

Samförbränning av bioslam från massaindustrin i bubblande fluidiserad bädd

Jonna Almqvist, Gunnar Westin
SP Processum

Christian Öberg, Dan Boström
Umeå universitet

Nils Skoglund
Luleå tekniska universitet

Bakgrund

Bioslam är en restprodukt från pappers- och massabruk och uppstår vid processer där biologisk rening används. För att bli av med bioslammet är det vanligt att förbränna det i en befintlig panna vid industrin, detta görs exempelvis hos SCA Obbola. Förbränningen av slam kan vara problematisk då den innehåller stora mängder fukt och aska vilket bl.a. leder till att slammet oftast måste avvattnas om det inte blandas med ett väldigt torrt bränsle.

Slam innehåller ofta mer fosfor, kalcium, aluminium och svavel än andra bränslen, vilka är ämnen som hamnar i askan efter förbränning. Vid sameldning med andra bränslen kan en mer gynnsam asksammansättning bildas via bränsledesign, vilket även kan effektivisera förbränningsprocessen i pannorna. En annan fördel som samförbränning kan leda till är att intressanta askor innehållandes viktiga näringsämnen kan skapas med syftet att återföras till skog eller jordbruk. Ett ämne som då är intressant är fosfor som är ett viktigt näringsämne för växter och en stor komponent i bioslam.

Tidigare försök har visat att bioslam genom sitt innehåll av rätta oorganiska grundämnen kan förbättra vissa förbränningsegenskaper hos andra bränslen i avseende på en minskad risk för driftproblem orsakade av biomassa med mer problematisk asksammansättning (t.ex. bark). Det har visats att fosfor spelar en stor roll för dessa reaktioner och även att det är möjligt att ändra vilka fosfater som bildas genom sameldning av olika bränslen. Det kan leda till att fosfater som är lämpliga som gödningsmedel bildas i askan, vilket gör att askan blir en resurs snarare än en kostnad för deponering. Detta har undersökts i ett examensarbete examensarbete (M.Sc.Eng. Ylva Carlborg, "Ash transformation during combustion of phosphorus-rich industrial sludge: Investigation of phosphorus recovery potential, and effects on emissions and deposit formation", 30 ECTS) där SP Processum deltagit med handledning genom Gunnar Westin i samarbete med det strategiska Bio4Energy-projektet "Återvinning av energi och fosfor från skogsindustriellt slam genom termisk behandling". Resultaten från enpellets-försök motiverade vidare försöksserier i bänkskala för att ge en bättre beslutsgrund för implementering inom industrin.

Problemställning och mål

Projektet syftade till att undersöka vilken potential aska från samförbränning av bioslam har för fosforåterförning. En screening med olika sameldningsbränslen och en typ bioslam genomfördes, där olika askfraktioner analyserades.

Deltagande parter och projektutförande

SP Processum

Gunnar Westin, gunnar.westin@processum.se

Projektledare och samordnare.

Jonna Almqvist, jonna.almqvist@processum.se

Utförare av bränsleförberedelser och experiment.

Christian Öberg

Examensarbete i civilingenjörsprogrammet i energiteknik, utförare av bränsleförberedelser och experiment samt publikation av examensrapport i ämnet. (M.Sc.Eng, "Co-combustion of industrial

biosludge and other residual streams in a bubbling fluidized bed, focusing on reduction of operating and technical problems by analyzing the ash transformation chemistry” 30 ECTS).

SCA Obbola

Nils Gilenstam, nils.gilenstam@sca.com

Bidrog med industriperspektiv och tillhandahöll de olika bränslena.

Holmen New Business Development

Jörg Brucher, jorg.brucher@holmen.se

Bidrog med industriperspektiv.

Umeå universitet

Dan Boström, dan.bostrom@umu.se

Tillhandahöll lokaler och analysutrustning.

Luleå tekniska universitet

Nils Skoglund, nils.skoglund@ltu.se

Handledning vid planering av försök, förberedning och förbränning av bränslen samt analyser.

Utförare av XRD-analyserna.

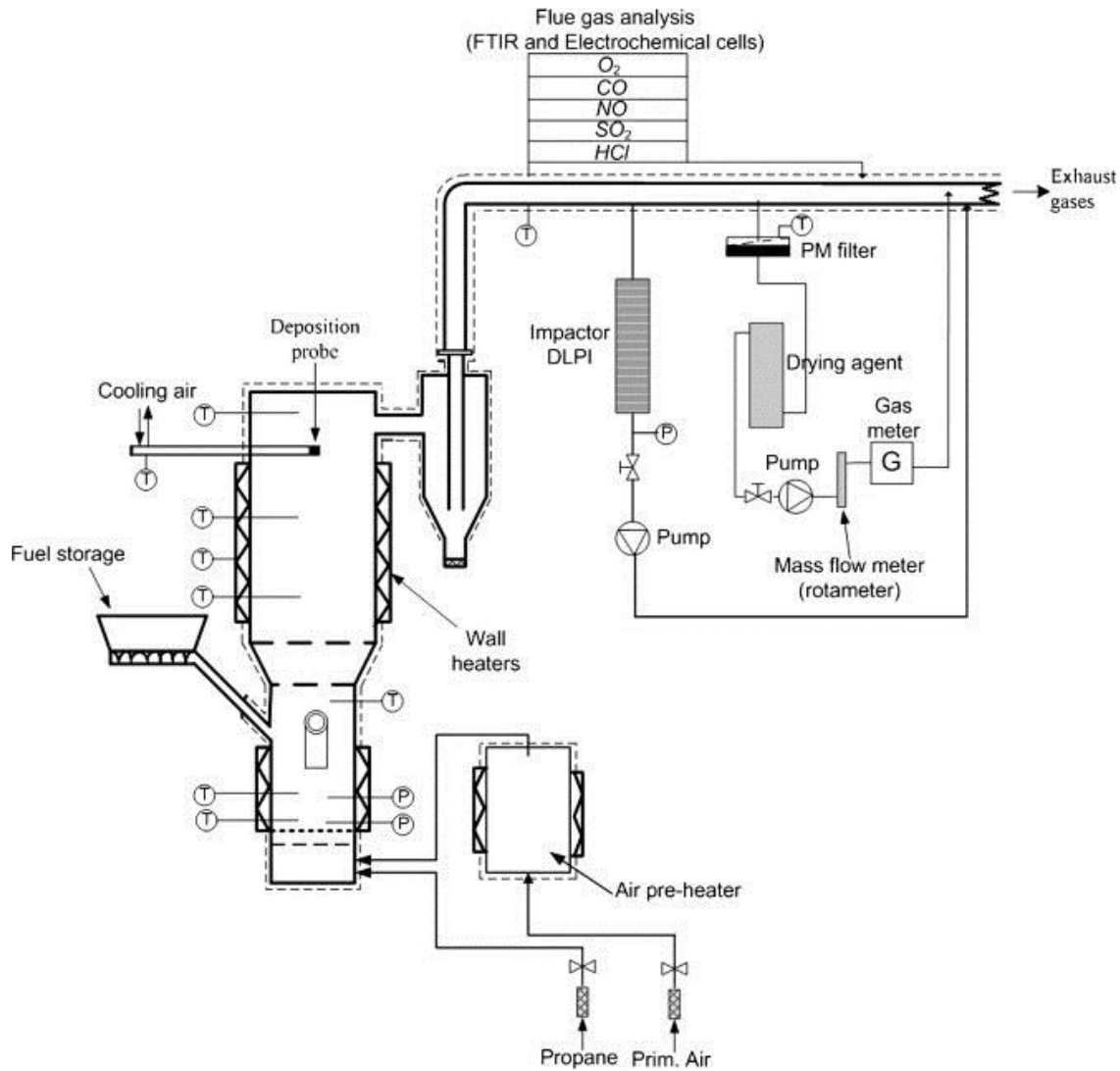
Metod

Bränsleförberedelse

Bränslena som testades valdes till de som eldas i barkpannan på SCA Obbola. De var bioslam, bark, fiberrejekt och ett träbränsle, i det här fallet stamved. Dessa bränslen kom från SCA Obbola utom stamveden som togs från Bränsletekniskt centrum (BTC) där bränsleförberedelserna gjordes. De inkluderade torkning, malning och pelletering. Eftersom det både används egenbarkad samt köpt bark hos SCA Obbola användes en blandning av dessa i förhållanden som liknar de verkliga mängderna (egen bark 60 %, köpt bark 40 %). Fiberrejekt sampelleterades med stamved (50/50), det gjordes även rena stamvedspelletts. Alla pellets som användes hade en tjocklek på 6 mm och längden 0,5-2 cm. Pelletsen skickades till BIOENERGY 2020+GmbH i Österrike för grundämnesanalys. I Bilaga 1 kan askutbyte, fuktighet och energiinnehåll på pelletsen också ses.

Förbränningsförsök

Förbränningsförsöken utfördes vid Thermochemical Energy Conversion Laboratory (TEC-lab), Umeå universitet i en 5 kW bubblande fluidiserande bädd i bänkskala. En skiss av denna kan ses i Figur 1. En detaljerad beskrivning av hur försöken utfördes kan ses i Bilaga 2, Christians exjobbssrapport.



Figur 1: Schematisk bild över den 5 kW bubblande fluidiserande bädd i bänkskala som användes vid förbränningsförsöken.

De fem förbränningsförsöken med befintligt bränsle från SCA Obbola genomfördes för att undersöka möjligheterna att förbättra ask- och rökgassammansättningen genom att variera halterna av de olika bränslena. I Tabell 1 kan experimentdesignen ses, där halterna är på viktbasis. BS5FR10 är ungefärligt baserad på hur bränsleförbrukningen såg ut hos SCA Obbola i januari 2015.

Tabell 1: Experimentdesignen för förbränningsförsök med bränsle som eldas i SCA Obbolas barkpanna. Anges i vikt-%.

Bränsleblandning	Bark [%]	Stamved [%]	Fiberrejekt [%]	Bioslam [%]
BS5FR10	70	15	10	5
BS5FR0	70	25	0	5
BS7_5FR5	70	17,5	5	7,5
BS10FR10	70	10	10	10
BS10FR0	70	20	0	10

Analys

Under och efter varje förbränningsförsök gjordes provtagningar från olika delar av förbränningen.

Dessa var

- rökgaserna analyserades kontinuerligt med FTIR.
- beläggningar provtogs med en beläggningssond.
- askprover togs från bäddaskan och cyklonen efter att systemet kylts ner.
- fina partiklar i rökgaserna undersöktes i en 13-stegs Dekati lågtrycksimpaktor med avseende på
 - totalmängd
 - storleksfördelning

Samtliga askfraktioner analyserades sedan med hjälp av svepelektronmikroskop (SEM) för att undersöka vilka grundämnen som återfinns där. Askan från beläggningssonden och de fina partiklarna i rökgaserna analyserades även med pulverröntgendiffraktion (XRD) men då apparaten inte fungerade som den skulle under delar av projektiden gjordes inte dessa analyser på de andra askfraktionerna.

Resultat och måluppfyllelse

Bränsleförberedelse

På grund av att det tog lång tid att få tillbaka analysvaren för grundämnesinnehållet påbörjades och slutfördes 5 förbränningsförsök innan sammansättningen var fastställd. Då svaren tillslut kom visade det sig att förhållandet Ca/P var relativt högt med avseende på återvinningen av fosfor. När det finns mycket kalcium i förhållande till fosfor bildas vid höga temperaturer föreningen hydroxiapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Den är väldigt svår att bryta ned, vilket gör att fosfor blir oåtkomlig som näringsämne. En förening som är betydligt mer lätt att bryta ned är whitlockit, $\text{Ca}_9(\text{K,Mg,Fe})(\text{PO}_4)_7$. Denna bildas ifall Ca/P är lägre, under 4 teoretiskt sett. Det faktum att förhållandet Ca/P var så högt gav indikationen att försöken inte skulle visa de önskade resultaten. Därför beslöts att inga fler försök skulle göras med det bioslam som använts här. En trolig orsak till det höga kalciuminnehållet kan vara ämnena som finns i SCA Obbolas biologiska rening, eftersom returfiber används i deras produktion. Eftersom att bränsleförberedelser är tidskrävande kunde förbränningsförsök med ett nytt slam inte rymmas inom ramen för projektet.

Förbränningsförsök

Själva eldningen visade inte nämnvärd variation mellan olika bränslen då förbränningen fungerade likvärdigt för alla körningar med avseende på syrekonsumtion och energiproduktion. De små variationer som uppstod kan bero på pelletens olika densitet och längd samt hur bränslematningen var inställd från försök till försök. Det uppstod förgasning några gånger under varje försök till följd av att för mycket bränsle matades in under en kort period för samtliga försök.

Analyser

Detaljerade resultat av analyserna kan läsas i Bilaga 1, nedan följer sammanfattningar av de viktigaste slutsatserna.

Rökgaser

Rökgaserna analyserades kontinuerligt under varje förbränningsförsök vilket gjorde det till ett bra sätt att följa hur experimentet fortgick, resultaten kan ses i Tabell 2. De föreningar som användes för att bedöma om experimenten hade körts under likvärdiga förhållanden var syrgas, koldioxid, kväveoxidföreningar och vatten. Halterna av dessa ämnen varierade inte nämnvärt mycket mellan varje försök.

Halten av saltsyra ökade däremot med mängden fiberrejekt som eldades, vilket var väntat då fiberrejektet innehöll en stor mängd klor. Bioslammet påverkade halten saltsyra i rökgasen mycket mindre, även om en ökad mängd bioslam gav en liten ökning av saltsyra. Halten svaveldioxid var hög vid hög inblandning av fiberrejekt, men kunde ses minska då samtidigt inblandningen av bioslam var hög. Det betyder att det är en fördel att samelda med bioslam och att bioslam när det eldas torrt inte är ett så problematiskt bränsle med tanke på bildandet av syror i rökgaserna.

Tabell 2: Försökens driftsdata uttryckt i medelvärden med standardavvikelser.

	BS5FR10	BS10FR10	BS7_5FR5	BS10FR0	BS5FR0
Temperature* [°C]	801 ± 16	800 ± 16	804 ± 16	809 ± 16	803 ± 16
Effect [MJ/h]	10,641	12,002	12,036	11,890	11,607
Percentage [vol-%]					
O ₂ (dg)	11,9 ± 0,2	10,8 ± 0,2	10,9 ± 0,2	11,8 ± 0,2	11,6 ± 0,2
CO ₂ (dg)	8,4 ± 0,2	9,6 ± 0,2	9,5 ± 0,2	8,8 ± 0,2	8,7 ± 0,2
H ₂ O (wg)	6,3 ± 0,1	7,0 ± 0,1	6,9 ± 0,1	6,3 ± 0,1	6,2 ± 0,1
ppm (dry gas)					
HCl	12,8 ± 0,3	14,8 ± 0,3	7,2 ± 0,1	2,4 ± 0,1	1,8 ± 0,1
SO ₂	4,6 ± 0,1	0,9 ± 0,1	3,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	3,0 ± 0,1
NO _x	119,8 ± 2,3	135,3 ± 2,7	124,1 ± 2,4	143,3 ± 2,8	135,9 ± 2,7
N ₂ O	0,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1
CO	7,2 ± 0,1	14,3 ± 0,3	7,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1

Beläggningssond

Från beläggningssonden togs två typer av aska tillvara, den som fanns på vindsidan och den som fanns på läsidan. På vindsidan fastnar de stora partiklarna från flygaskan medan på läsidan hamnar de små partiklarna. Askan från vindsidan innehöll mer kalcium medan den från läsidan innehöll mer kalium och klor. Sambandet mellan bränslesammansättningen och mängden kalium samt klor i askan är det enda som gick att hitta, då dessa ämnen visade sig stiga när mängden fiberrejekt ökade i bränslet.

Bäddaska

Förhållandet mellan Ca/P i bäddaskan var kring 7, vilket är för högt med tanke på återvinningen av fosfor, då det vid dessa förhållandet mest troligt bildas den svårösliga hydroxiapatit. För att veta säkert bör en analys av i vilken form fosforen finns göras, men den möjligheten fanns inte då projektet utfördes.

Det återfinns endast små mängder klor i denna askfraktion, trots att starbränslena innehöll ganska stora mängder. Kloret har förmodligen övergått i gasfas och samlats upp i någon av de andra askfraktionerna, till exempel i flygaskan där en större mängd klor kunde hittas.

Cyklonska

I cyklonskan hittades det mest kalcium, aluminium och kisel men även fosfor, svavel och kalium är värt att nämnas. Förhållandet mellan Ca/P var kring 9, vilket är för högt med tanke på återvinningen av fosfor. Mängden klor i denna askfraktion var ganska låg, vilket indikerar att det bör vara klor i rökgaserna som tagit sig längre i systemet. Det kunde dock ses att mängden klor ökade i cyklonskan när mängden fiberrejekt i startbränslet var mindre.

Fina partiklar i rökgaserna

Alla bränslesammansättningar testade visades ge upphov till en betydande del fina partiklar. Den typ av bränsle som ökade mängden fina partiklar mest var fiberrejektet. En sambränningseffekt visade

sig vara att ifall bioslam eldades tillsammans med fiberrejekt blev mängden fina partiklar mindre än vid samma mängd fiberrejekt. Från analys med svepelektronmikroskop kunde det ses att en hög halt fiberrejekt gav höga mängder av kalium och klor, men att denna mängd sänktes när bioslam var inblandat i bränslet.

Slutsats

Resultaten visade att den största mängden fosfor finns i bäddaskan samt cyklonaskan, vilka är lätta att samla upp. Men den typ av bioslam som användes gav upphov till ett för högt förhållande mellan kalcium och fosfor (Ca/P) i askan, vilket oftast leder till att fosforen återfinns i svårlösliga fosfater.

En positiv effekt som uppkom av att samelda bioslam med fiberrejekt visade sig vara att mängden fina partiklar samt mängden klorider i rökgaserna minskade då inblandningen av bioslam ökades. Det leder till att filter i industrin inte fylls lika fort och att ytor i kokaren inte korroderar sönder lika lätt.

Slutsatsen är att bioslam inte är ett så problematiskt bränsle om det går att bortse från dess höga fukthalt men att en typ av bioslam med lägre kalciumhalt bör tillämpas om fosforåtervinning ska bli möjlig

Idéer till nya utvecklingsprojekt

Ett fortsatt projekt kan vara att undersöka hur en annan typ av bioslam med lägre halt av kalcium beter sig när det sameldas med de bränslen som testats i detta projekt eller andra mer alternativa bränslen som till exempel vetehalm. Det har dock inte beslutats om i nuläget.

Finansieringskällor

Författarna vill tacka för det ekonomiska stödet från SP Processum och plattformen Environment and nutrient recycling inom det nationella forskningsprogrammet Bio4Energy.

Ekonomisk redovisning

Totalt 636 kSEK varav 128 kSEK söktes från SP Processum för lön till en projektanställning, tre månaders arvode genom Umeå universitet. På grund av att inte alla förbränningsförsök utfördes uppgick bidraget från Processum till 90 439 SEK. Utfallet för budgeten kan ses i Figur 2.

Projektkostnader (1) /utgiftstyp	Kontanta medel	Natura	
Lönekostnader	88 608 kr	250 000 kr	
Konsultkostnader	- kr	- kr	
Materialkostnader	536 kr	30 000 kr	
Resekostnader	992 kr	- kr	
Utrustningskostnader	- kr	- kr	
Övriga kostnader	238 357 kr	- kr	
Summa kostnader	328 493 kr	280 000 kr	
Totala kostnader			608 493 kr

Projektkostnader (2) /delaktivitet	Kontanta medel	Natura	
Bioslam och restströmmar	- kr	35 000 kr	
Pelletering	81 200 kr	35 000 kr	
Bränsleanalyser	24 000 kr	30 000 kr	
Förbränningsförsök	125 293 kr	100 000 kr	
SEM/EDS-analyser	50 000 kr	40 000 kr	
XRD-analyser	48 000 kr	40 000 kr	
Summa kostnader	328 493 kr	280 000 kr	
Totala kostnader			608 493 kr

Finansiering	Kontanta medel	Natura	
SP Processum	90 493 kr	- kr	
SCA Packaging Obbola	- kr	25 000 kr	
Umeå universitet	238 000 kr	70 000 kr	
Luleå tekniska universitet	- kr	175 000 kr	
Holmen NBD	- kr	10 000 kr	
	- kr	- kr	
	- kr	- kr	
	- kr	- kr	
	- kr	- kr	
Summa finansiering	328 493 kr	280 000 kr	
Total finansiering			608 493 kr

Figur 2: Det verkliga utfallet för budgeten i projektet.

Sammanfattning av resultaten

Resultaten visade att den typ av bioslam som användes gav upphov till ett för högt förhållande mellan kalcium och fosfor (Ca/P) i askan, vilket kan leda till att fosforen återfinns i svårösliga fosfater. Mängden fina partiklar samt mängden klorider i rökgaserna minskade då inblandningen av bioslam ökades.

Publikationer och konfidentialitet

Resultaten i det här projektet har publicerats i form av ett examensarbete av Christian Öberg vid Umeå universitet. Se Bilaga 2.

Bilaga 1

Grundämnessammansättning för de fyra bränslepelletsen använda i den första omgången experiment. Askutbyte, fuktighet och energiinnehåll kan också ses.

	Bark	Stem wood	Fiber reject	Biosludge
Moisture [%]	3,4	8,0	5,8	2,4
Ash content [w/w-%, ds]	1,9	0,3	1,8	19,8
mol/kg (ds)				
C	39,7	38,8	43,3	32,4
H	60,3	62,4	74,2	52,6
N	0,2	<0,1	<0,1	2,1
O	25,7	27,1	22,0	23,9
mmol/kg (ds)				
K	47	11	7	56
Na	4	1	11	66
Ca	175	22	160	1447
Mg	26	7	12	152
Fe	4	1	7	103
Al	15	2	49	486
Si	31	5	48	755
P	12	2	2	171
S	10	2	11	144
Cl	3	1	103	10
Energy content [MJ/kg, db]				
H_{ov}	20,440	20,150	24,780	17,110