

### Tvåstegsförbränning, ett nytt koncept att minska alkalirelaterad driftproblematik

Anders Hjörnhede, Sven Hermansson, Martin Seemann, Alberto Alamia, Anton Larsson , Kent Davidsson, Fredrik Niklasson, Placid Atongka Tchoffor, Frida Jones



### Tvåstegsförbränning, ett nytt koncept att minska alkalirelaterad driftproblematik

# Two-stage combustion, a new concept in reducing alkali related operational problem

Författare Anders Hjörnhede, Sven Hermansson, Martin Seemann, Alberto Alamia, Anton Larsson, Kent Davidsson, Fredrik Niklasson, Placid Atongka Tchoffor, Frida Jones

> Projektnummer WR-44 År: 2012

#### WASTE REFINERY

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut Box 857, 501 15 Borås www.wasterefinery.se wasterefinery@sp.se ISSN 1654-4706

#### Sammanfattning

Ett sätt att minska alkalirelaterade problem under termisk omvandlingen av bränsle är att termiskt dela bränslet i en relativt alkalifattig gas och relativt alkalirik koks. Gasen kan då förbrännas för att värma överhettare, varvid problem med beläggningar och korrosion förmodas minska. Koksåterstoden kan förbrännas för att värma t.ex. ekonomiserpaket vid lägre temperaturer, vilket minskar risken för högtemperaturkorrosion. Detta projekts syfte är att utveckla och demonstrera en sådan s.k. tvåstegsomvandling med separation av den tidiga alkalifattiga avgången av lättflyktiga ämnen från alkalirika bränslen avsedd för att överhetta ånga i överhettarna. Inom projektet har det dels undersökts om denna typ av tvåstegsförbränning är värmeekonomiskt möjlig, och dels har praktiska försök i labb- och pilotskala utförts för att utreda vilka bränslen, temperaturer och uppehållstider som är lämpliga för att få en rökgas med väsentligt lägre halter av alkaliklorider jämfört med enstegsförbränning/förgasning.

Resultaten från förbrännings-, förgasnings- och pyrolysförsök gjorda i labb, samt i förgasningsförsök gjorda i Chalmersförgasaren visar att de undersökta trädbränslena (bark och träpellets) inte verkar lämpa sig för tvåstegsförbränning. Dessa avger alkali endast i samband med flyktavgång – alltså motsatt önskad effekt. Däremot skulle halm kunna användas för tvåstegsförbränning, eftersom halm ger upphov till alkaliavgång under både flyktavgång och koksförbränning. Resultaten från de värmeöverföringstekniska beräkningarna visar däremot att det är möjligt att lägga ut värmeöverande ytor för tvåstegsförbränning/förgasning i en anläggning. Jämfört med enstegsomvandling skulle elverkningsgraden härvid kunna ökas från 35 % till cirka 38,5 %. Vidare visar resultaten att en högre bränsletemperatur generellt bidrar till ökad alkaliavgång. Utifrån resultaten görs tolkningen att ett bränsles benägenhet att frigöra alkali under flyktavgång eller koksförbränning beror på om alkalin är bunden organiskt eller som lättlösta eller svårlösta salter. Som en tänkbar analysmetod för att bestämma ett bränsles lämplighet för tvåstegsförbränning föreslås därför att kemisk fraktionering studeras. Förhoppningen är att framtida tvåstegsförbränningsförsök med avskiljning av låghaltig alkaliström i flyktavgången föregås av bränsleanalys via kemisk fraktionering.

Nyckelord: Tvåstegsförbränning, Alkaliavgång, Impaktormätning, LPI, Värmebalanser, Bark, Förgasning, Förbränning

#### Summary

A possible way to reduce alkali related problems during thermal conversion of fuels into heat and power is to thermally split the fuel into a relatively alkali-lean gas stream and a relatively alkali-rich char stream. The alkali-lean gas stream could then be combusted and used for high-temperature purpose, e.g. superheating of steam. The char residue could be combusted for heating of e.g. steam tubes at inferior temperatures. The purpose of this project has been to study and demonstrate such two-stage combustion, with separation of the early devolatilization from alkali-rich fuels for steam superheating. Within the project, it has been investigated if this type of thermal conversion is thermo-economically feasible. Furthermore, it has been investigated in laboratory and pilot scale trials, which kinds of fuels, temperature levels and fuel residence times that are required to achieve a flue gas with significantly lower concentrations of alkaloids, compared to single-stage conversion.

The results from the thermo-economical simulations show that it is possible to arrange the heat exchanger surfaces in a power plant for thermal two-stage conversion. Compared to traditional one-stage combustion, the electricity efficiency could be increased from 35 % to more than 38 %. However, the results from combustion, gasification and pyrolysis in lab, together with gasification trials in the Chalmers pilot plant, show that the investigated woody fuels (bark and wood pellets) do not seem to be feasible for two-stage conversion. These fuels emit alkaloids exclusively in conjunction with the devolatilization – in opposite to the desired effect. On the other hand, straw is a potential fuel candidate for two-stage conversion. Furthermore, the results show that increased temperature generally causes increased alkali release.

From the results it is suggested that the propensity of a fuel to release alkali during devolatilization or char conversion rely on if the alkali is bound organically to the fuel or as soluble or non-soluble salts. Chemical fractionation could, therefore, possibly be used as analysis method for the suitability of a fuel to be used in two-stage conversion. Future trials and investigations of two-stage conversion for separation of a alkali-lean gas of with the devolatilization should, hence, be preceded by chemical fractionation and limited to fuels that are expected to release alkaloids during the char conversion.

**Keywords:** Two-stage combustion, Release of alkali, Particle Impactor Measurement, LPI, Heat Balances, Bark, Straw, Gasification, Combustion

### Innehållsförteckning

1	D	NLEDNING	1
	1.1 1.2 1.3	Problembeskrivning Syfte och mål Avgränsningar	1 1 2
2	B	BAKGRUND	3
3	N	IETOD – UTVÄRDERING AV TVÅSTEGSOMVANDLING	7
	3.1 3.2 3.3	Systemutvärdering av tvåstegsförbränning Tvåstegsomvandling i pilotskala Tvåstegsomvandling i labbskala	7 8 18
4	R	RESULTATREDOVISNING	24
	4.1 4.2 4.3	Systemanalys av tvåstegsomvandling Tvåstegsomvandling i pilotskala Tvåstegsomvandling i labbskala	24 26 36
5	R	RESULTATANALYS	41
6	S	LUTSATSER	46
7	R	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	47
8	L	ITTERATURREFERENSER	48
A S'	РРЕN ГAGI	NDIX 1 – HEAT EXCHANGING SET UP FOR HEAT BALANCE MODELING O E COMBUSTION	F ONE- 51
A C	PPEN OMB	NDIX 2 – MODELING HEAT BALANCE AND STEAM PRODUCTION IN TWO- BUSTION	STAGE 52
A T	PPEN WO-S	NDIX 3 - MODELING THE STEAM CYCLE OF ONE-STAGE COMBUSTION STAGE COMBUSTION.	N AND 54
A	PPE	NDIX 4 - PARTIKELMÄTNINGAR I RÖKGASEN EFTER CFB (POSITION A)	55

#### 1 Inledning

#### 1.1 Problembeskrivning

Höga halter av främst alkaliföreningar och klor i avfallsbränslen orsakar bl.a. korrosiva beläggningar och sintringar i förbrännings- och förgasningsanläggningar. Detta leder till kostsamma sekundära motåtgärder, såsom tillsatser av additiv samt sotning. Ett sätt att minska konsekvenserna av dessa svåra alkalikomponenter kan vara att separera dem direkt vid förbränningen eller vid förgasningen genom att fysiskt skilja flyktavgången från koksförbränningen. Försök i bl.a. projektet WR29 har visat att merparten av alkalimetaller under vissa förhållanden avges under koksförbränningen för biobränslen och avfall. Om de två förloppen separeras fås en energirik gas/rökgas med låga halter av alkali och en med höga halter av alkali. Om den tidigare gasströmmen används för att överhetta ångan och den senare enbart för att värma och/eller förånga bör alkaliproblematiken kraftigt reduceras. För indirekta förgasningsanläggningar ligger den stora vinsten i att få bort alkaliföreningar från den gas som de katalytiska ytorna utsätts för.

#### 1.2 Syfte och mål

Projektets syfte är att utveckla och demonstrera en metod för att minska alkalirelaterade driftsproblem vid förbränning och förgasning av besvärliga, billigare bränslen. Ett lyckat resultat kan även möjliggöra höjd ångdata och därmed ökad elproduktion. De förväntade effektmålen, d.v.s. mål som projektet tar sikte på men som inte kommer att uppfyllas under projekttiden, är desamma som följande av Waste Refinerys delmål när det gäller termisk behandling av avfall:

- Framtagande av ny teknik och driftstrategier som kan öka elproduktionen med 5 % i avfallsförbränningsanläggningar jämfört med 2009 års medelnivåer.
- Framtagande av ny teknik och driftstrategier som kan minska drift- och underhållskostnaderna med 5 % i avfallsförbränningsanläggningar.
- Framtagandet av metoder som kan minska oplanerade driftstopp i anläggningar med 10 % jämfört med 2009 års medelnivåer.
- Förändringar i processen som leder till sänkta LCC för avfallsförbränningsanläggningar motsvarande minst 500 kSEK per år och studerad anläggning.

De specifika projektmålen är att

- ta fram mass- och värmebalanser som definierar driftsinställningar som medför att försök kan genomföras i Chalmerspannan, inklusive dess förgasare.
- utreda vilka temperaturer och uppehållstider som är lämpliga för att åstadkomma en rökgas med minst 75% lägre halter av alkaliklorider vid förbränning av klor- och alkalirika bränslen än vid enstegsförbränning.

Projektet ger kunskap om nödvändiga temperaturer och uppehållstider för bränsle i en förgasningsreaktor för att åstadkomma en minskad alkalihalt i rökgasen eller produktgasen. Denna kunskap är nödvändig indata till en eventuell nästa projektetapp där mer teknikorientreade försök kan utföras. I förlängningen kan anläggningsägare bli orienterade om hur det föreslagna konceptet kan påverka anläggningsekonomin; vid både nybyggnation

och ombyggnation. Resultaten är avsedda att kunna användas av panntillverkare och av ägare till förbrännings- och förgasningsanläggningar.

#### 1.3 Avgränsningar

Val av testbränsle föll på bark eftersom det önskvärda bränslet, halm, inte ansågs vara säkert ur förgasardriftsynpunkt. Bark valdes eftersom det är ett bränsle med relativt hög Khalt.

Eftersom det är ett nytt koncept som tillämpas kommer inte resultaten var tillämpbara i fullskala utan genomförd ombyggnad.

#### 2 Bakgrund

Besvärliga föreningar av oorganiska komponenter kan under förbränning och förgasning av biobränslen och avfall ge upphov till flera typer av kostsamma driftsstörningar i förbrännings- och förgasningsanläggningar. Exempelvis kan alkalimetaller (Na och K) i bränslet orsaka agglomereringar i bottenbädden i fluidiserade bädd (FB) pannor, och ge upphov till beläggningar på värmeöverförande ytor, eller på katalytiska ytor, t.ex. vid tillverkning av biodrivmedel. I kloridform kan dessa alkalibeläggningar vara kraftigt korrosiva. Eftersom korrosionsprocessen i allmänhet accelererar med materialtemperaturen, måste ångtemperaturen begränsas i överhettarna. Flera olika faktorer, som temperatur, O2-halt och kemisk jämvikt, har funnits påverka vilka komponenter som förgasas samt vilka föreningar som bildas i bränslebädden (se [1]-[4]). Merparten av resultaten härrör från försök med biobränsle. Även om samma parametrar styr reaktionerna vid avfallsförbränning så är kunskapen om det senare betydligt mer begränsad. Det finns publikationer som berör oorganiska reaktioner vid avfallsförbränning, exempelvis [2] och [3], men det är ofta svårt att generalisera resultaten från mätningar från en enskild anläggning, främst beroende på att avfallens bränslesammansättning varierar betydligt. Stora bränslevariationer försvårar både repeterbarhet och försök i laboratoriereaktorer.

Vanligtvis återfinns inte alkalimetaller i metallisk form i bränslet, utan finns bundet i föreningar vars kemiska egenskaper bestämmer vid vilka temperaturer alkalimetallerna lämnar bränslet. Dessa temperaturer varierar mellan olika bränslen [5]. En del av alkalimetallerna är organiskt bundna och avgår med de flyktiga beståndsdelarna vid temperaturer mellan 300 och 400°C. Ytterligare alkalimetaller finns bundna i askan och avgår vid högre temperaturer (600 - 1000°C) [6]. Förhållandet mellan mängderna av dessa bindningsformer är bränsleberoende; exempelvis är alkalimetaller till största delen organiskt bundna i trä, medan det är avsevärt mycket mer alkalimetaller bundna i askan i halm. Hur fördelningen är i ett blandat avfallsbränsle är osäkert; här kan även finnas alkali i form av koksalt (NaCl). Förutom själva avgången från bränslet kan alkalimetallerna påverkas av sekundära reaktioner i bädden, där hela processkedjan är temperaturberoende. Ytterligare reaktioner som går att undvika vid lägre bäddtemperaturer är t.ex. svavelavgång från gips [7]. Även när det gäller förgasning så har flera författare, t.ex. [8] och referenser däri, konstaterat att både temperatur och atmosfär spelar en avgörande roll för avgången av metaller och klor. En låg temperatur är önskvärd för att behålla metaller och klor i bottenaskan medan en hög temperatur generellt ger en högre kvalitet på produktgasen vid förgasning.

Alkaliproblematiken kan angripas från flera håll. Man kan välja bränslen med låga halter eller förbehandla bränslet för att minska dessa [9] och man kan tillsätta additiv eller på andra sätt ändra den termodynamiska jämvikten. Man kan också anpassa anläggningen genom att använda korrosionsbeständiga men dyra material i ångbärande ståltuber eller genomföra frekventa byten av tuberna sedan de korroderat sönder. Man kan även placera överhettare i, exempelvis, sandlås eller på andra sätt undvika att tubmaterialet kommer i kontakt med den alkalirika rökgasen. Inom Waste Refinery har metoder inom alla dessa områden undersökts. Inverkan av bäddtemperaturen i en fluidiserad bädd [10] och en ny teknik för svavelrecirkulering har provats i en rostpanna [11]. Vidare har tillsatser av svavel

och rötslam provats i form av additiv [12], [13], men det finns även andra lösningar som t.ex. Vattenfalls ChlourOut-system.

Detta projekt arbetar utifrån tesen att en anläggning skulle kunna utformas så att den separerar en alkalifattig gas/rökgas från en alkalirik rökgas, och på så vis undviker att utsätta överhettare för alkalirelaterade problem. I Figur 1 visas ett exempel på hur alkaliavgången kan se ut vid förbränning av enstaka avfallspellets från försök vid SP Energiteknik. I det här fallet sker flyktavgången under de första två minuterna. I samband med denna avgår även en del av alkaliföreningarna. Dock sker merparten av den totala alkaliavgången under den betydligt långsammare koksförbränningen. Om dessa två zoner av förbränning av flykt respektive koks skulle kunna separeras fysiskt, skulle därmed rökgaser av olika kvalitéer kunna erhållas. Schematiskt beskrivs konceptet i Figur 2: bränslet förbehandlas i en lågtemperaturzon - en för-reaktor - från vilken alkalifattig produktgas avleds, slutförbränns och används för överhettning. Från för-reaktorn förs koksåterstoden vidare för slutförbränning till mer lågvärdig värmeutvinning.

I Figur 3 a visas en rosterpanna där den nedre delen av förbränningsrummet delas upp i två delar, antingen genom att en vägg installeras ovanför bränslebädden, alternativt genom att rökgasåterföring skapar en flödesridå. På den alkalifattiga sidan kan därmed ett överhettarpaket installeras med minskad risk för alkalirelaterad problematik. En variant av detta koncept, anpassat för rostpannor finns i form av två patent ägda av Babcock and Wilcox Vøhlund [14]. De antar däremot att den alkalirika rökgasen avgår under den inledande förbränningen, tvärtemot denna studies hypotes. I Figur 3 b och Figur 3 c visas även förslag på hur alternativa system bestående av fluidbäddar skulle kunna konstrueras för att åstadkomma en separering av rökgaser med låg respektive hög halt av alkali. I en BFB, Figur 3 b, skulle en ström kunna fångas upp ovanför bränsleinmatningen, där en signifikant del av de flyktiga komponenterna avgår [15].



- Figur 1. Alkaliavgång som funktion av tid vid förbränning av avfallspellets vid olika temperaturer (försök vid SP Energiteknik).
- Alkali release during combustion of waste pellets at different temperatures (tries at Figure 1. SP Energy Technology)



Figur 2. Bränsleomvandling i två separata zoner

Figure 2. Fuel conversion in two separate zones



a). Rostpanna. Flödesseparationen för rostförbränning är patenterad av Wilcox Babcock Vølund [14].

b). Idéskiss för BFB-förbränning med separation av gasflöde över bränsleinmatningen.

c) CFB-förbränning med separat för-steg.

a). Grate-fired furnace. The flow separation for grate firing is patent pending of Wilcox Babcock Vølund [14].

b) Possible BFB-combustion design with separation of gas flow above the fuel feed.

c) CFB-combustion with separated pre-conversion step.

- Figur 3. Tänkbara utformningar av förbränningsanläggningar för separation av alkalirik och alkalifattig ström, med överhettarpaket över den delen av bädden som förväntas domineras av bränsleavgasning.
- Figure 3. Plausible design for separation of alkali rich and alkali lean gas in combustion devices, with superheaters above the section dominated by fuel devolatilisation.

För att utveckla alkaliseparation genom tvåstegsförbränning till ett kommersiellt gångbart koncept krävs dock fortsatta studier. Först och främst måste det tänkta systemet undersökas med avseende på intern värmeekonomi och elverkningsgrad – har inte systemet teoretisk möjlighet att bidra till ökat elutbyte jämfört med traditionell kraftverksteknik bör tekniken inte rekommenderas. Vidare är bränsleval, optimala temperaturer och bränsleuppehållstider i dagsläget till stor del osäkra. Det är exempelvis fortfarande till stor del oklart hur bränslespecifik alkaliavgången är; d.v.s. om den uppdelning av alkalirik och alkalifattig gasström som observerats för avfall i undersökta rostpannor kan extrapoleras till andra alkalirika bränslen. Vidare är alkaliavgången tämligen temperaturberoende. Detta inses genom att återigen studera Figur 1, där ökad temperatur bidrar till ökad alkaliavgång totalt, och framför allt under koksförbränningen. I och med att temperaturen förväntas vara en känslig parameter, förväntas även bränslets uppehållstid i det första omvandlingssteget vara en avgörande parameter. Sammanfattningsvis antas alltså temperatur och uppehållstid, vara viktiga parametrar för att styra separationen till maximal effektivitet i en kommersiell applikation. Denna studie fokuserar därför på att utreda nyttan av tvåstegsförbränning, samt att i pilot- och labbskala undersöka inverkan av bränsle, temperatur och uppehållstid på uppdelningen av alkali mellan gasfas och koksåterstod. I pilotskala används Chalmers pilotanläggning för tvåstegsomvandling av bränsle, i vilken uppdelningen mellan gasfasburen alkali från flyktavgång och koksalkali undersöks för barkpellets vid olika reaktortemperaturer och bränsleuppehållstider. För att möjliggöra en kontrollerad och tidupplöst studie av alkaliavgången vid olika temperaturer för olika bränslen och vid olika omvandlingsregimer genomförs kompletterande försök i labbreaktor. Tillsammans utgör försöksuppställningen ett brett grepp för att öka den viktiga kunskapsbasen kring inverkan av bränsle, temperatur och uppehållstid på alkaliseparation genom tvåstegsomvandling.

#### 3 Metod – utvärdering av tvåstegsomvandling

För att undersöka om tvåstegsomvandling har potential att användas kommersiellt för att separera en alkalifattig gasström ur ett alkalirikt bränsle har tre olika tillvägagångsätt använts:

- systemutvärdering av tvåstegsförbränning
- praktiska försök med tvåstegsomvandling i pilotskala
- praktiska försök med tvåstegsomvandling labbskala

Systemmässigt har värmebalansen hos olika tänkbara tekniska uppställningar modellerats och jämförts med traditionell kraftverksteknik. I de praktiska försöken har olika reaktortemperaturer och bränsleuppehållstider undersökts med syfte att finna trender för driftparametrars inverkan på alkaliseparation. I pilotförsöken har alkalirik barkpellets använts som prototypbränsle medan CFB-cykeln har drivits med träflis av signifikant lägre alkaliinnehåll. I labbförsöken har, dessutom, inverkan på alkaliseparation utifrån bränsleval och omvandlingsmetod studerats, genom en expanderad bränsleförsöksmatris med förbränning, förgasning och pyrolys.

#### 3.1 Systemutvärdering av tvåstegsförbränning

I detta avsnitt utvärderas vilken potential som föreligger för ökad elverkningsgrad i en ångcykel i ett kraftverk med tvåstegsomvandling. För detta ändamål genomfördes simuleringar i processmodelleringsverktyget EBSILON. En viktig del i denna undersökning var att ta reda på hur mycket av energin i bränslet som omvandlas i låg- respektive högtemperaturzonen. En första indikation ges av den proximala bränsleanalysen som visar hur mycket av bränslet som avgår som flyktiga komponenter och som koks. För returträ finns detta givet i Tabell 1. För att simulera en verklig process krävs dock en uppskattning av värmebehovet i de olika processdelarna. Delen där bränslet torkas och avflyktas är endoterm och kräver således värme; denna värme kan tillföras genom partiell förbränning eller indirekt värmning från förbränningszonen. Här undersöks därför hur valet av uppvärmningssätt påverkar elverkningsgraden.

De simulerade fallen är de följande (processuppställningarna finns beskrivna i detalj i Bilaga 1-3):

- 1) Klassisk enstegsförbränning Ångdata: 490 °C 95 bar.
- 2) Tvåstegsomvandling Ångdata: 540 °C 120 bar
- 3) Tvåstegsomvandling Ångdata: 580 °C 160 bar
- 4) Tvåstegsomvandling (med partiell förbränning) Ångdata: 540 C 120 bar

Då alkaliavgången under avflyktningen påverkas av temperaturnivån utgör denna en viktig processparameter för tvåstegsomvandling. Därför undersöktes även hur temperaturen i avflyktningszonen påverkar energiflödena för de olika fallen. Vidare är en tydlig påverkan från temperaturen koksutbytet från bränslet; lägre temperatur ger mer koks, och därmed större del avbränslet som går till förbränningszonen. Detta illustreras i Figur 4 för några olika bränslen, och har tagits till hänsyn i studien.

- Tabell 1. Bränsleanalys som använts vid systemanalys av tvåstegförbränning
- Table 1. Proximate fuel analysis used as basis for the system analysis of two-stage combustion

	Fuktigt	Torrt		Energiuppdelning**			
Bränsle	Fukthalt	Koks	Flykt	Aska	LHV	Koks	Flykt
	[%]	[wt% <sub>daf</sub> ]	[wt% <sub>daf</sub> ]	[wt% <sub>daf</sub> ]	[MJ/kg]	[-]	[-]
RT-flis	23*	18	73.4	8,6	17,32	0.26	0.74

\* Strömberg [16]

\*\* Uppskattad genom antagandet att koksens värmevärde är 32MJ/kg



Figur 4. Koksutbyte för barkpellets, träpellets och RT-flis vid olika temperatur.

Figure 4. Char yield of bark pellets, wood pellets and demolition wood as a function of temperature

#### 3.2 Tvåstegsomvandling i pilotskala

För att undersöka om tvåstegsomvandling med integrerad alkaliseparation är praktiskt genomförbart, samt hur driftförhållanden inverkar på omvandling och alkaliseparation, undersöktes konceptet i pilotskala. Som pilotanläggning användes Chalmers försöksanläggning för indirekt förgasning, och bränslet utgjordes av barkpellets.

#### 3.2.1 Chalmers pilotanläggning för tvåstegsomvandling

Pilotanläggningen för tvåstegsomvandlings illustreras i Figur 5. Chalmersförgasaren (11) (2-4 MW bränsle) är kopplad till en cirkulerande fluidbäddpanna (8-12 MW<sub>th</sub>). Förgasaren fluidiseras med ånga och värms av det cirkulerande bäddmaterialet; bäddmaterialet förs från förbränningsdelen (1) via en cyklon (4) och en partikelfördelare (9). Bränslet som matas till förgasaren omvandlas delvis genom avflyktning och koksförgasning. Den icke omvandlade koksen transporteras med bäddmaterialet tillbaka till förbränningsdelen, där den förbränns tillsammans med bränslet som matas direkt till pannan. För att förhindra gasutbyte mellan förgasnings- och förbränningsdelen, leds bäddmaterialet genom två partikellås (12, 13). Produktgasen från förgasaren leds slutligen via en rågaskanal till pannan för förbränning. Från rågaskanalen kan även gasen provtas genom flera genomföringar. Provtagning av produktgas, rökgas och bäddmaterial genomfördes i detta projekt i tre positioner (A-C) där A indikerar provtagningen från konvektionsstråket (5), B provtagningen från rågasen ca 10m från förgasaren och C bäddprovtagning i partikellåset efter förgasaren.

Rågassammansättning analyserades med mikro-GC i dubbla kolonner för analys av permanenta gaser i rågasen. Den ena kolonnen möjliggör mätning av He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO och CH<sub>4</sub>. Den andra kolonnen detekterar CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> och C<sub>3</sub>H<sub>x</sub>. Mätningen av helium möjliggör dessutom beräkning av gasflödena, då helium använd som spårgas. Den uppmätta heliumkoncentrationen kan då relateras till det injicerade flödet vilket ger totalflödet av permanenta gaser. De kondenserbara komponenterna (vatten och tjära) mättes gravimetriskt efter kylning. Rökgassammansättningen mättes med NDIR analysatorer med avseende på CO, SO<sub>2</sub> och NO samt paramagnetisk analysator för O<sub>2</sub> mätning.



Figur 5. Ritning av Chalmerspannan samt förgasare

#### Figure 5. Scheme of the Chalmers boiler and gasifier

Genom att studera flöden av askkomponenter i pilotsystemet kan en uppfattning fås om hur avgången av aska fördelas mellan för-reaktor och slutförbränning. Flödet av oorganiskt bränslematerial (aska) i pilotanläggningen illusteras i Figur 6. Tillförsel av oorganiskt material sker med bränslet som skall tvåstegsomvandlas och med bränslet som matas in i CFB:n - i detta fall träflis. Från bränslet som tvåstegsomvandlas avskiljs en del av det oorganiska materialet som flygaska eller som gas i förreaktorn. Resterande del förs tillsammans med koksåterstod och bäddsand via partikellåset in till CFB:n. Här tillkommer aska från CFB-bränslet. En del av askan tas ut i kontinuerlig bäddsandsomsättning, varvid resterande aska följer med strömmen som flygaska. I pilotanläggningen återförs gasen från för-steget till fribordet för förbränning, efter diverse provtagningar. Därmed blandas flygaskflödet från CFB:n med produktgasen från för-steget, för att sedan i cyklon delas i å ena sidan sand- och bottenaskflöde, samt å andra sidan rökgas- och flygaskflöde. För att kunna bestämma hur de centrala askkomponenterna under för-steget fördelats mellan gasfas och koksåterstod, krävs att en mätning görs av gasens respektive koksåterstodens innehåll. Detta görs genom utsugsmätning i gasfasen och genom provtagning av den cirkulerande sandbädden i sandlåset mellan för-steget och CFB:n. För att bestämma hur mycket oorganiskt bränslematerial som lämnar koksförbränningen i slutförbränningssteget med rökgaserna, måste dessutom en utsugsmätning göras i rökgaserna från CFB:n. På grund av den mycket besvärliga miljön inne i eldstaden (hög sandkoncentration), kan dock inte mätningen utföras uppströms tillflödet av produktgas från för-steget. Utsugsmätningen genomförs därför längre nedström, varvid avgången från koksförbränningen beräknas utifrån en massbalans över systemet. För att få en jämförelse av hur den totala avgången av askkomponenter eventuellt skiljer sig åt mellan tvåstegsomvandling och enstegsomvandling genomförs även en kompletterande mätning i samma position vid enstegs CFBförbränning.



- Figur 6. Schematisk balans över askflöden (alkali) i Chalmers pilotanläggning för tvåstegsomvandling.
- Figure 6. Schematic flow balance of ash components in the Chalmers pilot plant for twostage fuel conversion.

#### 3.2.2 Försöksmatris i pilotanläggningen

Fem test genomfördes i pilotanläggningen, från vilka de viktigaste driftsparametrarna för för-steget (förgasaren) ges i Tabell 2. Varierade parametrar var temperatur och uppehållstid. För samtliga försök fluidiserades förgasaren med ånga.

Som bränsle användes barkpellets; se Tabell 3 för sammansättning. Barkpellets har relativt hög alkali- och klorhalt jämfört med t.ex. stamved, vilket gör det till ett utmanande bränsle och därmed av intresse för tvåstegsomvandling.

Tabell 2. Driftparametrar i för-reaktor för genomförda försök i pilotanläggning

Försök nr.	1	2	3	4	5
Test id	L760	K760	L820	K820	XL820
Datum	22-mar-	21-mar-	23-mar-	20-mar-	27-mar-
	2012	2012	2012	2012	2012
Viktiga parametrar för avflyktnings	s-reak.torn				
Relativ uppehållstid för	Lång	Kort	Lång	Kort	Extra
bränslet i avflyktningsdelen.					lång
Temperatur (°C)	760	760	820	820	820
Bäddmaterialflöde (ton/h)	13.8	17.1	19.7	24.2	20,6
Bränslematning (kg/h)	252	249	256	235	252
Datum	22-mar-	21-mar-	23-mar-	20-mar-	27-mar-
	2012	2012	2012	2012	2012

Table 2. Operational data for the test runs in the pre-reactor of the pilot plant

#### Tabell 3. Bränsleanalys, med avseende på oorganiska komponenter, för de använda bränslena under pilotförsöken

Table 3. Fuel analysis, as inorganic content of the test fuels in the pilot trials

	Barkpellets	Träflis	Träpellets
Total askhalt, torrt bränsle (vikt-%)	3,9	1,0	1,0
Klor (vikt-%)	0,02	< 0,01	0,01
Svavel (vikt-%)	0,03	0,01	< 0,01
Kalcium (vikt-%)	0,98	0,24	0,11
Natrium (vikt-%)	0,04	< 0,01	< 0,01
Kalium (vikt-%)	0,22	0,12	0,08
Fosfor (vikt-%)	0,05	0,02	< 0,01

Variation i uppehållstid uppnådes genom ändring i bäddmaterialflödet. Flödet av bäddmaterial mättes genom att stoppa fluidiseringen av partikellåset efter förstegsreaktorn, vilket förhindrar materialet att återvända till förbränningsdelen. I och med detta töms eldstaden successivt på bäddmaterial, vilket resulterar i minskat tryckfall över dess höjd. Utifrån denna tryckfallsförändring beräknas ett cirkulationsflöde. Medeluppehållstiden för bäddmaterialet i för-reaktorn beräknades utifrån detta cirkulationsflöde för Försök 1-4 till 2,5 – 4,4 minuter. I detta arbete antas uppehållstiden för bränslet vara proportionell mot bäddmaterialflödet; exakta uppehållstider kan inte fastställas, men ett högre bäddmaterialflöde antas ge en kortare uppehållstid för bränslet. För att ytterligare förlänga bränslets uppehållstid så användes i Försök 5 ett hinder i bädden under. Hindret placerades så att bränslet förhindas att flyta på ytan av sanden, utan tvingas ned i bädden och får således en extra lång uppehålltid.

Som referensfall för förbränning i enbart CFB:n användes riven bark av 53 % fukthalt samt träpellets. Riven bark användes för att uppnå den fukthalt som pannan är designad för, och på så vis undvika de extrema eldstadstemperaturer som torr barkpellets skulle ge upphov till. Då den rivna barken visade sig vara mycket problematisk att mata in till pannan användes även en mindre del träpellets för stabilisering av driften. 1670 kg/h riven bark och 350 kg/h träpellets användes, vilket sammanlagt motsvarar ca 6 MW termisk effekt. Övriga driftsparametrar finns sammanfattade i Tabell 4.

Tabell 4. Driftparametrar pannan i referensfallet mot pilotförsöken

Drift- parametrar	T <sub>bädd</sub> [°C]	T @ position A [°C]	Effekt [MW]	O2- överskott [vol-%]	Basbränsle [kg/h]	Tillsats av träpellets [kg/h]		
12-April-2012	810	280	Ca. 6	7	1670	350		

Table 4.	Operational data during reference test in the CFB
----------	---

#### 3.2.3 Provtagning och analys av alkali i gasfas (position A och B)

För att bestämma hur stor andel av bränslets oorganiska innehåll som avgår till gasfasen i de två omvandlingsstegen genomfördes provtagningar av gasburna partiklar i punkt A i förbränningsrökgaserna och i punkt B efter för-reaktorn, enligt beskrivet i Figur 5, för alla de fem försöken. Provtagningsplatsen för punkt B i produktgaskanalen, c.a. 10 m nedströms för-reaktorn, illustreras i Figur 7.

Provtagningen av produktgas efter förreaktorn är komplicerad; temperaturen är hög och produktgasen är både hälsofarlig och explosiv, samt innehåll av tjära och ånga riskerar att kondensera i mätutrustningen. Produktgasen måste därför provtas via en gastät ventil och kan därefter inte omgående kylas till en nivå som är normal för mätning av partikelutsläpp i t.ex. kylda rökgaser från normal förbränning. De molekylärt tunga tjäror som finns i gasen börjar kondensera vid cirka 350°C, enligt tidigare erfarenheter, vilket riskerar fånga gasburna partiklar och orsaka störande avlagringar på mätutrustningen. Därför provtogs gasen med en uppvärmd sond, se Figur 8. Sonden sattes in i gaskanalen genom ett kvävesköljt gaslås, varefter anslutningen tätades med mutter och bussning. Det inre sondröret, genom vilket gasen sugs ut, värms genom elektrisk motståndsuppvärmning, så att gasflödet lämnar sonden vid en temperatur av 350°C. Temperaturen mäts i mitten av sonden med en termogivare, från vilken en styrkrets reglerar uppvärmningen av sonden, medan den vattenkylda manteln möjliggör hantering av sonden med händerna. Vidare är sonden utformad så att gasen provtas iso-kinetiskt. Det vill säga att gasen extraheras med uppskattningsvis samma flödeshastighet och riktning som huvudflödet inuti kanalen. I praktiken uppnås detta genom att använda en specifik sondspets, se Figur 9. Vid provtagning riktas sondspetsen mot flödesriktningen. Tvärsnittet hos sondspetsen väljs så att samma flödeshastighet uppnås i sondspetsen som i det uppskattade flödet i gaskanalen. Proceduren innebär att det extraherade provet förväntas representera partikelsammansättningen hos huvudflödet, med avseende på partikelstorleksfördelning.



Figur 7. Genomföring för provtagning av gasburna partiklar efter för-reaktorn.

Figure 7. Sampling gate for gas laden particles, situated downstream the pre-reactor.



Figur 8. Provtagningssond för gasburna partiklar Figur 9. Sondspets för iso-kinetisk efter för-reaktorn provtagning.

### Figure 8. Probe for sampling of entrained particles Figure 9. Probe tip for iso-kinetic downstream the pre-reactor. sampling of gases.

För avskiljning av de gasburna partiklarna från flödet i punkt B vid den aktuella temperaturnivån, tillverkades en partikelseparationsenhet, se Figur 10 och Figur 11. Gasflödet passerar först en cyklon för avskiljning av partiklar större än 10 µm, varefter de mindre partiklarna separeras i en lågtrycksimpaktor (LPI). I impaktorn separeras partiklarna från gasen i 13 fraktioner, med avseende på partikelstorlek. I varje impaktorsteg, se Figur 12, ökas flödeshastigheten av gasen, vilken riktas vinkelrät mot en impaktionsplatta.

Hastighetsökningen åstadkoms antingen genom att antalet kanaler, genom vilka gasen passerar, reduceras. Eller så reduceras kanalernas diametrar. Genom att lättare partiklar uppvisar lägre tröghetskrafter vid rörelser, krävs högre hastigheter för att dessa partiklar ska landa (impaktera) på impaktionsplattan, istället för att vika av och fortsätta följa gasflödet. I de första stegen impakterar och samlas därmed de största partiklarna upp. För varje efterföljande nivå urskiljs allt lättare fraktioner på respektive nivås impaktionsplattor. Efter att provtagningen slutförts demonteras cyklon och impaktor, och innehållet analyseras gravimetriskt och kemiskt. Den gravimetriska analysen tillsammans med den totala gasmängden som sugits ut ger totalkoncentration av partiklar. Den fördelade massan ger dessutom viktig information om hur stor del av den infångade massan som befunnit sig i gasfas och hur stor del som är flygaska eller andra större partiklar. Den kemiska analysen av varje fördelningsnivå ger dessutom svar på hur alkali, svavel och klor är fördelat mellan storleksfraktionerna. För ytterligare grundläggande information kring LPI-tekniken hänvisas till urval av tidigare vetenskapliga studier inom området [17]-[21]. För praktisk information kring handhavande, rekommenderas information från tillverkaren [22].



Figur 10. Schematisk beskrivning av partikelprovtagning efter förreaktorn.

Figure 10. Schematic description of the setup for sampling of particles after the pre-reactor.



Figur 11. Partikelseparationsenhet för hög temperaturnivå. a) DLPI b) cyklon, c) luftkyld värmeväxlare.

Figure 11. High-temperature particle separation unit. a) DLPI b) cyclone, c) air cooled heat exchanger



- Figur 12. Lågtrycksimpaktor (LPI). Partiklarna landar på impaktionsplattorna. Gasens flödeshastighet ökas gradvist genom impaktorn genom att anpassa munstyckshålens antal och storlek.
- Figure 12. Low pressure impactor (LPI). Particles are sampled onto the impaction plates. The superficial velocity of the gas flow is by cascade increased through the impactor by adjusting the number and size of holes in each nozzle stage.

Efter impaktorn passerar gasen genom två reningssteg för att skilja ut tjäror och vattenånga, innan den via gaspumpen släpps till säkert avlopp. Figur 10 och Figur 11 visar en luftkyld offervärmeväxlare samt en kondensationsflaska i isbad. Provtagningssystemet från sond till och med impaktor hålls uppvärmt till ca 350°C under provtagningarna för att undvika tjärkondensation. Detta görs med elektriska värmemantlar och värmeband. Den höga temperaturnivån ställer dock höga krav på utrustningen. Gummipackningar och infettade polykarbonatfolier, vilka normalt används vid provtagning vid lägre temperaturnivåer (< 200°C) för att täta impaktor respektive samla in partiklar i impaktorstegen, måste ersättas. För tätning av impaktor utvecklades nya grafitpackningar, och aluminiumfolie användes istället för polykarbonatfolier.

Provtagning av partiklar i rökgaserna från CFB-pannan genomförs i punkt A, markerad i Figur 5, efter cyklonavskiljning av den cirkulerande bäddsanden. I punkt A är rökgaserna i praktiken fullständigt utbrända och har lågt inert partikelinnehåll, jämfört med provtagning nedströms för-reaktorn (punkt B). Inte minst är gasen vid betydligt lägre temperatur (ca 120°C). Det innebär att partikelprovtagningen i punkt A är betydligt mindre komplicerad, jämfört med punkt B. Provtagningssystemet illustreras i Figur 13 och Figur 14 och utgörs av en uppvärmd sond (120°C) med sondspets för iso-kinetisk provtagning, följd av en LPI (120°C) samt en pump. Själva provtagningen av partiklar sker med samma princip som beskrivits i Figur 12 för LPI-separation av partiklar i gasen efter för-reaktorn. Då temperaturen i impaktorn är lägre än vid provtagning i punkt B påverkas masstorleksfördelningen över impaktionsplattorna så att strömningshastigheten genom munstyckena blir lägre. Detta påverkar vilken impaktionsplatta partikelmassan hamnar på. En praktisk och underlättande detalj är dessutom att den lägre temperaturen medför att gummipackningar och infettad polykarbonatfilm kan användas.





- Figur 13. Schematisk beskrivning av partikelprovtagning i rökgaskanalen
- Figur 14. Uppställningen vid provtagning av partiklar i rökgaskanalen.
- Figure 13. Schematic description of set-up for sampling of particles from the fluegas duct.

Figure 14. Instrument set-up during sampling of particles from the flue-gas duct.

#### 3.2.4 Provtagning av koksåterstod för alkalianalys (position C)

För att analysera flödet av oorganiska ämnen som lämnar förreaktorn i form av koks provtogs bäddmaterial från partikellåset nedströms förreaktorn, indikerad som C in Figur 5. Provtagningen genomfördes med en vattenkyld dubbelmantlad sond, se Figur 15. I sonden kyls provet snabbt, så att omvandlingsreaktionerna avstannar och provet och kokshalten förblir representativt.

Provet består av både sand och koks, varav det senare skiljs av genom att hälla provet genom en 1-mm-sikt. Koksfraktionen mindre än en millimeter fångas därmed inte upp. Emellertid har tidigare försök med reaktorn visat sig i tidigare försök att denna fraktion är försumbar vid pelletsdrift, på grund av pelleten bildar koks av hård struktur.



Figur 15. Provtagningssond för bäddmaterial från pilotförsöken. Figure 15. Probe for bed material sampling during the pilot scale test runs.

#### 3.3 Tvåstegsomvandling i labbskala

Tvåstegsomvandling för alkaliseparation har i labbskala testats för olika bränslen vid olika temperaturer, kemisk miljö och uppehållstid. Bränslena som testats är barkpellet, träpellets och halmpellets. Labbförsök genomfördes med dessa bränslen i två varianter, vilka kortfattat presenteras nedan, samt delges i detalj i kap 3.3.1 – 3.3.3:

- ICP-MS- analys av gaser från pyrolys, förbränning och förgasning Bränslena förgasades, förbrändes eller pyrolyserades i reaktorn vid 700 och 900°C, för att utöka intervallet från området 760 - 820°C från pilotskaleförsöken. Under försöken var gasflödet i reaktorn ca 15 normalliter (gas) per minut (lpm). Bark förgasades även under FB-förhållande, vid 760 och 820°C.
- 2) Koksanalys vid förgasning av bark Bark förgasades vid 700 och 900°C. Uppehållstiderna var 1,5, 3 och 5 minuter.

Alla bränslen som testats har varit i form av pellets av diameter 8 mm. Bränsleanalyser för dessa bränslen återges i Tabell 5. Vid försöken användes ca 2 g bränsleprov som nedsänktes i reaktorn i en korg tillverkad av ett finmaskigt metallnät (SS-310), se Figur 16.



Figur 16. Korg för tillförsel av bränsle under försöken. Figure 16. Fuel basket used in experiments.

Tabell 5. Bränsleanalyser

Table 5. Fuel Analyses.

	Bark-	Halm-	Trä-
	pellets	pellets	pellets
Fukthalt (mass-%)	(?)	10.4	8.0
Askhalt (mass-%, tort bränsle)	3,9	4.6	0.3
Grundämnesanalysis			
(mass-%, torrt bränsle)			
С	52.5	47.2	50.5
Н	5.8	5.8	6.1
0	37.0	41.4	43.3
S	0.03	0.05	<0.01
N	0.51	0.49	0.06
Cl	0.02	0.30	<0.01
Askanalys (550°C)			
(mg/kg torrt bränsle)			
К	2200	6540	292
Na	410	238	27
AI	1010	193	24
Si	4900	11300	123
Fe	500	118	25

Са	9500	3360	636
Mg	810	755	101
P	500	429	35
Ti	39	14	3
Ва	130	34	11
Lägre värmevärde (LHV) (MJ/kg torrt bränsle)	19.5	17.5	18.8

#### 3.3.1 Labbförsöksuppställning med ICP-MS-analys

En förenklad skiss av den försöksuppställning som användes under labbförsöken för tvåstegsomvandling för alkaliseparation med ICP-MS-analys visas i Figur 17. Förbränningsreaktorn består av en vertikal cylinder med en inre diameter av drygt 6 cm och en längd på ca 1,2 m. På halva höjden finns en porös platta som fördelar luften och bär upp nätkorgen med bränsle under experimenten. Den porösa plattan kan bära en fluidiserad sandbädd, men de försök som rapporteras här utfördes utan fluidiserad bädd för att undvika sekundära reaktioner med bäddmaterialet, vilket skulle kunna försvåra utvärderingen.



Figur 17. Försöksuppställning Figure 17. Experimental set-up

Den cylindriska reaktorn är omgiven av en regulatorstyrd elektrisk ugn som kan ge godtycklig temperatur upp till 1100°C. Reaktorns inlopp och utlopp är försedda med vattenkylning. Ingående gasflöden genom reaktorns botten kontrolleras med massflödesregulatorer och utgör vanligtvis en blandning av kvävgas och luft för att uppnå en fördefinierad syrekoncentration. Vid reaktorns utlopp på ovansidan extraheras rökgasprover med två separata sonder. Flödet från den ena sonden passerar ett uppvärmt keramiskt filter och en kondensor innan den analyseras med avseende på O<sub>2</sub> och CO/CO<sub>2</sub>.

I den andra sonden späds och kyls gasen med ett kvävgasflöde för att få partikelbildande reaktioner att avstanna. Syftet med spädsonden är dels att kondensera ut eventuell gasformigt alkali (genom kylning) samt att minska sannolikheten för agglomeratformande kollisioner mellan små kladdiga partiklar (genom spädning). Eftersom spädgasen tillförs rökgasen genom ett poröst metallrör så fastnar minimalt med beläggningar inuti själva sonden.

Flödet genom spädsonden drivs av en ejektorpump vid utloppet av rökgasutsuget. En del av det utspädda gasflödet leds av till en CO2-analysator, vars värden används för att bestämma utspädningsgraden i spädsonden genom att jämföra med CO<sub>2</sub> koncentrationen i reaktorn (separat mätning). Det utspädda rökgasflödet, efter spädsonden, tillförs sedan en intern standard (IS) med en bärgas av argon ( $F_n$  i Figur 17). I föreliggande försök används rubidium som IS eftersom det är en alkalimetall som förväntas uppträda ungefär som natrium och kalium i ICP-MS instrumentet och som inte förekommer i någon större utsträckning i bränslet. Aerosolen med Rb skapades i en ultraljudsnebulisator. Vanligtvis är det den nebuliserade vätskan som analyseras med ICP-MS instrumentet, men här används den enbart för att tillföra en IS. Anledningen till en kontinuerlig tillförsel av intern standard är att under tiden som experiment pågår kan känsligheten hos ICP-MS instrumentet driva något. Om så sker kan uppmätta koncentrationer i efterhand korrigeras med uppmätta koncentrationer av IS. De grundläggande antagandena är att eventuell känslighetsdrift är proportionell för alla ämnen som studeras, samt att den verkliga koncentrationen av IS är konstant i provgasen. Dessa antaganden kan ifrågasättas, men de utgör inte de största osäkerheterna i mätmetoden. Från den utspädda gasen, med tillförd IS, sugs ett litet gasflöde med en peristaltisk pump in till ICP-MS instrumentet (F<sub>p</sub> i Figur 17). Anledningen till att det behövs en pump för detta är att det behövs ett övertryck (förhållande till omgivningen) för tillförsel av provgas in i ICP-MS instrumentet medan det är undertryck i gasledningen från spädsonden.

#### 3.3.2 Koksanalys vid förgasning av bark

Bränslekoks för gravimetrisk analys och analys av alkaliinnehåll producerades genom förgasning av bränslepellets i samma labb-reaktor som beskrivs i Kapitel 3.3.1. Uppehållstiderna för förgasningen var 1,5, 3 och 5 minuter vid 700 respektive 900°C. Som förgasningsmedium användes 80 % vattenånga i kvävgas. Innan försöken torkades pelleten i 105°C till konstant massa. Vid respektive förgasningsförsök sänktes mellan 3 och 4 gram torkat bränsle ned i reaktorn via en trådkorg, se Figur 16. Efter den önskade uppehållstiden togs korgen upp och dess innehåll kyldes hastigt ned i en kall kväveström. Den erhållna koksen vägdes därefter för beräkning av omvandlingsgrad. Omvandlingsgrad (X) definieras här som andelen omvandlad massa av ursprunglig massa torrt bränsle. Alltså

$$X = \left(\frac{m_B - m_r}{m_B}\right) \times 100\%,$$

där  $m_{\rm B}$  and  $m_{\rm r}$  är ursprunglig massa torrt bränsle respektive massan av återstoden.

#### 3.3.3 Kemisk analys av prover

Proverna från pilotskaleförsöken och från labbskaleförsöken analyserades kemiskt med olika analysmetoder, vilka presenteras nedan.

#### 3.3.3.1 XRF Våglängdsdispersiv röntgenflourescens

Konventionell våglängdsdispersiv XRF (röntgenfluorescens) analyserar ytskiktet under vakuum eller heliumatmosfär och är applicerbar på ca 70 av de 80 allmänt förekommande grundämnena i periodiska systemet. Viktiga grundämnen som inte mäts är dock B, C, N, O och F. Metoden bygger på att atomer fluorescerar med specifika våglängder då de exciteras av röntgenstrålning.

I detta projekt användes en relativt ny metod med ny teknik – handhållen XRF. Handhållna XRF:er har funnits tillgängliga på marknaden under ca 15 år men medan detektionsgränsen för tunga grundämnen har varit god har den varit betydligt sämre för lätta grundämnen. Handhållna XRF har dock förbättrats avsevärt och kan numera med god noggrannhet detektera lättare ämnen. Detta görs genom att använda ny teknik. En ny typ av detektor kallad GOLDD (Geometrically Optimized Large Drift Detector) har utvecklats, vilken är 10 ggr snabbare än de tidigare använda detektorerna av typen Si-PIN och 3 ggr mer exakta än de konventionella SDD (Smaller Drift Detectors) detektorerna. SDD detektorer (och GOLDD) har så stor kapacitet att processa inkommande signaler att dess fulla kapacitet inte utnyttjades fullt ut i äldre handhållna XRF p.g.a. den låga excitationsintensiteten. Excitationsintensitenen är exponentiellt proportionell mot excitationspotentialen. En ökning av excitationspotentialen ger betydligt större effekt än en ökning av röntgenrörsströmmen med samma storlek. En ökning av excitationspotentialen åstadkoms genom att använda 50 kV-röntgenrör i stället för 40 kV-röntgenrör som tidigare används. Utvecklingen av detektorer har bidragit till framtagande av en större aktiv yta som gör att 2,5 ggr mer av signalen mäts. Detektorn har också flyttats närmare provet genom ny design. Förbättringarna har gjort att grundämnen fr.o.m. Mg (12) kan analyseras, utan att använda He som skyddsgas eller att mätningen måste ske i vakuum. Tidigare har inte Cl, S, P, Al eller Mg kunnat mätas tillfredsställande med handhållna XRF.

#### 3.3.3.2 ICP-MS-analys

ICP-MS beskrivs schematiskt i Figur 18. Ett induktivt kopplat plasma är ett plasma som aktiveras (joniseras) genom induktiv uppvärmning av gasen med en elektrisk spole, och innehåller tillräcklig koncentration av joner och elektroner för att göra gasen elektriskt ledande. Det plasma som används i spektralanalys är i huvudsak elektriskt neutralt, varje positivt laddad jon balanseras av en fri elektron. I dessa plasman är de positiva jonerna nästan alltid enkelvärt positivt laddad, så det finns nästan lika många av joner som fria elektroner i varje volymenhet av plasmat.

Ett induktivt kopplat plasma (ICP) för spektrometri upprätthålls i en "fackla" som består av tre koncentriska rör, vanligtvis tillverkade av kvarts (till vänster i Figur 18). Änden av denna brännare är placerad inuti en induktionsspole som matas med en högfrekvent elektrisk ström (vanligtvis 27,12 MHz). Ett flöde av argongas (typiskt 14-18 dm<sup>3</sup>/min) tillförs mellan de två yttersta rören i brännaren och en elektrisk gnista anbringas under en kort tid för att införa fria elektroner i gasströmmen. Dessa elektroner accelereras först i en

riktning och sedan i den motstående från det högfrekventa magnetfältet alstrat av induktionsspolen. De accelererade elektronerna kolliderar med argonatomer, och ibland orsakar en kollision att en argon atom blir av med en elektron. Den frigjorda elektronen accelereras även den av magnetfältet. Processen fortsätter tills hastigheten för bildandet av fria elektroner balanseras av hastigheten för rekombination av elektroner och argonjoner. Detta bildar ett plasma som består mestadels av argonatomer med en mindre fraktion av fria elektroner och argonjoner. Temperaturen i det bildade plasmat är mycket hög, i storleksordningen upp till 10 000 K.



Figur 18. Schematisk figur av ett ICP-MS instrument. Figure 18. Schematic of an ICP-MS instrument

Trots den höga temperaturen kan plasmat hållas kvar i kvartsbrännaren eftersom gasflödet mellan de två yttersta rören skiljer plasmat från väggarna i facklan. Ett andra flöde av argon (ca 1 liter per minut) tillförs mellan det centrala röret och det mellanliggande röret för att hålla plasmat borta från änden av det centrala röret. En tredje flöde (även detta ca 1 liter per minut) av gas införs i det centrala röret i facklan. Detta gasflöde passerar genom plasmats centrum, där den bildar en kanal som är svalare än omgivande plasma men ändå mycket varmt. Provet som skall analyseras införs i denna centrala kanal, vanligtvis som en dimma av vätska (aerosol) som bildats av ett flytande prov i en nebulisator. Då provet når plasmat förångas det; även eventuellt fasta ämnen förångas och bryts ned till atomer. Vid de temperaturer som råder i plasma blir en stor andel av atomerna joniserade till, för det mesta, envärda joner. Hur stor andel av atomerna som blir joniserade i plasmat varierar mellan olika grundämnen.

Joner extraheras från plasmat genom en serie av koner. I den stråle av joner som fokuseras in i massanalysatorn är det viktigt att först avskilja de positiva jonerna från störande UV fotoner, energirika neutrala atomer och eventuella fasta partiklar. En metod, som tillämpas i instrumentet i föreliggande projekt, är att använda en hexapol för att styra jonerna längs en väg bort från banan för fotoner och neutrala partiklar. I hexapolen finns även en s.k. kollisionscell, som fylls upp med en blandning av He och  $H_2$ , med syfte att avlägsna störande joner, och ytterligare minska analysatorns brusnivå.

Efter kollisionscellen når jonerna själva masspektrometern, som vanligtvis utgörs av en kvadrupol (högra delen av Figur 18). Jonerna separeras i denna på basis av deras massa-tillladdningsförhållande varefter en detektor erhåller en jonsignal proportionell mot koncentrationen. Vanligtvis är masspektrometern inställd för att detektera positiva joner då detta är vanligast förekommande. Tyvärr medför detta att det är svårt att detektera klor som helst bildar negativa joner.

Kvantitativ bestämning av koncentrationen i ett prov sker genom kalibrering mot referensmaterial som innehåller kända koncentrationer av en eller flera grundämnen.

#### 4 Resultatredovisning

#### 4.1 Systemanalys av tvåstegsomvandling

I detta avsnitt sammanfattas resultaten från processimuleringarna. Resultaten är giltiga för returträ och presenteras i form av elverkningsgrader. Dessa verkningsgrader bör främst tolkas relativt varandra, d.v.s. som jämförelser snarare än absoluta värden. Resultaten, vilka finns sammanfattade i Tabell 6, visar övergripligt att värmebalansen för tvåstegsförbränning kan slutas och att en ökning av elverkningsgraden med mer än tre procentenheter skulle kunna vara möjlig med, jämfört med enstegsomvandling.

Table 6.
 Results from heat balance modeling of a one-step vs. two-step conversion, coupled to a non-optimized steam cycle for solely electricity production

	Enstegs- omvandling	Tvåstegs- förbränning
Elverkningsgrad (%)	34.9	38.4
Värmebehov i för-reaktorn	-	14
(MJ/MJ torrt bränsle)		
Bränsleomvandling i för-reaktorn	-	79
(MJ/MJ torrt bränsle)		
Bränsleomvandling i slut-reaktorn	100	21
(MJ/MJ torrt bränsle)		
Energiinnehåll i gasen från för-	-	93
reaktorn (MJ/MJ tort bränsle)*		
Energiinnehåll i gasen från slut-		7
reaktorn (MJ/MJ tort bränsle)		

Simuleringsresultaten från fall 1-4, vilka definieras i Kapitel 3.1, sammanfattas i Figur 19. Möjligheten med tvåstegsförbränning att höja ångdatan ger, som väntat, högre elverkningsgrader. Simuleringarna visar dessutom att jämförbara verkningsgrader kan uppnås vid värmeförsörjning av förreaktorn genom både partiell förbränning och indirekt uppvärmning med bäddsand.

Tabell 6. Resultat från värmebalansmodellering av en-stegs och tvåstegs förbränning, kopplat till en icke optimerad ångcykel för produktion av enbart el



- Figur 19. Elverkningsgrad för de olika ångsidiga alternativen; tvåstegsomvandling vid indirekt uppvärmning av för-reaktorn (540° C, 120 bar samt 580° C, 160 bar) och direkt uppvärmning (540° C, 120 bar), samt enstegsomvandling (440° C, 95 bar). RT-flis.
- Figure 19. Electrical efficiency for different steam side configurations; two-stage conversion with in-direct heating of pre-reactor (540° C, 120 bars and 580° C, 160 bars), twostage conversion with direct heating of pre-reactor (540° C, 120 bar) and one-stage conversion (440° C, 95 bar) - demolition wood

Figur 20 visar hur valet av temperatur i för-reaktorn påverkar verkningsgraden. Resultaten visar att endast en marginell skillnad föreligger mellan 550-700°C. Vid fallet med 830 °C räcker dock inte bränslevärmen till för att driva omvandlingen i för-reaktorn, och därför krävs i ett sådant fall en lägre bränslefukthalt. Förändringen i verkningsgrad vid detta fall är således endast avhängig den minskade fukthalten.



Figur 20. Elverkningsgrad som funktion av temperaturen i för-reaktorn – RT-flis. Figure 20. Electrical efficiency as effect of temperature in the pre-reactor- demolition wood.

#### 4.2 Tvåstegsomvandling i pilotskala

#### 4.2.1 Generella driftresultat

I Figur 21 visas energiandelen för respektive gaskomponent som bildats under avflyktningssteget. Summan av varje stapel motsvarar således den kemiska verkningsgraden för den kalla produktgasen. Försök 1 och 2 genomfördes vid en relativt lägre förgasartemperatur (760 °C). En jämförelse mellan dessa fall ger att en högre verkningsgrad åstadkommits vid fallet med lägre bäddmaterialflöde (Försök 1). Försök 3 och 4 utfördes vid en relativt högre förgasartemperatur (820 °C), men visar samma förhållande mellan bäddmaterialflöde och verkningsgrad. Vidare ses en trend med ökad verkningsgrad vid ökade temperaturer. Försök 5 representerar dessutom extra lång uppehållstid (efter installerad reaktorbaffel), vilket verkar inverka positivt på verkningsgraden, jämfört med motsvarande Försök 3.



## Figur 21. Andel energi av bränslet som frigörs i för-steget [MJ/MJ<sub>daf</sub>] (LHV) under försöken 1-5 i pilotskala.

Figure 21. Energy fraction[MJ/MJ<sub>daf</sub>] (LHV) in the dry raw gas during tests 1-5 in pilot scale

Gassammansättningen för den permanenta gasen vissas i Figur 22. Den tydligaste trenden som kan ses är att kvoten  $H_2/CO$  ökar med ökad reaktoruppehållstid.



Figur 22. Gaskoncentrationer av torr rågas under försöken 1-5 i pilotskala Figure 22. Gas concentrations in the dry raw gas during tests 1-5 in pilot scale

#### 4.2.2 Gasburna partiklar efter försgasarreaktor (position B)

#### 4.2.2.1 Partikelstorleksfördelning

Figur 23 visar masstorleksfördelningen av partiklar i mätpunkten B. Allmänt gäller att de submikrona partiklarna har bildats av ämnen som varit i gasfas i förgasningsreaktorn och kondenserat ut nedströms denna; d.v.s. i gaskanalen eller i samplingssystemet till impaktorn. Supermikrona partiklar har varit i fast fas under hela processen. I de aktuella mätningarna visar sig detta i att man får två toppar: en med ett maximum mellan partikelstorlekar på 0,1 och 1 µm och en med maximum vid partikelstorlekar >1 µm.



Figur 23. Masstorleksfördelning vid mätpunkt B nedströms för-reaktorn. Figure 23. Mass size distribution at sampling position B, downstream the pre-reactor.

Mätningarna gjorda vid 760 °C ger en högre partikelkoncentration, >400 mg/Nm<sup>3</sup>, vid de submikrona storlekarna än vid 820 °C, 150 – 200 mg/Nm<sup>3</sup>. Mätningen gjord vid 820 °C under extra lång uppehållstid undantaget.

#### 4.2.2.2 Kemiska analyser

Andelen K, Ca, S och Cl i partiklar av olika storlek visas i Figur 24-Figur 27. Som väntat finner man K och Cl i de submikrona partiklarna och Ca i de supermikrona. S återfinns i båda partikelstorlekar. De högsta K-koncentrationen bland de submikrona partiklarna återfinns vid 760°C: c:a 6,7 vikt-% jämfört med c:a 3 vikt–% under kort uppehållstid vid 820 °C och 4 vikt-% under den längre uppehållstiden vid 820°C. Noteras bör också att topparna vid 760°C är något förskjutna åt de större storleksfraktionerna: c:a 0,15 µm, jämfört med c:a 0,075 µm vid 820°C. Undantaget är åter XL820: 0,25µm.

Också bland S-analyserna, Figure 26, återfinns de högsta halterna vid de lägre temperaturerna: 11,7 vikt-% i K760 och 7,2 vikt-% vid L760. Dock är topparna förskjutna: c:a 0,15  $\mu$ m vid den kortare upphållstiden och 0,25 – 0,50  $\mu$ m vid den längre uppehållstiden. Analysen från försöket vid hög temperatur och kort uppehållstid uppvisar två submikrona toppar med c:a 3 vikt-%: en vid 0,1  $\mu$ m och vid c:a 0,45  $\mu$ m. Vid lång uppehållstid visar den submikrona toppen vid 0,1  $\mu$ m att S-koncentrationen är c:a 5,3 vikt-%. Toppen vid extra lång uppehållstid är förskjuten mot 0,45  $\mu$ m och halten är c:a 5,2 vikt-%.

För Cl-analyserna kan ingen temperaturtrend utskiljas, Figur 27, men halterna ökar med ökad uppehållstid. Koncentrationerna varierar från c:a 3-3,2 för de korta uppehållstiderna till 4-4,7 vikt-% för de längre uppehållstiderna. Toppen för analysen från försöket vid 820°C under extra lång uppehållstid är något förskjuten mot de större partikelfraktionerna.

Detta pekar på att kalium-klor föreningar, som t.ex. KCl och kalium-svavel föreningar som exempelvis  $K_2S$  har befunnit sig i gasfas i förgasningsreaktorn. Teoretiskt kan all Cl vara bundet till K, men S måste vara bundet också till någon annan katjon.

Ca är delvis förenat med S och föreligger i fast form under förgasningen. Si och P återfinns liksom Ca bland de supermikrona partiklarna. Att Si återfinns bland den supermikrona storleksfraktionen typer på sandöverbäring från förgasarbädden.

Både K- och S-analyserna uppvisar, undantaget XL820, de högsta halterna för respektive ämne vid 760 °C, Halterna för K och Cl ökar när uppehållstiden ökar.

Det kan tyda på att KCl ångar av från bränslet, och ju längre tid det får pågå desto mer övergår till gasflödet snarare än stannar i koksen.



Figur 24. Massandel kalium avsatt mot partikelstorlek vid mätpunkt B nedströms för-reaktorn.

Figure 24. Mass fraction of potassium versus particle size at sampling position B, downstream the pre-reactor



Figur 25. Massandel kalcium avsatt mot partikelstorlek vid mätpunkt B nedströms för-reaktorn.Figure 25. Mass fraction of calcium versus particle size at sampling position B, downstream the pre-reactor.



Figur 26. Massandel svavel avsatt mot partikelstorlek vid mätpunkt B nedströms för-reaktorn.Figure 26. Mass fraction of sulphur versus particle size at sampling position B, downstream the pre-reactor.



Figur 27. Massandel klor avsatt mot partikelstorlek vid mätpunkt B nedströms för-reaktorn.
 Figure 27. Mass fraction of chlorine versus particle size at sampling position B, downstream the pre-reactor.

#### 4.2.2.3 Lokala massflöden efter förgasaren

Figur 28 - Figur 31 visar massflödet av K, Ca, S och Cl avsatt mot partikelstorlek. Detta erhålls genom att ta produkten av värdena i Figur 23 (masstorleksfördelning) och i exempelvis Figur 24 (andel K i olika partikelstorlekar) och multiplicera med gasflödet i mätpunkten.

Figur 28 visar submikrona och supermikrona toppar för K-flödet. Bortsett från försöket XL820 är K-flödet vid 820°C lägre för de submikrona partiklarna, <1000 mg/h, än vid 760 °C >4000 mg/h. Vid de supermikrona storlekarna uppvisar endast L760 ett högre K-flöde. Massflödena tenderar att öka med med ökad uppehållstid vid samma temperatur.

Svavelflödet, Figur 30, är högre vid 760°C: >6700 mg/h för de submikrona storlekarna järmfört med <2000 mg/h vid 820 °C. För de supermikrona fraktionerna är massflödena c:a 21000 mg/h vid 760°C och c:a 13000 mg/h vid 820°C. Massflödena ökar med med ökad uppehållstid för samma temperatur.

Figur 31 visar massflödet av Cl. Undantaget XL820 är massflödet högre vid lägre temperatur för de submikrona storlekarna. Vid 760°C är flödena 1600-2500 mg/h jämfört med <800 mg/h vid 820 °C. Massflödena tenderar att öka med med ökad uppehållstid för samma temperatur.

Kalciumflödena återfinns uteslutande vid de supermikrona fraktionerna, Figur 29. Även här finns en svag trend att massflödet ökar med ökad uppehållstid.

Av denna analys blir det tydligare att det mesta av Cl återfinns i gasfasen i förgasarreaktorn medan det mesta av Ca återfinns i fast fas. K och S återfinns i båda faserna. Trenden är att längre uppehållstid och lägre temperatur ger större flöde oavsett ämne. XL820 är möjligen ett undantag, men detta driftfall åstadkoms på ett sätt som avvek från de övriga. Effekten av längre uppehållstid kan förklaras av att avångning till gasfas och fragmentering p.g.a. förgasningsreaktion mellan koks och vatten samt attrition får pågå längre. Effekten av lägre temperatur är svår att förklara.



Figur 28. Massflödet av K avsatt mot partikelstorlek vid mätpunkt B nedströms för-reaktorn. Figure 28. Mass flow of K versus particle size at sampling position B, downstream the prereactor.



Figur 29. Massflödet av Ca avsatt mot partikelstorlek vid mätpunkt B nedströms för-reaktorn. Figure 29. Mass flow of Ca versus particle size at sampling position B, downstream the prereactor.



Figur 30. Massflödet av S avsatt mot partikelstorlek vid mätpunkt B nedströms för-reaktorn.
Figure 30. Mass flow of S versus particle size at sampling position B, downstream the prereactor.



Figur 31. Massflödet av CI avsatt mot partikelstorlek vid mätpunkt B nedströms för-reaktorn.

Figure 31. Mass flow of CI versus particle size at sampling position B, downstream the prereactor.

#### 4.2.3 Koksmätningar (position C)

Jämfört med bränslet har K i koks ökat till ungefär den dubbla halten. För S och Cl är ökningen 3-17 gånger vilket får sägas vara markant även om osäkerheten är stor p.g.a. att bränsleanalysen ligger nära detektionsgränsen med halter på ett par tiondels promille. Ca har nästan samma halt i koks som bränsle. Figur 32 visar massfraktioner av K, Ca, S och Cl avsatta mot temperaturen vid de olika testerna. Temperaturen ger ingen mätbar påverkan på halterna. Inte heller ger uppehållstiden någon tydlig effekt.



- Figur 32. Massfraktioner av K, Ca, S och Cl i koks som flödar mellan förgasarreaktorn och förbränningsdelen.
- Figure 32. Mass fractions of K, Ca, S and Cl in char that flows between the gasifier and the combustion side.

#### 4.2.4 Ämnesbalans över förgasarreaktorn

En enkel balans över förgasarreaktorn skulle kunna vara

$$m_{\rm br}Y_{\rm br} = m_{\rm gp}Y_{\rm gp} + m_{\rm koks}Y_{\rm koks} \tag{1}$$

eller

$$m_{\rm gp}Y_{\rm gp}/m_{\rm br}Y_{\rm br} + m_{\rm koks}Y_{\rm koks}/m_{\rm br}Y_{\rm br} = 1,$$
 (2)

där m och Y betecknar massflöde respektive halt av ett visst ämne, och index gp, br och koks betecknar gaspartiklar (partiklar i gasflödet), bränsle respektive koks i bäddmaterialet. Ekvation 2 betyder att utgående flöde divideras med ingående flöde för ett givet ämne. Den tyngsta uppsamlande massan i impaktorn kommer från cyklonen och utgör den dominerande delen i produktgasen  $m_{gp}$ . Därför försvinner de korrelationer mellan temperatur, uppehållstid och flöden som noterats i föregående kapitel. För K visar det sig att mätdata stämmer någorlunda med ekvation 2. Detta visas i Figur 33 där summan av de utgående kaliumflödena i relation till de ingående blir c:a 1 i de flesta fall. Detta visas som

funktion av temperaturen (övre figuren) och som funktion av bäddmaterialflödet (nedre figuren). Av detta framgår också att K fördelar sig ganska jämnt mellan partiklar/gas och koks samt att temperaturen och uppehållstiden inte spelar någon synbarlig roll. För S och Cl finns endast pålitliga mätningar på koksen. Trots detta är  $m_{\rm koks}Y_{\rm koks}/m_{\rm br}Y_{\rm br} > 1$  i de flesta fall. Detta kan sannolikt tillskrivas osäkerheten i bränsleanalysen och kommer att utredas. Balansen för Ca stämmer inte men den visar att det mesta av Ca återfinns i koksen. Att K-balansen över förgasaren tillsynes verkar stämma måste betraktas som en tillfällighet eftersom Ca-balansen är långt ifrån sluten. Detta belyser svårigheten med att göra tillförlitliga kemiska analyser av koks vid den här typen av försök.



- Figur 33. Utgående flöden (gas/partiklar och koks) dividerade med ingående (bränsle) och avsatta mot temperatur resp. bäddmaterialflöde.
- Figure 33. Exiting flows (gas/particles and char) divided by entering (fuel) versus temperature and bed material flow, respectively.

#### 4.2.5 Partikelmätningar i rökgasen efter CFB (position A)

För att sluta den totala K-balansen gjordes impaktormätningar i rökgasen i en punkt nedströms pannans cyklon, se Figur 5. I denna position mäts summan av CFB-pannans rökgaser och förgasarens produktgas. På grund av att K-balansen inte kunde slutas över förgasaren förlorar detta moment väsentligen sin betydelse. Resultaten återfinns därför i sin helhet i Appendix 4. Man kan dock kort notera att de högre K-halterna uppmätta efter förgasaren vid 760 °C slår igenom vid denna mätning efter cyklonen.

#### 4.3 Tvåstegsomvandling i labbskala

#### 4.3.1 Resultat försöksuppställning med ICP-MS-analys

Resultaten som presenteras nedan är normaliserade med avseende på bränsleprovets vikt och spädfaktorer i utsugssystemet. Erfarenheten från tidigare försök med den uppställning som använts är att de testfall som man vill jämföra helst ska testas direkt efter varandra för att minimera effekten av eventuellt drivande känslighet.

Förbränningsförsöken utfördes med enbart luft till reaktorn, dvs. 21% O2. Den höga syrekoncentrationen ger förbränningshastighet kraftigt förhöjd hög och förbränningstemperatur relativt reaktortemperaturen. De uppmätta mängderna av K visas i Figur 34 för en tidsskala där tiden har satts till noll för varje försök när bränslet tillförts reaktorn och första spåren av förbränningsgaser detekterats av ICP-MS instrumentet. Uppmätta koncentrationer av <sup>13</sup>C visas i de övre diagrammen som en indikator på omvandlingsförloppen. Koncentrationer uppmätta vid de tre bränslen som provats visas i samma diagram för att förenkla jämförelser. Det vänstra diagrammet i Figur 34 är från förbränning vid 700 °C, och visar på en inledande torkning och flyktavgångsfas under knappt två minuter, vilken efterföljs av koksförbränning. Det högra diagrammet är från en reaktortemperatur av 900 °C. Förbränningsförloppen skiljer sig inte mycket från de två olika reaktortemperaturerna, förutom att processen sker fortare vid 900 °C. Det som är av störst intresse i detta projekt är att kaliumavgången från bark liknar den från trä, och inte sker som från halm. Från trä och bark detekteras ingen kontinuerlig avgång av K under koksförbränningen, dock uppkommer enstaka spikar, troligtvis aska som lossnar vid sporadiskt sönderfall av koks/ask partikeln under slutförbränningen. För halm avgår däremot en avsevärd mängd K även under koksförbränningen. Att det verkar avgå mer K från halmen vid 700 °C än vid 900 °C för det enstaka försök som redovisas i Figur 34 beror antagligen på att koksförbränningstemperaturen hamnar en bit över 900 °C redan vid en reaktortemperatur av 700 °C samtidigt som K-innehållet varierar mellan enstaka halmpellets.

Försök med samma bränslen och vid samma temperaturer som ovanstående försök utfördes också i kvävgas (pyrolys) och i vattenånga (förgasning), se Figur 35 och Figur 36. Försöken under olika förutsättningar, som presenteras i olika diagram, utfördes olika testdagar med något varierande flöden i gasutsugssystemet, vilket medför att signalnivåerna inte är direkt jämförbara mellan driftfallen. Det viktiga, i detta projekt, är att avgång av K från trä och bark endast kan detekteras under flyktavgångsfasen, dvs under de första två minuterna. Därefter är avgången av K så låg att den inte kan detekteras, vilket inte behöver

betyda att den är obefintlig, men det indikerar att alkaliavgången är låg efter flyktavgången. För fallet med förgasning i vattenånga blev signalnivåerna genomgående mycket låga från ICP-MS instrumentet, kanske som en följd av kondensation i utsugssystemet.

Slutsatsen från labbförsöken är att det för alkaliavgången inte spelar någon större roll om uppehållstiden för barkpellets är 2 eller 8 minuter, då det mesta av det kalium som avgår gör det under de första två minuterna, för såväl trä- som barkpellets (i det temperaturspann som studerats här). Halm kan däremot avge betydande mängder kalium även under koksomvandlingen om temperaturen blir tillräckligt hög. De utförda mätningarna med ICP-MS kan dock inte styrka alkaliavgång från koksförgasningsfasen ens för halm, men det kan bero på de låga signalnivåerna som erhölls. Det kommer att krävas ytterligare metodutveckling för att få ICP-MS metoden att fungera tillfredsställande under förgasningsförhållanden.



Figur 34. Resultat med ICP-MS av <sup>13</sup>C (överst) och <sup>39</sup>K (underst) vid förbränning i 21% O<sub>2</sub>. Bränsle tillförs vid Tid = 0. Reaktortemperatur 700°C till vänster och 900°C till höger.

Figure 34. Results from ICP-MS of <sup>13</sup>C (top) and <sup>39</sup>K (bottom) during combustion in 21%  $O_2$ . Fuel is added at Time = 0. Reactor temperatures 700°C (left) and 900°C (right).



Figur 35. Resultat med ICP-MS av <sup>13</sup>C (överst) och <sup>39</sup>K (underst) vid pyrolys i  $N_2$ . Bränsle tillförs reaktorn vid Tid = 0. Reaktortemperatur 700 °C till vänster och 900 °C till höger.

Figure 35. Results from ICP-MS of  ${}^{13}C$  (top) and  ${}^{39}K$  (bottom) during pyrolysis in N<sub>2</sub>. Fuel is added to reactor at Time = 0. Reactor temperatures 700 °C (left) and 900 °C (right).



Figur 36. Resultat med ICP-MS av <sup>13</sup>C (överst) och <sup>39</sup>K (underst) vid förgasning i ånga. Bränsle tillförs vid Tid = 0. Reaktortemperatur 700 °C till vänster och 900 °C till höger.

Figure 36. Results from ICP-MS of  $^{13}$ C (top) and  $^{39}$ K (bottom) during gasification in steam. Fuel added at Time = 0. Reactor temperatures 700 °C (left) and 900 °C (right).

#### 4.3.2 Kompletterande experiment i fluidbädd

Några ytterligare försök kördes i laboratoriereaktorn då den var försedd med en fluidiserad sandbädd för att säkerställa att förbränningsanordningen inte dramatiskt påverkar

karaktäristiken hos alkaliavgången. Resultat från experiment när barkpellets släpps ned i en fluidbädd vid två olika temperaturer (760 och 820 °C) visas i Figur 37. Vid dessa försök bestod fluidiseringsgasen av ca 50 % ånga och 50 % kvävgas. Temperaturerna var valda för att återspegla variationen som är möjlig att åstadkomma i Chalmersförgasaren. Den detekterade alkaliavgången för bark skedde återigen enbart under flyktavgången (de första 2 minuterna). I försöken här så byttes ångan mot luft efter ca 15 minuter för att bränna ut koksen från bädden, vilket ger en liten ökning av <sup>13</sup>C i Figur 37.



Figur 37. Resultat från ICP-MS mätning av <sup>13</sup>C (överst) och <sup>39</sup>K (underst) vid förgasning i ånga blandat med kvävgas. Reaktorn här försedd med fluidbädd av sand. Bränsle tillförs vid Tid=0. Reaktortemperaturer 760°C (grönt) och 820°C (rött).

Figure 37. Results from ICP-MS measurement of <sup>13</sup>C (top) and <sup>39</sup>K (bottom) during gasification in steam mixed with nitrogen in a fluidized bed of sand. Fuel added at Time=0. Reactor temperatures 760°C (green) and 820°C (red).

#### 4.3.2 Koksanalys vid förgasning av bark

Figur 38 visar den totala omvandlingen av bark vid de undersökta förgasningstemperaturerna (700 och 900 °C) och uppehållstiderna (1,5, 3 och 5 minuter). Efter 1,5 min har 68% omvandlats vid 700 °C, vilket har ökat till 73 % efter 5 min. Vid 900 °C har 74 % och 82 % omvandlats efter 1,5 respektive 5 minuter.

Figur 39 visar K-avgång vid samma temperaturer och uppehållstider som ovan. Vid 700 °C och efter 1,5 min har 34,4 % av K avgått och efter 5 minuter har 33,1 % avgått. Vid 900 °C och efter 1,5 min har 32,6 % avgått och efter 5 min har 34,2 % av K avgått. Med tanke på analysosäkerheten måste det anses att de ovannämnda halterna är desamma. Därmed indikeras att all K i bark avgår med flyktavgången under de första 90 sekunderna. Inget K relativt viktminskningen tycks således avgå under koksförgasningen.

Det måste påpekas att det är stora svårigheter med att analysera koks på ett korrekt sätt. Tre olika analysmetoder gav resultat som skilde med 500 %. Det finns därför anledning att tro att dessa resultat som används inte är korrekta, men eftersom de används i jämförande syfte är inte problemet lika besvärande.



Figur 38. Bränsleomvandling (bark) som funktion av tid, utförd under förgasning i labbreaktor vid 700°C och 900°C.

Figure 38. Fuel conversion (bark) as function of time, performed in gasification mode in lab reactor at 700°C and 900°C



- Figur 39. Kaliumavgång som funktion av tid, för förgasning av bark i labbreaktor vid 700 och 900°C.
- Figure 39. Potassium release as function of time, during gasification of bark at 700 and 900°C.

#### 5 Resultatanalys

Resultaten från den teoretiska jämförelsen mellan olika tänkbara uppställningar av enstegsförbränning tvåstegsomvandling och (kap 3 och 6.1) visar att tvåstegsförbränning/förgasning termodynamiskt är genomförbart och har potential att bidra till ökad elverkningsgrad från alkalirika bränslen. Detta beror helt och hållet på att ångdata kan förbättras signifikant på den alkalifattiga sidan, och därav ge en högre elverkningsgrad. Jämförelsen mellan systemen med olika ångdata, Figur 19, visar att vinsten i elverkningsrad är uppskattningsvis 3-3,5 procentenheter jämfört med traditionell enstegsförbränning, och kan bli så mycket som 4,8 procentenheter om omvandlingen kan tillåta mycket höga ångdata. Ett viktigt resultat för utvecklingen av konceptet är dessutom att temperaturen i förreaktorn, vilket förväntas vara en viktig parameter för optimering av alkaliavgång från bränslet, inte påverkar elverkningsgraden, enligt resultaten i Figur 20. Detta innebär att temperaturoptimeringen av för-reaktorn kan göras separat med avseende på alkaliavgång.

Valet av bark som bränsle under försöken kan, i efterhand, anses vara felaktigt. Labbförsöken visar att bark avger alkali under flyktavgången oavsett om bränsleomvandling sker med förgasning, förbränning eller pyrolys. Däremot kan inget K detekteras vid den termiska omvandlingen av koks. Det bör åter påpekas att det önskade bränslet, halm, inte kunde användas i Chalmersförgasaren. Därför valdes det bränsle som hade högst K-halt av de som kunde användas. Testerna med olika bränslen under förbränning, pyrolys och förgasning, gjorda i labbreaktorn ger två huvudresultat. Tvåstegsförbränningsprocessen är mest uttalad vid förbränning, följt av pyrolys och förgasning. Det vill säga att flyktavgången av K är tydlig för alla tre termiska omvandlingsvarianter men endast vid koksförbränning avgår betydande mängder K, och då endast med halm som bränsle. För halm detekteras låga K-halter från koksåterstoden vid pyrolys och endast marginella K-nivåer vid förgasning detekteras. Då bark och trä används som bränsle detekteras med ICP-MS överhuvudtaget ingen K-avgång från koksen oavsett förbränning, pyrolys eller förgasning. Resultatet kunde också verifieras genom kemiska analyser av koks som förgasats under olika långa uppehållstider i labbreaktorn.

I praktiken avgår det inte några alkaliföreningar under den termiska omvandlingen av koks, när bark eller trä används som bränsle, utan endast vid flyktavgången vid testerna i Chalmersförgasaren.

Möjligen kan skillnaden för alkaliavgångens karaktäristik mellan olika bränslen härledas till bränslets strukturella kemiska sammansättning. Den vanligaste typen av bränsleanalyser innebär att man bestämmer totalinnehållet av kemiska komponenter i elementform. I många fall ger detta inte en fullständig bild av hur tillgängliga olika ämnen är för reaktioner under en förbränningsprocess, då de till exempel kan vara bundna i inerta föreningar

Eftersom bark valdes som förgasningsbränsle i Chalmersförgasaren bidrar inte resultaten från dessa försök till att besvara frågeställningen om vilka temperaturer och uppehållstider som ska väljas för att uppnå den optimala tvåsstegsförbränningen/förgasningen. Försöken är parametervariatoner vid flyktavgång, eftersom (nästan) ingen alkaliavgång sker under koksomvandlingen för bark.

Ett sätt att studera tvåstegsförbrännings/förgasning vid olika temperaturer och uppehållstider är att mäta och beräkna massflödet av alkali – främst K i gasen från förreaktorn och i koksåterstoden. Sedan sluts K-flödet med hjälp av en massbalans. Eftersom Chalmersförgasaren är integrerad med Chalmerspannan blir flödena många och komplexa. Om endast flödena till och från förgasaren beaktas blir systemet enklare, med resultat som uppvisar en balans mellan ingående och utgående flöden för K. Tyvärr måste detta betraktas som en tillfällighet, eftersom flödena för Ca, S och Cl inte är i närheten av att kunna slutas. Orsakerna kan vara flera. En möjlig felkälla är svårigheten med att kemiskt analysera koks på ett korrekt sätt. Fyra olika förbehandlingsmetoder och tre olika XRF-instrument samt ett ICP-MS-instrument har använts vid analyserna. De gav en spridning för uppmätta K-halter på hela 500%. Detta problem har också uppmärksammats av andra laboratorier.

En annan osäkerhet för bestämning av askflöden i pilotskala är huruvida bäddmaterialet som cirkulerar mellan för-reaktor och CFB medverkar i transporten av alkali och andra beläggnings- och korrosionsrelevanta ämnen. Det finns indikationer på att återföringen av rågasen till CFB:n ger upphov till cirkulation och anrikning av vissa ämnen i systemet, exempelvis S. Svavlet binds till bäddmaterialet under oxiderande förhållanden (eldstad) och frigörs till gasfas under reducerande förhållanden (för-reaktor). Det är möjligt att liknande effekter även kan förekomma för, exempelvis, alkalikomponenter och klor. Fenomenet har dock uppdagats relativt nyligen, varför det till stor del är oklart både kvalitativt och kvantitativt. I och med denna osäkerhet försvåras ytterligare slutandet av K-balansen, både över för-reaktorn och över hela CFB-systemet. Ytterligare provtagning av bäddsand, såsom i sandflödet mellan partiklelås och förgasare, hade kunnat bidra till ökad förståelse av massbalanserna. Emellertid finns inga provtagningshål där.

Från försöken i pilotskala kan inte någon korrelation mellan temperatur, uppehållstid och massflöden för K, Ca, S eller Cl. Detta kan dels bero på svårigheten att analysera koks, men också på att största mängden av de partiklar som samlats in med gasströmmen från förreaktorn infångades i cyklonen. Därmed dominerar innehållet i cyklonen, som är större än 10  $\mu$ m, över de partiklar som insamlats i impaktorstegen. Anledningen till den stora massan stora partiklar kan vara överföring från förgasarbädden. Man kan därför spekulera i att också K som inte härstammar från flyktavgången har tagits med i beräkningarna för syngasen; hade inte överbäringen av sand funnits hade partiklar stannat kvar i bädden och sedermera följt med koksströmmen till pannan. Därför kan det antas att K-flödet via syngasen är överskattat och alltså borde vara <50% och via koksströmmen är K-flödet >50%.

Studeras korrelationer mellan koncentrationer eller massflöden och temperaturer eller uppehållstider kan vissa sambandand noteras. Matchas submikrona koncentrationerna för K, S och Cl mot varandra fås en god överensstämmelse och det antyder att kalium-klor föreningar, som t.ex. KCl och kalium-svavel föreningar som exempelvis K<sub>2</sub>S har befunnit sig i gasfas i förgasningsreaktorn. Teoretiskt kan allt Cl vara bundet till K, men S måste även vara bundet till andra föreningar än bara med K. De supermikrona partiklarnas innehåll av K, S och Cl kan förklaras med att dessa ämnen kondenserat på t.ex. partiklar av sand eller flygaska.

En annan observation är att längre uppehållstid gav ökade halter av K och Cl i syngasen. Detta kan möjligtvis förklaras av att fragmentering p.g.a. förgasningsreaktion och attrition pågår längre. Denna trend går dock inte att bekräfta med impaktormätningarna gjorda nedströms cyklonen.

En annan trend är att lägre temperatur ger större flöde för K och S (Figur 28, Figur 30). Detta återspeglas också av mätningarna gjorda nedströms cyklonen. Ökningen av K och S i syngasen är så pass hög att den kan mätas efter cyklonen där den nominella blandningen mellan syngas och rökgas är 1:4. Detta kan möjligen förklaras med att en lägre temperatur medför långsammare förgasning (av koks) vilket i sin tur medför att mer koks förs till förbränningsreaktorn, samtidigt som syngasen inte späds ut av koksförgasningsgas lika mycket som vid högre temperaturer. Nästan all alkali i syngasen kommer från bränslets flyktavgång.

Vad det gäller exempelvis grundämnena K och Si så återfinns dessa, som förväntat endast bland de supermikrona fraktionerna.

Resultaten från labförsöken ger att bark, liksom trä, inte uppvisar någon K-avgång vid koksförbänningen. Enligt den urspungliga planeringen skulle labförsöken utföras innan försöken i Chalmersförgasaren. Men beroende på osäkerhet om möjliga temperaturintervall och uppehållstider i Chalmersförgasaren beslöts det att avvakta med labförsöken tills testerna i Chalmers var gjorda för att i labbet genomföra försök med samma temperatur och uppehållstid. Labprovningen genomfördes till en början vid 760°C och 820°C. Men eftersom inte K kunde detekteras från koksförgasningensekvensen breddades temperaturspannet till 700°C och 900°C för att utesluta att de två inititala temperaturerna låg för nära varandra.

Under de fortsatta labförsöken med bark vid 700°C och 900°C kunde inte heller K detekteras under koksförgasningen. Beslut togs om att testa andra bränslen vid förgasningen och försök gjordes med dels halm, eftersom tidigare studier uppvisat K-avgång vid förgasning, samt träpellets. Träpellets visar samma resultat som bark: ingen K-avgång vid koksförgasningen. Försök med halm visade dock på K-avgång vid koksförgasning vid bl.a. 700°C och 900°C.

Med avsikten att utröna om det är förgasningen som gör att bark (och trä) inte avger K vid koksförgasningen gjordes försök med bark, träpellets och halm vid förbränning och pyrolys vid 700°C och 900°C. Halm uppvisar K-avgång vid koksförbränning och vid pyrolys av koks vid båda temperaturerna. Varken koks-förbränningen eller koks-pyrolysen av bark eller träpellets gav någon detekterbar K-avgång vid något av försöken. Resultaten är en mycket stark indikation på att varken bark eller träpellets ger upphov till K-avgång från koksen inom studerat temperaturintervall oavsett förgasning, förbränning eller pyrolys, till skillnad från halm

Konsekvensen av bark som bränsleval är således att oavsett hur testerna i Chalmersförgasaren genomförts, kan inte alkaliföreningarna vid flyktavgången separeras från alkaliföreningarna som avgår vid den termiska omvandlingen av koks. På grund av att det i praktiken inte avgår några alkaliföreningar vid den termiska omvandlingen av koks när bark eller trä används som bränsle. Möjligen kan denna skillnad härröra från bränslets strukturella kemiska sammansättning. Då den vanligaste typen av bränsleanalyser innebär att man kartlägger totalinnehållet av kemiska komponenter i elementform. I många fall ger detta inte en sann bild av hur tillgängliga dessa ämnen är för reaktion under en förbränningsprocess, då de till exempel kan vara bundna i inerta föreningar. För att få svar på denna fråga kan bränslet kemiskt fraktioneras och det kan göras genom lakning.

En vanligt förekommande lakningsmetod är Åbo-metoden [23]-[25] som består av tre lakningssteg, vilka finns illustrerade i Figur 40.

#### Steg 1: $H_2O$

I detta första steg vattenlakas enkla oorganiska salter som alkaliklorider och alkalisulfater.

#### Steg 2: NH<sub>4</sub>Ac

I detta steg löses organiskt bundet kalium och natrium samt även jonbytande ämnen som svavel, klor och kalcium. Lakningen sker med ammoniumacetat.

#### Steg 3: HCl

I det sista steget lakas svårlösta salter som kalciumsulfat och kalciumkarbonater ut med hjälp av saltsyra. Den olösliga delen blir en fast rest som till störst del består av silikater och andra mineraler.

Proverna från vatten-, ammoniumacetat- och saltsyrelakningen (steg 1-3) analyseras sedan på lämpligt sätt med hänsyn till utvalda parametrar.



Figur 40. Schematisk bild av Åbo-metodens tre steg Figure 40. Schematic view of the Åbo method

Det oorganiska materialet som lakas ut med vatten- och acetatsteget är flyktiga ämnen som bildar fina askpartiklar under termokemiskomvandling medan de ämnen som lakas i syran eller förblir olösliga är betydligt mindre flyktiga och därmed sannolikt stannar i bädden [26].

Studier har visat att ca 75 % kalium och 90 % klor i bark och ved kan lakas ut med vatten och de resterande procenten med acetatsteget [25]. Dessa halter ska jämföras med halm där hela 84% av kaliumet lakas ut i sista steget.

Den lakbara mängden av kalium och klor i biomassa ger en uppfattning om vilken mängd som kan avgå under den termiska omvandlingsprocessen. Utöver detta påverkas avgången av ämnen av molförhållandena Cl/K och K/Si, begränsningar i massöverföring, driftstemperatur, förbränningsmiljö samt koncentrationen av olika ämnen i bränslet. Ett högt förhållande för Cl/K leder till en hög avgång av kalium medan ett lågt förhållande för K/Si leder till en låg avgång. Det har bevisats experimentellt att ett högt Cl/K dominerar över ett låg K/Si i samma bränsle [27].

Tidigare studier har visat att molförhållandet Cl/K i bark-, trä-, och halmprover är 0,10, 0,22 respektive 0,51. För molförhållandet mellan K/Si i bark, trä och halm är förhållandena 0,32, 1,20 respektive 1,02. Detta indikerar att en högre mängd klor och kalium kan avgå från halm jämfört med bark och trä vid temperaturer som är relevanta för förbränning och förgasning. Dock kan det finnas begränsningar för massöverföring i själva bränslepartikeln som kan påverka även om molförhållandena Cl/K och K/Si visar en potentiell hög avgång [28].

Kan man knyta alkaliföreningarna som avgår med flyktavgången till de alkaliföreningar som avgår lakas ut i steg 1 (enkla salter) och 2 (organiskt bundet alkali) i processen ovan och steg 3 (svårlösta salter) till alkalimetaller bundna i askan vore det möjligt att genom kemisk fraktionering avgöra om ett bränsle lämpar säg till tvåstegsförbränning.

Resultat från eventuella kommande studier om kemisk fraktionerings användbarhet kan med fördel jämföras med resultaten från denna studie i utvärderingssyfte.

Alkali i bark och möjligen trä är bundet i koksen från förgasaren i större uträckning än alkali i halm (Figur 39).

#### 6 Slutsatser

Tvåstegsförbränning för separation av rökgaser från biomassa i en alkalirik och en alkalifattig ström för överhettning av kraftprocessånga har studerats teoretiskt och praktiskt. Praktiskt har konceptet studerats i pilotskala och i labbskala. I Chalmers pilotanläggning för tvåstegsomvandling har barkpellets undersökts vid olika reaktortemperaturer och uppehållstider. Uppdelningen mellan avgång av alkali, svavel, klor och kalcium med gaserna från för-reaktorn (förgasaren) och koksåterstod har studerats genom provtagning av partiklar i gasen och koks i bäddsandsutflödet från för-reaktorn. I labbförsöken har barkpellets, träpellets och halmpellets studerats under förbränning, pyrolys och förgasning. Alkaliavgången har registrerats tidsupplöst, och koksåterstoden har analyserats med avseende på alkaliinnehåll.

Baserat på ovanstående studier dras följande slutsatser:

- Bark och möjligen trä lämpar sig inte för tvåstegsförbränning p.g.a. av den kemiska strukturen i bränslet. Dessa bränslen behåller alkalimetallerna som följer med koksen i större uträckning än halm.
- Enligt labbförsöken bör halm lämpa sig för tvåstegsförbränning/förgasning.
- Bark och möjligen trä ger upphov till flyktavgång som är avslutad inom 90 sekunder.
- Den mest fördelaktiga tvåstegstermiska omvandlingen är förbränning, följt av pyrolys och slutligen förgasning.
- Kalium-klor föreningar, t.ex. KCl, och kalium-svavel föreningar, t.ex. K<sub>2</sub>S, har vid pilotförsöken befunnit sig i gasfas i för-reaktorn och bör härröra från flyktavgången.
- En ökning av elverkningsgraden med 3,5 %-enheter är möjlig enligt systemstudier av mass- och värmeflöden vid fungerande tvåstegsomvandling.
- Kemisk fraktionering föreslås som potentiell analysmetod för ett bränsles lämplighet för tvåstegsomvandling. De alkaliföreningar som kan lakas ut med vatten och ammoniumacetat (lättlösliga salter och organiskt bunden alkali) förväntas avgå med flyktavgången. De resterande alkalimetallerna förväntas ackumuleras i bränslekoksen.

#### 7 Rekommendationer och användning

Värmebalansberäkningarna visar att tvåstegsförbränning systemmässigt och designmässigt är genomförbart (elverkningsgraden kan ökas med upp till 3,5 procentenheter och omfördelningen av värmeöverförande ytor går att genomföra). Sammanfattningsvis är systemerfarenheterna från tvåstegsförbränning för alkaliseparation positiva – rekommendationen är att konceptet bör tas i akt i framtida elproduktionssystem.

Det negativa resultatet beträffande bark som bränsle för separation av en alkali-renare gas med de flyktiga komponenter, medför dock att de praktiska rekommendationerna förblir begränsade. Labbförsöken visade däremot att halm kan tänkas vara en potentiell kandidat för konceptet, då halmen vid förgasning, pyrolys och, inte minst, förbränning uppvisade tydlig alkaliavgång både under flyktavgång och under koksförbränning. De erhållna resultaten från labbförsöken angående lämpliga temperaturer och uppehållstider kan dock förmodligen inte direkt överföras till fullskalig anläggning. Fortsatta studier kring olika bränslens benägenhet att avge alkali (och andra beläggnings- och korrosionsrelevanta ämnen) under flyktavgång och koksförbränning är därmed nödvändiga för att ge konkreta rekommendationer kring lämpliga bränslen, temperaturnivåer och uppehållstider.

Som komplement till direkta förbrännings/förgasnings/pyrolysförsök i labb- och pilotskala rekommenderas att kemisk fraktionering utreds. Analysmetoden anses ha potential för indikation om huruvida ett bränsle är lämpligt för tvåstegsomvandling utreds. En sådan indikativ metod skulle innebära att risken för att använda felaktigt bränsle minimerades.

Vidare rekommenderas en studie i huruvida det föreliggande konceptet med enbart förbränning av koksåterstoden i slutsteget är mest fördelaktivt. Ett tänkbart alternativ är att först förbränna bränslet för att slutligen förgasa koksåterstoden. Detta skulle kunna tänkas medföra att många av svårigheterna med problematiska gassammansättningar efter förgasningen i första steget.

#### Ett avslutande tack

Slutligen vill författarna tacka projektgruppen för aktivt deltagande under hela projektperioden:

Bengt-Åke Andersson, E.on Värme Sverige AB Lia Detterfeldt, Renova Marianne Gyllenhammar, Stena Metall AB Margareta Lundberg, Metso Power AB Tobias Richards, Högskolan Borås

Vidare tackas följande personer vid Chalmers tekniska högskola för värdefulla bidrag inom projektet:

Rustan Marberg, Johannes Öhlin och Jessica Bohwalli

#### 8 Litteraturreferenser

- [1] Baxter, L.L., et al., The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. Fuel Processing Technology, 1998. 54(1-3): p. 47-78.
- [2] Bøjer, M., et al., Alkali/Chloride release during refuse incineration on a grate: Full-scale experimental findings. Fuel Processing Technology, 2008. 89(5): p. 528-539.
- [3] Sørum, L., F.J. Frandsen, and J.E. Hustad, On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion. Part II. From furnace to filter. Fuel, 2004. 83(11-12): p. 1703-1710.
- [4] Yang, Y.B., V.N. Sharifi, and J. Swithenbank, Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviours of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds. Fuel, 2004. 83(11-12): p. 1553-1562.
- [5] Davidsson, K., "Biofuel pyrolysis and on-line alkali measurements", Ph.D.-thesis, Department of Chemistry, Göteborg University, 2002.
- [6] Lyngfelt, A and B. Leckner, "SO2 capture fluidised-bed boilers: re-emission of SO2 due to reduction of CaSO4", Chemical Engineering Science, Vol. 44, Issue 2, pp. 207-213, 1989.
- [7] Pinto, F, et al., "Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes. 2: Heavy metals, sulphur and halogen compounds abatement", Fuel, Vol. 87(7), pp. 1050-1062, 2008.
- [8] Johansson, A., Johnsson, A., Yoshiguchi, H., Steenari, B.-M., Boström, S., Fredäng, J., Bisaillon, M., och Andersson, H., Siktning av avfall, WR06. 2008, Waste Refinery: Borås.
- [9] Niklasson, F., A. Pettersson, and F. Claesson Sänkt bäddtemperatur i FB-pannor för avfallsförbränning – etapp 2; WR-19; Waste Reinery: Borås, 2010.
- [10] Niklasson, F., et al. Sänkt bäddtemperatur vid termokemisk omvandling av svåra bränslen; Projekt A08-812; Värmeforsk: Stockholm, 2010.
- [11] Andersson, S., et al. Svavelrecirkulation; WR-07; Waste Refinery: Borås, 2010.
- [12] Gyllenhammar, M., Davidsson, K., Jonsson, T., Pettersson, J., Victorén, A., Andersson, H., Widén, C., Energiåtervinning av brännbar fraktion från fragmentering av metallhaltigt avfall – Steg 2; WR-23; Waste Refinery: Borås, 2010.
- [13] Gyllenhammar, M., m.fl., Additiv för att minska driftproblem vid rostförbränning av avfall, WR-47 (pågående)

- [14] Bøjer, M., Arendt Jensen, P., Dam-Johansen, K., Hedegaard Madsen, O. and Lundtorp, K. "Release of Corrosive Species above the Grate in a Waste Boiler and the Implication for Improved Electrical Efficiency" Energy Fuels 2010, 24, 5696–5707
- [15] Pallarès, D., Johnsson, F. Modeling of fuel mixing in fluidized bed combustors, Chemical Engineering Science 63, 2008, pp 5663-5671
- [16] Strömberg, B., Bränslehandboken. Värmeforskrapport F4-324. Stockholm 2004
- [17] Hays, M.D., Smith, N.D., Kinsey, J., Dong, Y. & Kariher, P. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon size distributions in aerosols from appliances of residential wood combustion as determined by direct thermal desorption – GC/MS. Journal of Aerosol Science 34, pp. 1061-1084.
- [18] Johansson, L., Tullin, C., Leckner, B. & Sjövall, P. 2003. Particle Emissions from biomass combustion in small combustors. Biomass and Bioenergy 25, pp. 435-446.
- [19] Pagels, J., Strand, M., Rissler, J., Szpila, A., Gudmundson, A., Bohgard, M., Lillieblad, L., Sanati, M. & Swietlicki, E. 2003. Characteristics of aerosol particles formed during grate combustion of moist forest residue. Journal of Aerosol Science 34, pp. 1043-1059.
- [20] Bäfver, L.S. "Particles form biomass combustion Characteristics and influence of additives", Dissertations at Chalmers University of Technology, ISBN 978-91-7385-177-0, 2008.
- [21] Gustafsson, E. "Characterization of particulate matter from atmospheric fluidized bed biomass gasifiers", Linnaeus Univsersity Dissertations, No 50/2011, 2011.
- [22] Dekati Ltd (2012), DLPI (Dekati<sup>®</sup> Low Pressure Impactor), <u>http://dekati.com/cms/dlpi</u>
- [23] Hupa, M., "Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights," *Energy & Fuels*, 2011.
- [24] Zevenhoven-Onderwater, M., Ohman, M., Skrifvars B.-J., Backman, R., Nordin, A., and Hupa, M., "Bed agglomeration characteristics of wood-derived fuels in FBC," *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 818-824, 2006
- [25] Werkelin, J., Skrifvars B.-J. and Hupa, M., "Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. part 1: summer harvest," *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, pp. 451-466, 2005.
- [26] Zevenhoven-Onderwater, M., Blomquist J.-P., Skrifvars, B-J., Backman, R., and Hupa, M., "The prediction of behaviour of ashes from five different solid fuels in fluidised bed combustion," *Fuel*, vol. 79, pp. 1353-1361, 2000.
- [27] Knudsen, J. N., Jensen P. A., and Dam-Johansen, K. "Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass," *Energy & Fuels*, vol. 18, pp. 1385-1399, 2004.

[28] Johansen, J. M., Jakobsen, J. G., Frandsen, F. J., and Glarborg, P., "Release of K, Cl, and S during Pyrolysis and Combustion of High-Chlorine Biomass," Energy & Fuels, vol. 25, pp. 4961-4971, 2011/11/17 2011.

## Appendix 1 – Heat exchanging set up for heat balance modeling of one-stage combustion

The traditional solution for combustion of biomass is shown in Figure 41. The flue gas temperature out of the biomass boiler is set to avoid fouling problems in the superheaters. A temperature of 700  $^{\circ}$ C has been used due to the high amount of alkali in the fuels investigated. In the set-up, the fuel gas from the boiler passes through a superheater, an economizer and an air pre-heater.





Summarized modeling conditions:

- The temperature of flue gas from the boiler is 700 C
- The water evaporated in the boiler is calculated by heat balance to keep the flue gas temperature at 700 C
- Air to fuel ratio is 1.2
- The temperature of the saturated steam is 360 C
- Super-heated steam at 440 C and 95 bars is produced
- Air is pre-heated to 260 C

## Appendix 2 – Modeling heat balance and steam production in two-stage combustion

The two-stage combustion process for high-efficiency electricity production using a steam cycle was investigated with the setup illustrated in Figure 42.



Figur 42. Schematic illustration of the fuel conversion and heat exchanging part in two-stage combustion.

Process units

- A. Char combustion section where char is combusted with air, with an air to fuel ratio of 1.2. Excessive heat is used for boiling water.
- B. Devolatilization section where the fuel is fed and converted into char and gas in under-stoichiometric conditions. Here, the calorific value of the produced gas will depend on the on the amount of oxygen added where higher amount of oxygen gives lower calorific value. Adding heat form the combustion section allows for oxygen poor conditions in this section. The temperature of this section is based on the investigation of alkaline release from solid fuels.
- C. The additional air to the upper part of the furnace is set to operate at an air to fuel ratio of 1.1. Here, the option for flue gas recirculation is included enabling temperature control of the gas exiting.
- D. If the gas temperature out of the gas burner is too high to introduce directly into the super heater precooling is needed and here used for boiling.
- E. The flue gas from char combustion is used for a first step of super heating.

- F. The flue gas from the gas burner is used for high temperature super heating. Temperature *I* is the limiting parameter here.
- G. Remaining sensible heat in the flue gas is used for preheating of the water of the steam cycle. Temperature *h* is the limiting parameter here.
- H. The remaining flue gas is used to preheat the combustion air; the temperature h is the limiting parameter here.

#### Temperatures

- a) Flue gas temperature is set by the temperature in the combustion section of the char combustor, including cooling to an assumed fixed value of 700 °C.
- b) The temperature of the calorific gas depends on the temperature of the devolatilization section and different levels are here tested.
- c) The temperature out of the gas burner is estimated by the adiabatic flame temperature.
- d) To avoid the super-heaters to be exposed to extreme temperatures the gas is precooled to 850 °C and the heat is used for boiling.
- e) Temperature out of the flue gases going out of the super-heater is calculated from the heat exchange where the steam data is the regulating parameter.
- f) Temperature out of the flue gases going out of the super-heater is calculated from the heat exchange where the steam data is the regulating parameter.
- g) Temperature out of the flue gases going out of the super-heater is calculated from the heat exchange where the steam data is the regulating parameter.
- h) The temperature of the water coming from the gas cycle is set to 245 °C
- i) Preheating of water is calculated from the heat available in the flue gas.
- j) Saturation temperature of the steam 325 °C
- k) Should be controlled not to exceed 400 °C as a precaution to alkaline problems
- l) Set to 540 °C as base case.
- m) Preheating of the combustion air is set to 255 C
- n) Preheating of gas to the devolatilization
- o) Temperature of flue gases out to the chimney

#### Pressure

The high pressure of the steam cycle is set to 120 bar

The combustion and devolatilization processes is assumed to work at atmospheric pressure

## Appendix 3 - Modeling the steam cycle of one-stage combustion and two-stage combustion.

Aiming for a comparison of the one stage and two stage combustion a basic steam cycle has been used. The set-up of the steam cycle is illustrated in Figure 43.



Figur 43. Steam cycle set-up, used to model the electricity production from one-stage combustion and two-stage combustion.

- Four steam extraction point are used
- The extraction pressures have been calculated according to the Laupichler method.
- The condensation temperature is 24 C
- The outlet steam content is 0.85

The same setup has been used for all the configurations investigated.

## Appendix 4 - Partikelmätningar i rökgasen efter CFB (position A)

För att sluta den totala K-balansen gjordes impaktormätningar i rökgasen i en punkt nedströms pannans cyklon, se Figur 5. I denna position mäts summan av CFB-pannans rökgaser och förgasarens produktgas. Fördelningen uppskattas till att pannan bidrar med 80 % och produktgasen 20 %. För att kunna beräkna K-bidraget (och även för andra ämnen) när pannan eldades med träflis, som är det normala bränslet, gjordes ett försök med barkpellets som pannbränsle. Förgasaren var under detta försök ej i drift.

Figur 44 visar masstorleksfördelningen av partiklar i mätpunkten. Koncentrationen av de submikrona partiklarna är i de flesta fall mycket små och är i många fall negativ, vilket tyder på att fel under hanteringen har överskuggat den uppsamlade partikelmassan.



Figur 44. Masstorleksfördelning i rökgasen från CFB (position A)

#### 8.1.1.1 Kemiska analyser

Figur 45 visar K-koncentrationen i mätpositionen efter cyklonen. Mätningen XL820 blev endast partiell p.g.a. att mätinstrument med låg detektionsgräns användes så att relativt höga halter inte kunde mätas . Partikelstorlekarna med de högsta K-halterna återfinns åter hos de submikrona fraktionerna. Barkreferensfallet uppvisar den högsta koncentrationen: c:a 2,6 vikt-%. Kaliumhalten vid 760 °C är c:a 1,5 vikt-% som skall jämföras med c:a 0,75 vikt-% vid 820°C. 0,75 vikt-% kalium kan teoretiskt motsvara bidraget från träflisen. Den planerade referens-impaktormätningen för enbart träflis. Notera att de högre K-halterna uppmätta efter förgasaren vid 760 °C slår igenom vid denna mätning efter cyklonen. Dock kan inte någon trend för de olika uppehållstiderna skönjas.

Figur 46 visar de uppmätta S-koncentrationerna. Fallen K820 och XL820 visas ej p.g.a. av dålig noggrannhet i resultaten från kemiska analyserna. Vid 760 °C är S- halterna är mellan

1,0 och 1,4 vikt-%, jämfört med 0,4 vikt-% vid 820 °C. Både bark och träflis innehåller låga halter av S: bark 0,03 vikt-% och träflis 0,01 vikt-%, vilket möjligen kan förklara att bark uppvisar högre halter än provet från 820°C.

Figur 47 visar Cl-halten i samma position. Av samma anledning som ovan visas inte heller här halterna för K820 och XL820. Ingen temperaturtrend kunde observeras för Cl vid mätningarna i position. Den korrelation som noterades för uppehållstid och halt vid mätningen efter förgasaren syns inte i denna position. Detta kan bero på de fåtaliga analysresultaten. Den uppmätta klorhalten för bark är knappt 4%, att jämföra med de övriga mätningarna som varierar mellan c:a 1 - 1,5 vikt-%. Detta kan möjligen försklaras med att bark innehåller 0,02 vikt-% Cl jämfört med 0,01 vikt-% i träflis, men halterna är låga och därmed är osäkerheten stor.



Figur 45. Kaliumhalt uppmätt i partiklar i rökgasen nedströms cyklonen (position A).



Figur 46. Svavelhalt uppmätt i partiklar i rökgasen nedströms cyklonen (position A).



Figur 47. Klorhalt uppmätt i partiklar i rökgasen nedströms cyklonen (position A).

Figur 48 visar Ca-halten uppmätt efter cyklon. Kalcium återfinns, som förväntat, bland de supermikrona storlekarna. Den uppmätta högre halten för försöken K820 och XL820 kan möjligen förklaras med



Figur 48. Kalciumhalt uppmätt i partiklar i rökgasen nedströms cyklonen (position A).

#### 8.1.1.2 Lokala massflöden nedströms cyklon

Eftersom massanalyserna för de submikrona partiklarna misslyckades blir också de massflödesberäkningarna felaktiga. Resultaten återges trots detta i Figur 49 – 52 därför beräkningarna bör stämma för de supermikrona storlekarna. Man kan notera att det finns ett supermikront flöde för K, S och Cl, liksom det förväntade för Ca.



Figur 49. Beräknat kaliumflöde i rökgasen nedströms cyklonen (position A).



Figur 50. Beräknat klorflöde i rökgasen nedströms cyklonen (position A).



Figur 51. Beräknat svavelflöde i rökgasen nedströms cyklonen (position A).



Figur 52. Beräknat kalciumflöde i rökgasen nedströms cyklonen (position A).



#### WASTE REFINERY

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut Box 857, 501 15 Borås wasterefinery@sp.se www.wasterefinery.se