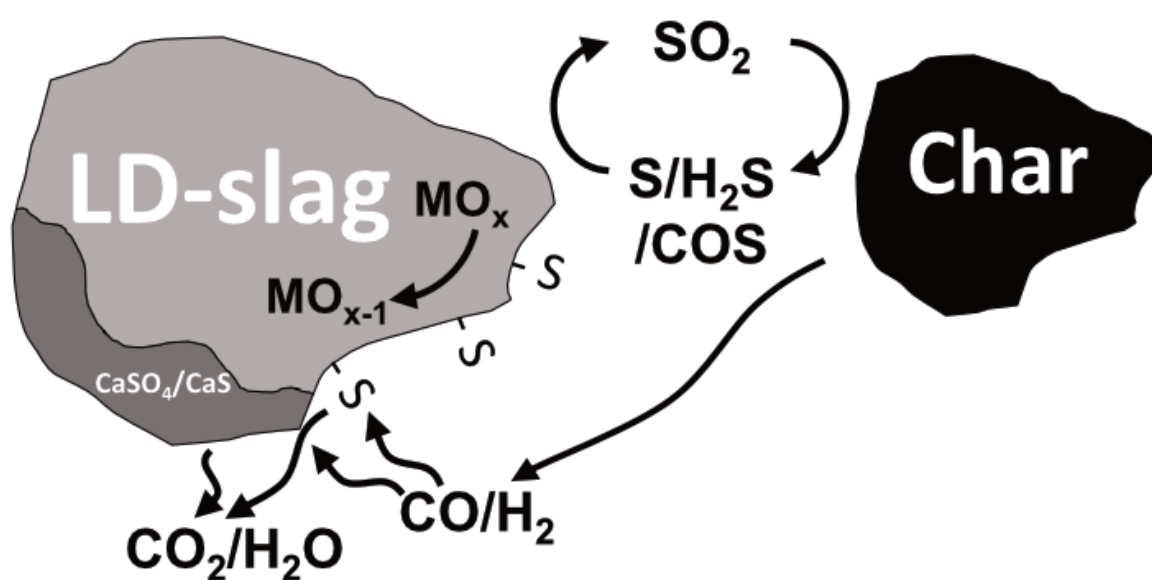


Slutrapport för: ÅForsk projekt nr 20-269

Utveckling av kemcyklisk förgasning av biomassa för produktion av biobränsle



Försättsblad: *Översikt av hur svavel interagerar med LD-slagg och bränsle.*

Rapportförfattare: Henrik Leion, Carl Linderholm

Chalmers tekniska högskola, 2024-02-21

Sammanfattning

Stålindustrin är både en stor utsläppare av koldioxid och producent av slagg och andra restmaterial. LD slagg är ett av dessa material som är svåra att använda till annat, vare sig som material inom byggsektorn eller återvinning inom stålindustrin. Detta gör att det mesta av LD slaggen läggs på hög (ca 300 000 ton per år i Sverige). Då LD slagg fortfarande innehåller en hel del järn, som kan ta upp och sedan avge syre, finns det ett intresse av att undersöka hur detta material skulle kunna fungera som syrebärare.

En syrebärare är ett material som kan transportera syre i en förbränningsprocess. Det kan vara fullständig förbränning när det endast bildas koldioxid och vatten, eller en partiell förbränning där bränslets byggstenar, bland annat vätgas, tas till vara. Partiell förbränning (även kallad förgasning) kan generera byggstenar för tillverkning av material och kemikalier samt bränslen istället för att använda fossila råvaror, så som olja. Fördelen med att använda syrebärare vid förbränning eller förgasning är att effektiviteten kan öka och det kan även främja effektiv koldioxidinfångning. Om bränslets ursprung är biomassa, så kommer dessutom koldioxidinfångningen leda till minskad koldioxid i atmosfären. Då koldioxid är en växthusgas som bidrar till klimatförändringar så är minskad mängd koldioxid i atmosfären ett bra sätt att underlätta samhällets omställning till att bli mer klimatneutralt.

I detta arbete presenteras olika tekniska aspekter på hur LD slagg kan vara lämpad som syrebärare. Materialet har testats i allt från laborativ till semi-industriell skala och både materialets kemiska och fysiska egenskaper har utvärderats. Slutsatsen är att LD slagg skulle kunna vara särskilt lämpat för användning vid förgasning samt avfallsförbränning. Det är alltså möjligt att använda LD slagg som syrebärare för att kunna minska och till och med fånga koldioxid.

Abstract

The steel industry is both a large emitter of carbon dioxide and produces a significant amount of slags and other by-products. Steel converter slag, also called LD slag, is one material that is hard to utilize within the steel manufacturing process as well as a filler within construction. This results in that most of the LD slag produced are piled up, in Sweden 300 000 ton annually. Since LD slag still contains a significant amount of iron, that can capture and then release oxygen, there is an interest to investigate if LD slag could be utilized as an oxygen carrier.

An oxygen carrier is a material that can transport oxygen in a combustion process. The combustion process could be either fully combusted to carbon dioxide and water, or partial combustion to obtain the building blocks of the fuel, such as hydrogen. Partial combustion (also called gasification) can generate building blocks for the manufacturing of materials and chemicals as well as fuels that are today produced from fossil sources, such as crude oil. The advantages of using oxygen carriers in these processes can be increased efficiency as well as facilitating the opportunity for efficient carbon capture. If biomass is used as fuel in the process and carbon capture is implemented, the carbon dioxide concentration in the atmosphere can be decreased. Since carbon dioxide is a greenhouse gas that contributes to climate change, decreased concentration in the atmosphere is beneficial as society converts to being more climate neutral.

In this work different technical aspects of LD slag properties as an oxygen carrier are presented. The material is tested on different scales, from laboratory to semi-industrial scale, and both the chemical and mechanical properties of the material are evaluated. The conclusion is that LD slag could be

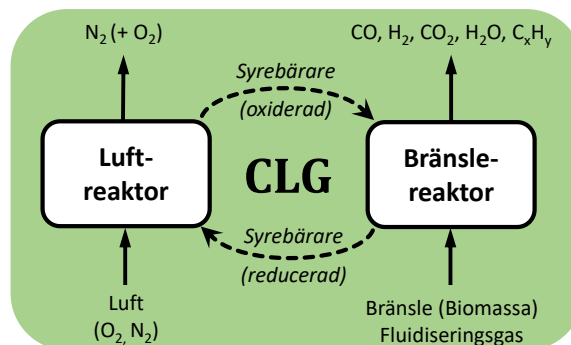
suitable for gasification processes as well as waste combustion. It is therefore possible to use LD slag as an oxygen carrier to decrease and even capture carbon dioxide.

Ramar för projektet

Chalmers har genomfört projektet "Utveckling av kemcyklisk förgasning av biomassa för produktion av biobränsle" ÅForsk (1240 kSEK, ref.nr 20-269) detta gjordes som en delfinansiering av projektet "Kemcyklisk förgasning av biomassa för framställning av biodrivmedel" 43220-1 från Energimyndigheten. En mindre del av finansieringen togs även från projektet "Reaktionsvägar av tjärar med reversibla metalloxider av varierande oxidationsgrad" från Vetenskapsrådet, (2015-04371) och projektet. De tre projekten har olika infallsvinklar på hur kemcyklisk förgasning (Chemical-Looping Gasification, CLG) av biomassa kan tillämpas för produktion av syngas (H₂/CO), som i sin tur kan användas för vidare syntes till biodrivmedel. En doktorand (Fredrik Hildor) har arbetat i båda dessa projekt. Fredrik har dock varit föräldraledig en tid vilket gjort att projektet från ÅForsk förlängts med 15 månader.

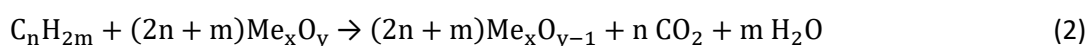
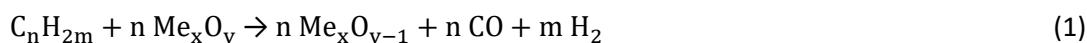
Bakgrund on CLG och LD-slagg

Kemcyklisk förgasning (CLG, Chemical Looping Gasification) är ett innovativt förgasningskoncept där luft och bränsle hålls isär med hjälp av en syrebärande metalloxid [1]. Syrebäraren transporteras från en luftreaktor, där syre tas upp från förbränningsluften, till bränslereaktor, där syre kan avlämnas till förgasningen av biobränslet till en syntesgas. Denna syntesgas kan senare omvandlas till vätskeformigt biodrivmedel. Figur 1 visar en principskiss för CLG [2].



Figur 1: Schematisk bild av kemcyklisk förgasning

Det mesta av bränslet förgasas i bränslereaktorn enligt reaktion 1, medan en mindre del av bränslet förbränns i samma reaktor enligt reaktion 2. Syrebäraren (Me_xO_y/Me_xO_{y-1}) oxideras åter i luftreaktorn enligt reaktion 3.



Ytterligare en fördel med CLG i jämförelse med andra förgasningstekniker är att inga emissioner kommer ut ur luftreaktorn, eftersom ingen förbränning sker där – endast oxidation av syrebärarpartiklar. Det innebär att gasrening bara behöver tillämpas på produktgasen från bränslereaktorn, som motsvarar ungefär 25% av det totala gasflödet vilket minskar kostnaden för

gasrening. Dessutom finns möjlighet att avskilja och lagra den CO_2 som bildats i bränslereaktorn och erhålla så kallade negativa CO_2 emissioner – luften renas från CO_2 . Kombinationen av att avskilja koldioxiden och sen lagra den samtidigt som man tillverkar drivmedel kan vara av stort intresse i en framtid då vi inte bara måste reducera utsläppen av växthusgaser dramatiskt utan även avlägsna koldioxid som redan släppts ut. CLG skulle vara en utmärkt teknik för detta.

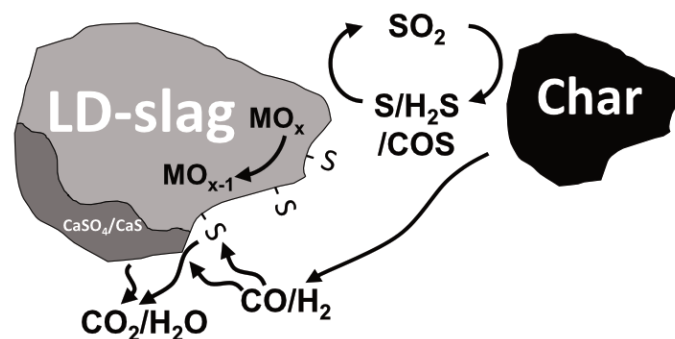
De senaste åren har CLG undersökts av ett antal forskargrupper, som använt och jämfört olika syrebärare, exempelvis [3-5]. Dessa studier har visat att tekniken har en stor potential, och i förhållande till förgasning med inert material ökar omvandlingen av koks, samt minskat innehåll av kolväten och tjäror i produktgasen. Chalmers är världsledande inom kemcyklisk förgasning och förbränning och har bedrivit forskning inom området i över 20 år [6].

Materialen som undersöks i detta projekt är Fe-baserade restmaterial från stålindustrin och har tillhandahållits av SSAB. Huvudkandidaten som syrebärare i projektet är LD-slagg som bildas genom reaktioner mellan huvudsakligen bränd kalk, kvarts och järn då masugnjärnet omformas till stål i en process som kallas Linz-Donawitz (LD). Enbart vid SSAB i Oxelösund produceras omkring 100 000 ton per år. Efterfrågan på LD-slagg är mycket begränsad, och merparten måste deponeras. Den kemiska sammansättningen hos materialet gör det mycket lämpligt som syrebärare med ämnen såsom 24% järn, 12% kisel och 4% mangan. Kombinerade Fe-Mn-Si oxider har visat sig vara utmärkta syrebärare [7]. LD-slagg innehåller även CaO och MgO , som kan öka förgasningshastigheten [8], och fungera som CO_2 -adsorbent, vilket möjliggör produktion av en gas med högre H_2/CO kvot.

Huvudsakliga resultat i projektet

Ett delmål när projektansökan skickades in var att undersöka om Vanadin kan utvinnas ur LD-slagg som används som syrebärare i CLG. Detta genomfördes i ett Fredrik handledt studentarbete just projektet med ÅForsk hunnit starta och resultaten har sedan publicerats [9]. Resultaten visade tyvärr att det med konventionella lakningstekniker är mycket svårt att utvinna vanadin ur LD-slagg.

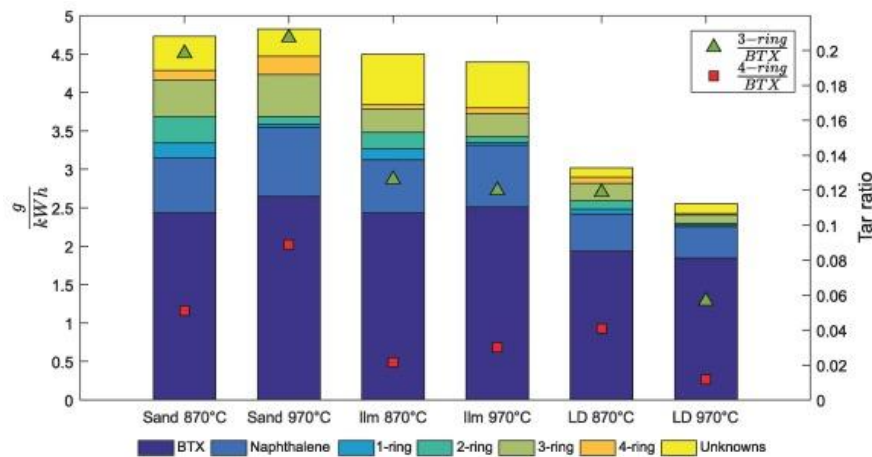
Ett annat delmål i projektet var att undersöka hur svavel bundet i bränslet omvandlas i CLG med LD-slagg. Denna frågeställning har tagit en stor del av projekttiden och arbetet sammanfattas i artikeln "Steel Converter Slag as an Oxygen Carrier—Interaction with Sulfur Dioxide" [10]. Mekanismen för svavlet visade sig vara tämligen komplex där SO_2 dels katalyserar förgasning av kolet i biomassan, och dels binder in till det Ca som finns i LD-slagg med minskad H_2 produktion som följd. Än översikt av mekanismen för svavlet visas i Figur 2.



Figur 2: Översikt av mekanismen för hur svavel interagerar med LD-slagg och bränsle [10].

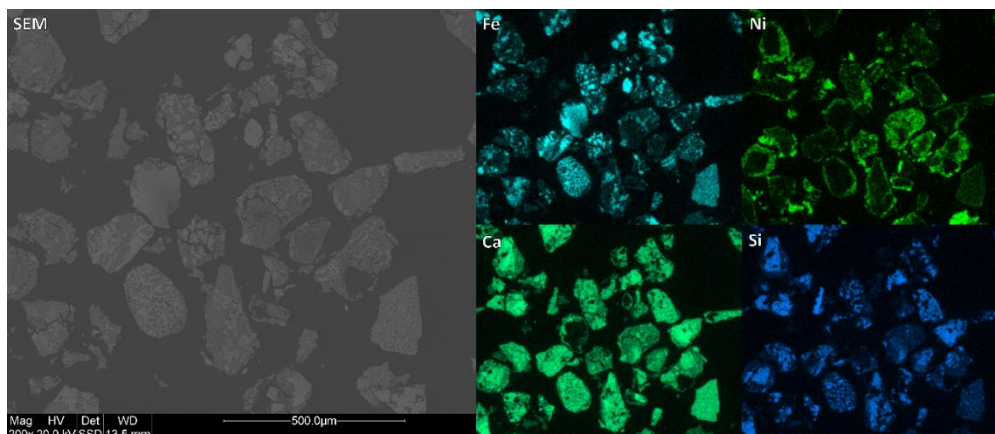
I CLG och de flesta andra förgasningstekniker bildas stora mängder tjära och redan innan projektet påbörjades undersöktes tjärinteraktionen med LD-slagg av Fredrik. Arbetet har sammanställts i

artikeln "Tar characteristics generated from a 10 kW_{th} chemical-looping biomass gasifier using steel converter slag as an oxygen carrier"[11]. Arbetet slår fast att LD-slagg är bättre än de andra undersökta materialen (sand och ilmenit) när det gäller att minska mängden tunga tjäror i rökgasen, se Figur 3. Detta är dock mycket beroende på både temperatur och mängden bränsle i systemet.



Figur 3: Uppmätta tjärkomponenter för sand, ilmenit och LD-slagg vid olika driftförhållanden [11]

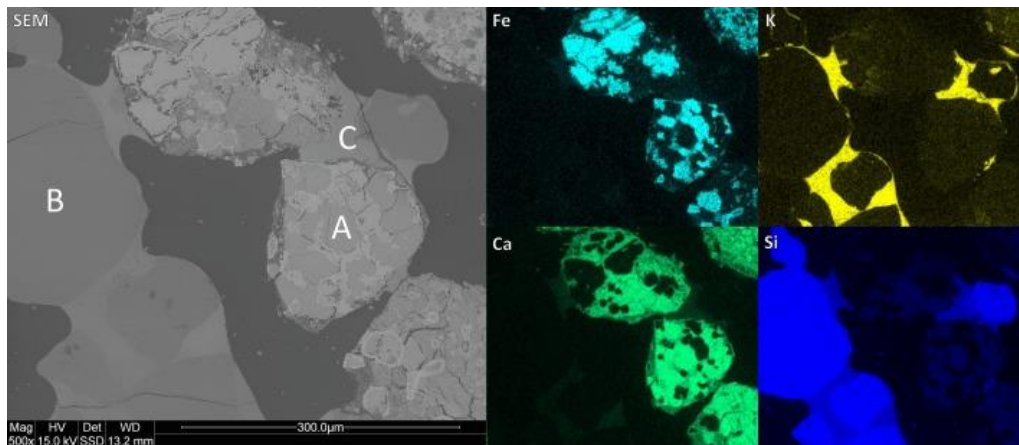
I september 2022 presenterade Fredrik arbetet "Metal impregnation on steel converter slag as an oxygen carrier" på 6th International Conference on Chemical Looping i Zaragoza, Spanien. Detta var en viktig konferens då det var den första efter pandemin där forskare i fältet kunde träffas på riktigt. Fredriks arbete visade att små mängder av Ni, Cu eller Mn impregnerade på LD-slagg avsevärt kan förbättra CO omvandlingen för materialet. Ni och Ce förbättrade metanomvandlingen medan omvandlingen av bensen i stort sett var opåverkad av impregneringen. En SEM bild av hur Fe, Ni, Ca och Si fördelas i ett av proven visas i Figur 4: Vänster: SEM bild av LD-slagg impregnerat med 5% Ni. Höger: fördelningen av Fe Ni Ca och Si i samma prov enligt XDX [12]. Figur 4. Efter en del kompletterande arbete publicerades detta i en vetenskaplig tidskrift [12].



Figur 4: Vänster: SEM bild av LD-slagg impregnerat med 5% Ni. Höger: fördelningen av Fe Ni Ca och Si i samma prov enligt XDX [12].

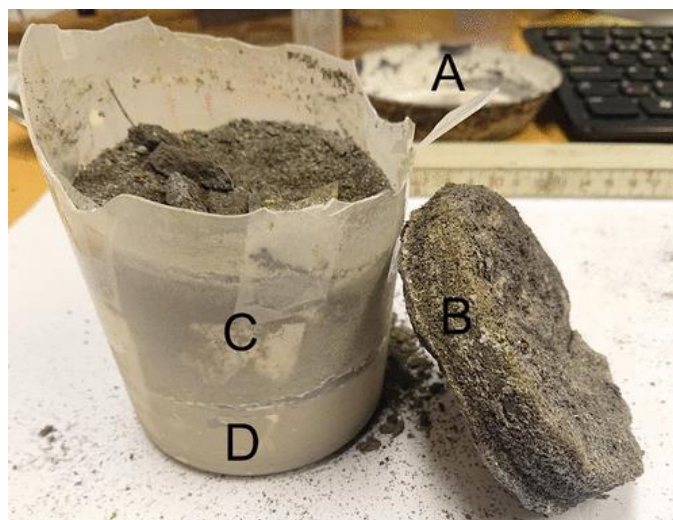
Då biomassa innehåller aska där främst K kan reagera med syrebäraren har en serie experiment utförts för att undersöka hur LD-slagg integrerar med K och vad som händer med dessa interaktioner när sand också är en del av bädden. Detta utfördes i form inte mindre än 3 studentarbeten med Fredrik och en doktorandkollega Victor Purnomo som handledare. Ett av de viktigaste resultaten var

upptakten att alkali, i form av kalium, i första hand reagerade med sand och inte LD-slagg men att den kalciumsilikatsmälta som då bildades fuserade som bryggor mellan partiklar och skapade större agglomerat, se SEM-EDX-kartan i Figur 5. Vidare så konstaterades att oansett om man startade med oxiderad eller kraftigt reducerad LD-slagg så blev interaktionen med alkali densamma när man gick mot ett måttligt reducerat tillstånd. Detta presenterades först på *6th International Conference on Chemical Looping* i Zaragoza, Spanien, av Victor Purnomo men efter att ytterligare experiment och analys utförts upparbetades det till en tidstiftspublicering [13].



Figur 5: SEM-EDX karta över hur främst Si reagerar med K och bildar smältor som fogar samman partiklar. A: LD-slagg, B: Sand. C: Smälta av kalciumsilikat [14].

Ett prov med ren LD-slagg har under 18 månader förvarats utomhus för att se hur vädret, och då främst nederbörd, under längre tid påverkar materialet, se Figur 66. Provhållaren var perforerad i botten så att vatten kunde rinna igenom och i under provet hade CaO lakats ut. Vidare hade ett hårt agglomererat lock av kalciumkarbonat bildats i toppen av behållaren, därav behövde behållaren brytas upp för att komma åt provet. Och även om de fysiska egenskaperna av provet försämras så var den kemiska reaktiviteten ungefär den samma. Men det är klart att om LD-slagg ska förvaras under längre tid behöver det skyddas mot regn.



Figur 6: Prov av LD-slagg efter 18 månader utomhus [15].

Slutligen har Fredrik sammanställt alla resultat i sin doktorsavhandling "Steel converter slag as an oxygen carrier". Detta presenterade på Chalmers den 4 april 2023. Fredrik har dock slutfört några av artiklarna senare då granskningsprocessen dragit ut på tiden.

Även om mycket av arbete har gjorts i samarbete med andra och ofta då i delvis i andra projekt är detta, givet storleken på projektet, ett av de mest produktiva projekt vi har haft. Detta ska i hög grad tillskrivas Fredrik och hans förmåga att sammabeta och entusiasmera andra.

Avvikelser från projektplan

Vad som inte hunnits med är att undersöka hur kvävet bundet i bränslet omvandlas i CLG. Idealt borde processen kunna köras så att bränslekvävet lämnar som N_2 utan att varken reduceras till NH_3 eller oxideras till NO . Att detta inte gjorts har dels att göra med tidsbrist, men också då ett annat arbete på syrebäraren ilmenit [16] gav en bild av hur Fe-baserade material kan påverka NO_x -kemin vilket gjorde det mindre intressant att upprepa detta för LD-slagg då man kan anta att resultaten skulle vara liknande.

Tidskriftspublikationer som helt eller delvis slutförts i projektet:

M. Attah, F. Hildor, D. Yilmaz, H. Leion

"Vanadium recovery from steel converter slag utilised as an oxygen carrier in oxygen carrier aided combustion (OCAC)"

Journal of Cleaner Production, 293, 2021

F. Hildor, T. Mattisson, H. Leion

"Steel Converter Slag as an Oxygen Carrier—Interaction with Sulfur Dioxide"

Energies, 15(16), 2022

F. Hildor, A. H. Soleimanislim, M. Seemann, T. Mattisson, H. Leion

"Tar characteristics generated from a 10 kWth chemical-looping biomass gasifier using steel converter slag as an oxygen carrier"

Fuel, 331, 2023

F. Hildor, T. Mattisson, C. Linderholm, H. Leion

"Metal impregnation on steel converter slag as an oxygen carrier"

Greenhouse Gases: Science and Technology, 13 (4), 2023

V. Purnomo, F. Hildor, P. Knutsson, H. Leion

"Interactions between potassium ashes and oxygen carriers based on natural and waste materials at different initial oxidation states"

Greenhouse Gases: Science and Technology, 13 (4), 2023

F. Hildor, D. Yilmaz, H. Leion

"Interaction behavior of sand-diluted and mixed Fe-based oxygen carriers with potassium salts"

Fuel, 339, 2023

F. Hildor, H. Leion, C. Linderholm

Effect of Weathering on Steel Converter Slag Used as an Oxygen Carrier

ACS Omega, 8, 2023

Konferensbidrag som delvis slutförts i projektet och som senare utökats till tidskriftspublikationer

”Metal impregnation on steel converter slag as an oxygen carrier”

Fredrik Hildor, Carl Linderholm, Tobias Mattisson, Henrik Leion
The 6th International Conference on Chemical Looping, Zaragoza (Spain), 2022

V. Purnomo, F. Hildor, H. Leion

“Interactions between potassium ashes and highly reduced iron-based oxygen carriers “
The 6th International Conference on Chemical Looping, Zaragoza, (Spain), 2022

Referenser

1. Mendiara, T., et al., *Negative CO₂ emissions through the use of biofuels in chemical looping technology: A review*. Applied Energy, 2018. **232**: p. 657-684.
2. Hildor, F., *Steel converter slag as an oxygen carrier for thermochemical conversion of biomass*, in *Chemistry and Chemical Engineering*. 2019, Chalmers University of Technology.
3. Aghabarannejad, M., G.S. Patience, and J. Chaouki, *Tga and Kinetic Modelling of Co, Mn and Cu Oxides for Chemical Looping Gasification (Clg)*. The Canadian Journal of Chemical Engineering,, 2014. **92**: p. 1903-1910.
4. H. Ge, W.G., L. Shen, T. Song, J. Xiao, *Biomass gasification using chemical looping in a 25 kWth reactor with natural hematite as oxygen carrier*. Chem. Eng. J, 2016. **286**: p. 174–183.
5. Zhao, H.B., L. Guo, and X.X. Zou, *Chemical-looping auto-thermal reforming of biomass using Cu-based oxygen carrier*. Applied Energy, 2015. **157**: p. 408-415.
6. Daneshmand-Jahromi, S., M.H. Sedghkarder, and N. Mahinpey, *A review of chemical looping combustion technology: Fundamentals, and development of natural, industrial waste, and synthetic oxygen carriers* Fuel, 2023. **341**.
7. Källén, M., et al., *Chemical-Looping Using Combined Iron/Manganese/Silica Oxygen Carriers*. Applied Energy, 2015. **157**: p. 330-337.
8. Teyssié, G., et al., *Influence of lime addition to ilmenite in chemical-looping combustion (CLC) with solid fuels*. Energy & Fuels 2011. **25**: p. 3843-3853.
9. Attah, M., et al., *Vanadium recovery from steel converter slag utilised as an oxygen carrier in oxygen carrier aided combustion (OCAC)*. Journal of Cleaner Production, 2021. **293**.
10. Hildor, F., H. Leion, and T. Mattisson, *Steel Converter Slag as an Oxygen Carrier—Interaction with Sulfur Dioxide*. Energies, 2022. **15**.
11. Hildor, F., et al., *Tar characteristics generated from a 10 kWth chemical-looping biomass gasifier using steel converter slag as an oxygen carrier*. Fuel, 2023. **331**.
12. Hildor, F., et al., *Metal impregnation on steel converter slag as an oxygen carrier*. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2023. **13**(4).
13. Purnomo, V., et al., *Interactions between potassium ashes and oxygen carriers based on natural and waste materials at different initial oxidation states*. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2023. **13**(4).
14. Hildor, F., D. Yilmaz, and H. Leion, *Interaction behavior of sand-diluted and mixed Fe-based oxygen carriers with potassium salts*. Fuel, 2023. **339**.
15. Hildor, F., H. Leion, and C. Linderholm, *Effect of Weathering on Steel Converter Slag Used as an Oxygen Carrier*. ACS Omega, 2023. **8**.
16. Mayrhuber, S., et al., *Effect of the oxygen carrier ilmenite on NO_x formation in chemical-looping combustion*. Fuel Processing Technology, 2021. **222**.