innehöll extremt låga klorhalter, nämligen 0,02 respektive 0,01 viktprocent. Det har således ej varit möjligt att värdera klorinfångningen och härvid eventuella problem vid cementinblandning. Vad avser sulfit, som eventuellt kan orsaka expansionsfenomen vid höga halter, kan man generellt göra den bedömningen att halterna alltid är tillräckligt låga för att försumma expansionen.

5 SLUTSATSER

Askprodukter erhållna vid kalktillsats i låg-NOx brännare uppvisar samma frihetsgrader vid cementinblandning som konventionella flygaskor.

Vid fortsatta studier bör kvarts och fri CaO vid potentiella damningsproblem beaktas, samt fri CaO vid risk för hudkontakt.

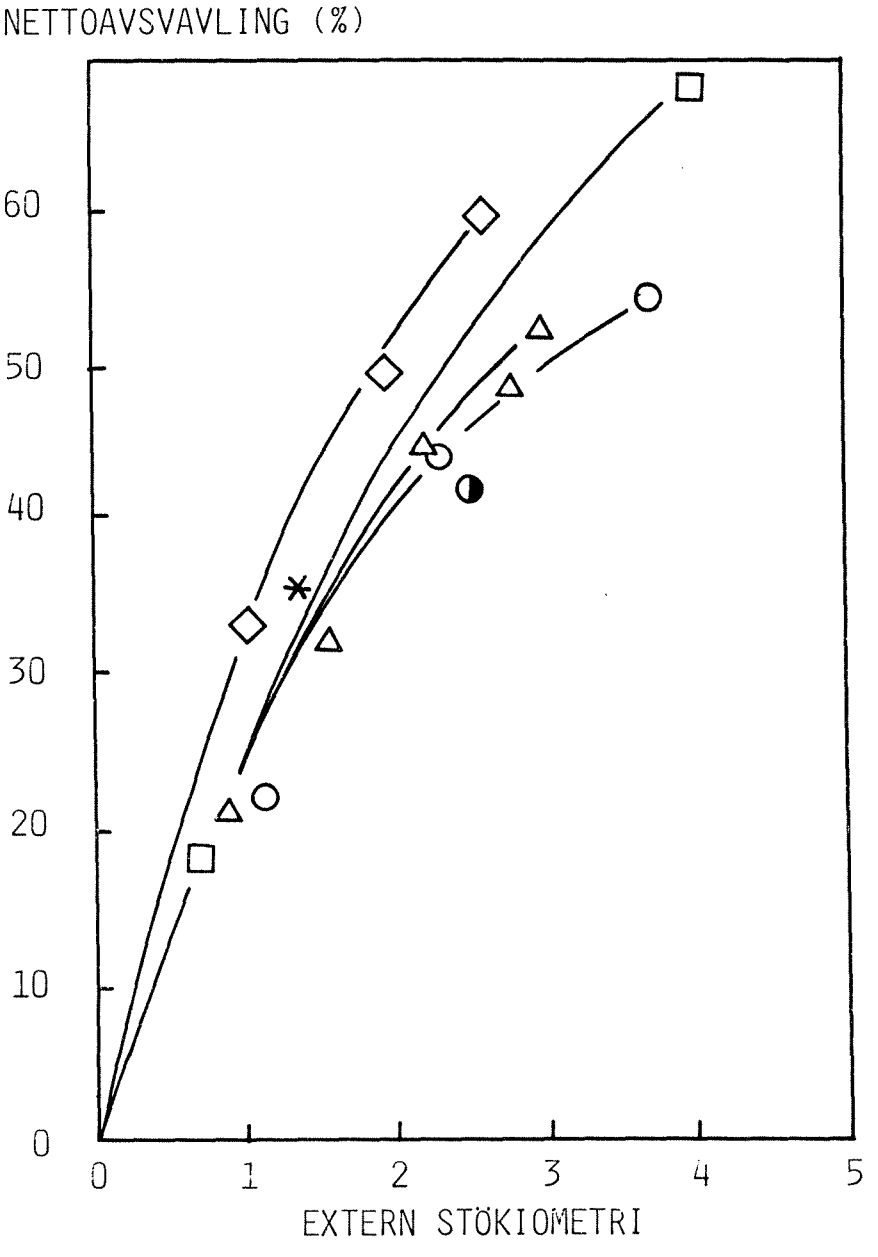
Undersökningen har ej givit svar på i vilken omfattning klor infångas, vilket är av betydelse för bedömning av möjligheten till cementinblandning.

Kolanalyser, torrt prov (Värmeforsk 206)

	Dansk import	Alberta
Totalanalys		
Aska	14.4	10.8
Flykthalt	29.8	40.2
kol	55.9	48.8
Komponentanalys		
C	70.2	63.7
H	4.2	4.1
N	1.7	1.4
S	0.95	0.58
Aska	14.4	10.8
Cl	0.02	0.01
O	8.6	19.4
Elementaranalys (aska)		
SiO_2	44	41
Al_2O_3	29	21
TiO_2	1.1	0.62
Fe_2O_3	6.2	5.7
CaO	7.4	14
MgO	2.1	3.1
Na_2O	0.31	0.95
K_2O	0.64	0.57
P_2O_5	0.71	0.41
SO_3	8.0	11

Nettoavsvavlingens beroende av externa stökiometrin: jämförelse mellan amerikanska mätningar och svenska analyser

	Amerikanska mätningar Tert. luft	med kol	Svenska analyser
Danskt kol	◇	○	*
Alberta	△	□	◑



Journal nr 20315-16
Inkom 850826

Provningsprotokoll ver 2

Uppdragsgivare: Sydkraft, Hans Karlsson

Föremål: Flygaskor:
20315 = 114903, Fly Ash, Alberta * - Low NO_x/SO_x in LWS
20316 = 114841, Fly Ash, Danish Import * Low NO_x/SO_x in LWS

Resultat	20315	20316
a) Kemisk sammansättning totalt, som oxider		
CaO	29,6 %	17,8 %
SiO_2	32,6	34,3
Al_2O_3	16,8	22,0
Fe_2O_3	3,9	4,8
MgO	2,4	1,8
K_2O	1,0	0,7
Na_2O	1,4	0,8
tot S som SO_3	6,0	6,2
Glödförlust	2,5	8,6
b) Vattenlösl.CL^-	0,0	0,028
c) Sulfit SO_3	0,9	1,7
"Sulfat"	5,1	4,5

"Sulfat" beräknat som tot SO_3-Sulfit SO_3

d) Mineraler		
$CaCO_3$	2,4	14,5
$Ca(OH)_2$	7,0	1,7
kvarts, SiO_2	7,5	8,9

$CaCO_3$ och $Ca(OH)_2$ är bestämda termogravimetriskt och kvarts med röntgendiffraktometri.

e) Glödförlust i kvävgas	3,0	9,1

Skillnaden mellan glödförlust i luft och kvävgas är ett mått på om materialet innehåller beståndsdelar, som kan oxideras av luft vid upphettning, exempelvis sulfit, sulfid, MnO, kol etc.

8

EUROC

Cementa AB

Postadress/ Postal address	Gatuadress/ Office address	Telefon/ Telephone No.	Telegram/ Telegramaddress	Telex	Postgiro/Postal giro account	Bankgiro/Bank giro account
Box 104	Skeppargatan 1	Nat. 0498-205 00	cemlab	4110 Cemlab S		
S-620 30 SLITE		INAT. + 46498-205 00		Telefax		
SWEDEN				0498-208 62	23131-6	834-8112

f) Δ Bindetid +135 min

Bindetidsprovning gjordes med en blandning av 30 % aska och 70 % Slite std cement. SO_3-halten ökade från 3,0 - 3,9 % i blandcementet, vilket normalt innebär en bindetidsfördröjning i samma storleksordning som ovan. Askan innehåller alltså inga andra ämnen som stör cementets bindning. Däremot så har inga hållfasthetsprovningar gjorts.

Bestämning av andel kalciumsilikater kan ej göras för tillfället p g a tekniska problem. Om dessa uppgifter fortfarande är av värde så ber vi Er att återkomma.

Slite 1985-12-03
CEMENTA AB
Cemlab

Sven-Erik Johansson

Komplettering

Halten fri CaO har bestämts på prov 20316 enligt etylenglykolmetoden. Genom jämförelse av CaO-topparnas ytor i röntgendiffraktogrammen har halten fri CaO i prov nr 20315 beräknats

	20315	20316
Fri CaO	3,4 %	6,3 %

Cemlab 1986-02-03 Britt Pettersson

Sven-Erik Johansson / gm Britt Pettersson

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