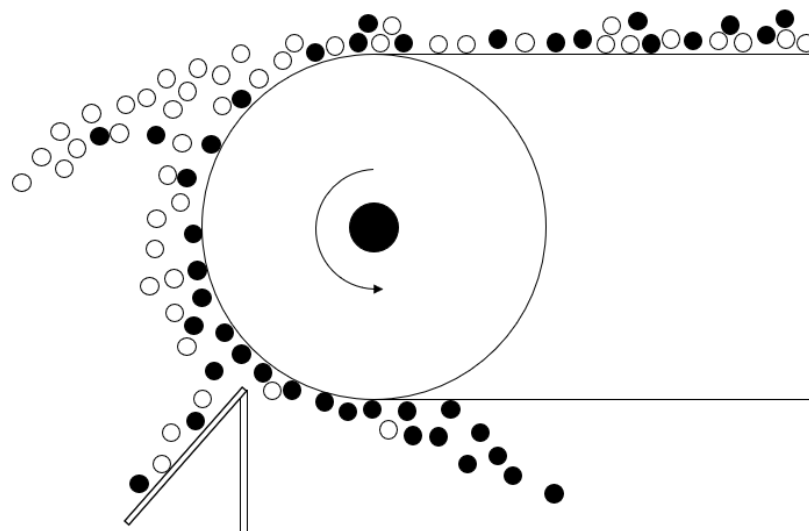




CHALMERS



Magnetisk separation av bäddmaterial för CO₂ negativ el- och värmeproduktion

Elin Andersson
Mimmi Engvall
Rasmus Erlandsson
Henrik Hodel
Edvin Qvirist
Julia Renström

KANDIDATARBETE 2018 SEEX15-18-07

Magnetisk separation av bäddmaterial för CO₂ negativ el- och värmeproduktion

Elin Andersson
Mimmi Engvall
Rasmus Erlandsson
Henrik Hodel
Edvin Qvirist
Julia Renström



CHALMERS

Institutionen för rymd-, geo- och miljövetenskap
Avdelningen för Energiteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2018

Magnetisk separation av bäddmaterial för CO₂ negativ el- och värmeproduktion

Elin Andersson

Mimmi Engvall

Rasmus Erlandsson

Henrik Hodel

Edvin Qvirist

Julia Renström

© Elin Andersson, Mimmi Engvall, Rasmus Erlandsson, Henrik Hodel, Edvin Qvirist, Julia Renström, 2018.

Handledare: Patrick Moldenhauer, Institutionen för rymd-, geo- och miljövetenskap

Examinator: Tobias Mattisson, Institutionen för rymd-, geo- och miljövetenskap

Kandidatarbete 2018 SEEX15-18-07

Institutionen för rymd-, geo- och miljövetenskap

Avdelningen för Energiteknik

Chalmers Tekniska Högskola

SE-412 96 Göteborg

Telefon +46 31 772 1000

Förord

Detta kandidatarbete är genomfört år 2018 vid Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg. Arbetet genomfördes av Elin Andersson, Mimmi Engvall, Rasmus Erlandsson, Henrik Hodel, Edvin Qvirist och Julia Renström. Det har varit ett givande arbete och det är ett antal personer vi vill tacka för hjälpen. Det första och största tacket går till vår handledare Patrick Moldenhauer för hans engagemang och dedikation. Även ett stort tack går till vår examinator Tobias Mattisson som har gett god vägledning i rapportskrivandet med både utformning och innehåll. Ett tack ska även gå till Jessica Bohwalli vid Chalmers Kraftcentral för de prover hon har försett oss med. Även Fredrik Hildor vid Institutionen för Kemi och Kemiteknik samt Hans-Martin Schuler vid IGM Messtechnik GmbH i Tyskland ska ha ett stort tack för de mätningar de har genomfört åt oss. Slutligen vill vi tacka institution för Rymd, Geo och Miljövetenskap för att de gett oss chansen att få genomföra detta arbete på institutionen. Stort tack.

Sammanfattning

Syftet med detta projekt är att undersöka möjligheten att separera bäddmaterial från förbränningspannors bottenaska med hjälp av magnetism. Vidare ska möjligheten att konstruera en modell för att förutsäga denna egenskap hos andra bäddmaterial undersökas.

Genom att ersätta den idag använda kiselsanden med syrebärande bäddmaterial kan en effektivare förbränning i fluidiserade bäddpannor uppnås. Om separation av bäddmaterial från askor är möjlig, skulle det möjliggöra recirkulation och återanvändning av det aktiva bäddmaterialet. Detta är således både av ekonomiskt såväl som av miljömässigt intresse. Eftersom flera aktiva bäddmaterial innehar magnetiska egenskaper är separation med hjälp av magnetism en föreslagen metod. Genom att använda en magnetrulle med transportörband undersöktes separationsgraden för tre syrebärande bäddmaterial, både oanvända samt använda i en CFB- och CLC-anläggning. De tre syrebärande bäddmaterialen var järnmalm-baserad LD-slagg, manganmalm-baserad Sibelco Calcined och järntitanmalm-baserad ilmenit. Även undersökningar av partikelstorleksfördelning, densitet, magnetisk susceptibilitet och röntgendiffraktion gjordes tillsammans med en enklare ekonomisk jämförelse av bäddmaterialen.

Resultaten från tester i CFB-anläggningen visar att bäddmaterialet LD-slagg har en separationsgrad nära 95 % vilket teoretiskt sett skulle kunna minska materialkostnaden med nästan 90 %. Även ilmenit visar en relativt hög separationsgrad, nära 70-90 %, medan Sibelco Calcined visar en separationsgrad på cirka 5-7 %, vilket tyder på att materialet inte skulle vara ekonomiskt lönsamt att separera. Resultaten avser implementering i en 12 MW CFB-forskningspanna. Vidare observerades stora variationer i resultatet beroende på i vilken typ av förbränningsanläggning materialet var använt. Exempelvis sjönk separationsgraden hos LD-slagg till ungefär 65 % efter användning i CLC-anläggningen. Resultaten pekar således på att separation av aktiva bäddmaterial, efter användning i CFB-anläggning, är enklare att genomföra än efter användning i CLC-anläggningar. För att kunna dra en slutsats gällande detta, samt eventuellt skapa en modell, krävs kompletterande forskning.

Abstract

Magnetic separation of bed material for CO₂ negative heat and power production

The aim of this project is to examine the possibility of separating oxygen carrying bed material from bottom ash in a combustion process using magnetism. Furthermore, the possibility to construct a model which predicts the degree of separation will be examined.

By changing the traditionally used silica sand to a bed material with oxygen carrying capabilities, a more efficient combustion may be obtained. If separation is possible, it may enable recirculation and reuse of the oxygen carrying bed material, which would be an economic as well as environmental benefit. Since several oxygen-carriers show magnetic properties, separation by magnetism is a proposed method. By using a magnetic roll separator, the degree of separation for three oxygen-carriers, both unused and after use in a CFB- and CLC-boiler, was tested. Examined oxygen-carriers consist of iron ore-based LD-slag, manganese ore-based Sibelco Calcined and iron-titanium-based ilmenite. Studies of particle size, density, magnetic susceptibility and X-ray diffraction were conducted alongside an economic calculation.

The results indicate that LD-slag can be separated up to 95 %, which could potentially lower the bed material cost by 90 %. Ilmenite attains a high degree of separation after use in a CFB-boiler, 70-90 %, while that of Sibelco Calcined amounts to 5-7 %, displaying no economic advantages when reused. These results are based on a research scale 12 MW CFB-boiler. Furthermore, the results indicate notable variation between the different types of combustion plants. For example, the degree of separation for LD-slag only to amounts to 65 % after use in a CLC-boiler. The results imply that it is easier to separate oxygen-carriers after use in a CFB-boiler than in a CLC-boiler. However, more rigorous testing, with fewer uncontrolled variables, is required to support this hypothesis. Similarly, formulation of a model was unsuccessful due to insufficient data.

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Syfte	2
2	Teoretisk bakgrund	3
2.1	Förbränning	3
2.1.1	Förbränning med aktiva bäddmaterial	4
2.1.2	Kemcyklisk förbränning	5
2.2	Aska och dess interaktioner med bäddmaterial	5
2.3	Magnetism	6
2.3.1	Magnetisk susceptibilitet	7
2.3.2	Magnetiska material	7
2.4	Magnetisk separation	8
2.5	Röntgendiffraktion	9
3	Avgränsningar och antaganden	10
4	Metod	11
4.1	Undersökta bäddmaterial och bränslen	11
4.2	Magnetisk separation av aktiva bäddmaterial från aska	12
4.2.1	Maximal separationsgrad	13
4.2.2	Reproducerbarhet	13
4.2.3	Felmarginal	13
4.3	Partikelstorleksfördelning och densitetstest	14
4.4	Magnetisk susceptibilitet och röntgendiffraktion	14
4.5	Ekonomisk jämförelse	15
4.6	Uppskattning av faktisk askhalt	15
5	Resultat med tolkningar	17
5.1	Magnetisk separation	17
5.1.1	Reproducerbarhet	19
5.2	Askhalt	20
5.3	Partikelstorleksfördelning och densitetsmätning	20
5.4	Magnetisk susceptibilitet	21
5.5	Röntgendiffraktion av LD-slagg	22
5.6	Ekonomisk kalkyl för separering av bäddmaterial	23
6	Diskussion	24
6.1	Analys av experimentella resultat	24
6.1.1	Bäddmaterial	24
6.1.2	Askhalt	26
6.2	Implementering i industriell skala	26
6.3	Felkällor och metodbegränsningar	27
6.4	Förslag till vidare forskning	28
7	Slutsats	30

Referenser	31
A Laborationsmetod	A-1
B Sammansättning av använda material	B-1
B.1 Träffis	B-1
B.2 LD-slagg	B-1
B.3 Sibelco Calcined	B-2
B.4 Ilmenit	B-2
C Data från CLC	C-3
D Ritningar	D-4
D.1 Applikator	D-4
D.2 Splitter	D-8
E Positionering av splitter	E-1

1 Inledning

Ett välkänt problem som berör hela samhället är användningen av fossila bränslen och de negativa miljöeffekter som detta medför. Industrin står för ungefär en tredjedel av Sveriges koldioxidutsläpp, merparten från förbränningsprocesser [1]. Förbränning används både för produktion av värme såväl som för elproduktion. Vid förbränning bildas koldioxid, en växthusgas som bidrar till den förstärkta växthuseffekten. Ökade halter koldioxid i atmosfären, främst skapade genom förbränning av fossila bränslen, kan med hjälp av koldioxidinfångning och lagring undvikas. Förbränning av biomassa är koldioxidneutral, eftersom biomassan består av atmosfäriskt bunden koldioxid [2]. Genom att använda koldioxidinfångning vid förbränning av biobränslen skulle således halten koldioxid i atmosfären kunna minskas.

Ett sätt att möjliggöra avskiljning och lagring av koldioxid är att använda sig av kemcyklisk förbränning. Härvid används syrebärande bäddmaterial och förbränningsprocessen är utformad så att avgaserna från förbränningsreaktorn endast består av koldioxid och vatten [3]. Koldioxiden kan då avskiljas, för att sedan lagras, utan att någon energikrävande gasseparation krävs. Detta gör kemcyklisk förbränning till en energieffektiv koldioxidinfångningsteknik. Kemcyklisk förbränning har utvecklats under flera år, men ännu finns inga anläggningar i kommersiell drift [4]. Det finns ett antal förklaringar till detta, men främst beror det på det låga koldioxidpriset, som inte ger tillräckliga incitament för kommersiellt införande av lagringstekniker.

Förbränning i fluidiserade bäddpannor är däremot vanligt förekommande. Vid förbränning av biomassa i dessa pannor används traditionellt sand som bäddmaterial, men år 2013 föreslogs det på Chalmers att ett syrebärande bäddmaterial kunde ersätta sanden. Genom att byta till aktivt bäddmaterial med syrebärande förmåga i dessa pannor kan en effektivare förbränning uppnås [5]. Aktiva bäddmaterial med förmåga att transportera syre är således intressanta för användning olika förbränningstekniker. Dessvärre medför deras användning ökad materialkostnad oavsett tillämpning, varför möjligheten att återanvända bäddmaterialet efterfrågas [6]. Använt bäddmaterial är kontaminerat med aska när det lämnar pannan, och behöver renas innan recirkulation. Genom separation ifrån aska skulle bäddmaterialet dock kunna återanvändas i processen. Även askan som blir en biprodukt av separationen skulle kunna komma till användning som gödningsmedel på åkermark då den ofta är rik på mineraler [7].

Det existerar mycket lite forskning kring separation av aktiva bäddmaterial från aska [8]. I andra tillämpningsområden existerar olika tekniker som skulle kunna möjliggöra separationen, exempelvis flotation eller vindsiktning [9,10]. En annan metod skulle kunna vara magnetisk separation eftersom flera aktiva bäddmaterial påvisar magnetiska egenskaper. Ett exempel på ett sådant material är malm bestående av mangan- och järnoxid [8]. Tidigare studier har visat att detta material fungerar som aktivt bäddmaterial då den påvisar goda syrebärande, såväl som magnetiska, egenskaper. Om en god separation kan uppnås skulle bäddmaterialet kunna återanvändas i förbränningspannan och på så sätt minskas bäddmaterialkostnader. Det är således både av ekonomiskt intresse, såväl som en miljövänlig åtgärd, att kunna separera bäddmaterial från askan.

1.1 Syfte

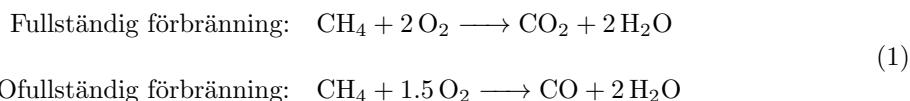
Syftet med projektet är att undersöka möjligheten att, med hjälp av magnetism, separera tre olika aktiva bäddmaterial från förbränningsanläggningars bottenaska. Vidare ska en förståelse för förbränningsprocessen samt bäddmaterialets funktion och dess interaktion med aska uppnås. Om möjligt ska också en modell konstrueras för att förutsäga den magnetiska separationsgraden för aktiva bäddmaterial som ej undersökts.

2 Teoretisk bakgrund

I detta avsnitt presenteras bakomliggande kunskap i syfte att erhålla förståelse om vilka bäddmaterial som kan skiljas från aska med magnetisk separation. Inledningsvis förklaras grundläggande förbränningsteori samt olika förbränningsanläggningar. Därefter förklaras hur askor från dessa förbränningsanläggningar interagerar med bäddmaterialen och hur dessa interaktioner kan förändra bäddmaterialens egenskaper. Slutligen sammanställs grundläggande förståelse för magnetism, egenskaper hos magnetiska material, magnetisk separation samt röntgendiffraktion.

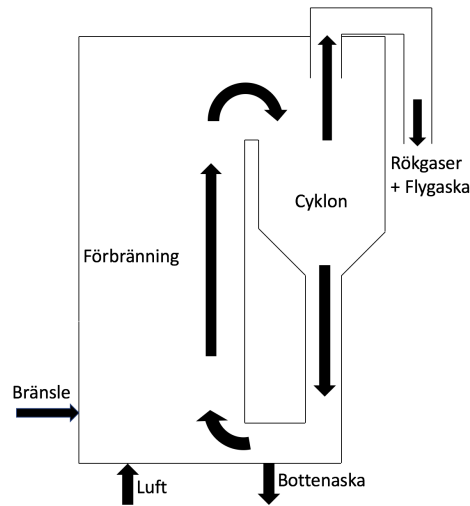
2.1 Förbränning

Förbränning av en given substans innebär att den oxideras i en exoterm, kemisk reaktion, vanligtvis med syre från luft [11]. Under reaktionsförloppet omvandlas bränslets kemiska energi till värme, varvid förbränningsprodukter bildas. Beroende på syretillgång uppnås fullständig eller ofullständig förbränning, vilket styr förbränningsprodukternas natur. Vid fullständig förbränning av ett fast bränsle bildas vattenånga, koldioxid och aska [12]. Ofullständig förbränning kännetecknas ofta av att brännbara gaser återfinns i rökgaserna, oförbränt bränsle ger även upphov till sot [13]. Ekvation 1 visar de förenklade reaktionsförloppen.



I syfte att minimera uppkomsten av oönskade förbränningsprodukter används således ofta ett luftöverskott. Förbränning med luftöverskott medför dessvärre värmeförluster. Vid storskalig användning måste därför en avvägning mellan ekonomi samt driftförhållanden och miljöpåverkan genomföras.

Förbränning i fluidiserade bäddpannor förespråkas då dessa kan arbeta vid lägre förbränningstemperaturer. Detta resulterar i minskade utsläpp av kväveoxider då mindre termiskt NO_x bildas. Förbränningen sker i en bädd, som består av inert material vilket försätts i rörelse med förbränningsluft [12]. Fluidiseringen säkerställer god kontakt mellan bränsle och luft, samtidigt uppnås effektiv värmeöverföring till pannans tuber. Bäddmaterialet reglerar även temperaturen i reaktorn och ger en effektiv värmeöverföring till pannans väggar. Samtidigt kan bäddmaterialet bidra till minskad korrosion ifall det absorberar askkomponenter. Ett exempel av fluidiserad förbränning är cirkulerande fluidiserade bäddar, CFB, vilken visas i figur 1.

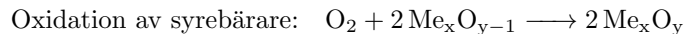
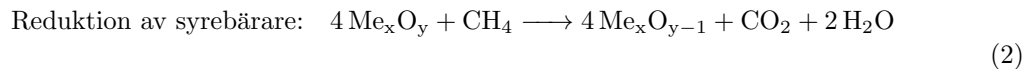


Figur 1: Förenklad skiss över en cirkulerande fluidiserad bäddpanna. Pilarna i pannan representerar bäddmaterialets cirkulerande rörelse. De små partiklarna som lämnar kretsloppet via cyklonen betecknas flygaska.

Förbränning i CFB-pannor kännetecknas av att bädden, till följd av höga fluidiseringshastigheter, cirkulerar inuti eldstaden [14]. Det cirkulerande bäddmaterialet separeras från rökgasströmmen med hjälp av cyklonavskiljare och återförs till pannan. På detta vis delas askorna upp i två strömmar; flygaska och bottenaska. Både flygaskan och bottenaskan består av bäddmaterial och aska, med skillnaden att flygaskan utgörs av mindre partiklar än bottenaskan. Flygaskan följer med rökgaserna ut ur reaktorn, till skillnad från bottenaskan som tas ut i botten av pannan.

2.1.1 Förbränning med aktiva bäddmaterial

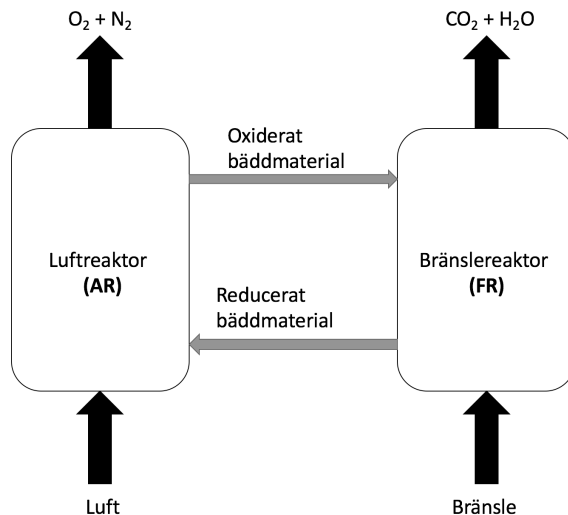
Aktiva bäddmaterial består av små partiklar av metalloxider, exempelvis järn-, nickel- eller manganoxider. Dessa innehåller kemiskt bundet syre, vilket reagerar med bränsle i syrefattiga delar av pannan, och binds återigen i syrerika. Därmed uppnås en mer homogen syrefördelning i pannan jämfört med traditionella bäddmaterial [15]. Konceptet betecknas även *Oxygen Carrier Aided Combustion*, OCAC. Tillhörande reaktionsförlopp visas i ekvation 2, där Me_xO_y representerar metalloxiden.



Konceptet används idag i ett antal kommersiella anläggningar i Sverige, där bäddmaterialet utgörs av syrebärande ilmenit. I samband med detta har fördelar med avseende på förbränningsprocessen etablerats. Exempelvis kan antingen luftöverskottet eller emissioner av kolmonoxid sänkas, jämfört med användning av sand som bäddmaterial [15]. Vidare så kan syrebärande material vara mycket intressanta för framtida forskning och processer, såsom kemcyklisk förbränning.

2.1.2 Kemcyklisk förbränning

Vid kemcyklisk förbränning, *Chemical Looping-Combustion*, CLC, cirkulerar aktivt bäddmaterial som syrebärare mellan två reaktorer [3]. Uppbyggnaden kan i princip ses som två stycken cirkulerande bäddar som är sammankopplade med partikellås. Förbränningen, som vanligtvis sker i en stor kammare, äger istället rum i luft- och bränslereaktor enligt figur 2.



Figur 2: Principiell skiss över kemcyklisk förbränning. Bäddmaterialet cirkulerar mellan luftreaktorn (AR) och bränslereaktorn (FR). Gasströmmen som lämnar bränslereaktorn består endast av CO_2 och H_2O .

Det syrebärande bäddmaterialet oxideras vid höga temperaturer i luftreaktorn genom att reagera med syret i den tillförda luften. Med hjälp av höga gashastigheter i luftreaktorn transporteras det oxiderade bäddmaterialet sedan till bränslereaktorn. I denna tillförs bränsle, syrebäraren släpper ifrån sig syre, och bränslet omvandlas till koldioxid och vatten, se ekvation 2. Bränslet förbränns i rent syre, vilket innebär att rökgaserna från bränslereaktorn vid fullständig förbränning enligt ekvation 1 endast består av koldioxid och vatten. Kostnadseffektiv koldioxidavskiljning möjliggörs eftersom vatten separeras genom kondensation [16]. Bäddmaterialet bryts ner till följd av mekanisk, termisk och kemisk påfrestning i reaktorn, varför använt material kontinuerligt tas ur kretsloppet som bottenaska, samtidigt som nytt material tillsätts. Nedbrutet bäddmaterial följer även med rökgaserna, varför en betydande del av flygaskan kan bestå av bäddmaterial.

2.2 Aska och dess interaktioner med bäddmaterial

Interaktioner mellan syrebärande bäddmaterial och aska kan utvecklas vid förbränning vilket kan ge effekt på bäddmaterialets egenskaper. Interaktionerna kan även påverka förmågan att separera bäddmaterialet och askan ifrån varandra.

Bäddmaterial kan vid interaktion med alkalikomponenter, som frigjorts från bränslet, bilda inkrustrer efter kylning [17]. Vid ovan nämnda interaktioner kan det även bildas agglomering i den fluidi-

serade bädden, vilket är det fenomen då mindre partiklar klibbar ihop sig till större partiklar [18]. Andra negativa effekter som askan kan ge upphov till är minskad termisk effektivitet, mekaniska skador samt underhållningssvårigheter hos bäddpannan [19]. Alkalimetaller i allmänhet, och kalium i synnerhet, bidrar till uppkomst av dessa typer av problem, speciellt vid användning av sand som bäddmaterial [20]. Förångning av alkalikomponenter, främst från bränslet, bör därför begränsas i den utsträckning det går. All förångning kan inte undvikas men genom att panntemperaturen sänks alternativt genom tillsats av ämnena kaolin och bauxit kan den minskas.

Interaktioner som bildas mellan alkalikomponenterna och det syrebärande bäddmaterialet kan utvecklas mellan både den aktiva och den inaktiva delen hos bäddmaterialet. Den aktiva delen av bäddmaterialet är den som innehåller syrebärande förmåga. Även interaktioner mellan askbildande mineralämnen, som finns i kol, och syrebärande bäddmaterial kan förekomma. Exempel på askbildande mineralämnen från kol är kvarts, kalcit, kaolinit, pyrit, siderit, montmorillonit och lermineraler. Det har gjorts undersökningar på hur berörda askbildande mineralämnen interagerar med bäddmaterial med aktiv del/inaktiv del; $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$, $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgOZrO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{NiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, [21]. Inga interaktioner förekom här mellan kvarts, montmorillonit eller lermineraler och ovan nämnda syrebärande bäddmaterial. Ämnet Fe_2SiO_4 bildades då kaolinit reagerade med det syrebärande bäddmaterialet $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$. Kalcit reagerade med det syrebärande bäddmaterialet $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ och bildade Ca_2CuO_3 . Siderit reagerade med $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MgOZrO}_2$ och bildade MnOFeO . Pyrit bildade totalt fem interaktioner mellan antingen den aktiva fasen eller den inaktiva fasen hos tidigare nämnda syrebärande bäddmaterial. I alla fem fallen resulterade interaktionerna i antingen rena fasta eller lösliga metallsulfider. Interaktioner mellan bäddmaterial och aska kan vara svåra att förutse då dessa i stor utsträckning beror på reduktions- och oxidationsgrad samt panntemperatur. Det uppstod inga interaktioner mellan ovan nämnda syrebärande bäddmaterial och flygaskan från kol.

Det syrebärande bäddmaterialet ilmenit består till huvuddel av järn och titan. Viktprocenten järn hos ilmenit minskade då bäddmaterialet används i en cirkulerande fluidiserande bäddpanna under en längre tid [20]. Titanhalten hos bäddmaterialet höll sig relativt konstant oberoende av processtiden. Järnoxiden, Fe_2O_3 , formas som en hinna på utsidan av ilmenitpartiklarna medan titanet ansamlades i partikelkärnan. Denna segregation av järn och titan ökade med antalet redoxcykler, se ekvation 2. Under segregation eroderade järnet vilket gav upphov till mindre partiklar. Dessa mindre partiklar följde sannolikt med förbränningsgasen och ansamlades nedströms i filter, så kallad flygaska. Kalcium- och kaliumhalten hos ilmenit ökade med uppehållstiden. Bränslet, träflis, hade höga halter kalcium och kalium i dess aska. Kalcium interagerade med ilmenit genom att skapa ett lager runt ilmenitpartikeln, lagrets tjocklek växte med tiden. Kalium däremot, diffunderade in i ilmenitpartikeln. Interaktionen mellan ilmenit och kalium avviker från den mellan sand och kalium, varav att agglomering kan undvikas då ilmenit används som bäddmaterial.

2.3 Magnetism

Interaktioner mellan bäddmaterial och aska kan, som tidigare nämnt, påverka förmågan att magnetiskt separera dessa ifrån varandra. Magnetisk separation kan vara svår att uppskatta då magnetism är en komplex egenskap. I nedanstående kapitel presenteras grundläggande magnetism med magnetisk susceptibilitet och magnetiska material som underrubriker. Magnetisk susceptibilitet beskriver

attraktionen mellan ett material och ett magnetisk fält, i underkapitlet magnetiska material belyses oxider.

2.3.1 Magnetisk susceptibilitet

Hur mycket ett material attraheras av ett magnetiskt fält beror på magnetisk susceptibilitet där ett större positivt värde innebär en större attraktion [22]. Denna faktor beror på ett antal egenskaper varav några är av kvantmekanisk natur. Ett exempel är magnetiskt moment vilken har en mycket komplex natur [23]. Den kan beskrivas som en stor samling vektorer där vektorsumman av dessa är betydande för hur stor den magnetiska susceptibiliteten är. Ju större vektorsumman är desto större blir den magnetiska susceptibiliteten. Magnetisk susceptibilitet beräknas enligt ekvation 3,

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3)$$

där χ är den magnetisk susceptibilitet, M är magnetisering och H är den så kallade magnetiska intensiteten [24]. Denna magnetiska intensitet beror på ett yttre homogent magnetfält och är definierad enligt ekvation 4,

$$H = \frac{B}{\mu_0 - M} \quad (4)$$

där B är magnetisk fältstyrka och μ_0 är permeabiliteten i vakuum. Ekvation 4 tillsammans med ekvation 3 visar att ett starkare magnetiskt fält ger en större magnetisk susceptibilitet.

Magnetisk susceptibilitet kan mätas genom att skapa ett magnetiskt fält runt provet man avser undersöka [25]. Därefter mäts magnetiseringen av provet och från förhållandet mellan dessa kan den magnetiska susceptibiliteten bestämmas.

2.3.2 Magnetiska material

De magnetiska egenskaper ett material har beror framför allt på om materialet är naturligt paramagnetiskt eller diamagnetiskt [22]. Paramagnetism innebär att materialet har en positiv magnetisk susceptibilitet och att det därför kan attraheras när det placeras i ett magnetiskt fält. Dock säger paramagnetism ingenting om hur stor den magnetiska susceptibiliteten är, vilket innebär att många material som är paramagnetiska har en mycket låg attraktionskraft. Vissa material med mycket hög magnetisk susceptibilitet har den speciella egenskapen att de fortsätter vara magnetiska även efter att de förs bort från ett magnetiskt fält. Dessa material brukar kallas ferromagneter och kan ses som permanenta magneter. Järn är ett typiskt exempel på ett sådant ferromagnetiskt material.

Blandningar av ämnen, som till exempel en legering eller en oxiderad metall, gör att de magnetiska egenskaperna ändras utefter vilka ämnen som blandningen innehåller [22]. Detta innebär att det är svårt att förutse hur stor magnetisk susceptibilitet ett ämne har då det sällan är helt rent utan oftast består av flera olika ämnen. I tabell 1 syns den magnetiska mol susceptibiliteten för ett antal olika ämnen.

Tabell 1: Magnetisk mol susceptibilitet för ett antal ämnen [26].

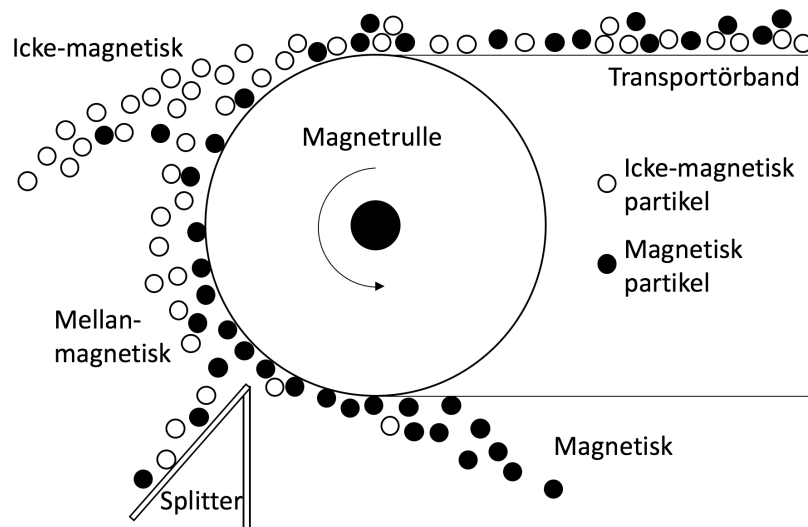
Ämne	Magnetisk mol susceptibilitet [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]
Al_2O_3	-37,0
CaCO_3	-38,2
CaO	-15,0
FeO	+7200
Fe_2O_3	+3586
MgO	-10,2
MnCO_3	+11400
MnO	+4850
SiO_2	-29,6

Värdet på magnetisk susceptibilitet varierar beroende på vilken enhet den presenteras i, vanligast är att värdet beräknas utifrån volym. Volymbaserad magnetisk susceptibilitet är enhetslös till skillnad från magnetisk mol susceptibilitet, vars enhet presenteras i tabell1. Vid jämförelse mellan magnetisk susceptibilitet måste värdena vara beräknade utifrån samma enhet.

2.4 Magnetisk separation

Magnetisk separation kännetecknas av att partiklar med olika magnetisk susceptibilitet separeras med hjälp av ett yttre magnetiskt kraftfält. Användning av magnetisk separation förekommer, i exempelvis anrikning av järnmalm i gruvindustrin. Hittills finns begränsat med forskning rörande separation av aska från aktiva bäddmaterial med hjälp av magnetisk separation [27]. Utefter partiklarnas magnetiska egenskaper erhålls olika fraktioner efter separationsprocessen, vilket visas i figur 3. Inflödet av materialet som ska separeras är en blandning av, i olika utsträckning magnetiska, och icke-magnetiska partiklar. Under separationsförloppet fraktioneras dessa till magnetiskt, mellan-magnetiskt och icke-magnetiskt material [28].

Separationsgraden påverkas påtagligt av bandhastighet, magnetrullens styrka, matningshastighet samt position av splitter [29]. Med en splitter kan partiklarna delas in i två fraktioner, fler splittrar ger möjlighet att uppnå fler fraktioner. Syftet med separation är att erhålla en så ren fraktion som möjligt, och splittern positioneras utefter detta. Ett exempel visas i figur 3, där splittern är positionerad mellan magnetisk och mellan-magnetisk, i syfte att erhålla en ren magnetisk fraktion.



Figur 3: Figuren visar en magnetseparator med transportörband och magnetrulle. Under separationsförloppet fördelas partiklarna utefter deras magnetiska egenskaper. Splittern i figuren är positionerad så att en nästan ren magnetisk fraktion erhålls.

2.5 Röntgendiffraktion

Röntgendiffraktion är en vanlig analysmetod för att studera kristallstrukturen hos kristallina material och kan bland annat användas för att identifiera okända mineraler [30]. Röntgendiffraktion är därför viktigt inom flera olika områden så som geologi, materialvetenskap och biologi.

Metoden bygger på konstruktiv interferens mellan röntgenstrålning och provet [30]. Genom att bestråla provet med röntgenstrålning uppstår diffraktion då Braggs lag uppfylls. Braggs lag beskrivs av ekvation 5,

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (5)$$

där λ är strålningens våglängd, θ är diffraktionsvinkeln och d är gitteravståndet. Genom att scanna provet för alla diffraktionsvinklar fås ett diffraktogram med alla möjliga diffraktioner, unikt för det specifika materialet. Genom att provets diffraktogram jämförs med kända referensmaterial kan beståndsdelarna av det okända provet identifieras.

3 Avgränsningar och antaganden

Projektet avgränsades till att endast behandla de restprodukter från förbränning som kommer från förbränningspannors bottenaskaflöde, det vill säga blandningen mellan bäddmaterial och aska. Detta innebär att andra restproduktströmmar, så som flygaska, inte behandlas i projektet. Dessutom gjordes avgränsningen att endast en slags uppställning av den laborativa utrustningen för magnetseparering testades. Således gjordes inget försök att optimera magnetseparatorn med avseende på bandhastighet, splitterposition, appliceringshastighet, med mera.

Projektet avgränsades även till att undersöka tre olika aktiva bäddmaterial, *LD-slagg*, *Sibelco Calcined* samt *ilmenit*, vilka beskrivs närmare i kapitel 4. Prover från dessa bäddmaterial erhöles av tre varianter; oanvända och efter användning i två olika förbränningsprocesser. Dessa var en CLC- och en CFB-anläggning. Vidare antogs aska inte ha några magnetiska egenskaper och kunde därför ersättas med sand för de laborativa försöken. Det antogs också att de bäddmaterialsprover som erhöles efter att de använts i en förbränningsprocess inte innehöll någon aska. Med andra ord antogs den verkliga askhalten från början vara noll i alla prover, och när provet sedan blandades med olika halter av sand antogs denna sandhalt representera provets totala askinnehåll.

4 Metod

I detta avsnitt presenteras alla laborativa försök som genomförts i projektet, samt de material som har undersökts. Inledningsvis presenteras de tre undersökta aktiva bäddmaterialen, samt de bränslen som använts i de förbränningsprocesser som proverna tagits från. Därefter beskrivs den laborativa metod som utvecklats för att testa de olika provernas magnetiska separerbarhet. För denna metod beskrivs också försök som gjordes för att testa den maximala separationsgraden hos den använda magnetseparatorn, försökens reproducerbarhet samt dess felmarginal. Sedan presenteras tester av provernas densitet och partikelstorleksfördelning. För vissa prover undersöktes även magnetisk susceptibilitet samt test med röntgendiffraktion. Därefter beskrivs en ekonomisk kalkyl som jämför lönsamheten av magnetseparering för de testade bäddmaterialen. Slutligen presenteras också en beräkning av den faktiska askhalten som fanns i proverna från början, innan de blandades med sand. Detta för att testa rimligheten i antagandet om att den ursprungliga askhalten var försumbar.

4.1 Undersökta bäddmaterial och bränslen

Bäddmaterialen som undersökts i de laborativa experimenten var *LD-slagg*, *Sibelco Calcined* samt *ilmenit*. Dessa består av en aktiv och en inaktiv del, där den aktiva, syrebärande delen, främst består av olika metalloxider [21]. LD-slagg är en restprodukt som kommer från stålproduktion och består främst av kalciumoxid, järn(III)oxid samt kiseldioxid [31]. Sibelco Calcined är varumärket på ett bäddmaterial som främst består av kalcinerad manganoxid [5]. Kalcinering är den process då fasta material upphetas till höga temperaturer [32]. Ilmenit är en naturligt förekommande mineral som består av titan-järnoxid [20]. Samtliga prover, vilken typ av förbränningsanläggning de är använda i och med vilken typ av bränsle samt antalet förbränningsdagar finns sammanställt i tabell 2. Sammansättningen hos de behandlade syrebärande bäddmaterialen, samt sammansättningen av träflisen som använts som bränsle vid merparten av de prover som visas i tabell 2, presenteras i bilaga B.

Tabell 2: Provspecifikation

Beteckning	Provursprung	Bränsle	Uppehållstid
LD-slagg 1d	KC 12 MW CFB OCAC	Träflis, Träpellets	1 dag
LD-slagg 2d	KC 12 MW CFB OCAC	Träflis, Träpellets	2 dagar
LD-slagg 3d	KC 12 MW CFB OCAC	Träflis, Träpellets	3 dagar
LD-slagg 10 kW FR	10 kW CLC FR	Träpellets	28 timmar
LD-slagg 10 kW AR	10 kW CLC AR	Träpellets	28 timmar
LD-slagg oanvänd	Oanvänt material	-	-
Sibelco Calcined 3d	KC 12 MW CFB OCAC	Träflis, Träpellets	3 dagar
Sibelco Calcined 4d	KC 12 MW CFB OCAC	Träflis, Träpellets	4 dagar
Sibelco Calcined 7d	KC 12 MW CFB OCAC	Träflis, Träpellets	7 dagar
Sibelco Calcined 100 kW FR	100 kW CLC FR	Kol, träkol, träpellets	34 timmar
Sibelco Calcined 100 kW AR	100 kW CLC AR	Kol, träkol, träpellets	34 timmar
Sibelco Calcined oanvänd	Oanvänt material	-	-
Ilmenit 4d	KC 12 MW CFB OCAC	Träflis, Träpellets	4 dagar
Ilmenit 11d	KC 12 MW CFB OCAC	Träflis, Träpellets	11 dagar
Ilmenit 10 kW FR	10 kW CLC FR	Diesel, Vakuumåterstod	76 timmar
Ilmenit 10 kW AR	10 kW CLC AR	Diesel, Vakuumåterstod	76 timmar
Ilmenit oanvänd	Oanvänt material	-	-

4.2 Magnetisk separation av aktiva bäddmaterial från aska

Genom laborativt arbete har separationsgraden för de tre olika syrebärande bäddmaterialen LD-slagg, Sibelco Calcined samt ilmenit undersökts och utvärderats. Den magnetiska separationsgraden jämfördes för syrebärande bäddmaterial från olika ursprung: i) oanvänt bäddmaterial, ii) använt bäddmaterial i en CFB-anläggning vid Chalmers Kraftcentral, benämnd KC, och iii) använt bäddmaterial i en 10 kW, alternativt 100 kW, CLC anläggning. Prover från CLC-anläggningen har tagits från både luftreaktorn, benämnda AR och från bränslereaktorn, benämnda FR. För samtliga bäddmaterial har även variation i antal förbränningsdagar, det vill säga tiden bäddmaterialet funnits i förbränningspannan tills det plockats ut, förekommit. Dessa prover är betecknade med antalet dagar de varit i pannan, *d*. Se tabell 2 för samtliga prover.

Vid test av magnetisk separationsgrad användes en magnetseparator bestående av ett transportband med magnetrulle, vars funktion beskrivs i avsnitt 2.4 *Magnetisk separation*, tillverkad av Älmhults EL-MEK AB. Till denna användes två uppsamlingslådor och en avskiljande splitter. Splitterns position optimerades utifrån tester med blandningar av LD-slagg och sand för att avskilja den magnetiska fraktionen helt från den icke-magnetiska, se figur 3. Ritning över splittern, som tillverkades i kartong inlindad i aluminiumfolie, samt bild på optimeringstest för dess position finns i bilaga E. För att uppnå en jämn spridning av bäddmaterialet över magnetseparators band användes ett appliceringsverktyg vars springa sattes till 0,75 mm. Ritning på appliceringsverktyget hittas i bilaga D.

För samtliga erhållna bäddmaterial, från de olika ursprung som presenterats ovan, förbereddes flertalet prover med totalvikten 250 g. Proverna förbereddes i fyra olika koncentrationer av bäddmaterial och sand, 25 vikt%, 50 vikt%, 75 vikt% samt 100 vikt% bäddmaterial, vilket förtydligas i tabell 3. Sanden representerar askan från en förbränningspannas bottenaskaflöde och tillsattes i syfte att säkerställa att metoden fungerar med varierande koncentration av aska.

Tabell 3: Schema över tillredning av prover

Prov	Bäddmaterial [vikt %]	Sand [vikt %]
I	100	0
II	75	25
III	50	50
IV	25	75

Innan blandningarna förbereddes siktades partiklar större än 710 μm bort från såväl sanden som från bäddmaterialet, i syfte att underlätta applicering av proverna via applikatorn. För att få representativa prov av sand och bäddmaterial bereddes proven med hjälp av provdelare. Varje prov applicerades på magnetseparatorn och en magnetisk samt en icke-magnetisk fraktion av materialet erhöles. Genom att väga dessa fraktioner kunde en separationsgrad, det vill säga hur stor procentandel av bäddmaterialet som gick att separera från sanden i respektive blandning, beräknas enligt ekvation 6,

$$\eta = \frac{M_{\text{mag}}}{M_{\text{bäddmaterial}}} \quad (6)$$

där η är den magnetiska separationsgraden, $M_{\text{bäddmaterial}}$ är vikten tillsatt rent bäddmaterial och M_{mag} är vikten av den magnetiska fraktionen. Denna laborationsmetod finns sammanfattad i bilaga A tillsammans med en bild av laborationsuppställningen.

4.2.1 Maximal separationsgrad

Den maximala separationsgraden hos magnetseparatorn testades genom att blandningar med sand och järnspån, där järnspånen antogs vara 100 % magnetiska, applicerades till magnetseparatorn. Blandningarna hade samma koncentrationsförhållande som de med bäddmaterial och sand som visas i tabell 3. Värdet för den maximala separationsgraden beräknades enligt ekvation 6 och resulterade i ett värde på 1.

4.2.2 Reproducerbarhet

För att säkerställa reproducerbarheten testades proverna II, III, IV för bäddmaterialet Sibelco Calcined tre gånger. Dessa tester genomfördes på samma sätt som för tidigare prover i syfte att säkerställa att resultaten från dessa tester var pålitliga. Då resultaten visade god reproducerbarhet genomfördes reproducerbarhetstester för övriga material endast på prov III. Den maximala skillnaden, i procentenheter, för separationsgraden mellan de tre proverna utgör ε_R .

4.2.3 Felmarginal

Separationsgradens felmarginal beräknades med avseende på avvikelserna i magnetiskt innehåll som reproducerbarhetstesterna visade. Även felmarginaler som existerar i den använda utrustningen

togs med i beräkningarna. Genom att beräkna det maximala och minimala felet, enligt ekvation 7, skapades ett intervall för felmarginalen.

$$\begin{aligned} Max &= \frac{2 \cdot 0,4}{M_{\text{magnetiskt}}} + \varepsilon_R \\ Min &= \frac{2 \cdot 0,4 + 0,002 \cdot M_{\text{sand}}}{M_{\text{magnetiskt}}} + \varepsilon_R \end{aligned} \quad (7)$$

där ε_R , är den största skillnaden i magnetisk separationsgrad mellan prover från reproducerbarhetstestet. $M_{\text{magnetiskt}}$ är uppmätt mängd magnetiskt material och M_{sand} är mängd tillsatt sand. Vågens felmarginal var $\pm 0,4$ g. Då provet vägdes både innan och efter test med magnetseparatorn erhöles en dubbel felmarginal från vågen. Sandens potentiella magnetiska andel uppmättes till 0,2 vikt %. Det potentiellt magnetiska innehållet i sanden multiplicerades med sandens provvikt innan detta värde adderades till ekvation 7. Ekvation 8 visar hur det faktiska felmarginalsintervallet formuleras,

$$\eta - Min < \eta < \eta + Max \quad (8)$$

där η är separationsgraden. En del prover erhöles i för små mängder för att materialet skulle räcka till att genomföra reproducerbarhetstester med. I dessa fall extrapolerades felet från ett reproducerbarhetstest av ett annat prov. De prover som användes för extrapolation valdes för att de efterliknade prover där tillräcklig provmängd saknades. Extrapolationen gällde för samtliga uppehållstider i Kraftcentralen för Sibelco Calcined och LD-slagg. Dessa approximerades som Sibelco Calcined från CLC luftreaktor, samt LD-slagg CLC bränslereaktor.

4.3 Partikelstorleksfördelning och densitetstest

Partikelstorleksfördelningen fastställdes för samtliga prover genom siktnings med bottnarna 90 μm , 150 μm , 180 μm , 250 μm , 300 μm samt 355 μm . En provuppdeldad provmängd på ungefär 25 g uppmättes och tillsattes till ett siktningsstorn av modell Endecotts Octagon D200, vars amplitud sattes till fyra och siktnings tiden till 20 minuter. För samtliga prover genomfördes även densitetsmätningar baserade på standarden EN ISO 3923-1.

4.4 Magnetisk susceptibilitet och röntgendiffraktion

Mätningar av magnetisk susceptibilitet utfördes av företaget IGM Messtechnik GmbH i Tyskland. Totalt gjordes mätningar på fyra olika prover; 100 vikt% LD-slagg, 100 vikt% järnspån, 100 vikt% sand, samt ett prov med blandningen 50 vikt% sand respektive järnspån. Alla prover mättes tre gånger för att minska felmarginalen och ett tomt prov användes som referens vid mätningen. Mätningarna genomfördes med hjälp av Bartington MS2 magnetic susceptibility system, med en MS2B sensor.

För att undersöka hur den magnetiska delen av ett bäddmaterial skiljer sig från den ickemagnetiska delen undersöktes fyra prover med hjälp av röntgendiffraktion, se kapitel 2.5 *röntgendiffraktion*. Dessa fyra prov var den magnetiska och den ickemagnetiska delen av oanvänd LD-slagg, samt den magnetiska och den ickemagnetiska delen av LD-slagg från bränslereaktorn i en CLC-anläggning.

4.5 Ekonomisk jämförelse

En enkel ekonomisk jämförelse gjordes för samtliga undersökta bäddmaterial, där hänsyn endast togs till inköpspris samt separationsgrad. Inköpspriset för kiselsand och ilmenit hittades i USAs regerings sammanfattning av mineralvaror [33, 34] medan priset för Sibelco Calcined togs från A. Lyngfelt et al. [6]. För LD-slagg finns ännu inget marknadspris då detta är en restprodukt från stålindustrin som det i dagsläget inte finns någon efterfrågan på. Därför antogs priset för LD-slagg vara lägst av de undersökta aktiva bäddmaterialen men högre än sand. Inköpspriset för bäddmaterialen presenteras i tabell 4.

Tabell 4: Inköpspris på undersökta bäddmaterial

Bäddmaterial	Inköpspris [SEK/kg]
Kiselsand	0,3
LD-slagg	0,5
Sibelco Calcined	2,1
Ilmenit	0,9

Drifttiden för pannan antogs vara 8000 timmar per år och en kostnadsberäkning gjordes baserad på flödesanalys av pannan i Chalmers Kraftcentral, en CFB-panna på 12 MW. Vid drift med enbart kiselsand som bäddmaterial, används ungefär 36 kg bäddmaterial per timme. Med antagandet att kiselsand inte kan recirkuleras och återanvändas samt att mängden bäddmaterial in i pannan alltid är 36 kg per timme, kunde materialkostnaden för de olika bäddmaterialen beräknas enligt ekvation 9.

$$K = F_1 \cdot t_{\text{drift}} \cdot p_{(\text{bäddmaterial})}, \quad F_1 = F_0(1 - R), \quad F_0 = 36 \text{ [kg/h]} \quad (9)$$

där K betecknar bäddmaterialkostnaden, $p_{(\text{bäddmaterial})}$ är bäddmateriallets inköpspris, t_{drift} är drifttiden och F_1 betecknar flödet av oanvänt bäddmaterial som måste tillsättas pannan och beror av separationsgraden, R . F_0 är det totala flödet av bäddmaterial in till pannan och antas vara konstant.

4.6 Uppskattning av faktisk askhalt

I denna studie gjordes antagandet att alla erhållna bäddmaterialsprover var helt askfria från början, se kapitel 3 *Avgränsningar och antaganden*. Detta trots att bottenaskflöden från förbränningsprocesser som eldats med fasta bränslen generellt sett alltid innehåller aska. Askhalten hos bäddmaterialen måste således beräknas för att bedöma vilken påverkan detta antagande kan medfört på resultaten för laborationerna.

Approximationer av askhalt i CLC-prover gjordes genom att analysera massflöden i pannan. Askhalten i prover från Kraftcentralen kunde inte approximeras på grund av en bristande mängd data. Tre approximationer gjordes för att kunna beräkna askhalten utan att mäta den. Det första antagandet var att endast bäddmaterial följde flygaskans flöde. Med detta menas att det inte finns någon aska i flygaskan, endast bäddmaterial. Det andra antagandet gäller 100 kW CLC. Här saknades data på hur flödet mellan flygaska och bottenaska såg ut och därför approximerades det till att fördelas som i 10 kW CLC-anläggningen. Det tredje antagandet var att ilmenitproverna inte innehöll någon aska då de endast var använd med vätskeformiga bränslen. Beräkningar av askhalten baserades på en

generell massbalans och visas i ekvation 10,

$$\text{Askhalt} = \frac{F_{\text{aska,in}}}{F_{\text{bottenaska}}} \quad (10)$$

där $F_{\text{bottenaska}}$ är massan uttagen bottenaska och $F_{\text{aska,in}} = \sum (M_{\text{bränsle},i} \cdot n_{\text{aska},i})$ är askflödet in. $n_{\text{aska},i}$ är askhalten i bränsle i och $M_{\text{bränsle},i}$ är mängden tillsatt bränsle av typen i . Vid beräkning av askhalt i 100 kW multiplicerades samtliga massflöden från 10 kW med faktorn tio för att skala upp flödena. Upphållstiden i 100 kW är något längre än i 10 kW vilket togs i beaktning genom att samtliga massflöden multipliceras med kvoten för upphållstiden mellan de två processerna. Askflödet är exkluderat i uppskalningen, då exakta data för dessa värden fanns tillgänglig och bifogas i bilaga C.

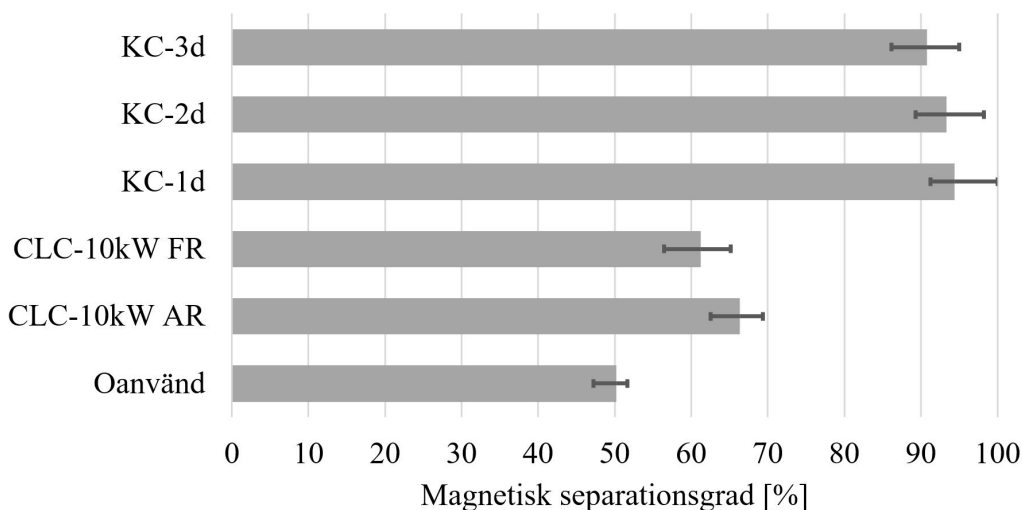
5 Resultat med tolkningar

I detta avsnitt presenteras samtliga resultat från de tester som utförts i studien. Inledningsvis visas resultaten för de utförda magnetsepareringarna av de testade proverna, samt reproducerbarheten från dessa tester. Därefter redovisas den beräknade askhalten, partikelstorleksfördelningen för proverna samt resultaten för de utförda densitetsmätningarna. Detta följs av resultat från mätningarna av magnetisk susceptibilitet såväl som röntgendiffraktion. Avslutningsvis presenteras också resultat från den utförda ekonomiska jämförelsen mellan de undersökta bäddmaterialen.

5.1 Magnetisk separation

Resultaten från samtliga genomförda magnetseparationer visar på möjligheten att avskilja syrebärande bäddmaterial från aska, som i experimenten representeras av sand. Sandhalten i proverna varierades enligt metodbeskrivningen i kapitel 4. I följande resultat presenteras medelseparationsgraden, det vill säga ett medelvärde, av samtliga sandhalter för varje testat prov.

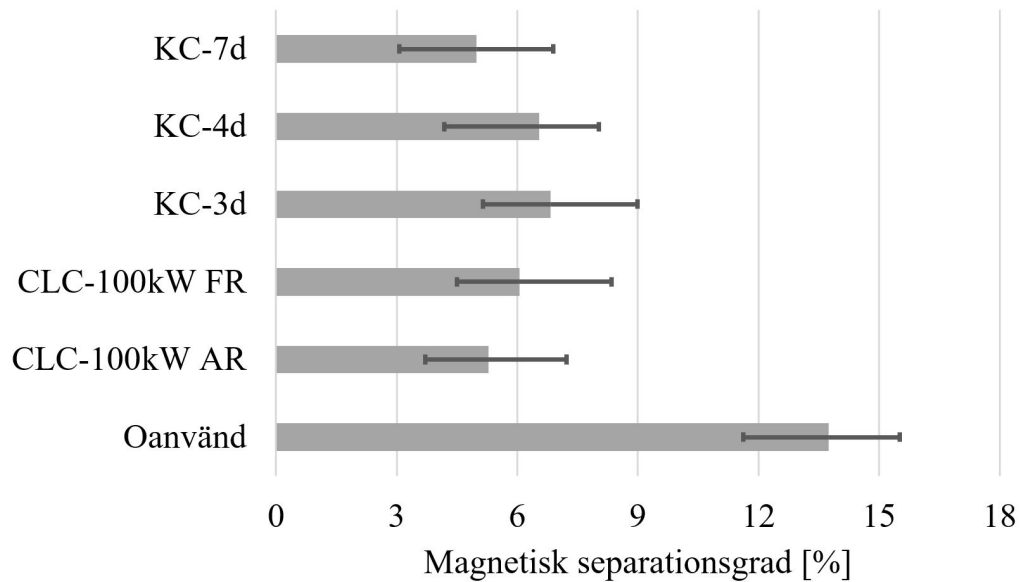
I figur 4 visas medelseparationsgraden för samtliga prov av bäddmaterialet LD-slagg.



Figur 4: Medelseparationsgrad med felmarginal för bäddmaterialet LD-slagg använd i Chalmers Kraftcentral (KC) under 1-, 2-, och 3 dygn, från 10 kW CLC-anläggningens luftreaktor (AR) och bränslereaktor (FR) samt oanvänt material.

Från figur 4 framgår det att oanvänt LD-slagg har lägre magnetisk separationsgrad än vad bäddmaterialet har efter att det använts vid förbränning. Det framgår även att separationsgraden är högre vid förbränning i Kraftcentralen än i CLC. Felmarginalen överstiger skillnaden i mätresultat inom samma panna, vilket förhindrar mer ingående tolkningar.

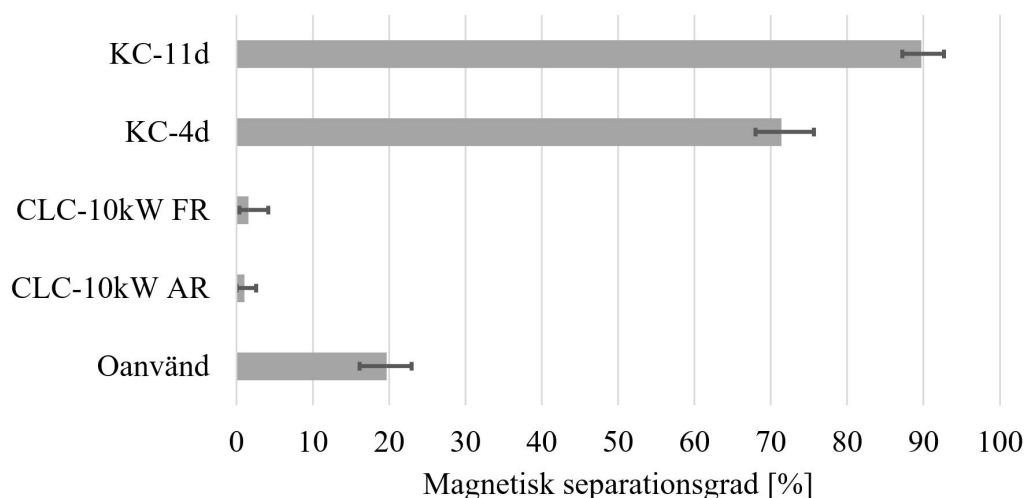
I figur 5 visas medelseparationsgraden för samtliga prov av bäddmaterialet Sibelco Calcined.



Figur 5: Medelseparationsgrad med felmarginal för bäddmaterialet Sibelco Calcined använd i Chalmers Kraftcentral (KC) under 3-, 4- och 7-dygn, från 100 kW CLC-anläggningens luftreaktor (AR) och bränslereaktor (FR), samt oanvänt material.

Från figur 5 framgår det att den magnetiska separationsgraden blir lägre efter att bäddmaterialet Sibelco Calcined har använts vid förbränning jämfört med oanvänt bäddmaterial. Felmarginalen är större än skillnaden mellan de använda proverna.

I figur 6 visas medelseparationsgraden för samtliga prov av bäddmaterialet ilmenit.



Figur 6: Medelseparationsgrad med felmarginal för bäddmaterialet ilmenit använd i Chalmers Kraftcentral (KC), från 10 kW CLC-anläggningens luftreaktor (AR) och bränslereaktor (FR) vilken är använd med vätskebränsle, samt oanvänt material.

I figur 6 visas att skillnaden i magnetisk separationsgrad hos oanvänt ilmenit jämfört med ilmenit som använts vid förbränning i Kraftcentralen är stor. För det oanvända materialet är den magnetiska separationsgraden ca 20 %, medan den för det använda materialet blir över 90 %. Provets magnetiska separationsgrad ökar med ökad uppehållstid i Kraftcentralen. Ilmenit efter användning i en 10 kW CLC-panna med vätskebränsle får låg magnetisk separationsgrad.

5.1.1 Reproducerbarhet

Reproducerbarhetsförsöken visar hur väl testerna för den magnetiska separationsgraden upprepar sig. Resultat för reproducerbarhet för Sibelco Calcined presenteras i tabell 5.

Tabell 5: Reproducerbarhetstest för Sibelco Calcined

Prov	Separationsgrad 1 [%]	Separationsgrad 2 [%]	Separationsgrad 3 [%]	ε_R [procentenhet]
II	13,76	13,87	13,97	0,21
III	13,92	13,60	13,76	0,32
IV	13,76	13,76	14,08	0,32

Från tabell 5 framgår att variationen hos de olika testerna är liten, vilket visar på god reproducerbarhet.

5.2 Askhalt

Askhalten hos proverna med använt bäddmaterial beräknades utefter antaganden som presenteras i 4.6 *Uppskattning av faktisk askhalt*. I tabell 6 presenteras askhalterna för prover testade i CLC samt medelaskhalten för bränslet som användes.

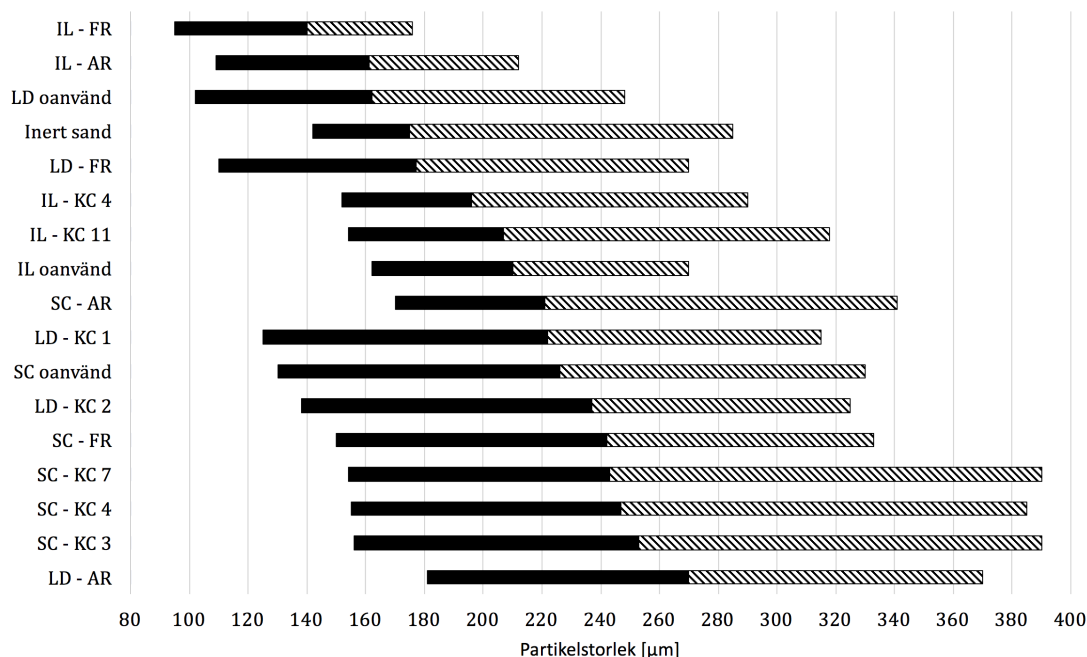
Tabell 6: Askhalt för prover testade i CLC

Prov	Askhalt i bäddmaterial [vikt%]	Medelaskhalt i bränsle [vikt%]
LD-slagg (10 kW)	0,93	0,97
Sibelco Calcined (100 kW)	33,6	5,82
Ilmenit (10 kW)	0	0

I tabell 6 syns en stor skillnad på 10 kW och 100 kW, både för bäddmaterialets askhalt samt bränslet.

5.3 Partikelstorleksfördelning och densitetsmätning

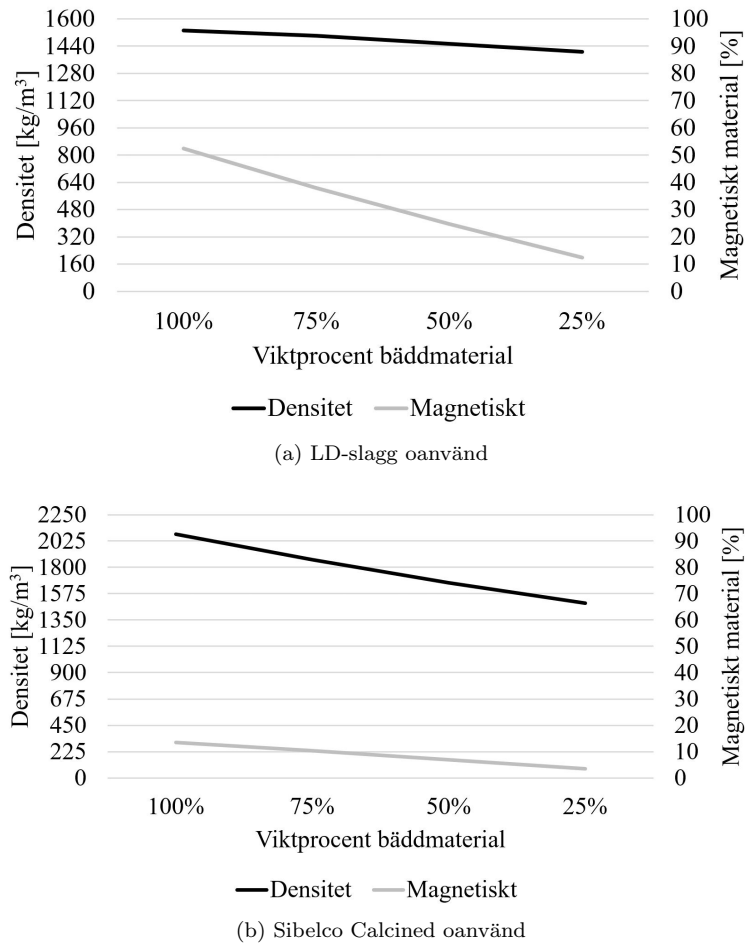
Partikelstorleken bestämdes för samtliga oanvända, samt ett antal använda, bäddmaterial. I figur 7 framgår D10, D50 samt D90 av dessa material, där siffran efter D anger hur många procent av bäddmaterialets massa som är mindre än partikelstorleken i fråga.



Figur 7: Partikelstorleksfördelning med D10, D50 och D90 för ett antal bäddmaterial. Vänstra änden av stapeln anger D10, övergången representerar D50 och högra ände visar D90.

Figur 8 visar korrelationen mellan densitet och hur stor andel magnetiskt material som kunde

separeras ut. Båda egenskaperna visar på mycket linjära samband vid utspädning med sand, något som gäller för samtliga prover som testats. Nedan visas två exempel som är representativa för resultaten.



Figur 8: Densitet och magnetiskt innehåll för LD-slagg och Sibelco Calcined

5.4 Magnetisk susceptibilitet

I tabell 7 presenteras värden från den magnetiska susceptibilitetsmätningen gjord av IGM Messtechnik GmbH i Tyskland. Värdena för magnetisk susceptibilitet är normaliserade på volym.

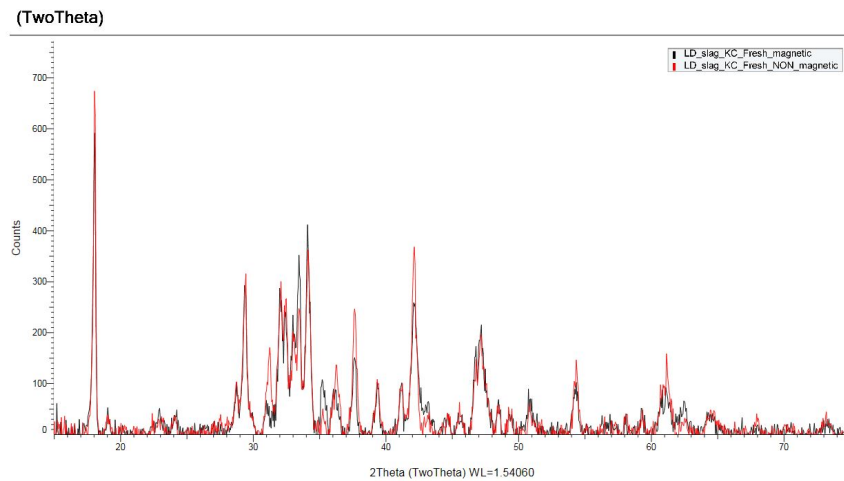
Tabell 7: Magnetisk volymsusceptibilitet för ett antal prover

Prov	Magnetisk volymsusceptibilitet [-]
Järnpulver	2,2814
50/50 järnpulver och sand	0,7606
LD-slagg (oanvänd)	0,0243
Sand	0,0017

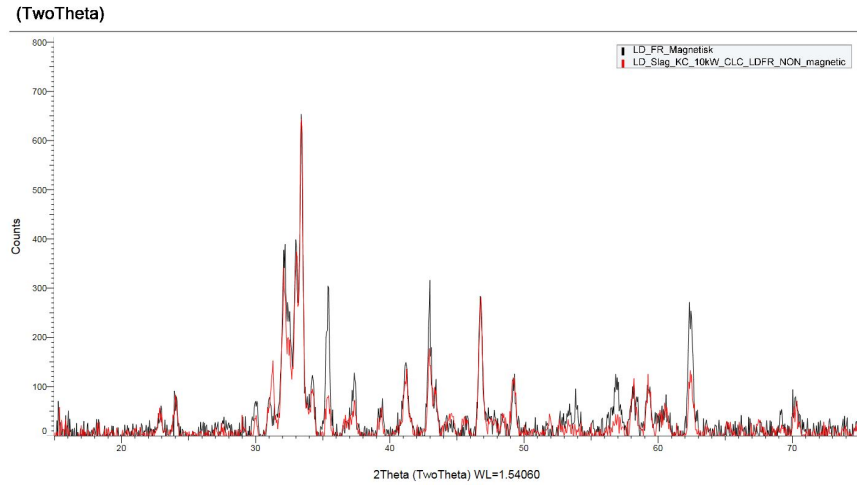
Från tabell 7 framgår det att rent järn har högst magnetisk susceptibilitet av de testade proverna, medan sand har lägst. Blandningen av järn och sand har högre magnetisk susceptibilitet än provet med rent oanvänt LD-slagg, vars susceptibilitet är något högre än den för ren sand.

5.5 Röntgendiffraktion av LD-slagg

För att ta reda på hur beståndsdelarna för den magnetiska och den icke magnetiska fraktionen skiljer sig genomfördes två röntgendiffraktionsmätningar. Detta genomfördes på oanvänt LD-slagg samt LD-slagg som använts i en CLC-anläggning och resultaten från denna mätning presenteras i figur 9 respektive figur 10. Beståndsdelarna i den magnetiska fraktionen skiljer sig inte märkbart från den icke magnetiska i något av proverna, vilket visas genom att de två graferna överlappar i stor utsträckning.



Figur 9: Röntgendiffraktogram för den magnetiska delen (svart graf) samt den icke magnetiska delen (röd graf) för oanvänt LD-slagg.



Figur 10: Röntgendiffraktogram för den magnetiska delen (svart graf) samt den ickemagnetiska delen (röd graf) för LD-slagg använd i CLC-anläggning.

5.6 Ekonomisk kalkyl för separering av bäddmaterial

I tabell 8 visas beräknade materialkostnader för de undersökta aktiva bäddmaterialen. Bäddmaterialkostnaderna har beräknats utifrån medelseparationsgraden efter att proverna använts i Chalmers Kraftcentral. Som jämförelse har även kostnaden för den idag använda kiselsanden beräknats och presenteras i samma tabell. LD-slagg har den högsta medelseparationsgraden och ger även den lägsta bäddmaterialkostnaden. Ilmenits bäddmaterials-kostnad är cirka fem gånger högre än den för LD-slagg, men är fortfarande ett billigare alternativ än dagens kiselsand. Sibelco Calcined har relativt låg medelseparationsgrad och ger den högsta bäddmaterialkostnaden, en tiopotens högre än övriga bäddmaterial.

Tabell 8: Materialkostnadsberäkning för undersökta bäddmaterial

Bäddmaterial	Materialkostnad [SEK/år]	Medelseparationsgrad [%]
Kiselsand	86 000	0
LD-slagg	10 000	93
Sibelco Calcined	569 000	6
Ilmenit	49 000	81

6 Diskussion

I nedanstående kapitel diskuteras resultaten som erhållits, med den teoretiska bakgrunden som utgångspunkt. Inledningsvis tolkas och analyseras resultaten, samtidigt som de jämförs mot varandra. Vidare granskas resultatens trovärdighet samt begränsningar i den experimentella metoden, och eventuella felkällor lyfts fram. Därefter diskuteras möjligheten att implementera magnetisk separation av aska och bäddmaterial i industrin, samt förslag till framtida arbeten inom området.

6.1 Analys av experimentella resultat

Resultaten tyder på att magnetseparatorn, med dess förbestämda inställningar, effektivt separerar magnetiskt material från icke-magnetiskt material i de prover som testats. Resultaten av dessa mätningar visar också på stora skillnader i magnetisk separationsgrad mellan de olika proverna. Tänkbara orsaker till detta diskuteras nedan.

6.1.1 Bäddmaterial

Det förekommer variationer i separationsgraden mellan syrebärare, samtidigt är det av betydelse vilken process som bäddmaterialet har använts i. Skillnaderna i magnetiska egenskaper hos de testade proverna kan bland annat bero på interaktioner mellan bäddmaterial och aska. Förbränningen, det vill säga oxidation samt stora temperaturökningar, kan påverka bäddmaterialets sammansättning. Denna förändring i bäddmaterialets sammansättning skulle vidare kunna resultera i ändring hos materialets magnetiska egenskaper. En hypotes är att magnetisk susceptibilitet korrelerar med magnetisk separationsgrad.

För ilmenit är skillnaden i magnetisk separationsgrad mellan CLC-pannan och Chalmers Kraftcentral så stor som 90 procentenheter. Skillnaden skulle kunna bero på att processerna har använt olika bränsletyper, där CLC-pannan eldats med flytande bränsle medan Chalmers Kraftcentral eldats med fast bränsle. Flytande bränslen ger ej upphov till aska, se kapitel 2.1 *Förbränning*, varav att interaktioner mellan aska och ilmenit ej förekommer i dessa prover. Förbränning i CLC-pannan resulterar också i större påfrestning på bäddmaterialet jämfört med förbränning i Chalmers Kraftcentral. Större påfrestning av ilmenit skulle kunna resultera i att mängden Fe_2O_3 som vandrar till utsidan av partiklarna, se kapitel 2.2 *Aska och dess interaktioner*, eroderas i den utsträckning att materialets magnetiska egenskaper går förlorade. Resultaten från partikelstorleksfördelningen, se figur 7, visar att ilmenit som använts i CLC består av mindre partiklar än ilmenit som använts i Chalmers Kraftcentral. Att storleken på ilmenitpartiklarna minskar, stödjer argumentet att denna process påfrestar bäddmaterialet till den grad att materialets magnetiska egenskaper går förlorade.

Den ovan nämnda effekten, det vill säga att Fe_2O_3 vandrar till utsidan av partiklarna, skulle kunna förklara ilmenits höga magnetiska separationsgrad efter förbränning i Chalmers Kraftcentral. Även ökningen i magnetisk separationsgrad med uppehållstiden i Chalmers Kraftcentral skulle kunna bero på tidigare nämnda fenomen, då segregationen av järn och titan ökar med uppehållstiden. Eftersom Fe_2O_3 har hög magnetisk susceptibilitet, se tabell 1, borde rimligtvis ilmenits magnetiska susceptibilitet öka då Fe_2O_3 vandrar till partiklarnas utsida. Detta skulle stödja argumentet om att det finns en korrelation mellan magnetisk susceptibilitet och magnetisk separerbarhet.

Den magnetiska separationsgraden för LD-slagg ändras från cirka 50 % för oanvänt material till cirka 90 % för använt material. Den största ökningen av magnetisk separationsgrad sker efter användning i Chalmers Kraftcentral. Även efter att LD-slagg använts i CLC-pannan ökar dess magnetiska separationsgrad jämfört med oanvänt material. Ökningen i CLC-pannan kan bero på att materialet eldats med fast bränsle, vilket ger upphov till interaktion med aska. Att ökningen i magnetisk separationsgrad är större efter förbränning i Chalmers Kraftcentral kan bero på viss inverkan av mekanisk nedbrytning på bäddmaterialet vid användning i CLC-pannan.

LD-slagg, som är en restprodukt från ståltillverkning, hade den näst högsta magnetiska susceptibiliteten av de testade materialen. Oanvänd LD-slagg består till största del av Fe_2O_3 , se kapitel 4.1 *Undersökta bäddmaterial och bränslen*, och som tidigare nämnt har Fe_2O_3 hög magnetisk susceptibilitet. Att den magnetiska separationsgraden är större för använt LD-slagg jämfört med oanvänt skulle kunna bero förändring hos distributionen av Fe_2O_3 efter förbränning. Om Fe_2O_3 efter förbränning ansamlas på liknande sätt hos LD-slagg som för ilmenit så skulle det kunna betyda att materialet eventuellt uppnår högre magnetisk susceptibilitet efter användning. En högre magnetisk susceptibilitet hos använt LD-slagg skulle stödja hypotesen om samband mellan magnetisk separationsgrad och magnetisk susceptibilitet.

Resultaten från röntgendiffraktion av LD-slagg visar att skillnaden mellan beståndsdelarna hos den magnetiska fraktionen och den icke-magnetiska är relativt liten. Däremot säger resultaten ingenting om sammansättningen av fraktionerna, det vill säga hur stor andel varje beståndsdel utgör. Om fraktionernas sammansättningar är analoga så borde dessa inneha liknande egenskaper och således borde såväl den magnetiska fraktionen som den icke-magnetiska vara möjlig att recirkulera i en förbränningsprocess. Detta utan att bäddmaterialets funktion i pannan påverkas märkbart. Det skulle således vara av intresse att klargöra eventuella skillnader hos fraktionernas sammansättning för att undvika att önskvärda egenskaper hos materialet går förlorade. Skillnaden i magnetism mellan fraktionerna skulle kunna bero på hur de olika magnetiska beståndsdelarna är lokaliserade i partikeln, detta gäller om skillnaden i sammansättningen är liten.

Den magnetiska separationsgraden för använt Sibelco Calcined var förhållandevis liten, ungefär 5 %-7 %, se figur 5. Detta gällde både för bäddmaterial använt i Chalmers Kraftcentral såväl som i CLC-pannan. På grund av ett låg magnetisk separationsgrad blev felmarginalens storlek, relativt mätvärdet av den magnetiska separationsgraden, stort. Konsekvensen av detta blir att ingen jämförelse mellan de använda proverna kan göras. Separationsgraden för det oanvända bäddmaterialet var något högre, ungefär 13 %, och således kan det konstateras att bäddmaterialets magnetiska egenskaper minskar efter användning i förbränningsprocesser. Oanvänt Sibelco Calcined består främst av MnO , se bilaga B, och har enligt tabell 1 hög magnetisk susceptibilitet. Att oanvänt Sibelco Calcined har relativt låg magnetisk separerbarhet skulle kunna tyda på att MnO är distribuerat så att dess magnetiska natur ej kan utnyttjas vid separation. Däremot har inga mätningar av magnetisk susceptibilitet gjorts för detta bäddmaterial, varför inga slutsatser kan dras. Vidare finns endast få mätresultat för magnetisk susceptibilitet av, i denna studie, undersökta bäddmaterial. Därför kan hypotesen rörande korrelationen mellan magnetisk separationsgrad och magnetisk susceptibilitet inte bekräftas.

6.1.2 Askhalt

Resultaten från utförda beräkningar av askhalten visar att prov med Sibelco Calcined innehåller mer aska än övriga bäddmaterialprover. Askhalten är beräknad på prover vars bottenaskaflöden erhållits från förbränning med fasta bränslen i CLC-anläggningen. I beräkningarna är flödet av flygaskan approximerad till att endast bestå av bäddmaterial, när den i själva verket innehåller en viss andel aska. Troligtvis är askhalten därför inte riktigt så hög som de 34 vikt% som resultatet visar. Det är dock sannolikt att provet med Sibelco Calcined har högre askhalt än de andra proverna. Bränslet som nyttjades när bäddmaterialet användes i CLC-anläggningen bestod till stor del av kol. Det resulterade i att bränsleblandningens medelaskhalt blev 5,8 vikt%. Detta värdet kan jämföras med den bränsleblandning som nyttjades när LD-slagg användes i anläggningen, som hade en medelaskhalt på 1 vikt%. Den stora skillnaden stärker att provet med Sibelco Calcined bör innehålla en högre askhalt. Den höga askhalten hos provet kan eventuellt förklara den låga separationsgraden av bäddmaterialet i magnetseparatorn, då den är beräknad utan hänsyn till den faktiska askhalten.

Askhalten i Kraftcentralen gick inte att approximera utan att koncentrationsförhållandet mellan aska och bäddmaterial var känt i något av anläggningens utflöden. Uppehållstiden i Kraftcentralen var högre än i CLC-anläggningarna. Antagandet att flygaska endast består av bäddmaterial resulterar i att mängden aska hos förbränningspannan ackumuleras då bottenaskaflödet är mindre än inkommande askflöde. Detta resulterar i att koncentrationen aska i pannan är beroende av uppehållstiden, vilket medförde att approximationerna för CLC inte kunde extrapoleras till Kraftcentralen.

6.2 Implementering i industriell skala

Implementering av magnetisk separation, mellan bäddmaterial och aska, skulle i industrin kunna leda till såväl ekonomiska som miljömässiga vinster. Även om de aktiva bäddmaterialen har högre inköpskostnad, än den idag använda sanden, så kan den sammanlagda bäddmaterialskostnaden minskas avsevärt över tid då bäddmaterialen separeras och återanvänds.

Användning av aktiva bäddmaterial i CFB-anläggningar visar på effektivare förbränning tack vare bäddmaterialets syrebärande egenskaper. Genom separation och återanvändning tyder även erhållna resultat på att detta skulle kunna vara ekonomiskt lönsamt. LD-slagg är, som tidigare nämnt, en restprodukt från stålindustrin och har i dagsläget inte något marknadspris. LD-slagg kan potentiellt minska bäddmaterialkostnaderna med nästan 90 % jämfört med dagens kostnad. Detta är beräknat utifrån uppskattat pris på LD-slagg, tillsammans med en separationsgrad på cirka 95 % efter användning i CFB-anläggning. Även bäddmaterialet ilmenit påvisar en hög separationsgrad, upp mot 90 % efter användning i CFB-anläggning. Således skulle ilmenit, trots att det aktiva bäddmaterialet har ett något högre inköpspris än sand, kunna sänka bäddmaterialkostnaderna till ungefär hälften jämfört med dagens kostnad.

Användning av aktiva bäddmaterial i CLC-anläggningar möjliggör infångning och lagring av koldioxid, något som skulle kunna ha en betydande roll i framtidens miljöarbete. Separationsgraden hos LD-slagg var upp mot 65 % efter användning i CLC-anläggning medan separationsgraden för ilmenit var låg, under 10 %. Ilmenit kan därmed vara ett sämre alternativ än LD-slagg för användning i CLC-anläggningar vad gäller återanvändning och recirkulation. Sibelco Calcined hade snarlik separationsgrad, cirka 5 %, i både CLC-anläggningen och CFB-anläggningen. Separationsgraden för Sibelco Calcined är därav antagligen för låg i båda anläggningarna för att en implementering av

bäddmaterialet skulle vara ekonomiskt gynnsamt.

Ytterligare en kostnad, som tillkommer vid användning av aktiva bäddmaterial, är inköpskostnaden för magnetseparatorn. En annan eventuell kostnad är den för ombyggnation av förbränningspannans bottenaskafflöde för att implementera separationsutrustningen. Båda ovan nämnda kostnader skulle dock vara engångskostnader och till stor sannolikhet samma för samtliga bäddmaterial, varav att dessa kostnader är ointressanta vid jämförelse mellan aktiva bäddmaterial.

6.3 Felkällor och metodbegränsningar

Resultaten som presenterats bygger på en metod som utvecklats med flertalet avgränsningar och förenklingar som grund, vilket gör att de bör beaktas med dessa i åtanke.

Projektet avgränsades till att endast behandla bottenaskafflödena från de undersökta förbränningsprocesserna, och således uteslöt flygaskan. Med flygaskan försvinner den del av bäddmaterialet som smulats sönder till små partiklar under förbränningsprocessen. Genom att utesluta flygaskan påverkas framförallt kostnadsberäkningarna som nu bör vara i underkant. I och med att mer bäddmaterial än vad som räknats med försvinner via flygaskan, bör samtliga bäddmaterials-kostnader vara något högre i verkligheten.

Det förekommer även flera andra antaganden vid beräkningen av bäddmaterials-kostnaderna. Bland annat är beräkningarna baserade på medelvärdet av separationsgraden då bäddmaterialen har använts i Chalmers Kraftcentral. Det har konstaterats att separationsgraden varierar mycket beroende på vilken förbränningsprocess bäddmaterialet har använts i. Kostnaderna, som är direkt beroende av separationsgraden varierar därmed också kraftigt mellan olika förbränningsprocesser. En kostnadsberäkning blir därför väldigt specifik för en anläggning, i detta fall Chalmers Kraftcentral.

Ytterligare en viktig aspekt som inte har beaktats rörande kostnadsberäkningarna är livstiden hos bäddmaterialet. Livstiden hos ilmenit approximeras till ca 100-300 timmar [6]. Om medellivstiden antas vara 200 timmar betyder det att endast 57 % kan återanvändas vilket ökar bäddmaterialkostnaden till den grad att ilmenit inte längre är ett billigare alternativ än dagens använda kiselsand. Separationsgraden som precenteras i resultatet blir således ett mått på hur mycket av det tillförda bäddmaterialet som teoretiskt kan separeras från bottenaskan, men nödvändigtvis inte ett mått på hur mycket som faktiskt kan recirkuleras.

Projektet begränsades till att inga försök att optimera magnetseparatorns inställningar, så som bandhastighet och splitterposition, gjordes. Det faktum att den experimentella metoden utvecklades specifikt för detta projekt och den använda magnetseparatorn med dessa förbestämda inställningar gör att resultatet skulle kunnat se annorlunda ut om optimering av inställningarna, i syfte att uppnå bästa möjliga resultat, för vardera bäddmaterial hade gjorts.

En felkälla i de experimentella försöken är att de prover från förbränningsanläggningar som undersökts innehöll en okänd mängd aska från förbränningsprocessen redan innan de blandades ut med sand. Den verkliga askan antogs inte ha några magnetiska egenskaper. Vid utblandning av proverna med sand, som i de utförda experimenten antas ersätta aska, försumrades den verkliga askhalten i proverna. Den verkliga askhalten bör sänka separationsgraden hos det undersökta provet, då dess

massa bidragit till den icke-magnetiska fraktionen. Den faktiska askhalten beräknades i kapitel 5.2 *Askhalt* och visar att askhalten för proverna av Sibelco Calcined inte är försumbar. En korrigering av separationsgraden för provet skulle kunna göras med den faktiska askhalten i åtanke. Den korrigerade separationsgraden blir då 9 %, jämfört med 6 % då askhalten försummas, och ändrar därmed inte utfallet av resultatet.

6.4 Förslag till vidare forskning

Det långsiktiga målet med detta forskningsområde är att i framtiden kunna ta fram en metod för separering av bäddmaterial ur fluidiserade bäddpannor, och kanske framförallt CLC-pannor, askflöden. Detta till en sådan grad att användningen av syrebärande bäddmaterial blir ekonomiskt lönsam. För att nå detta mål krävs vidare forskning i området. Detta projekt kan bidra med grundläggande data för att utforska möjligheten att skilja aktiva bäddmaterial från bottenaskflöden, med hjälp av magnetism. Däremot gör många av projektets antaganden och avgränsningar att det ännu är för tidigt att säga huruvida magnetseparering är ett realistiskt alternativ för bäddmaterialsavskiljning i industrin.

Ett nästa steg för att vidare utforska möjligheten till magnetseparering skulle kunna inkludera test av fler aktiva bäddmaterial. Även test av bäddmaterial använda i andra förbränningsprocesser än de som testats i detta projekt behövs. Vidare skulle ändring av metodens satta parametrar, som bandhastighet, splitterposition och appliceringshastighet, vara önskvärt. Test av magnetisk susceptibilitet och röntgendiffraktion skulle också behövas för alla undersökta bäddmaterial. Detta med syfte att öka förståelsen kring vilka materialegenskaper som påverkar förmågan att magnetiskt separera bäddmaterialet. Vidare skulle det, i en förbränningsanläggning, snarast behöva göras ett implementeringstest av en magnetisk fraktion av ett bäddmaterial. Detta för att testa huruvida ett aktivt bäddmaterials syrebärande förmåga fortfarande är intakt efter genomförd separation. Det vill säga att bäddmaterialets sammansättning efter förbränning inte är sådan att den magnetiska fraktionen helt saknar de nödvändiga egenskaper som ett fungerande aktivt bäddmaterial bör ha. Om så vore fallet skulle hypotesen att magnetism skulle fungera som separationsmetod helt kunna förkastas.

Vidare skulle också möjligheten att separera bäddmaterial från flygaska behöva undersökas, för att kunna beräkna den totala möjliga separationsgraden för en förbränningsprocess. Samtidigt borde även den verkliga askhalten i alla erhållna prover bestämmas. Sand fungerar bra som approximation av aska i detta tidiga stadiet av metodutvecklingen. För att däremot kunna göra ett realistiskt uttalande kring magnetisk separationsgrad av bäddmaterial från askor, krävs test där den verkliga askhalten är känd. Här kan även test av askflödets densitet och partikelstorleksfördelning motiveras.

I denna studie visar figur 8 på att densiteten, för de olika testade proverna, följer ett linjärt samband. Detta tyder på en homogen blandning av sand och bäddmaterial med avseende på partikelstorlek, då ingen märkbar förändring i tätpackning sker då mängderna sand och bäddmaterial varierades. Figur 8 visar också ett linjärt samband mellan separationsgrad och tillsatt mängd sand. Om sanden kan antas vara aska skulle således en korrelation mellan materialets densitet och dess separationsgrad kunna kartläggas. Vidare skulle detta kunna användas som en parameter i den modell, alternativt mall, som projektet på lång sikt syftade att bidra till. Denna korrelation bygger på att densiteten och separationsgraden representeras av riktiga askflöden, och således kan inte sandhalter represen-

tera aska i det här fallet. Den riktiga askhalten i proven måste med andra ord vara känd för att densitetstester av proverna ska kunna bidra till forskningen.

Sammanfattningsvis krävs vidare forskning i området, innan det eventuellt blir aktuellt för industrier att implementera magnetseparatorer i sina förbränningsanläggningar. Detta projekt är ett första steg i riktningen mot detta, och kanske även mot en grönare framtid. Detta då bäddmaterialsseparation och återcirkulation kan öka lönsamheten för användandet av syrebärande bäddmaterial i fluidiserade bäddpannor. Således kan möjligheten leda till att CLC-tekniken når den kommersiella markanden snabbare, och därmed koldioxidinfångning och lagring. Vilket skulle kunna leda till minskade mängder växthusgaser i atmosfären.

7 Slutsats

Syftet med projektet var att studera möjligheten att magnetiskt separera bäddmaterial från aska. Det visade sig att detta var möjligt för vissa bäddmaterial, men för inte alla. Av undersökta bäddmaterial uppvisade LD-slagg högst magnetisk separationsgrad, framförallt efter användning i Chalmers Kraftcentral där separationsgraden uppgick till cirka 95 %. Av proverna testade i de olika förbränningsanläggningarna visade de som använts i Kraftcentralen generellt bättre resultat gällande magnetisk separationsgrad än de som använts i CLC-anläggningen. Framförallt ilmenit uppvisade en väldigt låg separationsgrad efter användning i CLC-pannan jämfört med när det använts i Kraftcentralen. Således pekar resultaten från studien på att bottenaska från CFB-pannor är lättare att separera än flöden med samma bäddmaterial från CLC-pannor.

Ur ett ekonomiskt perspektiv tyder resultaten från tester i CFB-pannan på att LD-slagg är det mest gynnsamma bäddmaterialet. Jämfört med dagsläget skulle eventuellt en besparing på cirka 90 % i bäddmaterialkostnader kunna uppnås. För att säkert kunna dra någon slutsats gällande detta krävs emellertid ytterligare forskning i området.

I studien gjordes exempelvis förenklingen att ingen aska lämnade pannan som flygaska. Att ta hänsyn till flygaskan i utförda beräkningar kan ändra resultaten som erhålls från förenklingen och därmed även argumenten för implementering i industrin. Det båda fraktionerna, magnetisk samt icke-magnetisk, som fås från separationen behöver också testas. Detta med avseende på syrebärande förmåga samt som korrosivt skydd. Testerna måste utföras för att säkerställa att bäddmaterialets önskvärda egenskaper inte går förlorade då ena fraktionen av materialet separeras bort.

I projektets syfte ingick också att utveckla en universell modell. Denna modell skulle kunna förutse den magnetiska separationsgraden hos bäddmaterialen som ej undersökts i detta projekt. Det visade sig att en sådan modell var alltför komplex för att skapa. En enklare mall skulle däremot kunna framtas, men för att skapa denna krävs ytterligare forskning. Arbetet kan dock ses som en förstudie till implementering av magnetisk separation, där separationen kan medföra ekonomisk vinning i fluidiserade bäddpannor. För att separation och återanvändning av bäddmaterial ska bli ekonomiskt lönsamt måste dock en tillräckligt stor mängd bäddmaterial kunna separeras, vilket inte alltid var möjligt.

Implementering av aktiva syrebärare skulle kunna resultera i kommersiell drift av CLC-anläggningar, från vilka koldioxidavskiljning är relativt enkel att utföra. I det stora hela skulle kommersiell användning av CLC-anläggningar kunna motverka en del av koldioxidutsläppet som existerar i dagsläget och i förlängningen bidra med övergången till förbränning med neutrala eller negativa koldioxidutsläpp. Om dessutom en tillräckligt ren fraktion av askan uppnås skulle även denna kunna komma till användning som gödningsmedel på åkermark. Separation mellan aktiva bäddmaterial från bildade askor skulle med andra ord kunna gynna samhället både ekonomiskt men framförallt miljömässigt.

Referenser

- [1] Naturvårdsverket: *Utsläpp av växthusgaser från industrin*. [Internet]. Tillgänglig från: <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Statistik-A-0/Vaxthusgaser-utslapp-fran-industrin/>, 2017. [Citerad 10 Mars 2018].
- [2] Moldenhauer, P., Sundqvist S., Mattisson T. *et al.*: *Chemical-looping combustion of synthetic biomass-volatiles with manganese-ore oxygen carriers*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 71:239–252, 2018.
- [3] Mattisson, T., Keller M., Linderholm C. *et al.*: *Chemical-looping technologies using circulating fluidized bed systems: Status of development*. Fuel Processing Technology, 172:1–12, 2018.
- [4] Leion, H.: *Koldioxidinfångning från biobränslen med CLC*. [Internet]. Tillgänglig från: <https://www.goteborgenergi.se/Files/dok/ovr/projektbeskrivning%2012-06.pdf?TS=635330591008679000>, 2012. [Citerad 10 Mars 2018].
- [5] Källén, M., Rydén M. och Lind F.: *Improved Performance in Fluidised Bed Combustion by the Use of Manganese Ore as Active Bed Material*. 22nd Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, sidor 978–985, 2015.
- [6] Lyngfelt, A. och Leckner B.: *A 1000 MWth boiler for chemical-looping combustion of solid fuels – Discussion of design and costs*. Applied Energy, 157:475–487, 2015.
- [7] Jordbruksverket: *Användning av aska som gödselmedel på åkermark*. [Internet]. Tillgänglig från: <https://www.jordbruksverket.se/download/18.649d0f5715a031b915b63b4/1486116150881/Anvandning+av+aska+som+godselsmedel.pdf>, 2017. [Citerad 10 Mars 2018].
- [8] Abián, M., Abad A., Izquierdo M.T. *et al.*: *Titanium substituted manganese-ferrite as an oxygen carrier with permanent magnetic properties for chemical looping combustion of solid fuels*. Fuel, 195:38–48, 2017.
- [9] Shen, H. och Forssberg E.: *An overview of recovery of metals from slags*. Waste Management, 23:933–949, 2003.
- [10] Muchova, L., Bakker E. och Rem P.: *Precious Metals in Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash*. Water, Air, & Soil Pollution: Focus, 9:107–116, 2009.
- [11] Béer, J. M.: *Combustion*. [Internet]. Tillgänglig från: <http://www.accessscience.com/content/combustion/150600>, 2014. [Citerad 10 Mars 2018].
- [12] Normann, F., Rydén M., Johansson R. *et al.*: *Energiteknik - Kurskompendium ENM160*. Chalmers Tekniska Högskola, 2016.
- [13] Jernkontoret: *Förbränning*. I *Jernkontorets energihandbok*. Jernkontoret, 2018. [Internet]. Tillgänglig från: <http://www.energihandbok.se/forbranning>. [Citerad 10 Mars 2018].
- [14] Bartels, M., Lin W., Nijenhuis J. *et al.*: *Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention*. Progress in Energy and Combustion Science, 34:633–666, 2008.

- [15] Rydén, M., Hanning M., Corcoran A. *et al.*: *Oxygen Carrier Aided Combustion (OCAC) of Wood Chips in a Semi-Commercial Circulating Fluidized Bed Boiler Using Manganese Ore as Bed Material*. Applied Sciences, 6:347, 2016.
- [16] Lyngfelt, A. och Linderholm C.: *Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels - Status and Recent Progress*. Energy Procedia, 114:371–386, 2017.
- [17] Zevenhoven-Onderwater, M., Backman R., Skrifvars B. J. *et al.*: *The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: Predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction*. Fuel, 80:1489–1502, 2001.
- [18] Gunnar, E.: *Rester från tillverkning av biodrivmedel – kemiska och biokemiska processer*. FAKTA SKOG - Rön från Sveriges lantbruksuniversitetet, 2014. [Internet]. Tillgänglig från: https://www.slu.se/globalassets/ew/ew-centrala/forskn/popvet-dok/faktaskog/faktaskog14/faktaskog_12_2014.pdf. [Citerad 10 Mars 2018].
- [19] Nunes, L. J. R., Matias J. C. O. och Catalão J. P. S.: *Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 53:235–242, 2016.
- [20] Corcoran, A., Marinkovic J., Lind F. *et al.*: *Ash Properties of Ilmenite Used as Bed Material for Combustion of Biomass in a Circulating Fluidized Bed Boiler*. Energy and Fuels, 28:7672–7679, 2014.
- [21] Keller, M., Arjmand M., Leion H. *et al.*: *Chemical Engineering Research and Design Interaction of mineral matter of coal with oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC)*. Chemical Engineering Research and Design, 92:1753–1770, 2013.
- [22] Magnetic Materials Group (University of Birmingham): *Classification of magnetic materials*. [Internet]. Tillgänglig från: <https://www.birmingham.ac.uk/Documents/college-eps/metallurgy/research/Magnetic-Materials-Background/Magnetic-Materials-Background-4-Classification-of-Magnetic-Materials.pdf>. [Citerad 17 April 2018].
- [23] Kittel, C.: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons Inc, åttonde utgåva, 2004.
- [24] Robinson, F.N.H., Suckling E.E., McGrayne S.B. *et al.*: *Magnetism*. [Internet]. Tillgänglig från: <https://www.britannica.com/science/magnetism>, 2018. [Citerad 10 Mars 2018].
- [25] Dearing, J.: *Environmental Magnetic Susceptibility - Using the Bartington MS2 System*. Bartington Instruments Ltd., andra utgåva, 1999. [Internet]. Tillgänglig från: http://www.gmw.com/magnetic_properties/pdf/0m0409%20J_Dearing_Handbook_iss7.pdf. [Citerad 17 Mars 2018].
- [26] Lide, D. R.: *Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds*. I *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, kapitel 4. CRC Press, 85:e utgåva, 2004.
- [27] Tripathy, S. K., Banerjee P. K. och Suresh N.: *Separation analysis of dry high intensity induced roll magnetic separator for concentration of hematite fines*. Powder Technology, 264:527–535, 2014.

- [28] Oberteuffer, J.: *Magnetic separation: A review of principles, devices, and applications*. IEEE Transactions on Magnetics, 10:223–238, 1974.
- [29] Tripathy, S.K., Singh V., Murthy Y. R. *et al.*: *Influence of process parameters of dry high intensity magnetic separators on separation of hematite*. International Journal of Mineral Processing, 160:16–31, 2017.
- [30] Dutrow, B. L. och Clark C. M.: *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. [Internet]. Tillgänglig från: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html, 2018. [Citerad 08 Maj 2018].
- [31] Waligora, J., Bulteel D., Degrugilliers P. *et al.*: *Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach*. Materials Characterization, 61:39–48, 2010.
- [32] O’shaughnessy, P., Kim J. K. och B. W. Lee: *The Smelting of Manganese Carbonate Ore*. I *Tenth International Ferroalloys Congress: Transformation through Technology*, 2004.
- [33] U. S. Geological Survey och Ober, J. A.: *Sand and Gravel (Industrial)*. I *Mineral commodity summaries 2018*, sidor 142–143. U. S. Geological Survey, 2018.
- [34] U. S. Geological Survey och Ober, J. A.: *Titanium Mineral Concentrates*. I *Mineral commodity summaries 2018*, sidor 176–177. U. S. Geological Survey, 2018.

A Laborationsmetod

Laborationsmetod magnetisk separation

- Partiklar större än 710 μm siktas bort från såväl bäddmaterialet som sanden.
- Ett representativt prov tas fram med hjälp av provdelare för såväl bäddmaterialet som sanden.
- Fyra prover tillreddes med koncentrationer enligt tabell 9 där den totala vikten för varje enskilt prov uppnådde 250 g.

Tabell 9: Schema över tillredning av prover

Prov	Bäddmaterial [vikt %]	Sand [vikt %]
I	100	0
II	75	25
III	50	50
IV	25	75

- Samtliga fyra prov körs ett och ett genom magnetseparatorn med en springa på 0,75 mm på applikatorn.
- Andel magnetiskt material samt ej magnetiskt material vägs och antecknas.
- Separationsgraden, η , för bäddmaterialet vid de fyra olika koncentrationerna kan nu beräknas genom att dividera mängd separerat bäddmaterial med den ursprungliga mängden bäddmaterial.

$$\eta = \frac{M_{\text{mag}}}{M_{\text{bäddmaterial}}} \quad (11)$$



Figur 11: Uppställning av magnetseparator med uppsamlingslådor.

B Sammansättning av använda material

B.1 Träflis

Tabell 10: Sammansättning av träflis

Ämne	Prov 1 [vikt%]	Prov 2 [vikt%]	Prov 3 [vikt%]	Prov 4 [vikt%]
Al	0,46	0,53	0,33	1,19
Si	2,07	2,21	1,48	3,87
Fe	0,43	0,61	0,39	1,20
Ti	<0,05	0,06	0,05	0,06
Mn	1,07	1,49	1,49	3,21
Mg	3,36	4,02	3,46	4,21
Ca	23,6	22,6	23,6	22,0
Ba	0,23	0,27	0,30	0,32
Na	0,64	0,62	0,57	0,40
K	14,6	14,7	16,0	12,1
P	1,68	1,51	1,43	1,49

Där värdena är från inaskade prover vid temperaturen 550°C. Prov 1 är träflis från 2014 vecka 46-48, prov 2 är träflis från 2014 vecka 49-51, prov 3 är träflis från 2015 vecka 46 och prov 4 är träpellets från 2015 vecka 46. Data i tabell 10, tabell 11 samt tabell 12 är ej från arbetsgruppens egna mätningar utan den är framtagen vid Chalmers Kraftcentral av externa partners.

B.2 LD-slagg

Tabell 11: Sammansättning av LD-slagg

Ämne	Andel obehandlad LD-slagg [vikt%]	Andel HT värmebehandlad LD-slagg [vikt%]
Si	4,76	5,13
Al	0,50	0,53
Ca	27,31	29,66
Fe	13,71	13,92
K	0,00	0,00
Mg	6,03	6,27
Mn	2,17	2,44
Na	0,00	0,00
P	0,19	0,20
Ti	0,71	0,73

B.3 Sibelco Calcined

Tabell 12: Sammansättning av obehandlad Sibelco Calcined

Ämne	Andel [vikt%]
SiO ₂	7,95
Al ₂ O ₃	6,42
CaO	2,63
Fe ₂ O ₃	7,36
K ₂ O	1,19
MgO	0,42
MnO	59,7
Na ₂ O	0,07
P ₂ O ₅	0,24
TiO ₂	0,39

B.4 Ilmenit

Tabell 13: Sammansättning av obehandlad Ilmenit [20]

Ämne	Andel [vikt%]
Fe	36
Ti	28
Ca	0,22
K	<0,05
Si	0,67
Mn	0,21
Mg	2,0
Al	0,17
Ba	<0,1
Na	0,1
P	<0,05

C Data från CLC

Tabell 14: Bränsle till CLC-100kW Sibelco Calcined

Bränsle	Askhalt [vikt%]	Mängd bränsle [kg]
Calenturitas-Kol	12,1	422
ARBA-pellets	0,3	432
Schütte-träkol	5,6	519
White Pellets	0,3	34

Tabell 15: Bränsle till CLC-10kW LD-slagg

Bränsle	Askhalt [vikt%]	Mängd bränsle [kg]
Wood char	5,5	2,455
Black pellets	0,3	15,749
White Pellets	0,3	0,850

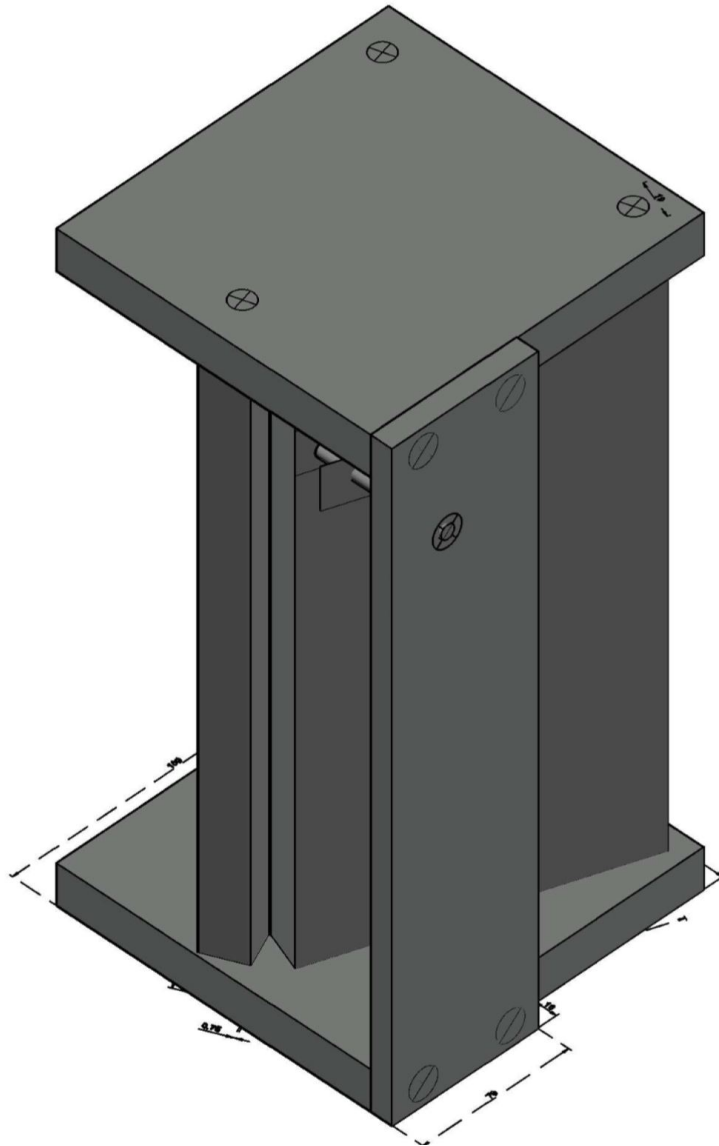
Tabell 16: Flödesfördelning i CLC för LD-slagg

Flöde	Flödesmängd [kg]
Färskt inflöde bäddmaterial	32,3
Utflöde	46,3
Recirkulerat	26,34
Bottenaska	19,96
Flygaska	12,34

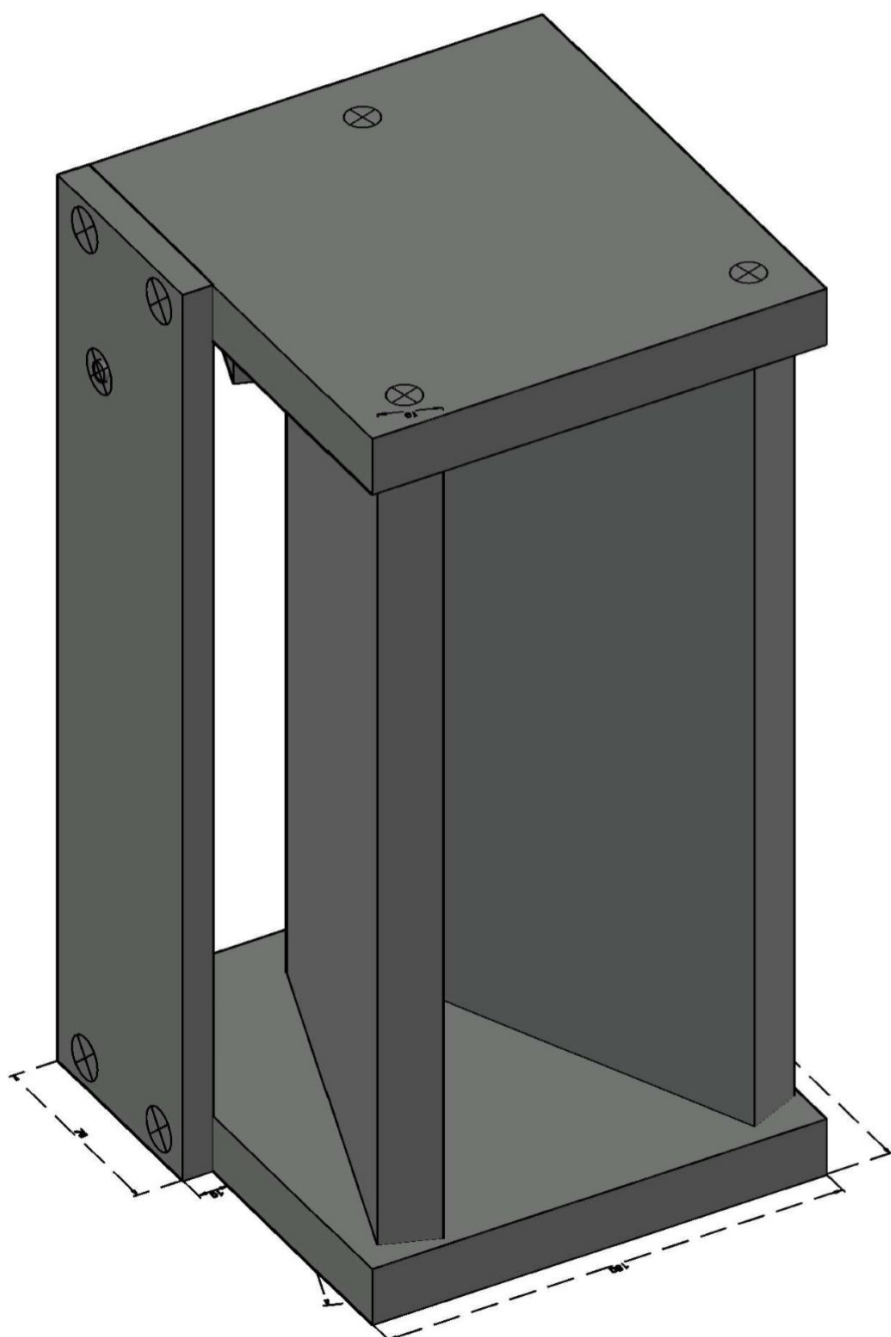
D Ritningar

D.1 Applikator

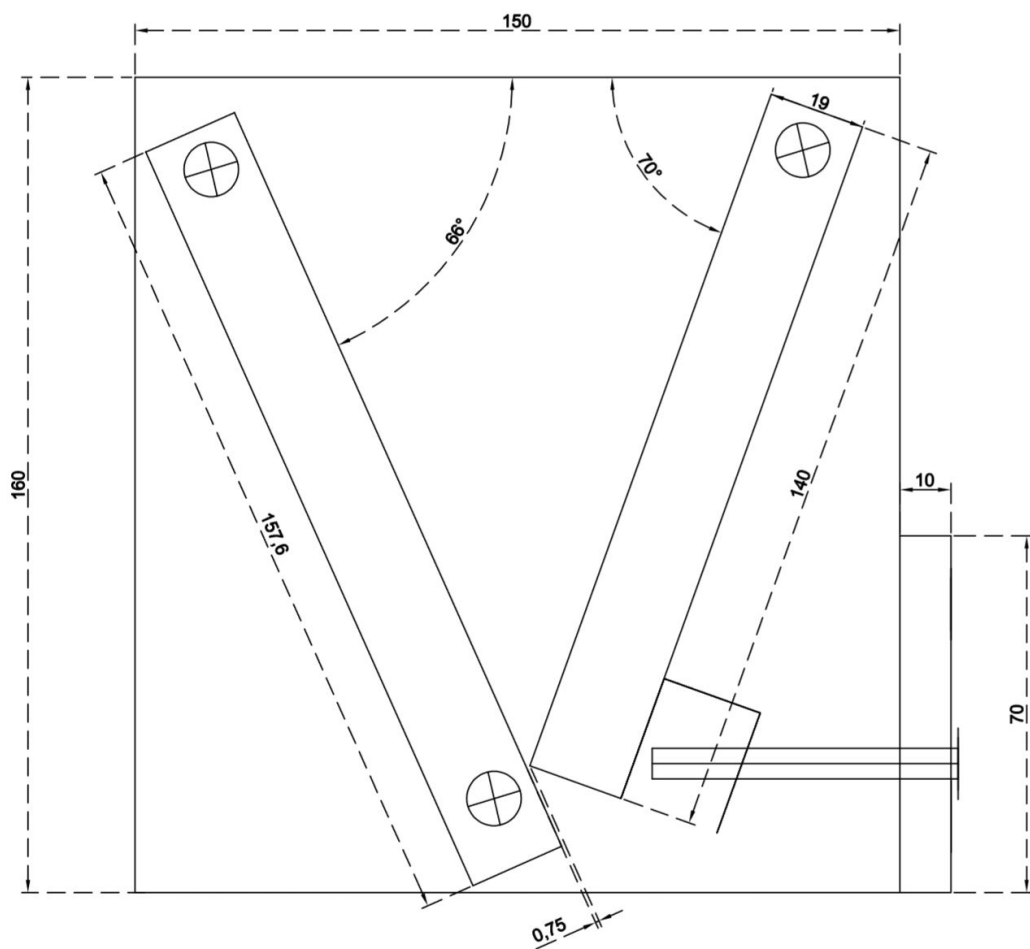
Nedan presenteras ritning över applikatorn, applikatorn tillverkades av laminerade spånskivor. **Ritning över applikatorn**



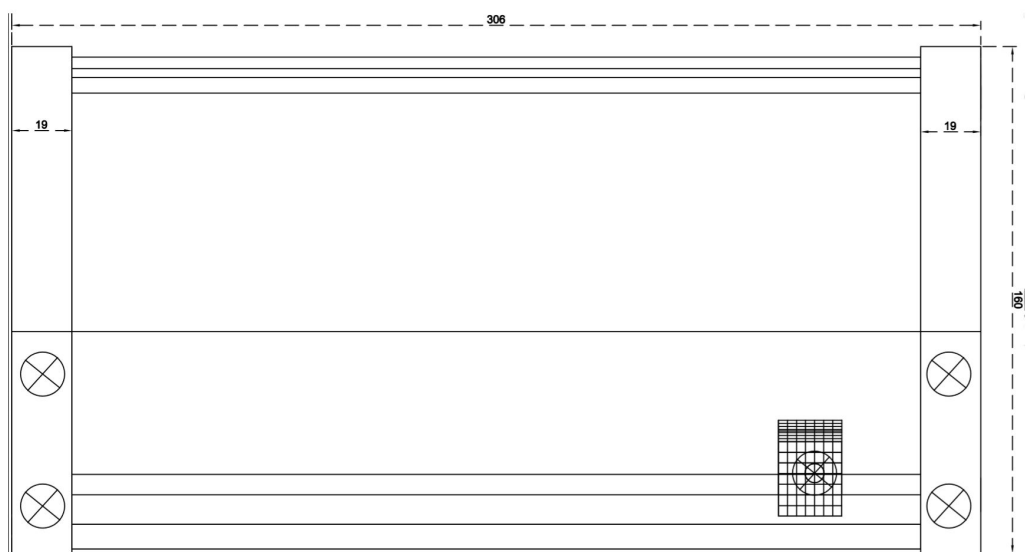
Figur 12: 3-dimensionell modell av applikatorn



Figur 13: 3-dimensionell modell av applikatorn



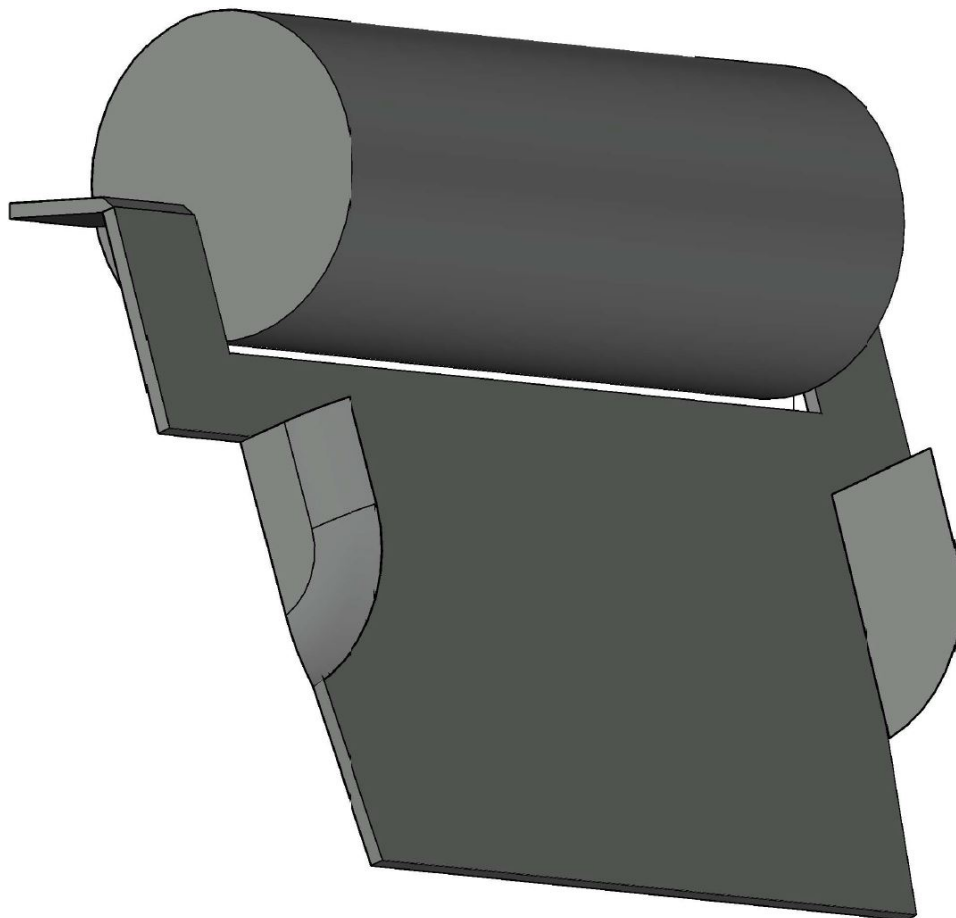
Figur 14: kortsida med mått och vinklar på applikatorn



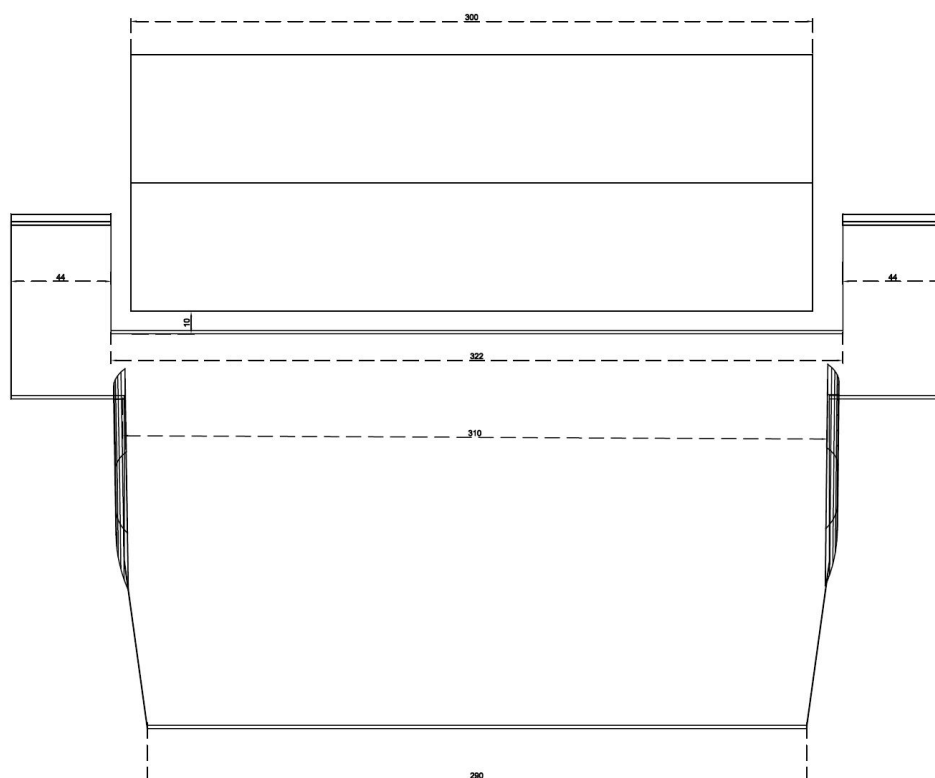
Figur 15: Långsida med mått på applikatorn

D.2 Splitter

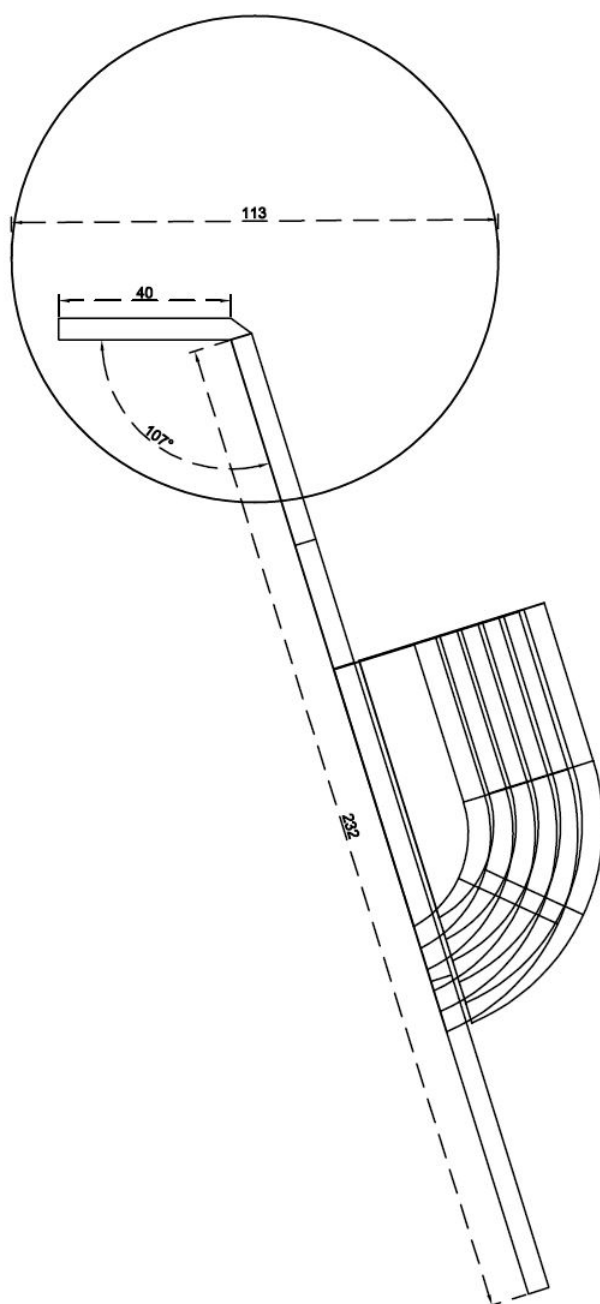
Ritning över splitter



Figur 16: 3-dimensionell modell av splittern



Figur 17: Ovansida av splitter med mått



Figur 18: Sida av splitter med mått

E Positionering av splitter

Bestämning av splitters position och storlek



Figur 19: Positionering av splitterblad genom separering mellan en blandning av sand och LD-slagg