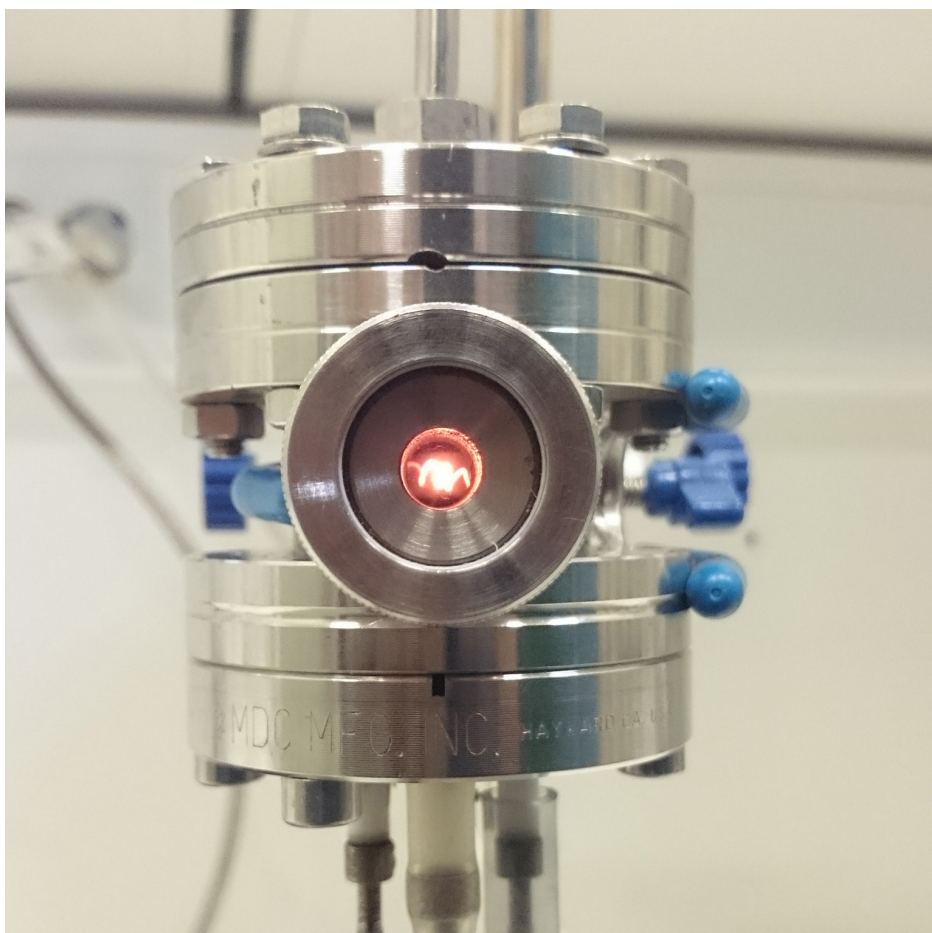


NYA INSTRUMENT FÖR MÄTNING AV ALKALI OCH TJÄROR VID FÖRGASNING

RAPPORT 2016:286



ENERGIGASTEKNIK



Energiforsk

Nya instrument för mätning av alkali och tjäror vid förgasning

KENT DAVIDSSON, DAN GALL, JAN PETTERSSON, MOHIT PUSHP

ISBN 978-91-7673-286:1 | © 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 utvärdera fem metoder för online-mätning av alkali och tjäror i produktgasen vid förgasning av biobränslen. I projektet har fem instrument som uppfyller kravet på online-mätning för första gången använts i en storskalig förgasningsanläggning. Mätningarna har utförts i Göteborg Energis förgasningsanläggning GoBiGas.

Kent Davidsson, SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut, har varit projektledare och utfört projektet tillsammans med Dan Gall och Jan Pettersson, Göteborgs universitet, och Mohit Puship vid SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut.

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 och Energimyndigheten.

Sammanfattning

Nya online-instrument för mätning av alkali och partiklar i produktgasen från förgasning har testats i GoBiGas-anläggningen vid två mätkampanjer.

Alkaliinstrumenten är en ytjonisationsdetektor (SID) och en detektor som kombinerar ytjonisation och masspektrometri (Alkali AMS).

Partikelinstrumenten är en Scanning mobility particle sizer (SMPS) och en Dust monitor vilka mäter partikelstorleksfördelningar för submikrona partiklar.

Produktgas har extraherats från förgasaren med ett extraktionssystem som späder och kyler gasen kontrollerat, samt medger analys av partiklars termiska stabilitet tack vare att gas- och partikelströmmen kan ledas genom en ugn vid viss temperatur och jämföras med den kylda gas- och partikelströmmen.

Mätningarna visar att instrumenten tillsammans med extraktionssystemet ger online-information om produktgasens innehåll av partiklar och alkali.

Ytterligare information har erhållits genom analys av partiklars termiska stabilitet. Mätningar har också genomförts vid förändringar av driften såsom tillsats av kaliumkarbonat, svavel och nytt bäddmaterial. Vid de flesta av dessa förändringar har instrumenten kvalitativt svarat på ett förväntat sätt, vilket visar på deras funktion. SMPS och SID har kalibrerats och mätningarna med dem är att betrakta som åtminstone semikvantitativa. Mätningar av detta slag är svåra att genomföra av flera skäl: metoderna är under utveckling, produktgasen är varm och tjär- och partikelrik, och extraktionssystemet är känsligt för variationer i t.ex. tryck i förgasaren. Därtill ställs höga krav på säkerhet ur explosionssynpunkt och risk för läckage av giftig produktgas. Vissa mätningar har följaktligen blivit störda av tryckvariationer och av att gasflödet genom extraktionssystemet blivit begränsat. Vidare har Dust monitor försatts ur funktion p.g.a. för hög partikelbelastning. Dessa problem till trots har lyckade mätningar över lång tid genomförts med SID, Alkali AMS och SMPS.

Summary

New online instruments for alkali and particle measurements in product gas from gasification have been tested in GoBiGas during two measurements campaigns. The alkali instruments are a surface ionization detector (SID) and a detector that combines surface ionization and mass spectrometry (Alkali AMS). The particle instruments are a Scanning mobility particle sizer (SMPS) and a Dust monitor which measure particle distributions for sub-micron particles. Product gas has been extracted from the gasifier with an extraction system that dilutes and cools the gas, which allows analysis of particles thermal stability by directing the gas and particle flow through an oven at a certain temperature for comparison with the cold gas and particle flow. The measurements demonstrate that the instruments together with the extraction system give online information of particles and alkali concentrations in the product gas. Additional information was obtained by thermal stability analysis of the particles. Measurements were also carried out during operational changes such as addition of potassium carbonate, sulphur and fresh bed material. During most of these changes the instrument responses were qualitatively in line with the expectations, which indicate their functionality. SMPS and SID have been calibrated and their observations are considered to be at least semi quantitative. Measurements in this manner are difficult to carry out for several reasons: the methods are under development, the product gas is hot and rich in tar and particles, and the extraction system is sensitive for pressure fluctuations in the gasifier. In addition, excessive safety demands due to the risk for explosion and leakage of toxic product gas, have to be fulfilled. Some of the measurements have therefore been disrupted by pressure fluctuations and limited gas flows in the extraction system. Furthermore, the Dust monitor was disabled because of high particle concentrations. Nevertheless, successful measurements over a longer time period were performed with SID, Alkali AMS and SMPS.

Innehåll

1	Inledning	9
1.1	Bakgrund	9
1.2	Mål	9
1.3	Målets avgränsningar och definitioner	9
2	Experiment	11
2.1	Instrument och metoder	11
2.1.1	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	11
2.1.2	Volatility Tandem DMA (VTDMA)	11
2.1.3	Termisk stabilitetsanalys (TSA)	11
2.1.4	Dust monitor	11
2.1.5	Alkali Aerosol Mass Spectrometer (Alkali AMS)	11
2.1.6	Surface Ionisation Detector (SID)	12
2.2	Kalibrering	12
2.2.1	SMPS	12
2.2.2	SID	12
2.3	Förgasaren	12
2.4	Extraktions- och mätsystemet	14
2.4.1	Mätkampanj A	14
2.4.2	Mätkampanj B	15
2.5	Driftförhållanden	16
2.5.1	Mätkampanj A	16
2.5.2	Mätkampanj B	17
3	Resultat	18
3.1	Långtidsmätningar	18
3.1.1	Mätkampanj A	18
3.1.2	Mätkampanj B	20
3.2	Stegsvar	22
3.2.1	Mätkampanj A	22
3.2.2	Mätkampanj B	25
3.3	Extraktions- och mätsystemet	27
3.3.1	SMPS	27
3.3.2	VTDMA	27
3.3.3	TSA	27
3.3.4	Dust monitor	28
3.3.5	Alkali AMS	28
3.3.6	SID	28
3.3.7	Extraktionssystemet	29
4	Slutsatser	30

1 Inledning

1.1 BAKGRUND

Vid förgasning av biomassa frigörs bl.a. alkali (kalium- och natriumföreningar) och tjära (tyngre kolväten). Båda dessa är i allmänhet oönskade. Alkali bildar påslag på ytor kallare än ca 800 °C och det torde vara de flesta ytor nedströms reaktorn. Dessa påslag kan vara korrosiva. Det går inte att utesluta att de också påverkar katalysatorer negativt. Alkali kan också ha en positiv inverkan på tjärkrackningen. Tjärorna är kolväten som kondenserar under ca 400 °C. Eftersom tjärmängden kan vara åtskilliga procent av de totala gaserna blir det snabbt stora mängder tjära där de kondenserar. Det leder till praktiska problem såsom igensättning och utsläckning av katalysators funktion. Ur energisynpunkt hade det varit mycket bättre att bilda lätta kolväten av tjärmolekylerna. För att styra förgasningsprocessen med avseende på alkali- och tjärbildningen behövs instrument som snabbt talar om hur mycket av dessa komponenter som finns i den producerade gasen. Sådana instrument finns dock inte på marknaden. Metoder för tjärmätning inkluderar Solid Phase Adsorption som innebär att det tas ett gasprov vari tjärorna adsorberas på ett särskilt material som sedan analyseras med gaskromatografi. Metoden ger detaljerad information om tjärinnehållet men provsvaret kommer normalt åtskilliga dagar efter provtagningen. För alkali finns inga etablerade mätmetoder men det går exempelvis att i ett gasprov utskilja partiklar och kondenserade alkaliföreningar för senare analys. Inte heller i detta fall kommer svaret förrän i bästa fall efter flera dagar. Det är uppenbart att processtyrning inte fungerar med de tidsspannen. Generellt uttryckt innebär online-mätning att resultatet av mätningen kommer så snabbt att man hinner vidta eventuella åtgärder. I praktiken betyder det att resultatet från tjär- och alkalimätning online bör erhållas på minutskala eller snabbare. I föreliggande projekt används fem instrument, som uppfyller kravet på online-mätning, för första gången i en storskalig förgasningsanläggning. Mätningarna utförs i Göteborg Energis nya förgasningsanläggning GoBiGas.

1.2 MÅL

Givet behovet av online-mätning och att metoderna inte finns på marknaden för denna applikation, är målet att

- genomföra långtidsmätningar; d.v.s. mäta under lång tid.
- erhålla rimliga mätvärden.

1.3 MÅLETS AVGRÄNSNINGAR OCH DEFINITIONER

Med "lång tid" avses större delen av en 8 timmars arbetsdag. Av praktiska skäl och säkerhetsskäl var det inte möjligt att göra längre mätningar. Rimliga mätvärden avser något av följande:

1. Den uppmätta signalen, omräknad med hänsyn till kalibrering, är inom förväntningarnas ramar.
2. Den uppmätta signalen svarar på ett förväntat sätt vid en förändring av en given parameter.

Kalibrering innebär att man genom mätning på en känd koncentration av ett känt ämne tar fram koncentrationen som en funktion av den uppmätta signalen. I detta fall är

ämnen alkali och tjära. Alkali i produktgasen förekommer i gasfas – i form av t.ex. KCl eller KOH – och i partiklar, som i sig kan ha olika storlekar och halter av alkali. Det är därför svårt att rent begreppsmässigt tala om en alkalikoncentration utan att specificera om det är gasfasalkali och/eller partikelalkali om man inte nöjer sig med en total mass- eller mängdkoncentration. Det betyder i sin tur att ett instrument som mäter gasfasalkali och delar av partikelalkali inte kan kalibreras i den ovan stipulerade meningen. Tjära betecknar en grupp organiska ämnen som per definition befinner sig i gasfas vid förgasningstemperaturer men som kondenserar mellan ca 400 °C och rumstemperatur. För att kondensera ut de lättaste tjärorna, såsom bensen, krävs låga temperaturer, varför det är svårt att tänka sig en metod som online och korrekt bestämmer massan på tjäran oavsett dess sammansättning. Även om det inte föreligger samma begreppsmässiga oklarhet när det gäller tjärkoncentration som för alkalikoncentration så är begreppet tjära i sig så obestämt att det är svårt att kalibrera ett instrument. Det finns helt enkelt inte en tjära utan ett stort antal möjliga tjäror eftersom sammansättningen kan variera. Sammanfattningsvis innebär svårigheten att entydigt kalibrera, att "förväntningarnas ramar" utgör stora intervall.

I det föreliggande projektet används extraktiva metoder; d.v.s. gas sugts från förgasaren och analyseras sedan. Det görs med ett extraktionssystem vars uppgift är att, med så lite förluster som möjligt av alkali och tjära, späda, kyla och föra gasen till instrumenten. Extraktionssystemet måste anpassas till varje mätsituation med hänsyn till de flöden, tryck och koncentrationer som råder. Det innebär att extraktionssystemet kan se annorlunda ut i en annan anläggning. Därför är det inte projektets mål att utvärdera extraktionssystemets funktion.

2 Experiment

I detta avsnitt beskrivs

- de nya instrument som utvecklats i projektet och kalibrering.
- förgasaren.
- extraktionssystemet.
- driftförhållanden.

2.1 INSTRUMENT OCH METODER

2.1.1 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Ett SMPS-system består av en Differential Mobility Analyser (DMA) och en Condensation Particle Counter (CPC) kopplade i serie. DMA:n väljer ut en partikelstorlek genom att ladda partiklarna och utsätta dem för ett elektriskt fält och CPC:n räknar dem. Partiklar med en diameter om 0,01-1 μm kan analyseras. Tidsupplösningen är 1 min. SMPS är kommersiellt tillgänglig.

2.1.2 Volatility Tandem DMA (VTDMA)

VTDMA är en metod där ett modifierat SMPS-system används. Två DMA:er är placerade uppströms respektive nedströms en ugn vid en given temperatur. Beroende på den termiska stabiliteten hos ämnen i partiklarna kommer partiklarnas storlek att ändras vid passagen genom ugnen. Denna skillnad ger information om partiklarnas sammansättning. Exempelvis förångas tjärar vid $< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ och vissa alkalialter vid ca $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ medan silikater förblir opåverkade. Tidsupplösningen kan potentiellt bli 5-10 minuter.

2.1.3 Termisk stabilitetsanalys (TSA)

En enklare variant av VTDMA är TSA som innebär att partiklarna antingen leds genom ugnen eller förbi denna uppströms instrumenten som kan vara SMPS-systemet eller något av nedanstående. Precis som vid VTDMA erhålls information om partiklarnas sammansättning.

2.1.4 Dust monitor

En dust monitor är ett optiskt instrument för mätning av partikelkoncentrationer i intervallet 0,3 – 20 μm . Tidsupplösningen är 6 s. Optiska instrument av detta slag är kommersiellt tillgängliga.

2.1.5 Alkali Aerosol Mass Spectrometer (Alkali AMS)

Alkali AMS är en kvantitativ metod för bestämning av kalium- och natriumhalter i partiklar. Metoden baseras på ytjonisation som selektivt joniserar alkalimetaller följd av masspektrometri. Tidsupplösningen är 1 s.

2.1.6 Surface Ionisation Detector (SID)

Liksom Alkali AMS bygger SID på ytjonisation. Instrumentet utgörs av en liten kammare med en glödande platinatråd. När gasen med partiklarna strömmar förbi denna kommer vissa av partiklarna att nå ytan, smälta och atomiseras, varefter de kan ytjoniseras. Jonerna leds med ett spänningsfält till en jordad kollektor och mäts som en ström. Strömmen beror av alkalihalten i produktgasen men metoden är semikvantitativ och syftar till att detektera förändringar i den totala alkalihalten. Tidsupplösningen är 1 s.

2.2 KALIBRERING

SMPS och SID har kalibrerats.

2.2.1 SMPS

I CPC:n kondenserar mättad butanolånga på partiklarna och varje enskild partikel växer till en droppe, som detekteras av en fotometer. Partikelräknaren gör ingen skillnad på partikelstorlekar utan varje laserpuls betraktas som en enskild partikel. Den lägsta detekterbara partikelstorleken bestäms utifrån butanolens ångtryck; därför behövs ingen kalibrering utöver fabrikskontroll och inriktning av optik och elektronik. Provgasflödet påverkar den uppmätta partikelkoncentrationen och behöver verifieras. Provgasflödet begränsas av en kritisk öppning (1,0 l/min) och kontrolleras under mätning. Storleksklassificeringen testades med polystyrenlatex-sfärer med känd diameter på 50, 100 och 200 nm. Ingen justering av fabriksinställningar med avseende på partikelstorlek var nödvändig.

2.2.2 SID

SID instrumentet kalibrerades med KCl-partiklar som genererades genom att en lösning av KCl i vatten (MilliQ-kvalitet) omvandlades till en spray av små droppar och torkades med en diffusionstork. Eftersom lösningens koncentration och dropparnas storleksfördelning var kända kunde partiklarnas storlek beräknas till 10-500 nm. Den totala massan mättes med SMPS och den då framräknade partikelhalten jämfördes med signalen från SID. På så vis erhöles en kalibreringsfaktor

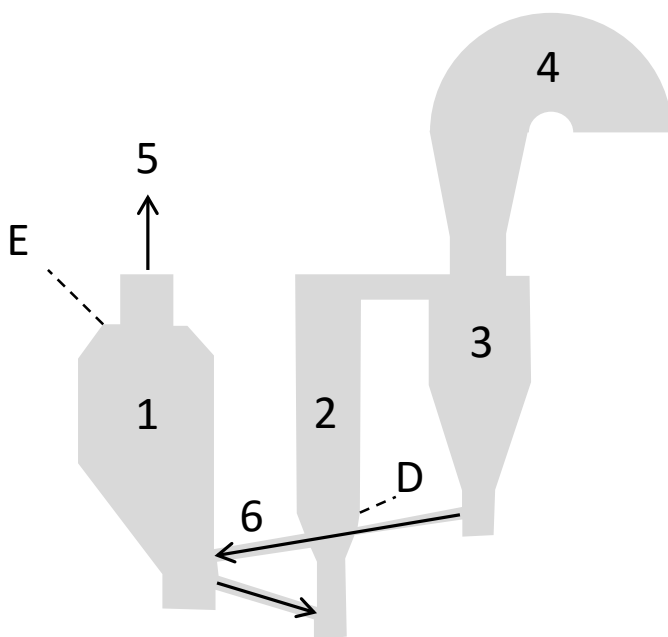
$$[A]/I,$$

där $[A]$ är alkalikoncentrationen (massan av alkaliatomer i gas- och partikelfas i produktgasen per volymenhet) och I är en elektrisk ström som är signalen från SID. Även icke alkaliinnehållande partiklar av t.ex. kalcium- och magnesiumsalter samt organiska partiklar, har testats utan att SID detekterat dessa.

2.3 FÖRGASAREN

GoBiGas-processen består av två processer: en förgasningsprocess och en metaniseringsprocess. I förgasningsprocessen omvandlas biomassa till produktgas, och i metaniseringsprocessen uppgraderas produktgasen till biometan. Vid 100% last produceras 6900 Nm³ produktgas/h. Förgasningsprocessen består av två delar: en förgasningsdel och en gasreningsdel. Förgasningsdelen illustreras i Figur 1, och består av en förgasare, en förbränningsreaktor, en cyklon och en efterbrännkammare. Förgasaren är en bubblande fluidbäddreaktor till vilken råvaran – i detta fall träpellets – tillförs. Bädden, som består av olivin, fluidiseras med ånga varvid råvaran genomgår

pyrolys och förgasning. Den resterande koksen förs med bäddmaterialet via ett fallrör till förbränningsreaktorn som är en cirkulerande fluidbädd. Där förbränns koksen varvid bäddmaterialet värms och återförs till förgasaren sedan rökgaserna avskilts i cyclonen. Genom att bäddmaterialet cirkulerar mellan förbränningsreaktorn och förgasaren överförs värme som frigörs vid förbränningen till de endoterma pyrolys- och förgasningsreaktionerna i förgasaren.



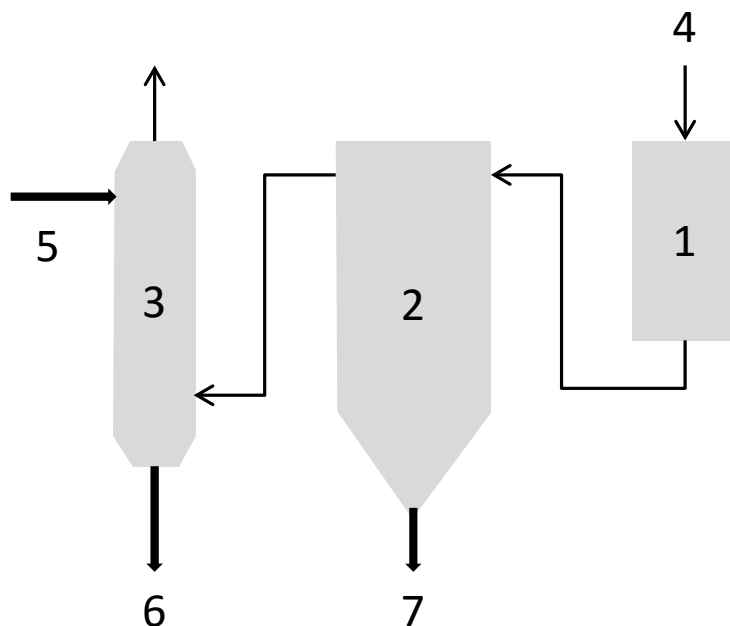
Figur 1. Förgasningsdelen i GoBiGas. 1. Förgasare, 2. Förbränningsreaktor, 3. Cyklon, 4. Efterbrännkammare, 5. Produktgasflöde, 6. Bäddmaterialflöden. E = gasextraktionspunkt, D = doseringspunkt för K_2CO_3 och svavel.

Figure 1. The gasifier section in GoBiGas. 1. Gasifier, 2. Combustion chamber, 3. Cyclone, 4. After burner, 5. Product gas flow, 6. Bed material flow. E = gas extraction spot, D = dosing point for K_2CO_3 and sulphur.

Förgasningsreaktionerna ger en produktgas som huvudsakligen består av CO , CO_2 , CH_4 , H_2 och vattenånga. Därutöver innehåller den tjära och partiklar som måste avlägsnas innan gasen kan uppgraderas.

Gasreningsdelen består av produktgasrening och rökgasrening. Produktgasreningen, som illustreras i Figur 2, renar produktgasen från förgasaren i tre steg: kylning, borttagning av partiklar i ett filter, samt borttagning av tjära i en rapsmetylesterskrubber. Därefter är produktgasen klar att uppgraderas i metaniseringsprocessen.

Rökgasreningen är av konventionell typ och ägnas inte utrymme här. Detsamma gäller metaniseringsprocessen, som är av mindre intresse i detta projekt. Det bör dock påpekas att produktgasens kvalitet påverkar hur metaniseringssteget fungerar. Att kunna styra förgasningssteget är alltså av stor vikt för hela processen. De instrument som utvecklas i föreliggande projekt syftar till att öka möjligheten till styrning av förgasningen.



Figur 2. Produktgasreningen i GoBiGas. 1. Kylare, 2. Filter, 3. Rapsmetylesterskrubber, 4. Produktgasflöde, 5. Rapsmetylesterflöde, 6. Rapsmetylester- och tjärflöde, 7. Partikelflöde.

Figure 2. The gas cleaning system in GoBiGas. 1. Cooler, 2. Filter, 3. RME scrubber, 4. Product gas flow, 5. RME flow, 6. RME and tar flow, 7. Particle flow.

2.4 EXTRAKTIONS- OCH MÄTSYSTEMET

Extraktions- och mätsystemet späder och kyler produktgasen på ett kontrollerat sätt i syfte att möjliggöra mätningar med instrumenten. Gasen extraherades från anläggningen i den punkt som indikeras i Figur 1. Idealt skall extraktionssystemet göra att gasformiga tjärämnen och alkali antar partikelform utan att fastna på väggar och andra ytor. Extraktionssystemet skall härvid upprätthålla ett så laminärt flöde som möjligt. Vidare skall varje instrument tillåtas suga så mycket gas det behöver utan att påverka de andra instrumenten. Det medges med en s.k. manifolder varigenom gasflödet är större än vad instrumenten sammanlagt kräver, och instrumenten är anslutna parallellt. Överflödet går till ett avlopp. Koncentrationen i produktgasen beräknas enligt

$$\text{koncentration} = \text{mätvärde} \times [\text{CO}]_{\text{produktgas}} / [\text{CO}]_{\text{instrument}},$$

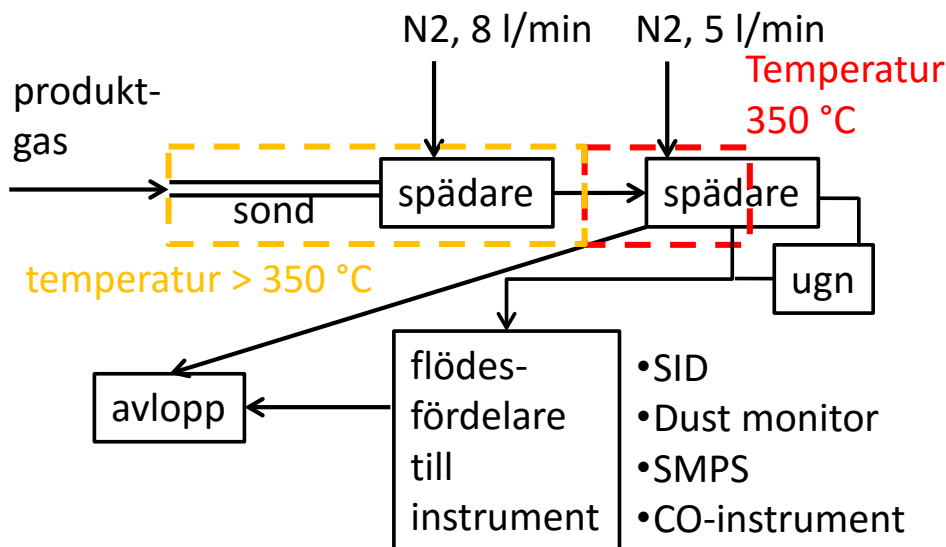
där *mätvärdet* erhålls från något av instrumenten i mätsystemet. Detta multipliceras med spädfaktorn som är koncentrationen av CO i produktgasen dividerad med koncentrationen av CO uppmätt med ett instrument nedströms extraktionssystemet.

Extraktionen utgör vid sidan av instrumenten en avgörande funktion, vars utformning inte är given. Två mätkampanjer genomfördes i vilka olika uppställningar provades.

2.4.1 Mätkampanj A

Figur 3 visar schematiskt mät- och extraktionssystemet under mätkampanj A. Produktgas sugas in genom sonden och späds med uppvärmd kvävgas varvid temperaturen sjunker från produktgasens temperatur i förgasaren (ca 820 °C) till ca 350 °C. Alkali övergår då till partikelfas medan tjärer förblir i gasfas. Extern elektrisk

värmning av gasen håller den sedan vid 350 °C tills den späds ytterligare. När temperaturen sjunker övergår tyngre tjärer till partikelfas. Efter denna sista spädning leds gasen direkt till instrumenten eller via en ugn för TSA.

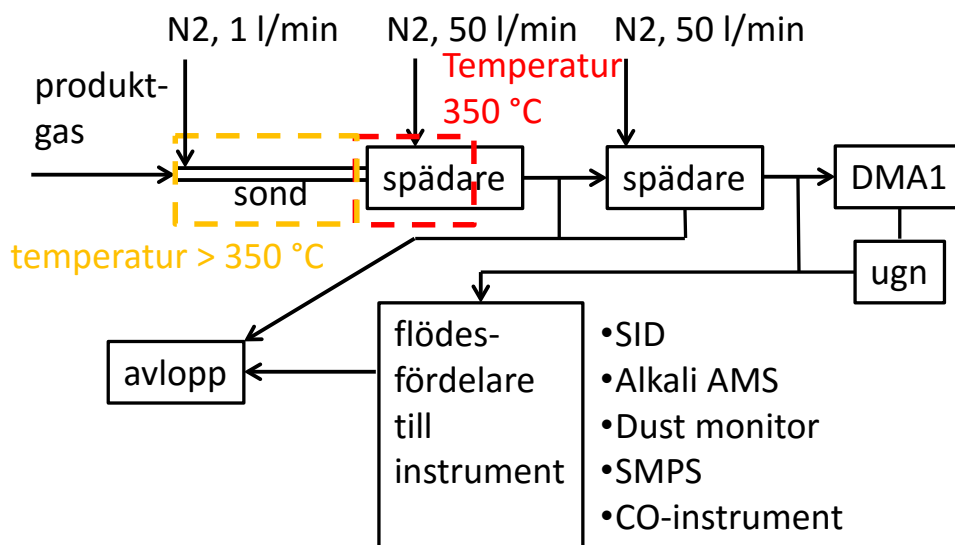


Figur 3. Extraktions- och mätsystemet under mätkampanj A.

Figure 3. The extraction and measurement system during campaign A.

2.4.2 Mätkampanj B

Figur 4 visar schematiskt extraktions- och mätsystemet under mätkampanj B. Den största skillnaden jämfört med extraktionssystemet under mätkampanj A är att spädning sker redan i sondens spets, och att systemet har en ugn som medger TSA och VTDMA. Alkalipartiklar bildas i sonden då temperaturen sjunker medan tyngre tjärer bildar partiklar nedströms den elektriska värmaren. Partiklarna, som grovt kan indelas i tjärpartiklar, alkalipartiklar och askpartiklar, kan sedan undersökas avseende termisk stabilitet genom att de leds genom en ugn vid en given temperatur, som åter förångar partiklarna. Genom att jämföra de uppmätta koncentrationerna från partikel- respektive alkaliinstrument fås ett mått på hur mycket tjärpartiklar och alkalipartiklar som finns i den extraherade gasen.



Figur 4. Extraktions- och mätsystemet under mätkampanj B.

Figure 4. The extraction and measurement system during campaign B.

2.5 DRIFTFÖRHÅLLANDEN

Varje mätkampanj omfattar ett antal dagar som numreras löpande för respektive kampanj. Varje tillfälle karaktäriseras av driftparametrar och driftförändringar. Driftparametrarna hålls konstanta under mätperioderna, vilket utgör grundvalen för långtidsmätningarna. Driftförändringar innebär i detta fall att ett tillflöde (kaliumkarbonatlösning, färsk olivin eller svavel) startas eller stoppas på relativt kort tid. Det är grundvalen för att avgöra om den uppmätta signalen svarar på ett förväntat sätt. Typiska alkalihalter är inte väl kända i anläggningen.

2.5.1 Mätkampanj A

Driftparametrar under mätkampanj A anges i Tabell 1. Driftförändringar som gjordes under försöken anges i Tabell 2.

Tabell 1. Driftparametrar under mätkampanj A.

Table 1. Operational parameters during campaign A.

Parameter	Enhet	Värde
Ångflöde	kg/h	3200
Temperatur, bädd i förgasare	°C	860
Temperatur, fribord i förgasare	°C	810
Temperatur, topp i förbränningsreaktor	°C	900
Last	%	80

Tabell 2. Driftförändringar under mätkampanj A.
Table 2. Operational changes during campaign A.

Dag	Tid	Verksamhet	Olivintillförsel	Askåterföring (on/offtid (s))	K-tillsats ^a
A1		uppstart av förgasare	reglering av bäddhöjden	-	30 l/h för aktivering
A2		80% last	reglering av bäddhöjden	intermittent	10 min/h
A3	-1230	80%last	reglering av bäddhöjden	intermittent	

^a Kalium tillfördes i form av en vattenlösning med 40 vikt-% K₂CO₃.

2.5.2 Mätkampanj B

Driftparametrar under mätkampanj B anges i Tabell 3. Driftförändringar som gjordes under försöken anges i Tabell 4.

Tabell 3. Driftparametrar under mätkampanj B.
Table 3. Operational parameters during campaign B.

Parameter	Enhet	Värde
Ångflöde	kg/h	3200
Temperatur, bädd i förgasare	°C	860
Temperatur, fribord i förgasare	°C	820
Temperatur, topp i förbränningsreaktor	°C	980
Last	%	90

Tabell 4. Driftförändringar under mätkampanj B.
Table 4. Operational changes during campaign B.

Dag	Tid	Verksamhet	Olivintillförsel	Askåterföring (on/offtid (s))	S-tillsats (kg/h)	K-tillsats ^a (l/h)
B1		förberedelse	styrning av bäddhöjd	115/600	-	styrning av metanhalten
B2		förberedelse	styrning av bäddhöjd	115/600	-	styrning av metanhalten
B3	-1230	olika aktiveringsnivåer	0	115/600	0	5
	1230-		0	115/600	1,2	20
	1510-		0	115/600	2,4	20
	1530-		0	115/600	0	20
B4	0800-	askåterföring	0	115/600	0	5
	1045-		0	115/600	0	20
	1400		kort inmatning av 1000 kg	115/600	0	20
B5	0800	reserv	0	115/600	0	5
	0900- 1000		0	115/600	0	5

^a Kalium tillfördes i form av en vattenlösning med 40 vikt-% K₂CO₃.

3 Resultat

Resultaten indelas i långtidsmätningar och stegsvar i enlighet med målen för projektet. De är i sin tur uppdelade på mätkampanj A och B.

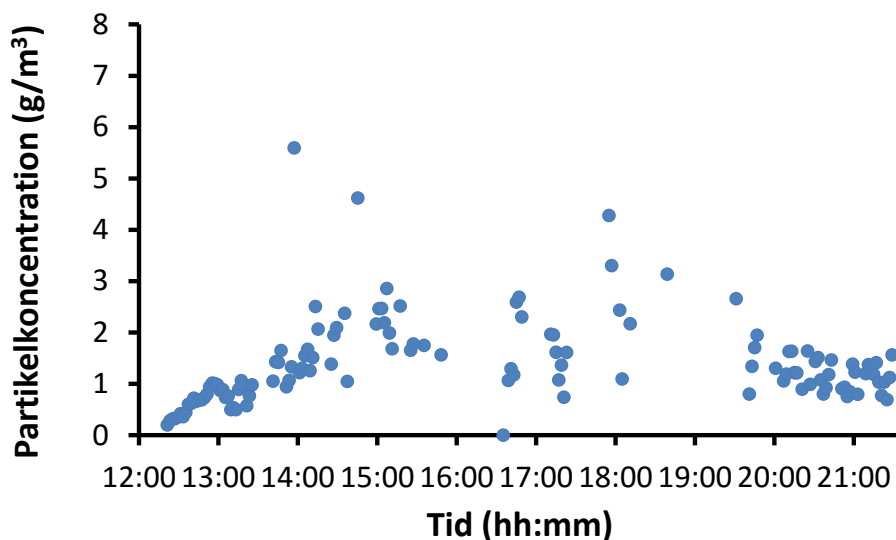
Instrumentens och extraktionssystemens funktion kommenteras sist i detta avsnitt eftersom det också är ett viktigt resultat.

3.1 LÅNGTIDSMÄTNINGAR

3.1.1 Mätkampanj A

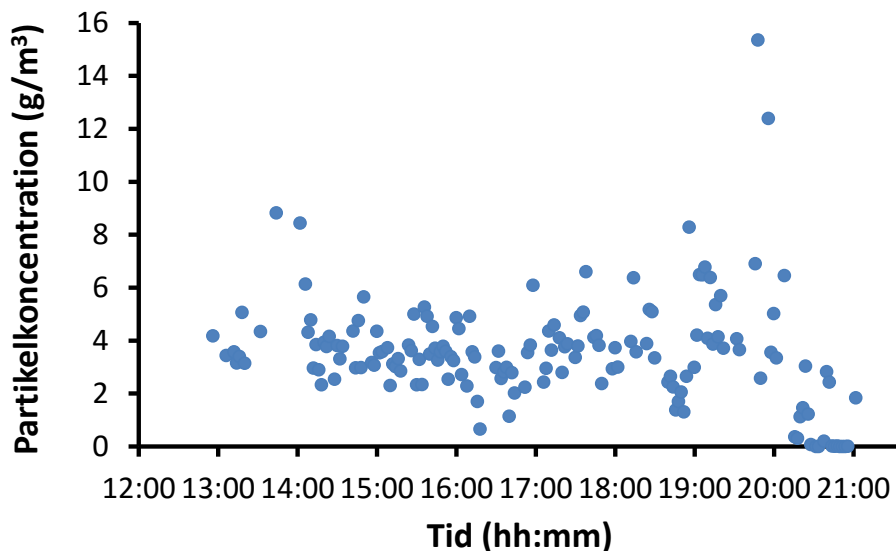
Långtidsmätningar från mätkampanj A omfattar SMPS- och SID-mätningar.

Figur 5 och Figur 6 visar koncentrationen av partiklar uppmätt med SMPS under dag A2 respektive dag A3. Det är viktigt att påpeka att extraktionssystemet kondenserar tjära och alkali i produktgasen till partikelform (se avsnitt 2.4). De detekterade partiklarna utgörs alltså huvudsakligen av sådana partiklar men också av en mindre andel submikrona partiklar som fanns i produktgasen. Detta gäller alla mätningar. Här har enheten antal/m³ omräknats till g/m³. Mätning har skett i upp till 9 h utan längre avbrott. Under både dag A2 och A3 är koncentrationen av partiklar och kondenserbara gaser oftast 1-4 g/m³. Trycksvängningar i förgasaren observerades under mätningarna. Dessa och andra effekter som påverkat flödet genom mät- och extraktionssystemet har kompenseras för genom omräkning med hänsyn till spädfaktorn (jfr. 2.4). Dag A2 vid ca 12:30 sker uppstart av förgasaren. Under uppstarten ökar koncentrationen av partiklar och kondenserbara gaser från nära 0 till ca 2 mg/m³. Därefter är koncentrationen relativt konstant över en längre period, vilket framgår av antalskoncentrationen av partiklar, vilken dock inte visas här. Dag A3 vid 21:00 stängs förgasaren av varvid koncentrationen fluktuerar kraftigt.



Figur 5. Partikelkoncentration (massa/volymenthet) mätt med SMPS avsatt mot tid dag A2.

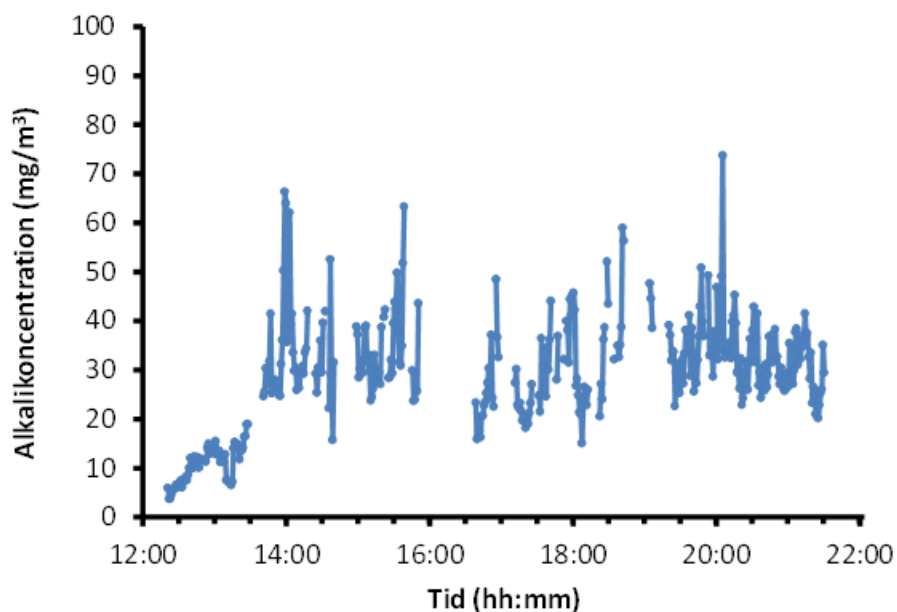
Figure 5. Particle concentration (mass/volume) measured with SMPS versus time day A2.



Figur 6. Partikelkoncentration (massa/volymenthet) mätt med SMPS avsatt mot tid dag A3.

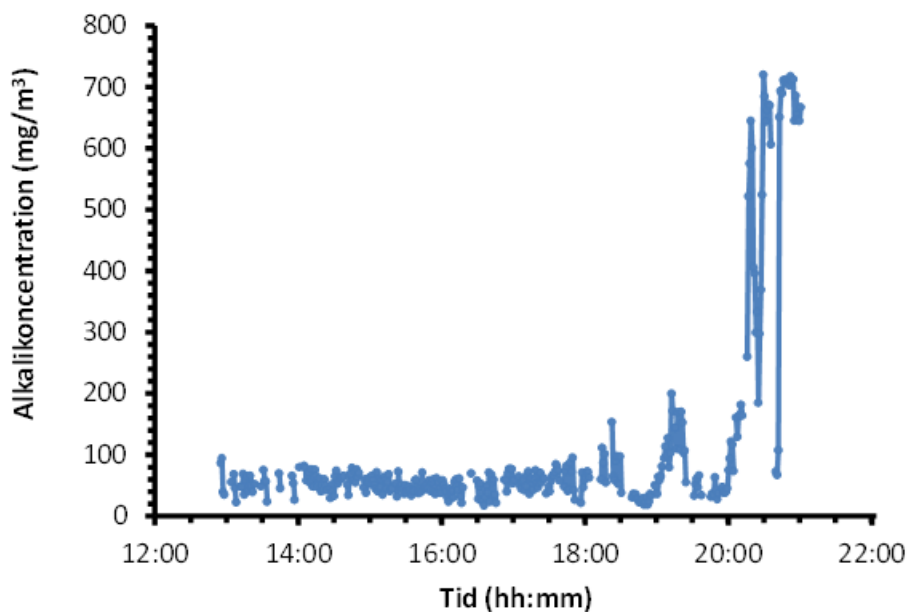
Figure 6. Particle concentration (mass/volume) measured with SMPS versus time day A3.

Figur 7 och Figur 8 visar alkalikoncentration mätt med SID avsatt mot tid dag A2 respektive dag A3. Över båda dagarna är den uppmätta koncentrationen oftast i intervallet 30-100 mg/m³. Det förekommer några avbrott och tillfällen då signalen varit nära noll. Dessa beror i de flesta fall på tester som utförts under mätningen och skall inte tolkas som faktiska svängningar i koncentrationen. Mätningen visar att SID kan mäta under lång tid och att instrumentet reagerar på avstängningen av förgasaren 21:00 dag A3.



Figur 7. Alkalikoncentration mätt med SID avsatt mot tid dag A2.

Figure 7. Alkali concentration measured with SID versus time day A2.



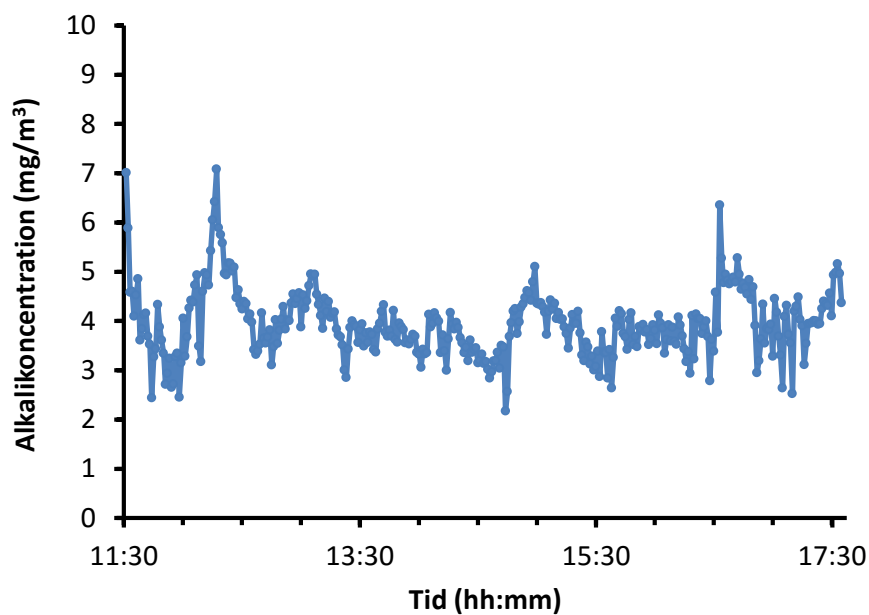
Figur 8. Alkalikonzentration mätt med SID avsatt mot tid dag A3.

Figure 8. Alkali concentration measured with SID versus time day A3.

3.1.2 Mätkampanj B

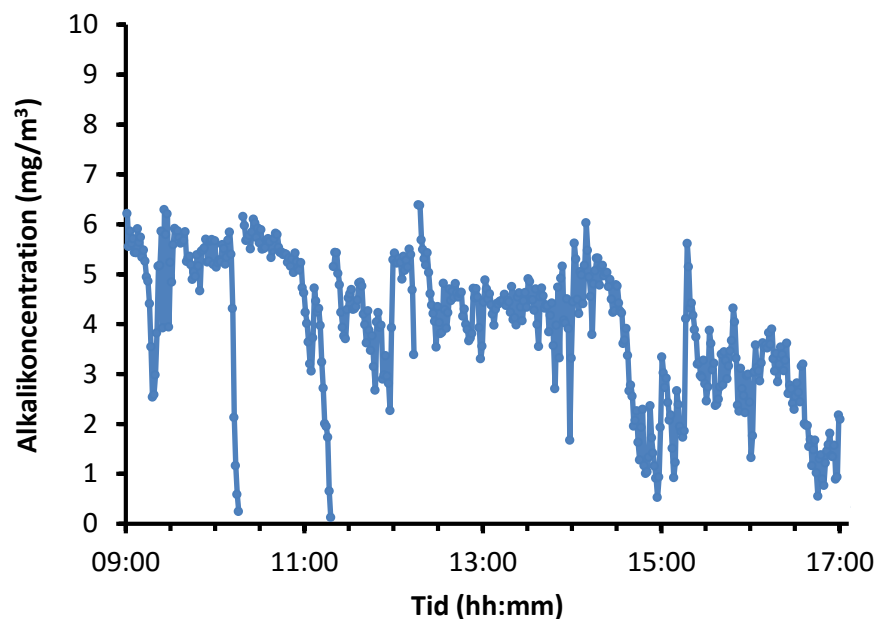
Långtidsmätningar under mätkampanj B omfattar SID- och Alkali AMS-mätningar.

Figur 9 och Figur 10 visar alkalikonzentrationen mätt med SID avsatta mot tid dag B3 respektive B4.



Figur 9. Alkalikonzentration mätt med SID avsatt mot tid dag B3.

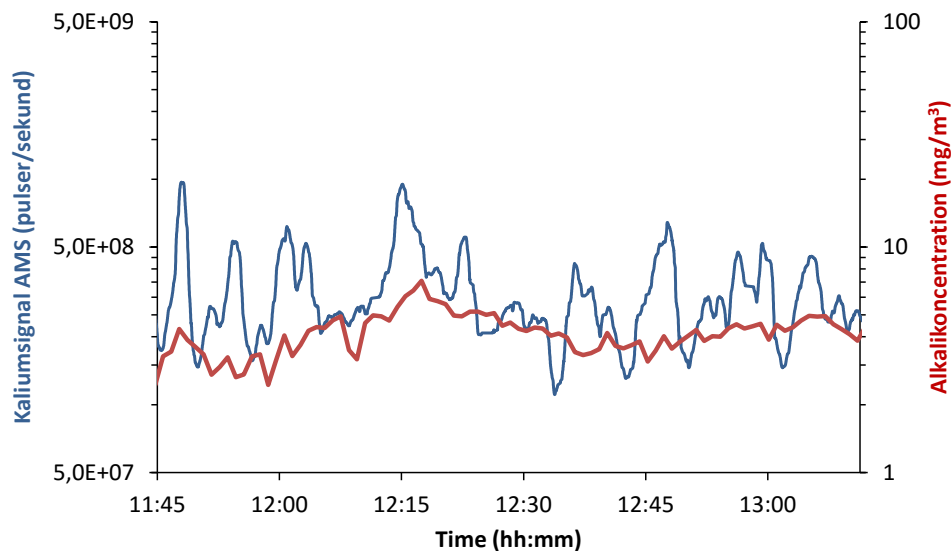
Figure 9. Alkali concentration measured with SID versus time day B3.



Figur 10. Alkalikoncentration mätt med SID avsatt mot tid dag B4.

Figure 10. Alkali concentration measured with SID versus time day B4.

Figur 11 visar signalen för kalium mätt med alkali AMS och koncentrationen av alkali mätt med SID avsatta mot tid dag B3, vilka indikerar att signalen från båda instrumenten domineras av kaliumföreningar. Det är väntat eftersom bränslet innehåller mer kalium än natrium och man doserar K_2CO_3 i anläggningen.



Figur 11. Signalen för kalium mätt med alkali AMS och koncentrationen av alkali mätt med SID avsatta mot tid dag B3.

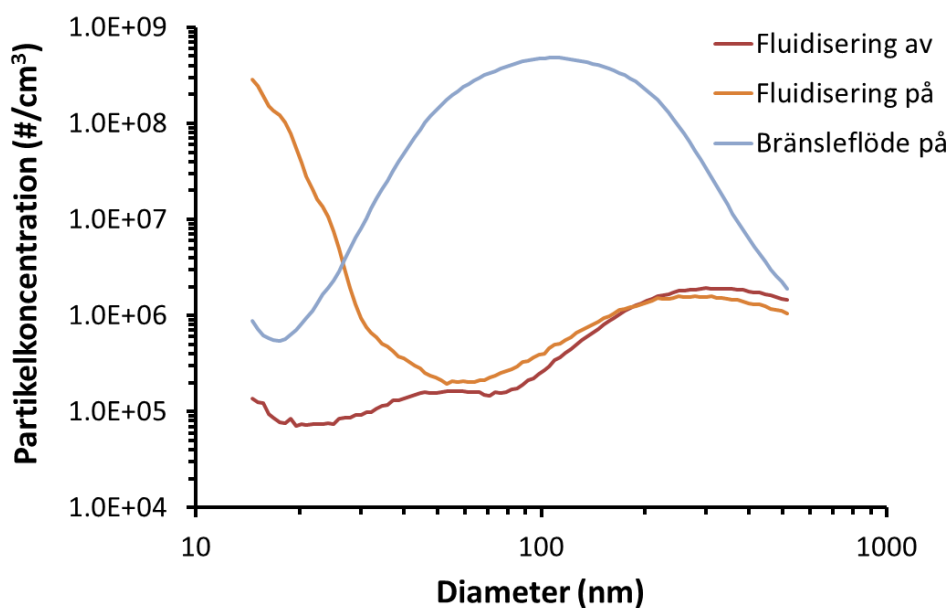
Figure 11. The potassium signal measured with alkali AMS and alkali concentration measured with SID versus time day B3.

3.2 STEGSVAR

3.2.1 Mätkampanj A

Stegsvar under mätkampanj A består av TSA med SMPS samt alkalimätning med SID under dosering av K_2CO_3 .

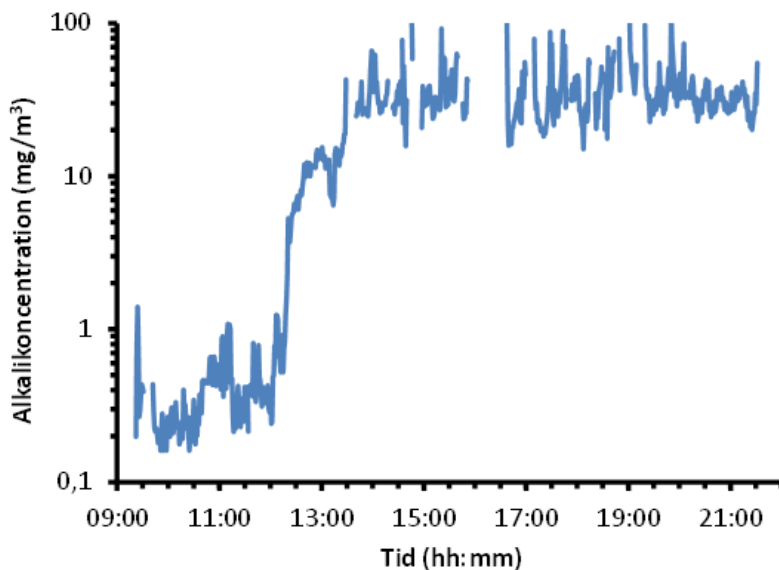
Figur 12 visar partikelkoncentration vid olika skeenden i uppstart av förgasaren. Initialt är reaktorn externt uppvärmd till ca 700 °C och provgasen innehåller endast låga partikelkoncentrationer. Dessa består sannolikt av mindre partiklar från den färska bädden som följer med det inerta gasflödet som strömmar genom förgasaren. Därefter startas ångfluidiseringen vilket medför att kondenserbara gaser och/eller små partiklar förs med gasströmmen. Dessa kondenserar sedan i extraktionssystemet och genererar höga halter av nybildade partiklar. I samband med fluidiseringen observerades även en ökning av alkalikoncentrationen uppmätt med SID, vilket visar på att alkali frigörs från bäddmaterialet. Därefter startar bränsleinmatning och halten partiklar och kondenserbara gaser i förgasaren ökar kraftigt, vilket leder till att partiklarna som genereras i extraktionssystemet blir betydligt större.



Figur 12. Partikelstorleksfördelningar (antal/cm³) i gas från förgasaren i olika faser av uppstarten dag A2.

Figure 12. Particle size distributions (number/cm³) in gas from the gasifier at different stages of startup day A2.

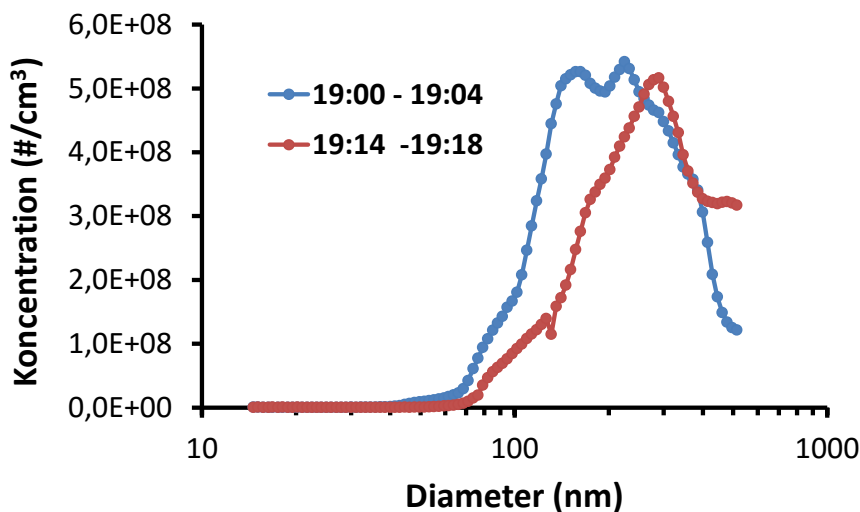
Figur 13 visar alkalikoncentration på logaritmisk skala avsatt mot tid dag A2 under vilken en uppstart av förgasaren skedde ca kl. 11:45. Koncentrationen är före uppstarten låg – ca en hundradel av vad den blir senare under dagen. Det visar att SID mäter alkali som tillförs produktgasen vid bränslets termiska omvandling.



Figur 13. Alkalikoncentration mätt med SID avsatt mot tid under uppstart av förgasaren dag A2.

Figure 13. Alkali concentration measured with SID versus time during startup of the gasifier day A2.

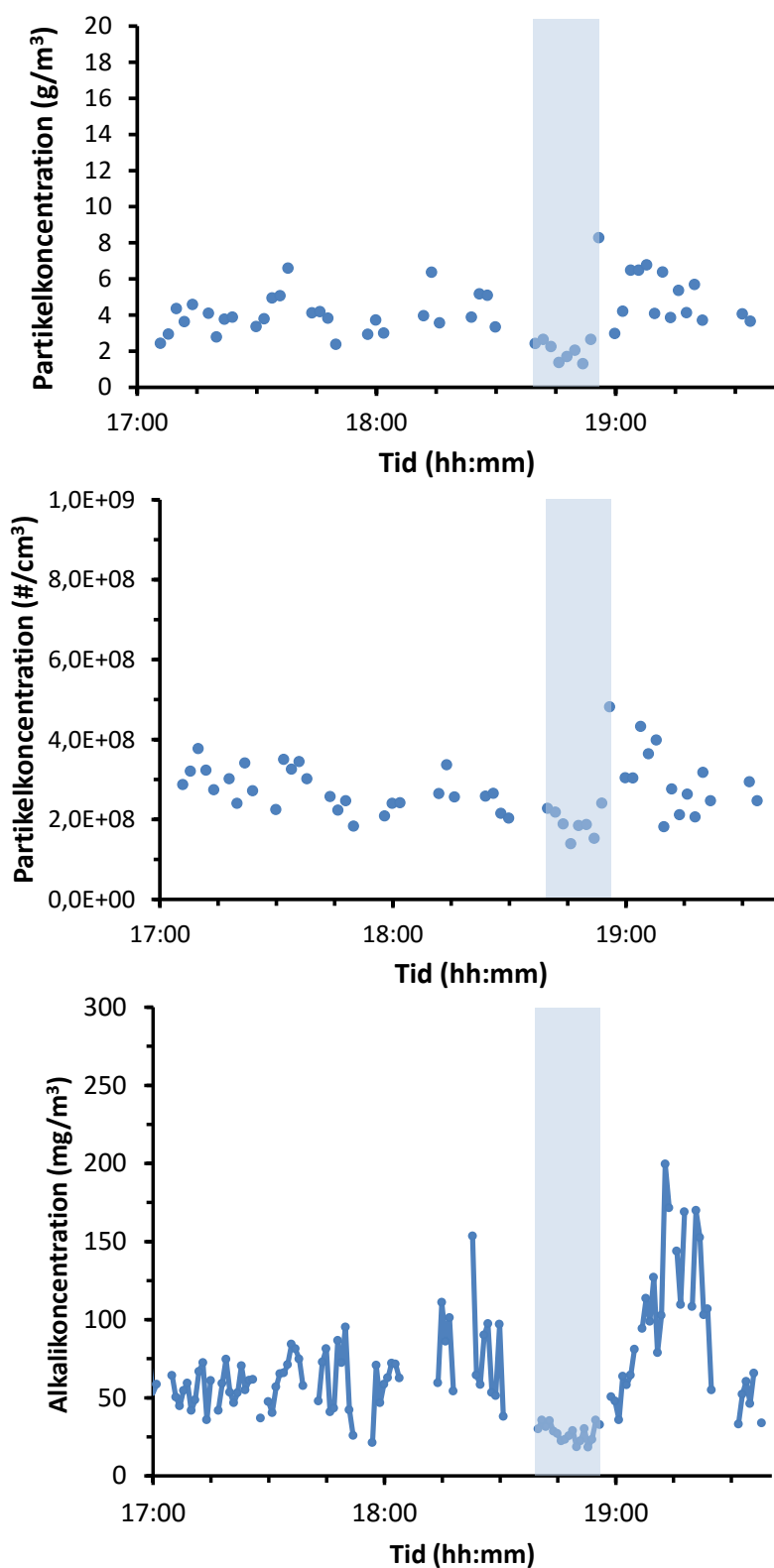
Figur 14 visar antalstorleksfördelningar mätta med SMPS under kaliumkarbonatdosering dag A3. Mätningen visar att partiklarna i snitt är större under en senare del av doseringen, vilket betyder att halten kondenserbara gaser i produktgasen har stigit i samband med doseringen av kaliumkarbonat.



Figur 14. Antalstorleksfördelningar (antal/cm³) mätta med SMPS under kaliumkarbonatdosering dag A3 ca 19:00.

Figure 14. Number size distributions (number/cm³) measured with SMPS during dosage of potassium carbonate day A3 around 7 pm.

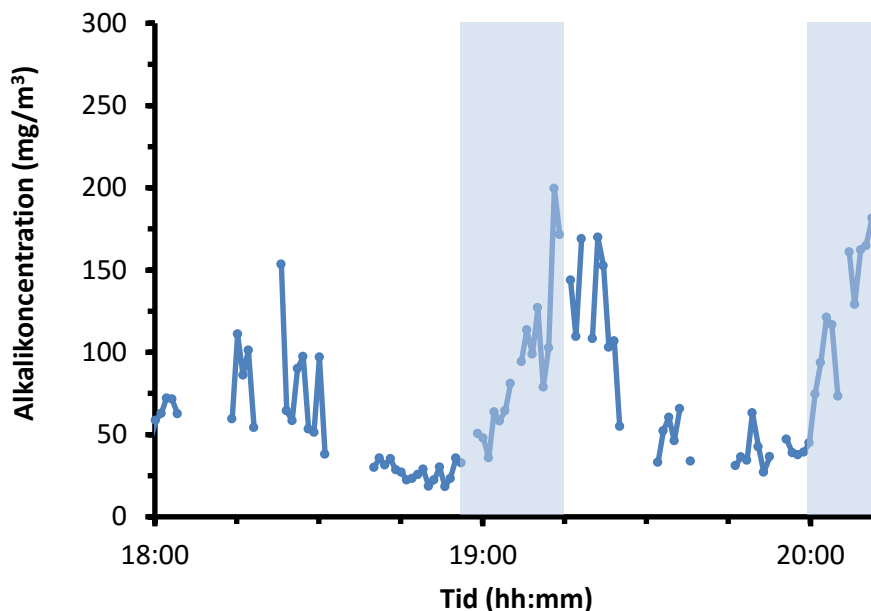
Figur 15 visar partikelkoncentration och alkalikoncentration vid TSA. Både partikelkoncentration och alkalisignal minskar vid passage genom den varma ugnen vid 370-450 °C. Det tyder på att de innehåller tjära och alkali i en flyktig form såsom KOH. Denna typ av analys kan genomföras i ett vidare temperaturspann och med mer data framtagna vid laboratorieförsök. Då kan en mer djupgående analys av partiklarnas innehåll göras.



Figur 15. Partikel- och alkalikoncentrationer med och utan ugn vid 370-450 °C. Period med ugnen på är markerad med ljusblå skuggning.

Figure 15. Particle and alkali concentrations with and without oven at 370-450 °C. Period with oven is indicated as light blue.

Figur 16 visar alkalisignal mätt med SID mot tid vid doseringar av kaliumkarbonat. Signalen ökar snabbt och signifikant vid doseringstillfällena vilket visar på att en del av det doserade kaliumet övergår till gasfas och följer med produktgasen.



Figur 16. Alkalikonzentration mätt med SID vid dosering av kaliumkarbonat dag A3. De perioder under vilka doseringar gjordes är markerade med ljusblå skuggning.

Figure 16. Alkali concentration measured with SID during dosage of potassium carbonate day A3. The dosage periods are indicated as light blue.

3.2.2 Mätkampanj B

Stegsvar under mätkampanj B består av VTDMA-mätning och mätning av alkali med SID under inmatning av färsk olivin.

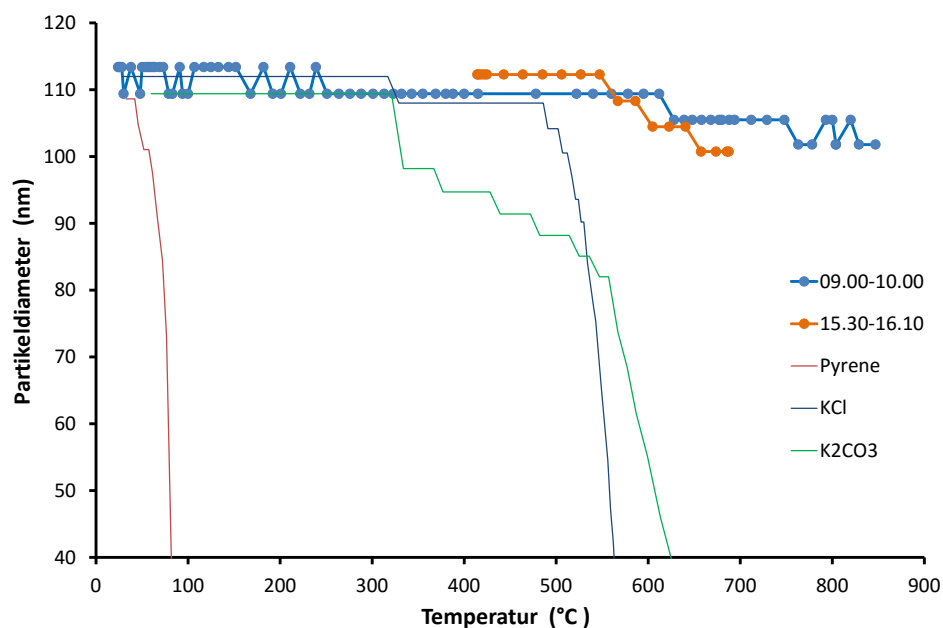
VTDMA mätningar utfördes under dag B4 vid två olika tidpunkter och illustreras i Figur 17 tillsammans med utvalda referensmätningar. Partikelmassan består av submikrona partiklar från provgasflödet samt ämnen som kondenserar i extraktionssystem, främst alkalialter och tjärar. Analysen tyder på att partikelmassan till stor del utgörs av icke-volatila föreningar som är termiskt stabila vid 850 °C. Dessa kan exempelvis vara stabila alkalialter (K_2SO_4), askföreningar och sot.

VTDMA-1 utfördes mellan 09.00-10.00 och tre partikelstorlekar analyserades. En första fraktion observerades vid ca 250 °C, vilket indikerar närvaro av tyngre tjärföreningar; resultat från laboratorieförsök med pyren visas som jämförelse. Ytterligare en fraktion detekterades vid ca 600 °C vilket tyder på K_2CO_3 . K_2CO_3 förväntas ej förekomma i produktgasen i någon större utsträckning. Det är möjligt att mer volatila kaliumföreningar som förekommer i gasfas, exempelvis KOH, övergår till K_2CO_3 i extraktionssystemet.

VTDMA-2 utfördes under en period av högre alkalidosering (20 l/h) från 15.30 till 16.20. Vid ca 600 °C detekterades en större fraktion, relativt VTDMA-1, vilket tyder på att halten kalium ökar i produktgasen vid högre dosering.

Ingen av mätningarna visade någon fraktion av KCl, vilket var förväntat då bränslet endast innehåller låga halter av klorid.

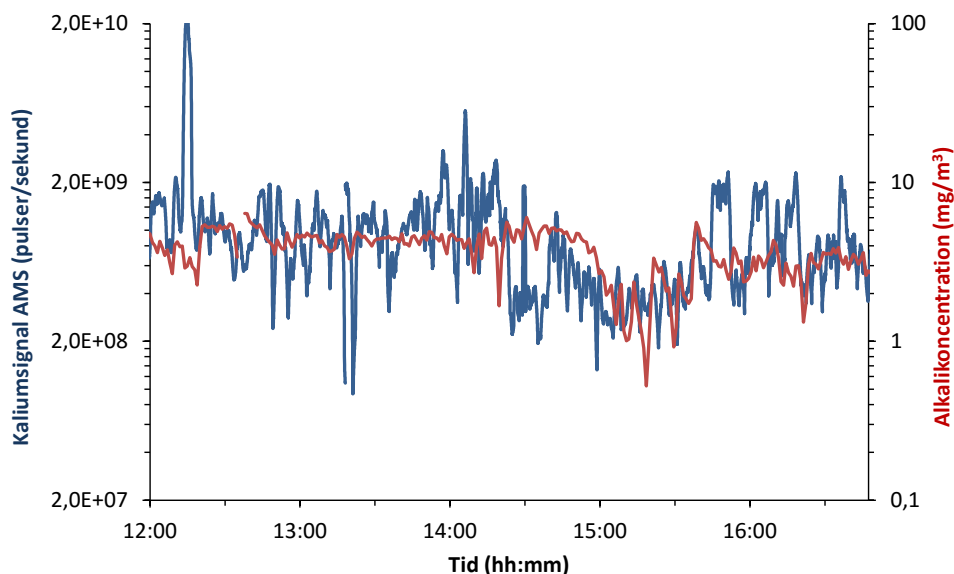
K_2SO_4 observeras vid temperaturer $>850\text{ }^{\circ}\text{C}$ och har detekterats med befintligt mätsystem i tidigare studier. Av säkerhetsskäl kunde inte ugnen användas vid temperaturer $>850\text{ }^{\circ}\text{C}$ i den aktuella mätningen.



Figur 17. Termogram av VTDMA-mätningar av partiklar i produktgasen dag B4 och partiklar av pyren, KCl och K_2CO_3 för jämförelse.

Figure 17. Thermogram of VTDMA measurements of particles in the product gas day B4 and particles of pyrene, KCl and K_2CO_3 for comparison.

Figur 18 visar signalen för kalium mätt med alkali AMS och koncentrationen av alkali mätt med SID avsatta mot tid under inmatning av olivin kl. 14 dag B3. Båda instrumenten visar sjunkande alkalikoncentration under inmatningen. En förklaring kan vara att färsk olivin binder alkali i högre grad än olivin som vistats i systemet en tid och därigenom blivit mer mättat.



Figur 18. Signalen för kalium mätt med alkali AMS och koncentrationen av alkali mätt med SID avsatta mot tid under inmatning av olivin kl. 14 dag B4.

Figure 18. The potassium signal measured with alkali AMS and the alkali concentration measured with SID versus time during feeding of fresh olivine at 2 pm day B4.

3.3 EXTRAKTIONS- OCH MÄTSYSTEMET

Nedan beskrivs hur väl extraktions- och mätsystemets komponenter fungerar.

3.3.1 SMPS

SMPS fungerar huvudsakligen problemfritt. Vid ett par tillfällen har instrumentet blivit mättat med partiklar så att signalen bottnat. Det beror på att spädningen varit för låg. En lyckad kalibrering har genomförts.

3.3.2 VTDMA

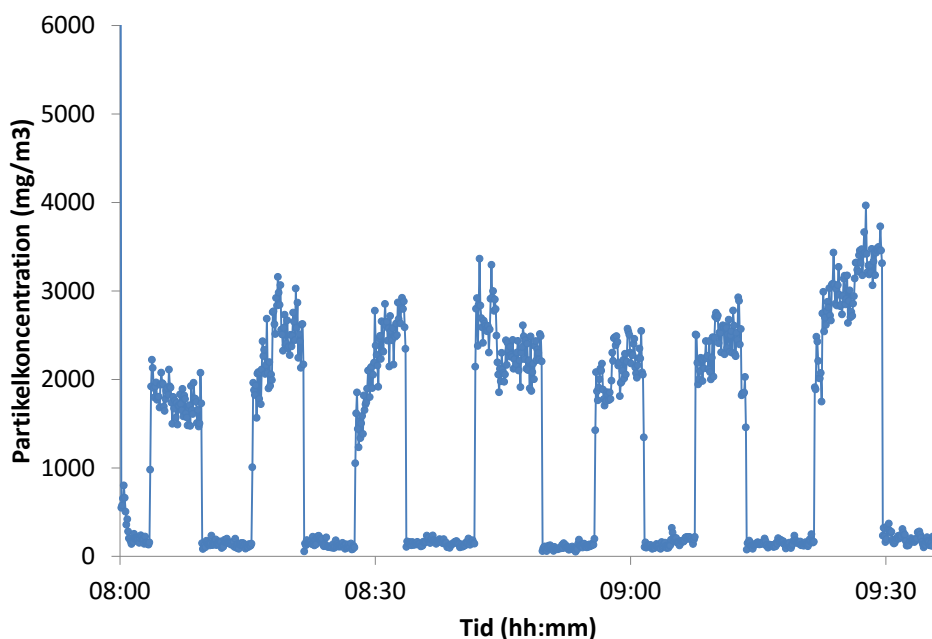
Utöver SMPS systemet tillkommer ytterligare en DMA samt en ugn, vilket ökar komplexiteten i uppställning samt i utförandet av mätning. Mätmetoden är oberoende av tryckvariationer i provgasflödet, vilket är en stor fördel i sammanhang där ett stabilt extraktionsflöde är svårt att uppnå. För att studera enskilda föreningar krävs en längre provtid, vilket resulterar i en sämre tidsupplösning.

3.3.3 TSA

Uppställningen med en ugn vid hög temperatur som omväxlande kan förbigås av den extraherade partikelströmmen ställer högre krav på stabilitet i extraktionssystemet (Figur 3). En hög tidsupplösning kan erhållas då det är enkelt att skifta provgasflödet från och till ugnen. Metoden har potential att utvecklas vidare.

3.3.4 Dust monitor

Dust monitor är fullt möjlig att använda vid mätningar av denna typ; det har gjorts vid ett flertal tillfällen. Figur 19 visar ett exempel på mätning av partikelkoncentrationer i förgasningsanläggningen vid Chalmers Tekniska Högskola. Tjärör som har kondenserats i extraktionssystemet förångas när partikelströmmen leds genom en ugn som värms till 380 °C. Genom att mäta partikelkoncentrationen med och utan ugn, kan den avångande fraktionen bestämmas kvantitativt. Figur 21 illustrerar hur partikelkoncentrationen drastiskt sjunker när partikelströmmen leds genom ugnen.



Figur 19. Partikelkoncentration mätt med Dust monitor i förgasaren på Chalmers tekniska högskola.

Figure 19. Particle concentration measured with Dust monitor in the gasifier at Chalmers University of Technology.

Vid mätningarna i föreliggande projekt kunde den dock inte köras felfritt. Det som främst skapar problem är det filter som instrumentet är utrustat med. Det sätter igen snabbt och då klarar inte instrumentets pump av att upprätthålla flödet och dra igenom en tillräcklig partikelström. Problemet kan motverkas genom en högre spädning.

3.3.5 Alkali AMS

Alkali AMS har tidigare använts för mätningar i förbränningsanläggningar och i omgivningsluft. Linspaketet för att fokusera partikelstrålen har efter modifikation varit mindre känsligt för vibrationer och stötar. Någon kalibrering har inte genomförts.

3.3.6 SID

SID är robust och enkel att använda. Emellanåt måste glödtråden bytas men det har inte behövts i föreliggande projekt varför det inte går att säga hur ofta det måste göras. Den höga tidsupplösningen har givit möjligheter att studera hastiga förändringar i

alkalikoncentrationen i produktgasen. Kalibrering har utförts före och efter avslutad mätkampanj.

3.3.7 Extraktionssystemet

I avsnitt 2.4 anges extraktionssystemets uppgifter. Under mätkampanj A uppstod tryckfluktuationer i förgasaren. Till följd av detta ändrades den extraherade gasvolymen och därmed behovet av spädning. Eftersom spädningen under mätkampanjen justerades manuellt, kunde inte denna parera det varierande flödet. Vissa variationer i uppmätta signaler och koncentrationer beror på denna variation av spädning. Under mätkampanj B användes betydligt mer spädgas. Det betyder att flödet till avloppet blev betydligt större än i mätkampanj A. Rent fysiskt måste avgaserna transporteras tiotals meter och det är troligt att den slang som användes för detta ändamål hade för liten diameter. Det noterades ett förhöjt tryck nedströms spädarna: ca 2 bar att jämföra med eftersträvt ca 1 bar. Detta har troligen inneburit att flödet från extraktionspunkten varit lägre än avsett. Det kan i sin tur innebära större förluster av små partiklar till väggar och av större partiklar genom gravitation.

4 Slutsatser

Långtidsmätningar på produktgas från storskalig förgasning har för första gången genomförts med två metoder för alkalimätning (SID och Alkali AMS) och två metoder för partikelmätning (dust monitor och SMPS). Alla utom dust monitor, som kan fås att fungera med mer spädning, har uppfyllt kravet på långtidsmätningar. Ytterligare undersökning av den extraherade gas- och partikelströmmens termiska stabilitet har skett med VTDMA och TSA, vilka visat sig ge ytterligare information om partiklarnas innehåll.

Stegsvar vid förändringar av förgasarens drift har erhållits vid mätning med SID, Alkali AMS och SMPS. I de flesta fallen har instrumentens svar varit de väntade men i något fall har den förväntade uppmätta signal- eller koncentrationsförändringen uteblivit. Det kan bero på att förväntningen varit felaktig eller på att signalen varit brusig exempelvis p.g.a. andra förändringar i systemet vid tillfället.

Extraktionssystemet kan vara känsligt för tryckfluktuationer. Dessa påverkar flöden och tryck vilket i sin tur påverkar koncentrationerna. Detta har bidragit till en tidvis varierande signal. Inom ramen för föreliggande projekt har ingen lösning på problemet tagits fram men tryckvariationer av detta slag, som pågår över lång tid, är dock inget som med automatik förekommer i tvåbäddsförgasning. De var exempelvis ett problem endast under mätkampanj A. Problemet med att avloppet för gaser nedströms instrumenten var för litet under mätkampanj B går att lösa med tid och resurser som emellertid inte fanns inom detta projekt. Trots dessa problem har överlag lyckade och trovärdig mätningar genomförts.

Resultaten utgör en bra grund för fortsatt arbete i riktning mot framtidens instrument för övervakning av förgasningsprocesser.

NYA INSTRUMENT FÖR MÄTNING AV ALKALI OCH TJÄROR VID FÖRGASNING

Nya instrument för mätning av partiklar och alkali i produktgas från förgasning har här för första gången demonstrerats i full skala. Mätningarna visar att instrumenten tillsammans med ett extraktionssystem ger online-information om gasens innehåll av partiklar och alkali. Genom analys av partiklars termiska stabilitet har även annan information erhållits. Mätningar har också genomförts vid förändringar av driften såsom tillsats av kaliumkarbonat, svavel och nytt bäddmaterial.

Rapporten visar att instrumenten, trots den krävande miljön, klarar att mäta under lång tid, och att de uppmätta koncentrationerna svarar som förväntat när förändringar görs i driften, exempelvis genom tillsatser av kaliumkarbonat och nytt bäddmaterial.

Resultaten utgör en bra grund för fortsatt arbete i riktning mot framtidens instrument för övervakning av förgasningsprocesser. Mätningarna utfördes i Göteborg Energi AB:s anläggning GoBiGas.

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



Energiforsk