

RenoSam

SO₂-emissioner ved affaldsforbrænding

Delrapport 1: Etablering af teoretisk grundlag

Juni 2007

RenoSam

SO₂-emissioner ved affaldsforbrænding

Delrapport 1: Etablering af teoretisk grundlag

Juni 2007

Ref 657018A
834-061084(Final)

Version Final

Dato 2007-06-01

Udarbejdet af TOH/DLB

Kontrolleret af PEHA

Godkendt af PEHA

Rambøll Danmark A/S
Teknikerbyen 31
DK-2830 Virum
Danmark

Telefon +45 4598 6000
www.ramboll.dk

Indholdsfortegnelse

1.	Sammenfatning	1
2.	Indledning	2
3.	Baggrund	3
4.	Etablering af teoretisk grundlag	7
4.1	Svovl i affald	7
4.2	Kemisk binding af svovl i affald	10
4.3	Omløjrning af svovl i lagret affald	11
4.4	Omdannelse og binding af svovl/SO ₂ under forbrænding	13
4.5	Massestrøm for svovl i et forbrændingsanlæg	15
5.	Konklusion	19
6.	Referencer	20

1. Sammenfatning

Nærværende rapport sammenfatter den eksisterende teori om mulige grunde til højt SO₂-indhold i rågas fra affaldsforbrændingsanlæg.

Svovl i affald til forbrænding kan stamme fra en lang række af forskellige kilder i både husholdningsaffald og industriaffald, hvor nogen af de mest betydelige kilder vurderes at være gipsplader, bildæk og andre produkter med vulkaniseringsmiddel samt motor- og gearolie. Samlet set indeholder affald til forbrænding omkring 2-2,5 g S per kg.

SO₂ i rågassen stammer alene fra svovl (S) i det brændte affald. Omdannelsen af S i affald til SO₂ er ikke 100 %, og typisk 30-70 % af svovlet forbliver i slaggen eller kedelasken. Omdannelsesgraden af S til SO₂ afhænger både af den måde, hvorpå svovlet foreligger i affaldet, og af forbrændingsbetingelserne.

Overordnet set bestemmes den maksimale mængde af SO₂ i rågassen af affaldets samlede indhold af svovl, men det er som nævnt ikke alt svovl, der omdannes til SO₂ under forbrænding. Mulige årsager til højt SO₂-indhold i rågassen kan være forbrænding af mellemlagret affald eller af specifikke affaldskomponenter med højt svovlindhold. Yderligere kan forbrændingsbetingelserne være af betydning for sammensætningen af rågassen.

En overordnet massebalance for svovl i et forbrændingsanlæg viser, at ca. 1/3 af svovlet ender i slaggen, ca. 1/3 ender i kedel- og flyveasken, og ca. 1/3 ender i rågassen. Det meste af svovlet i rågassen fjernes ved røggasrensningen og ender i røggasrensningsproduktet. Samlet set er det kun en lille del af svovlet i det indfyrede affald, der emitteres fra et forbrændingsanlæg (typisk < 3 %).

Mellemlagring af affald kan resultere i et højere SO₂-indhold i rågassen. Dette skyldes sandsynligvis, at der ved lagring af affald sker en række kemiske reaktioner, som blandt andet kan omdanne elementært svovl (S) til mere reaktive forbindelser som for eksempel sulfat (SO₄²⁻) eller sulfid (S²⁻). Sulfid er meget reaktivt og vil under forbrænding ofte oxideres til SO₂. Selv omlægning af en mindre del af svovlet under mellemlagring til mere reaktive svovl-forbindelser vil kunne betyde en væsentlig forøget mængde SO₂ i rågassen.

For at undersøge mulige årsager til forhøjet SO₂ i primært rågassen er der i anden og tredje fase af projektet set nærmere på sammenhængen mellem typen af forbrændt affald og mængden af SO₂ i rågassen. Der er dels set på historiske data og dels gennemført fuldskala forbrændingsforsøg på 3 forbrændingsanlæg. Disse aktiviteter er nærmere beskrevet i delrapport 2 og 3.

2. Indledning

På en række forbrændingsanlæg er der konstateret visse udfordringer med altid at overholde de gældende emissionskrav for SO₂. Der kan være flere årsager til dette. De høje emissioner kan både tilskrives højt indhold af SO₂ i rågassen og ikke-optimale forhold i røggasrensingsanlægget. Rågassen er betegnelse for den urensede røggas, der forlader ovn/kedelanlægget, det vil sige inden den er rensset i røggasrensingsanlægget.

Hvad angår højt SO₂-indhold i rågassen, har mistanken været rettet mod mellemlagret affald, men også specifikke affaldskomponenter med højt svovlindhold kan være af betydning, ligesom forbrændingsbetingelserne vil have indflydelse på sammensætningen af rågassen.

Det overordnede formål med det her afrapporterede projekt er at undersøge årsagerne til højt SO₂-indhold i rågassen ved affaldsforbrænding. Resultaterne af denne undersøgelse skal bl.a. danne grundlag for beslutninger om mulige tiltag med hensyn til fremtidig affaldshåndtering og regulering af forbrændingsprocessen for at reducere indholdet af SO₂ i rågassen.

Grundelementer i undersøgelsen er:

1. Etablering af teoretisk grundlag og indhentning af rapporterede erfaringer.
2. Gennemgang af udvalgte anlægs historiske registreringer af tilkørt affald, ovndrift og rågasdata for især SO₂.
3. Kontrollerede forsøg på udvalgte anlæg med samtidig registrering af indfyrede affaldstyper, forbrændingsbetingelser og rågasdata.

I nærværende rapport gennemgås det teoretiske grundlag kort, herunder bl.a.:

- Oplisting af affaldskomponenters indhold af svovl og hvilke kemiske bindinger, svovlet indgår i.
- Væsentlige mekanismer for omdannelse af svovl til SO₂ under forskellige forbrændingsbetingelser, herunder om andre kemiske komponenter i affaldet har betydning for SO₂ indholdet i rågassen.
- Væsentlige mekanismer for omlægning af svovl i affald, som er lagret (mellemlagret).
- Massebalancer for svovl, der viser hvordan svovlet fordeles i henholdsvis rågassen, slaggen og flyveaske.

Muligheder for at reducere SO₂-emissioner ved optimering af røggasrensingsprocessen er ikke en del af det her afrapporterede projekt, og beskrives derfor ikke i nærværende rapport. Derimod medtages andre komponenter i rågassen (for eksempel HCl) i et vist omfang som grundlag for eventuelle senere vurderinger af forhold i røggasrensingsanlæggene.

3. Baggrund

Forhøjede emissioner af SO₂ er først og fremmest konstateret på forbrændingsanlæg, der er udrustet med tørre og semi-tørre røggasrensingsanlæg. Disse anlæg er karakteriseret ved, at røggassen renses for sure gasser (HCl, SO₂ og HF) ved reaktion med hydratkalk (Ca(OH)₂), som injiceres tørt, befugtet eller som opslemning. Reaktionsproduktet udskilles som et tørt restprodukt i et posefilter.

Emissionskrav, som altid skal overholdes, fremgår af Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 162 af 11/03/2003, "Bekendtgørelse om anlæg, der forbrænder affald", som trådte i kraft d. 28. december 2005. I Tabel 3.1 er emissionsgrænseværdierne vist som døgnmiddelværdier. Til sammenligning er vist emissionsgrænseværdier fra den tidligere bekendtgørelse (Miljøministeriet, 1991; Miljø- og Energiministeriet, 1997). Kravet til døgnmiddelværdi er nu 50 mg/Nm³ (tør røggas ved 11% O₂). Ud over de viste grænseværdier findes der også krav til ½-timemiddelværdier. For SO₂ er kravet, at enten skal alle ½-timemiddelværdier være under 200 mg/Nm³ eller også skal 97 % af alle ½-timemiddelværdierne være under 50 mg/Nm³. De angivne grænseværdier gælder for tør røggas med 11 % O₂.

Tabel 3.1. Emissionsgrænseværdier (døgnmiddelværdier) for affaldsforbrændingsanlæg jf. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 162 af 11/03/2003, "Bekendtgørelse om anlæg, der forbrænder affald". Til sammenligning er vist de tidligere grænseværdier.

Emissionsgrænseværdier (døgnmiddelværdier)	EU-Direktiv (1989a,b), DK Bekendtgørelse (1991/1997)	DK bekendtgørelse (2003) og EU-Direktiv (2000)
	mg/Nm ^{3,*}	mg/Nm ^{3,*}
Støv	40 ^K	10 ^K
TOC	20 ^S	10 ^K
HCl	65 ^K	10 ^K
HF	2 ^S	1 ^K
SO₂	300^S	50^K
NOx	**	200 ^K
CO	100 ^{K1}	50 ^K
Tungmetaller ^a	5 ^{1,S}	0,5 ^{2,S}
Ni + As ^a	1 ^S	**
Cd + Tl ^a	**	0,05 ^S
Cd + Hg ^a	0,2 ^S	**
Hg ^a	**	0,05 ^S
PCDD/PCDF (TEQ) ^b	**	0,1 ng/Nm ^{3,S}

* ved 11% O₂, tør røggas, ** Ingen grænseværdi

^a: Middelværdi målt over en prøvetagningsperiode på mindst 30 minutter og højst 8 timer.

^b: Middelværdi målt over en prøvetagningsperiode på mindst 6 og højst 8 timer.

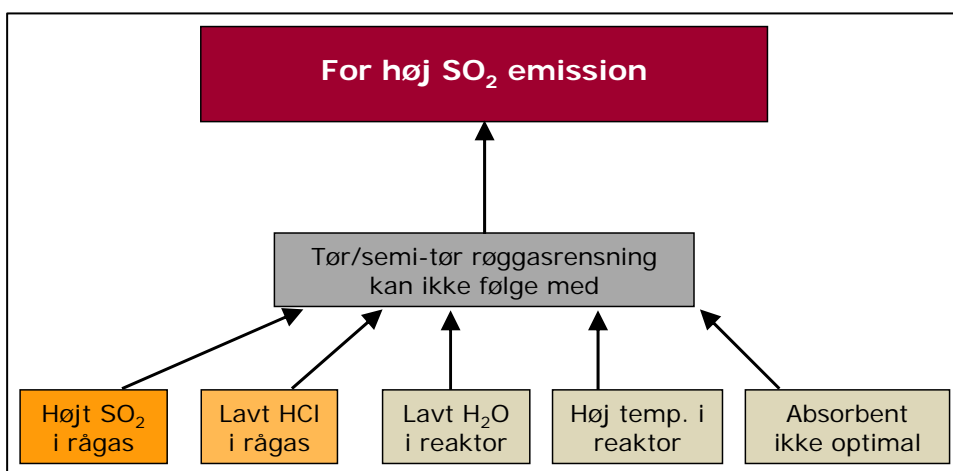
¹): Pb+Cr+Cu+Mn, ²): Σ9 = Sb+As+Pb+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+V

^K: Kontinuerlig måling, krav er døgnmiddelværdi (undtagen K1, som er timemiddelværdi)

^S: Stikprøvemåling

Indtil udgangen af år 2005 var SO₂-kravet 300 mg/Nm³ målt ved stikprøve. Der er således sket en betydelig skærpelse af SO₂-kravet, hvilket i sig selv har betydet en stærkt øget fokus på emissionen af SO₂. Dette alene kan være årsagen til, at SO₂-indholdet i rågassen i dag kan opleves som et problem.

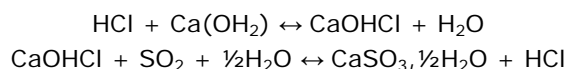
For høje SO₂-emissioner i forhold til de gældende kravværdier kan skyldes en lang række faktorer i røggasrensningsanlæg, der i øvrigt er velfungerende. De væsentligste er skitseret i Figur 3.1.



Figur 3.1. Forhold i røggasrensningsanlæg, der kan lede til forhøjede SO₂-emissioner.

Der er rapporteret om, at SO₂-indeholdet i rågassen er steget, og højt indhold af SO₂ i rågassen kan i sig selv betyde overskridelse af grænseværdien. En grund til forhøjet SO₂ i rågassen kan være forbrænding af mellemlagret affald, der er mistænkt for at kunne resultere i et forholdsvis højt SO₂-indhold i rågassen. Mange anlæg mellemlagrer affald om sommeren, hvor afsætningsmulighederne for den producerede varme er begrænset. Dette mellemlagrede affald brændes så om vinteren.

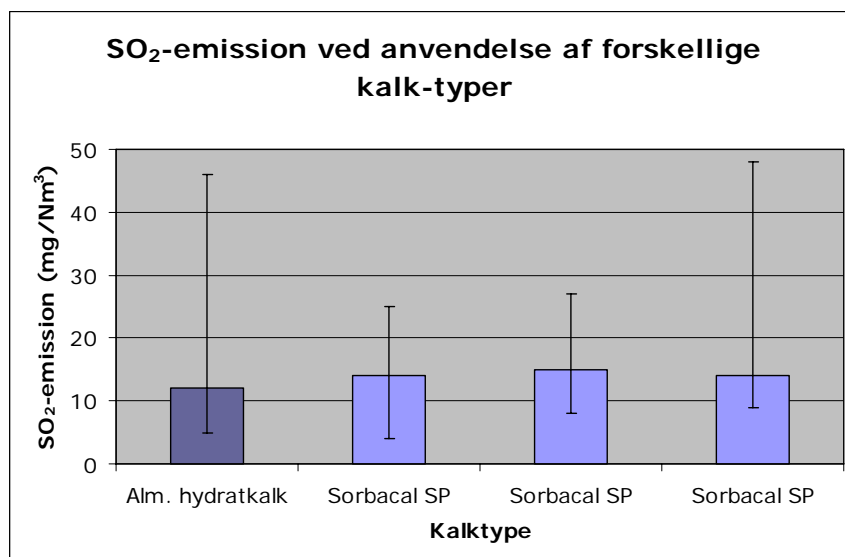
En anden mulig forklaring på forhøjede SO₂-emissioner kan være, at der på nogle anlæg er en tendens til faldende HCl-indhold i rågassen. Dette kan have betydning for absorptionen af SO₂ i røggassen, idet Cl kan bidrage til absorptionen af SO₂. Et faldende HCl-indhold i rågassen kan derfor betyde et stigende SO₂-indhold i den rensede røggas jævnfør nedenstående reaktionsligninger:



De nævnte erfaringer er endnu ikke skriftligt dokumenteret, og præsentationen af tilgængelig dokumentation indgår derfor som en del af nærværende projekt.

Specifikke forhold i røggasrensningsanlægget kan også have betydning for SO₂-emissionen. Det er velkendt, at røggasrensningsprocessen, specielt hvad angår SO₂-fjernelsen, fungerer bedst ved højt fugtindhold i rågassen og lavest mulig reaktor-temperatur, idet der dog skal tages hensyn til risiko for korrosion, opbygninger og tilstopning af eventuelt posefilter. Endvidere har den anvendte absorbent (kalktype)

betydning for SO₂-fjernelsen. Nogle anlæg har således forbedret SO₂-udskillelsen ved at anvende Sorbacal (en særligt behandlet hydratkalk med stor overflade). Dette gælder eksempelvis AVV I/S, I/S KAVO og I/S Nordforbrænding. Der er tilsvarende kørt forsøg på TAS I/S med anvendelse af Sorbacal. Resultatet af forsøgene på TAS I/S er sammenfattet i Figur 3.2. Disse forsøg viser, at der opnås en stabil drift ved anvendelse af Sorbacal, men der sker ingen betydelig mindskelse af SO₂-emissionen i forhold til anvendelse af almindeligt hydratkalk. Under forsøget var der dog indikationer af, at SO₂-spidser gav mindre problemer ved anvendelse af Sorbacal i forhold til almindelig hydratkalk. Sorbacal er en del dyrere end almindelig hydratkalk. Til gengæld er den krævede kalkmængde betydelig mindre, så den samlede udgift til kalk er nogenlunde den samme. Yderligere vil anvendelsen af Sorbacal resultere i en mindre mængde røggasrensningsprodukt til efterfølgende behandling.



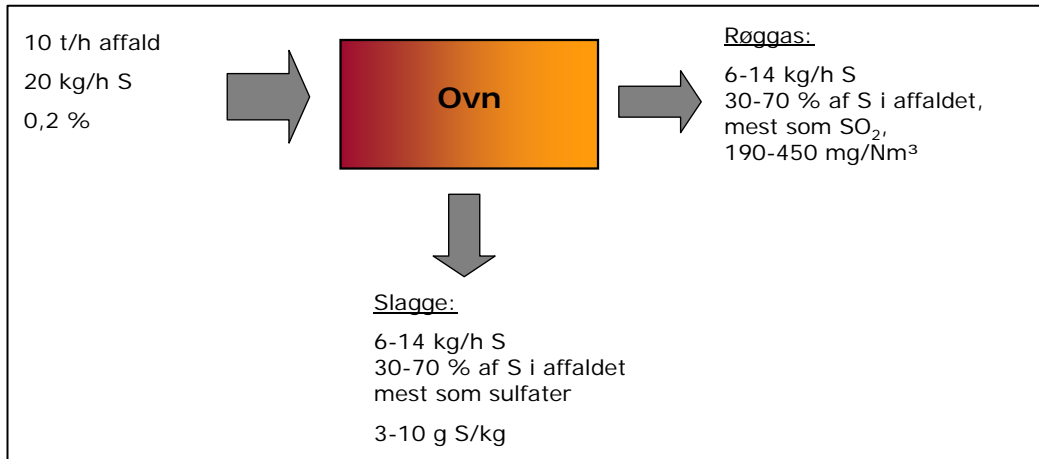
Figur 3.2. Sammenligning af SO₂-emission ved anvendelse af hhv. almindelig hydratkalk og Sorbacal (forsøg på TAS i 2006). Sammensætningen af det indfyrede affald var ca. 55 % dagrenovation og ca. 45 % småt brændbart.

Generelt er der en del usikkerhed om årsagerne til den til tider utilstrækkelige rensning for SO₂, ligesom der savnes omkostningseffektive løsningsmuligheder til etablering på kort og langt sigt.

I nærværende fase af projektet undersøges alene forhold, der har betydning for rågassen. Der er således tale om forhold, der er af generel betydning for alle anlæg uanset den anvendte røggasrensningsproces.

SO₂ i rågassen stammer alene fra svovl (S) i det brændte affald. Omdannelsen af S i affald til SO₂ er ikke 100 %, idet en del af svovlindholdet forbliver i slaggen eller kedelasken. Overslagsmæssigt regnes ofte med at 30-70 % af svovlet bindes i slagge og aske. Dermed regnes også med en omdannelsesgrad af S til SO₂ på 30-70 %. Den tilhørende massebalance er illustreret i eksemplet i Figur 3.3. Omdannelsesgra-

den af S til SO_2 afhænger både af den måde, hvorpå svovlet foreligger i affaldet, og af forbrændingsbetingelserne.



Figur 3.3. Massebalance for S gennem et forbrændingsanlæg.

Ved valg af grundelementer i SO_2 -projektet er der lagt vægt på:

- at overgrænsen for SO_2 -indhold i rågassen bestemmes af affaldets indhold af svovl, og dermed af de enkelte affaldskomponenters indhold af svovl.
- at ikke alt svovl omdannes til SO_2 under forbrændingsprocessen. Der kan være flere forskellige mekanismer, som kan føre til større eller mindre omdannelse af S til SO_2 , fx affaldets forudgående lagring (bund af silo, mellemlagring mm.), affaldets øvrige karakter (industri/husholdning, høj/lav brændværdi, vådt, tørt, højt indhold af chlor) samt forbrændingsbetingelser som temperatur, luftoverskud, fordeling af forbrændingsluft mellem primær/sekundær luft og tykkelse af affaldslag på forbrændingsristen.
- at der er konstateret højt kalkforbrug og relativt høj SO_2 -emission ved forbrænding af mellemlagret affald og affald, som har været lagret længe på bunden af siloen. Når der forbrændes mellemlagret affald kan dette principielt påvirke SO_2 -dannelsen, uden at svovlindholdet nødvendigvis er forskelligt fra "almindeligt" affald.

4. Etablering af teoretisk grundlag

4.1 Svovl i affald

Svovl i affald til forbrænding kan stamme fra en lang række forskellige kilder i både husholdningsaffald og industriaffald (bl.a. Zevenhoven og Kilpinen, 2004). Nogen af de mest betydelige kilder vurderes at være:

- Gipsplader (består primært af CaSO_4)
- Bildæk (primært i vulkaniseringsmiddel)
- Gummi (primært i vulkaniseringsmiddel)
- Elektronikskrot (primært i vulkaniseringsmiddel)
- Motor- og gearolie (svovl som additiv)
- Madaffald
- Slam
- Husdyrgødning (også separeret fiberfraktion fra biogas anlæg)

Det er svært at skaffe præcise oplysninger om indholdet af svovl i affald til forbrænding. Der findes dog enkelte undersøgelser, hvorfra det er muligt at få et overordnet indtryk af svovl-indholdet både i forskellige affaldstyper og i forskellige affaldsfraktioner. I Tabel 4.1 er angivet mængde og fordeling af S i forskellige affaldstyper til forbrænding, mens Tabel 4.2 viser indhold og fordeling af S mellem forskellige affaldsfraktioner i dagrenovation.

Tabel 4.1. Indhold og fordeling af svovl (S) mellem forskellige affaldstyper til forbrænding.

Affaldstype	Andel af samlet affaldsmængde til forbrænding ¹	Fordeling af S mellem forskellige affaldstyper	Indhold af S i forskellige affaldstyper ²
			mg/kg tørstof
Dagrenovation	43	26	1.400
Småt brændbart/andet	24	35	2.900
Erhvervsaffald	33	39	2.400
I alt	100	100	2.100

¹: Data fra ISAG (Informationssystem for Affald og Genanvendelse)

²: Riber og Christensen (2006)

Ud fra Tabel 4.1 ses det, at det indfyrede affald gennemsnitligt indeholder omkring 2,1 g S per kg. Dette stemmer med forskellige udenlandske undersøgelser, hvor det er fundet, at den samlede mængde S i indfyret affald på forskellige forbrændingsanlæg udgjorde 0,3- 4 g S per kg.

Tabel 4.2. Indhold og fordeling af svovl (S) mellem forskellige affaldsfraktioner i dagrenovation (Riber og Christensen, 2006).

Affaldsfraktion	Fraktion af samlet mængde dagrenovation % (våd)	Indhold af S		
		mg/kg affaldsmix	% af total S	mg/kg i fraktionen
Madaffald	42	285	37	679
Pap og papir	27	177	23	656
Plastik	10	46	6	460
Naturmaterialer	7	62	8	886
Andet brænd- bart	9	123	16	1.367
Ikke brændbart	4	62	8	1.550
Metal	2	8	1	400
Total	97	763	99	847 ^a

^a: Gennemsnitligt indhold

Af Tabel 4.2 fremgår det, at alle affaldsfraktioner har et betydeligt svovlindhold. Det er dog primært affaldsfraktionerne madaffald og pap/papir, der bidrager til svovlindholdet i dagrenovation, da disse affaldsfraktioner udgør den største mængde. Til sammenligning blev der i en tysk undersøgelse af den del af dagrenovationen, som går til forbrænding, fundet forholdsmæssigt store fraktioner af S i den inerte affaldsfraktion, affaldsfraktionen "læder, gummi og kork" samt affaldsfraktionen "støvsugerposer". For disse 3 affaldsfraktioner udgjorde svovl 1,1-1,8 % af den samlede affaldsfraktion (Weigand og Marb, 2006). De bidrager dog relativt lidt, fordi "læder, gummi og kork" og "støvsugerposer" er små affaldsfraktioner (0,3-0,6 % af den samlede mængde dagrenovation til forbrænding), Forholdsmæssigt størst svovlbidrag kommer fra de fine fraktioner og det inerte affald i den tyske undersøgelse. Samlet blev der fundet 2,5 g S per kg dagrenovation til forbrænding.

Den primære del af svovl i affald til forbrænding stammer dog fra industri og erhvervsaffald, og en af de helt store svovlkilder vurderes at være gipsplader fra byggeaffald. Forskellige svovlkilder i affald er eksemplificeret i Tabel 4.3, Tabel 4.4 og Tabel 4.5.

Tabel 4.3 Indhold af forskellige grundstoffer incl. svovl (S) i forskellige affaldsfraktioner til forbrænding (Christensen, 1998).

Affaldsfraktion	C %	H %	O %	N %	Cl %	S %
Blandet affald	35,7	4,8	26,8	0,6	0,6	1,0
Bølgepap	46,0	6,4	44,3	0,1	0,1	0,3
Aviser	48,8	6,3	42,4	0,1	0,1	0,3
Ugeblade	39,2	5,5	39,2	0,1	0,1	0,2
Andet papir	42,1	5,8	38,8	0,4	0,8	0,3
Plast	66,4	9,2	9,5	1,1	3,5	0,4
Gummi/læder	47,9	6,0	12,9	1,4	5,6	1,3
Træ	49,0	6,0	41,2	0,2	0,1	0,1
Tekstiler	49,6	6,7	36,1	4,1	0,4	0,4
Haveaffald	42,4	5,3	31,8	1,6	0,2	0,4
Madaffald	44,8	6,5	32,3	2,8	1,0	0,3

Tabel 4.4. Eksempler på indhold af svovl (S) i forskellige affaldskomponenter.

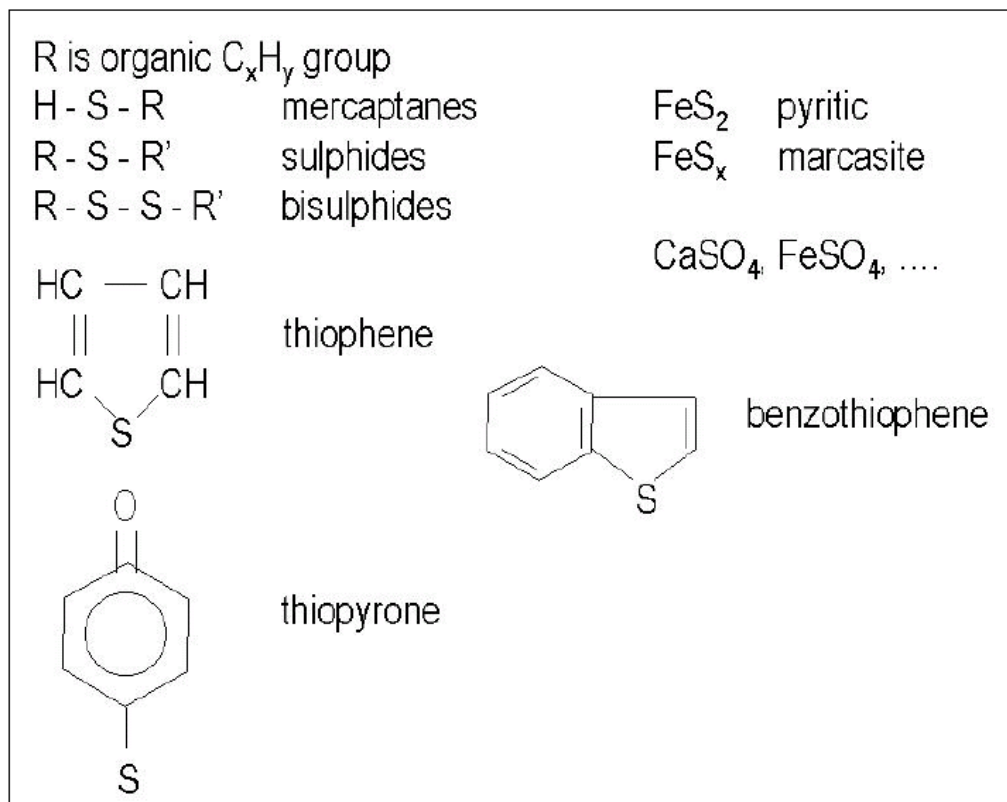
Affaldskomponent	Tørstofindhold (TS) % (våd)	Indhold af S g/kg TS	Reference
Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	-	186	Rambøll estimat
Spildevandsslam	15-30	2	Zevehoven og Kilpinen (2004)
Bildæk	-	20	Zevehoven og Kilpinen (2004)
Gummi	-	2-13	Christensen (1998)
Læder	-	10-20	Zevehoven og Kilpinen (2004)
Madaffald	25-50	0,7-3	Christensen (1998) Riber og Christensen (2006)

Tabel 4.5. Eksempel på indhold af svovl (S) i forskellige brændsler.

Brændselstype	Indhold af S mg/kg TS	Nedre brændværdi MJ/kg	Fugtindhold % (våd)	Reference
Gasolie	10-200	~ 12	0	www.statoil.dk
Naturgas	0-10	~ 47	0	www.dong.dk
Træpiller	0,02-0,2	~ 18	7-8	www.statoil.dk Statoil SP og HP
Træflis	< 1.000	~ 10	40	Zevehoven og Kilpinen (2004) Videncenter for Halm- og Flis- fyring
Halm	1.000-3.000	15-20	8-23	Zevehoven og Kilpinen (2004) Knudsen (2004)
Separeret fiberfraktion fra husdyrgødning	3.000-40.000	2-4	30	Fjeldgaard (2005) FVM (2005)
Fyringsgasolie	< 500	42	-	www.affald.dk www.statoil.dk
Kul	2.000-50.000	17-33	-	Zevehoven og Kilpinen (2004) www.affald.dk

4.2 Kemisk binding af svovl i affald

Svovl kan findes som både uorganisk og organisk svovl. Som uorganisk svovl findes det enten på reduceret form som sulfid, S^{2-} (typisk bundet til metaller, jern eller mangan) eller på oxideret form som sulfat, SO_4^{2-} (f.eks. som Na_2SO_4 , $CaSO_4$ eller $FeSO_4$). På organisk form findes svovl bundet i forskellige organiske forbindelser som sulfider, mercaptaner, bisulfider, thiophener, thiopyrener m.m. (se Figur 4.1). Overordnet set stammer ca. 30 % af svovl i affald fra den organiske fraktion, mens de resterende ca. 70 % er uorganisk bundet svovl (Chandler et al., 1997).



Figur 4.1. Eksempler på typiske organiske svovlforbindelser (fra Zevenhoven og Kilpinen, 2004).

4.3 Omløjring af svovl i lagret affald

Ved mellemlagring af affald inden forbrænding opstår der ofte reducerende forhold som følge af nedbrydningen af organisk stof. Under sådanne forhold er det kendt, at der kan ske en reduktion af svovl/sulfat til sulfid (bl.a. Appelo og Postma, 1996). Dannelsen af sulfid i mellemlagret affald er kendetegnet ved, at affaldet udvikler en karakteristisk lugt af råddent æg (skyldes sulfid).

Ved deponering (og mellemlagring) af affald vil der ske en række kemiske reaktioner. Nogle af de væsentligste af disse er (Christensen, 1998):

- Hydratisering
- Karbonatisering
- Syre/base-reaktioner og alkalinitetsændringer
- Opløsning/udfældning
- Redox-reaktioner
- Komplekseringsreaktioner og ionstyrkeeffekt
- Sorption

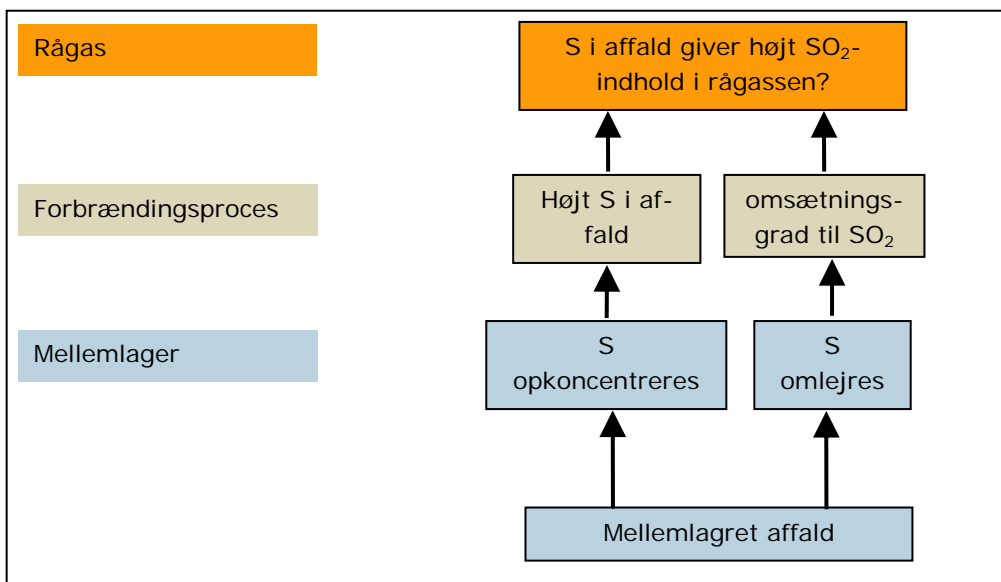
En del af disse reaktioner vil kunne have effekt på, hvilken form svovl findes på i affaldet.

Hydratiseringsreaktioner vil ske, når affaldet kommer i kontakt med vand. Afhængig af bindingsformen og tilgængeligheden af svovl i affald, vil svovlet i en eller anden grad kunne omdannes til den mere reaktive forbindelse sulfat (SO_4). SO_4 er opløselig og vil i et vist omfang blive opløst i perkolatet. Sulfat er dog typisk opløselighedskontrolleret og vil ved tilstedeværelse af Ca fælde ud som gips (CaSO_4).

Ved mellemlagring af affald vil der ofte ske en række redoxreaktioner. Nedbrydning af organisk stof vil betyde, at der hurtig kommer anaerobe (iltfrie/reducerende) forhold, hvilket typisk fører til omdannelse af sulfat til sulfid. Hvis der efterfølgende enten på deponiet, men mere sandsynligt i forbindelse med forbrændingen kommer oxiderende forhold, vil sulfid atter kunne omdannes til sulfat eller SO_2 . Den omløjring af svovl, der kan ske ved mellemlagring, betyder sandsynligvis, at svovlet i affaldet bliver mere tilgængeligt for omsætning til SO_2 under forbrændingsprocessen.

Ud over ændrede redoxforhold vil nedbrydning af organisk stof betyde, at der sker en opkoncentrering af S. Dette skyldes, at nedbrydningen af det organiske stof resulterer i et tab af masse, idet C og H omsættes til metan (CH_4) og CO_2 . Svovlet omsættes dog ikke, og der sker derfor ikke et tab af svovl. Det betyder, at den relative andel af svovl i det omsatte affald er højere end i det friske affald.

I Figur 4.2 er den principielle påvirkning, som forbrænding af mellemlagret affald kan have på SO_2 -dannelsen, illustreret.



Figur 4.2 Illustration af den principielle påvirkning, som forbrænding af mellemlagret affald kan have på SO_2 -dannelsen.

Sulfat i mellemlagret affald vil typisk stamme fra det oprindelige affald, da det ikke er sandsynligt, at sulfat vil kunne dannes under nedbrydning af organiske svovlfor-

bindelser under reducerende forhold. Især visse typer bygningsaffald (blandt andet gipsplader) indeholder store mængder sulfat. Sulfats opløselighed kan eventuelt være begrænset af forskellige sulfatsaltes opløselighedsprodukter. Sulfat vil under anaerobe (iltfrie) forhold kunne reduceres til sulfid, og fælde ud som tungtopløselige sulfidforbindelser (typisk med jern, mangan eller tungmetaller). Det er kendt, at store mængder gipsholdigt affald kan give anledning til dannelse af store mængder sulfid (Christensen, 1998).

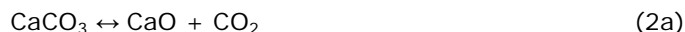
4.4 Omdannelse og binding af svovl/SO₂ under forbrænding

Dannelsen af SO₂ under forbrænding vil i høj grad afhænge af mængden af svovl i det forbrændte affald. Bindingsformen af svovl vil dog også være af betydning, ligesom karakteren af det svovlholdige affald har betydning for, hvor let svovlet frigives. Som et eksempel kan nævnes, at erfaringer kan tyde på, at befugtede og findelte gipsplader afgiver mere svovl end store tørre stykker af gipsplade. Sidstnævnte kan passere stort set intakte gennem forbrændingsanlægget og genfindes som gipsplade-fraktioner i slaggen.

Som nævnt i kapitel 4.3 vil der ved mellemlagring ofte ske en omlægning af svovl til en mere reaktiv form samt en omdannelse fra sulfat til sulfid. Sulfid er reaktivt og under forbrænding vil sulfid ofte oxideres til SO₂ for eksempel som angivet i nedenstående reaktionsligning:



SO₂ dannet under forbrændingsprocessen bindes i et vist omfang af calciumforbindelser, som findes i affaldet. Under forbrændingsbetingelser kan calciumoxid (CaO) umiddelbart reagere med SO₂. Tilsvarende kan kalk (CaCO₃) kalcinere og derved danne CaO, som efterfølgende reagerer med SO₂. De typiske reaktionsligninger for binding af SO₂ til kalk og dannelse af gips (CaSO₄) er:

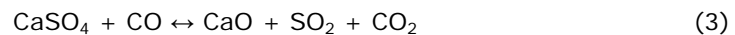


Reaktionen kræver, at der lokalt er luftoverskud. Under disse betingelser er gips stabilt ved ganske høje temperaturer. Gips' smeltepunkt er 1450 °C, hvilket betyder, at gips ikke vil smelte ved de temperaturer, der normalt opnås ved forbrænding af affald.

Princippet med binding af SO₂ i gips anvendes kommercielt i fluidised bed forbrændingsanlæg. I disse anlæg sker der som en integreret del af forbrændingen tilsætning af kalk med henblik på at mindske emissionen af SO₂. Kalktilsætningen sker ofte som injektion i selve ovnrummet eller kedlen. Ved at injicere kalk svarende til et Ca/S forhold på 2-4 er det muligt at opnå en reduktion i emissionen af SO₂ på 60-75 % (Zevenhoven og Kilpinen, 2004). For at opnå en sådan effektivitet kræver det dog en god opblanding mellem den tilsatte kalk og affaldet, så det sikres, at den dannede SO₂ fanges/sorberes umiddelbart efter, den er dannet eller frigivet.

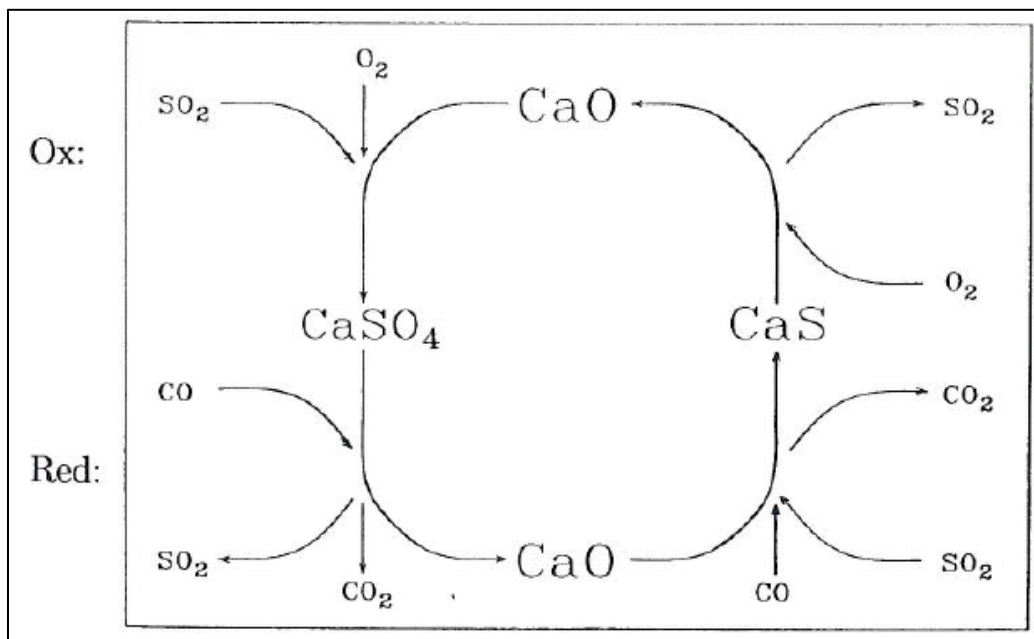
Tilbageholdelse af svovl på kalk under forbrænding er velkendt også fra kulfyrede anlæg, og princippet bør kunne overføres til affaldsforbrændingsanlæg ved tilsætning af kalk til affaldet eller inddysning i efterforbrændingskammeret specielt med henblik på reduktion af SO₂-emissionen.

Der vil dog ikke nødvendigvis kun ske binding af SO₂. Under reducerende forhold er det også sandsynligt at svovl, der er bundet i gips (CaSO₄), kan reduceres efter følgende reaktionsligning:



Denne reduktion af gips og dermed frigivelse af SO₂ er bl.a. eftervist af Zevenhoven et al. (1999).

En skematisk illustration af den mulige binding og frigivelse af svovl til/fra forskellige calciumforbindelser ved både oxiderende og reducerende forhold er vist på Figur 4.3. Af figuren fremgår det, at enhver omdannelse mellem CaSO₄ og CaS forløber via CaO.



Figur 4.3. Mulig binding og frigivelse af svovl til forskellige faste Ca-forbindelser under forbrænding ved forskellige oxiderende og reducerende forhold (Hansen, 1991).

Både de viste reaktionsligninger og Figur 4.3 angiver, at der sandsynligvis både kan bindes og frigives svovl i forbindelse med forbrænding. Bindingen af svovl vil typisk ske under oxiderende forhold, mens frigivelsen af svovl (som SO₂) typisk vil ske under reducerende forhold (Hansen, 1991). Effektiviteten af kalk-tilsætningen på emissionen af SO₂ afhænger således af redoxforholdene under forbrændingen (bl.a. Zevenhoven og Kilpinen, 2004). Ved affaldsforbrænding vil der normalt både være zoner med reducerende og oxiderende forhold på forbrændingsristen, og der kan der-

med både ske binding og frigivelse af svovl/SO₂. Det er derfor svært at forudsige, hvilken effekt kalktilsætning til affaldet (evt. som udspraying over affaldet) vil have på SO₂-emissionen.

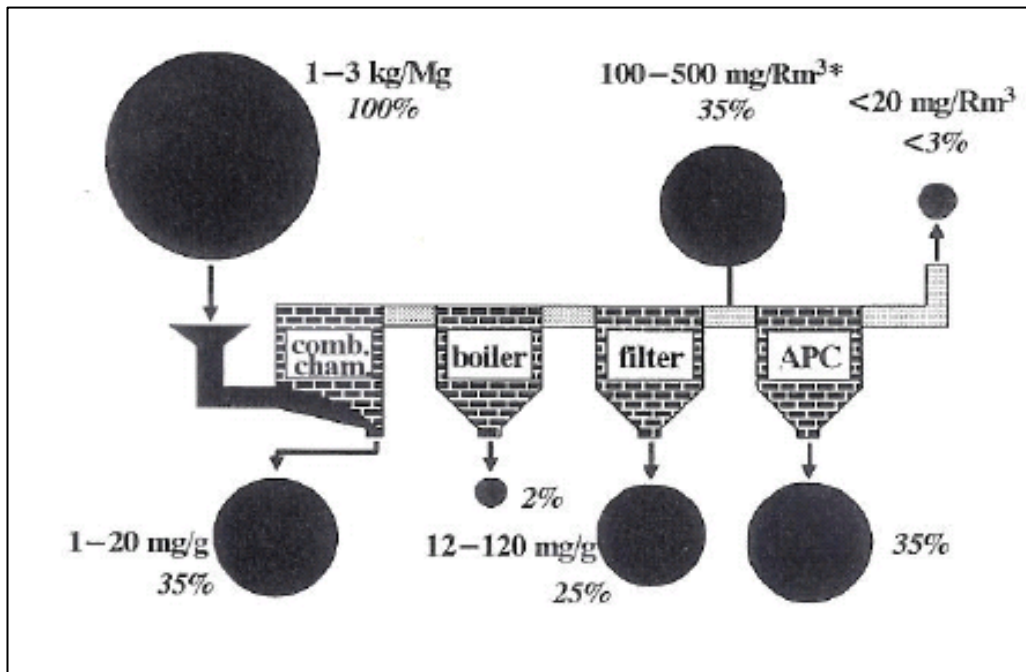
Yderligere er det under reducerende forhold også muligt for svovl at reagere direkte med kalk og danne CaS. Det kræver dog, at svovlet findes som sulfid (H₂S). Der kan således også under reducerende forhold ske en binding af svovl til kalk.

Det forhold, at både binding og frigivelse af svovl er temperaturafhængig er en anden grund til en usikker effektivitet af kalk-injicering ved forbrænding af et så inhomogent materiale som affald. Binding af svovl i gips (reaktionsligning 1) vil kun ske i større omfang ved temperaturer over 800 °C, idet kalcineringen (omdannelsen af CaCO₃ til CaO jvf. reaktionsligning 2a) er meget langsom og ufuldstændig ved lavere temperaturer (Lyngfelt og Leckner, 1989). Tilsvarende vil frigivelsen af svovl fra gips (reaktionsligning 3) generelt kræve temperaturer over 850 °C. Sådanne temperatur-niveauer vil generelt blive opnået under affaldsforbrænding, og begge reaktioner vil derfor kunne finde sted. Ved temperaturer omkring 900 °C vil SO₂-frigivelsen sandsynligvis være dominerende (Lyngfelt og Leckner, 1989). Dette kan indikere, at høj forbrændingstemperatur kan forøge SO₂ afgivelsen. Kalktilsætning til affaldet med henblik på at styre SO₂-dannelsen under forbrændingsprocessen vil være meget svær om overhovedet muligt at styre. Årsagen er de kemiske reaktioners store temperaturafhængighed og det forhold, at kalk og SO₂ skal bringes i kontakt med hinanden.

Endelige skal det nævnes, at kalk-tilsætning og dermed tilbageholdelse af SO₂ i det faste restprodukt (slaggen) kan betyde, at genanvendelsesmulighederne for det faste restprodukt forringes. Dette er ofte tilfældet for de faste restprodukter fra fluidiseret bed anlæg. For slagge fra affaldsforbrændingsanlæg vurderes dette dog ikke at være noget problem. Slaggen indeholder i forvejen en del svovl, og det kritiske i forhold til genanvendelse vil normalt ikke være totalindholdet men udvaskningen. Erfaringen er, at udvaskningen af svovl (som sulfat) fra slagge er styret af opløseligheden af gips (CaSO₄), og da slagge normalt indeholder betydelige mængder af Ca, vil udvaskningen af sulfat og dermed svovl være konstant og styret af indholdet af Ca, således at højt Ca-indhold begrænser udvaskningen af svovl.

4.5 **Massestrøm for svovl i et forbrændingsanlæg**

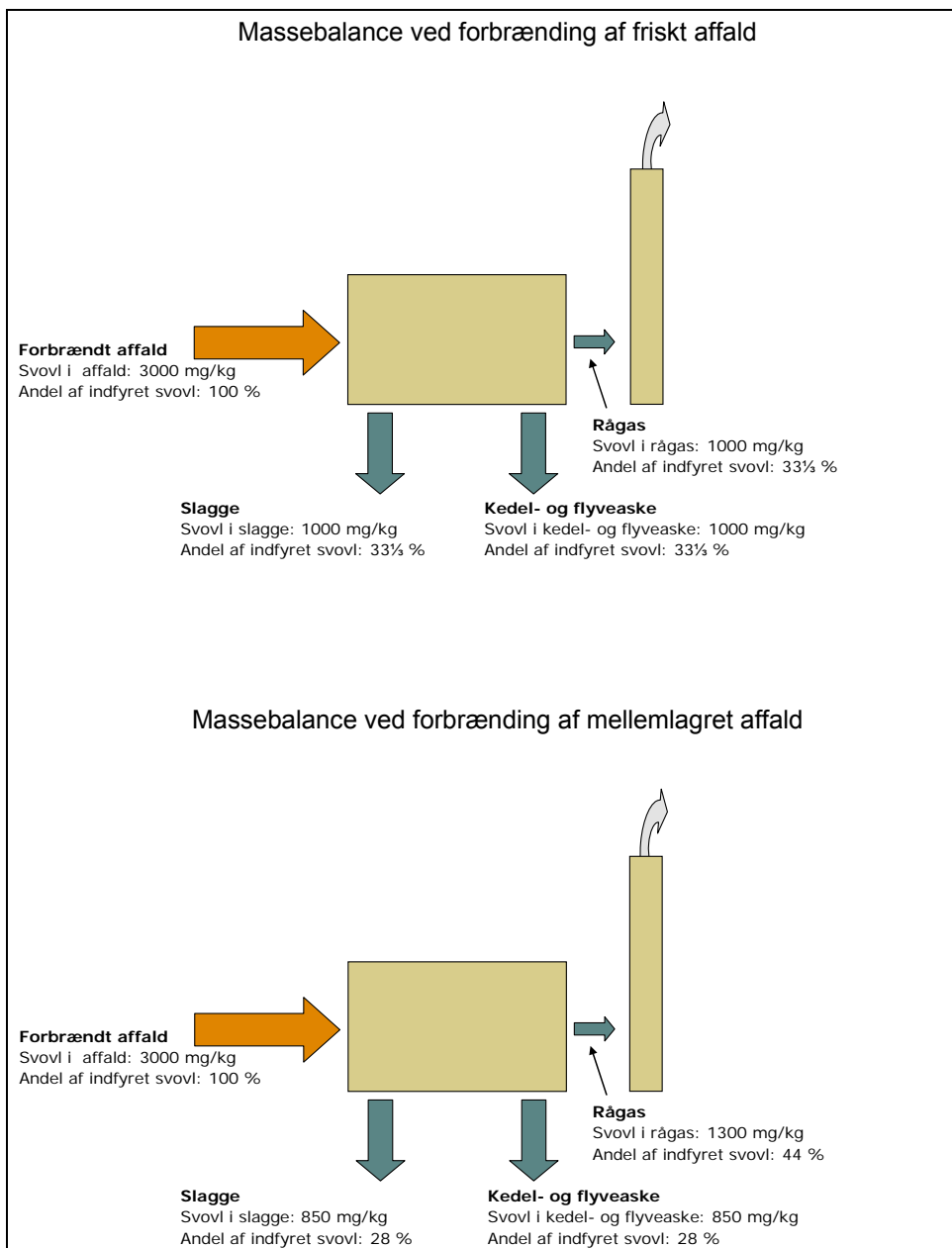
Som tidligere nævnt indgår svovl i en lang række uorganiske og organiske forbindelser, hvor den mest stabile uorganiske forbindelse er sulfat (SO₄). Som det ligeledes er beskrevet, afhænger dannelsen af SO₂ under forbrændingsprocessen bl.a. af temperaturen. Overordnet set vil massestrømmen af svovl gennem forbrændingsanlægget være som skitseret på Figur 4.4. Af figuren fremgår det, at ca. 1/3 af svovlet ender i slaggen, ca. 1/3 ender i kedel- og flyveasken, og ca. 1/3 ender i rågassen. Da moderne røggasrensningsanlæg generelt er meget effektive, hvad angår SO₂-fjernelsen, ender langt den dominerende del af SO₂ i rågassen i røggasrensningsproduktet. Samlet betyder det, at det kun er en lille del af svovlet i det indfyrede affald, der emitteres fra et forbrændingsanlæg (typisk < 3 %).



Figur 4.4. Koncentration og massestrøm af svovl i et affaldsforbrændingsanlæg (fra Chandler et al., 1997). * angiver rågaskoncentrationen før røggasrensningen.

Som det fremgår af Figur 4.4, vil der findes svovl i alle restproduktstrømme (flyveaske, røggasrensningsprodukt og slagge). Svovlet vil sandsynligvis primært findes som sulfat (SO_4). Erfaringstal viser, at svovlindholdet i danske slagge typisk ligger på 4.000-7.300 mg/kg (Christensen, 1998).

Fordelingen af svovl mellem de forskellige restproduktstrømme vil være afhængig af den form, som svovlet findes på i det indfyrede affald. Som tidligere nævnt vil mellemlagring af affald sandsynligvis betyde både en opkoncentrering af svovlet i affaldet og en omlægning af svovl til en mere tilgængelig og reaktiv form. Det betyder, at der kan være en større del af svovlet i det indfyrede affald, der under forbrændingsprocessen omdannes til SO_2 og dermed ender i rågassen. I Figur 4.5 er vist 2 beregningseksempler for massebalancen over et forbrændingsanlæg. I begge beregningseksempler er der antaget et gennemsnitligt svovlindhold i det indfyrede affald på 3000 mg/kg. I det ene beregningseksempel er der antaget en ligelig fordeling af svovl mellem de 3 hoved-restproduktstrømme fra Figur 4.4; slaggen, kedel- og flyveasken samt rågassen (eller røggasrensningsproduktet). I det andet beregningseksempel har affaldet været mellemlagret, hvorved en del af svovlet er blevet mere tilgængeligt for omsætning til SO_2 . Det er antaget, at den øgede tilgængelighed af svovlet betyder, at yderligere 10 % af den samlede mængde svovl i affaldet bliver omdannet til SO_2 under forbrændingsprocessen. Af de 3000 mg svovl per kg indfyret affald omdannes 1000 mg/kg således til SO_2 i beregningseksempel 1, mens 1300 mg/kg omdannes til SO_2 i beregningseksempel 2. Det er antaget, at den resterende mængde svovl i det indfyrede affald fordeles ligeligt mellem de 2 øvrige restproduktstrømme (slagge samt kedel- og flyveaske).



Figur 4.5. Beregningseksempler på massestrømmen af svovl gennem et forbrændingsanlæg. På den øverste figur er antaget, at der udelukkende brændes friskt affald, og at der er en ligelig fordeling af svovl mellem de udgående hovedmassestrømme. På den nederste figur er antaget, at der brændes mellemlagret affald, hvor der ved mellemlagringen er sket en omlejring af svovl til en mere tilgængelig form, så yderligere 10 % af den samlede mængde svovl i affaldet omdannes til SO_2 ved forbrændingen.

Af Figur 4.5 fremgår det, at selv en mindre omlejring af svovl under mellemlagringen, så 10 % mere af den samlede mængde svovl i affaldet omdannes til SO_2 , betyder en væsentlig forøget mængde SO_2 i rågassen, idet rågassens SO_2 -indhold øges med 30 %. Det indikerer at den beskrevne mulige omlejring af svovl i affald under

mellemlagring kan have væsentlig indflydelse på mængden af SO₂ i rågassen ved forbrænding af mellemlagret affald.

På denne baggrund er det valgt at se nærmere på sammenhængen mellem typen af forbrændt affald og mængden af SO₂ i rågassen. Dette er gjort i 2 efterfølgende delrapporter, hvor der dels er set på historiske data (delrapport 2) og dels er gennemført fuldskala forbrændingsforsøg (delrapport 3).

5. Konklusion

Ud fra den gennemgåede eksisterende teori om mulige grunde til højt SO₂-indhold i rågas fra affaldsforbrændingsanlæg kan følgende konkluderes:

- Svovl i affald til forbrænding kan stamme fra en lang række af forskellige kilder i både husholdningsaffald og industriaffald. Samlet set indeholder affald til forbrænding omkring 2-2,5 g S per kg.
- Omdannelsen under forbrænding af S i affald til SO₂ er ikke 100 %. Overordnet set ender ca. 1/3 af svovlet i det indfyrede affald i rågassen. Omdannelsesgraden af S til SO₂ afhænger blandt andet af den måde, hvorpå svovlet foreligger i affaldet.
- Mellemlagring af affald kan resultere i et højere SO₂-indhold i rågassen. Dette skyldes sandsynligvis, at svovlet ved lagring af affald kan omlægges til mere tilgængelige og reaktive former som for eksempel sulfid (S²⁻), der under forbrænding ofte oxideres til SO₂.
- Selv omlægning af en mindre del af svovlet under mellemlagring af affald vil kunne betyde en væsentlig forøget mængde SO₂ i rågassen

6. Referencer

- Appelo, C.A.J. og Postma, D. (1996). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A.Balkema, Rotterdam, NL.
- Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hartlén, ., Hjelm, O., Kosson, D.S., Sawell, S.E., van der Sloot, H.A., og Vehlow, J. (1997). *Municipal solid waste incinerator residues*. The International Ash Working Group (IAWG). *Studies in Environmental Science* 67.
- Christensen, T.H. (1998). *Affaldsteknologi*. Teknisk Forlag A/S. København.
- EF (1989a). Direktiv 89/369/EØF af 8. juni 1989 om forebyggelse af luftforurening fra nye kommunale affaldsforbrændingsanlæg
- EF (1989b). Direktiv 89/429/EØF af 21. juni 1989 om nedbringelse af luftforurening fra bestående kommunale affaldsforbrændingsanlæg.
- EU (2000). EU Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste. L 332/91.
- Fjeldgaard, K. (2005). *Inddampning af svinegylle giver koncentreret gødning*. Videncenter for Husdyrgødnings- og Biomasseteknologi. Forskningscenter Foulum. www.manure.dk/index.php?page_id=35&new=1.
- FVM (2005). *Rapport fra arbejdsgruppen om afbrænding af fraktioner af husdyrgødning*. Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri. www.fvm.dk/DWSDownload.asp?File=Files%2FFiler%2FLandbrug%2Frap%2520090605%2520endelig%2520til%2520net.pdf
- Hansen, P.F.B. (1991). *Sulphur capture in fluidized bed combustors*. Ph.D. Thesis. Department of Chemical Engineering. Technical University of Denmark, Lyngby.
- Knudsen, J.N. (2004). *Volatilization of inorganic matter during combustion of annual biomass*. Ph.D. Thesis. Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.
- Lyngfelt, A. og Leckner, B. (1989). *SO₂ capture in fluidised-bed boilers: Re-emission of SO₂ due to reduction of CaSO₄*. *Chemical Engineering Science*, Vol. 44, No. 2, pp. 207-213.
- Miljøministeriet (1991). *Bekendtgørelse om affaldsforbrændingsanlæg*. Bekendtgørelse nr. 10 af 4. januar 1991. Miljøministeriet, København.
- Miljø- og Energiministeriet (1997). *Bekendtgørelse om affaldsforbrændingsanlæg*. Bekendtgørelse nr. 41 af 14. januar 1997. Miljø- og Energiministeriet, København.

Miljø- og Energiministeriet (2003). Bekendtgørelse om anlæg, der forbrænder affald. Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 162 af 11. marts 2003.

Riber, C. og Christensen, T.H. (2006). Måling af tungmetaller i dansk dagrenovation og småt brændbart. Miljøprojekt nr. 1085, 2006. Miljøministeriet, København.

Weigand, H. og Marb, C. (2006). Composition and contaminant loads of residual household waste. Part III: Physico-chemical properties and contaminant concentrations (på tysk). Müll und Abfall, 5, 2006.

Zevehoven og Kilpinen (2004). Kapitel 3 i "CONTROL OF POLLUTANTS IN FLUE GASES AND FUEL GASES" af Ron Zevehoven & Pia Kilpinen, ISBN 951-22-5527-8, Helsinki University of Technology, kan downloades fra <http://www.abo.fi/~rzevenho/gasbook.html>

Zevehoven, R., Yrjas, P. og Hupa, M. (1999). Sulphur capture under periodically changing oxidising conditions in PFBC. Paper No. FBC99-0102. 15th International Conference on Fluidised Bed Combustion, May 1999, Savannah (GA) USA.