

ASK- OCH BÄDDMATERIALEFFEKTER VID TVÅBÄDDSFÖRGASNING

RAPPORT 2016:284



Ask- och bäddmaterialeffekter vid tvåbäddsförgasning

KENT DAVIDSSON, PLACID TCHOFFOR, BJÖRN FOLKESON
FARZAD MORADIAN, ANITA PETTERSSON, TOBIAS RICHARDS

ISBN 978-91-7673-284-7 | © 2016 ENERGIFORSK

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Syftet med det här projektet är att bidra till ökad produktion av biodrivmedel genom att möjliggöra användning av fler sorters biobränslen som råvara vid förgasning. Resultaten ska också öka kunskapen om och möjligheterna att motverka problem som är förknippade med biobränslen i tvåbäddsförgasning.

Kent Davidsson, SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut, har varit projektledare och utfört projektet tillsammans med Placid Tchoffor och Björn Folkeson vid SP samt Farzad Moradian, Anita Petersson och Tobias Richards vid Högskolan i Borås.

Projektet är en del i samverkansprogrammet Energigasteknik som drivs gemensamt av svensk gasindustri via Energiforsk och Energimyndigheten. Programmets vision, ur ett 10-årigt perspektiv, är att förnybara energigaser såväl vad gäller kvantitet som kvalitet kommit att ses som en central pusselbit i det hållbara energisystem som håller på att realiseras.

Projektet är finansierat av Göteborg Energi AB:s Stiftelse för Forskning & Utveckling och Energimyndigheten.

Sammanfattning

Vid tvåbäddsförgasning förgasas biomassan i en fluidiserad förgasningsreaktor varvid gaser och koks produceras. Koksen förs sedan med bäddmaterialet till en fluidiserad förbränningsreaktor där den förbränns och värme produceras. Bäddmaterialet förs sedan åter till förgasningsreaktorn och medför den värme som är nödvändigt för förgasningsprocessen. Bränslet och bäddmaterialet befinner sig alltså alternerande i reducerande och oxiderande atmosfär.

Askbildande ämnen, som avgår vid bränslets omvandling, kan orsaka påslag, korrosion och agglomerering av bäddmaterial. Parametrar som påverkar avgången är bränslets egenskaper och driftparametrar som temperatur, uppehållstid, bäddmaterial och atmosfär, som i detta fall alltså varierar. Inte bara koncentrationen av askbildande ämnen utan även hur de är bundna påverkar avgången vid termisk omvandling. Målet med detta projekt är därför att bestämma omvandlingen av askbildande ämnen i biomassa och koks vid tvåbäddsförgasning samt beskriva bäddmaterialets benägenhet att ansamla dessa ämnen.

Experiment i en bubblande fluidbädd i labbskala har genomförts med fyra bränsletyper (grot, vetestrå och två blandningar av dessa) och tre bäddmaterialtyper (kiselsand, olivin och bauxit). Bränslenas avgivande av askbildande ämnen och bäddmaterialens benägenhet att ta upp dessa har undersökts. Koncentrationen av askbildande ämnen i bränslet bestämdes med standardanalyser. Bindningsformerna bestämdes genom kemisk fraktionering. Bäddmaterialets ytsammansättning har analyserats med röntgenfluorescens och elektronmikroskopi. Jämviktsberäkningar har genomförts för att tolka de experimentella resultaten.

Resultaten visar hur de askbildande ämnena är bundna i respektive bränsle (grot och vetestrå) och att detta spelar roll för avgången av kalium, klor och svavel. Avgången av kalium kan delvis styras med omvandlingstemperaturen, medan klor till stor del kan avlägsnas ur bränslet genom termisk behandling vid relativt låg temperatur. Bäddmaterialen uppvisar olika benägenhet att binda askbildande ämnen. Främst är det kalium, kalcium och fosfor som binds. Olivin är minst benäget att binda något medan både kiselsand och bauxit binder mer kalcium. Kiselsanden binder mest kalium av bäddmaterialen – troligen genom bildning av kaliumsilikat – medan bauxiten binder mest fosfor. Dessa resultat indikerar att olivin skulle uppvisa minst agglomereringstendens vilket också visades experimentellt. För att kunna förutsäga askbildande ämnens beteende under omvandlingen är det viktigt att inte bara känna till deras koncentrationer i bränslet utan även hur de är bundna. Det kan exempelvis kemisk fraktionering ge svar på.

Summary

In dual-bed gasification the biomass is gasified in a fluidised gasifier under production of gases and char. The char is transported with the bed material to a fluidised combustion reactor where it is combusted and heat is produced. The bed material is then returned to the gasifier together with the heat needed for the gasification process. The fuel and the bed material will hence experience alternately reducing and oxidising atmosphere.

Ash-forming elements that are released during the conversion may cause deposits, corrosion and agglomeration of bed material. Parameters that affect the release are fuel characteristics, and operational parameters such as temperature, retention time, bed material and atmosphere, which are varied in this case. Not only the concentration of ash-forming elements, but also the form in which they occur, affect their release during thermal conversion. The aim of this project is therefore to determine the conversion of ash-forming elements in biomass and char during dual fluidised bed gasification, and to describe the tendency of the bed material to bind these elements.

Experiments in a bubbling fluidised lab reactor was performed with four types of fuel (forestry residue, straw and two mixes of these) and three bed materials (silica sand, olivine and bauxite). The release of ash-forming elements from the fuels and the tendency of binding them have been examined. The concentrations of ash-forming elements in the fuels were determined with standard analyses. The compounds were classified by chemical fractionation. The composition of the surface of the bed material particles were determined by X-ray fluorescence and scanning electron microscopy. Equilibrium calculations were used to interpret the experimental results.

The results show how the ash-forming elements are bound in each fuel (forestry residue and straw), and that this is important for the release of potassium, chlorine and sulphur. The release of potassium can partly be controlled by the conversion temperature, while chlorine to a major part is released from the fuel during thermal treatment at a relatively low temperature. The bed materials exhibit different tendencies to bind ash-forming elements. Potassium, calcium and phosphorus are bound the most. Olivine is less inclined to bind ash-forming elements, while silica sand and bauxite bind more calcium. The silica sand binds the most potassium among the bed materials – probably by forming alkali silicates, while bauxite binds the most phosphorus. These results indicate that olivine would be the least sensitive bed material to agglomeration. This was confirmed experimentally. To be able to predict the behaviour of the ash-forming elements during the conversion, it is important, not only to know their concentrations, but also how they are bound. Chemical fractionation is one way to determine that.

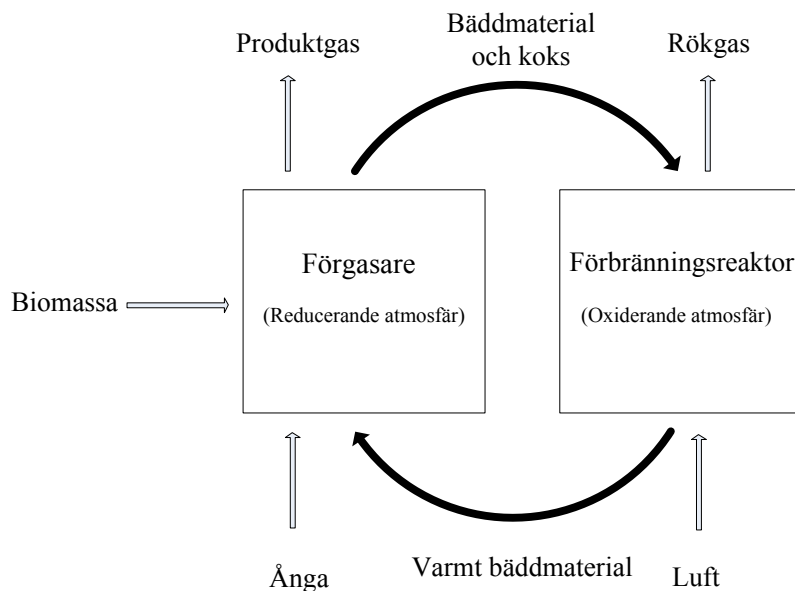
Innehåll

1	Inledning	9
1.1	Bakgrund	9
1.2	Mål	10
2	Experiment	11
2.1	Bränslen	11
2.2	Bäddmaterial	12
2.3	Analyser	13
2.3.1	Bränsleanalyser	13
2.3.2	Koksanalyser	13
2.3.3	Bäddmaterialanalyser	13
2.3.4	Kemisk fraktionering	13
2.4	Utrustning	14
2.5	Jämviktsberäkningar	15
2.6	Metoder	16
2.6.1	Askbildande ämnen i biomassa och koks	16
2.6.2	Bäddmaterialet och askbildande ämnen	17
3	Resultat	19
3.1	Askbildande ämnen i biomassa och koks	19
3.1.1	Koksåterstod och askbildande ämnen	19
3.1.2	Kemisk fraktionering	21
3.2	Bäddmaterialet och askbildande ämnen	22
3.2.1	Experimentella resultat	22
3.2.2	Jämviktsberäkningar	27
4	Diskussion	31
4.1	Askbildande ämnen i biomassa och koks	31
4.1.1	Kalium	31
4.1.2	Klor	31
4.1.3	Svavel	31
4.1.4	Övriga ämnen	32
4.2	Bäddmaterialet och askbildande ämnen	32
5	Slutsatser	34
5.1	Askbildande ämne i biomassa och koks	34
5.2	Bäddmaterialet och askbildande ämnen	34
6	Referenser	35

1 Inledning

1.1 BAKGRUND

Ångförgasning i en tvåbäddsförgasare är en teknik för att producera gasformiga energibärare av biomassa.[1] Denna teknik används exempelvis i Göteborg Energi AB:s anläggning GoBiGas. Två sammakopplade fluidiserade bäddar används i denna process som visas schematiskt i Figur 1. I förgasningsreaktorn används ånga för att förgasa biomassa vilket ger en gas med ett värmevärde på 12-20 MJ/Nm³. [2][3] I denna process erhålls koks som en biprodukt. Koksen och bäddmaterialet, som utgörs av kiselsand eller olivin, förs till förbränningsreaktorn där koksen förbränns i luft. Den producerade värmen bärs av bäddmaterialet som återförs till förgasaren. En enskild bränslepartikel omvandlas alltså alternerande i reducerande eller oxiderande atmosfär.



Figur 1. Tvåbäddsförgasning.

Figure 1. Dual fluidized bed gasification.

Liksom vid förbränning kan askbildande ämnen i biomassan skapa problem när de frigörs i tvåbäddsförgasning. Sådana problem är påslag på olika ytor,[4][5] korrosion,[6][7] samt agglomering av bäddmaterial[8][9]. Därtill kommer problem med bildning av t.ex. H₂S som kan skada katalysatorer nedströms förgasningsreaktorn.[10][11] Hur allvarliga problemen blir beror bl.a. på hur stor andel av de askbildande ämnena som överförs till gasfas.[12][13] Denna andel beror i sin tur på bränslets egenskaper och processens driftparametrar.[13][14][15][16] Viktiga bränsleegenskaper är andel aska, koncentrationer och former av askbildande ämnen, och bränslepartiklarnas storlek.[14][15][17] Driftparametrar inkluderar värmeöverföring, temperatur och atmosfären i reaktorn, och uppehållstiden för bränslepartiklarna i reaktorn.[14][18][19]

Temperaturen i förgasnings- och förbränningsreaktorerna är 800-850 °C respektive 850-900 °C.[20] Man har visat att vid givna driftförhållanden beror avgången av askbildande ämnen från biomassan starkt av deras absoluta och relativa koncentrationer i biomassan samt av i vilken form de föreligger.[14][15][16][17][21][22] Askbildande ämnen kan vara organiskt eller oorganiskt bundna i biomassan.[15][23][24] Organiskt bundna ämnen är mestadels metalljoner bundna till negativt laddade grupper i den organiska strukturen i biomassan.[23] Oorganiskt bundna ämnen förekommer som salter och/eller mineraler.[23] Organiskt bundna joner och lösliga salter anses vara reaktiva vid den termiska omvandlingen [25][26][27][28] medan mineraler anses mindre reaktiva [28][29]. För att kunna förutsäga askbildande ämnens beteende är det alltså av vikt att bestämma både deras koncentrationer och deras bindningsformer i biomassan. Koncentrationen bestäms med standardanalyser medan bindningsformerna kan bestämmas genom t.ex. kemisk fraktionering (KF).[12][23][25][26][29] KF bygger på att de askbildande ämnens löslighet är olika och att detta är kopplat till deras reaktivitet. Genom att i tur och ordning laka biomassan i vatten, 1 M ammoniumacetat och 1 M saltsyra erhålls en vattenlöslig (t.ex. alkalisk), en acetatlös (t.ex. organiskt bundna metalljoner) och en syralös fraktion (t.ex. karbonater, sulfater och fosfater) samt en olöslig rest (t.ex. silikater och mineraler). KF har använts för analys av biomassa för termisk omvandling. [23][25][28][29] I träbiomassa var det mesta av K, Na och Cl vattenlösligt medan Ca mestadels löstes i saltsyra.[29] Tendensen att agglomerera i fluidbädd har också studerats med KF.[28] Resultaten från dessa studier är applicerbara på processer där biomassan konverteras fullständigt. I tvåbäddsförgasning är detta emellertid inte fallet eftersom biomassapartikeln utsätts för omväxlande reducerande och oxiderande atmosfär. Exempelvis har det visat sig att oorganiskt bundet askbildande material kan transformeras till organiskt bundet under den termiska omvandlingen.[15][30] Det är alltså tänkbart att askbildande ämnen i koksen som lämnar förgasningsreaktorn skiljer sig från dem i den ursprungliga biomassan. Om man vill förutsäga transformeringen och avgången av askbildande ämnen i biomassa vid tvåstegsförgasning, är det viktigt att bestämma koncentrationer och bindningsformer i varje steg i processen. Därför undersöker detta projekt transformationer i tvåbäddsförgasning generellt och i GoBiGas i synnerhet av askbildande ämnen i biomassa.

1.2 MÅL

- Att bestämma omvandlingen av askbildande ämnen i biomassa och koks vid tvåbäddsförgasning samt beskriva bäddmaterialets benägenhet att ansamlas dessa ämnen.

2 Experiment

Nedan beskrivs de bränslen och bäddmaterial som studerats samt de analyser som använts på dessa. Viktig större utrustning beskrivs liksom den experimentella metoden.

2.1 BRÄNSLEN

4 bränslen i pelletsform användes: grot (grenar och toppar), vetestrå, grot + 20% vetestrå, grot + 33% vetestrå. Grot erhöles från Göteborg Energi AB:s kraftvärmeverk i Sävenäs och vetestrå införskaffades på marknaden. Grot och strå maldes och pelleterades till lämplig storlek medan blandningarna gjordes genom att blanda flöden av dessa pellets. Tabell 1 visar bränslenas egenskaper.

Tabell 1. Bränslen. Halter anges i mass-% på torrsustans. Egenskaperna för blandningarna är beräknade genom linjärkombination av egenskaperna för bränslena.

Table 1. Fuels. Concentrations are given in mass-% on dry basis. The characteristics of the mixes are calculated by linear combination of the characteristics of the fuels.

Beteckning	Grot	Strå	Strå20	Strå33
Råvara	Grenar och toppar	Vetestrå	20% strå 80% grot	33% strå 67% grot
Aska	1,8	4,3	2,3	2,6
Cl	0,01	0,2	0,048	0,073
S	0,03	0,07	0,038	0,043
Cl	50,3	46,8	49,6	49,1
H	6,1	5,8	6,04	6,0
N	0,5	0,69	0,54	0,56
O	41	42	41,2	41,3
Al	0,021	0,032	0,023	0,025
Si	0,12	0,87	0,27	0,37
Fe	0,026	0,042	0,029	0,031
Ti	0,001	0,002	0,0012	0,0013
Mn	0,021	0,003	0,017	0,015
Mg	0,053	0,097	0,062	0,068
Ca	0,43	0,3	0,40	0,39
Ba	0,006	0,003	0,0054	0,0050
Na	0,013	0,045	0,019	0,024
K	0,19	0,96	0,34	0,44
P	0,04	0,07	0,046	0,050
Kalorimetriskt värmevärde (MJ/kg)	20,24	18,93	19,98	19,81
Effektivt värmevärde (MJ/kg)	18,91	17,66	18,66	18,50

2.2 BÄDDMATERIAL

Tre bäddmaterial användes: kiselsand (Baskarpsand 35), olivin och bauxit. för att minimera förluster av partiklar vid experiment siktades bäddmaterial så att en fraktion med partikeldiametrar på 250-500 µm erhöles. Tabell 2 visar sammansättningen hos bäddmaterialen. Figur 2 visar bilder av bäddmaterialen i oanvänt skick.

Tabell 2. Bäddmaterial. Halter anges i mass-%.

Table 2. Bed material. Concentrations are given in mass-%.

Typ	Kiselsand	Olivin	Bauxit
Al	2,66	0,15	47,7
Si	45,0	19,8	4,07
Fe	0,34	5,4	1,07
Ti	0,07	0,07	1,77
Mn	0,01	0,08	<0,05
Mg	0,06	32,4	0,05
Ca	0,31	0,05	0,15
Ba	<0,05	<0,05	<0,05
Na	0,93	0,06	<0,1
K	1,78	0,16	0,19
P	<0,1	<0,1	<0,1



Figur 2. Bilder av bäddmaterialen i oanvänt skick.

Figure 2. Photographs of virgin bed materials.

2.3 ANALYSER

Nedan beskrivs de kemiska analyser som använts.

2.3.1 Bränsleanalyser

Analysmetoder anges i Bilaga 1.

2.3.2 Koksanalyser

Analysmetoderna är de samma som för bränslen och anges i Bilaga 1.

2.3.3 Bäddmaterialanalyser

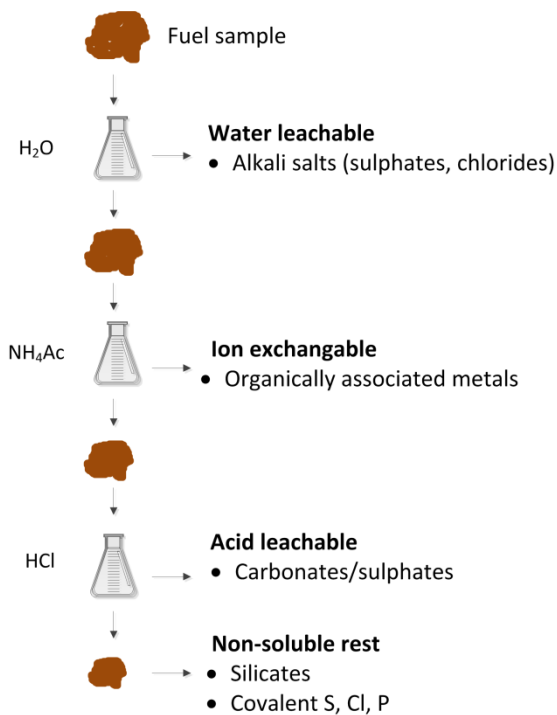
Laboratorieanalyser genomfördes på oanvänt bäddmaterial. Analysmetoder anges i Bilaga 1.

Röntgenfluorescens (XRF) användes för att bestämma grundämnen på ytan av bäddmaterialkorn. XRF innebär att röntgenljus höjer elektronernas energinivåer. När dessa återgår till ursprungsläget utsänds ljus som är karaktäristiskt för olika grundämnen. På så vis erhålls elementarsammansättningen. Eftersom röntgenstrålningens intensitet avtar med djupet så detekteras främst atomer i ytskiktet vilket är en fördel. I detta fall detekterades grundämnen tyngre än magnesium.

Svepelektronmikroskopi med energidispersiv röntgen (SEM-EDX) användes för att undersöka grundämnens fördelning över tvärsnitt av bäddpartiklar. Instrumentet var en FEI Quanta 200 med en Oxford Inca EDX. Bäddpartiklarna göts in i epoxylim och en yta polerades så att ett tvärsnitt exponerades på ett sätt lämpligt för SEM.

2.3.4 Kemisk fraktionering

Kemisk fraktionering, eller Åbo-metoden, är en stegvis lakning med tre olika lösningsmedel som har visat sig mycket användbar för att avgöra vilka närvarande ämnen som är reaktiva eller inerta under förbränningen. Kemisk fraktionering används ofta som stöd till SEM-EDX men har även används vid modellering. [31][32][33] Metoden används i första hand för karakterisering av bränslen men ibland även för askor.[34] Kemisk fraktionering togs initialt fram för karakterisering av brunkol.[35] Den utvecklades för att även passa biobränslen [23][36] och har sedan ytterligare applicerats på flygaskor [25]. Kemisk fraktionering sker i tre lakningssteg som åskådliggörs i Figur 3. I det första steget används avjoniserat vatten som lösningsmedel vilket löser alkalialter i provet. I steg två används 1 M ammoniumacetat för att lösa jonbytbara organiskt bundna ämnen som Na, Ca och Mg och i steg tre 1 M saltsyra för att lösa karbonater och sulfater av andra metaller. Den fasta resten som återstår består framförallt av silikater och andra mineraler men också svavel, klor och fosfor som är bundet med kovalenta bindningar i bränslet.[23] Fraktionering av bränslet ger en bild av i vilken omfattning ämnen sitter bundet i reaktiva föreningar i bränslet och därmed var de hamnar under och efter förbränning. I detta projekt har kemisk fraktionering varit ett viktigt hjälpmedel i den termodynamiska jämviktsmodelleringen (jfr. 2.5) av processen för att bedöma vilka ämnen i grot som avgår i gasfas under förgasningssteget och vilka reaktiva ämnen som finns kvar i koksen och förbränns i förbränningssteget.

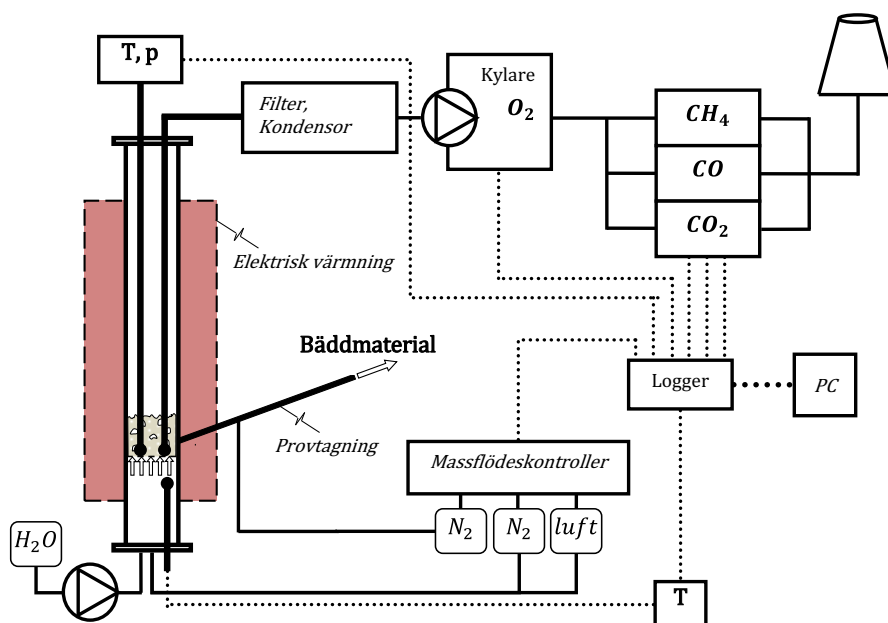


Figur 3. Kemisk fraktionering, trestegslakning med vatten, ammoniumacetat och saltsyra.[23]

Figure 3. Chemical fractionation, three-step leaching with water, ammonium acetate and hydrochloric acid.[23]

2.4 UTRUSTNING

Försök med termisk omvandling genomfördes i en labreaktor. Labreaktorn är en bubblande fluidiserad bädd. Den utgörs av ett vertikalt stålrör med ca 7 cm diameter och en längd på ca 140 cm. På halva höjden sitter en horisontell perforerad platta som distribuerar fluidiseringsgasen. På plattan vilar bäddmaterialet. Reaktorn värms elektriskt från utsidan. Fluidiseringsgasen kommer in i reaktorn via dess botten och värms på väggen uppåt mot bädden. Fluidiseringsgasen kan väljas efter önskemål. Reaktorn är här utloppet upptill varför gaser från den termokemiska omvandlingen och fluidiseringsgasen strömmar ut där. Bränslen satsas uppfifrån genom öppningen. En schematisk bild av labreaktorn med kringutrustning för gastillförsel och gasanalys visas i Figur 4.



Figur 4. Labreaktorn med kringutrustning. Heldragna linjer visar materieflöden och prickade linjer visar dataflöden.

Figure 4. The lab reactor with additional equipment. Solid lines show mass flows and dotted lines show data flows.

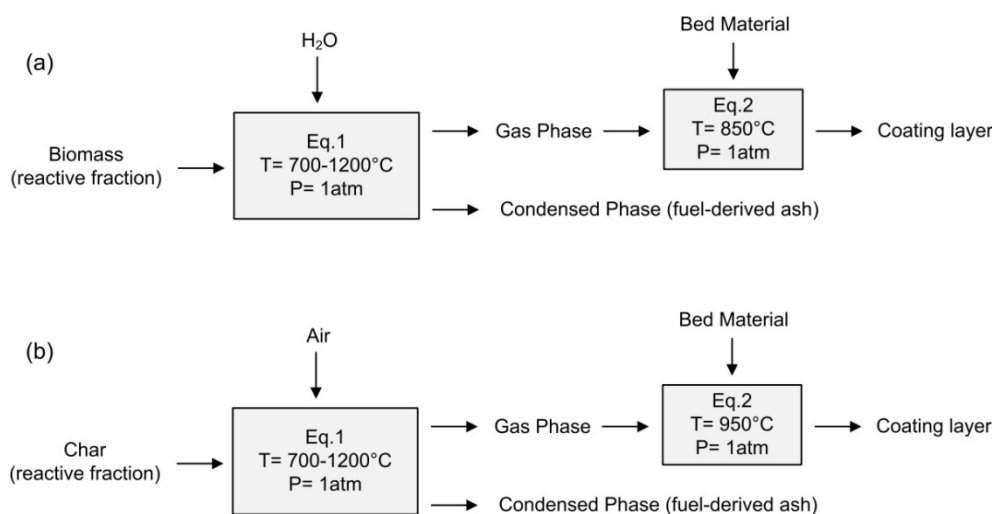
2.5 JÄMVIKTSBERÄKNINGAR

Termodynamiska jämviktsberäkningar och modellering används i allt högre grad för att bättre förstå de komplicerade kemiska interaktionerna mellan de askbildande elementen under förbränning eller förgasning av bio- eller avfallsbränslen.[31] Termodynamisk modellering har använts för att förutsäga fysiska och kemiska egenskaper hos askor från olika typer av processer för att avgöra risken för beläggingsproblem, slaggbildning i pannan, bäddagglomerering i fluidbäddspannor, korrosion på värmeöverförande ytor etc.[37][38][39][40][41] Termodynamisk jämviktsmodellering bygger på minimering av Gibbs fria energi samt vilka föreningar som är mest stabila under specifika förutsättningar och i vilka faser föreningarna befinner sig (fast, flytande, gas, multifas). Modelleringen bygger på stora mängder empiriska data som sammanställts och som ligger i databaser (FactPS, FToxid, FTsalt och FTpulp) som jämviktsberäkningsprogrammen kopplas till.[31]

Begränsningarna med termodynamiska jämviktsberäkningar är att man i databaserna inte har alla de föreningar som kan bildas i olika miljöer, även om de i dag täcker det mesta, och att kinetik och transportfenomen inte beaktas i modelleringen, utan att de förutsätter oändlig tid så att termodynamisk jämvikt alltid nås. Problemen är dock mindre i en fluidbädd jämfört med rost- och pulvereldade anläggningar, eftersom man i en fluidbädd har en bättre luft-bränsle blandning och mer jämt fördelad temperatur i förbränningskammaren.

I denna studie användes termodynamiska jämviktsberäkningar för att förutse risken med bäddagglomerering i GoBiGas-processen vid övergång från träpellets till grot som bränsle. En modell för förgasnings respektive förbränningsteget sattes upp för att prediktera sammansättningen och smältegenskaperna hos askan samt beläggningen

som bildas på sandpartiklarna som funktion av bäddtemperatur, kemisk sammansättning på grot och sandmaterial, olivin- och kiselsand. Modellen visas schematiskt i Figur 5. Som input i de två modellerna över förgasaren och förbränningsreaktorn användes sammansättningen av grot respektive koksåterstoden efter förgasning. För att fastställa koksens sammansättning analyserades koks från labbförsök med ångförgasning vid 850°C och en uppehållstid på 2,5 minuter. Bara den delen av de askbildande ämnena i groten och koksen som anses reaktiv med hjälp av kemisk fraktionering (lösliga i H_2O och NH_4AC), användes som input till modelleringen. Som modelleringsverktyg för de termodynamiska jämviktsberäkningarna användes FactSage.[42] FactSage är ett kraftfullt program med stora databaser som täcker de flesta applikationer, det utvecklas och uppdateras kontinuerligt och används främst inom metallurgisk- och termokemiskindustri.



Figur 5. Schematisk representation av de två stegen i den termodynamiska jämviktsmodellen som användes för att prediktera egenskaperna hos beläggningen på bäddmaterialpartiklarna respektive bränsleaskan i a) förgasaren b) förbränningskammaren i GoBiGas.

Figure 5. Schematic representation of the two steps in the thermodynamic equilibrium model used for the prediction of the characteristics of the deposit on the bed material particles and the fuel ash in a) the gasifier b) the combustion chamber in GoBiGas.

2.6 METODER

Metoderna syftar till att uppnå målen med projektet. Därför är beskrivningarna av metoderna uppdelade efter mål.

2.6.1 Askbildande ämnen i biomassa och koks

Bränslen pyrolyserades och förgasades i labreaktorn. En översikt över experiment på grot och strå samt provbeteckningar visas i Tabell 3.

Tabell 3. Översikt över experiment på biomassa och koks samt provbeteckningar.

Table 3. Overview of the experiments on biomass and char, and labels.

Provbeteckning utgående material ^a	Bränsle	Atmosfär och tid (min)	Temperatur (°C)
G5pyr15	grot	N ₂ 1,5	550
G8pyr15	grot	N ₂ 1,5	850
G8fg25	grot	N ₂ 1,5 + ånga 2,5	850

Provbeteckning utgående material ^a	Bränsle	Atmosfär och tid (min)	Temperatur (°C)
G8fg5	grot	N ₂ 1,5 + ånga 5	850
S5pyr15	strå	N ₂ 1,5	550
S8pyr15	strå	N ₂ 1,5	850
S8fg25	strå	N ₂ 1,5 + ånga 2,5	850
S8fg5	strå	N ₂ 1,5 + ånga 5	850

^a Provbeteckningen är ett komprimerat sätt att ange bränsle, temperatur, atmosfär och exponeringstid. Således betyder G5pyr15 att grot pyrolyserades (i N₂) vid 550 °C i 1,5 minuter.

Proverna i Tabell 3 analyserades kemiskt med standardanalyser och kemisk fraktionering (2.3.4). Härvid kunde avgången av grundämnen från proverna beräknas.

2.6.2 Bäddmaterialet och askbildande ämnen

Experiment med bäddmaterial och bränsle under omvandling genomfördes. Prov för senare analys med elektronmikroskopi och XRF togs. Experimenten syftade till att efterlikna betingelser i tvåbäddsförgasning där bäddmaterialet transporteras mellan reducerande förhållanden i förgasaren och oxiderande förhållanden i förbränningsreaktorn. Därför genomfördes experimenten i cykler som bestod av en period (4 minuter) av reducerande och en period (12 minuter) av oxiderande förhållanden. De utfördes i labreaktorn med olika biomassa och var av tre typer:

Typ I: Målet var att jämföra bäddmaterialens benägenhet att binda askbildande ämnen. Biomassa omvandlades i labreaktorn med respektive bäddmaterial. Efter omvandlingen, som omfattade 6 cykler, analyserades bäddmaterialen.

Typ II: Målet var att jämföra den förgasande (reducerande) och den förbrännande (oxiderande) atmosfärens inverkan på bäddmaterialets benägenhet att binda askbildande ämnen. Grot omvandlades i en bädd av olivin. Experimenten genomfördes med 4 cykler. Prover för vidare analys togs i slutet av varje förgasnings- respektive förbränningsperiod. Agglomereringstemperaturen bestämdes därefter för bädden.

Typ III: Målet var att jämföra agglomereringstemperaturerna för de olika bäddmaterialen vid omvandlingen. Strå och strå33 omvandlades och tiden till agglomerering mättes. Antalet cykler varierade med tiden till agglomerering.

Tabell 4 visar en översikt över experimenten.

Tabell 4. Översikt över experiment med bäddmaterial samt provbeteckningar.

Table 4. Overview of the experiments with bed materials, and labels.

Typ	Prov-beteckning ^a	Bränsle	Bäddmaterial	Antal experiment	Temperatur (°C)	
					Förgasning	Förbränning
I	I-gK	grot	kiselsand	1	860	890
	I-gO	grot	olivin	3	860	890
	I-gB	grot	bauxit	2	860	890
	I-s20O	strå20	olivin	1	860	890
II	II-gO	grot	olivin	1	860	890 + ramp
III	III-sK	strå	kiselsand	1	860	890
	III-sO	strå	olivin	1	860	890
	III-sB	strå	bauxit	2	860	890
	III-s33O	strå33	olivin	1	860	890

^a Provteckningarna anger komprimerat typ av experiment, bränsle och bäddmaterial.

Proverna i Tabell 4 analyserades med XRF och SEM-EDX (se avsnitt 3.2.1).

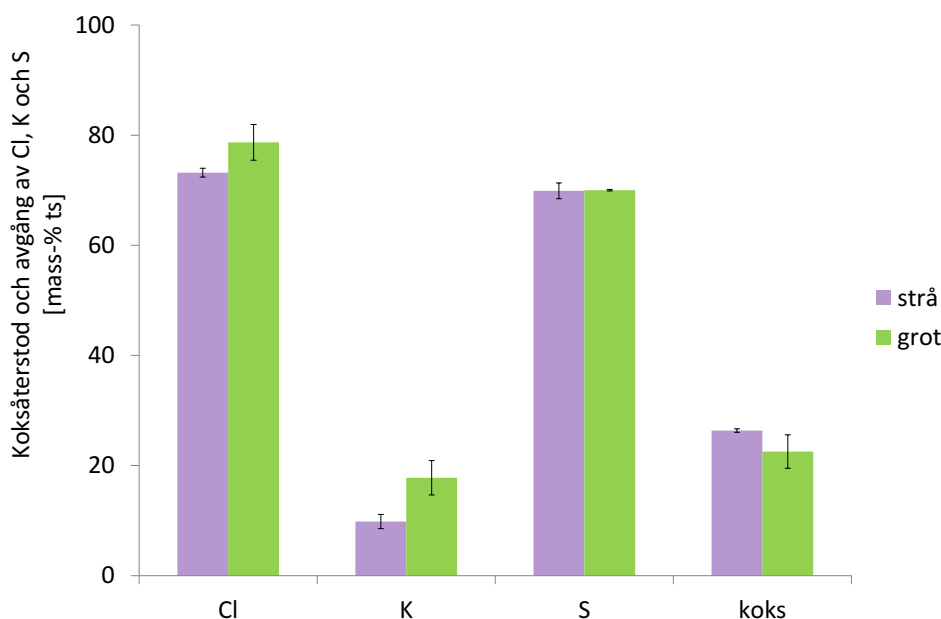
3 Resultat

3.1 ASKBILDANDE ÄMNER I BIOMASSA OCH KOKS

3.1.1 Koksåterstod och askbildande ämnen

Resultaten av koksanalyserna återfinns i Bilaga 2.

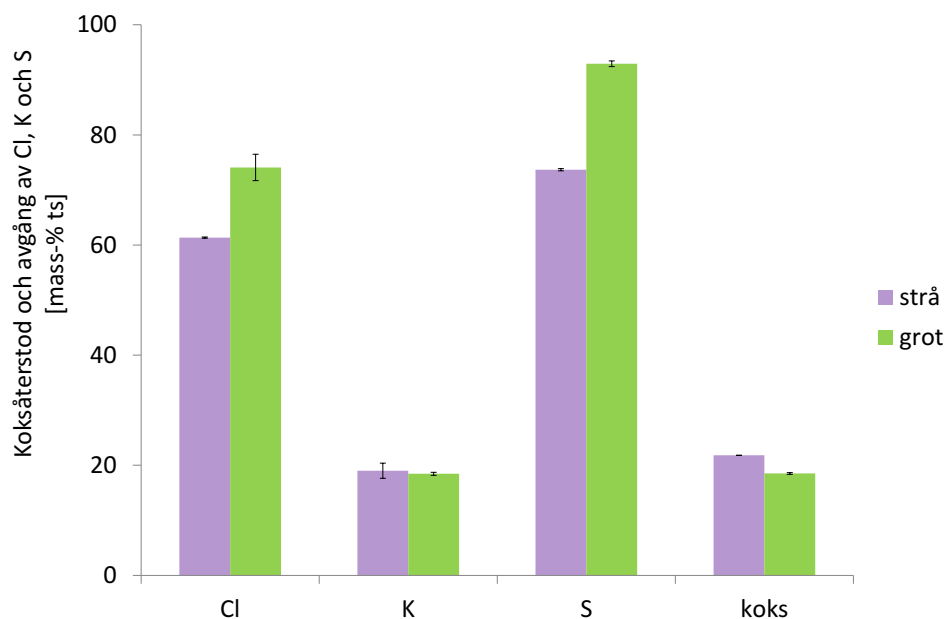
Figur 6 visar koksåterstod (massa koks/massa torrt bränsle) och avgång (1 - massa i koks/massa i torrt bränsle) av klor, kalium och svavel vid pyrolys vid 550 °C i 1,5 minuter. Koksåterstoden är dryga 20% och något högre för strå än för grot. Eftersom de askbildande ämnena inte är borträknade så beror detta delvis på att strå innehåller mer sådana ämnen. Den organiska delen av bränslena har ungefär samma sammansättning (se Tabell 1) vilket bör resultera i en liknande koksåterstod. 70-80% av kloreten och ca 70% av svavlet avgår vid pyrolysen. Grot står för den större avgången av klor. Avgången av kalium är knappt 10% för strå och knappt 20% för grot.



Figur 6. Koksåterstod (massa koks/massa torrt bränsle) och avgång (1 - massa i koks/massa i torrt bränsle) av Cl, K och S vid pyrolys (N₂ i 1,5 min vid 550 °C).

Figure 6. Char yield (mass char/mass dry fuel) and release (1 - mass in char/mass in dry fuel) of Cl, K and S during pyrolysis (N₂ in 1,5 min at 550 °C).

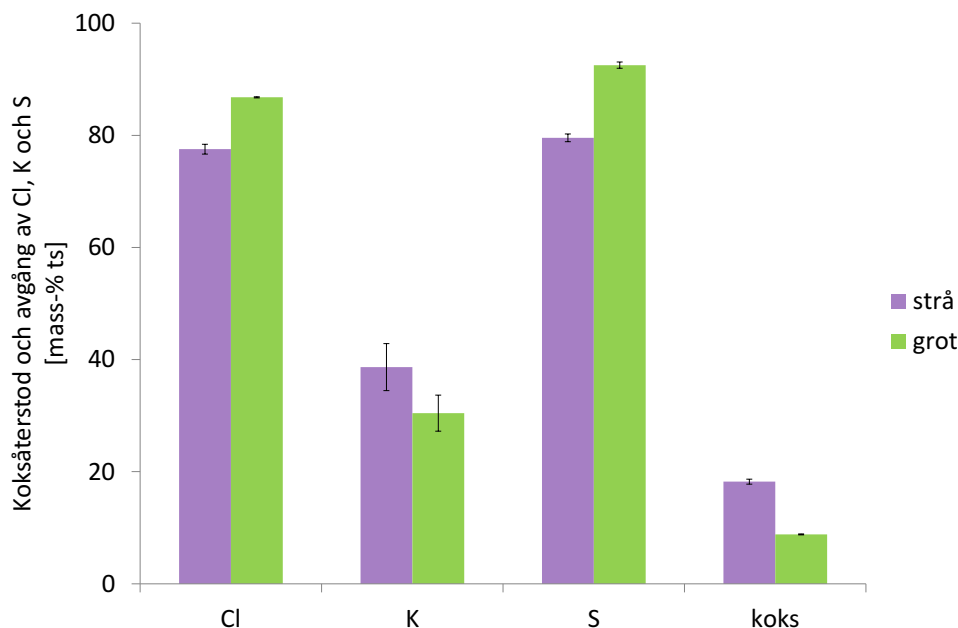
Figur 7 visar koksåterstod och avgång av klor, kalium och svavel vid pyrolys vid 850 °C i 1,5 minuter. Koksåterstoden är något lägre än vid 550 °C. 60-70% av kloreten och 70-90% av svavlet avgår vid pyrolysen. Grot står för den större avgången. Avgången av kalium är ca 20% och densamma för båda bränslena.



Figur 7. Koksåterstod (massa koks/massa torrt bränsle) och avgång (1- massa i koks/massa i torrt bränsle) av Cl, K och S vid pyrolys (N_2 i 1,5 min vid 850 °C).

Figure 7. Char yield (mass char/mass dry fuel) and release (1 – mass in char/mass in dry fuel) of Cl, K and S during pyrolysis (N_2 in 1,5 min at 850 °C).

Figur 8 visar koksåterstod och avgång av klor, kalium och svavel efter pyrolys i 1,5 minuter och förgasning i ånga i 5 minuter av grot och strå vid 850 °C. Koksåterstoden har naturligtvis minskat genom förgasningsreaktioner men grot har minskat betydligt mer än strå. En större del av svavlet i bränslena avgick under pyrolysen varför endast ytterligare några % avgår vid förgasningen. Avgången av klor ökar 10-15 %-enheter för båda bränslena och avgången av kalium nästan fördubblas genom förgasningen.

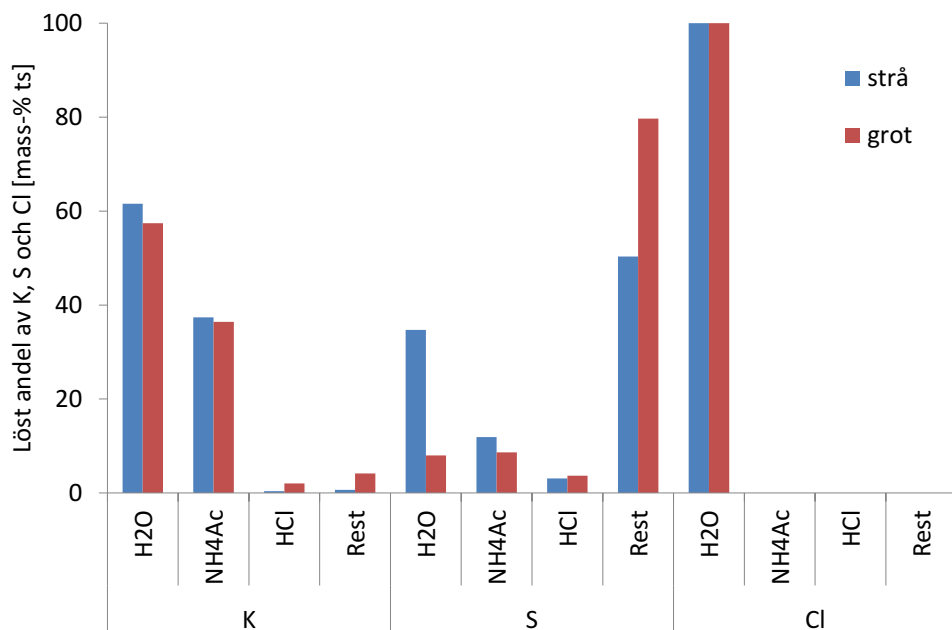


Figur 8. Koksåterstod (massa koks/massa torrt bränsle) och avgång (1- massa i koks/massa i torrt bränsle) av Cl, K och S vid förgasning (ånga 5 min vid 850 °C).

Figure 8. Char yield (mass char/mass dry fuel) and release (1 – mass in char/mass in dry fuel) of Cl, K and S during gasification (steam 5 min at 850 °C).

3.1.2 Kemisk fraktionering

Figur 9 visar resultatet av kemisk fraktionering av bränslena avseende kalium, svavel och klor. Alla data återfinns i Bilaga 3. Kalium löses huvudsakligen av vatten och acetat vilket visar att det är bundet som salt respektive som jon till den organiska strukturen i bränslet. Svavel är i båda bränslena till stor del olösligt vilket visar att det är kovalent bundet till den organiska strukturen. En betydande del av svavlet är dock vattenlösligt i strå vilket visar att det är bundet som salt. Kloret är i sin helhet vattenlösligt; d.v.s. bundet som salt i bränslet.



Figur 9. Löst andel av K, S och Cl i strå och grot. Alla data finns i Bilaga 3.

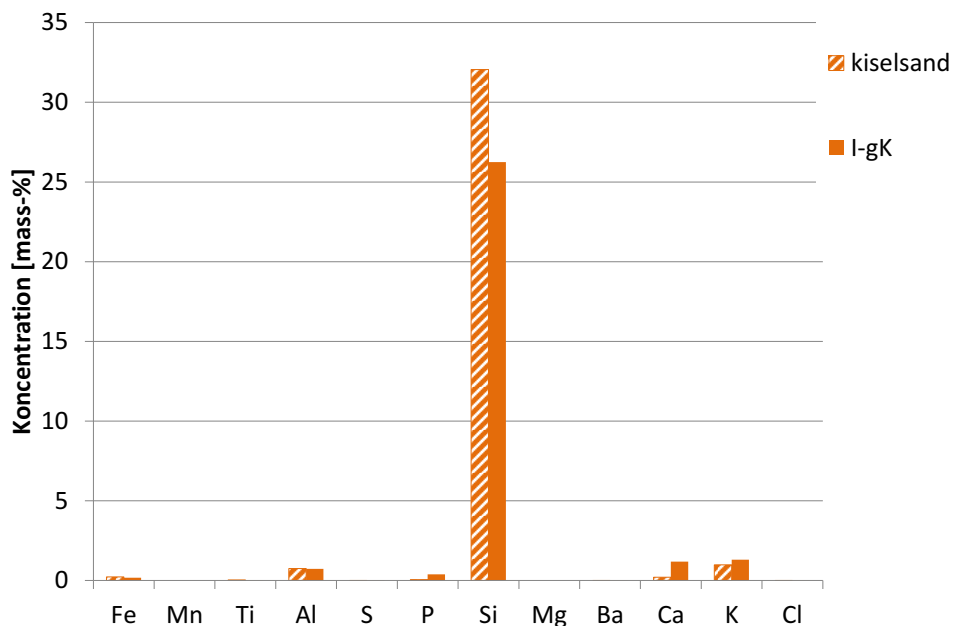
Figure 9. Dissolved fraction of K, S and Cl in straw and grot. All data are in Appendix 3.

Av övriga grundämnen kan konstateras att kalcium i båda bränslena till stor del är acetatlösligt d.v.s. bundet som jon till den organiska strukturen. I strå är övrigt kalcium vattenlösligt eller syralösligt. I grot är det mesta av övrigt kalcium syralösligt. Fosfor är i strå huvudsakligen vatten- eller acetatlösligt. I grot är betydande delar av fosfor syralösligt eller olösligt.

3.2 BÄDDMATERIALET OCH ASKBILDANDE ÄMNEN

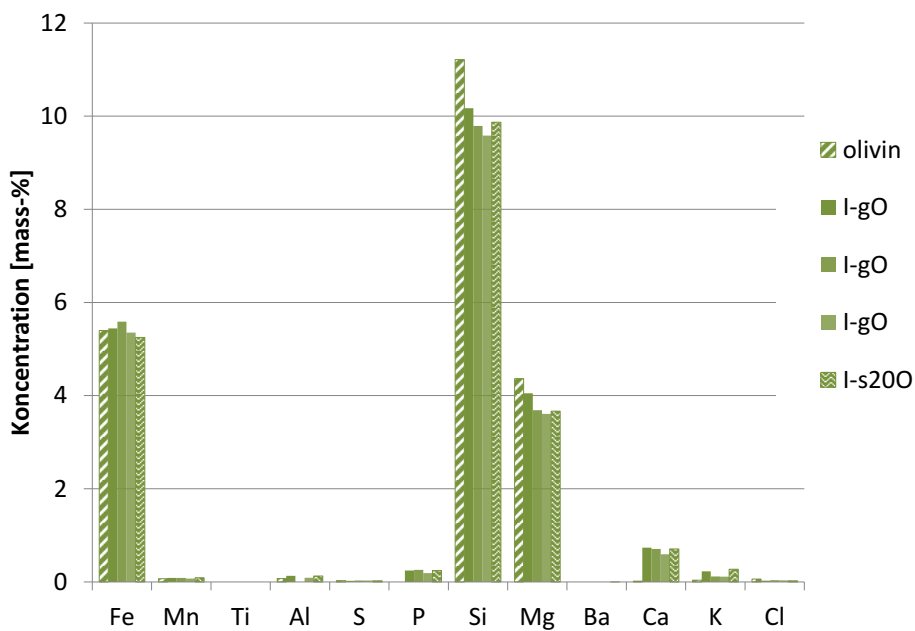
3.2.1 Experimentella resultat

Figur 10 - Figur 12 visar data erhållna med XRF (se avsnitt 2.3.3). Figur 10 visar askbildande ämnen på korn av oanvänd kiselsand och kiselsand från försök I-gK. Kiselsand tar upp kalcium, fosfor och en del kalium. Minskningen av kisel är troligen en utspädningseffekt.



Figur 10. Koncentrationer av askbildande ämnen på oanvänd kiselsand och kiselsand från försök med grot.
Figure 10. Concentrations of ash-forming elements on virgin silica sand and silica sand from tries with grot.

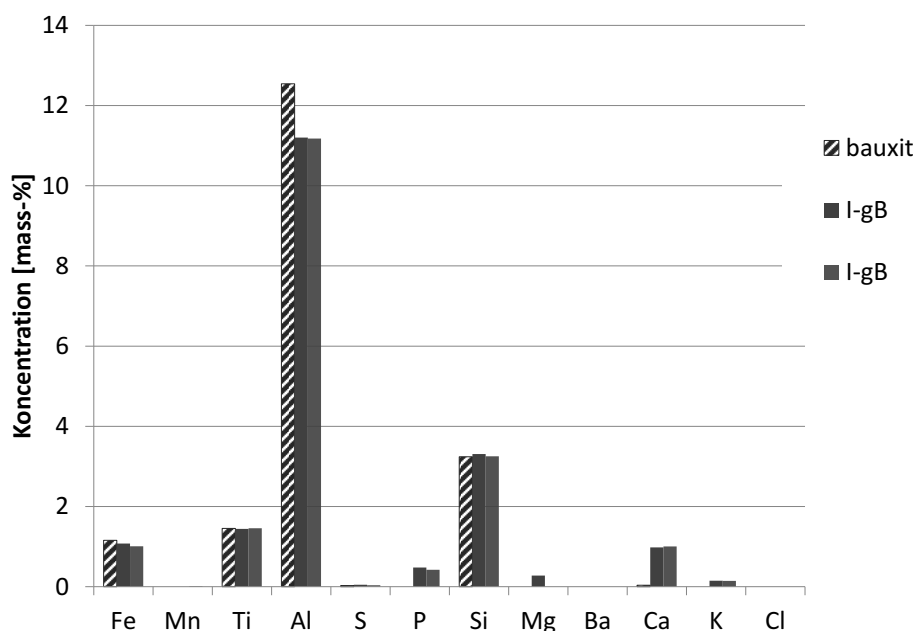
Figur 11 visar askbildande ämnen på korn av oanvänd olivin och olivin från försöken I-gO och I-s200. Olivin tar upp lite kalium vid försök med grot och betydligt mer kalium vid försök med strå som innehåller mer kalium. I övrigt tas inga askbildande ämnen upp. Minskningen av kisel och magnesium är troligen utspädningseffekter.



Figur 11. Koncentrationer av askbildande ämnen på oanvänd olivin och olivin från försök med grot samt grot med 20% inblandning av strå.

Figure 11. Concentrations of ash-forming elements on virgin olivine and olivine from tries with grot and grot + 20% straw.

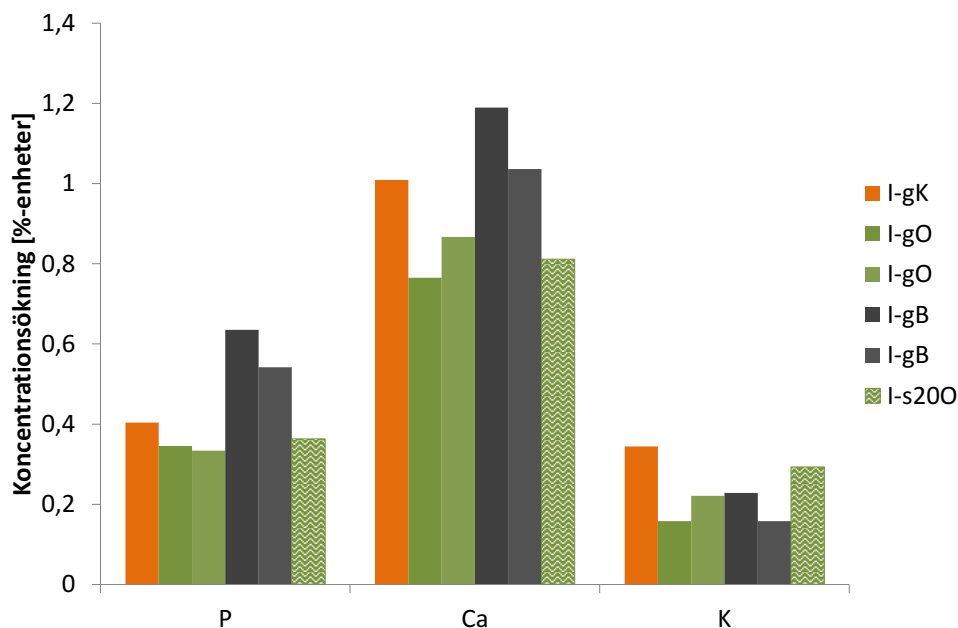
Figur 12 visar askbildande ämnen på korn av oanvänd bauxit och bauxit från försök I-gB. Bauxit tar upp kalcium och fosfor. Minskningen av aluminium är troligen en utspädningsseffekt.



Figur 12. Koncentrationer av askbildande ämnen på oanvänd bauxit och bauxit från försök med grot.

Figure 12. Concentrations of ash-forming elements on virgin bauxite and bauxite from tries with grot.

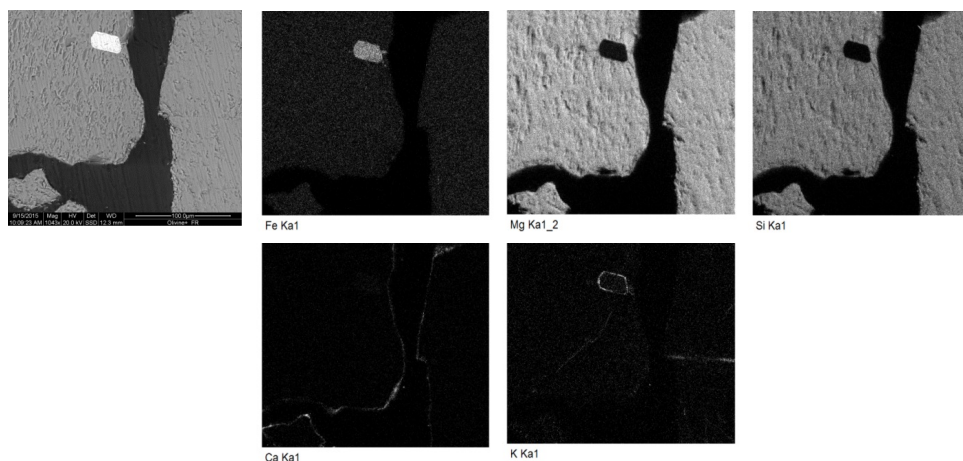
Fosfor, kalcium och kalium kan tas upp av bäddmaterialen. Figur 13 visar ökningen i procentenheter av dessa ämnen i jämförelse med oanvänt bäddmaterial baserat på samma data som i Figur 10 - Figur 12. Kalcium ökar mest vilket är i överensstämmelse med bränsleanalysen (Tabell 1). Fosfor binds främst av bauxit medan kiselsand är mest benäget att ta binda kalium. Vid ökningen av bränslets kaliumhalt genom inblandning av strå binds mer kalium till olivin.



Figur 13. Koncentrationsökning (procentenheter) av fosfor, kalcium och kalium i jämförelse med oanvänt bäddmaterial (kiselsand, olivin och bauxit) i försök med grot och grot med 20% strå.

Figure 13. Concentration increase (units %) of phosphorus, calcium and potassium in comparison with virgin bed materials (silica sand, olivine and bauxite) in tests with grot and grot + 20% straw.

Figur 14 visar tvärsnitt av olivinkorn från försök I-gO. Utöver en järninnehållande partikel, som tilldrar sig mer uppmärksamhet än intresse, kan konstateras att kalcium och kalium bundits till kornets yta.

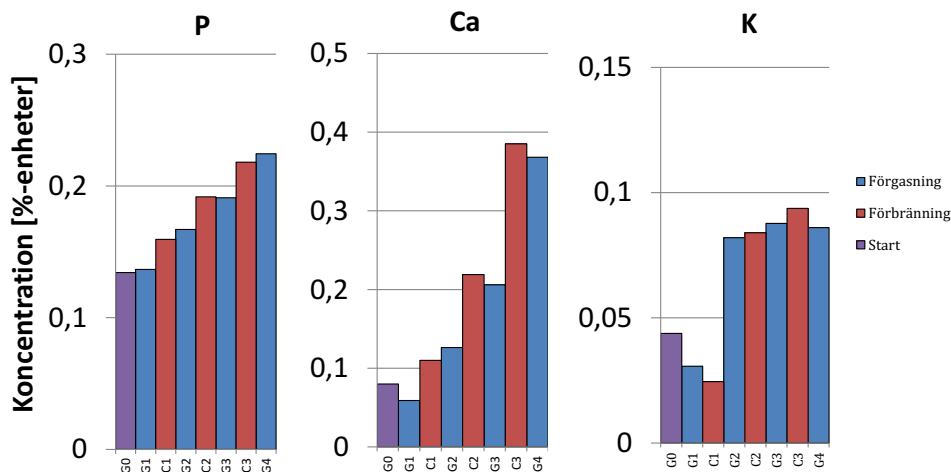


Figur 14. Tvärsnitt av olivinkorn från försök I-gO.

Figure 14. Cross sections of olivine particles from test I-gO.

Figur 15 visar hur fosfor, kalcium och kalium binds till olivin vid upprepade cykler om förgasning och förbränning (försök II-gO). Fosfor och kalcium ökar över hela experimentet (4 cykler) medan kalium uppvisar en kraftig ökning vid andra cykeln och sedan stabiliseras. Kalcium ökar i främst under förbränningsperioderna och även fosfor uppvisar en liknande tendens. Det kan tolkas som att dessa grundämnen avgår

från bränslet då dess organiska struktur bryts ned såsom sker vid förbränning. Kalium avgår dels vid pyrolysfasen och dels genom evaporation av någon flyktig kaliumförening. Det är möjligt att dessa två processer har slutförts efter cykel C1 och att det som därefter kvarstår i bränslet är mer stabila kaliumföreningar såsom karbonat.



Figur 15. Upptaget av fosfor, kalcium och kalium till grot vid upprepade cykler av förgasning och förbränning med grot (försök II-gO).

Figure 15. The uptake of phosphorus and potassium during repeated cycles of gasification and combustion with grot (test II-gO).

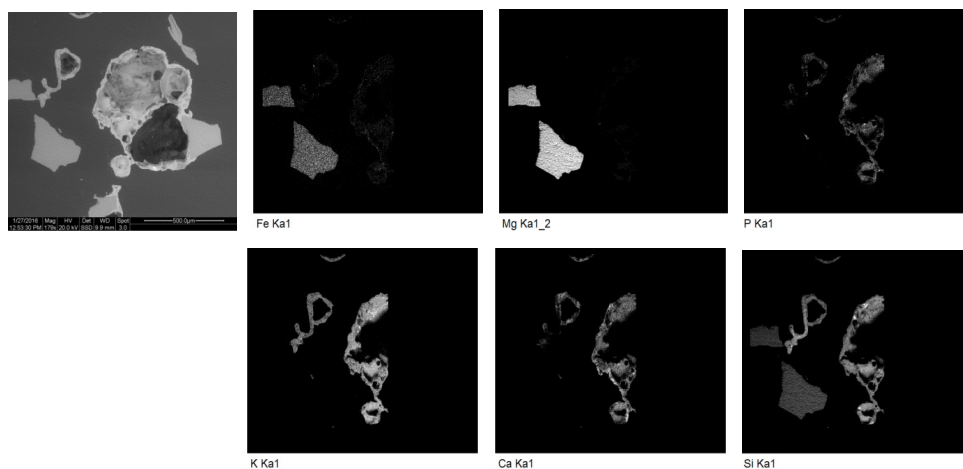
Tabell 5 visar tiden till agglomerering då strå använts tillsammans med de olika bäddmaterialen (försök av typ III). Kiselsand och bauxit agglomererar efter 2 cykler medan olivin agglomererar efter 3 cykler och dubbelt så lång tid.

Tabell 5. Resultat av agglomereringstester.

Table 5. Results from agglomeration tests.

Försök	Cykel då agglomerering uppstod	Tid till agglomerering (min)
III-sK	2	19,7
III-sO	3	44,8
III-sB	2	23,9
III-s33O	6	92,0

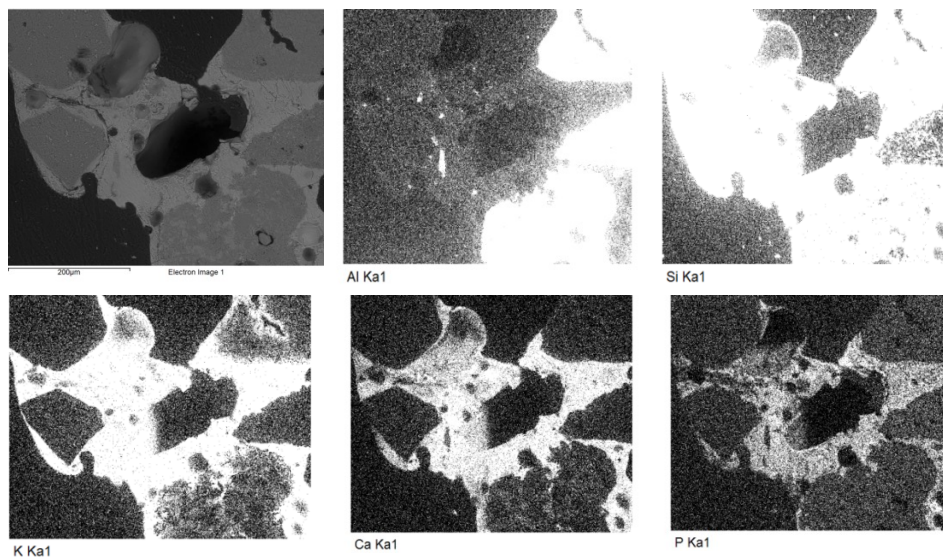
Figur 16 visar tvärsnitt av olivinkorn från III-sO. De för olivin kännetecknande elementen kisel, järn och magnesium visar att olivinet är helt separerat från de askbildande ämnena. De senare tycks i stället ha bildat smältor bestående av kalium, kalcium, fosfor och kisel.



Figur 16. Tvärsnitt av olivinkorn från försök III-sO.

Figure 16. Cross sections of olivine particles from test III-sO.

Figur 17 visar tvärsnitt av bauxit från III-sB. Bauxitkornen är de med mycket aluminium men det tycks även finnas några korn av okänd sammansättning. Bauxitkornen och de andra kornen är sammanbundna av en trolig smälta av kalium, kalcium och fosfor. Något tydligt ytlager av kalium och kalcium, som erhöles vid försök med grot och olivin (Figur 14), kan inte urskiljas.



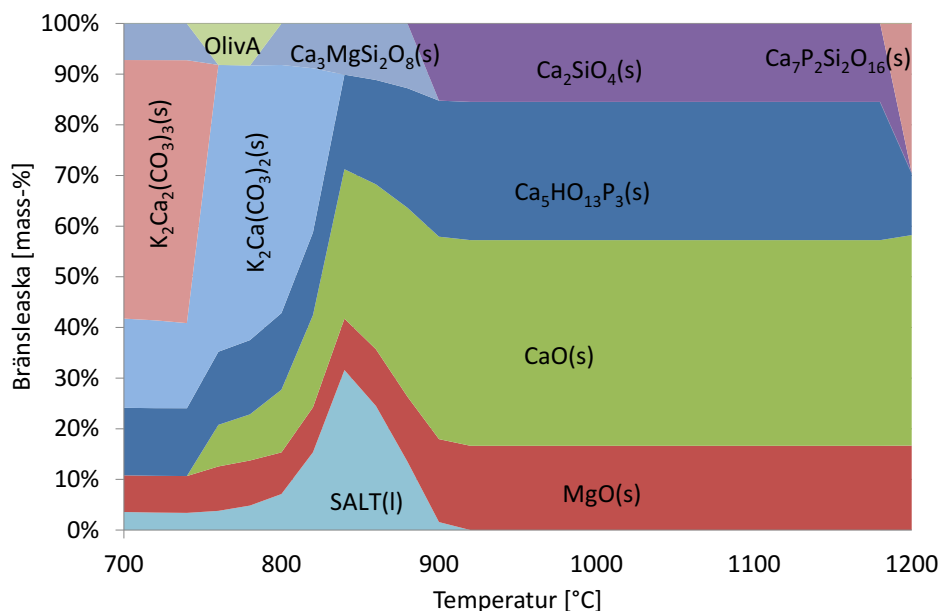
Figur 17. Tvärsnitt av bauxitkorn från försök III-sB.

Figure 17. Cross sections of bauxite particles from test III-sB.

3.2.2 Jämviktsberäkningar

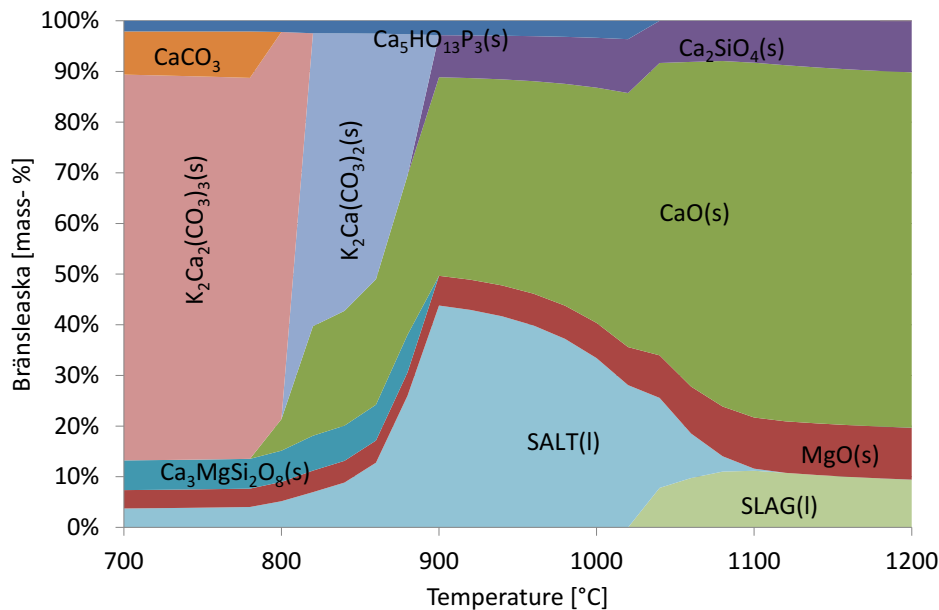
Figur 18 och Figur 19 visar resultaten av jämviktsberäkningar baserade på analyser av grot och koks från detta projekt och under förutsättningar som de i förgasaren respektive förbränningsreaktorn i GoBiGas. Således visas i Figur 18 de faser som bildas då bränslet omvandlas i förgasningsreaktorn, och i Figur 19 de faser som bildas då koks från förgasningsreaktorn – representerad av koksanalysen i Bilaga 2–

omvandlas i förbränningsreaktorn. Figurerna visar sammansättningen som funktion av temperaturen. Vid temperaturerna 850-900°C i förgasaren och 950-1000°C i förbränningsreaktorn predikteras främst fasta föreningar med hög smältpunkt dvs. MgO(s) , CaO(s) , $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{(s)}$, $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{(s)}$ och $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3\text{(s)}$ men också en saltmix i flytande fas. Enligt modelleringsresultaten bestod den smälta saltmixen mestadels av K_2CO_3 (molfraktion ≈ 0.85) och Na_2CO_3 (molfraktion ≈ 0.1) både i förgasaren och förbränningsreaktorn. Smälta saltmixar har ofta låg viskositet och högt ångtryck, och hittas därför oftast i flygaskfraktionen,[31] vilket torde innebära att de inte utgör något stort agglomereringsproblem. Modellen predikterade ingen slaggbildning i förgasaren vid någon av de modellerade temperaturerna. Däremot predikterades slagg i förbränningsreaktorn vid temperaturer över 1020 °C, vilket betyder att smältpunkten för den bildade askan är relativt hög jämfört med medelsmältpunkter för askor från andra förbränningsreaktorer. Slagg eller smälta silikater har hög viskositet och hittas oftast i bottenaskan eller på pannväggarna.[31]



Figur 18. Asksamansättning baserad på bränsleanalysen av grot (Tabell 1) under förhållanden i förgasaren i GoBiGas avsatt mot temperatur.

Figure 18. Ash composition based on the fuel analysis of grot (Tabell 1) under the circumstances of the gasifier of GoBiGas (Figur 5) versus temperature.

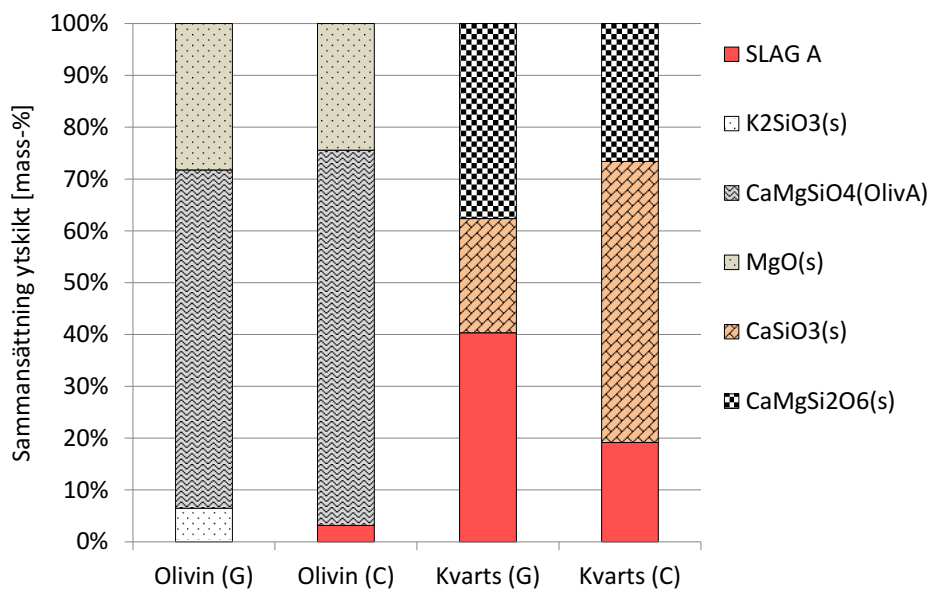


Figur 19. Asksamansättning baserad på analysen av koks (Bilaga 2) under förhållanden i förbränningsreaktorn i GoBiGas avsatt mot temperatur.

Figure 19. Ash composition based on the analysis of char (Bilaga 2) under circumstances of the combustion chamber of GoBiGas (Figur 5) versus temperature.

Figur 20 visar resultaten av den termodynamiska jämviktsmodelleringen av ytskiktet på olivin respektive kiselsanden i förgasaren, G, respektive förbränningsreaktorn, C, med grot som bränsle till processen. Jämviktsberäkningarna visade att olivinsanden hade lägre kemisk drivkraft att reagera med kalium vilket medför en lägre andel kaliumsilikatsmälta i olivinsanden jämfört med kiselsanden som lätt reagerar med kalium.

Den predikterade asksamansättningen (Figur 18 och Figur 19) visade en låg risk för slaggbildning i GoBiGas-processen. Detta indikerar att risken för agglomerering p.g.a. direkt sammansmältning av bäddpartiklar (smältinducerad agglomerering) är liten så länge temperaturen i förbränningsreaktorn ligger under 1020°C. När det gäller risk för agglomerering p.g.a. att ytskiktet på sandkornen smälter, visade resultaten stora skillnader för olivin respektive kiselsand (Figur 20). Resultaten av modelleringen med kiselsand innehöll stora mängder kaliumrik smälta både i förgasare och förbränningsreaktor medan olivinsanden i förbränningsreaktorn (C) innehöll små mängder smälta och i förgasaren (G), bara kaliumsilikat i fast form. Resultaten visar alltså att risken för agglomerering i GoBiGas-processen ökar kraftigt om kiselsand används som bäddmaterial jämfört med olivinsand.



Figur 20. Ytskiktets sammansättning på olivin och kiselsand vid förgasning (G) och förbränning (C) beräknat med termodynamisk jämviktsmodellering.

Figure 20. The composition of the surface layer of the olivine and silica sand particles during gasification (G) and combustion (C) according to thermodynamic equilibrium calculations.

4 Diskussion

4.1 ASKBILDANDE ÄMNEN I BIOMASSA OCH KOKS

4.1.1 Kalium

Den kemiska fraktioneringen visar att kalium till cirka 60% föreligger som lättlösligt salt och resten är bundet som jon till den organiska strukturen i både grot och strå (Figur 9). Man kunde därför förvänta sig att strå och grot skulle avge lika stor andel kalium, men vid pyrolys i 550 °C avger grot ca 20% medan det från strå avgår 10% (Figur 6). Vid denna låga temperatur kan förångning uteslutas. Kalium i den organiska strukturen avges alltså i större grad från grot än från strå. Det kan ha sin förklaring i den större askhalten i strå. Den medger större möjligheter till ombildning av kalium från organsikt bundet till oorganiskt bundet. Vid pyrolys vid 850 °C är avgången från båda bränslena ca 20% (Figur 7). I detta fall kan den ökade avgången från strå bero på avångning eftersom ångtrycket är högt vid denna temperatur för flera kaliumföreningar. Det faktum att avgången av kalium inte ökar för grot vid 850 °C jämfört med 550 °C visar att kaliumet är bundet i stabila föreningar; d.v.s. inte som klorid eller hydroxid. Vid förgasning i 5 min vid 850 °C sker ytterligare avgång av kalium från båda bränslena (Figur 8). För strå är det troligt att en betydande del av denna är avångning av t.ex. KCl, medan det för grot beror på nedbrytning av den organiska strukturen varvid det frigörs askbildande ämnen. Närvaron av ånga kan för båda bränslena medföra bildning av KOH som är flyktigt. Kalium avgår alltså från bränslet över ett stort temperaturspann och i olika atmosfärer vilket gör det svårt att styra dess avgång. I ett askrikt bränsle kan kalium ombildas från organiskt till oorganiskt bundet vilket gör att avgången sker vid högre temperatur. Ett sätt att minska avgången vore att hålla nere temperaturen.

4.1.2 Klor

Enligt den kemiska fraktioneringen föreligger allt klor som lättlösligt salt (Figur 9). Av det kunde man vänta sig att avgången under pyrolysfasen vore ringa medan den skulle bli nära 100% när temperaturen når över 800 °C. Det visar sig dock att 70-80% av klorret avgår vid pyrolys vid 550 °C (Figur 6). Det är dessutom mer (!) än vid pyrolys vid 850 °C (Figur 7). En förklaring till detta kan vara att det bildas ämnen som kan reagera med klor, bundet som salt, under pyrolysen vid 550 °C och bilda HCl, men som inte bildas vid 850 °C. Sådana ämnen har diskuterats.[19] Upphållstiden för klor vid 550 °C är dessutom längre och ger mer tid för reaktioner. Vid förgasning vid 850 °C avgår mer klor (Figur 8). Nedbrytningen av den organiska strukturen bidrar men det mesta torde avgå genom förångning av flyktiga salter. Mängden klor kan alltså kraftigt minskas redan genom termisk behandling vid låg temperatur. Det indikerar en potential för bränslebehandling.

4.1.3 Svavel

Svavelsalter – även de relativt lättlösliga – har låga ångtryck under 900 °C. Därför kan inte avångning förklara avgången av svavel. Snarare är det organiskt bundet svavel som kan frigöras. Sådant svavel kan vara kovalent bundet till exempelvis kol, vilket resulterar i den olösliga resten i den kemiska fraktioneringen, eller bundet som jon till den organiska strukturen. Den senare andelen är acetatlös. Både kovalent och

jonbundet svavel torde frigöras i takt med att den organiska strukturen bryts ner vid pyrolys och förgasning. Den kemiska fraktioneringen visar att strå innehåller större del vattenlösligt och mindre del kovalent bundet svavel än grot (Figur 9). Därför är en större avgång av svavel från grot att vänta under såväl pyrolys som förgasning. Denna förutsägelse stämmer för pyrolys och förgasning vid 850 °C (Figur 7 och Figur 8). Pyrolys vid 550 °C resulterar dock i lika stora avgångar på ca 70% från båda bränslena (Figur 6). Detta är dessutom mer än vad som återfinns i rest- och acetatfraktionen vid kemisk fraktionering av strå. Dessa fraktioner utgör tillsammans dryga 60% av svavel i strå. En förklaring till denna observation kan vara reaktionsvägar där sulfat via reaktion med CO eller andra gaser kan bilda COS(g) eller H₂S(g).[15]

4.1.4 Övriga ämnen

Eftersom oorganiska kalciumföreningar inte förångas vid 850 °C kan man förvänta sig att kalcium skall avgå genom att den organiska strukturen bryts ned. I bränslet finns det ett stort överskott på kalcium i förhållande till fosfor (Tabell 1) vilket kan innebära att det fosfor som finns lätt kan bilda kalciumfosfat. Denna förening skulle då kvarstanna som bottenaska.

4.2 BÄDDMATERIALET OCH ASKBILDANDE ÄMNEN

Vid termisk omvandling av ett bränsle i fluidbädd kan askbildande ämnen i bränslet ansamlas i bädden. Det kan ske medelst två mekanismer: kemisk bindning till ytan av bäddmaterialets korn, och asksmältor som kvarstannar i bädden. Vid temperaturer typiska för omvandling av biomassa i fluidiserad bädd är det känt att kalium bildar kaliumsilikater med bäddmaterialet om det utgörs av kiselsand. Detta är en kemisk bindning vars produkt har låg smältpunkt och kan orsaka agglomering av bäddkorn. I försöken med kiselsand är detta den troliga mekanismen bakom upptaget av kalium (Figur 10 och Figur 13). Olivin är känt för att inte vara lika benäget att ta upp kalium [43] men det kalium som ändå ansamlas (Figur 11 och Figur 13) har bundits till ytan genom en trolig kemisk reaktion vilket kan ses på tvärsnitt av olivinkorn (Figur 14). Bauxit innehåller betydligt mindre kisel än olivin och i synnerhet kiselsand, men ansamlingen av kalium är lika stor som för olivin. Andra mekanismer måste alltså förklara den ansamling av kalium till bauxit som sker. Den ökade ansamlingen av kalium vid inblandning av 20% strå kan förklaras med att den kemiska bindningen ökar men även av att strå ger upphov till aska med låg smältpunkt som kanske delvis smälter och belägger partiklarnas yta fysiskt snarare än genom kemisk bindning.

Kalcium har också visat sig binda till kisel och bilda kalciumsilikat.[44] I försöken med kiselsand är detta en möjlig mekanism. Fasta kalciumföreningar från bränslet kan också fastna på en klibbig yta av kaliumsilikat på kiselkornen. Olivin innehåller mindre kisel och resultaten svarar mot detta med mindre bindning av kalcium. Orsaken till bauxitens relativt höga ansamling av kalcium är okänd. Kalcium kan på bäddmaterialen föreligga som Ca₃(PO₄)₂ eftersom även fosfor ansamlas. Detta får stöd av den stegvisa ökningen av fosfor och kalcium vid upprepade förgasnings- och förbränningscykler med olivin (Figur 15). När fosfor ökar i bäddmaterialet så ökar kalcium, och det sker främst under förbränning. Upptaget av kalcium och fosfor till bäddmaterialet skulle alltså kunna ske när den organiska strukturen bryts ned och partiklar innehållande Ca₃(PO₄)₂ kan lämna bränslet. Under samma försök verkar ett

mer abrupt upptag av kalium ske. Från cykeln G0 till C1 är inte upptaget påtagligt. Mätningen under G0 är dock troligtvis felaktig eller innehåller någon förorening eftersom den gjordes på oanvänt bäddmaterial. Det skulle innebära att det sker ett upptag av kalium även under G1 och C1. Mest kalium tas dock upp under G2 varefter upptaget i stort sett avtar. En mekanism som kan förklara detta är att först avgår organiskt bundet kalium under pyrolysen. Den kemiska fraktioneringen visar att en dryg tredjedel av kalium i grot är organiskt bundet (Figur 9). När temperaturen stiger i bränslet under G1 och C1 avgår även flyktiga kaliumföreningar såsom KOH. Det som sedan kvarstår kan vara mer stabila kaliumföreningar som visserligen kan lösas ut i den kemiska fraktioneringen men som kräver längre tid eller högre temperatur för att förångas.

Av det som sagts ovan kan man förutsäga att olivin är det bäddmaterial som bäst motstår agglomerering. Så är också fallet i agglomereringsförsöken (Tabell 5) som visar att olivin även motstår effekten av asksmältor utöver att – som tidigare visats – inte vara särskilt benäget att binda kalium kemiskt. Som jämförelse agglomererar kiselsand och bauxit betydligt snabbare, och bauxitens korn är inlagrade i asksmälta medan olivinkornen är rena (Figur 16 och Figur 17).

Jämviktsberäkningarna visar att om groten i föreliggande projekt användes i GoBiGas så bör det inte bli några agglomereringar i förgasaren medan det i förbränningsreaktorn skulle kunna bli smältor vid temperaturer över 1020 °C (Figur 18 och Figur 19). Vidare visar jämviktsberäkningar att kisel är betydligt mer benäget att bilda smältor än olivin (Figur 20); detta i överensstämmelse med de experimentella resultaten. Sammantaget verkar risken för agglomerering i GoBiGas liten om olivin och grot används.

5 Slutsatser

5.1 ASKBILDANDE ÄMNE I BIOMASSA OCH KOKS

- Kalium i den organiska strukturen avges under pyrolys i större grad från grot än från strå. Det kan ha sin förklaring i den högre askhalten i strå som medger ombildning av kalium till oorganiska föreningar som då kan frigöras först vid högre temperaturer.
- Kalium avgår från bränslet över ett stort temperaturspann och i olika atmosfärer vilket gör det svårt att styra dess avgång. Ett sätt att minska avgången vore att hålla nere temperaturen.
- Klor avgår vid pyrolys genom ombildning från oorganiskt till organiskt via reaktioner med någon pyrolysprodukt. Denna mekanism är snabbare vid 550 °C än vid 850 °C, vilket antyder att bränslebehandling vid låga temperaturer kan avlägsna klor.
- Avgörande för hur stor andel svavel som avgår vid 850 °C är fördelningen mellan oorganiskt och organiskt bundet svavel. Den senare fraktionen frigörs när den organiska strukturen bryts ned medan de flesta oorganiska svavelföreningar inte förångas eller gör det långsamt.

5.2 BÄDDMATERIALET OCH ASKBILDANDE ÄMNEN

- Kalium binds till olivinet yta; troligast genom bildning av kaliumsilikat. Detta är samma mekanism som för kiselsand men den sker i mindre omfattning. Ytan riskerar på samma sätt att bli klibbig p.g.a. sänkt smältpunkt.
- Hur kalium ansamlas i eller på bauxit är oklart.
- Ett askrikt bränsle med låg asksmältpunkt, såsom strå, kan orsaka asksmältor som genom fysisk beläggning och sammanfogning av bäddpartiklarna vilket i sin tur medför agglomerering. I detta avseende är kiselsand och bauxit betydligt känsligare än olivin.
- Fasta kalciumföreningar kan fastna på ett kaliumsilikatskikt på bäddkornen genom att klibba fast.
- Fosfor binds till bäddkorn troligen i form av $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ eller någon annan kalcium/fosfor-förening som frigörs när bränslets organiska struktur bryts ned.
- Risken för agglomerering under förhållanden som dem i GoBiGas är mycket låg vid användning av olivin och grot.

6 Referenser

- [1] F. Kirnbauer and H. Hofbauer, "Investigations on Bed Material Changes in a Dual Fluidized Bed Steam Gasification Plant in Güssing, Austria" *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 3793-3798, 2011/08/18 2011.
- [2] V. Belgiorno, G. De Feo, C. Della Rocca, and R. M. A. Napoli, "Energy from gasification of solid wastes" *Waste Management*, vol. 23, pp. 1-15, 2003.
- [3] F. Kirnbauer, V. Wilk, and H. Hofbauer, "Performance improvement of dual fluidized bed gasifiers by temperature reduction: The behavior of tar species in the product gas" *Fuel*, vol. 108, pp. 534-542, 2013.
- [4] M. Theis, B.-J. Skrifvars, M. Hupa, and H. Tran, "Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 1: Deposition rates" *Fuel*, vol. 85, pp. 1125-1130, 2006.
- [5] R. W. Bryers, "Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels" *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 22, pp. 29-120, 1996.
- [6] J. Pettersson, H. Asteman, J.-E. Svensson, and L.-G. Johansson, "KCl-induced corrosion of a 304-type austenitic stainless steel at 600 °C; the role of potassium" *Oxidation of Metals*, vol. 64, pp. 23-41, 2005.
- [7] S. C. v. Lith, F. J. Frandsen, M. Montgomery, T. Vilhelmsen, and S. A. Jensen, "Lab-scale Investigation of Deposit-induced Chlorine Corrosion of Superheater Materials under Simulated Biomass-firing Conditions. Part 1: Exposure at 560 °C" *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 3457-3468, 2009.
- [8] M. Bartels, W. Lin, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, and J. R. van Ommen, "Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention" *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, pp. 633-666, 2008.
- [9] A. Ergudenler and A. E. Gahly, "Agglomeration of silica sand in a fluidized bed gasifier operating on straw" *Biomass and bioenergy*, vol. 4, pp. 135-147, 1993.
- [10] J. Hepola and P. Simell, "Sulphur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas: I. Effect of different process parameters" *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 14, pp. 287-303, 1997.
- [11] B. J. Wood, W. E. Isakson, and H. Wise, "Kinetic Studies of Catalyst Poisoning during Methanol Synthesis at High Pressures" *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 19, pp. 197-204, 1980/06/01 1980.
- [12] M. Hupa, "Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights" *Energy & Fuels*, 2011.
- [13] F. J. Frandsen, S. C. van Lith, R. Korbee, P. Yrjas, R. Backman, I. Obernberger, T. Brunner, and M. Jöller, "Quantification of the release of inorganic elements from biofuels" *Fuel Processing Technology*, vol. 88, pp. 1118-1128, 2007.
- [14] J. N. Knudsen, P. A. Jensen, and K. Dam-Johansen, "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.
- [15] J. N. Knudsen, P. A. Jensen, W. Lin, F. J. Frandsen, and K. Dam-Johansen, "Sulfur transformation during thermal conversion of herbaceous biomass" *Energy & Fuels*, vol. 18, pp. 810-819, 2004.
- [16] J. M. Johansen, J. G. Jakobsen, F. J. Frandsen, and P. Glarborg, "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.

- [17] S. C. van Lith, P. A. Jensen, F. J. Frandsen, and P. Glarborg, "Release to the Gas Phase of Inorganic Elements during Wood Combustion. Part 2: Influence of Fuel Composition" *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 1598-1609, 2008.
- [18] Z.-H. Zhang, Q. Song, Q. Yao, and R.-M. Yang, "Influence of the Atmosphere on the Transformation of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species during Rice Straw Thermal Conversion" *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 1892-1899, 2012/03/15 2012.
- [19] P. A. Jensen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen, and B. Sander, "Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis" *Energy & Fuels*, vol. 14, pp. 1280-1285, 2000.
- [20] J. C. Schmid, U. Wolfesberger, S. Koppatz, C. Pfeifer, and H. Hofbauer, "Variation of feedstock in a dual fluidized bed steam gasifier—influence on product gas, tar content, and composition" *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 31, pp. 205-215, 2012.
- [21] D. C. Dayton, B. M. Jenkins, S. Q. Turn, R. R. Bakker, R. B. Williams, D. Belle-Oudry, and L. M. Hill, "Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion" *Energy & Fuels*, vol. 13, pp. 860-870, 1999.
- [22] D. Porbatzki, M. Stemmler, and M. Müller, "Release of inorganic trace elements during gasification of wood, straw, and miscanthus" *Biomass and Bioenergy*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [23] M. Zevenhoven, P. Yrjas, B.-J. Skrifvars, and M. Hupa, "Characterization of Ash-Forming Matter in Various Solid Fuels by Selective Leaching and Its Implications for Fluidized-Bed Combustion" *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 6366-6386, 2012/10/18 2012.
- [24] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, and T. J. Morgan, "An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass" *Fuel*, vol. 94, pp. 1-33, 2012.
- [25] A. Pettersson, M. Zevenhoven, B.-M. Steenari, and L.-E. Åmand, "Application of chemical fractionation methods for characterisation of biofuels, waste derived fuels and CFB co-combustion fly ashes" *Fuel*, vol. 87, pp. 3183-3193, 2008.
- [26] P. Teixeira, H. Lopes, I. Gulyurtlu, and N. Lapa, "Use of chemical fractionation to understand partitioning of biomass ash constituents during co-firing in fluidized bed combustion" *Fuel*, vol. 101, pp. 215-227, 2012.
- [27] S. F. Miller and B. G. Miller, "The occurrence of inorganic elements in various biofuels and its effect on ash chemistry and behavior and use in combustion products" *Fuel Processing Technology*, vol. 88, pp. 1155-1164, 2007.
- [28] M. Zevenhoven-Onderwater, M. Öhman, B.-J. Skrifvars, R. Backman, A. Nordin, and M. Hupa, "Bed agglomeration characteristics of wood-derived fuels in FBC" *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 818-824, 2006.
- [29] J. Werkelin, B.-J. Skrifvars, M. Zevenhoven, B. Holmbom, and M. Hupa, "Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels" *Fuel*, vol. 89, pp. 481-493, 2010.
- [30] C. Yu, J. Bai, H. Nie, L. Li, Q. Wang, and Z. Luo, "Experimental Study on the Characteristics of Self-Desulfurization during Sugarcane Leaf Combustion in a Circulating Fluidized Bed" *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 3885-3891, 2011/09/15 2011.
- [31] D. Lindberg, R. Backman, P. Chartrand, M. Hupa, "Towards a comprehensive thermodynamic database for ash-forming elements in biomass and waste combustion — Current situation and future developments" *Fuel Processing Technology* vol. 105, pp. 129-141, 2013.

- [32] F. Moradian, A. Pettersson, T. Richards, (2015) "Thermodynamic Equilibrium Model Applied to Predict the Fouling Tendency in a Commercial Fluidized-Bed Boiler, Combusting Solid Waste" *Energy Fuels* vol. 29, pp. 3483-3494, 2015.
- [33] F. Moradian, A. Pettersson, T. Richards, "Bed agglomeration characteristics during co-combustion of animal waste with municipal solid waste in a bubbling fluidized-bed-boiler – a thermodynamic modelling approach" *Energy and Fuels*, vol. 28, pp. 2236-2247, 2014.
- [34] A. Pettersson, "Characterisation of Fuels and Fly Ashes from Co-Combustion of Biofuels and Waste Fuels in a Fluidised Bed Boiler, A Phosphorus and Alkali Perspective" PhD thesis. Department of Energy and Environment, Chalmers University of Technology, Sweden, 2008. ISBN 978-91-7385-174-9, ISSN 0346-718X.
- [35] S. A. Benson, P. L. Holm, "Comparison of Inorganic Constituents in Three Low-Rank Coals" *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* vol. 24, pp. 145-149, 1985.
- [36] L. L. Baxter, T. Miles, T. Miles jr., B. Jenkins, T. Milne, D. Dayton, R. Bryers, L. Oden, "The behaviour of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiments" *Fuel Processing Technology* vol. 54, pp. 47-78, 1998.
- [37] R. Backman, A. Nordin, "High temperature equilibrium calculations of ash forming elements in biomass combustion/gasification systems-state-of-the-art, possibilities and applications" In: International Biomass Ash Workshop, Graz, Austria, 1998.
- [38] D. Lindberg, "Thermochemistry and melting properties of alkali salt mixtures in black liquor conversion processes" PhD-thesis, Åbo Akademi 2007.
- [39] D. Bankiewicz, S. Enestam, P. Yrjas, M. Hupa, "Experimental studies of Zn and Pb induced high temperature corrosion of two commercial boiler steels" *Fuel Processing Technology* vol. 105, pp. 89-97, 2013.
- [40] S. Enestam, K. Mäkelä, R. Backman, M. Hupa, "Occurrence of zinc and lead in aerosols and deposits in the fluidized-bed combustion of recovered waste wood. Part 2: Thermodynamic considerations" *Energy & Fuels* vol. 25, Issue 5, pp. 1970-1977, 2011.
- [41] M. Öhman, L. Pommer, A. Nordin. Bed agglomeration characteristics and mechanisms during gasification and combustion of biomass fuels" *Energy & fuels* vol. 19, Issue 4, pp. 1742-1748, 2005.
- [42] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen, "FactSage thermochemical software and databases – recent developments" *Calphad*, vol. 33, pp. 295-311, 2009.
- [43] K. Davidsson, D. Eskilsson, M. Gyllenhammar, S. Herstad Svärd, H. Kassman, B.-M. Steenari, L.-E. Åmand "Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem" Värmeforskrappport nr. 997, projekt nr. A5-509, 2006.
- [44] E. Brus, M. Öhman, A. Nordin, "Mechanisms of bed agglomeration during fluidized-bed combustion of biomass fuels" *Energy & Fuels* vol. 19, pp. 825-832, 2005.

Bilaga 1. Kemisk analys av bränslen och bäddmaterial.



RAPPORT

utförd av ackrediterat provningslaboratorium

Kontaktperson
Mathias Berglund
 SP Kemi, Material och Ytor
 010-516 56 69
 mathias.berglund@sp.se

Datum
 2014-06-30

Beställning
 4F010658

Sida
 1 (3)



ETf
 Placid Atongka Tchoffor

Analys av biobränsle och askor

Föremål

Två biobränslen samt tre askor insända av uppdragsgivaren.

Provmärkning:

1. Straw
2. Grot
3. Bauxite
4. Olivine
5. Baskarpsand

Provmängd biobränsle: Cirka 0,5 kg/ prov
 Sandprover: Cirka 50-100 g/ prov
 Förpackning: Plastpåsar
 Ankom SP: 2014-04-30
 Provningsdatum: Vecka 19-26, 2014.

Uppdrag

Bestämning av fukt, aska, kol, väte, kväve, syre, svavel, klor, huvudelement, kalorimetriskt värmevärde samt beräkning av effektivt värmevärde.

Metod

Total fukt: SS-EN 14774-2
 Aska: SS-EN 14775
 Svavel: SS-EN 15289 (svavelanalysator)
 Svavel askor: SS 18 71 86
 Klor: SS-EN 15289 A (jonkromatografi)
 Lakbar klorid askor: Lakning- kvantifiering med jonkromatograf*
 Kol, väte, kväve: SS-EN 15104
 Syre: Beräknat som differens*
 Värmevärde: SS-EN 14918 (likvärdig med ISO 1928)
 Kalium, K: Microvågsupplutning
 Kvantifiering med ICP-OES
 Huvudelement:
 - Al, Si, Fe, Mn, Ti, Mg, Ca, Ba, Na, P mod. ASTM D 3682

* Ej ackrediterad metod

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Postadress
 SP
 Box 857
 501 15 BORÅS

Besöksadress
 Västerås
 Brinnegatan 4
 504 82 BORÅS

Th / Fax / E-post
 010-516 50 00
 033-13 55 02
 info@sp.se

Laboratorier ackrediteras av Styrelsen för ackreditering och teknisk kontroll (SWEDAC) enligt svensk lag. Denna rapport får endast släpas i sin helhet, om inte utförande laboratorium i förväg skriftligen godkänt annat.

Bilaga 2. Resultat av koksanalyser

Tabellerna nedan anger innehåll av grundämnen (mass-% på torr basis) i koks från olika försök. A och B är replikanter av samma försök. Tomma celler anger att data ej finns.

prov	G5pyr15		G8pyr15		G8fg25		G8fg5	
	A	B	A	B	A	B	A	B
C			83,9		83,2		78,6	
H			0,8		0,5		1,1	
O			3,8		4,2		2	
N			1,12		0,96		0,54	
S	0,04	0,04	0,011	0,012	0,0105		0,03	0,02
Cl	0,01	<0,01	0,02	0,01	0,01		0,02	0,01
K	0,7	0,6	0,85	0,83	0,96		1,5	1,5
Na			0,067		0,094		0,12	
Mg			0,282		0,301		0,49	
Ca			2,188		2,519		3,85	
P			0,202		0,206		0,34	
Si			0,912		1,034		1,2	
Fe			0,158		0,186		0,34	
Al			0,128		0,155		0,21	
Ti			0,009		0,012		0,01	
Mn			0,115		0,126		0,2	
Ba			0,034		0,038		0,06	
Ash							17,7	

	S5pyr15		S8pyr15		S8fg25		S8fg5	
	A	B	A	B	A	B	A	B
C	68,4		72,9					
H	2,1		0,4					
O	11,1		5,6					
N	1,15		1,1					
S	0,08	0,08	0,08	0,08			0,08	0,08
Cl	0,2	0,21	0,36	0,35			0,24	0,25
K	3,3	3,3	3,5	3,6			3,1	3,3
Na	0,17		0,19					
Mg	0,33		0,39					
Ca	1,12		1,32					
P	0,26		0,31					
Si	3,6		4,13					
Fe	0,18		0,2					
Al	0,16		0,18					
Ti	0,01		0,01					
Mn	0,01		0,01					
Ba	0,01		0,01					
Ash							37,2	

Bilaga 3. Resultat av kemisk fraktionering (%).

	strå				grot			
	H ₂ O	NH ₄ Ac	HCl	Rest	H ₂ O	NH ₄ Ac	HCl	Rest
Cl	74,2	25,8	0,0	0,0	66,8	33,2	0,0	0,0
Al	2,7	0,6	22,9	73,8	1,2	0,9	52,8	45,1
Ca	20,9	60,4	17,2	1,5	5,3	47,4	45,2	2,1
Fe	5,4	2,5	79,5	12,6	0,7	1,2	76,5	21,6
K	61,6	37,4	0,4	0,6	57,4	36,4	2,0	4,1
Mg	39,4	57,1	2,4	1,1	19,2	69,7	5,7	5,3
Na	53,5	33,9	4,5	8,1	32,4	26,8	15,1	25,7
P	49,3	40,3	7,3	3,1	37,9	20,2	26,9	15,0
Si	3,8	18,1	3,3	74,8	0,6	8,6	8,1	82,7
S	34,7	11,9	3,1	50,3	8,0	8,6	3,7	79,7
Ti	3,1	13,7	7,1	76,2	1,7	7,3	21,1	69,9

ASK- OCH BÄDDMATERIALEFFEKTER VID TVÅBÄDDSFÖRGASNING

Det här är resultaten av ett projekt som har undersökt vilka askbildande ämnen som avgår från bränslet vid tvåbäddsförgasning av biomassa och koks och hur dessa eventuellt reagerar med bäddmaterialet och orsakar agglomering av detta. Rapporten visar vad som sker när stråbränsle och grot förgasas med bäddmaterialen kiselsand, olivin och bauxit.

Askbildande ämnen som kalium, kalcium, klor, svavel och fosfor kan vid förgasning och förbränning avgå från bränslet och orsaka problem. Agglomering av bäddmaterialet kan uppstå genom att askbildande ämnen reagerar med detta. Påslag och korrosion kan orsakas av oönskad kondensation av de askbildande ämnena.

Resultaten visar att det mesta av klore avgår vid relativt låg temperatur. Kaliumavgången är mer utdragen men kan minskas genom att man sänker omvandlingstemperaturen. Ur agglomereringssynpunkt är olivin bättre än kiselsand och bauxit. Det beror på att olivin är mindre benäget att binda askbildande ämnen. Resultaten visar också att kemisk fraktionering, som metod för att bestämma bindningsformerna för askbildande ämnen, ger värdefull information till konventionella bränsleanalyser.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se