AAA-LIEKK1--L97-1-Pt. 2

LIEKKI 2

VUOSIKIRJA - ÅRSBOKEN 1997

Osa - Del II

PROJEKTIRAPORTIT - PROJEKTRAPPORTERNA

MASTER

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED

Report L97-1

RB

Åbo Akademi
Förbränningskemiska
forskargruppen

1997

Toim. / Red. Mikko Hupa
Jukka Matinlinna
Maria Ljung

ISSN 1235-6859
ISBN 951-650-955-X
Åbo Akademis tryckeri
Åbo 1997

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

Osa - Del - Part II

3. Hiukkasten käyttäytyminen, tuhka, aerosolit -
Beteendet hos partiklar, aska, aerosoler -
Ash, Aerosols and the Behaviour of Particles 435

309 Characterisation of Fuels for Advanced Pressurised Combustion
Åbo Akademi, Förbränningskemiska forskargruppen 437

310 Investigation of Pressurized Combustion and Characterization of Solid Fuels
VTT Energia 463

311 Pyrometric Fuel Particle Measurements in Pressurized Reactors
Tampereen teknillinen korkeakoulu, Plasmatekniikan laboratorio 483

312 Plasma Assisted Measurements of Alkali Metal Concentrations in Pressurized Combustion Processes
Tampereen teknillinen korkeakoulu, Plasmatekniikan laboratorio 507

313 Ash Chemistry and Sintering, Verification of the Mechanisms
Åbo Akademi, Förbränningskemiska forskargruppen 519

314 Tuhkan muuntuminen leijukerroskaasutuksessa ja -poltossa: haitallisten hivenmetallien vapautuminen ja alkalien käyttäytyminen
VTT Aerosolitekniikan ryhmä (VTT Kemiantekniikka, VTT Energia) 529

317 Hiukkaspitoisuuden reaaliaikainen mittaaminen korkeassa lämpötilassa
Tampereen teknillinen korkeakoulu, Fysiikan laitos 545

318 Cleaning of Biomass Derived Product Gas for Engine Applications and for Co-firing in PC-Boilers
VTT Energia, Energiantuotantoteknologiat 561

319 Biomassapolttoaineiden tuhkan kuonaantumiskäyttäytymisen estäminen prosessiolosuhteiden avulla
VTT Energia, Energiantuotantoteknologiat 577

320 Development and Testing of On-Line Analytical Instrumentation for Alkali and Heavy Metal Release in Pressurised Conversion Processes
Tampereen teknillinen korkeakoulu, Plasmatekniikan laboratorio.....595

321 CCSEM-luokitusmenetelmän jatkokehittäminen tuhkan aiheuttaman agglomeroitumisen tutkimisessa leiju- ja kiertopetipoltossa
Oulun yliopisto, Kemian laitos.....607

322 Ash Chemistry and Behaviour in Advanced Co-Combustion
Åbo Akademi, Förbränningskemiska forskargruppen.....621

009 IEA Coal Research
VTT Energia.....631

Y46 Tuhka ja raskasmetallit puuperäisen jätteen kerrosleijupoltossa
IVO Power Engineering ja
VTT Aerosolitekniikan ryhmä.....633

Y52 Korkean tuhkapitoisuuden omaavan polttoaineen käyttö diesel-voimaloissa II
Wärtsilä Diesel International Ltd. Oy.....653

Y54 Kuonaavuuden ennustaminen kivihiilen pölypoltossa
Imatran Voima Oy, IVO Teknologiakeskus.....663

Y55 Leijupolttoprosessin kehittäminen vaikeille biopolttoaineille soveltuvaksi
Foster Wheeler Energia Oy,
Karhulan tutkimus- ja kehityskeskus.....671

4. Uudet poltto- ja kaasutustekniikat -
Nya förbrännings- och förgasningstekniker -
New Combustion and Gasification Technologies.....683

413 The Development of Improved Solid Fuel Gasification Systems for Cost Effective Power Generation with Low Environmental Impact
VTT Energia.....685

Y16 Paineistettuun puunpolttoon perustuva pienimuotoinen sähköntuotanto kaasuturbiinivaihtoehdolla: projektiin osallistuminen
Finntech Oy ja VTT Energia.....697

Y44 Alkali- ja raskasmetallipäästöt PCFB-prosessista
Foster Wheeler Energia Oy,
Karhulan tutkimus- ja kehityskeskus.....701

Y49 Kaasumaisten alkaliyhdisteiden käyttäytyminen kivihiilen kaasutuksessa
Imatran Voima Oy, IVO Teknologiakeskus.....707

Y50 Air Toxics Emissions from an IGCC Process
Carbona Inc......717

Y53 Keraamisten suodinmateriaalien testaus PCFB-koelaitoksessa
Foster Wheeler Energia Oy,
Karhulan tutkimus- ja kehityskeskus.....729

5. Mustalipeä -
Svartlut -
Black Liquor.....735

505 Mustalipeän pisaroituminen
Teknillinen korkeakoulu, Energiatekniikan ja
ympäristönsuojelun laboratorio.....737

512 Mustalipeän koostumuksen vaikutus lipeän poltto-ominaisuuksiin
Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos.....751

513.a. Soodakattilan likaantuminen ja siihen vaikuttavien tekijöiden hallinta
- hiukkasten muodostuminen ja depositio
VTT Aerosolitekniikan ryhmä.....761

513.b. Factors Controlling Alkali Salt Deposition in Recovery Boilers
- Release Mechanisms
VTT Energia.....775

514 Single Particle Studies of Black Liquor Gasification under Pressurized Conditions
Åbo Akademi, Förbränningskemiska forskargruppen 789

515 The Structure and Behaviour of Salts in Kraft Recovery Boilers
Åbo Akademi, Förbränningskemiska forskargruppen 801

516 Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet III
Åbo Akademi, Förbränningskemiska forskargruppen 813

517 Mustalipeäpisaran vapautumismalli
VTT Energia, Tuotantoteknologiat 823

Y59 Soodakattilan vertikaali-ilman soveltuvuustutkimus
Enso Oy ja Oy Polyrec Ab 833

Y60 Soodakattilan sulan typpiyhdisteiden käyttäytyminen talteenottoprosessissa
Suomen Soodakattilayhdistys r.y. ja
Åbo Akademi, Förbränningskemiska forskargruppen 837

Y61 Soodakattilan kehitystyö III
Kvaerner Pulping Oy, Power Division 845

6. Konventionaaliset polttotekniikat, jätteenpoltto -
Konventionella förbränningstekniker, avfallsförbränning -
Conventional Combustion Technology, Waste Incineration 855

603 Orgaanisten klooriyhdisteiden vähentäminen savukaasuissa kemiallisen inhibiittorin avulla
Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos 857

605 Kloorattujen orgaanisten yhdisteiden muodostuminen kierrätys-polttoaineiden leijukerrospoltossa
VTT Energia 873

010 IEA Thermal Conversion Activity -jäsenmaksu
VTT Energia 895

Y45 Sementtiteollisuuden vaihtoehtoiset polttoaineet
Finnsementti Oy.....899

Y51 Characterisation of Ashes Produced by Co-Combustion of Recovered Fuels and Peat
Borealis Polymers Oy.....913

Vuoden 1997 uudet projektit esittäytyvät posterein LIEKKI -vuosiseminaarissa 2.-3.4. 1997
De nya projekten för år 1997 presenteras med posters på LIEKKI -årsseminariet 2-3.4 1997

LIEKKI, *anglosakseilla lieg, muinaisyläsaksassa loug,*
latinassa *lux* ja muinaisintiassa *rocis,* loiste.
Latinan *lux* on valo. Intian ja latinan sanojen
yhteinen perusmuoto oli *loukis.*
Muinaisnorjan iekki oli *logi,* nykyruotsissa *låga.*
Indoeurooppalaisen kantakielen sanavartalo oli *leu-,*
leikata pois. Siitä on syntynyt niittyä ja metsäaukiota
tarkoittavia sanoja. Nämä sanat liittyvät
kaikki kaskenpolttoon.
Liekki eli tuli kaatoi ja karsi tehokkaimmin metsää.
Liekki ja *leikata* ovat suomessakin lähellä toisiaan.

(Teoksesta: Sanojen synty,
kirj. Veijo Meri, Gummerus,
ISBN 951-20-2707-0)

3.

HIUKKASTEN KÄYTTÄYTYMINEN, TUHKA, AEROSOLIT

BETEENDET HOS PARTIKLAR, ASKA, AEROSOLER

ASH, AEROSOLS AND THE BEHAVIOUR OF PARTICLES

309 CHARACTERISATION OF FUELS FOR ADVANCED PRESSURISED COMBUSTION

Åbo Akademi University
Combustion Chemistry Research Group
Lemminkäinengatan 14-18 B
20520 Turku/Åbo

Phone: 02 2654560
Fax: 02 2654780
E-mail: ron.zevenhoven@abo.fi, mikko.hupa@abo.fi
Internet: http://rost.abo.fi/ccrg

Project supervisors : Ron Zevenhoven, Mikko Hupa
Additional researchers : Peter Backman, Mikael Forssén, Magnus Karlsson, Mika Kullberg, Margo Nurk (TU Tallinn, Estonia), Vesa Sorvari, Timo Uusikartano

External funding 1994 : 483 000 mk (JOULE II extension)
External funding 1995 : 483 000 mk (JOULE II extension)
21000 ECU (EC - Human Capital and Mobility)
External funding 1996 : 483 000 mk (JOULE II extension)
10500 ECU (EC - Human Capital and Mobility)

1 Abstract

This project was finalised after its third and final year, being part of the JOULE 2 (extension) project *Novel approaches in advanced combustion technologies* (contract JOU2-CT93-0331), coordinated by the University of Stuttgart, Germany (Prof. K. R.G. Hein). In short, the objective of the research was to determine a set of fuel characteristics which quantify the behaviour of a fuel in a typical pressurised combustor or gasifier environment, especially in hybrid processes such as second-generation PFBC. One specific aspect was to cover a wide range of fuels, including several coal types and several grades of peat and biomasses: 7 types of coal, 2 types of peat, 2 types of wood, 2 types of black liquor, Estonian oil shale and Venezuelan Orimulsion were studied.

The laboratory facilities used are a pressurised thermogravimetric reactor (PTGR), a pressurised grid heater (PGH) and an atmospheric entrained flow quartz tube reactor, with gas analysis, which can be operated as a fixed bed reactor.

A major part of the work was related to fuel devolatilisation in the PGH and sequential devolatilisation and char gasification (with carbon dioxide or steam) in the PTGR. The final part of that work is reported here, with the combustion of Estonian oil shale at AFBC or PFBC conditions as additional subject. Devolatilisation of the fuels at atmospheric pressure in nitrogen while monitoring gaseous exhausts, followed by ultimate analysis if the chars has been reported earlier. Here, results on the analysis of the reduction of NO (with and without CO) on chars at atmospheric pressure in a fixed bed reactor are reported. Finally, a comparison is given between our experimental results and direct numerical simulation with several computer codes, *i.e.* PyroSim, developed at TU Graz, Austria, and the codes Partikkeli, Pisara and Cogas, which were provided by VTT Energy, Jyväskylä.

The results showed that, in the heating rate range studied (100-3000 K/s), the fuel particle heating rate did not have a big effect on the solid residue yield after pyrolysis. Total system pressure, however, had a significant effect: solid residue yield after pyrolysis increases with total pressure. It was also concluded that black liquor, Estonian oil shale and Orimulsion were very a-typical fuels when compared to the other eleven fuels, *i.e.* coal, lignite, peat and wood.

Considering char reactivity it was found that for 'older' fuels such as the coals an increased total system pressure gave an increased char reactivity, whilst for 'younger' fuels (lignite, peat, wood) the char reactivity was largely unaffected by increased total pressure. In fact, for higher temperatures an increased pressure could reduce char reactivity, especially for the peat and wood. Comparing gasification with carbon dioxide and with steam showed that, as expected, for the coals steam gasification is slightly faster than carbon dioxide gasification. For peat and wood, however, char gasification with steam, is much slower, clearly due to a much lower content of catalytically active elements in the parent fuel when compared to the coals. Finally, it was found that for char reactivity ranking, the fuels' O/C molar ratio is a better suitable parameter than fuel-carbon or fuel ratio, FR (= ratio fixed carbon/volatiles).

The NO reduction capacity of chars of coal, peat and wood (with and without CO) showed a good correlation with the fuel ratio (FR) of the parent fuel, with a maximum NO reduction at FR = 0.3..0.5 (*i.e.* peat and lignites). The presence of CO (at a CO/NO ratio of 100) slightly increased the NO reduction rate. Apparent activation energies are given for the various fuel types.

Estonian oil shale combustion tests in the PTGR under laboratory conditions typical for AFBC and PFBC showed identical behaviour at 1 and 12 bar total pressure. The high carbon dioxide partial pressure prevented calcination of the large calcium carbonate content, the experimental data showed that mass transfer processes were rate-determining.

The direct numerical simulation of single fuel particle devolatilisation and/or gasification showed that still much improvement is needed in order to simulate atmospheric cases before attempting to predict pressurised particle conversion.

2 Introduction

A more detailed description of the objectives and expectations for this project was given in the earlier LIEKKI 2 and progress reports (Zevenhoven and Hupa, 1994a,b, 1995a,b, 1996c). In short, the objective of the research was to determine a set of fuel characteristics which quantify the behaviour of a fuel in a typical pressurised combustor or gasifier environment. The work focused on the fuels' behaviour during devolatilisation and char gasification or combustion, respectively, under pressurised conditions. Typical conditions for pressurised fluidised bed gasification or combustion were used with respect to temperatures, pressures and heating rates. The experimental work addressed the analysis of gaseous and solid pyrolysis yields (composition and rate measurement), both for combustible and unwanted compounds, and the measurement of char reactivity as a function of char chemistry and process conditions. The work in this project for 1996 can be divided in five parts:

1. Analysis of pyrolysis residue yield and char reactivity using a pressurised thermogravimetric reactor (PTGR) (continuation)
2. Analysis of pyrolysis residue yield using a pressurised grid heater (PGH) (continuation)
3. Analysis of the NO reduction capacity of chars (produced in nitrogen) in an atmospheric fixed bed reactor (quartz) with and without the presence of CO in the gas.

4. Analysis of the combustion of Estonian oil shale, as powder and as 8 mm spheres, under typical AFBC and PFBC combustion conditions in the PTGR. (Parallel to similar experiment planned at TU Tallinn, Estonia, using a new pressurised laboratory furnace).
5. Direct numeric simulation of single particle conversion and comparison with experimental data.

A total of 15 fuels (solid or with a high dry-solid content) are studied :

7 types of coal :	Low-sulphur Polish (Po), Westerholt (We), Gardanne (Ga), Göttelborn (Gö), Illinois #6 (I#6), Rhenish brown coal (RB) and Kiveton Park (KP)
2 types of peat :	Finnish peat Cs-t (A) and C-t (B)
2 types of wood :	Finnish Pine (Pi) and Finnish Birch (Bi)
2 types of black liquor :	Finnish BL-2 and BL-3
2 others :	Estonian oil shale (EOS), Venezuelan Orimulsion (Ori)

Here, only the proximate analysis of the fuels is given again: see Table 1. An ultimate analysis was given earlier. Particle sizes were 100-150μm, selected to assure negligle intra-particle temperature gradients (Zevenhoven and Hupa, 1995a,b, 1994a,b).

Table 1 Proximate analysis of the fuels (fuel ratio is defined as C-fix / volatiles)

	% Volatiles (daf)	*% C-fix (daf)*	*% Ash (dry)*	*Fuel ratio (-)*	*LHV (MJ/kg)*	*HHV (MJ/kg)*
Coal Polish	40.4	59.6	11.1	1.48	27.4	28.4
Coal Westerholt	40.2	59.8	4.5	1.49	28.5	29.6
Coal Illinois#6	45.8	54.2	16.8	1.18	23.5	24.4
Coal Gardanne	67.8	21.2	31.4	0.47	18.0	18.7
Coal Göttelborn	38.8	61.2	9.7	1.58	28.9	30.0
Coal Rheinbraun	66.5	33.5	6.5	0.50	23.9	24.9
Coal Kiveton Park	40.0	60.0	9.0	1.50	28.8	29.8
Wood Pine	91.9	8.1	0.5	0.09	17.8	19.1
Wood Birch	94.8	5.2	0.2	0.05	16.9	18.2
Peat A	80.8	19.2	4.2	0.24	21.1	22.4
Peat B	78.5	21.5	7.5	0.27	20.7	22.0
Black Liq. 2	83.6	16.4	36.5	0.20	11.0	12.0
Black Liq. 3	86.4	13.6	35.6	0.16	9.3	10.5
Estonian oil shale	97.2	2.8	43.8	0.03	11.7	12.4
Orimulsion	95.0	5.0	1.4	0.05	39.7	41.8

3 Results 1996

3.1 Pressurised thermobalance

Our thermobalance allows for temperatures and pressures up to 1100°C and 60 bar, respectively. Samples were suspended from a balance (Satorius 4406 MP8, up to 1.1 g) above the reactor. After pressurising and heating the thermobalance to the required temperature, the chars were produced by lowering the sample into an N_2/CO 95%/5% flow, which results in a sample heating rate of approx. 250 K/s. The sample was held in the inert atmosphere for 300 s. The following char gasification conditions were chosen: temperature 800°C, 900°C and/or 1000°C, pressures 1 bar, 10 bar and 25 bar. The chars thus produced were gasified, at the same temperature and pressure, in N_2/CO_2/CO 80%/15%/5% or N_2/H_2O/CO 80%/15%/5% (due to the CO/water shift reaction this input gas produces $N_2/H_2O/CO/H_2/CO_2$ 80%/13%/3%/2%/2%). Gasification times were typically 2 to 3 hours, depending on the temperature. The initial sample mass was around 150 mg and around 50 mg for the black liquor samples (in order to avoid problems related to the swelling of this fuel). From the mass of the residual ash the time-weight curve could be corrected for buoyancy effects.

A few experiments in the PTGR were repeated to see the effect of a separate devolatilisation on char reactivity, *i.e.* the fuel sample was lowered directly in a gas containing 15% carbon dioxide. After all, the effect of having an inert or oxidising atmosphere during devolatilisation on char reactivity has not been extensively studied (Hayhurst and Lawrence, 1995).

Earlier, the char gasification data were evaluated with respect to 'maximum gasification rate', *i.e.* the maximum rate of the char gasification along the trajectory (Zevenhoven and Hupa, 1995). However, it was concluded that 'maximum char gasification rate' is not a good index for char characterisation. The time-conversion (t, X_{char}) data can very well be described by the following 2-parameter model equation:

$$X_{char} = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_{ash}} = 1 - \exp(-at^b) \qquad (1)$$

where m_o is the initial mass and m_{ash} is the amount of ash in the original fuel sample, calculated as sample mass × proximate ash content.

This leads to the following expressions for the conversion rate, r(X), and the average rate, r_{av}:

$$r(X_{char}) = \frac{1}{1 - X_{char}} \frac{dX_{char}}{dt} = ba^{1/b}\left(\ln\frac{1}{1 - X_{char}}\right)^{\frac{b-1}{b}}$$

$$r_{av} = \int_0^1 r(X_{char})dX_{char} = ba^{1/b}\,\Gamma(2 - \frac{1}{b}) \qquad a>0,\ b>½ \tag{2}$$

with the gamma function $\Gamma(x+1) = x!$. It is noted that b=1 gives r_{av}=a=constant, allowing for uniform conversion or unreacted shrinking core modelling under negligible internal particle structure changes. The value for parameter a is related to the intrinsic chemical reactivity, whilst the parameter b is related to the physical structure properties of the particle. For b>1 the reaction rate shows a maximum at some conversion level between 0 and 1, whilst for b<1 the initial reaction rate is the maximum, decreasing with increasing conversion.

Some of the fuels showed anomalous char gasification behaviour. Firstly, the Estonian oil shale showed recarbonation when gasified with carbon dioxide. During devolatilisation the large fraction of carbonates in this fuel (approx. 35 %wt) calcines, a process which is reversed during char gasification with carbon dioxide. These competing processes (one giving a mass decrease, the other a mass increase) make data evaluation impossible. No problem occurs with steam gasification of char from Estonian oil shale. Secondly, the black liquor chars showed a-typical behaviour. After a very rapid char conversion until 50-70%, the process continues at a much lower rate. Moreover, under steam gasification of the black liquor char the conversion actually decreased after the first, rapid stage as a result of mass increase due to oxidation of the large inorganic part of the black liquor (sodium sulphide → sodium sulphate).

Figures 1 and 2 show the relation between pyrolysis solids yield and fuel non-volatiles vs. temperature and pressure. This shows that pressurising gives an increased solid yield, whilst increasing temperatures give a decreasing solid yield. The solid residue yields were correlated with the fuels' proximate and ultimate (15 elements) analysis, which shows a strong dependence between solid residue and fixed carbon for the proximate analysis, and with fuel carbon for the ultimate analysis, respectively.

For experimental results in tabelised form, see (Zevenhoven and Hupa, 1997a,b).

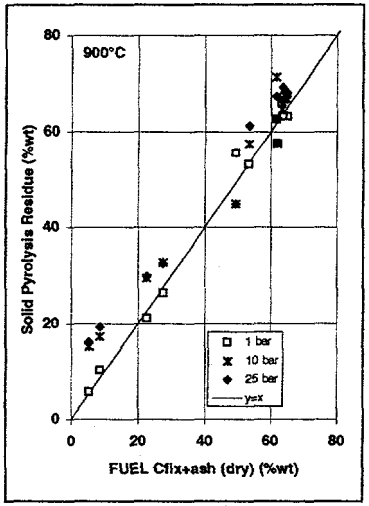


Figure 1 PTGR : solid pyrolysis yield vs. proximate fixed carbon+ ash. 900°C, effect of pressure

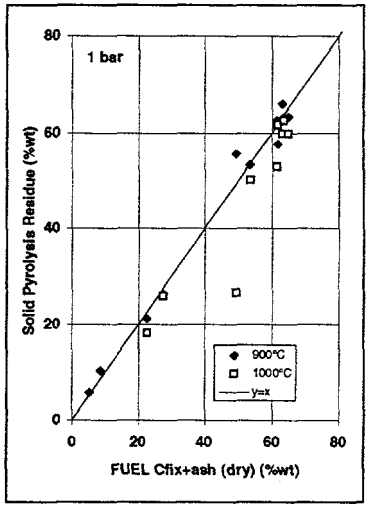


Figure 2 PTGR : solid pyrolysis yield vs. proximate fixed carbon+ ash. 1 bar, effect of temperature

It is interesting to note that temperature was one of the variables that was non-significant. An empirical expression can be derived for the solid pyrolysis yield in the CO_2 gasification tests based on 11 fuels, *i.e.* coal, peat and wood (72 experiments):

$$Solid\ pyrolysis\ residue(\%wt) = 1.04 * \exp\left(\frac{1133}{Temperature, K}\right) * (Fuel fixed carbon + ash, \%wt)^{0.72} * (Pressure, bar)^{0.08} \quad (3)$$

with a regression coefficient R^2=0.91. According to this expression, increasing the temperature from 800 to 1000°C gives 14% less solid residue, pressurising from 1 to 25 bar gives 29% more solid residue.

The char gasification results (Figs 3 through 6) show that for the bituminous coals, increasing the pressure gives an increased char reactivity, whilst for the 'younger' fuels (lignite, peat, wood) the effect of pressure is limited. Several rate vs. conversion curves were reported elsewhere (Zevenhoven *et al.*, 1996). At 1000°C, the effect of pressure in fact becomes negative for the 'younger', more reactive fuels. Comparing CO_2 and H_2O gasification (Fig 6) shows same trend as reported in the literature: for coals steam gasification is a bit faster than CO_2 gasification, whilst gasification of and wood peat with steam is remarkably slow as compared to CO_2 gasification.

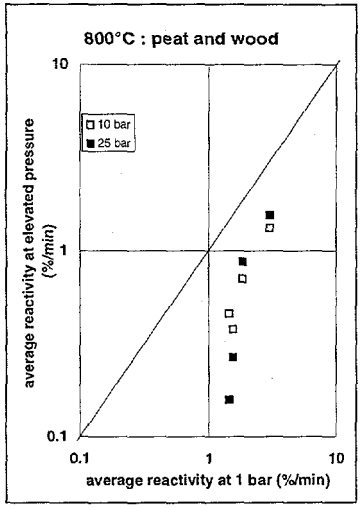


Figure 3 PTGR : effect of pressure on char reactivity. 800°C

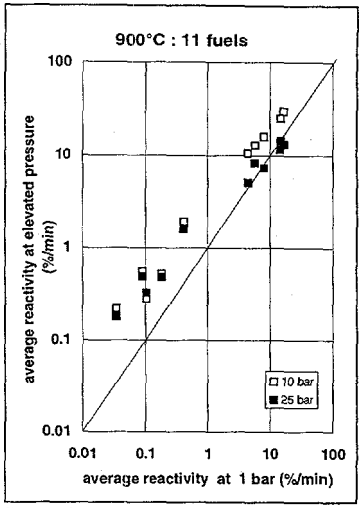


Figure 4 PTGR : effect of pressure on char reactivity. 900°C

All gasification results were checked for mass transfer limitation effects (see Appendix), it was found that when average reactivities become of the order of 100 %/min (peat, CO_2, 1000°C), intra-particle diffusion may influence the conversion rate.

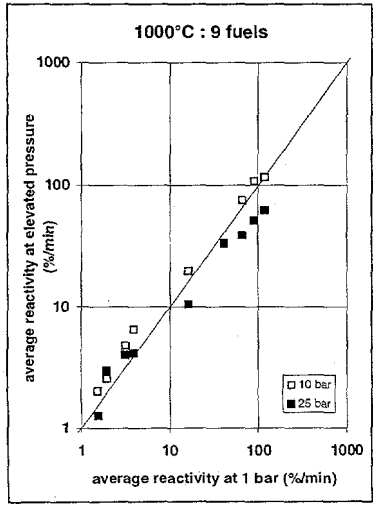


Figure 5 PTGR : effect of pressure on char reactivity. 1000°C

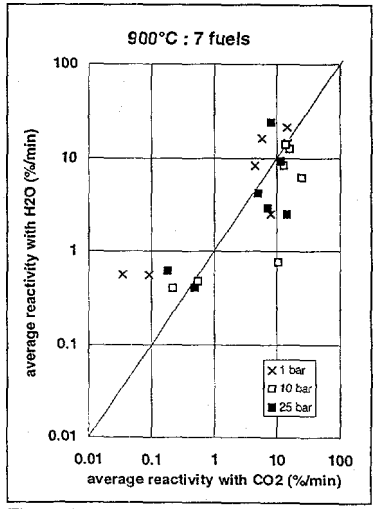


Figure 6 PTGR : char reactivity against CO_2 vs. H_2O, 900°C, 1,10 and 25 bar

Parameters that are generally used to predict char reactivity are the carbon content of the parent fuel (ETSU, 1996; Miura *et al.*, 1989) or the fuel ratio FR (the ratio proximate fixed carbon/volatiles). For our CO_2 gasification results, a correlation coefficient, R^2, not better than 0.83 is found with parent carbon content, which is mainly due to the relatively wide fuel-carbon range, and the fact that fuel-carbon content and char-carbon content become more different with 'younger' fuels (Miura *et al.*, 1989): see Figure 7. Kasaoka *et al.* (1985), who studied (atmospheric) steam and carbon dioxide gasification of coals with fuel ratio varying from 1 to 8 at temperatures between 800 and 1400 °C, found a minimum average gasification rate at a fuel ratio equal to 3, both for carbon dioxide and steam. When applied to our results, this trend for fuel ratio < 3 could not be verified: a fit of average char reactivity vs. fuel ratio gives R^2-values of approximately 0.85: see Figure 8.

It is well accepted that both the carbon and the oxygen content of a fuel have an effect on char reactivity. A higher fuel carbon content gives a lower char reactivity, a higher fuel oxygen content generally corresponds to 1) a high volatiles content, resulting in a more 'open' structure after pyrolysis and 2) more catalytic activity through mineral oxides. Therefore it is suggested here that char reactivity relates to the O/C molar ratio in the fuel, see Figure 9.

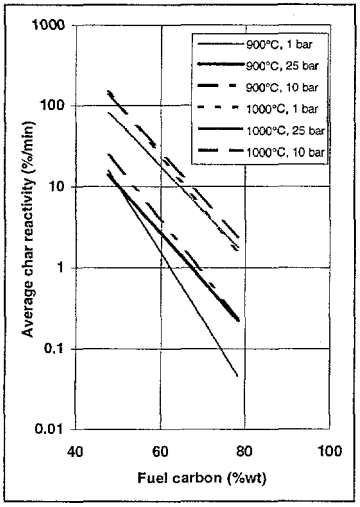


Figure 7 *Char CO_2 reactivity vs. fuel carbon in the parent fuel. R^2 of lines 0.77-0.85.*

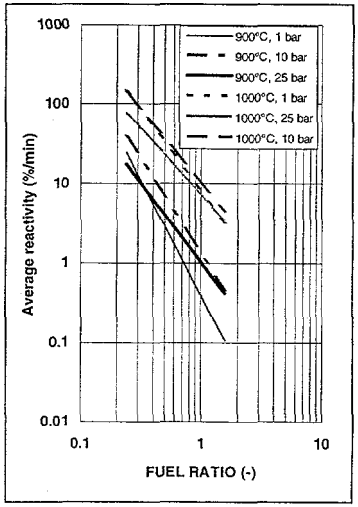


Figure 8 *Char CO_2 reactivity vs. fuel ratio of the parent fuel. R^2 of lines 0.81-0.86.*

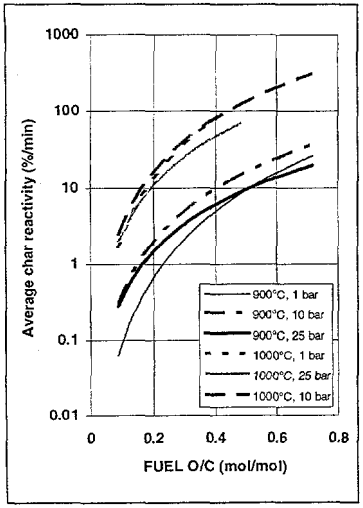


Figure 9 *Char CO_2 reactivity vs. O/C molar ratio in the parent fuel. R^2 of lines 0.86-0.96.*

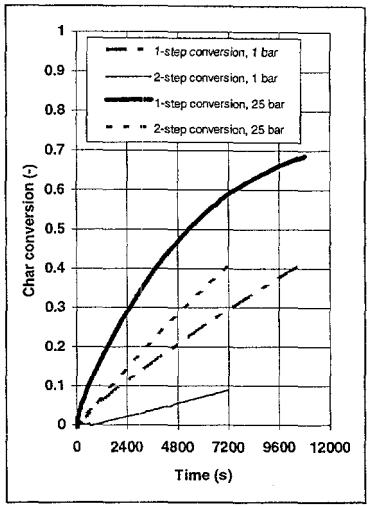


Figure 10 *Göttelborn coal gasification of devolatilised in nitrogen or in gasification gas 900°C, 1 and 25 bar*

The R^2 of the model lines varied between 0.86 and 0.96, which makes the fuel O/C a very useful index for char reactivity rankings.

By combining the data in Figure 9, the following expression is found for char gasification as function of temperature, pressure and the parent fuel O/C molar ratio, for eleven fuels (72 experiments):

$$Char\,reactivity(\%/\min) = 5.21\times10^{14} * \exp\left(\frac{-35196}{Temperature,K}\right) * \quad (4)$$

$$* \,(Pressure,bar)^{0.020} * (Fuel\ O/C,mol/mol)^{2.28}$$

with regression coefficient 0.85 which is acceptable for engineering and design purposes. This expression shows that pressurising from 1 to 25 bar increases char reactivity (against CO_2) with 4%, a temperature increase from 800 to 1000°C increases the rate 150 times, at an activation energy of 292 kJ/mol.

Adding the data for six Orimulsion gasification experiments with CO_2 alters the expression to a result with $R^2 = 0.56$. An attempt to formulate a similar equation with parent fuel carbon content or parent fuel ratio yields expressions with $R^2 < 0.7$.

Finally, since this has not been studied extensively before, five tests were repeated where the oxidising species (CO_2 or H_2O) was already present in the gas phase during the pyrolysis stage. The results are collected in Table 2. As Figure 10 demonstrates for Göttelborn char gasification with CO_2 at 900°C for 1 and 25 bar, the 1-step gasification (CO_2 also present during pyrolysis) gives a more reactive char when compared to the 2-step process (pyrolysis in inert atmosphere).

For the experiments without a separate devolatilisation stage, Eqn. (1) for char conversion had to be modified, since during the first stages fuel is converted to volatiles and char with simultaneously the oxidation of the char. This gives:

$$X_{fuel} = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_{ash}} = 1 - e^{-at^b}\left(\varphi(1 - e^{-kt})\right)$$

$$X_{char} = 1 - \frac{(1 - X_{fuel})}{\varphi(1 - e^{-kt})} \qquad (5)$$

where k is the devolatilisation rate assuming a first order single step mechanism, and φ is the solid pyrolysis residue. It was concluded that a separate pyrolysis step in an inert atmosphere prior to oxidation of the char gives a char with a lower intrinsic reactivity which is, however, partly compensated by a more 'open' internal structure. The explanation for this can be soot, which is formed during the pyrolysis in nitrogen and deactivates the internal char surface by recondensation, which does not happen when carbon dioxide is present.

Table 2 Char reactivity parameters for 1-step and 2-step gasification at 900°C

		Peat B *1 bar CO_2*	*Pine wood* *1 bar CO_2*	*Göttelborn coal* *1 bar CO_2*	*Göttelborn coal* *25 bar CO_2*	*Göttelborn coal* *1 bar H_2O*
1-step conversion	*Pyrolysis residue (%wt)*	27.9	13.8	65.0	62.6	59.8
	a (1/s) $^{2-b}$	8.23×10^{-3}	6.54×10^{-4}	4.76×10^{-5}	5.53×10^{-4}	2.34×10^{-4}
	b (-)	0.885	0.865	1.00	0.829	0.901
	r_{av} *(% / min)*	25.6	17.3	0.286	0.626	0.546
2-step conversion	*Pyrolysis residue (%wt)*	26.4	10.3	63.2	68.1	63.3
	a (1/s) $^{2-b}$	5.97×10^{-4}	3.14×10^{-4}	1.23×10^{-5}	2.78×10^{-5}	10.8×10^{-4}
	b (-)	1.112	1.149	1.018	1.108	0.977
	r_{av} *(% / min)*	8.00	5.79	0.091	0.489	0.518
comparison	r_{av}*(1-step)/*r_{av}*(2-step)*	3.2	3.0	3.1	1.3	1.1

3.2 *Pressurised grid heater*

The results given here were obtained with a single net, tests with a folded net ('sandwiching' the sample) gave bad results due to uneven heating. For the tests at 1000 K/s and 3000 K/s heating rate Hastelloy HC 276 nets were used, (later) for 100 K/s and 300 K/s Incoloy 800 nets were used. During the tests the gases were purged from the sample by a nitrogen gas flow. Gas analysis nor tar collection was conducted in these tests. The initial sample mass was approx. 20 mg. Every test was repeated.

Figures 11 and 12 show a very good correlation between the solid residue after pyrolysis and the non-volatile mass fraction in the fuels. It was found that the effect of heating rate on solid pyrolysis yield is very small in the range 100-3000 K/s. Pressure has a clear effect on the solid residue yield. For these experiments a general expression can be given for the given range of fuels pyrolysed in nitrogen at 950°C, during 10 s, 1-25 bar, 100-3000 K/s heating rate:

$$Solid\ residue(\%wt) = 0.973 * (Fuel\ Cfix + ash, \%wt\ dry)^{0.994} * \\ * (Pressure, bar)^{0.061} * (Heating\ Rate, K/s)^{-0.0058} \quad (6)$$

The regression coefficient for this equation equals R^2=0.89. This relation shows that pressurising from 1 to 25 bar gives an increase of 22% in solid pyrolysis residue yield, whilst an increase in heating rate from 100 to 3000 K/s gives a decrease of 2% in solid residue yield. The expression is linear in fuel non-volatiles content. On excluding the 4 non-conventional fuels black liquor 2, black liquor 3, Orimulsion and Estonian oil shale, the following expression is found for the coals, peat and wood:

$$Solid\ residue(\%wt) = 0.827 * (Fuel\ Cfix + ash, \%wt\ dry)^{1.11} * \\ * (Pressure, bar)^{0.055} * (Heating\ Rate, K/s)^{-0.046} \quad (7)$$

with regression coefficient R^2=0.96. According to this expression, pressure increase from 1 to 25 bar or heating rate increase from 100 to 3000 K/s give an increased of 20% and a decrease with 15% in solid pyrolysis yield, respectively.

For experimental results in tabelised form, see (Zevenhoven and Hupa, 1997a,b).

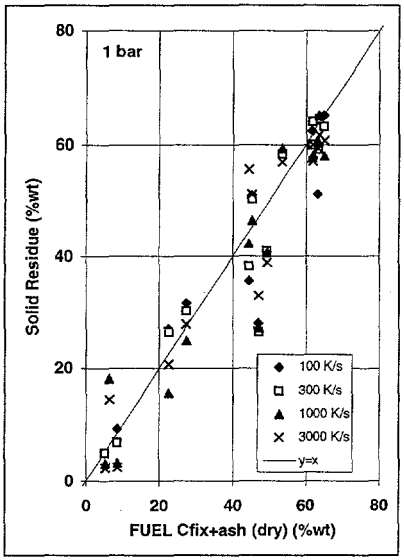


Figure 11 *Solid pyolysis yield vs. proximate fixed-carbon+ash, in PGH. 950°C, 1 bar, 100-3000 K/s*

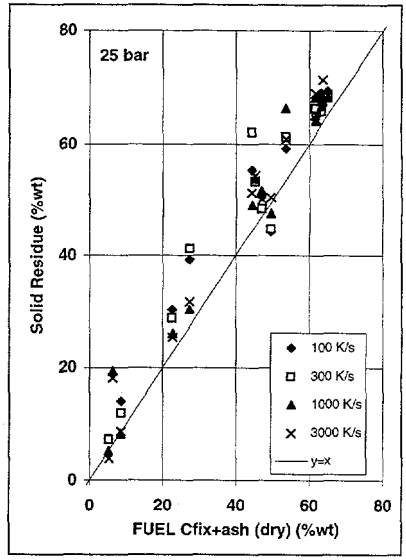


Figure 12 *Solid pyolysis yield vs. proximate fixed-carbon+ash, in PGH. 950°C, 25 bar, 100-3000 K/s*

The two expressions given above indicate that the amount of solid residue found is (almost) linearly proportional to the proximate fixed carbon + ash in the parent fuel for the proximate fixed carbon + ash in the parent fuel for the range of fuels studied here. Therefore, a normalised solid pyrolysis residue can be calculated which is almost independent of fuel type, *i.e.* (solid pyrolysis residue)/(proximate fuel fixed carbon+ash). This variable is plotted vs. heating rate for 1 and 25 bar in Figure 13 (including 95% reliability intervals).

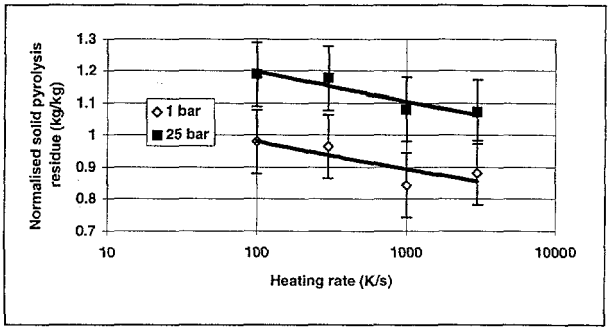


Figure 13 *PGH: normalised solid pyrolysis residue vs. heating rate for 1 and 25 bar. All fuels excluding Orimulsion.*

The effect of the net material (Hastelloy HC 276 vs. Incoloy 800) was investigated for Göttelborn coal at 1000 K/s. The results found at 1 and 25 bar are given in Figure 14. This showed that the differences are small, in fact negligible as compared to other experimental errors. Since Incoloy 800 has better heat properties than Hastelloy HC 276, changing the material to Incoloy reduced the power consumption of the PGH.

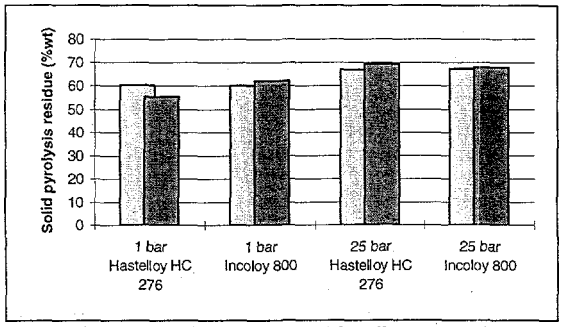


Figure 14 *PGH: devolatilisation of Göttelborn coal at 950°C, 10 s, nitrogen, 1000 K/s: effect of net material. (8 tests)*

Finally, a more extensive parameter study was conducted with Göttelborn coal, varying pressure, heating rate, temperature and holding time. The results are given in Figures 15 through 18. This shows a weak effect of temperature and a negligible effect of holding time.

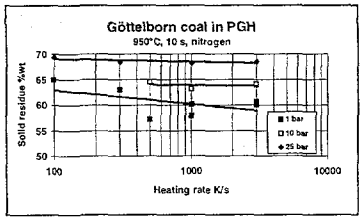


Figure 15 *Göttelborn coal in PGH: effect of heating rate*

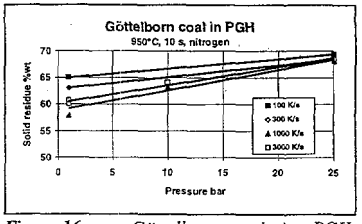


Figure 16 *Göttelborn coal in PGH: effect of pressure*

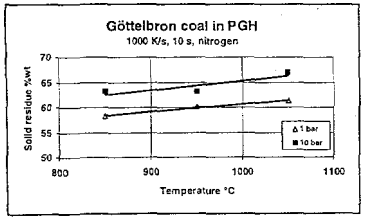


Figure 17 *Göttelborn coal in PGH: effect of temperature*

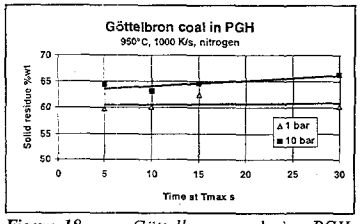


Figure 18 *Göttelborn coal in PGH: effect of holding time*

3.3 Reduction of NO by chars at atmospheric conditions

The NO reduction capacity of chars produced from 11 fuels (coal, wood, peat) at 750, 850 and 950°C in nitrogen was measured, at the same temperature, by adding a char to a NO + CO in N_2 or NO in N_2 flow through a fixed bed reactor (quartz). The reactions studied are:

$$NO + CO + char: \quad CO + NO \rightleftharpoons CO_2 + \tfrac{1}{2}N_2$$
$$NO + char: \quad NO + (char) - C \rightleftharpoons (char) + CO + \tfrac{1}{2}N_2 \qquad (8)$$

The NO, CO and CO_2 concentrations in the outlet gases were measured. Since no oxygen is present in the process, N_2O was not considered. The experiments involved three steps: 1) a gas flow was fed to the heated reactor, partly (99%) from a 100 ppm NO in N_2 gas bottle, and partly (1%) from a 100% CO bottle; 2) after 60 s 25 mg char sample was introduced to the reactor; 3) after 360 s the CO feed is closed. Total experiment time was 900 s. The reactions are assumed first order in NO (which is well accepted in the literature), during the NO reduction with CO the CO/NO ratio was approximately 100.

The reduction of NO, with and without CO, when fed to the empty quartz reactor was measured also. From a set of 'empty reactor' experiments it was found that about 1% of the incoming CO was converted to CO_2 via the reactions $2CO \rightleftharpoons CO_2+C(s)$ and $CO+NO \rightleftharpoons CO_2+\tfrac{1}{2}N_2$. The second reaction must be catalysed by the quartz reactor, since these reactions are negligibly slow in the gas phase at these temperatures. Only a few ppm of the incoming NO is reduced in the empty reactor, therefore the CO_2 that is found in the char reduction tests comes from the Boudouard reaction and the reaction involving NO and char. Thus, all NO conversions were based on inlet and outlet NO measurements. A typical experimental result is shown in Figure 19.

For this plug flow reactor the measured conversion of NO, X_{NO}, is related to a reaction rate constant k (mol/s/g char) by:

$$X_{NO} = 1 - \exp\left(-\frac{k\, m_c}{\phi_{mol,NO,in}}\right) \qquad (9)$$

where m_c is the mass of the char (g) and $\phi_{mol,NO,in}$ is the incoming NO mass flow (mol/s) (Chan et al, 1983).

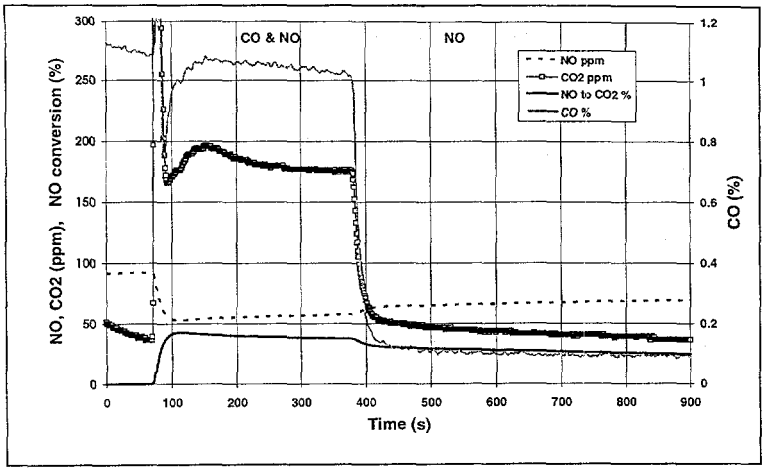


Figure 19 *NO reduction with and without CO, on char from Birch wood. 750°C, 1 bar.*

The measured values for $k_{NO/CO}$ and k_{NO} are given as a function of the fuel ratio of the parent fuels in Figures 20 and 21, for 750, 850 and 950°C. The R^2 of the included trendlines is approx. 0.95.

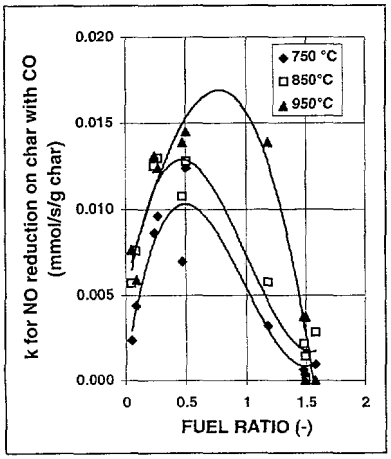


Figure 20 *Reaction rate constant for NO reduction with CO on char vs. fuel ratio of the parent fuel*

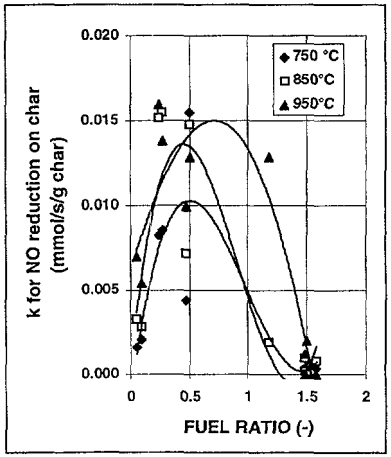


Figure 21 *Reaction rate constant for NO reduction on char vs. fuel ratio of the parent fuel*

The values given in Figure 20 and 21 are time-averages over the 60-360 s and the 360-900 s intervals, respectively. During the NO reduction without CO, the NO conversion decreased due to the consumption of char-carbon: this dX_{NO}/dt varied between 0.1 and 2.5 %/min. The effect of interphase and intra-particle mass transport limitations was evaluated using the Mears and Weisz-Prater criteria, respectively (see Appendix). Values found are $\phi_M<0.001$, ϕ_{WP} varying from 0.1 (at 750°C) to values of the order of 1 (at 950°C) for a pore size range from 10 to 100 nm. Thus, sample bed diffusion limitation was negligible, whilst intra-particle diffusion could become rate-determining at 950°C. Therefore, apparent activation energies were calculated based on the chemical rate constants for 750 and 850°C: see the intervals given in Table 3.

Table 3 Apparent activation energies for NO reduction (with and without CO) on chars from various fuel types

Apparent activation energies	*NO / CO reduction on char*	*NO reduction on char*
bituminous coal / lignites	41 - 131	45 - 92
peat	28 - 35	56 - 58
wood	52 - 83	29 - 68

The wide ranges in the values given in Table 3 can be explained from the varying amounts of elements like calcium and iron in the char, which, when in the right chemical form (Ca as CaO or CaS, Fe as FeO) catalyse the NO reduction reactions studied here. The literature reported activation energies ranging from 30 to 200 kJ/mol for direct NO reduction on carbon and chars. Visona and Stanmore (1996) report activation energies ranging from 136 to 183 kJ/mol for direct NO reduction on coal chars, and a typical reaction rate at 850°C, 100 ppm NO inlet, is 10^{-6} mol/s/g char, which is the same as reported here for coal (see Figure 21, fuel ratio > 1).

3.4 Combustion of Estonian oil shale under PFBC conditions

The composition of Estonian oil shale, containing 30-40%wt carbonates, makes it a very interesting fuel for combustion in a PFBC. If the calcination of the carbonates is prohibited by a high CO_2 partial pressure, increased thermal efficiency is obtained. From the PTGR tests described above, it was found that during CO_2 gasification of char from Estonian oil shale, the char recarbonates. These thermal effects can make this fuel less suitable for combustion via a carbonising or mild gasification step (Ots et al., 1995). In cooperation with Tallinn Technical University, Estonia (Prof. A. Ots)

a small project was started on the combustion of Estonian oil shale under PFBC conditions. Tests were done at Åbo Akademi University in the pressurised thermobalance and were to be done at Tallinn TU in a new, pressurised reactor with gas analysis, at 500-800°C, 1 and 12 bar, 3% O_2, 15% CO_2, 82% N_2 with 100-150 μm powdered sample. In addition, several tests were done at ÅAU at the same conditions using 8 mm spherical fuel particles, which contain their size and shape during the process. The 'chars' were produced by holding the oil shale particle in a stagnant gas composed of 15% CO_2, 85% N_2, at the combustion temperature and pressure. After a certain time t_{pyr} the gas flow containing 3% O_2 was fed to the reactor, starting char combustion. Char combustion times were 2 to 4 hours depending on temperature.

The experimental data were evaluated using the fuel conversion model Eqn (5) for sequential (and maybe overlapping) pyrolysis and char combustion, using a time lag $t_{pyr.}$. Results of the calculations, and the pyrolysis duration times are given in Tables 4 and 5 for the oil shale powder and 8 mm spheres, respectively.

Checking for interface and intra-particle diffusion limitations using the Mears and Weisz/Prater criteria, respectively (see Appendix) showed that all experiments in Table 4 are probably controlled by gas-to-sample transport (ϕ_M~3, ϕ_{WP}~0.05), whilst for the data in Table 5 intra-particle transport limitations appeared even more severe (ϕ_{WP}~20). This explained the very small effect of pressure in the results: the effects of pressure on oxygen concentration and oxygen diffusivity balance eachother. Remarkable differences were seen between the final amounts of ash between the powder and the single large particles. The results indicate that during the pyrolysis, the high carbon dioxide partial pressure does not prevent calcination of the calcium carbonate inside the 8 mm spherical particles.

Table 4 Results of sequential pyrolysis and combustion of Estonian oil shale powder (100-150 micron) at AFBC and PFBC conditions.

		1 bar	*12 bar*	*1 bar*	*12 bar*	*1 bar*	*12 bar*
	pyrolysis time	*pyrolysis solid yield*	*pyrolysis solid yield*	*avg. char combustion rate*	*avg. char combustion rate*	*ash yield*	*ash yield*
	(sec)	*(%wt, dry)*	*(%wt, dry)*	*(%/min)*	*(%/min)*	*(%wt, dry)*	*(%wt, dry)*
500 °C	120	86.8	79.9	30.6	44.4	61.3	61.5
600 °C	60	80.1	76.6	102	114	61.3	60.4
700 °C	30	81.2	82.4	174	168	59.2	58.1
800 °C	15	80.4	77.9	252	288	56.1	55.7

Table 5 Results of sequential pyrolysis and combustion of Estonian oil shale spheres (8 mm) at AFBC and PFBC conditions.

		1 bar	*12 bar*	*1 bar*	*12 bar*	*1 bar*	*12 bar*
	pyrolysis time	*pyrolysis solid yield*	*pyrolysis solid yield*	*avg. char combustion rate*	*avg. char combustion rate*	*ash yield*	*ash yield*
	(min)	*(%wt, dry)*	*(%wt, dry)*	*(%/min)*	*(%/min)*	*(%wt, dry)*	*(%wt, dry)*
500 °C	16	62.9		12.0		41.5	
600 °C	8	66.6	64.9	28.7	35.0	64.7	39.1
700 °C	4	64.4	64.2	29.1	31.1	46.0	35.8
800 °C	2	65.7	63.7	48.6	39.3	48.5	33.9

The tests at Talllinn TU were delayed due to start-up and shake-down problems with the new facility. No data were available while completing this report.

3.5 Single particle conversion modelling

An enormous amount of semi-empirical models has been (and is still being) produced worldwide for the direct numerical simulation of the pyrolysis, combustion and/or gasification of a single fuel particle. In order to get some insight into the state-of-the-art and, more specifically, to see how effects of elevated total pressure and particle heating rate are accounted for or can be accounted for, results from a few models were compared with our experimental data. Table 6 gives some properties and background of the models (see also Wutti *et al.*, 1996; Saastamoinen *et al.*, 1993).

Table 6 Features of the four particle conversion simulation software codes

	PyroSim 4.0 (1996)	*Partikkeli (1994)*	*Pisara (1991)*	*Cogas (1994)*
Source	Staudinger (& Petek) TU Graz, Austria	Saastamoinen VTT Energy, Jyväskylä, Finland	Saastamoinen VTT Energy, Jyväskylä, Finland	Saastamoinen VTT Energy, Jyväskylä, Finland
Pyrolysis, Combustion or Gasification	Pyrolysis	Pyrolysis & Combustion	Pyrolysis & Combustion	Combustion or Gasification of char
Inlet gases	N_2, O_2, CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, C_2H_6, 'tar'	N_2 and O_2	N_2 and O_2	N_2, O_2, CO_2 and H_2O
Particle size range	'large particles'	> 1 mm	< 3 mm	< 3 mm
Applicability	3 types of coal 2 types of wood	Peat, wood, coal, straw, black liquor	Peat, wood, coal, straw, black liquor	Any char
Variable pressure	yes	no	yes	yes

An earlier version of PyroSim (version 3.2, 1993) showed large deviations when compared to experimental data from Westerholt coal (100-150 μm) devolatilisation in nitrogen at 1 bar, 750-950°C: see Zevenhoven *et al.* (1995). Recently (Nov. 1996) a test version of PyroSim 4.0 was released. As a demonstration, the pyrolysis of Westerholt coal, 100-150 μm, in nitrogen at 850°C, 1 bar, is shown in Figure 22, comparing the experimental data with the old and new PyroSim codes. Instantaneous heating to 850°C was assumed which is obviously the explanation for the difference between simulation and experiment.

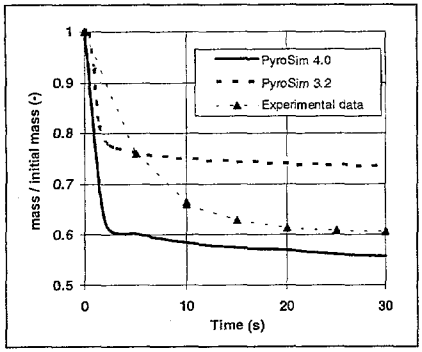


Figure 22 Comparison of experimental data with the PyroSim code for Westerholt coal pyrolysis

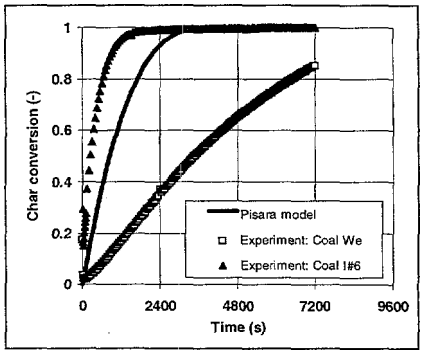


Figure 23 Comparison of char CO_2 gasification and direct numerical simulation with the Cogas model.

It was found that the Partikkeli model could not be used to describe our pyrolysis experiments, the main reason for this is our particle size range. The Pisara model, however, could not be applied either: this model simulates simultaneous particle heating and particle mass loss due to drying, pyrolysis and combustion/gasification, the calculation stops, however, when the final/maximum particle temperature has been reached. Finally, the Cogas model appeared to be a very general model that allows for adjusting chemical rate parameters for char-oxygen, char-carbon dioxide and char-steam reactions. The default value for the activation energy for the char-CO_2 reaction is set at 223 kJ/mol, using the value 292 kJ/mol that was found from our tests (see Eqn. (4)) gives very much lower rates. The pre-exponential factor in the Arrhenius equations for the chemical rate are directly related to char reactivity and reactive surface. Using this model to predict char gasification at 1000°C, 1 bar, with 15% CO_2 in N_2 gives the result given in Figure 23, which also gives the result of gasification of chars from Westerholt coal and Illinois #6 coal at the same conditions in the PTGR. It appears that orders of magnitude can be predicted quite well. Considering elevated pressures, however, much remains to be improved: the chemical rates are

assumed linearly proportional to the partial pressures of the gaseous reactants. Our experimental results show (section 3.1) that pressurising to 25 bar does not increase the conversion rates by a factor of 25.

4 Conclusions

From the results of this of three project years, it can be concluded that laboratory facilities that are currently available are suitable for laboratory scale characterisation of fuels for (pressurised) fluidised bed reactor-based thermal power generation. Our pressurised thermobalance and pressurised grid heater allowed for experiments in the range temperature up to 1100°C, heating rate 100-1000 K/s, pressures up to 25 bar. However, it appeared not easy to get (reproducible) results from the pressurised grid heater. The experiments in the atmospheric entrained flow / fixed bed reactor with gas analysis gave a lot of additional information on fuel devolatilisation and the capacity of chars to reduce NO.

With respect to pyrolysis solids yield it was found that an elevated pressure gives increased pyrolysis solid yields, temperature has the opposite effect and heating rate plays a role of minor importance, in the 100-3000 K/s range studied. Several expressions were given for pyrolysis solids yield as a function of process parameters and fuel properties, which are all almost linear in proximate fixed carbon + ash - content.

Considering the pressurised gasification or combustion of the fuels studied it was found that for 'older' fuels (coal) an elevated pressure increases char reactivity, whilst for 'younger' fuels (peat and wood) the effect of pressure is negligible and can, in fact, decrease the char conversion rate at high temperatures (1000°C). Char reactivity was related to parent fuel carbon content, "fuel ratio" and the oxygen/carbon (O/C) molar ratio of the fuel, the latter giving by far the closest fit. Comparing carbon dioxide and steam gasification shows that steam gasification is slightly faster (as known) for coal, however being slower for 'younger' fuels, wood and especially peat. This must be related to the absence of catalytically active elements in the 'younger' fuels. A comparison of chars pyrolysed in nitrogen and chars pyrolysed in the presence of an oxidising agent shows that the first process gives a char with a more open structure and a lower surface reactivity and thus less reactive char. Apparently the soot that is produced during pyrolysis under inert conditions partly deactivates the internal reaction surface. This conclusion has importance considering second-generation PFBC processes.

Altogether, the fuels could be split in two sets : 1) coal, lignite, wood, peat and 2) black liquor, Estonian oil shale and Orimulsion: the last-mentioned fuels had special characteristics which make them unsuitable for *e.g.* second-generation PFBC.

A study of the NO reduction capacity of chars (with and without CO) in an atmospheric fixed bed reactor showed a good correlation to the fuel ratio (FR) of the parent fuel. An optimum was found for chars from peat and lignite, chars from wood and coal are less reactive against NO. Thus, there is no direct relation between char gasification reactivity and NO reduction capacity.

The combustion of Estonian oil shale in the pressurised thermobalance under conditions typical for AFBC and PFBC showed that pressure had no effect on fuel reactivity since mass transfer processes are rate determining. However, at elevated pressure the calcination of the large limestone inventory of this fuel is prohibited, giving an increased power efficiency of almost 10%.

Finally, a few computer codes for the direct numerical simulation of fuel particle pyrolysis, combustion and/or gasification were evaluated, *i.e.* results were compared with our experimental results, especially considering elevated total pressures. This showed that much remains to be done on atmospheric process modelling before extending to pressurised cases. Hopefully our experimental results provide some of the information needed for that.

5 Continuation after 1996

This work will not continue within LIEKKI 2 during 1997.

6 Acknowledgements

The authors want to thank Prof. Arvo Ots from Tallinn Technical University, Tallinn, Estonia for his support, especially in the field of Estonian oil shale processing. Dr. Jaakko Saastamoinen (VTT Energy, Jyväskylä) and Prof. Gernot Staudinger and Mr. Josef Petek (Technical University of Graz) are acknowledged for providing our group with computer codes for the simulation of single particle pyrolysis, combustion and gasification. RZ acknowledges the Commission of the European Communities for support via a Human Capital and Mobility post-doc fellowship.

7 Appendix : checking for mass transport limitations.

In the data analysis for all experiments described here, the fuel or char particle temperature is assumed equal to the gas temperature in the reactor. In order to check for other rate-determining effects than chemical reaction kinetics, a check was made for every experiment using Mears' criterium for gas-to-sample mass transfer and the Weisz-Prater criterium for intra-particle diffusion limitation (see *e.g.*, Butt, 1981). The following equations were used:

$$\textit{Mears: } \phi_M = \frac{rR_p}{C_0 k_m V_s} < 0.15 \textit{ negligible gas-to-sample transport limitation}$$
$$\textit{Weisz / Prater: } \phi_{WP} = \frac{rR_p^2}{C_0 D_{eff} V_s} < 1 \textit{ negligible intra-particle transport limitation} \quad (10)$$

where r is the chemical conversion (mol/s), R_p is particle size (m), C_0 is the bulk concentration of the gaseous reactant (mol/m³), V_s is the volume of the solid reactant (m³), k_m is the mass transfer coefficient for interface transport (m/s), D_{eff} is effective intra-particle diffusivity (m²/s). The value for k_m is calculated via the Sherwood number for that system and geometry, the value for D_{eff} is calculated assuming 10 nm pores, combining molecular and Knudsen diffusivity. In all transport-control limitation checking first-order chemical reaction kinetics is assumed.

8 Reporting and publications 1996/1997

Hupa, M., Zevenhoven, C.A.P. (1996) "Characterisation of fuels for advanced pressurised combustion", poster presented at the 1995 Joule 2 (extension) Final Technical Meeting, Brussels, Belgium, Nov. 1996

Zevenhoven, C.A.P., Karlsson, M., Hupa, M. (1996a) "Pressurised gasification properties of fossil fuels, bio-fuels and wastes", presented at the 1996 Finnish-Swedish Flame Days, Naantali, Finland, Sept. 1996 (16 p.)

Zevenhoven, C.A.P., Hupa, M. (1996b) "Characterisation of fuels for advanced pressurised combustion", presented at the 1996 Joule 2 (extension) Task Group Meeting, Turku, Finland, Sept. 1996

Zevenhoven, C.A.P., Hupa, M. 1996c) "Characterisation of fuels for advanced pressurised combustion" Liekki 2 Annual Review 1996, M. Hupa and J. Matinlinna (Eds.), Turku, Finland 1996, pp. 429-442

Zevenhoven, C.A.P, Hupa, M., (1997a) "Characterisation of fuels for second-generation PFBC", accepted for the 14th Int. Conf. on Fluidised Bed Combustion, Vancouver, Canada, May 11-14 1997 (15 p.)

Zevenhoven, C.A.P., Hupa, M. (1997b) "Characterisation of fuels for advanced pressurised combustion", Final report JOU2-CT93-0331, Åbo Akademi University, Combustion Chemistry Research Group, Turku, Finland, Jan. 1997 (30 p.)

Under preparation:

1 extended final report, Abo Akademi University, Combustion Chemistry Research Group, report 97-?

2 journal papers on fuel devolatilisation and char gasification under pressurised conditions

1 journal paper on the combustion of Estionian oil shale at AFBC and PFBC conditions, with Tallinn TU, Estonia

1 journal paper on the reduction of NO on char from coal, peat and wood

9 References

Butt, J.B. (1980) "Reaction kinetics and reactor design", Prentice-Hall, New Jersey, chapt. 7.

Chan, L.K., Sarofim, A.F., Beér, J.M. (1983) "Kinetics of the NO-carbon reaction at fluidised bed conditions", Combustion & Flame, 52, pp. 37-45

ETSU (1996) Coal R&D Project Summary Brochure 049, "Coal characterisation at high heating rates", ETSU Harwell (UK), 4 pp.

Hayhurst, A.N., Lawrence, A.D. (1995) "The devolatilisation of coal and a comparison of chars produced in oxidising and inert atmospheres in a fluidised bed", Combustion & Flame, 100 1995 pp. 591-604

Kasaoka, S., Sakata, Y., Tong, C. (1985) "Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam", Int. Chem. Eng. 25(1) 1985 pp. 160-175

Miura, K., Hashimoto, K, Silveston, P.L. (1989) "Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity", FUEL 68 1989 pp. 1461-1475

Ots, A., Loosaar, J., Pihu, T., Hlebnikov, A., Külaots, I, Parve, T. (1995) "Estonian oil shale pressurised combustion -mineral matter behaviour and pollutant emissions", Progress report Joule 2 extension (PECO project) Novel approaches in advanced combustion, contract ERB-JOU2-CT93-0331, Tallinn, Estonia

Robertson, A., van Hook, J. (1995) "Integrated carbonizer/CPFBC plant", Proc. of the 12th Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf., S.-H. Chiang (Ed.), Pittsburgh (PA) 1995, pp. 254-259

Saastamoinen, J.J., Aho, M.J., Linna, V.L. (1993) "Simultaneous Pyrolysis and Char Combustion" Fuel 72(5), 1993, pp. 599 - 609

Visona, S.P., Stanmore, B.R. (1996) "Modelling NOx release from a single coal particle. II. Formation of NO from char-nitrogen", Combustion and Flame, 102 1996, pp. 207-218

Wutti, R., Petek, J., Staudinger, G. (1996) "Transport limitations in pyrolysing coal particles", FUEL 75(7) 1996 pp. 843-850

Zevenhoven, C.A.P., Hupa, M. (1995a) ""Characterisation of fuels for advanced pressurised combustion" Liekki 2 Annual Review 1994, M. Hupa and J. Matinlinna (Eds.), Turku, Finland 1995, pp. 587-601

Zevenhoven, C.A.P., Hupa, M. (1995b) "Characterisation of fuels for advanced pressurised combustion", Extended progress report 2 (JOU2-CT93-0031), Åbo Akademi University, Combustion Chemistry Research Group, Report 95-12, Turku, Finland 1995
ISBN 951-650-664-X

Zevenhoven, C.A.P., Hupa, M. (1994a) ""Characterisation of fuels for advanced pressurised combustion" Liekki 2 Annual Review 1994, M. Hupa and J. Matinlinna (Eds.), Turku, Finland 1994, pp. 531-534

Zevenhoven, C.A.P., Hupa, M. (1994b) "Characterisation of fuels for advanced pressurised combustion", Progress report 1 (JOU2-CT93-0031), Åbo Akademi University, Combustion Chemistry Research Group, Report 94-12, Turku, Finland 1994 ISBN 951-650-465-5

310 INVESTIGATION OF PRESSURIZED COMBUSTION AND CHARACTERIZATION OF SOLID FUELS

JOULE 2 EXTENSION

LOPPURAPORTTI

VTT Energia

PL 1603 40101 Jyväskylä

Vastaava johtaja Tutkimusprofessori Martti Aho p. 014/672545
Fax 014/672596, E-mail martti aho@vtt.fi

Tutkijat Martti Aho

Jouni Hämäläinen

Kari Paakkinen

Timo Joutsenoja (TTKK)

Koko hankkeen henkilötyökuukaudet: v. 1994 13 htkk, v. 1995 13 htkk, v. 1996 7 htkk

Hankeen kokonaiskesto 01.01.1994 - 31.12.1996

UM/KTM rahoitus	1994	482000 mk
Oma rahoitus	1994	300000 mk
UM/KTM-rahoitus	1995	482000 mk
Oma rahoitus	1995	300000 mk
TEKES-rahoitus	1996	300000 mk
Oma rahoitus	1996	160000 mk

Final Report
VTT Energy, Jyväskylä, Finland

NOVEL APPROACHES IN ADVANCED COMBUSTION CHARACTERIZATION OF FUELS FOR ADVANCED PRESSURIZED COMBUSTION

Aho, M*., Hämäläinen*, J. and Joutsenoja, T.**
* VTT Energy, Finland
** Tampere University of Technology, Finland

1. ABSTRACT

The objective of the research of Technical Research Centre of Finland (VTT) was to produce results of the effects of pressure and other important parameters on the combustion of pulverized coals using both experimental and theoretical methods. The results can be utilized to model pressurized combustion and to plan pilot-scale reactors. The studied coals were Polish hvb coal, French lignite (Gardanne), German anthracite (Niederberg) and German (Göttelborn) hvb coal. In was originally planned to study also a char of one of these coals. However, anthracite was selected instead of char, because the theoretical studies predicted maximum pressure effect to be found for antracite-type coals (with low reactivity and low content of volatiles). The pulverized coal samples were combusted in an electrically heated, pressurized entrained flow reactor (PEFR), where the experimental conditions were controlled with a high precision. The studied particle size fractions were 100-125 μm and 140-180 μm for anthracite and 140-180 μm for the other coals. The studied things were combustion rates and temperatures of burning particles. The latter measurements were performed with a method developed by Tampere University of Technology, Finland (TUT). This pyrometric method measures also particle sizes, which results are presented in the part of TUT in the final report. Two types of sets of experiments were carried out. In the first case, experimental planning was done and the results were handled with with multivariable partial least squares (PLS) method. Gas temperature varied from 1073K to 1473K and pressure from 0.2 MPa to 0.8 MPa. The other variables were PO_2 and PCO_2. Some of the experiments were carried out at conditions prevailing during flue gas recirculation (CO_2 concentration was >> 20 vol %). In the second case, oxygen concentration was kept constant (10 vol%) and pressure was varied from 0.2 MPa to 0.8 MPa with an interval of 0.1 MPa. Experimental and theoretical studies showed that increasing gas pressure at constant gas composition most strongly increases the combustion rate of less reactive coals, which are difficult to burn in atmospheric pulverized boilers. The effect of pressure increase was greatest near 0.1 MPa and less at higher pressure. The limit value of P after which increase in pressure has no effect varies between different coals. With small particles, the effect of P is stronger and can be seen at higher pressure than with larger particles of the same coal.

2. INTRODUCTION

Direct coal-fired gas turbines can convert up to 50% of coal energy to electricity. After much research and process development work, this technique may eventually find use, together with SO_2 and CO_2 (and partial N_xO_y-) removal, in large energy production units (>1000 MW). Much research work in laboratory- and pilot scale is needed before constructing demo-scale combustors. The most reasonable way is to start to work in laboratory-scale. These results are useful for planning pilot-scale combustors.

Experimental parameters must be controlled well in laboratory-scale reactors. This can be done by using several separately controlled electrical heaters. Experimental devices with high pressure, constant and well-controlled temperature and well-known flow pattern have complicated structures and they are expensive. However, the experimental data produced in these reactors are necessary for validating mathematical models.

An electrically heated pressurized entrained flow reactor was planned and constructed in VTT, Finland during 1990-1992. It can be operated at temperatures and pressures of pressurized pulverized fuel combustion (T=1273-1673 K, P=0.11-1.5 MPa) and pressurized fluidized bed combustion (T=1073-1223 K, P=0.11-2 MPa). Following things can be studied:

- Effect of pressure on the formation of nitrogen oxides with solid and gaseous fuels (N_2O, NO and NO_2 are analysed with ON-LINE FTIR spectrometer)
- Effect of pressure on the combustion rate of solid fuels
- Release of Na and K from solid fuels during combustion
- Nitrogen oxides reduction under pressure

A more detailed description of the reactor was given in the final report of the project JOUF 0052.

The trends found with VTT's PEFR under conditions where the fuel particles are combusted separately in an entrained flow can be compared with those found with CNRS's pressurized thermobalance, where the fuel particles of the same diameter range, are combusted as a multilayer. DMT has an atmospheric and pressurized drop tube furnace which results can also be compared with PEFR results.

3. DESCRIPTION OF THE TEST FACILITY

Experiments were carried out with PEFR, which structure has been described earlier [1]. The gas flow rate in the reaction tube, where combustion occurs, was adjusted between 1.9 and 3 m/s (depending on the requirements of each experiment) to avoid the need to measure particle velocities. The terminal settling velocity of the coal particles (140-180 μm) (which varies all the time during combustion) is then ≤ 10% of the gas velocity, and the residence times can be calculated from the gas velocity. The flow of pulverized coal was adjusted to consume 1.0 vol% O_2 from the reaction gas. Solid samples were collected after 70-1100 ms depending on the type of experiment. The degree of mass loss was determined with ash

tracer technique. Ash contents of the sampled chars were determined by thermogravimetry. Sampling was repeated until the mass loss of 70-95% (of the organic part) was measured. Time needed for 90% burnoff was then extrapolated from the drawn mass loss curve. Temperatures of single fuel particles (T_p) were measured with fiberoptic two-color pyrometry through two observation ports. The higher temperature was selected to further treatment. The residence time from fuel feeding to the temperature measurement point varied between 60 and 350 milliseconds depending on the type of experiment.

Two different ways were selected for the experimental work: a) Experimental planning combined to PLS analysis (Tables 2 and 3) b) Experiments at constant oxygen concentration and gas temperature. The following things were studied:

* Time needed for 90% burnoff ($t_{90\%\ burnoff}$)
* Temperatures of single burning particles (T_p)

Experimental planning combined to PLS analysis

The effects of pressure (0.2-0.8 MPa), gas temperature T_g (1073-1373 K, or 1173-1473 with anthracite), oxygen partial pressure (0.025-0.1 MPa) and partial pressure of carbon dioxide (0.05-0.2 MPa) were studied. The experimental data were treated with multivariable partial least squares (PLS) method to find regression equations between $t_{90\%\ burnoff}$, T_p, and the experimental variables. Separate effects of each experimental variable and combined effects of pressure and PO_2 on the measured things were found.

Table 2 shows the variation levels of the experimental parameters and Table 3 shows the experimental plan for Gardanne lignite and Polish coal. The gas temperature range for anthracite was 100 K higher (1173-1473 K), because its combustion rate at T_g= 1073 K, and at ≤ 0.05 MPa PO_2 was too low to produce 90% burnout level in ≤ 1500 ms in PEFR. The concentrations of O_2 (up to 50 vol%) and CO_2 (up to 80 vol%) were high in some of the experiments. The method for determination of T_p is described in the part of TUT in the final report.

Experiments at constant temperature and gas composition, and at varying pressure

With Polish, coal, Gardanne lignite and German anthracite (140-180 μm) the purpose of these additional sets of experiments were to study the accuracy of the PLS model in a better way than would have been possible with the code for PLS calculations (UNSCRAMBLER). This was done by comparing the experimental results with those calculated with the obtained regression equations 1-3. This approach was found to be important for two reasons:

(a) T, P, PO_2 and PCO_2 were used as separate variables in the PLS method, and curves can easily be plotted against different variables. When the effect of pressure is calculated at

conditions, where oxygen concentration (YO_2) is constant, the effect of PO_2/P (= YO_2) must be calculated as the function of P. The accuracy of the re-calculated values is then more difficult to define.

(b) The value of R gives only a rough estimation of the accuracy of the regression equation. RMSEP value (given by the used code for PLS) is a better indicator. It shows the mean prediction error of the model. However, this error is not constant, and the code used is not capable to give it for each calculated case of $t_{90\% \text{ burnout}}$ or T_p. It is known that RMSEP has minimum close to the centralpoint of the experimental variables, and the maximum is found close to the extreme values of the variables.

With Göttelborn coal, the purpose of these experiments was to produce such information with can be compared with the results of the same coal sample obtained later with the PEFR of IVD-University of Stuttgart.

Experiments were performed at 10 vol% O_2. Sevel pressure levels were used: 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 and 0.8 MPa. Temperature was 1173K for Polish coal, Göttelborn coal and French lignite. German Anthracite was combusted at 1273K to reach sufficiently high burnout level.

4. FUEL ANALYSIS

The studied fuels were Polish hvb coal, French lignite (Gardanne), Göttelborn coal (in particle size 140-180 μm) and German anthracite (Niederberg) in two particle size fractions (100-125 μm and 140-180 μm. The composition of these fuels are shown in Table 1. Fuel reactivity can be predicted by several ways from analysis data. Content of volatiles in dry coal, or in dry ashless coal (daf) can be used. The latter is probably a better indicator, because it is not affected by ash content of the fuel. The ratio of fixed carbon to volatiles (fixc/vol) can also be used. The larger is the ratio, the longer are the expected burnout times.

5. WORK PROGRAMME

Task	1994	1995	1996
Comparison of three coals at various P,T,PO_2 and PCO_2			
Experiments with reference coal (Göttelborn)			
Modelling work			
Reporting			

6. RESULTS

6.1. Experimental planning combined to PLS analysis

Following equations were found between the experimental variables and the measured things:

Polish coal:

$$t_{90\% \text{ burnoff}} = 1276 - 0.405 \times T_g - 125 \times P - 7330 \times PO_2 - 1037 \times PCO_2 - 0.000152 \times T_g^2 + 416 \times P^2 + 26500 \times PO_2^2 + 4650 \times PCO_2^2 \quad (1)$$

Gardanne lignite:

$$t_{90\% \text{ burnoff}} = 188.1 - 0.183 \times (T_g-1150) + 165.7 \times P^2 - 1461 \times PO_2 - 104.1 \times PCO_2 - 0.000395 \times (T_g-1150)^2 \quad (2)$$

Niederberg anthracite:

$$t_{90\% \text{ burnoff}} = 1229 - 1.191 \times T_g + 1277 \times P^2 + 32.164 \times 1/PO_2 - 1173 \times PCO_2 \quad (3)$$

$$T_p = 533 + 0.518 \times T_g + 97.19 \times 1/P + 7814 \times PO_2 - 940 \times PCO_2 \quad (4)$$

Where:

$t_{90\% \text{ burnoff}}$ is time needed for 90% burnoff of the organic part of the fuel (ms)
T_g is gas temperature (K)
P is pressure (MPa)
PO_2 is partial pressure of oxygen (MPa)
PCO_2 is partial pressure of carbon dioxide (MPa)
T_p particle temperature (K)

The equations are complicated, but the calculated curves show clearly the trends.
Table 4 shows the precision of the equations. The reliability is sufficiently high (R is ≥ 0.9 even after cross validation). Figures 1-4 show the effects of the experimental parameter on the time needed to reach 90% burnout for all the fuels (calculated with Eqs. 1-3), and figure 5 shows the results of particle temperature measurements (calculated with Eq. 4).
Temperature values marked on the curves are gas temperatures. Initial fuel particle size (140-180 µm) certainly changes during the combustion. Some preliminary results have been obtained, but they are still inaccurate, and the measurement technique will be improved.

The time needed for 90% burnout varies strongly with the fuels. Lignite burns 3-10 times faster than anthracite and about two times faster than the Polish hvb coal sample at the same conditions. Pressure has no effect on the combustion rate of lignite at constant oxygen concentration (10 vol% O_2 <=> $PO_2/P = 0.1$). Increase of pressure increases combustion rate

between 2 and 6 bars with bituminous coal, and between 2 and 5 bars with anthracite. The effect is stroger with anthracite (Fig. 1). The separate effects of pressure PO_2 and PCO_2 can also be calculated. Increase of pressure decreases the combustion rate (Fig. 2), and increase of PO_2 increases it (Fig. 3). The effect of PO_2 is much stronger with anthracite than with the other fuels. Increase of PCO_2 may increase the combustion rate of anthracite (Fig. 4). No effect of PCO_2 on the combustion of the other fuels was found.

The effect of pressure on T_p is complicated at 10 vol% O_2. Increase of pressure first decreases and then increases particle temperatures. The separate effect of pressure on T_p is strongly decreasing and the separate effect of PO_2 on T_p is strongly increasing. The strength and direction of the effect of P on the combustion rate at constant O_2 concentration is dependent on PO_2/P. Pressure increases combustion rate, if is the separate effect of PO_2 is stronger than that of P. Increase of PCO_2 lowers slightly the particle temperatures (Fig. 5).

6.2. Experiments at constant temperature and gas composition, and at varying pressure

Figure 6 shows the results of the time needed for 90% burnoff as the function of pressure for Polish hvb coal calculated with the obtained regression equation (eq. 1, solid line) and measured separately at 1173K in 10% O_2 (dotted line). The error bar is equal to the RMSEP-value. In addition, this figure shows the measured data of T_p. All these results indicate that increase of pressure increases combustion rate and particle temperatures at least up to 0.6 MPa. The calculated curve for $t_{90\%\ burnoff}$ shows slighly stronger pressure effect than the measured curve, but the latter curve suggests that $t_{90\%\ burnoff}$ decreases with increasing pressure at least up to 0.8 MPa. The calculated and measured results are in best agreement at pressures 0.4-0.7 MPa, and the difference between the experimental and calculated curves has its maximum at 0.2 MPa, where it exceeds RMSEP. This is in agreement with the features of the prediction error.

Figure 7 shows the similar case for French lignite (Gardanne). The solid line was calculated with Eq. 2. Again, the measured and calculated curves are closest near the centralpoint 0.3 - 0.6 MPa and the difference is largest at 0.8 MPa exceeding RMSEP. Both sets of experiments prove that pressure has a negligible effect on the combustion rate and particle temperatures of this very reactive lignite. The value of $t_{90\%\ burnout}$ is lower that with the other coals. T_p at 0.2 MPa (1780 ± 10 K) corresponds to that of Polish and Göttelborn hvb coals at 0.8 MPa. T_p of anthracite did not reach this level at the studied pressure range.

The corresponding results for anthracite are presented in Figures 8 and 9. Comparison of Figures 6 and 8 show that pressure increases more strongly the combustion rate of anthracite than that of Polish hvb coal. Calculations (Eq. 3) show slightly stronger pressure effect than measurements, but measurements show pressure to effect at larger range of P.

Pressure effect is stronger with small particles (100-125 μm) than with larger particles (140-180 μm). Increase of pressure from 0.2 MPa to 0.8 MPa decreases the burnout time by 65%. However, there were no large differences in particle temperatures between the two particle size fractions. Smaller particles were slightly hotter, but also their temperatures remained

within the error bars (Fig. 9).

Figure 10 shows the measured results for Göttelborn coal. Its reactivity is clearly higher than with Polish hvb coal, but lower than with French lignite. At high pressures (0.7-0.8 MPa), reactivity and particle temperatures approach to those of lignite. Particle temperatures increase with pressure, which suggests that pressure should increase the combustion rate. However, this effect is not observed at $P < 0.5$ MPa.

Figure 11 shows the fuel mass as the function of time for all the studied coals at T= 1273 K. $t_{90\%\ burnoff}$ was measured with Göttelborn coal and calculated with the other coals. The shapes of the curves were obtained from the earlier measurement data. Strong tailing in the curves can be observed after $t_{80\%\ burnoff}$. It is weakest with anthracite which has highest ratio of fixed carbon to volatiles.

7. CONCLUSIONS

Because of the complexity of combined cycle-based power plants, several advantages must be found to make this technique attractive enough for starting further research followed by manufacturing of pilot-scale reactors. One such advantage was found in this study. Increase of pressure helps to burn coals which are difficult to burn in atmospheric pulverized fuel boilers. However, combustion rate increases with pressure only at 1-6 bars. Further increase of pressure may even lower the combustion rate. In addition to this finding, the separate effects of P, T_g, PO_2 and PCO_2 on combustion rate and particle temperature were measured.

8. IMPLEMENTATION OF RESULTS

These results are useful in design of new combustion processes which are capable to produce electricity with an efficiency of 50-55%. Material development in the superheaters of supercritical boilers help also to increase the efficiency of these combined processes to higher values than predicted some years ago. Direct coal-fired combined cycles would be simpler concepts than the integrated coal gasification cycles. Their main problem is hot gas cleaning. In addition, information is needed about the effect of pressure on combustion. This information is useful for sizing and material selections of the advanced furnaces. The results of this project are new and serve this purpose.

9. ACKNOWLEDGEMENTS

The part of VTT in this project is funded by National Combustion and Gasification Research Programme LIEKKI 2, in Finland.

10. REFERENCES

1. Aho, M., Paakkinen, K., Pirkonen, P., Kilpinen, P., and Hupa, M., The effects of pressure, oxygen partial pressure and temperature on the formation of N_2O, NO and NO_2 from pulverized coal. Combustion and Flame 1995 102 387-400.

2. Joutsenoja, T., Stenberg, J., and Hernberg, R., Novel Approaches in Advanced Combustion Technologies. First Progress Report, January-September 1994.

3. Richard, J.R., Al Majthoub, M., Aho, M., and Pirkonen, P., Separate effects of pressure and some other variables on char combustion under fixed bed conditions. Fuel 1994 73 485-491.

4. Saastamoinen, J., Aho, M., Hämäläinen, J., Joutsenoja, T., and hernberg, R., Pressurized pulverized combustion in different concentrations of oxygen and carbon dioxide. Energy & Fuels 1996 10 121-133.

11. CONTACT PERSONS

Martti Aho VTT Energy
(project leader of the part of VTT Energy)
P.O. 1603 40101 Jyväskylä FINLAND
Tel. +358 14 672 611
Fax +358 14 672 596
E-mail martti.aho@vtt.fi

Rolf Hernberg Tampere University of Technology, Department of Physics
(diagnostics)
P.O.Box 692 33101 Tampere, FINLAND
Tel. +358 3 365 2364
Fax +358 3 365 2090
E-mail hernberg@butler.cc.tut.fi

Jouni Hämäläinen VTT Energy
(experimental planning and data analysis)
P.O. 1603 40101 Jyväskylä FINLAND
Tel. +358 14 672 611
Fax +358 14 672 596
E-mail jouni.hamalainen@vtt.fi

Jaakko Saastamoinen VTT Energy
(mathematical modelling)
P.O. 1603 40101 Jyväskylä FINLAND
Tel. +358 14 672 611
Fax +358 14 672 596
E-mail jaakko.saastamoinen@vtt.fi

TABLES AND FIGURES

Table 1. Composition of the studied samples

Sample	Polish hvb	French lignite	Anthracite*	Göttelborn hvb
C wt% dry	74.1	48.5	86.3	74.0
H wt% dry	4.3	3.3	3.0	4.7
N wt% dry	1.5	1.4	1.7	1.7
O wt% dry	10	10	3	8
S wt% dry	0.63	3.9	0.9	1.3
Ash wt% dry	9	33	5	10
Vol wt% dry	32	33	8.5	34.5
Fixc/Vol	1.8	1.0	10	1.6

* 140-180 μm. Fraction 100-125 μm contained 84.5% C and 6% ash.

Table 2. Experimental parameters and their variation levels

Variable	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
T_g (K)**	1073	1173	1273	1373
P (MPa)	0.2	0.4	0.6	0.8
PO_2 (MPa)	0.025	0.050	0.075	0.100
PCO_2 (MPa)	0.05	0.10	0.15	0.20

** The temperature levels for anthracite exceed the values in this table by 100K

Table 3. Experimental plan and gas composition

Exp.	T_g	P	PO_2	PCO_2	YO_2	YCO_2
no.	K	MPa	MPa	MPa	vol%	vol%
1	1073	0.80	0.050	0.05	6.3	6.3
2	1073	0.80	0.075	0.20	9.4	25.0
3	1173	0.80	0.025	0.15	3.1	18.8
4	1373	0.80	0.025	0.05	3.1	6.3
5	1373	0.60	0.075	0.2	12.5	33.3
6	1273	0.60	0.100	0.15	16.7	25.0
7	1273	0.60	0.100	0.10	16.7	16.7
8	1373	0.40	0.050	0.05	12.5	12.5
9	1173	0.40	0.050	0.10	12.5	25.0
10	1073	0.40	0.075	0.10	18.8	25.0
11	1173	0.20	0.100	0.05	50.0	25.0
12	1173	0.20	0.050	0.10	25.0	50.0
13	1073	0.20	0.025	0.15	12.5	75.0
14	1273	0.25	0.025	0.20	10.0	80.0

Table 4. Ranges and precisions of Eqs. 1-4

Equation	Range	R	RMSEP	R_{CV}	$RMSEP_{CV}$
1	75-520ms	0.973	37ms	0.896	72ms
2	50-250ms	0.978	14ms	0.943	21ms
3	120-1800ms	0.989	80ms	0.970	100ms
4	1350-2400K	0.987	43K	0.957	77K

R = regression, CV = cross validated, RMSEP = Root Mean Square Error of Prediction Defined as the square root of the average squared differences between the predicted and measured values.

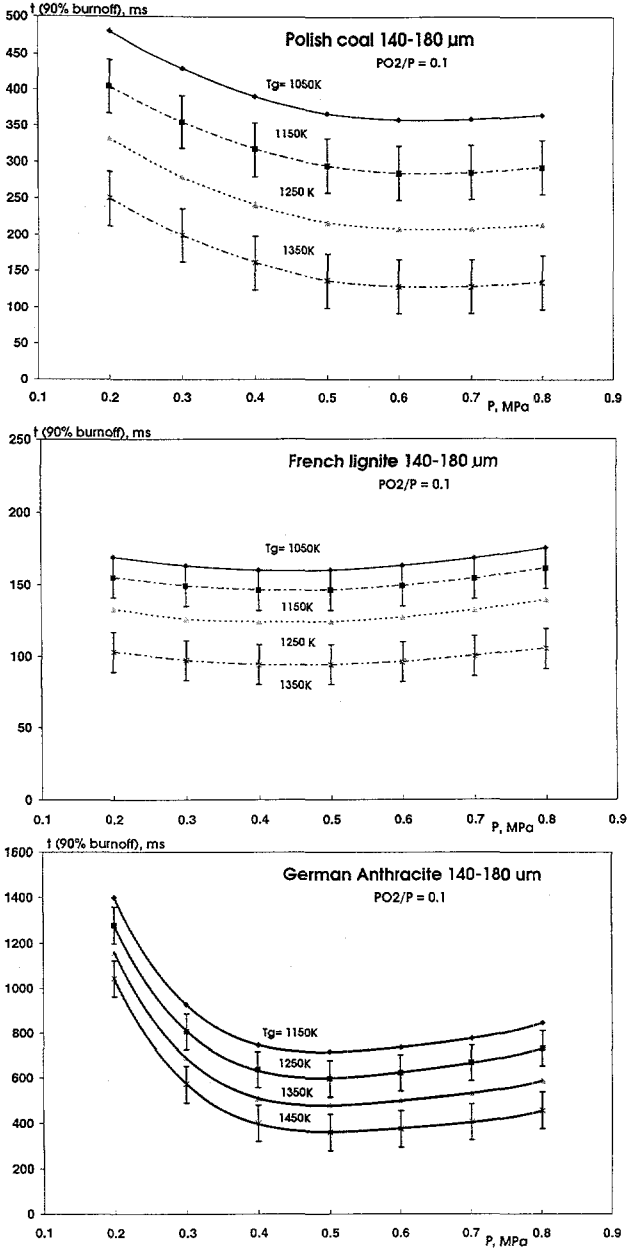


Figure 1. Effects of pressure and gas temperature on the time needed for 90% burnout of the studied coals at constant oxygen concentration (10 vol% O_2). PCO_2= 0.1 MPa.

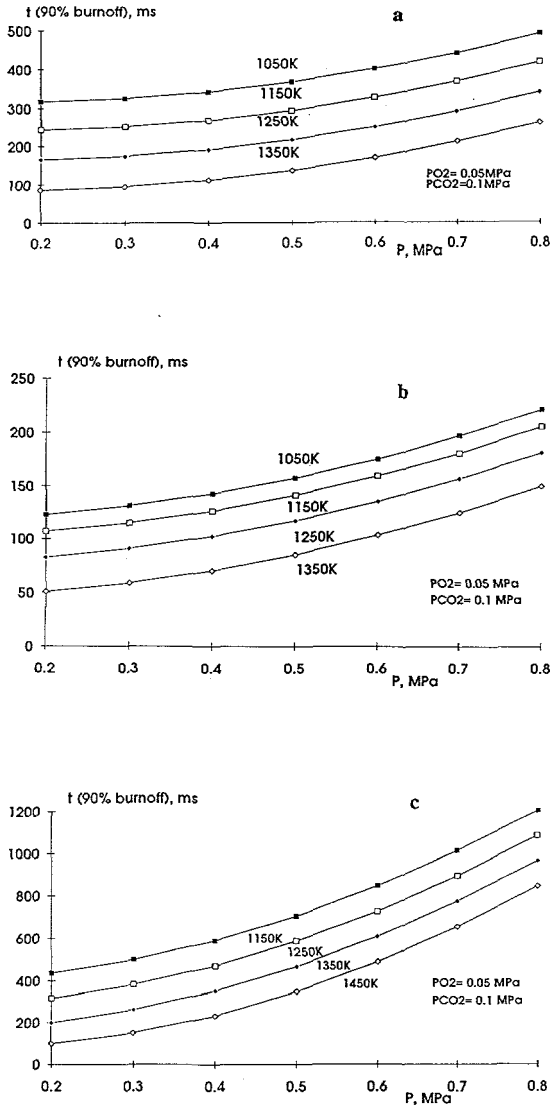


Figure 2. Separate effects of pressure and gas temperature on the time needed for 90% burnout of the fuel. Initial particle size = 140-180 μm a) Polish hvb coal, b) French lignite, c) German anthracite

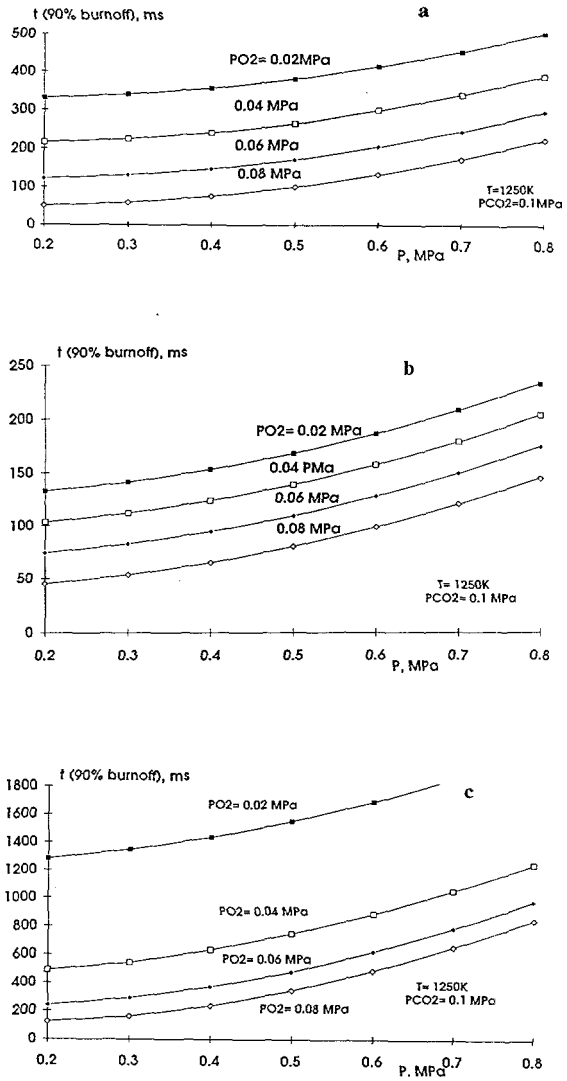


Figure 3. Separate effects of pressure and PO_2 on the time needed for 90% burnout of the fuel. Initial particle size = 140-180 μm a) Polish hvb coal, b) French lignite, c) German anthracite

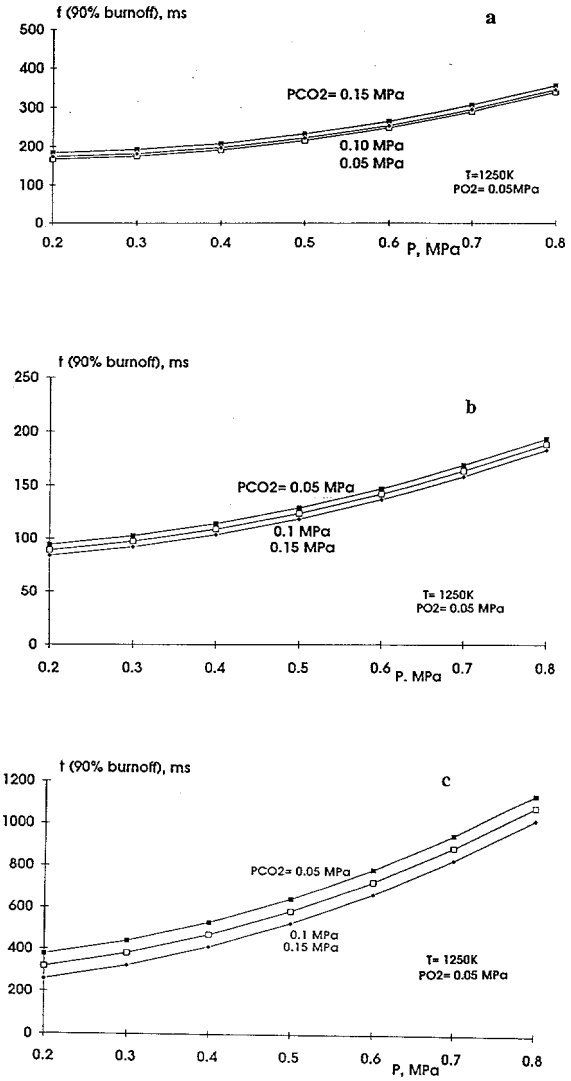


Figure 4. Separate effects of pressure and PCO_2 on the time needed for 90% burnout of the fuel. Initial particle size = 140-180 μm a) Polish hvb coal, b) French lignite, c) German anthracite

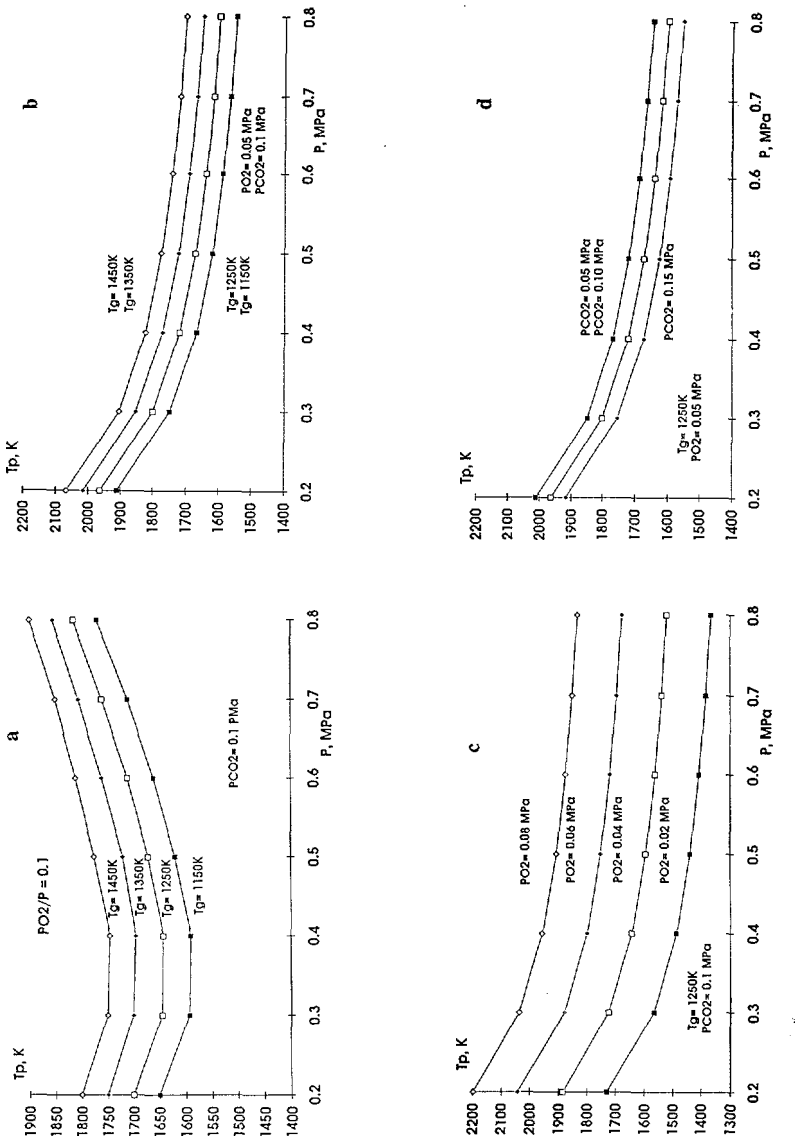


Figure 5. The effects of experimental variables on the particle temperatures with German anthracite, initial particle size 140-180 μm. a) YO_2= constant (10 vol%), P is varied, b) P and T_g are varied separately, c) P and PO_2 are varied separately, d) P and PCO_2 are varied separately

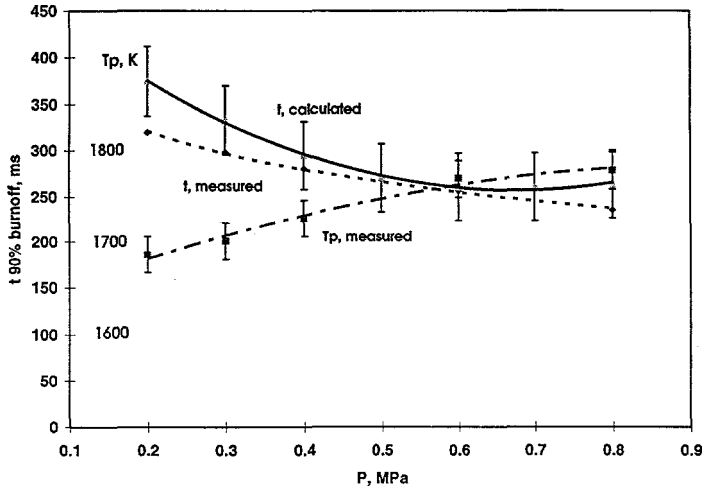


Figure 6. The measured ---- and calculated _____ times needed to reach 90% burnoff, and the measured mean particle temperature T_p as the function of P for Polish hvb coal at T_g= 1173K, O_2= 10 vol%. Particle size 140-180 μm.

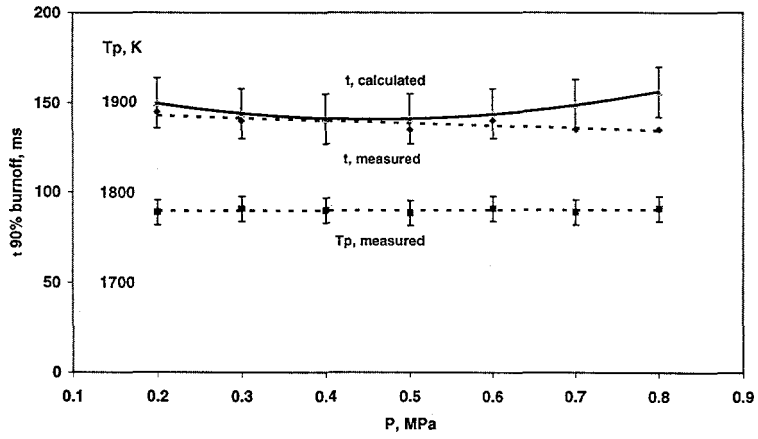


Figure 7. The measured ---- and calculated _____ times needed to reach 90% burnoff, and the measured mean particle temperature T_p as the function of P for French lignite (Gardanne) at T_g= 1173K, O_2= 10 vol%. Particle size 140-180 μm.

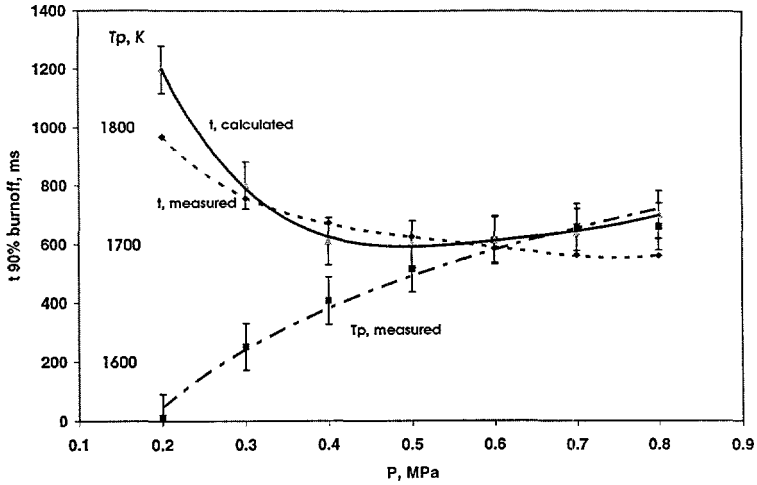


Figure 8. The measured ----- and calculated _____ times needed to reach 90% burnoff, and the measured mean particle temperature T_p as the function of P for German anthracite (Niederberg) at T_g= 1173K, O_2= 10 vol%. Particle size 140-180 μm.

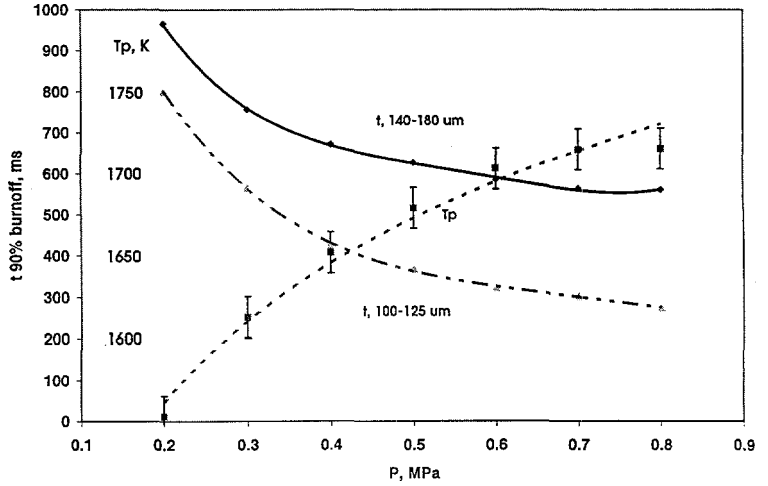


Figure 9. The measured times needed to reach 90% burnoff, and the measured mean particle temperature T_p as the function of P for German anthracite (Niederberg) at T_g= 1273K, O_2= 10 vol%._____ = particle size 140-180 μm, ----- = particle size = 100-125 μm.

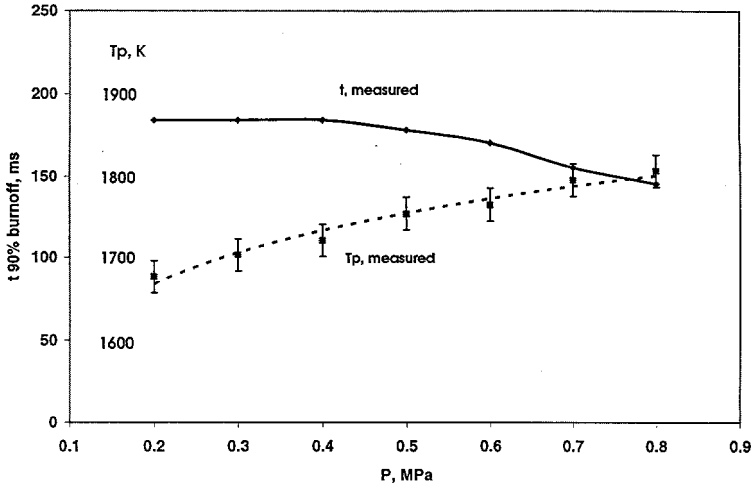


Figure 10. The measured times needed to reach 90% burnoff, and the measured mean particle temperature T_p as the function of P for Göttelborn hvb coal at T_g= 1173K, O_2= 10 vol%. Particle size 140-180 μm.

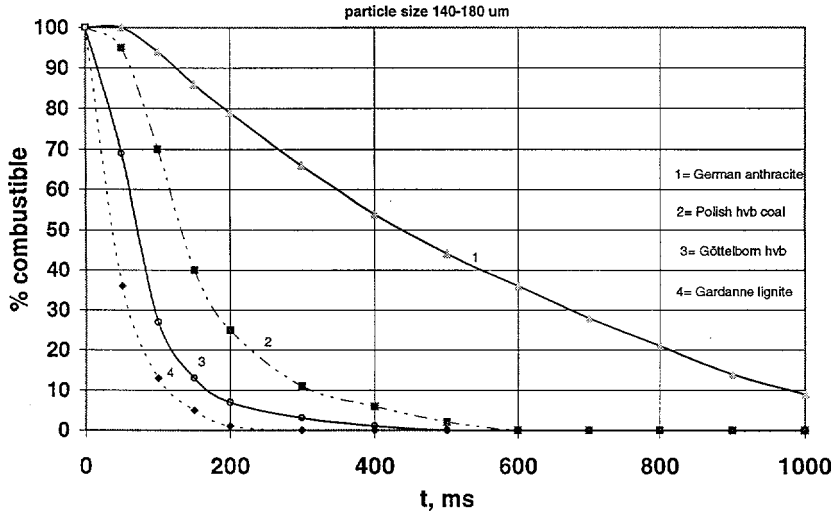


Figure 11. Combustion rates of the studied coal as the function of time. T= 1273 K, P= 0.2 MPa, O_2= 10 vol%.

LIST OF PUBLICATIONS

1. Saastamoinen, J., Aho, M., Hämäläinen, J., Hernberg, R., and Joutsenoja, T., Pressurized pulverized fuel combustion in different concentrations of oxygen and carbon dioxide. Energy & Fuels 1996 10 121-133.

2. Mallet, C., Aho, M., Hämäläinen, J., Rouan, J.P., and Richard, J.-R., Formation of NO, NO_2 and N_2O from Gardanne lignite and its char under pressurized conditions. Submitted to Energy & Fuels

3. Joutsenoja, T., Aho, M., Stenberg, J., and Hernberg, R., Pyrometric particle temperature measurements in a pressurized entrained flow reactor. In: proceedings of Finnish-Swedish Flame Days 1996. The Finnish and Swedish National Committees of IFRF.

4. Joutsenoja, T., Stenberg, J., Hernberg, R., and Aho, M., Pyrometric measurement of the temperature and size of individual combusting fuel particles. Accepted for publication in Applied Optics.

311 PYROMETRIC FUEL PARTICLE MEASUREMENTS IN PRESSURISED REACTORS

Tampere University of Technology
Department of Physics, Plasma Technology Laboratory
P.O.Box 692, 33101 Tampere

phone: (03) 316 2111
fax: (03) 316 2090

Project supervisor:	Rolf Hernberg	phone:	(03) 365 2364
		e-mail:	hernberg@cc.tut.fi
Researcher:	Timo Joutsenoja	phone:	(03) 365 2185
		e-mail:	timoj@cc.tut.fi

Project personnel working months: 1994: 10, 1995: 12, 1996: 12
Project duration: 1.1.1994 - 31.12.1996

Funding:

1994 - 1995	461 000 mk	(KTM)
1995 - 1996	200 000 mk	(Tekes)
1996	200 000 mk	(Liekki 2)

ABSTRACT

A fibre-optic two-colour pyrometric technique for fuel particle temperature and size measurement is modified and applied to three pressurised reactors of different type in Finland, Germany and France. A modification of the pyrometric method for simultaneous in situ measurement of the temperature and size of individual pulverised coal particles at the pressurised entrained flow reactor of VTT Energy in Jyväskylä was developed and several series of measurements were made in order to study the effects of oxygen concentration (3-30 vol%) and pressure (0.2-1.0 MPa) on the particle temperature. The fuels used in the experiments were Westerholt, Polish and Göttelborn hvb coals, Gardanne lignite and Niederberg anthracite. The initial nominal fuel particle size varied in the experiments from 70 to 250 μm and the gas temperature was typically 1173 K. For the anthracite also the effects of gas temperature (1073-1423 K) and CO_2 concentration (6-80 vol%) were studied. In Orléans a fibre-

optic pyrometric device was installed to a pressurised thermogravimetric reactor of CNRS and the two-colour temperatures of fuel samples were measured. The fuel in the experiments was pulverised Göttelborn char. The reliability of optical temperature measurement in this particular application was analysed. In Essen a fibre-optic pyrometric technique that is capable to measure bed and fuel particle temperatures was applied to an atmospheric fluidised bed reactor of DMT. The effects of oxygen concentration (3-8 vol%) and bed temperature (1123-1193 K) on the fuel particle temperature were studied. The fuels in these were Westerholt coal and char and EBV-coal. Some results of these measurements are presented. The project belonged to EU's Joule 2 extension research programme (contract JOU2-CT93-0331).

1. INTRODUCTION

The combustion of solid fuels has now and in the future an important role in energy conversion. However, the conversion techniques must be developed to improve the conversion efficiency in order to reduce fuel consumption and to minimise the emissions of pollutants. Experiments made in process conditions that can be controlled with high precision will give valuable information about the combustion process and the behaviour of different fuels. Therefore it is reasonable to do research work in laboratory- and pilot-scale reactors before applying new techniques to demo- and full-scale combustors.

The combustion of coal is a complex phenomenon involving the effects on heterogenous and homogenous reactions, heat and mass transfer and two-phase fluid flow. In recent years several groups have been studying the combustion of coal and char in order to get better fundamental understanding of the combustion process and aiding in the development and evaluation of comprehensive combustion models. The surface temperature of burning char particles affects both the combustion rate and the characteristics of combustion products. In consequence, the accurate measurement of fuel particle temperature has an important contribution to this research. The fuel particle temperature and size also have a significant role, in particular, when the radiative heat transfer is studied. The particle temperature may have important part in some technical problems in the operation of boilers like in slagging and fouling as well as in the fly-ash formation and deposition.

The main objective of the present project was to develop modifications of the two-colour pyrometric technique and apply it to three reactors of different type and perform measurements at these facilities. In Jyväskylä, Finland, simultaneous in situ measurements of the temperature and size of individual

combusting fuel particles were made at the pressurised entrained flow reactor (PEFR) of VTT Energy. In Orléans experiments were made at the pressurised thermogravimetric reactor (PTGR) of CNRS, where two-colour temperatures of fuel samples were measured. The temperature of bed and combusting fuel particles were measured at the atmospheric fluidised bed combustion reactor (AFBC) of DMT in Essen, Germany, and the dependence between the fuel particle size and temperature was solved.

2. PEFR, Jyväskylä

Optical two-colour [1-5] and three-colour [4,6] pyrometry has been widely used for particle temperature measurements in flow reactors. Simultaneous particle size measurements have also been made based on the coded aperture method [1-3] and particle imaging [5,6]. A common feature of these sizing techniques, as well as techniques based on light scattering, is that they require optical access from at least two non-collinear directions. In the PEFR of VTT only single or collinear pairs of ports are available. The absence of crossed observation ports made it necessary to design the measurements in such a way that it can be performed through a single port. The particle sizing is based on the proportionality of the measured radiative flux and the cross sectional area of a particle at known temperature. The method includes a novel technique for particle discrimination based on two-focus optical system.

2.1. Experimental

The pyrometric particle measurements were made at the PEFR of VTT Energy in Jyväskylä, Finland. The reactor has observation ports at five levels. Three of the levels have single ports and two levels have two ports arranged as opposite collinear pairs. Description of reactor has been given in Ref. [7-9].

The optical setup of the pyrometric measurements at the PEFR is shown in Fig. 1. Only one optical port is necessary, in principle. Here the opposite port is blocked with a plug. The plug, which is cold, forms the background for the optical field of view. The absence of radiation from the plug is of some advantage for the accuracy, particularly if particle temperatures are measured under pyrolysis conditions. In such a case, namely, the fuel particles may be of the same temperature as or even colder than the reactor wall. Under combustion conditions the particle temperatures are typically several hundred degrees above the wall temperature, and the temperature measurement against a hot wall does not cause problems.

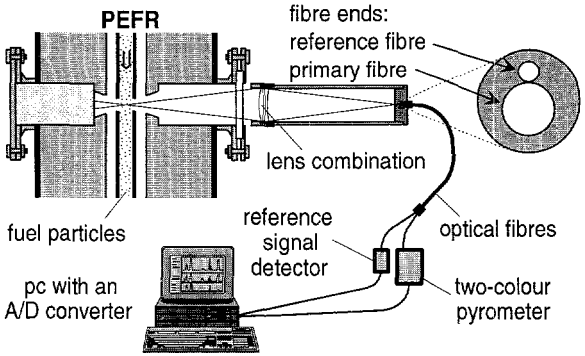


Fig. 1 Schematic diagram of the pyrometric particle measurements in the pressurised entrained flow reactor of VTT Energy.

Radiation from a particle is collected via a lens system and focused to the ends of two optical fibres. One of these fibres, called the primary fibre, is used for pyrometry. The other one, called the reference fibre, is used for particle discrimination. The radiation entering the primary fibre is measured in a radiometric unit on two wavelength bands. The lens system has been optimised so that the effective focal length is the same at centre wavelengths of both bands. The used wavelengths were chosen so that emission bands of combustion gases and absorption of media gas do not affect the temperature measurement.

When a fuel particle passes through the probe's field of view a pulse is detected in the pyrometric signals. The particle temperature is solved using the ratio of the pulse heights measured at the two wavelength bands. The pyrometric response signal is proportional to the particle cross sectional area in the FOV when the particle temperature is fixed. This proportionality can be used for particle sizing. The evaluation must be performed at a moment when all of the particle is visible to the detecting device. The crucial part of the method is to be able to determine when full visibility is at hand. This is done using the particle discrimination procedure, which is based on dual-focus optics.

The upper right hand corner of Fig. 1 shows the cross section of the primary optical fibre used for the transport of the pyrometric signals. Also shown is a thinner reference fibre, which is used for particle discrimination. The reference fibre is located next to the primary fibre in the flow direction. The discrimination procedure is based on the ratio of intensities measured on the same wavelength band from reference and primary fibres. The optical probe can be optimised so that the measuring volume and detection limit are the most practical for the fuel particle number density, size distribution and expected

temperatures of the experiment. This is made by selecting the f-number of the optics, the magnification and the diameters of the fibres.

The uncertainty of the particle temperature measurement is ± 30 K, which include both the accuracy of calibration and uncertainty due to electronic noise. The uncertainty of particle size measurement is at most ± 10 % for temperatures above 1500 K. The sources of uncertainty in sizing are the uncertainty in temperature determination, emissivity of particle, solid angle and noise. At lower temperatures the uncertainty of particle sizing grows with decreasing temperature. The method has been described in greater detail in Ref. [10].

2.2. Results

Several series of measurements were made at the PEFR of VTT Energy with various fuel and process conditions. The fuels used in the experiments at the PEFR of VTT were Westerholt, Polish and Göttelborn high volatile bituminous (hvb) coals, French lignite (Gardanne) and Niederberg anthracite.

2.2.1 *The effect of oxygen concentration on particle temperatures*

Three series of measurements were made with different fuels to study the effect of oxygen concentration on the particle temperatures. The fuels were Westerholt hvb coal, having initial nominal particle size of 71-125 μm, Polish hvb coal (75-

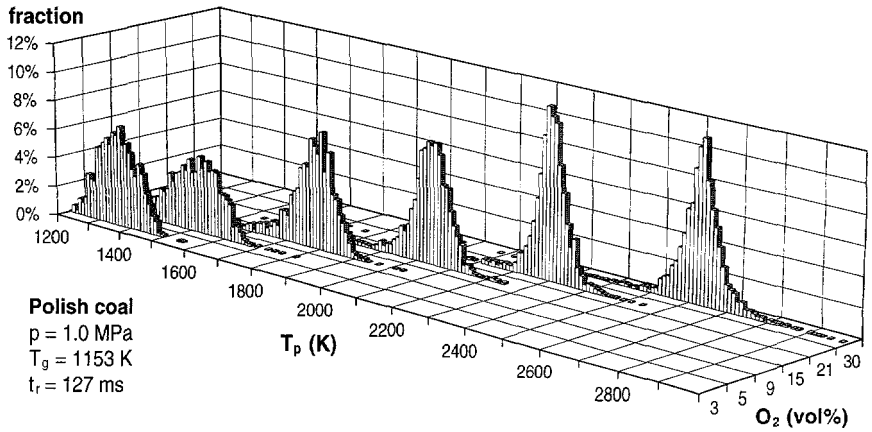


Fig. 2 The fuel particle temperature distributions of Polish coal at six different oxygen concentrations. (PEFR)

125 μm) and Gardanne lignite (140-180 μm). In these series the pressure was 1.0 MPa and the gas temperature about 1170 K. The particle temperature and size were measured at the level closest to the fuel feeding corresponding to a particle residence time in the reactor of 127 ms. The oxygen concentration was varied from 3 to 30 vol%. The fuel particle temperature distribution of Polish coal at six different O_2 concentrations are shown in Fig. 2. The standard deviation of individual fuel particle temperatures was typically 50-100 K. This shows that the variation of the temperatures of individual fuel particles is not negligible even in well controlled process conditions. The results of these experiments are reported in Ref. [9,11-13].

2.2.2 *The effect of pressure on particle temperatures*

The effect of total pressure was also studied in a separate experimental series with Polish hvb coal, Gardanne lignite, Göttelborn hvb coal and Niederberg anthracite. The nominal size of initial fuel particles in these experiments was 140-180 μm. The oxygen concentration was 10 vol% and the gas temperature was 1273 K for anthracite and 1173 K for other fuels. The particle residence times were 127 ms for Polish coal, 95 ms for anthracite and 76 ms for Göttelborn coal. The particle temperatures were measured at several pressures from 0.2 to 0.8 MPa. For Gardanne lignite the experiments were made in two series at pressures 0.2-0.4 MPa and 0.6-0.9 MPa. The particle residence times in these experiments were 95 ms and 127 ms, respectively. Figure 3 shows the average particle temperatures measured at these experiments. The standard

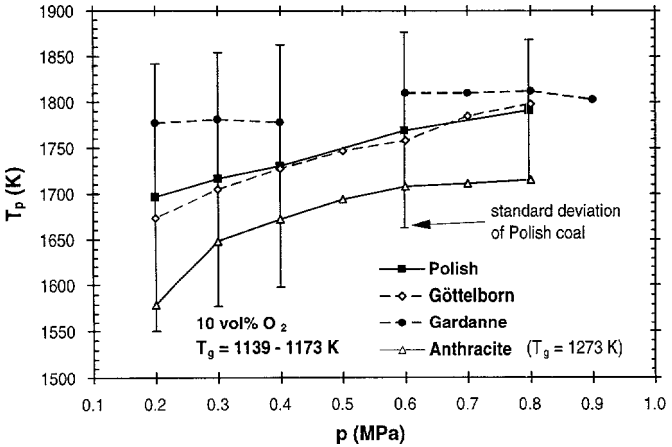


Fig. 3 The effect of total pressure on the average of fuel particle temperatures. The standard deviation of particle temperatures is also plotted for Polish coal. (PEFR)

deviation of Polish coal particle temperatures is also indicated in Fig. 3. The average temperature of Gardanne lignite remained nearly constant. The 30 K difference in the measured average temperatures between two measurement series can be at least partially caused by the different residence times. The average temperature of Polish and Göttelborn coals and Niederberg anthracite decreased slightly with decreasing pressure. More information about these measurements can be found in Ref. [8,12,14]

2.2.3 *The effect of process conditions on the particle temperatures of anthracite and the effect of residence time on particle temperatures*

One series of measurements was made to resolve the effects of pressure, gas temperature and oxygen and carbon dioxide partial pressures on the fuel particle temperature and 90% burnout of the organic mass of coal. The fuel in this experiment series was Niederberg anthracite (140-180 μm). Particle temperature measurements were made at 14 different process conditions, in 8 of which measurements were made at two levels corresponding to different residence times in the reactor. The results has been reported in Ref. [11-15].

The variation of particle temperatures as a function of the particle residence time in the reactor was also studied in separate experiments with Polish hvb coal (200-250 μm). The pressure in the reactor was 0.4 MPa and the gas temperature 1123 K. Particle temperature measurements were made at four levels of the reactor corresponding to a residence times from 60 to 600 ms [11,12]. According to the measurements with Polish coal and anthracite it can be concluded that the average fuel combustion temperature variation in the PEFR as a function of residence time is less than 80 K.

2.2.4 *Results of simultaneous size and temperature measurements*

Particle sizes were also obtained for the same data. The number of observed particles at each process conditions was typically 1500-2500. The temperature was calculated for all particles. Typically a 15-20 % of this amount passed the discrimination test and were also used for particle sizing.

In Fig. 4 the individual Polish coal particles measured at six different O_2 concentrations (cf. Fig. 2) are plotted in the D_p-T_p plane. The measurement were made at the position that corresponding to the particle residence time of 127 ms. The fuel was sieved to a nominal particle size fraction of 75-125 μm. However,

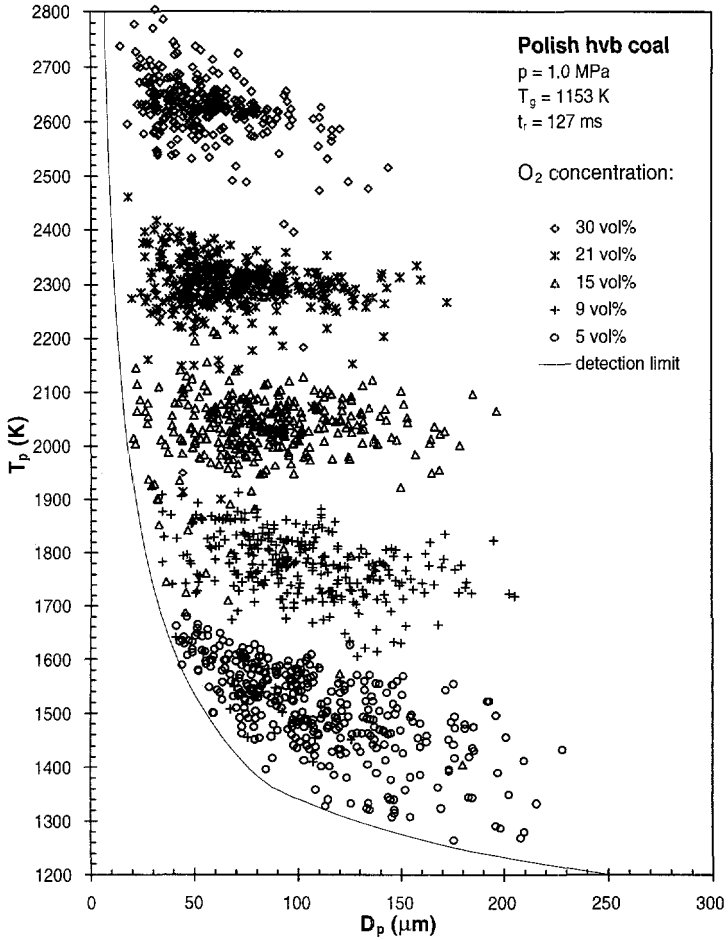


Fig. 4 The particle T_p and size D_p of individual fuel particles at different oxygen concentrations. (PEFR)

the size distribution measured by an optical image analyser showed that the true fuel particle size distribution is wider than the nominal. Figure 4 shows that the average particle size decreases when O_2 concentration increases. This was also predicted since the burnout time shortens when the O_2 concentration increases.

The detection limit [10,11] of the device used in the measurements is also indicated in Fig. 4. The detection limit sharply cuts off particles smaller than 20-30 μm at temperatures above 1600 K. Thus the effect on temperature distributions is negligible and a clear cut-off of the tail of the distribution against smallest particles can be defined. In the lower temperatures the obliquity

of the detection limit curve may have an effect on both the T_p- and D_p-distributions. This limitation of the method should be kept in mind when statistical parameters are calculated and the results are analysed. In the neighbourhood of the detection limit also the uncertainty of both temperature and size measurement increases [10,11].

A closer study of the dependence between the particle sizes and temperatures showed that there is only small correlation, if any, within such a narrow size range. This indicates that the variation of individual particle temperatures is induced by other non-homogeneous properties of particles. The advantage from this is that the effect of the detection limit is small on the temperature distribution even when the effect on the size distribution is noticeable.

3. PTGR, Orléans

Traditionally the temperature measurements in fixed bed reactors have been made using a thermocouple placed inside the sample. The thermocouples are reliable and accurate, but there are many factors that must be considered when thermocouples are used and results analysed. When thermocouples are used in a suspension of gas and solid particles, the measured temperature depends strongly not only on the absolute temperatures and the temperature difference between gas and particles but also on gas velocity, pressure and particle volume fraction. In a case where an inert bed, reactive fuel and gas are present the situation is even more complicated.

An optical pyrometric temperature measurement is not affected by gas velocity or pressure. The optical measurement detects the radiative flux from the surface of an object. Two-colour pyrometry has some limitations when the object is non-uniform having several local temperatures or radiation originating from other sources is reflected from the surface of the object. The fuel volume fraction affects the measured colour temperature when the fuel and the bed/background are at different temperatures. However, due to the exponential nature of Planck's radiation law the colour temperature is strongly weighted to the higher temperatures. The reflections may also cause error if for example surrounding walls are in higher temperature than the object.

The response time of a thermocouple depends on the diameter of the wires (and possible sheath and electric insulant). In most cases the heat capacity of a practical thermocouple limits it capability to detect fast events. In an optical measurement the response time is only limited by the detector and/or signal amplification.

In the earlier experiments at the PTGR of CNRS in Orléans the sample of pulverised fuel were situated between two thick layers of quartz wool, and gas flows through the sample. The temperature was measured by a thermocouple inside the sample. The measured temperature in this case is something between the gas temperature and maximum particle temperature. Pyrometric temperature measurements were expected to give more information about the true temperature of fuel particles during combustion.

3.1. Experimental

The pyrometric temperature measurements were made at the pressurised thermogravimetric reactor of CNRS in Orléans, France. The schematic diagram of the PTGR and the optical setup of the pyrometric measurements are shown in Fig. 5. The quartz fibre was brought into the reactor through a quartz gas sampling pipe which is installed on the top of the reactor's sample container. The sample is in a quartz container that has a porous quartz plate as a bottom. On the top of the sample is another porous quartz plate equipped with a sapphire window. The fibre was guided by a well-adjusted quartz funnel to the middle of the window. The container is placed into an inductively heated steel tube of 28 mm internal diameter, the mass of which is observed by a microbalance. The balance and the reactor are encapsulated into a pressure housing. A more detailed description of the reactor is found in Ref. [16,17].

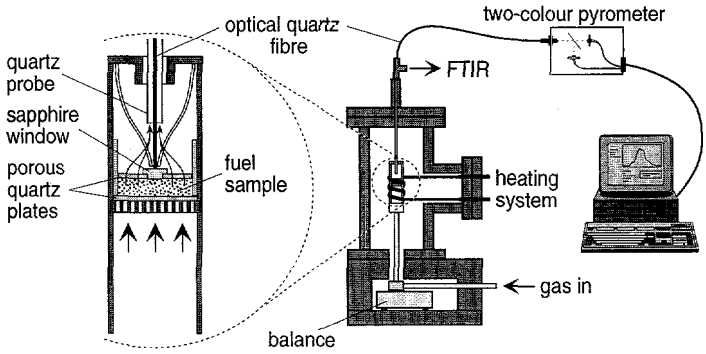


Fig. 5 Schematic diagram of pyrometric temperature measurements in the pressurised thermogravimetric reactor of CNRS.

The fibre was a 1 mm fluorine doped multimode quartz fibre with a numerical aperture of 0.22. The diameter of the optical field of view (FOV) on the top of the sample was 3 mm. The radiation entering the fibre end was transmitted by

the case when the sample is in inert nitrogen environment. When the combustion starts T_p exceeds from the T_b and the ratio $S/F(T_c)$ decreases. The smaller $S/F(T_c)$ is, the smaller is the fraction of combusting fuel.

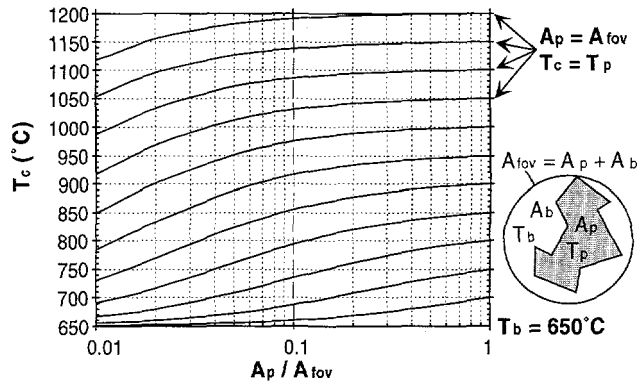


Fig. 6 The colour temperature T_c of a two-temperature object (area A_p at temperature T_p and A_b at T_b = 650°C) as a function of ratio A_p/A_{fov}, where A_{fov} is the area of probe's field of view. Each curve corresponds to value of T_p that equals to T_c at A_p/A_{fov}=1.

The period of the experiment, where approximation $T_p \approx T_c$ is valid, can be selected with the terms explained in the previous two paragraphs. The quartz wool can be approximated to keep the initial temperature T_b and basis on this the period where T_c deviates over 100°C from T_b can be selected. If also $S/F(T_c)$ is over 50% from its initial value, the approximation $T_p \approx T_c$ is valid. The approximation that quartz wool keeps it initial temperature is based on the assumption that the heat transfer between gas and quartz wool is dominating due to high gas flow speed and low packing density.

3.2. Results

In the experiments at the PTGR of CNRS the fuel was pulverised Göttelborn char. The gas temperature, total pressure and partial pressures of O_2 and CO_2 were varied in order to study their effect on the temporal behaviour of fuel temperature. Figure 7 shows the measured colour temperature and the ratio $S/F(T_c)$ as a function of time at three of the experiments. The fuel is first heated up and the pressure set to the selected value in the inert nitrogen environment. The initial temperature of the fuel and the maximum value of $S/F(T_c)$ can be obtained during this period. Then the oxygen feeding in the reactor is started causing a quick increase in the temperature. Thus $S/F(T_c)$ indicates the fraction of combusting fuel in the FOV it gives valuable information of different stages

the fibre to the radiometric unit, where its intensity was measured on two wavelength bands centred at 650 nm and 1064 nm and having bandwidths of 60 nm and 10 nm, respectively.

The original plan was to place the pulverised fuel sample into the container without any bed material. With this arrangement the fuel would fully cover the FOV and the measured colour temperature is unambiguously the colour temperature of fuel. However, quartz wool was needed to prevent fuel particles from escaping from the sample volume just below the window. This additional factor makes the analysis of the results more complicated and sets some limitations for the accuracy of fuel particle temperature evaluation.

Figure 6 shows the colour temperature T_c of an object of area A_p (combusting fuel) at the temperature T_p and the rest of the FOV (A_b=A_{fov}-A_p) at the background temperature T_b=650°C. The abscissa in Fig. 6 is the fraction of the FOV covered by combusting fuel (A_p/A_{fov}). The value of T_p associated with each of the curves is the temperature at A_p/A_{fov}=1. The colour temperature of a grey object with non-uniform temperature is always lower than the hottest spot. This means that in any case T_c is lower than the temperature of the hottest particle in the FOV. On the other hand, in our experiments a few particles having a temperature much higher than the average temperature of combusting particles in the FOV may have a significant effect on the T_c since the latter is very strongly weighted to the hot temperatures due to Planck's law. When the temperature of fuel particles T_p is over 100°C higher than the background temperature T_b and the fraction of fuel at the temperature T_p in the FOV is over 50%, one can assume that $T_p \approx T_c$ with the accuracy better than 20°C (Fig. 6). The fraction of combusting fuel can be evaluated from the same signals as will be explained below.

The device is calibrated against a blackbody radiator. The calibration produces the responses F(T) as a function of temperature for both wavelengths. F(T) corresponds to the situation when the FOV is fully covered by an object at the temperature T and having the emissivity of unity. In the experimental arrangement, where the quartz wool is in thermal equilibrium with surrounding walls, the quartz wool behaves as a greybody (spectral emissivity $\varepsilon_{\lambda 1} = \varepsilon_{\lambda 2}$) with high apparent emissivity due to the Hohlraum effect. This was proved in a separate experiment. It can also be approximated that the apparent emissivity of the fuel, ash and quartz wool is about the same. Thus, the value of $S/F(T_c)$, the ratio of measured signal and the calibrated response, corresponds to the fraction of the FOV covered by the fuel at the temperature T_p, if $T_p \approx T_c$. When the fuel and the quartz bed are at the same temperature ($T_p = T_b$) the ratio $S/F(T_c)$ shows the apparent emissivity of the object and the maximum value of $S/F(T_c)$. This is

of combustion. When the ignition starts the temperature increases and S/F(T_c) decreases quickly. This means that only small fraction of fuel is at the temperature T_c. Then S/F(T_c) starts to increase indicating that a larger fraction of fuel is combusting. After a while the S/F(T_c) starts to decrease again due to burnoff of particles and a decreasing fraction combusting particles. Finally the S/F(T_c) starts to increase again until it reaches the initial value because the all the fuel has burned off, the ash reaches the temperature of quartz wool and all in the FOV are again in the same temperature T_c. This same pattern repeated in most of experiments.

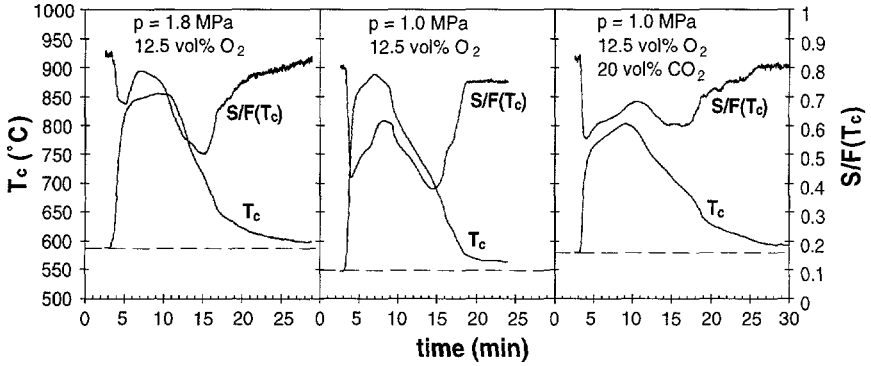


Fig. 7 The temporal behaviour of colour temperature T_c and apparent emissivity factor S/F(T_c) in three Göttelborn char combustion experiments at the PTGR of CNRS.

The experimental arrangement where fuel was mixed with quartz wool caused some problems for quantitative analysis of the results. In some experiments it was impossible to ensure that fraction of fuel in the FOV or the temperature difference between fuel and quartz wool were adequate for approximation $T_p \approx T_c$. Also possibility of few particles being at much higher temperature than the average caused uncertainty into results. The uncertainty due these sources could be reduced if experimental arrangement is made so that only fuel is in the FOV and results are average of several experiments is used.

4. AFBC, Essen

Temperature measurements in fluidised bed reactors are made traditionally by thermocouples. However, the strong heterogeneity of the environment raises the question of the reliability of thermocouple measurements at this particular application. In the present experiment a fibre-optic pyrometric technique was employed [18]. Besides giving the temperatures of individual fuel particles and

the bed, this method also allows for statistical determination of the particle size distribution within the population of observed particles [19].

In the fluidised bed reactor of DMT the temperature profile is monitored by six thermocouples in the bed and four in the freeboard at different altitudes. The pyrometric measurements were made to obtain additional information about the temperatures of combusting fuel particles in different process conditions.

4.1. Experimental

The measurements were made at the atmospheric fluidised bed combustion reactor (AFBC) of DMT in Essen. The schematic diagram of the reactor of and the pyrometric fibre-optic device is shown in Fig. 8. The reactor is 3.4 m in height and 12 cm in diameter in the fluidised bed region (1.7 m) and 21 cm in diameter in the freeboard region. The fuel is fed into the bottom of the bed with the combustion air. The reactor temperature is controlled by electrical heating at the lower bed and the freeboard and air cooling at the upper bed. The temperature profile is monitored by six thermocouples in the bed and four in the freeboard. The concentrations of O_2, CO, CO_2, SO_2, NO_2 and N_2O in the flue gas are also monitored. The reactor is equipped with four side entering ports, one in the fluidised bed and three in the freeboard. The ports are at heights 165, 214, 254 and 294 cm from the bottom of reactor. A more detailed description of the reactor is given in Ref. [20].

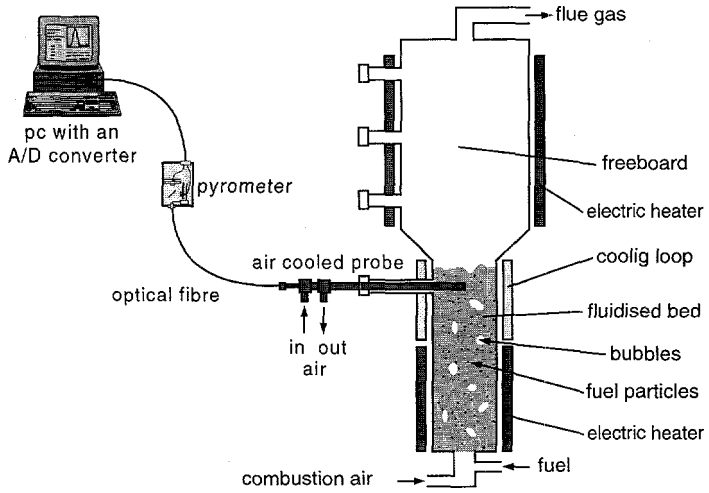


Fig. 8 Schematic diagram of the fibre-optic pyrometric measurements of the fuel particle temperature in the atmospheric fluidised bed combustion reactor of DMT.

The pyrometric device contains an air cooled probe, an optical quartz fibre, a pyrometer and a standard computer with an A/D interface for data processing (Fig. 8). Two probes were installed at different positions of the reactor. The first probe protruded into the fluidised bed whereas the second probe was in the freeboard. The end faces of the fibres were protected by sapphire windows.

The thermal radiation emitted by fluidised bed material and fuel particles is collected and transmitted to the pyrometer by the optical fibre immersed into the reactor. The intensities of radiation are measured in the radiometric unit on two wavelength bands of 10 nm bandwidth (FWHM), centred at 650 nm and 1050 nm. The system response to thermal radiation is calibrated against a blackbody standard. The temperature of bed material can be solved using the two-colour pyrometric principle when there is no fuel particles on the probe's field of view (FOV). If a fuel particle, the temperature of which deviates from the bed temperature, passes the FOV, a pulse is detected in the pyrometric signals. The temperature of the fuel particle T_p suspended in the bed at the known temperature T_b can be determined from the ratio of signals at two wavelength bands during the pulse [18]. The technique has been described in greater detail in Ref. [18,21].

Information on the fuel particle size can be solved from the same pyrometric signals by using a method called statistical pyrometric particle sizing (SPPS) [19]. The height of the pulse in pyrometric signals (T_p and T_b are known) includes information about the particle size, position and emissivity. After normalisation we call it the X-parameter [18,19]. This parameter can have positive values smaller than unity. Large value of X indicates that the particle is close to the probe and/or large. The emissivity is assumed to be the same for all particles. It can also be assumed that the particles are uniformly distributed in the bed and the bed density is constant. On the basis of these assumptions the SPPS method makes it possible to obtain the size distributions for observable particles within given temperature ranges, and thus a statistical estimate can be made of the dependence of the temperature of a fuel particle on its size during fluidised bed combustion. SPPS is based on probability theory. It uses a numerically calculated probability transition matrix to convert X-distribution to size distribution.

For the pulse identification a trigger level, i.e. minimum deviation from the bed signal level, must be used. The fluctuations of the bed assigns the smallest practical trigger level. The minimum temperature needed for pulse detection decreases with increasing X [12,19,21]. This means that the distance from the probe's tip, at which the particle at a certain temperature can be detected, is longer for large particles than for small ones. On the other hand the distance for

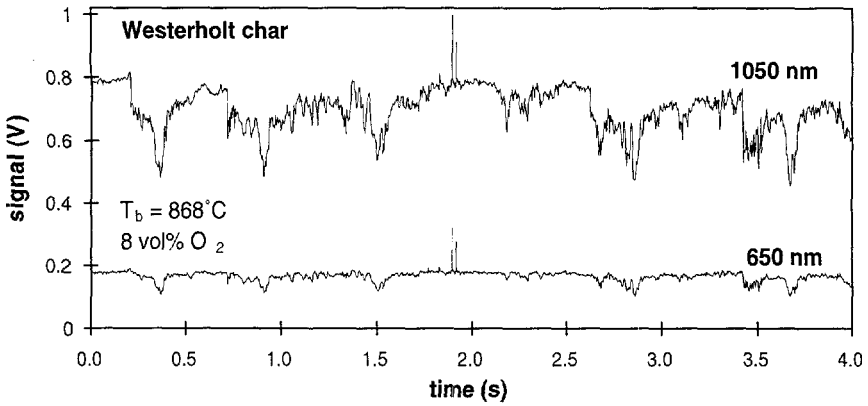


Fig. 9 Typical pyrometric signals measured from the AFBC reactor of DMT.

the particle of a certain size is longer for hot particles than for cold ones. However, the spatial distribution of particles can be assumed equal and independent of the particle size. Thus the distribution is weighted, on one hand, on the hot particles and, on the other, on the large particles. For these physical reasons the size distribution of observed particles is not identical with the distribution of all particles. However, this can be taken account and the results can be corrected to apply to the population of observable particles. Particles which are not observable can not be accounted for. A detailed description of the SPPS method is given in Ref. [19].

4.2. Results

The fuels used in the experiments were Westerholt coal and char and EBV-coal. The experiments were made at two oxygen concentrations 5 and 8 vol% at the bed temperature 850°C. With Westerholt coal and char measurements were made also at the bed temperature 920°C at oxygen concentration 8 vol%. With Westerholt coal an experiment at oxygen concentration 2 vol% (T_b = 850°C) was also made, but no particles were detected.

Signal pulses caused by the burning fuel particles were detected by the probe located in the bed, while no pulses were discovered by the probe in the freeboard. Typical signal measured from the reactor are shown in Fig. 9. Clear peaks upwards indicating fuel particles that exceed from the bed temperature can be seen. Also pulses downwards can be found in the Fig. 9. These are caused by the bubbles in the bed.

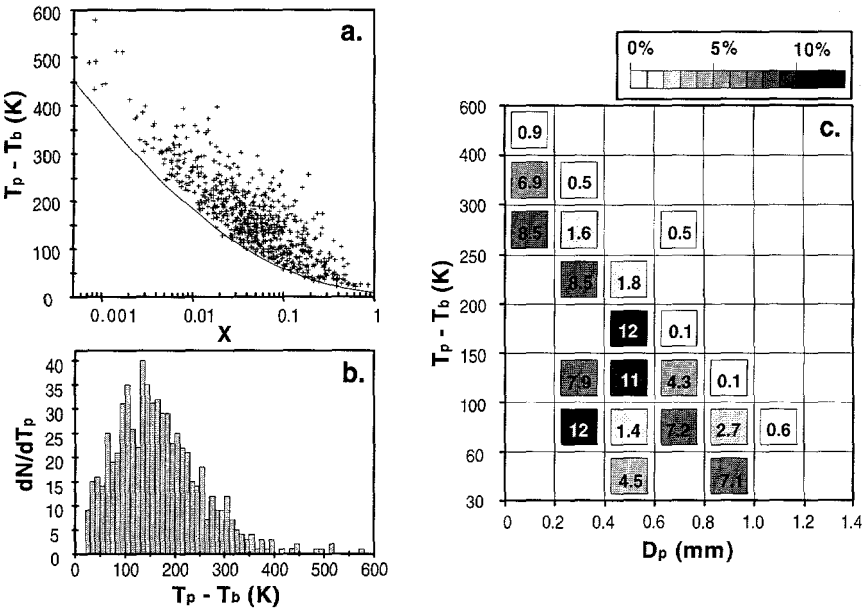


Fig. 10 Typical results from the fuel particle temperature and size measurements in an atmospheric fluidised bed combustion reactor. (a) Excess temperature and *X*-parameter of individual particles and the detection limit. (b) Fuel particle temperature distribution. (c) The normalised distribution of observable particles in temperature-size plane. (Westerholt char, T_b = 1140 K, c[$O_{2,fin}$] = 8 vol%)

In Fig. 10a the individual Westerholt char particles measured at fixed process conditions are plotted on X-T_p plane. The average bed temperature was 868°C and the final O_2 concentration was 8.0 vol%. The measurement position was in the bed 165 cm from the bottom of reactor. Figure 10a illustrates clearly the effect of the detection limit. The distribution of fuel particle excess temperatures (T_p-T_b) of the same experiment is shown in Fig. 10b.

In the SPPS size analysis it must be approximated that the bed density is constant for the measured population. The fluctuation of background radiation was quite large (Fig. 9) which indicates fluctuation in the bed density too. As a consequence the SPPS is not reliable unless the analysis is limited to the particles having similar background. The fluctuation of bed also makes the pulse identification more difficult and decreases the frequency of successful particle temperature detections. The number of measured particles was too low for SPPS in the EBV-coal and Westerholt coal measurements, but it was adequate in the Westerholt char measurements. Figure 10c illustrates the results of the size analysis by showing the fuel particle distribution in T_p-D_p plane. Each square

shows the fraction (%) of observable particles in the block. It can be seen that hottest (T_p-T_b > 300°C) particles are always small and the coldest (T_p-T_b < 100°C) particles have wide size distribution including very large particles.

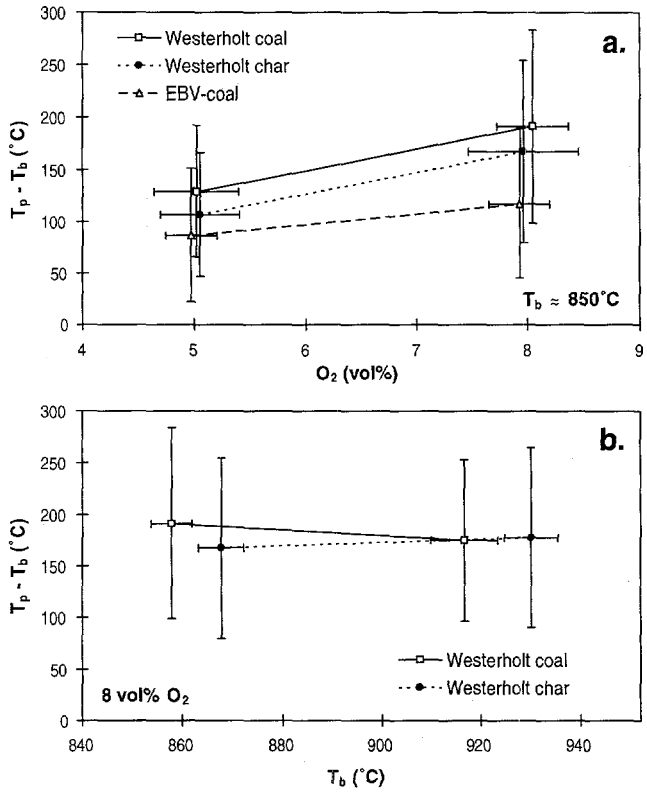


Fig. 11 The averages of the particle-bed temperature differences (T_p-T_b) of Westerholt coal and char and EVB-coal as a function of oxygen concentration (a) and Westerholt coal and char as a function of bed temperature (b). The error bars represents the standard deviations. (AFBC)

The averages of the particle temperatures of different fuels as a function of process conditions (T_b and O_2 concentration) are shown in Fig. 11. The error bars represent the standard deviations. The average of the bed temperatures measured by the pyrometer and the thermocouple nearest the pyrometric probe were in good agreement and differed at most by 11°C. The fuel particle temperature determination of Westerholt coal and char came out quite well and clear dependence on the oxygen concentration can be found. The measurement with EBV-coal are not very reliable because the small number of detected

particles.The limitations of the measurement technique must be taken account when the results are interpreted. However, the technique produces new information about the maximum fuel particle temperatures of particles and often also about the most probable temperatures. More detailed information about the experiments and results are given in Ref. [12].

5. CONCLUSIONS

5.1. PEFR, Jyväskylä

A method capable of simultaneous in-situ measurement of the temperature and size of individual fuel particles in flow reactors was presented. Both parameters are determined from the same pyrometric signals measured at two wavelength bands. An optical probe employing the method was designed and applied for measurements in a pressurised entrained flow reactor (PEFR) of VTT Energy in Jyväskylä. Special attention was directed to the selection of measurement wavelength band and achromacy of the optics. A novel particle discrimination method based on two-focus optics was developed and analysed for particle sizing. Several series of measurements were made at the reactor with various process conditions and fuels.

A major advantage of the method is that one optical viewport is sufficient for the measurements. Other advantages are that the size measurement is insensitive to the aberrations of the image of the particle, which is specially important in pressurised reactors, and that the cross sectional area of the particle is measured. Limitations of the method are the limited performance at high particle loading and the uncertainty of particle sizing at lower temperatures. Further, the discrimination method used in the size measurement is reliable only when particles have parallel trajectories (laminar-like flow). Also in some extreme conditions the detection limit may weight the measured distribution of temperature and size towards large and/or hot particles. The measurement apparatus is simple, can be built at relatively low-cost and very flexible for modification and installation into reactors of different type and dimension.

5.2. PTGR, Orléans

A fibre-optic probe was used for two-colour pyrometric measurements in the pressurised thermogravimetric reactor (PTGR) of CNRS in Orléans. The colour temperature of fuel sample was measured as a function of time. One advantages of optical temperature measurements compared to the traditional thermocouple

measurement is the fast response time. The measured colour temperature is also independent from the temperature of media gas. The ratio of measured signal and the calibrated response at the colour temperature gives also additional information about the fraction of combusting fuel.

The escape of the fuel from the optical field of view was a problem in the experiments. Quartz wool was mixed with the fuel to reduce this effect. The experimental series to solve out the effects of pressure, O_2 and CO_2 concentrations, O_2 partial pressure and gas temperature on the fuel particle temperature was not completed due to this technical problem and the additional uncertainty due to presence of quartz wool. However, the set of experiments performed allowed to distinguish, during the experiment, the period of ignition, the steady state and the extinction of the bed combustion. The temperature could be evaluated during all these stages.

5.3. AFBC, Essen

The fibre-optic pyrometric technique was applied to the atmospheric fluidised bed combustion reactor (AFBC) of DMT in Essen. The particle temperatures were successfully measured at different process conditions with different fuels. The problem in the measurements was too low particle detection frequency and too low particle temperatures. This may be at least partly a result of burnout of particles. This could be avoided by placing the measurement ports closer to the fuel feeding.

The variation of bed temperature, density and emissivity (the effect of bubbles in the bed) results in strong fluctuations in the background radiation. This makes the pulse identification more difficult and decreases the frequency of successful particle temperature detections. Another disadvantage is that the of accuracy the statistical particle size analysis decreases.

Some promising results about the dependence of the particle temperature on the oxygen concentration was found. However, the temperature changes are small compared to the standard deviation and more experiments should be made to ensure the results.

The peak temperatures of burning particles are important for slagging/fouling and alkali release. These temperatures cannot be obtained with thermocouple measurements and thus the pyrometric technique provided particulary important new information about the temperatures in an atmospheric fluidised bed combustion. It is to noted that particle temperatures exceeding bed temperatures

as much as nearly 600 K was found. This was not previously known. The average of c. 150-200 K in excess temperatures has been reported earlier from calculations and other less detailed measurements. Consequences resulting from the new results have to be derived still and may need further measurements to affirm the conclusions drawn.

5.4. Implementations of results

The project has produced new information about the fuel particle temperatures of different fuels in various processes and process conditions. This information can be used in combustion models, that will help to understand better the fundamentals of combustion phenomena and give a tool for development of new combustion technologies with higher conversion efficiency and lower emissions of pollutants. In particular, a clear dependence between fuel particle temperature and alkali metal emission rate was found during the project [8,9]. Alkali metals cause corrosion on the gas turbine blades, which has been one of the problems in the development in the development of pressurised combined cycle power plants.

In the future the co-firing of biomass and coal will get increasing importance in power production. However, mixing can cause undesired effects like increased slagging and fouling. The fuel particle temperature may have an important role in these problems. Research work to understand better these effect must be done that they can be predicted and prevented. The developed pyrometric measurement methods and devices provide an useful tool for this work.

6. RESEACH PLAN FOR 1997

The project 311 ended in 1996. A large amount of experimental data about the temperatures and sizes of combusting fuel particles was collected. All of this data has not been analysed yet. The work continues in the project 324. The objectives of the project 324 is to process and analyse the data and make a comparison between experimental results obtained at the PEFR and the predictions of combustion models. The modelling will be done at VTT Energy by Dr. Jaakko Saastamoinen in another project of the Liekki 2 programme.

7. ACKNOWLEDGEMENTS

The reported measurements were made in collaboration with various number of people responsible for the operation of the PEFR facility at VTT, the PTGR facility at CNRS and the AFBC facility at DMT. The co-operation of Prof. Martti Aho and his co-workers at VTT Energy, Ms. Chantal Mallet and Dr. Jean-Robert Richard at CNRS and Dr. Bernhard Bonn and his co-workers at DMT is gratefully acknowledged.

8. REFERENCES

[1] Tichenor, D.A., Mitchell, R.E., Hencken, K.R. and Niksa, S., *Simultaneous in situ measurement of the size, temperature and velocity of particles in a combustion environment*, 20th Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984, pp. 1213-1221

[2] Fletcher, T.H., *Time-resolved temperature measurements of individual coal particles during devolatilization*, Combust. Sci. Tech. **63**:89-105 (1989)

[3] Cope, R.F., Monson, C.R., Germane, G.J. and Hecker, W.C., *Improved diameter, velocity, and temperature measurements for char particles in drop-tube reactors*, Ener. Fuels **8**:925-931 (1994)

[4] Levendis, Y.A., Estrada, K.R., and Hottel, H.C., *Development of multicolor pyrometers to monitor the transient response of burning carbonaceous particles*, Rev. Sci. Instrum. **63**:3608-3622 (1992)

[5] Schroeder, A.R., Thompson, D.M., Daves, G.G., Buckius, R.O., Krier, H. and Peters, J.E., *Simultaneous particle morphology and temperature measurements of burning pulverized coal*, 24th Symp. (Int.) on Comb., The combustion Institute, Pittsburgh, 1984, pp. 1161-1169

[6] Young, B.C., McCollor, D.P., Weber, B.J. and Jones, M.J., *Temperature measurements of Beulah lignite char in a novel laminar-flow reactor*, Fuel **67**:40-44 (1988)

[7] Aho, M., Paakkinen, K., Pirkonen, P., Kilpinen, P. and Hupa, M., *The effects of pressure, oxygen partial pressure and temperature on the formation of N_2O, NO and NO_2 from pulverized coal*, Combust. Flame **102**:387-400 (1995)

[8] Aho, M., Hernberg, R., Häyrinen, V., Hämäläinen, J., Joutsenoja, T. and Rantanen, J., *Fuel reactivity and release of pollutants and alkali vapours in pressurized combustion for combined cycle power generation*, Joule 2 programme, Pressurized powder coal combustion (JOU2-CT92-0037), Final Report, 1995

[9] Aho, M., *Fuel reactivity and release of pollutants and alkali vapours in pressurized combustion for combined cycle power generation*, project 301, LIEKKI 2 vuosikirja 1996, vol. I, Åbo Akademi, Report L96-1, Turku, 1996, pp. 351-380

[10] Joutsenoja, T., Stenberg, J., Hernberg, R. and Aho, M., *Pyrometric measurement of the temperature and size of individual combusting fuel particles*, Accepted to Applied Optics on September 1996.

[11] Joutsenoja, T., *Pyrometric fuel particle measurements in pressurized reactors*, project 311, LIEKKI 2 vuosikirja 1996, vol. I, Åbo Akademi, Report L96-1, Turku, 1996, pp. 461-476

[12] Joutsenoja, T., Stenberg, J., Hernberg, R., Aho, M., Richard, J.R., Mallet, C. and Bonn, B., *Pyrometric fuel particle measurements in pressurised reactors*, Joule 2 extension programme, Novel Approaches in Advanced Combustion (JOU2-CT93-0331), Final Report, 1996

[13] Aho, M., Hämäläinen, J. and Joutsenoja, T., *Novel approaches in advanced combustion characterization of fuels for advanced pressurized combustion*, Joule 2 extension programme, Novel Approaches in Advanced Combustion (JOU2-CT93-0331), Final Report, 1996

[14] Aho, M., *Investigation of pressurized combustion and characterization of solid fuels*, project 310, LIEKKI 2 vuosikirja 1996, vol. I, Åbo Akademi, Report L96-1, Turku, 1996, pp. 443-460

[15] Saastamoinen, J.J., Aho, M.J., Hämäläinen, J.P., Hernberg, R. and Joutsenoja, T., *Pressurized pulverized fuel combustion in different concentrations of oxygen and carbon dioxide*, Ener. Fuels **10**:121-133 (1996)

[16] Richard, J.R., Al Majthoub, M., Aho, M. and Pirkonen, P., *Separate effects of pressure and some other variables on char combustion under fixed bed conditions*, Fuel **73**:485-491 (1994)

[17] Mallet, C. and Richard, J.R., *Investigation of fixed bed combustion and characterisation of solid fuels*, Joule 2 extension programme, Novel Approaches in Advanced Combustion (JOU2-CT93-0331), Final Report, 1996

[18] Hernberg, R., Stenberg, J. and Zethræus, B., *Simultaneous in situ measurement of temperature and size of burning char particles in a fluidized bed furnace by means of fiberoptic pyrometry*, Combust. Flame **95**:191-205 (1993)

[19] Heino, P., Hernberg, R., and Stenberg, J., *Statistical Pyrometric Particle Sizing in Fluidized Bed Combustion*, Accepted to Combustion and Flame on May 1996.

[20] Bonn, B. and Baumann, H., *Investigation of pressurised combustion and characterisation of solid fuels*, Joule 2 extension programme, Novel Approaches in Advanced Combustion (JOU2-CT93-0331), Final Report, 1996

[21] Joutsenoja, T., Stenberg, J. and Hernberg, R., *Pyrometric particle temperature measurements in a pressurized fluidized bed gasification reactor*, Combust. Sci. and Tech. **121**:123-132 (1996).

9. PUBLICATIONS

Joutsenoja, T., Stenberg, J., Hernberg, R. and Aho, M., *Pyrometric measurement of the temperature and size of individual combusting fuel particles*, accepted to Applied Optics on September 1996

Joutsenoja, T., Stenberg, J. and Hernberg, R., *Pyrometric particle temperature measurements in a pressurized fluidized bed gasification reactor*, Combustion Science and Technology, Vol. 121, 1996, pp. 123-132

Saastamoinen, J., Aho, M., Hämäläinen, J., Hernberg, R. and Joutsenoja, T., *Pressurized pulverized fuel combustion in different concentrations of oxygen and carbon dioxide*, Energy & Fuels, ISSN 0887-0624, Vol. 10, No. 1, 1996, pp. 121-133

Joutsenoja, T., Stenberg, J., Hernberg, R., Aho, M., Richard, J.R., Mallet, C. and Bonn, B., *Pyrometric fuel particle measurements in pressurized reactors*, Joule 2 extension programme, Novel Approaches in Advanced Combustion (JOU2-CT93-0331), Final Report, 1996

Aho, M., Hämäläinen, J. and Joutsenoja, T., *Novel approaches in advanced combustion characterization of fuels for advanced pressurized combustion*, Joule 2 extension programme, Novel Approaches in Advanced Combustion (JOU2-CT93-0331), Final Report, 1996

Aho, M., Hernberg, R., Häyrinen, V., Hämäläinen, J., Joutsenoja, T. and Rantanen, J., *Fuel reactivity and release of pollutants and alkali vapours*, Joule 2 programme, Pressurized Powder Coal Combustion (JOU2-CT92-0037), Final Report, 1995

Joutsenoja, T., Stenberg, J., Hernberg, R. and Aho, M., *Pyrometric fuel particle temperature and size measurements in a pressurized entrained flow reactor*, Proceedings of XXX Annual Conference of the Finnish Physical Society, March 21-23, 1996, Espoo, paper 1.13, ISBN 951-22-3011-9, ISSN 0355-7790

Joutsenoja, T., Stenberg, J. and Hernberg, R., *Pyrometric fuel particle measurements in pressurized reactors*, Proceedings of VII Finnish Conference on Physics in Industry, 1-2 November, 1995, Tampere, pp. 97-100, ISBN 951-722-405-2, ISSN 0359-811X

Joutsenoja, T., Stenberg, J. and Hernberg, R., *Pyrometric particle temperature measurements in a pressurized fluidized bed geasification reactor*, Third International Conference on Combustion Technologies for a Clean Environment, vol. I, July 3-6, 1995, Lisbon, Portugal, paper 7.2, 6 p.

Joutsenoja, T., Stenberg, J. and Hernberg, R., *Pyrometric fuel particle measurements in a pressurized entrained flow combustion reactor*, Proceedings of XXIX Annual Conference of the Finnish Physical Society, March 16-18, 1995, Jyväskylä, paper 1.18, ISBN 951-34-0490-0, ISSN 0075-465X

Joutsenoja, T., Aho, M., Stenberg, J. and Hernberg, R., *Pyrometric particle measurements in a pressurized entrained flow reactor*, Finnish-Swedish Flame Days 1996 , September 3-4, 1996, Naantali, 8 p.

Joutsenoja, T., Stenberg, J. and Hernberg, R., *Pyrometric measurements of fuel particle temperature and size in combustion reactors*, Optiikan päivä 97, February 21, 1997, Tampere

Joutsenoja, T., Heino, P., Hernberg, R. and Stenberg, J., *Pyrometric measurements of fuel particle temperature and size in combustion of solid fuels*, XIV IMEKO World Congress, June 1-6, 1997, Tampere

312 PLASMA ASSISTED MEASUREMENTS OF ALKALI METAL CONCENTRATIONS IN PRESSURISED COMBUSTION PROCESSES

Tampere University of Technology
Department of Physics, Plasma Technology Laboratory
P.O.Box 692
FIN 33101 Tampere, Finland

Tel: (03) 3652364
Fax: (03) 3652090
E-mail@hernberg.cc.tut.fi

Principal Investigator		Rolf Hernberg
Contact Person		Rolf Hernberg
Researchers		Ville Häyrinen
Work amount	1994	3 man-months
	1995	4 man-months
	1996	3 man-months
Total duration of the project		1994 - 1996
Funding 1996	TEKES	101 000

Project EU code JOU2-CT92-0431

ABSTRACT

In this project the continuous alkali measurement method *plasma excited alkali resonance line spectroscopy* (PEARLS) was developed, tested and demonstrated in pressurised combustion facilities. The PEARLS method has been developed at Tampere University of Technology (TUT).

During 1994 -1996 the PEARLS method was developed from the laboratory level to an industrial prototype. The alkali measuring instrument has been tested and used for regular measurements in four different pressurised combustion installations ranging up to industrial pilot scale. The installations are: (1) a pressurised entrained flow reactor (PEFR) at VTT Energy in Jyväskylä, Finland (2) a pressurised fluidised bed combustion facility, called FRED, at DMT in

Essen, Germany. (3) a 10 MW pressurised circulating fluidised bed combustion pilot plant at Foster Wheeler Energia Oy in Karhula, Finland (4) PFBC Research Facility at ABB Carbon in Finspång, Sweden.

According to the project plan, the PEARLS method was to be applied at the 1.6MW PFBC/G facility at Delft University of Technology in the Netherlands. This part of the project could not be accomplished due to major schedule delays in setting up the PFBC/G facility in Delft. TUT did not share responsibility for these delays.

The resources allocated to TUT for this project (JOU2-CT93-0431) were used for technical development and research of the PEARLS system and to achieve and sustain a capability to make measurements in industrial conditions. The measurements at DMT belonged to the Joule 2 Extension programme. The measurements at VTT were funded by the Joule 2 programme. The measurement campaigns at Foster Wheeler Energia Oy and ABB were made at the companies' expense.

KEY WORDS: alkali, sodium, potassium, measurement, coal, biomass, pressurised combustion, gasification, PFBC, PCFB, optical, spectroscopy, plasma.

INTRODUCTION

Pressurised combustion and gasification of solid fuels are used in advanced combined energy conversion cycles to produce electrical energy at high efficiency and with low emission levels. The evaporation of alkali compounds present in the fuels causes one of the complex technical problems encountered in pressurised processes based on coal or biomass fuels. Vaporised alkali compounds are liable to cause damage to gas turbine blades and to some of the materials used in hot gas cleaning devices. The condensation of alkali vapours on heat exchanger surfaces may deteriorate heat exchanger operation. The current industrial gas turbine specification limit for alkali compounds in gas entering a turbine is of the order 0.024 ppm by weight. To guarantee that the standard is met, an on-line technique for monitoring the alkali concentration is required. Conventional alkali sensors based on extractive sampling and wet chemical analysis have been applied to combustion and gasification processes. However, the time lag between the measurement and the result is usually unacceptably long. Fast response of a measuring instrument is also an advantage at combustion / gasification research facilities where system parameters are varied many times during a test campaign.

The object of this project was to develop, test and apply a technique for continuous alkali measurement, called *Plasma Excited Alkali Resonance Line Spectroscopy* (PEARLS) developed at Tampere University of Technology (TUT). According to the original plan, PEARLS was to be applied at the 1.6 MW PFBC/G facility at Delft University of Technology in the Netherlands. PEARLS was to be applied simultaneously with two other methods developed by DTH/Denmark and VTT/Finland.

The original plan for the tests at the Delft facility included the following aspects:

- Demonstration of the measuring technique(s)
- Comparison with the DTH and VTT alkali measuring techniques.
- Measurements at combustion and gasification conditions.
- Measurement location after the hot filter, filtering temperatures 400°C, 600°C and 800°C.

A necessary technical requirement for successful measurements was to have a hot gas filter installed in the PFBC/G system. Due to unfortunate delays during the construction of the PFBC/G facility the hot gas filter unit was not operating during the time period of this project. For that reason the original plan for measurements in Delft was not fulfilled. TUT could not affect the construction schedule of the Delft plant.

The results were expected to give information about the specific performance of our system, the comparison of different methods for alkali measurement, and the influence of different process conditions on the generation of alkali vapours.

In coherence with the purpose of the project plan, PEARLS was applied instead to several pressurised combustion installations of laboratory and industrial pilot scale. The installations are: (1) a pressurised entrained flow reactor (PEFR) at VTT Energy in Jyväskylä, Finland (2) a pressurised fluidised bed combustion facility, called FRED, at DMT in Essen, Germany. (3) a 10 MW pressurised circulating fluidised bed combustion pilot plant at Foster Wheeler Energia Oy in Karhula, Finland (4) the PFBC Research Facility at ABB Carbon in Finspång, Sweden.

The resources allocated to TUT for this project (JOU2-CT93-0431) were used for technical development and research of the PEARLS system and to achieve and sustain a capability to make measurements in industrial conditions. The measurements at DMT belonged to the Joule 2 Extension programme. The measurements at VTT were funded by the Joule 2 programme. The

measurement campaigns at Foster Wheeler Energia Oy and ABB were made at the companies' expense.

The PEARLS measuring instrument

The setup of the PEARLS instrument is shown in Fig. 1. A sample flow is taken from the process through an electrically heated sampling line. The gas is subsequently heated by a plasma jet to 2400 K in a heating nozzle. By heating the gas, alkali metals bound in compound form are decomposed, and the alkali concentration can be determined using optical spectroscopy through optical ports. The instrument can be connected to the process using a standard DN50 flange interface.

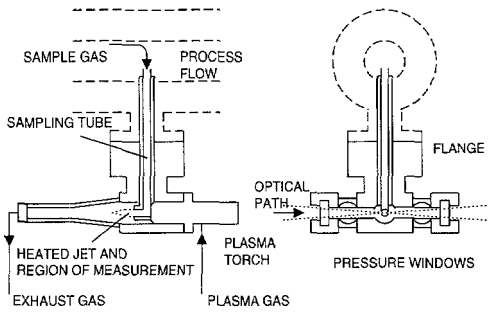


Fig.1. The PEARLS measuring instrument

The use of thermal plasma atomisation of the alkali sample is an essential feature in the design philosophy. The plasma gas is inert and non-explosive, and therefore it can be safely used in pressurised systems. This is not the case with a flame, for example, which in case of a burner malfunction may represent an explosion hazard.

The philosophy behind the method incorporates the use of a sampling probe of shortest possible length and simplest possible geometry to minimise alkali capture to the wall. The sampling tube is straight and it does not have a pressure reduction or any orifice. This is important from the point of view of avoiding accumulation of alkali containing matter anywhere in the sampling flow train. The tube is electrically heated to 850 - 900°C in order to avoid condensation of alkali vapours to the walls of the tube. To avoid pressure stress on the hot sampling tube material it is necessary to perform the measurement at the elevated pressure of the process. Therefore, the whole instrument has been incorporated in a pressure shell, which is directly connected to the gas flow duct of the process via a flange connection. The length of the sampling tube is only dictated by the dimensions of the lining and the connecting flange. A typical length is about 0.5 metre.

DEVELOPMENT OF THE PEARLS METHOD DURING 1994-1996

Technical development

During the time period of the project the PEARLS method was developed technically from the laboratory stage to an industrial prototype. This included a substantial amount of work done in the following areas:

- Instrument design
- Sampling line
- Plasma torch
- Optics
- Electronics
- Computer programs
- Instrument durability
- Preparations for measuring campaigns

Starting from the original laboratory test system a completely new instrument was designed with integrated sampling line, plasma torch, gas cooler and pressure windows. Compared with the previous laboratory system the weight of the instrument could be reduced from 200 kg to 30 kg. This improved drastically the transportability of the measuring system. With the new system the reliability was high and the optics and gas panel could be easily connected to the instrument.

A new sampling line design was developed with the following improvements:

- electrical heating of the sampling tube by running an electrical current through the tube,
- separate heating of the tube in three sections and
- purge gas corrosion / contamination protection

As a result, the sampling line could be heated reliably to a target temperature of 850-900°C , the outer diameter could be kept small and the heating voltage low.

The plasma torch was rebuilt for integration with the new instrument.

A tungsten halogen lamp was used as a light source for the spectroscopic absorption measurements. The laboratory apparatus used previously, had a relatively large and expensive tungsten ribbon lamp. As a consequence, the optics could be made more compact, integrated and shock proof. A stainless

steel armoured optical fibre bundle was added to the system to transfer the optical signals

The electronics and the computer were assembled in a rack system to improve transportability and reduce the assembly time on the plant. The rack is also important to protect the components against impacts and dust present in the industrial environment.

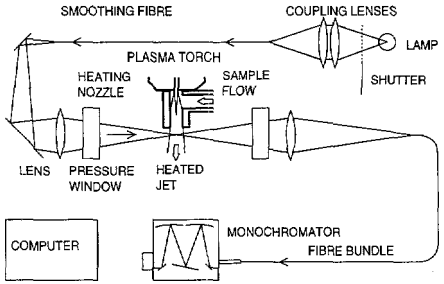


Fig.2. The optical components of the PEARLS instrument

The computer code was developed for the control of the measuring computer. The code includes the measurement sequence, various system checks and data processing and displays the signals on the screen in real time.

The different phases of the development / demonstration are summarised in Table 1.

Table 1. Development of the PEARLS-method.

PERIOD	1994 1/2	2/2	1995 1/2	2/2	1996 1/2	2/2
Sampling line design	X					
Instrument design	X					
Instrument construction	X					
Optics design	X					
Calibration tests	X					
Optics construction		X				
VTT / testing		X				
VTT / measurements		X				
Instrument durability		X	X	X	X	X
Calibration tests			X			
DMT / measurements			X			
Sampling line design			X			
VTT / measurements			X	X		
Foster-Wheeler/ measurements				X		
ABB / measurements					X	
Foster-Wheeler/ measurements						X

Calibration

The instrument was calibrated by evaporating a known quantity of alkali salt in the sampling tube. The calibration factor k_{cal} is defined in the following way:

$$C_{true} = C_{meas} k_{cal},$$

where C_{true} and C_{cal} are the true and measured concentrations, respectively. Calibrations were performed at 0.4-2.5 ppm alkali concentration and 1.0 MPa pressure using nitrogen as the carrier gas. k_{cal} was found to be independent on C_{true} and its value was 1.4±0.15. The reproducibility of the laboratory measurements is 10%.

DEMONSTRATION OF THE PEARLS METHOD

Testing at a pressurised entrained flow reactor, VTT

During the period the instrument was tested at various measurements made in a pressurised entrained flow reactor (PEFR) at VTT Energy in Jyväskylä.

A series of alkali evaporation studies were made in collaboration with Prof. M.Aho (VTT). Sodium and potassium release vs. particle combustion temperature was studied in pressurised pulverised coal combustion at 10 bar (abs) pressure and 900°C gas temperature for the following fuels:

- Polish bituminous coal
- Gardanne lignite
- Westerholt coal

A sequence of measured sodium concentrations vs. time obtainned at the PEFR is shown in the fig. 3. The fuel was pulverized polish coal and the pressure was 10 bar. The result demonstrates the instrument's capability in terms of sampling rate. A rate of 8 measurements / minute was acieved. The sharp drop in measured concentration at 6 minutes coincides with the fuel shutoff. A slight background level due to alkali residues remains after the shutoff.

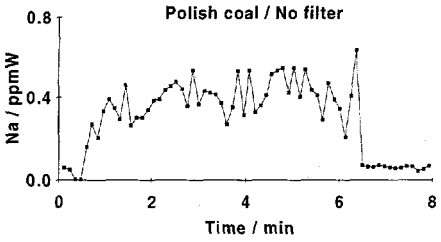


Fig. 3. Sodium concentration vs. time during a PEFR test run (polish coal).

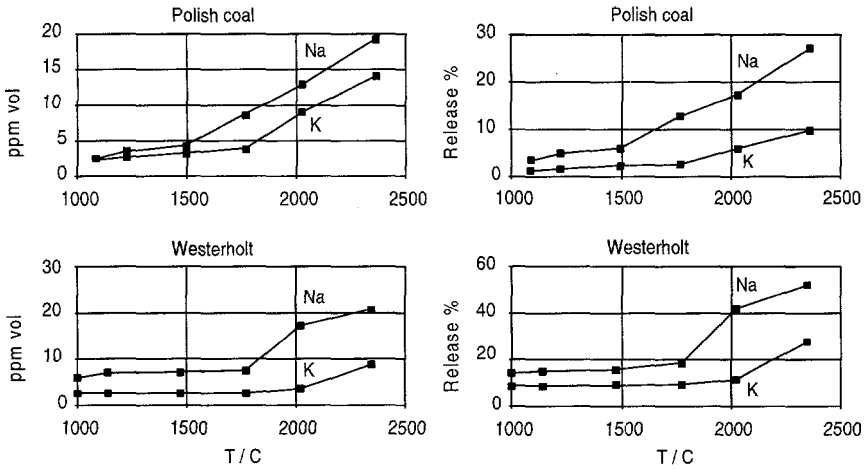


Fig.4. Alkali concentration and release vs. particle combustion temperature for polish and westerholt coals. (Measured in collaboration with Dr.Aho/VTT).

Results measured for Polish and Westerholt coals are shown in Fig. 4. Among other findings the alkali levels were found to increase as the particle combustion temperature was increased (O_2 concentration varied). The results are reported in Ref. [8]. These measurements belonged to the Joule 2 Programme.

Tests at the pressurised fluidised bed combustor of DMT

The method was applied to alkali measurements in a pressurised fluidised bed reactor at DMT. This measurement campaign belonged to the Joule 2 Extension project. In these measurements alkali release from pressurized combustion of rheinbraun lignite was studied. Sodium levels of the order order of 5-7ppm were measured. The combustion pressure was 10 bar. The measurement location was after the cyclone. The ash loading was high at the measuring location, because no hot gas filter was installed in the combustor. Thus, useful experience of operating the instrument at high ash concentrations was obtained.

The measurement was successful, but occasionally the ash caused partial blocking of the plasma heating nozzle. The nozzle could be cleaned by reversed

flow pulses. Blocking caused instability in the measurement signals which could be clearly identified and rejected from the measured data.

Experiments were also made using a sintered quartz filter in front of the sampling line of the measurement instrument. In these experiments the estimated operating temperature of the filter was low (650 - 700°C), which apparently caused alkali capture to the filter and/or to the ash layer.

Measurements at Foster Wheeler Energia Oy, Karhula, Finland 1995

Measurements were made in the 10 MW PCFB facility of Foster-Wheeler Energia Oy. The measurement point was after the hot gas filter. An example of the results is shown in the fig. 5.

- The measured alkali levels were near the limit (24 ppb) required for regular gas turbine operation.

- The results were compared with results obtained using an extractive method developed at VTT. The results were in agreement mutually, within the measurement accuracy.

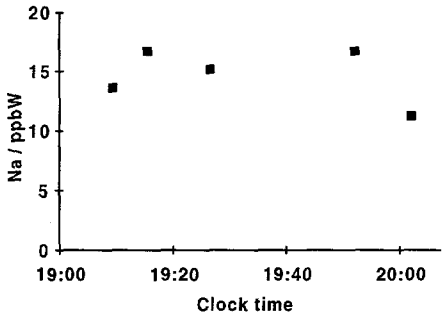


Fig.5.Sodium concentration in the PCFB after the hot gas filter (Foster Wheeler Energia Oy)

Measurements at ABB Carbon, Finspång, Sweden, 1996

The instrument was used for process measurements at the ABB PFBC research facility during two periods of two weeks in January and March 1996.

FUTURE WORK

The work done in the context of this project provides a substantial background for the further development and commercialisation of PEARLS within an on-going project of the Joule Thermie -Programme (JOF3-CT95-0010). Important contacts with other European measurement groups and industrial partners have been formed.

The purpose of the project is to demonstrate the PEARLS method in industrial conditions and develop it further. The demonstration takes place in joint measuring campaigns, where two other continuous alkali measurement methods, ELIF/Germany and surface ionisation/Sweden, are being simultaneously demonstrated. A modification of PEARLS will also be developed for the continuous measurement of heavy metal concentrations. The method will be demonstrated in two pressurised fluidised bed combustion facilities. One of these is the 10 MW PCFB of Foster Wheeler Energia OY in Karhula. The second one is yet to be decided. The first measuring campaign is scheduled for the spring of 1997 in Karhula.

CONCLUSIONS

The PEARLS technique for continuous detection of alkali species in pressurised combustion and gasification processes has been developed. In parallel with the present project it has been tested, demonstrated and used for alkali measurements in regular process conditions. Tests of the instrument in laboratory and pilot plant environments have demonstrated its capability for reliable operation under industrial conditions.

PUBLICATIONS

[1] V.Häyrinen, R.Hernberg, Plasma assisted measurements of alkali metal concentrations in pressurized combustion processes, Nordic Seminar on Gas Analysis in Combustion, Tampere, Finland, 1994, proceedings pp.192-196.

[2] R.Hernberg, V.Häyrinen, Plasma assisted measurements of alkali metal concentrations in pressurized combustion processes. Liekki 2 combustion research program project reports, Åbo, Finland, 1994, pp.549-552.

[3] M.Aho, R.Hernberg, K.Paakkinen, V.Häyrinen, J.Rantanen, Fuel reactivity and release of pollutants and alkali vapours in pressurized combustion, Liekki 2 combustion research program project reports, Åbo, Finland, 1994, pp.393-414.

[4] R.Henrberg, V.Häyrinen, Plasma assisted measurements of alkali metal concentrations in pressurized combustion processes, Joule 2 Extension energy research program progress report 1994.

[5] R.Hernberg, V.Häyrinen, Plasma assisted measurements of alkali metal concentrations in pressurized combustion processes. Liekki 2 combustion research program project reports, Åbo, Finland, 1995, pp.635-640.

[6] V. Häyrinen, R.Hernberg, Plasma assisted spectroscopic monitoring of alkali metals in pressurized combustion and gasification, 12th International symposium on Plasma Chemistry, proceedings, Minnesota, Minneapolis, USA, 1995, proceedings pp. 705-710.

[7] R.Hernberg, V.Häyrinen, Plasma assisted measurements of alkali metal concentrations in pressurized combustion processes, Joule 2 Extension energy research program progress report 1995.

[8] M.Aho, R.Hernberg, V.Häyrinen, J.Hämäläinen, T.Joutsenoja, J.Rantanen, Fuel reactivity and release of pollutants and alkali vapours in pressurized combustion for combined cycle power generation, final report, contract JOU2-CT92-0037 Joule 2 energy research program, 1995

[9] V.Häyrinen, R.Hernberg, On line measurement of alkali vapours in pressurized industrial combustion and gasification processes, 7th Finnish Conferenrence on Physics in Industry, Tampere, Finland, 1995, proceedings pp.101-104.

[10] M.Aho, R.Hernberg, J.Hämäläinen, V.Häyrinen, K.Paakkinen, J.Rantanen, T.Joutsenoja, Fuel reactivity and release of pollutants and alkali vapours in pressurized combustion for combined cycle power generation, Liekki 2 combustion research program project reports, Åbo, Finland, 1996, pp.351-380.

[11] R.Hernberg, V.Häyrinen, Plasma assisted measurements of alkali metal concentrations in pressurized combustion processes. Liekki 2 combustion research program project reports, Åbo, Finland, 1996, pp.477-482.

[12] V.Häyrinen, R.Hernberg, Measurement of flue gas alkali concentrations using plasma excited alkali resonance line spectroscopy, Work-in-progress poster abstracts 26th International Symposium on Combustion, Naples 1996, p.26

[13] V.Häyrinen, R.Hernberg, Alkali measurements using plasma excited alkali resonance line spectroscopy, High Temperature Gas Cleaning, Universität Karlsruhe, Germany, 1996, pp. 694-705

ACKNOWLEDGEMENTS

The work in this project was funded by the Finnish Ministry of Trade and Industry. The co-operation partners were Prof.M.Aho (VTT), Dr.B.Bonn (DMT), Mr.J.Isaksson (Foster-Wheeler Energia Oy) and Mr.T.Ringvall (ABB). Particle temperature measurements at VTT were made by Mr.T.Joutsenoja.

313 ASH CHEMISTRY AND SINTERING, VERIFICATION OF THE MECHANISMS

Åbo Akademi University
Combustion Chemistry Research Group
Lemminkäisenkatu 14-18 B
FIN-20520 Åbo/Turku

Telephone: 02-2654 311
Telefax: 02-2654 780

Project leader:	Prof. Mikko Hupa mikko.hupa@abo.fi
Principal researcher:	Dr. Bengt-Johan Skrifvars bengt-johan.skrifvars@abo.fi
Researchers:	Dr. Rainer Backman Mr. Tor Laurén Mr. Timo Uusikartano
Lab technicians:	Ms. Hanna Malm Mr. Peter Stenström Mr. Mats Vesterkvist

Project man months 1996: 12 pam

LIEKKI 2 financing 1996:	250 000 FIM
Others 1996:	50 000 FIM

Abstract

In this project we have studied four sintering mechanisms, i.e., partial melting with a viscous liquid, partial melting with a non-viscous liquid, chemical reaction sintering and solid state sintering. The work has aimed at improving the understanding of ash sintering mechanisms and quantifying their role in combustion and gasification. The work has been oriented in particular on the understanding of biomass ash behavior. The work has not directly focused on any specific technical application. However, results can also be applied on other fuels such as brown coal, petroleum coke, black liquor and different types of wastes (PDF, RDF, MSW). During 1996 the work has focused on identifying bed agglomeration mechanisms and analysing bed agglomerates in both full scale and lab scale FB reactors, as well as comparing how well the compression strength based sintering test can predict bed agglomeration in an FB furnace.

1. Background and goal

The chemistry of a fuel ash is important to consider when ash behavior in combustion or gasification is studied. We have earlier shown that the thermal behavior of the ash is a key parameter when looking at deposit formation or bed agglomeration and that multi-component multi-phase thermodynamic phase equilibrium calculations can be used when predicting the thermal behavior of ash.

Four different types of types of thermal behavior based bed agglomeration and deposit formation mechanisms have been found of importance, i) partial melting, ii) viscous flow, iii) chemical reaction sintering and iv) solid state sintering. The partial melting has been found to be important when ash particles rich in alkaline and earth alkaline sulfates, carbonates and chlorides form deposits or bed agglomerates. The viscous flow mechanism has been shown to be the main mechanism for silicon rich ash particles. The chemical reaction sintering has been shown to occur when calcium oxide particles in the ash reacts with the fluegas components sulfur dioxide and carbon dioxide and solid state sintering has been shown to occur between solid alkali salt particles.

In this project we have studied the four mechanisms more in detail. The work aims at improving the understanding of ash sintering mechanisms and their role in combustion and gasification. The work is oriented in particular on the understanding of biomass ash behavior. The work is not directly focused on any specific technical application. However, results can also be applied on other fuels such as brown coal, petroleum coke, black liquor and different types of wastes (PDF, RDF, MSW). The ultimate goal is to be able to predict the ash thermal behavior during biomass thermal conversion, using the fuel and ash elemental analyses and a few operational key parameters as the only input data.

2. Project results 1996.

The first part of the project focused on the improved understanding of the sintering mechanism and the development of methods to predict them by calculations. This part has mainly been reported in the LIEKKI year book of 1996. Selected results have also been published during 1996 in the literature and presented at international topic oriented conferences (publications #1 - 3, 7, 9, 12 - 15). A list of these publications is found at the end of this report.

As a result of all sintering tests performed within the LIEKKI projects a database is being put together. The purpose of this database is to serve as a comparison base when new fuels are tested. The data base contains the sintering temperatures of all tested ashes, as well as a characterization of the fuel from which the ash has been received. For some ashes also the chemical composition of the ash is available. Details of the database is presented in the publication #16

2.1. Bed agglomerate analyses.
The second part of the project has included the verification of the different sintering mechanisms in an FB process, using both full scale and lab scale combustion tests.

The work has consisted of characterization analyses of ashes, deposits and bed agglomerate samples from both full scale and lab scale CFB combustors. The results from the full scale measurements have partly been published in papers #4, 6, 8 and #10. These tests were mainly done in the Chalmers University of Technology CFB boiler. The tests consisted of combustion of two different biomasses, one coal and one peat. All the tests were done with a quartz bed. During the coal combustion tests also limestone was added to the bed.

A number of other bed agglomerates were also analyzed. These were, however not, collected during any specific test campaign but were more occasional unspecified samples from boilers were bed agglomeration had occurred. The common factor in these samples were that all were bed agglomerates from combustion of biomass with a quartz bed.

The main analysis method was semi-quantitative SEM/EDAX point analysis from a cross sectional area of a bed sample complemented with quantitative wet chemical analyses.

Below a short summary of the main results of the bed agglomeration analyses is presented.

The results clearly show that in biomass combustion an ash layer always seems to cover the bed particles but the elements in this layer never seem to penetrate the bed particle itself completely. SEM/EDAX analyses indicate that of the ash forming elements in the fuel, the elements calcium and potassium would dominate at the surface of the bed particles together with the silicon from the bed particle. In the peat combustion tests also iron was found together with calcium, potassium and silicon at the surface of the bed particles. In the coal combustion tests further separate ash, not attached to the bed particles, could be found in the bed samples, on top of the covered bed particles.

In the analyses of bed samples from the peat and biomass combustion tests no chlorine or sulfur could be found in the samples. These two elements seemed always to escape the bed here.

In the coal combustion tests sulfur was bound to the lime particles in the bed samples. Limestone was added to the bed during these test runs. Also small amounts of chlorine could be found at the surface of the lime bed particles, indicating some absorption of chlorine to the lime.

2.2. The controlled bed agglomeration tests.

Another set of tests were performed in the laboratory scale fluidized bed reactor, situated at ETC, Piteå (Energitekniskt Centrum). The aim with these tests were both to detect how the bed agglomeration proceeds as well as to compare the bed agglomeration temperature, T_{aggl}, with the sintering temperature, T_{sint}, achieved with the compression strength test, to see how well they match.This work was done as a co-operation between Åbo Akademi University, University of Umeå/ETC and University of Oulu (LIEKKI project 312).

The externally heated 5 kW laboratory scale fluidized bed furnace that was used, is made of stainless steel (SS 2343), being 2 m high, 100 mm and 200 mm diameter in bed and freeboard sections, respectively.

8 biomasses, 1 peat and 1 RDF fuel were chosen for the tests. Tables 1 and 2 in the report of the LIEKKI 2 project 322 shows the fuel and ash analyses. Part of the biomasses have also been tested earlier with the compression strength test in the LIEKKI 2 projects 302 and 313.

The fuels were combusted in the FB reactor at a constant temperature to a point where the bed contained approximately 6 w-% ash. After this the combustion was stopped and the bed temperature was increased externally with a constant rate of 3°C/min up to a point where bed agglomeration occurred. The bed agglomeration temperature was determined by on-line principal component analysis of the variations in 4 measured bed temperatures and by 4 differential pressure measurements. This bed agglomeration temperature, T_{aggl} was finally compared with the sintering temperature, T_{sint}, detected with the compression strength test.

Bed samples were also taken throughout the run, starting with pure bed material and ending with the agglomerated bed and these samples were analyzed with SEM/EDAX. The SEM/EDAX analyses were partly performed by Oulu University within the LIEKKI project 321.

The results from the comparison between T_{aggl} and T_{sint} is summarized in Table 1.

The controlled bed agglomeration tests showed in five cases a somewhat higher bed agglomeration temperature, T_{aggl} , than what was detected as the sintering temperature, T_{sint}. In these cases the two tests seem to give similar results. The somewhat higher T_{aggl} can be explained with the fact that the fluidisation of the bed in the FB reactor influences the T_{aggl} while this effect is not included in the sintering test.

In two cases the T_{aggl} was significantly higher than the T_{sint}. No clear explanation can be given at this stage to this difference.

In two cases the T_{aggl} was clearly lower than the T_{sint}. In these cases it seems that an interaction between the bed material and the ash has caused the bed agglomeration. Since the sintering test was done with pure ash only, these kind of possible interactions weren't included.

In one case, with the reed canary grass the agglomeration temperature was difficult to determine. The bed pressure difference, being one of the main indicators for bed agglomeration in the lab reactor, showed initial signs to bed agglomeration already at 780°C, but a clear signal for bed agglomeration was not achieved until the bed temperature was raised to 980°C. For this ash the T_{sint} was detected to 680°C. No reason to this behavior can for the moment be given.

Table 1. *The comparison between the measured T_{sint} and T_{aggl}*

Ash	T_{sint} (°C)	T_{aggl} (°C)	ΔT (°C)
Lucerne	625-650	670	+20
Reed canary grass	680-700	970	+270
Wheat straw	680-700	740	+40
Olive flesh	800-900	930	+30
RDF ash	800-900	990	+90
Peat	1000-1100	>1020	?
Grot	>1100	982	-
Bark	>1100	988	-
Bagasse	850-900	>1020	?
Crushed leaves	850-950	996	+46

Some first hand manual SEM/EDAX point analyses revealed that a similar cover of ash was formed on the bed particles as was experienced in the full scale tests. The elements calcium, potassium and silicon were again dominating but in some cases also iron and sodium was found. These analyses are presented in figure 1. It seemed that it was this cover that caused the bed agglomeration as the temperature was increased in the reactor.

In those cases where no sintering was detected with the compression strength test but a bed agglomeration was achieved in the FB furnace, a clear interaction between the bed material and the ash layer on the bed particles in the agglomerate samples could be seen. This also may explain the difference in the two temperatures, T_{sint} and T_{aggl} that was experienced.

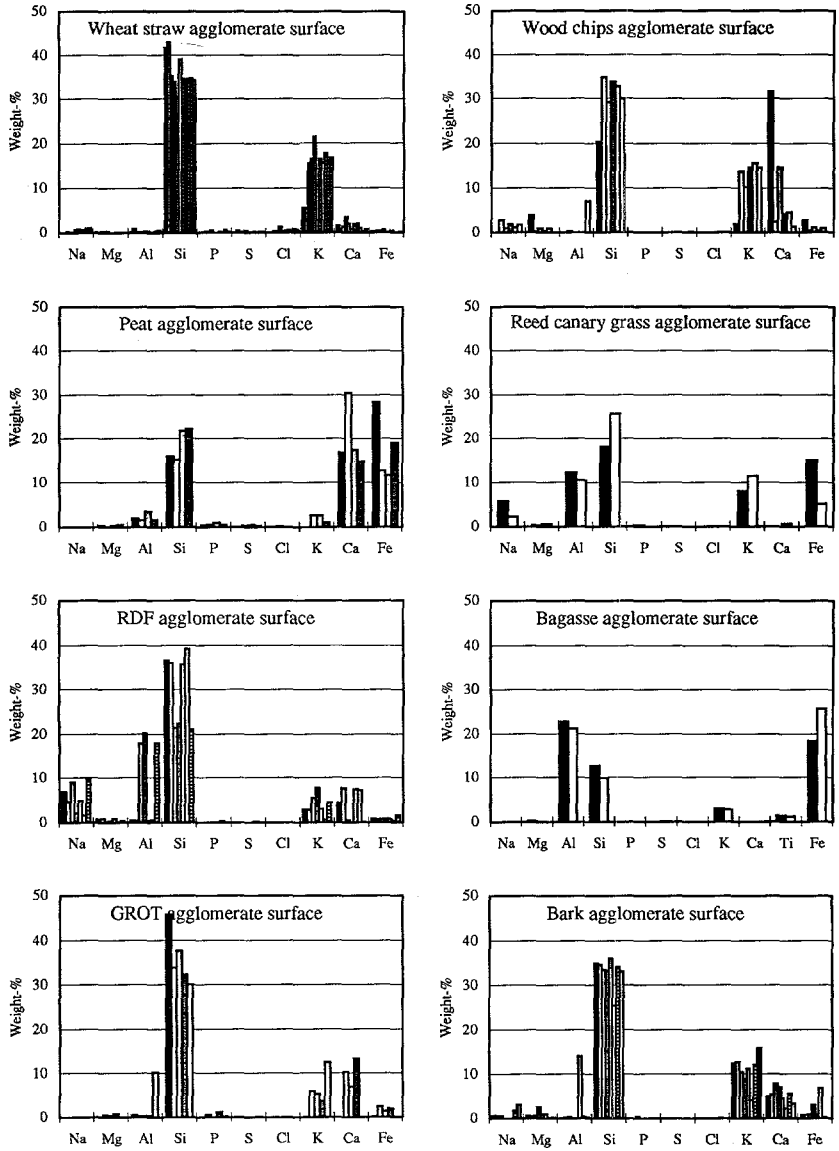


Figure 1. Manually performed SEM/EDAX point analyses of bed agglomerate cross sectioned samples. Analysis always made from the surface of the bed particle or junction/neck between two particles.

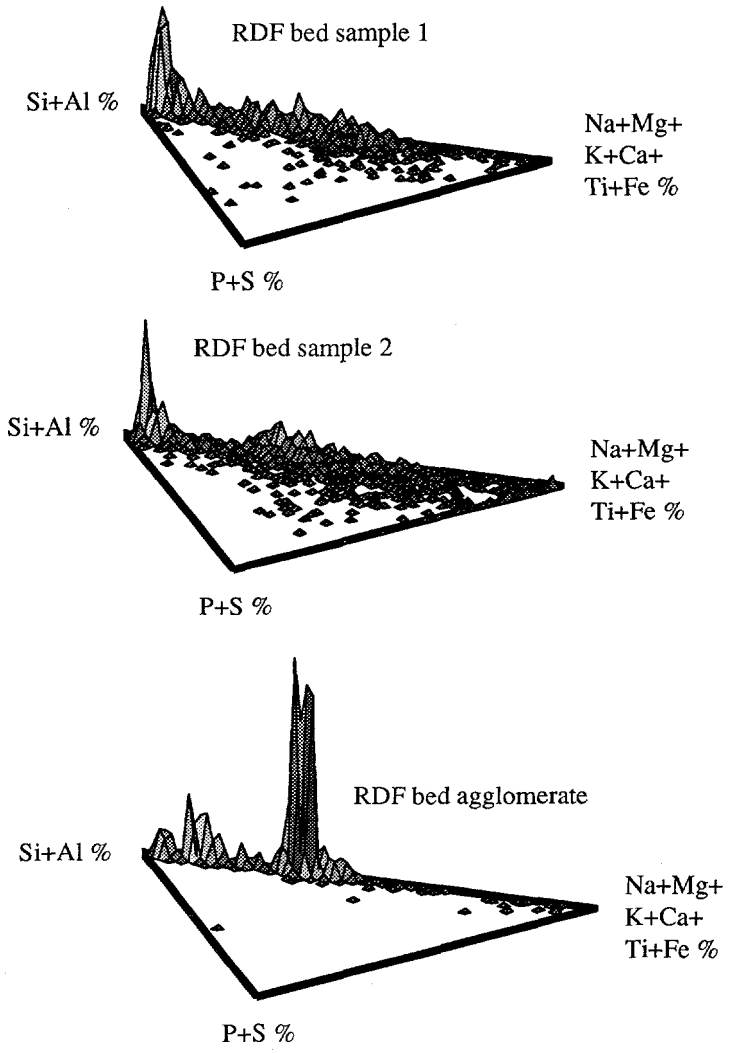


Figure 2. Automated image based SEM/EDAX analyses of RDF bed samples taken from the externally lab scale FB reactor. Sample 1; start of external heating, T_{bed} 800°C Sample 2; middle of heating stage, T_{bed} 940°C. Agglomerate; end of heating stage, T_{aggl} 990°C.

Some initial semi-quantitative SEM/EDAX analyses based on automated image analysis were done in Oulu University (LIEKKI project 321). Such an analysis is shown in figure 2 for the RDF samples. At the top is shown the analysis of the ash layer on the bed particles in the sample, taken at the starting point of the

external heating period. The temperature in the bed was at this point 800°C. The middle ternary diagram shows the analysis of a sample taken from the bed at 940°C and the diagram at the bottom shows the analysis of the bed agglomerate. Each point in the ternary diagram represents one analysis point in the sample. A total of some 1000 analyses points are shown in each diagram.

The results indicate that the ash layer when it at first was formed, was heterogeneous in its chemical composition, but as the agglomeration temperature was approach the heterogeneity decreased and in the final bed agglomerate sample, the ash layer, now forming a glue which held the bed particles together, had a clearly more uniform composition than the original ash layer.

Similar analyses will be done on bed samples taken from the rest of the controlled bed agglomeration tests.

2.3. Conclusions of the results 1996

- An indicative prediction of possible bed agglomeration problems during combustion in a fluidized bed boiler may be achieved with the compression strength based sintering test.

  In five cases out of ten, the bed agglomeration temperature T_{aggl}, detected with the lab scale FB reactor, and the sintering temperature, T_{sint} detected with the compression strength based sintering test, correlated fairly well.

  In two cases a lower T_{aggl} was detected than the T_{sint}. This was most probably due to interactions between bed and ash in the FB reactor which couldn't be included in the sintering test.

  In three cases a significantly higher T_{aggl} was detected than the T_{sint}. No clear explanation could be given to these results.

- The formation of a silicon rich viscous liquid phase seems to be one dominating mechanisms for bed agglomeration when quartz is used as a bed material.

  The bed agglomerate analyses made on bed samples from both the full scale tests and the lab scale tests showed that bed particles most often were covered with a layer, consisting of elements originating both in the fuel (calcium, potassium, iron, sodium) and in the bed material (silicon). This layer seemed to be the cause for the formation of bed agglomerates.

  Automated image based SEM/EDAX analyses of bed samples taken from the controlled bed agglomeration tests indicated that the layer on the bed particles

was at first heterogeneous in composition but turned homogeneous as the bed agglomeration temperature was reached.

3. Project reporting 1996.

Reviewed journal articles:

1. Backman, R., Skrifvars, B-J., Hupa, M., Siiskonen, P., Mäntyniemi, J.: Fluegas and dust chemistry in recovery boilers with high levels of chlorine and potassium, JPPS Vol. 22, No 4, April 1996.

2. Ots, A., Parve, T., Skrifvars, B-J., Hupa, M.: Fouling characteristics of Estonian oil-shale ashes, J. Institute of Energy, Vol. 69, No 12, Dec. 1996

Reviewed conference proceedings:

3. Skrifvars, B-J., Hupa, M., Moilanen, A., Lundqvist, R.: Characterization of biomass ashes, in the Engineering Foundation Conference Proceedings "Ash behavior in new energy conversion systems" , (Ed L. Baxter), USA,

4. Nordin, A., Skrifvars, B-J., Öhman, M., Hupa, M.: Agglomeration and defluidization in FBC of biomass fuels - mechanisms and measures for prevention, in the Engineering Foundation Conference Proceedings "Ash behavior in new energy conversion systems" , (Ed: L. Baxter), USA,

5. Nordin, A., Skrifvars, B-J.: Quantification of deposit formation rates as functions of operating conditions and fraction of biomass fuel used in a converted PC boiler (100 MW), in the Engineering Foundation Conference "Ash behavior in new energy conversion systems", (Ed: L. Baxter).

6. Skrifvars, B-J., Sfiris, G., Backman, R., Widegren-Dafgård, K., Hupa, M.: Ash behavior in a CFB boiler during combustion of Salix, in Proceedings of the IEA Conference on Biomass Utilization, Banff, Canada, May, 1996, (Ed: T. Bridgewater).

International conference papers:

7. Skrifvars, B-J., Backman, R., Hupa, M.: Ash chemistry and sintering, ACS Annual Meeting, New Orleans, LA, USA, March 1996..

8. Skrifvars, B-J., Backman, R., Hupa, M., Sfiris, G., Åbyhammar, T., Lyngfelt, A.: Ash behavior in a CFB boiler during combustion of coal, peat or wood, 5th International Conference on CFB, May 1996 Beijing, P. R. China.

9. Skrifvars, B-J., Zevenhoven, C. A. P., Frankenhaeuser, M., Hupa, M.: Sintering tendency of PDF ashes, Fin-Swe Flame days, Aug. 1996, Naantali, Finland

10. Skrifvars, B-J., Backman R., Hupa, M., Sfiris, G., Åbyhammar, T., Lyngfelt, A.: Ash behavior in a CFB boiler during combustion of coal, peat or wood, presented at the IEA/FBC meeting, June 27-29, 1996, Gothenburg, Sweden.

Reports

11. Skrifvars, B.-J.: Sintering tendency of ash mixtures consisting of wood ash and rest ashes from grate fired boilers, Result report prepared for Vattenfall Utveckling AB.

12. Skrifvars, B-J., Hupa, M.: Report 96-8, Sintering tendency of petroleum coke ash, Åbo Akademi University, Turku, Finland.

13. Skrifvars, B-J., Hupa, M., Moilanen, A., Lundqvist, R.: Report 96-7, Characterization of biomass ashes, Åbo Akademi University, Turku, Finland.

Accepted manuscripts

14. Skrifvars, B-J., Backman, R., Hupa, M.: Ash chemistry and sintering, accepted for publication in J. Fuel Processing Technology

15. Skrifvars, B-J., Hupa, M., Anthony E. J.: Sintering tendency of petroleum coke ash, accepted to the 14th FBC conference to be held in Vancouver, Canadea, May 1997

Outlined reports

16. Uusikartano, T., Skrifvars, B-J., Hupa, M.: Database "sintering tendency of fuel ashes", to be published 1997.

314 TUHKAN MUUNTUMINEN LEIJUKERROSKAASUTUKSESSA JA -POLTOSSA: Haitallisten hivenmetallien vapautuminen ja alkalien käyttäytyminen

VTT Aerosolitekniikan ryhmä (VTT Kemiantekniikka, VTT Energia)
PL 1401 (Biologinkuja 7, Espoo)
02044 VTT

Puhelin: (09) 4561
Telefax: (09) 456 7021
Internet: http://www.vtt.fi/ket/aerosol/

Vastaava johtaja: Esko Kauppinen Puh. (09) 456 6165
E-mail: Esko.Kauppinen@vtt.fi

Yhdyshenkilö: Tuomas Valmari Puh. (09) 456 4735
E-mail: Tuomas.Valmari@vtt.fi

Tutkimushenkilöstö v. 1996: Tuomas Valmari
Terttaliisa Lind

Koko hankkeen henkilötyökuukaudet: v. 1995: 26 htkk ja v. 1996: 10 htkk.

LIEKKI 2 -rahoitus vuonna 1995:	700 000 mk
Oma rahoitus vuonna 1995:	470 000 mk
Muu rahoitus vuonna 1995:	150 000 mk
LIEKKI 2 -rahoitus vuonna 1996:	300 000 mk
Oma rahoitus vuonna 1996:	150 000 mk
Muu rahoitus vuonna 1996:	50 000 mk

ABSTRACT

During 1996 the behaviour of alkaline metals (K and Na) during circulating fluidized bed combustion of forest residue was studied in a real-scale plant using aerosol measurement instruments (filters, impactor, DMA). Prior to heat exchangers (850 °C) the ash mass concentration was 1.0 - 1.3 g/Nm^3

with 1 % of ash forming constituents as vapours. At least 98 % of sulphur, over 90 % of sodium and over 80 % of potassium were found in particulate phase prior to heat exchangers. On the other hand, at least 80 % of the chlorine was in vapour phase.

98 % of the ash was in coarse (> 0.3 μm) particles. Coarse ash particles had an irregular surface structure often consisting of fine primary particles. The remaining 2 % was observed in fine particles of about 0.1 μm. Both rounded and cornered (suggesting crystal structure) fine particles were found. The fine particles were composed of alkali chlorides and sulphates, mainly of KCl.

About 80 % of the ash on mass basis was deposited onto heat exchanger surfaces when soot-blowing was not carried out. Practically all of the particles larger than 10 μm were deposited. The deposition was less significant for smaller particles. The fine particle concentration before and after the heat exchangers was the same within the experimental inaccuracy.

The deposited fraction of potassium, sodium and sulphur was about the same than that of the total ash. However, the deposition of chlorine was much lower since the chlorine content was low in the coarse particles that were deposited most effectively.

1. JOHDANTO

Projektissa tutkittiin tuhkan muodostumista ja käyttäytymistä puolalaisen bitumisen kivihiilen ja biomassan normaalipaineisissa leijukerros-prosesseissa. Kokeet puolalaisella hiilellä tehtiin v. 1995 VTT Energian laboratorioskaalan kuplivalla leijupetireaktorilla ja tulokset raportoitiin pääosin viimevuotisessa LIEKKI 2-kirjassa. Vuonna 1996 tutkittiin biomassaa keskittyen alkalimetallien käyttäytymiseen, lähinnä tulistin-pintojen likaantumisen kannalta. Kokeet tehtiin metsätähdettä polttavassa kiertoleijupetivoimalaitoksessa yhdessä haitallisiin raskasmetalleihin keskittyvän EU-JOULE projektin "Sustainable ash utilization" kanssa. Tässä esitettävät yleiset tuhkan muodostumista ja käyttäytymistä koskevat tulokset ovat näiden projektien yhteisiä, kun taas alkalimetalleja koskevat tulokset ovat nimenomaan tämän projektin rahoituksen turvin tehtyjä.

1.1 Tulistinpintojen kuonaantuminen biomassan poltossa

Biomassan leijupetipoltossa esiintyvien agglomeraatio- ja depositio-ongelmien takia on alettu tutkia tuhkaa muodostavien aineiden kuten alkalimetallien käyttäytymistä prosessin aikana. Kivihiileen verrattuna biomassoissa on yleensä suuremmat pitoisuudet alkalimetalleja. Biomassoissa alkalimetallit ovat sitoutuneet polttoaineeseen ainakin osittain helposti höyrystyvässä muodossa, mikä saattaa johtaa merkittävään alkalihöyryjen ja pienten, alle 1 μm alkalikloridi- ja -sulfaattituhkahiukkasten määrään.

Lämmönvaihtimien depositio-ongelmien kannalta on pedistä vapautuvien haitallisten aineiden määrien lisäksi olennaista tietää missä muodossa aineet esiintyvät. Depositiomekanismit ja -nopeudet ovat selkeästi erilaiset höyryille, pienhiukkasille (< 1 μm) sekä suurille tuhkahiukkasille (Raask 1985, Rosner 1986, Baxter 1993, Jokiniemi et al., 1996). Höyryt deposoituvat lämmönvaihtoputken pinnalle tiivistymisen tai kemiallisen reaktion seurauksena. Pienhiukkasten hallitsevat depositiomekanismit ovat termoforeesi sekä Brownin diffuusio kaikkein pienimmille hiukkasille. Suuret tuhkahiukkaset ajautuvat päin lämmönvaihdinpintoja tehokkaasti inertiaalisen ja turbulentin impaktion seurauksena. Ne kuitenkin saattavat pompata pois ellei joko depositiokerroksen pinta tai törmäävän hiukkasen pinta muodostu takertuvasta, alhaisen viskositeetin omaavasta aineesta. Tälläinen takertumista edistävä pinta voi muodostua törmäävän hiukkasen pinnalle tai lämmönvaihdinpinnalle aiemmin deposoituneista höyryistä sekä alkalikloridi- ja -sulfaattipienhiukkasista. Kaliumkloridien ja sulfaattien onkin havaittu merkittävästi rikastuvan tulistindepositiokerroksiin biomassan poltossa (Miles et al. 1996).

Tämän projektin tavoitteena oli selvittää missä muodossa alkalimetallit esiintyvät ennen deposoitumistaan tulistimiin metsätähteen kiertoleijupoltossa sekä kuinka suuri osa eri muodoissa esiintyvistä alkalimetalleista deposoitui lämmönvaihtimiin. Natriumin, kaliumin, kloorin ja rikin pitoisuudet höyryissä ja erikokoisissa tuhkahiukkasissa mitattiin prosessisyklonin jälkeen ennen lämmönvaihtimia (850 °C) suodatin- ja impaktorimittauksilla. Vastaavasti mitattiin lämmönvaihtimien jälkeen kyseisten aineiden pitoisuudet erikokoisissa tuhkahiukkasissa. Vertaamalla tuloksia eri mittauspaikoilta voitiin arvioida höyryjen ja erikokoisten hiukkasten jäämistä lämmönvaihdinpinnoille kun nuohous ei ollut päällä.

2. TUTKIMUS VUONNA 1996

2.1. Koejärjestelyt

Tuhkan muodostumista ja alkalien käyttäytymistä biomassan poltossa selvitettiin maalis-huhtikuussa 1996 tehdyissä kokeissa metsätähdettä (taulukko 1) polttavassa kiertoleijupetivoimalaitoksessa. Näytteenotto-paikkoja oli kaksi, prosessisyklonin jälkeen ennen lämmönvaihtimia (savukaasun lämpötila ≈ 850 °C) sekä lämmönvaihtimien jälkeen (≈ 160 °C). Tuhkahiukkasten kokojakaumat mitattiin alipaineimpaktorilla (BLPI) ja sähköisellä liikkuvuusanalysaattorilla (DMA). Lisäksi ennen lämmönvaihtimia mitattiin kaasumaisten ja hiukkasina olevan tuhkaa muodostavan aineen pitoisuudet suodatinkeräyksillä. Pyyhkäisyelektroni-mikroskooppia (SEM) varten kerättiin näytteitä yksittäisistä hiukkasista lämmönvaihtimien jälkeen polykarbonaattisuodattimille.

Näytteenkeräys tapahtui seuraavasti:

a) Ennen lämmönvaihtimia (kuva 1)

Savukaasu imettiin esisyklonin läpi, joka keräsi suuremmat kuin n. 3 µm hiukkaset savukaasun lämpötilassa (850 °C). Sykloniin kerättyjen hiukkasten kokojakauma mitattiin laserdiffraktiomenetelmällä. Esisyklonin jälkeen savukaasunäyte ohjattiin huokoisesta putkesta valmistettuun laimennus-

Taulukko 1. Kokeissa käytetyn metsätähteen koostumus.

	Pitoisuus kuiva-aineessa, paino-%.
C	52
H	6.3
N	0.6
S	0.04
Cl	0.025
K	0.15
Na	0.02
Tuhka	2.1

Kosteus 44 - 49 %.

sondiin, jossa kaasu laimennettiin ja jäähdytettiin n. 120 °C lämpötilaan. Suodatinkeräyksiä tehtäessä (kuva 1.a) syklonin ja laimennussondin väliin oli sijoitettu kvartsikuidusta valmistettu kuumasuodatin, joka keräsi alle 3 µm hiukkasina 850 °C:ssä esiintyvän tuhkan. Laimennussondin jälkeen sijoitetulle polykarbonaattisuodattimelle (Nuclepore) kerättiin kuumasuodattimen läpäissyt ja jäähdytyksen aikana tiivistynyt tuhkaa muodostava aines, eli 850 °C:ssä höyrynä esiintynyt tuhkaa muodostava aines.

BLPI-keräyksiä tehtäessä (kuva 1.b) impaktori oli sijoitettu laimennussondin jälkeen n. 120 °C lämpötilaan, jolloin myös savukaasussa höyryinä ollut tuhkaa muodostava aines esiintyi pienhiukkasina.

b) Lämmönvaihtimien jälkeen (kuva 2)

Impaktorimittaukset tehtiin suoraan savukanavasta. Impaktorin edessä oli esisykloni, joka keräsi yli 5 µm hiukkaset. DMA-mittaukset ja SEM-näytteiden keräykset tehtiin laimennetusta ja 25 °C lämpötilaan jäähdytetystä savukaasusta. Laimennus ja jäähdytys toteutettiin yhdellä (laimennussuhde 1:7) tai kahdella peräkkäisellä (laimennussuhde 1:70) ejektorityyppisillä laimentimella.

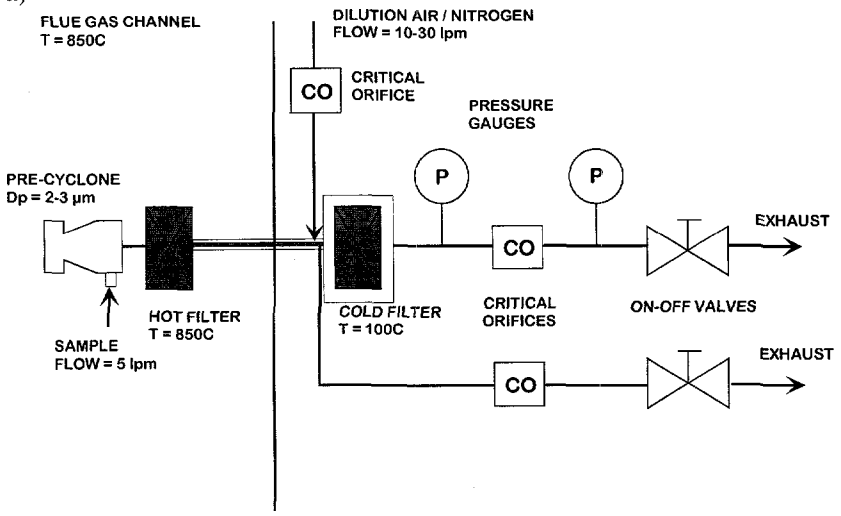
Natriumin, kaliumin, kloorin ja rikin pitoisuudet esisyklonista sekä BLPI- ja suodatinnäytteistä analysoitiin Gentin yliopistossa Belgiassa prof. Maenhautin johdolla. Natrium, kalium ja kloori analysoitiin neutroniaktivointianalyysillä (INAA) sekä rikki PIXE-menetelmällä (protoni-indusoitu gammaemissio). Poikkeuksena olivat kvartsikuitusuodattimet, joista analyysit tehtiin ionikromatografilla (IC). Polykarbonaattisuodattimille (Nuclepore) kerättyjä elektronimikroskooppinäytteitä tutkittiin NORAN VOYAGER EDS-analysaattorilla varustetulla LEO 982 GEMINI pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM).

2.2. Tuhkahiukkasten kokojakaumat sekä K, Na, S ja Cl-pitoisuudet

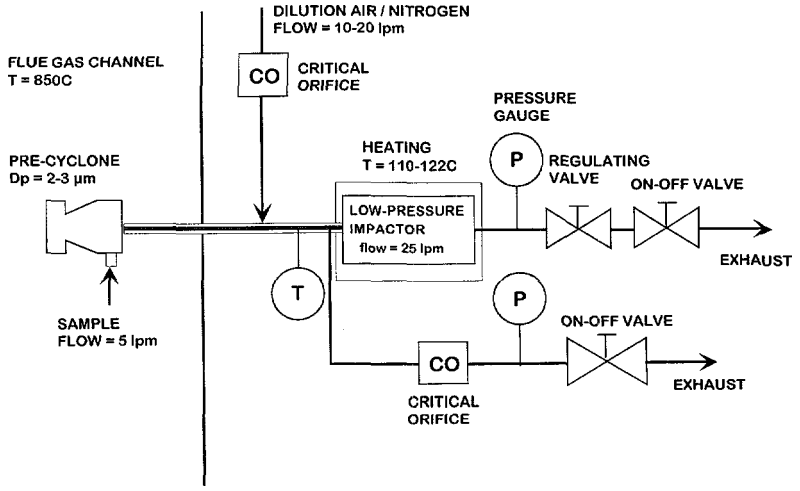
Suodattimilla sekä impaktorilla mitatut tuhkan kokonaismassapitoisuudet sekä kaliumin, natriumin, rikin ja kloorin pitoisuudet on esitetty taulukoissa 2 ja 3. Kukin mittaus suoritettiin kahteen kertaan ja molemmat tulokset on esitetty taulukoissa. Rikin pitoisuudet eri mittausten välillä vaihtelivat

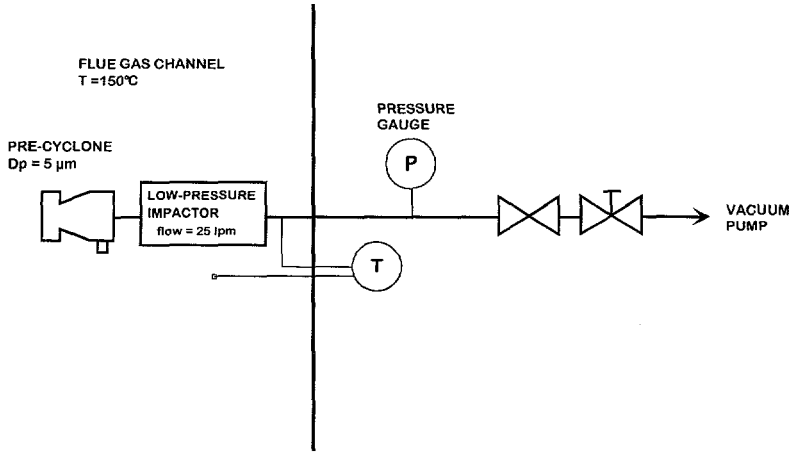
Kuva 1. Ennen lämmönvaihtimia käytetty mittauslaitteisto.
a) Suodatinkeräyksissä käytetty laitteisto.
b) Kokojakaumamittaksissa käytetty impaktorilaitteisto.

a)



b)





Kuva 2. Lämmönvaihtimien jälkeen käytetty impaktorimittauslaitteisto.

huomattavasti enemmän kuin muiden tutkittujen aineiden. Taulukoihin on laskettu myös kuinka suuren osan alkalimetalleista S ja Cl riittäisivät sitomaan, jos kaikki S ja Cl olisivat alkalisulfaatteina (K_2SO_4 ja Na_2SO_4) ja -klorideina (KCl ja NaCl).

Taulukko 2. Tuhkan pitoisuudet ennen lämmönvaihtimia (850 °C) suodatinkeräysten perusteella. Lisäksi on laskettu kuinka suuren osan alkalimetalleista S ja Cl riittäisivät sitomaan, jos kaikki S ja Cl olisivat alkalisulfaatteina (K_2SO_4 ja Na_2SO_4) ja -klorideina (KCl ja NaCl).

	Kvartsikuitu-suodattimen läpäissyt		**Kvartsikuitu-suodatin**		**Esisykloni**		**Yhteensä**	
Tulkinta	höyryjä		<3 µm hiukkasia (mahdollisesti myös höyryjä)		>3 µm hiukkasia			
	Mittaus: 1	2	Mittaus: 1	2	Mittaus: 1	2	Mittaus: 1	2
Massa, mg/Nm^3	15.5	13.0	99	163	1146	1024	1260	1201
K, mg/Nm^3	4.2	4.2	2.7	10.1	44.8	55.8	51.8	70.1
Na, mg/Nm^3	0.2	0.2	0.4	1.6	12.8	14.6	13.4	16.4
S, mg/Nm^3	1.0	0.1	2.9	6.2	42.8	22.6	46.7	28.9
Cl, mg/Nm^3	4.1	4.6	0.04	0.07	< 0.8	< 0.6	4 - 5	5
$(K+Na)_{mol}$ / $(2*S + Cl)_{mol}$	0.66	0.87	0.47	0.84	0.64	1.48	0.63	1.31

Taulukko 3. Impaktorilla mitatut tuhkan pitoisuudet eri kokoluokissa ennen ja jälkeen lämmönvaihtimia. Ennen lämmönvaihtimia höyrynä ollut tuhkaa muodostavan aineen annettiin tiivistyä näytteenkeräyksessä ja se esiintyy lähinnä kokoluokassa alle 0.3 µm. Lisäksi on laskettu kuinka suuren osan alkalimetalleista S ja Cl riittäisivät sitomaan, jos kaikki S ja Cl olisivat alkalisulfaatteina (K_2SO_4 ja Na_2SO_4) ja -klorideina (KCl ja NaCl).

Ennen lämmönvaihtimia, 850 °C.

	< 0.3 µm		**> 0.3 µm**		**Yhteensä**	
	Mittaus:		**Mittaus:**		**Mittaus:**	
	1	**2**	**1**	**2**	**1**	**2**
Massa, mg/Nm^3	23	25	1025	1282	1048	1307
K, mg/Nm^3	7.7	10.1	41.6	43.8	49.3	53.9
Na, mg/Nm^3	0.8	0.8	11.5	11.9	12.4	12.7
S, mg/Nm^3	1.0	0.4	56.4	59.1	57.4	59.5
Cl, mg/Nm^3	6.7	10.0	2.6	3.4	9.3	13.4
$(K+Na)_{mol}$ / $(2*S + Cl)_{mol}$	0.92	0.95	0.44	0.43	0.47	0.47

Lämmönvaihtimien jälkeen 160 °C.

	< 0.3 µm		**> 0.3 µm**		**Yhteensä**	
	Mittaus:		**Mittaus:**		**Mittaus:**	
	1	**2**	**1**	**2**	**1**	**2**
Massa, mg/Nm^3	14	23	308	209	322	232
K, mg/Nm^3	4.7	7.7	10.2	10.3	14.9	18.1
Na, mg/Nm^3	0.5	0.9	2.6	2.4	3.1	3.3
S, mg/Nm^3	0.9	1.5	5.9	9.4	6.9	10.8
Cl, mg/Nm^3	3.5	6.0	4.8	4.6	8.4	10.6
$(K+Na)_{mol}$ / $(2*S + Cl)_{mol}$	0.88	0.91	0.74	0.51	0.77	0.62

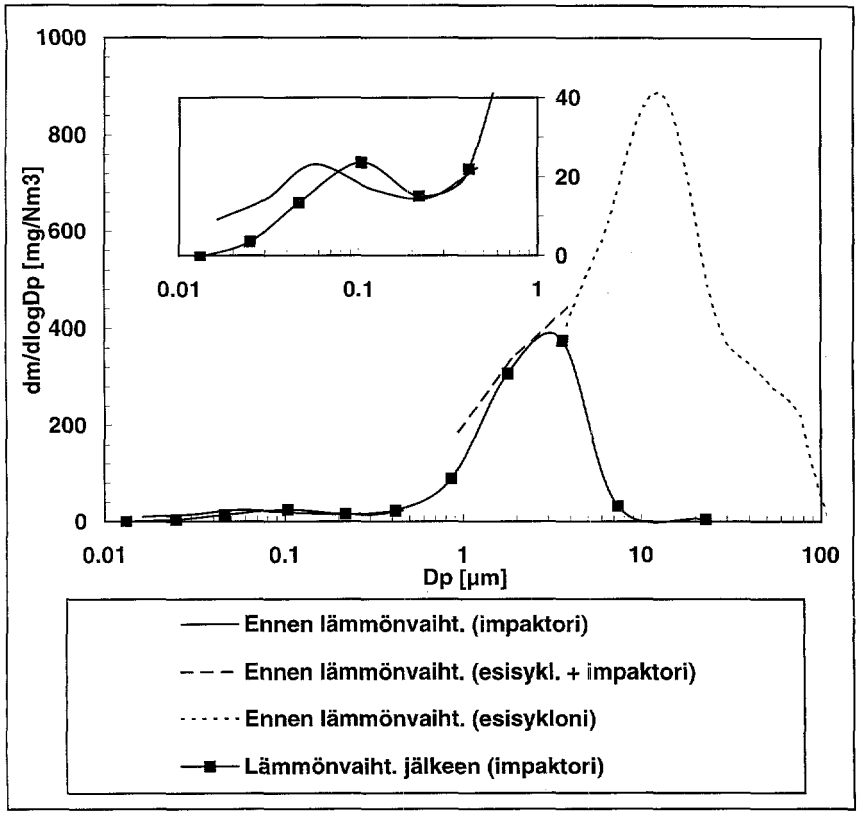
Tuhkan kokonaispitoisuus savukaasussa ennen lämmönvaihtimia oli 1000 - 1300 mg/Nm^3, josta noin 1 % oli suodatinkeräysten perusteella kaasumaisina yhdisteinä (läpäisivät kvartsikuitusuodattimen). Suodatinkeräysten perusteella natriumista ja rikistä oli ennen lämmönvaihtimia höyryinä alle 2 % ja kaliumistakin alle 10 %. Kloorista sen sijaan esiintyi höyryinä ainakin 85 %. Suodatinkeräysten avulla määritetyt höyryosuudet saattavat olla liian pieniä siksi, että kvartsikuitusuodattimen kanssa reagoivat höyryt lasketaan virheellisesti hiukkasiksi eikä höyryiksi.

Impaktorilla mitatut tuhkahiukkasten kokojakaumat on esitetty kuvassa 3. Kokojakauma on selkeästi kaksihuippuinen. Ennen lämmönvaihtimia 98 % tuhkasta on karkeissa, yli 0.3 µm hiukkasissa (taulukko 3). Loput 2 % on höyrystyneistä yhdisteistä muodostuneita alle 0.3 µm hiukkasia. Tämä kokoluokka sisältää myös pääosan höyryistä, jotka tiivistyivät näytteenkeräyksessä. Alle 0.3 µm kokoluokassa esiintyi kaliumista vajaat 20 %, natriumista 6 - 7 % ja rikistä 1 - 2 prosenttia. Kloorista yli 70 % oli tässä kokoluokassa. Alkalimetalleja on alle 0.3 µm kokoluokassa suunnilleen sen verran kuin mitä ko. kokoluokassa esiintyvä rikki ja kloori riittävät sitomaan. Pienhiukkasissa ei myöskään ole analyysitulosten perusteella merkittävästi muita epäorgaanisia aineita, joten alle 0.3 µm hiukkaset koostuvat lähes yksinomaan alkaliklorideista ja -sulfaateista. Vallitseva yhdiste pienhiukkasissa on KCl. Karkeissa hiukkasissa alkalimetalleja ei ole riittävästi kaiken rikin ja kloorin sitomiseen, joten rikkiä ja klooria täytyy esiintyä myös muissa yhdisteissä.

Lämmönvaihtimien jälkeen savukaasun tuhkapitoisuus oli 200 - 300 mg/Nm^3. Tuhkan kokojakauma lämmönvaihtimien jälkeen on samankaltainen kuin ennen lämmönvaihtimia kokoalueella alle 3 µm (kuva 3). Tätä suurempia hiukkasia on kuitenkin selvästi vähemmän kuin ennen lämmönvaihtimia. Yli 10 µm hiukkasista käytännössä kaikki jäivät lämmönvaihtimiin.

Taulukossa 4 on laskettu lämmönvaihtimiin jäänyt osuus käyttäen ajallisesti lähimpänä toisiaan olleita impaktorimittauksia (jälkimmäinen mittaus lämmönvaihtimien jälkeen ja ensimmäinen ennen lämmönvaihtimia), joiden välinen aikaero oli 40 minuuttia. Karkeista tuhkahiukkasista (> 0.3 µm) jäi 80 % lämmönvaihtimiin, kun nuohous ei ollut päällä. Tässä kokoluokassa jäi myös rikistä, kaliumista ja natriumista lämmönvaihtimiin noin 80 %. Alle 0.3 µm kokoluokassa depositio oli vähäistä. Pitoisuudet lämmönvaihtimien jälkeen olivat samaa luokkaa kuin ennen lämmönvaihtimia. Erot johtuvat (varsinkin rikin tapauksessa) enemmänkin pitoisuuksien ajallisesta vaihtelusta kuin depositiosta lämmönvaihtimiin.

Ennen lämmönvaihtimia lähes yksinomaan höyryinä esiintynyt kloori käyttäytyy impaktorimittauksissa selkeästi eri tavalla kuin muut tutkitut aineet, jotka olivat pääosin hiukkasiin sitoutuneita jo ennen lämmönvaihtimia. Kloorin pitoisuus yli 0.3 µm kokoluokassa oli isompi mitattaessa



Kuva 3. Tuhkahiukkasten kokojakaumat metsätähteen kiertoleijupoltossa ennen ja jälkeen lämmönvaihtimia. Ennen lämmönvaihtimia kokoluokka < 0.7 µm määritettiin impaktorilla, kokoluokka > 3 µm esisyklonista laserdiffraktiomenetelmällä, sekä näiden väliin jäävä alue edellisten summana. Lämmönvaihtimien jälkeen esisykloniin kerätty osuus puuttuu (10 % kokonaismassasta), joten tehokkaasti lämmönvaihtimiin deposoituvien hiukkasten alaraja on hieman korkeampi (n. 10 µm) kuin mitä kuvasta voisi päätellä.

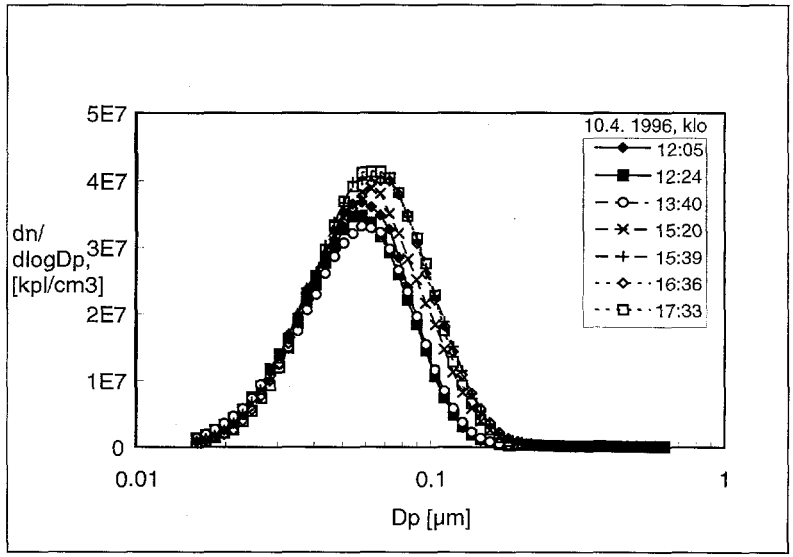
lämmönvaihtimien jälkeen, jolloin kloorihöyryt jäähtyivät hitaasti lämmönvaihtimissa ja niillä oli aikaa reagoida kemiallisesti karkeiden tuhkahiukkasten kanssa. Nopeassa jäähdytyksessä (näytteen keräys ennen lämmönvaihtimia) kloorista suurempi osa tiivistyy pienhiukkasiksi. Kloorin

Taulukko 4. Pitoisuudet savukaasussa impaktorimittauksissa lämmönvaihtimien jälkeen prosentteina pitoisuuksista ennen lämmönvaihtimia.

	< 0.3 µm, %	> 0.3 µm, %	Yhteensä, %
Massa	98	20	22
K	100	25	37
Na	107	21	27
S	143	17	19
Cl	89	178	114

kokonaispitoisuus oli mittaustarkkuuden rajoissa sama lämmönvaihtimien ylä- ja alapuolella, joten kloorin depositio lämmönvaihtimiin oli vähäistä.

Lämmönvaihtimien jälkeen mitattiin myös tuhkahiukkasten lukumäärä-kokojakauma DMA:lla. Hiukkaspitoisuus lämmönvaihtimien jälkeen on noin 10^7 hiukkasta/cm^3 ja hiukkasten keskikoko on 0.06 - 0.07 µm (kuva 4). Karkeiden tuhkahiukkasten lukumäärä on mitätön verrattuna pienhiukkasten määrään huolimatta siitä, että ne muodostavat yli 90 % tuhkan massasta.



Kuva 4. DMA:lla määritetty tuhkahiukkasten lukumääräkokojakauma metsätähteen kiertoleijupoltossa lämmönvaihtimien jälkeen.

2.3. Pyyhkäisyelektronimikroskooppianalyysit

Kuvassa 5 on esitetty SEM-kuvia lentotuhkahiukkasista. Karkeat hiukkaset ovat pääasiassa epäsäännöllisen muotoisia agglomeraatteja. Niiden pinta on usein muodostunut pienemmistä hiukkasista, jotka ovat osittain sintraantuneet ja sulaneet yhteen. Pienet, alle 0.3 µm hiukkaset ovat muodoltaan pääasiassa pyöreähköjä. Osa pienhiukkasista on kuitenkin kulmikkaita, mikä viittaa niiden muodostuvan kiteisestä aineesta.

2.4. Johtopäätökset

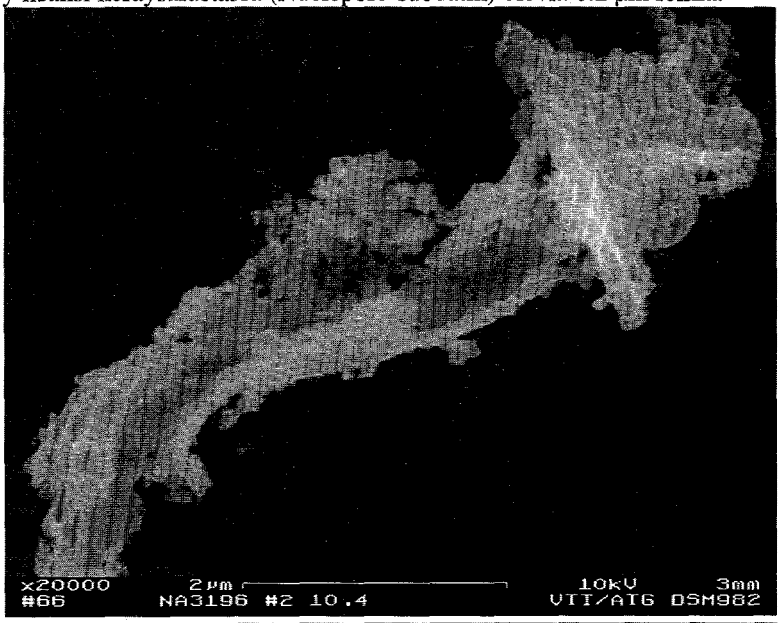
Tuhkaa muodostavan aineen pitoisuus ennen lämmönvaihtimia 850 °C lämpötilassa oli 1.0 - 1.3 g/Nm^3, josta 1 % esiintyi höyryinä. Höyryt sisälsivät lähinnä kaliumia ja klooria. Prosessissa muodostuneiden tuhkahiukkasten kokojakauma oli kaksihuippuinen. Pääosa tuhkasta muodostui karkeista, 1 - 100 µm pintarakenteeltaan epäsäännöllisen muotoisista agglomeraateista. Näiden osuus kaiken tuhkaa muodostavan aineen massasta oli 98 % ennen lämmönvaihtimia. Prosessin aikana höyrystyneistä yhdisteistä muodostui pieniä, 0.1 µm kokoisia alkalikloridi ja -sulfaattihiukkasia (pääasiassa kaliumkloridia).

Tutkituista neljästä epäorgaanisesta alkuaineesta vain kloorista valtaosa (ainakin 80 %) esiintyi höyryinä ennen lämmönvaihtimia. Suodatinkeräysten perusteella natriumista ja rikistä yli 98 % ja kaliumistakin yli 90 % esiintyi hiukkasiin sitoutuneina. Suodatinkeräyksiin perustuvat arviot voivat olla liian korkeita, jos höyryt reagoivat kvartsikuitusuodatinmateriaalin kanssa. Kuitenkin rikistä yli 98 %, natriumista yli 90 % ja kaliumistakin ainakin 80 % oli hiukkasiin sitoutuneina ennen lämmönvaihtimia impaktorikeräysten perusteella.

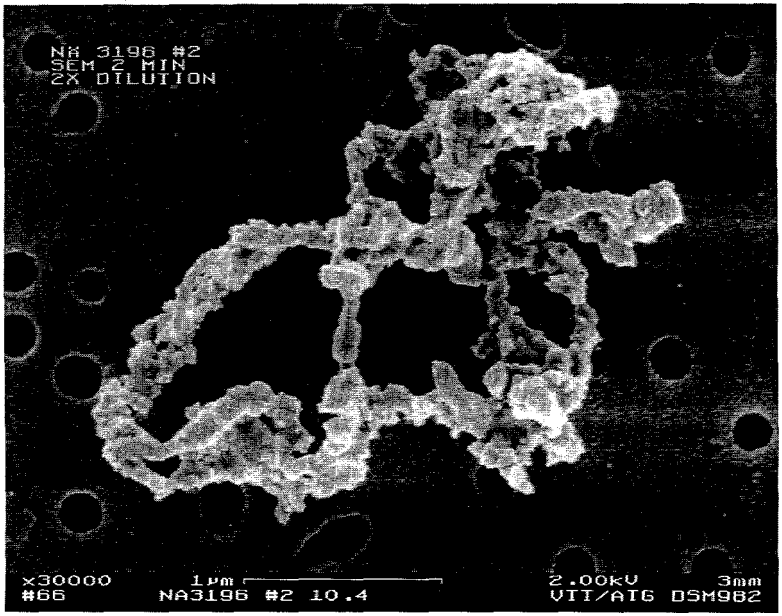
Muodostuneesta tuhkasta noin 80 % jäi lämmönvaihtimiin, kun nuohous ei ollut päällä. Lämmönvaihtimiin jäivät isot tuhkahiukkaset. Yli 10 µm hiukkasista käytännössä kaikki jäivät lämmönvaihtimiin. Sen sijaan pienhiukkasten (alle 0.3 µm) osalta pitoisuudet lämmönvaihtimien jälkeen olivat mittaustarkkuuden rajoissa samoja kuin ennen lämmönvaihtimia. Kaliumista, natriumista ja rikistä deposoitui lämmönvaihtimiin suunnilleen sama osuus kuin keskimääräisestä tuhkasta. Sen sijaan kloorin depositio oli vähäistä, koska kloorin pitoisuus oli pieni tehokkaimmin deposoituvissa

Kuva 5. SEM-kuvia metsätähteen kiertoleijupoltossa muodostuneista karkeista (kuvat a-c) sekä pienistä (kuva d) tuhkahiukkasista. Kaikissa kuvissa näkyy lisäksi keräysalustassa (Nuclepore-suodatin) olevia 0.2 µm reikiä.

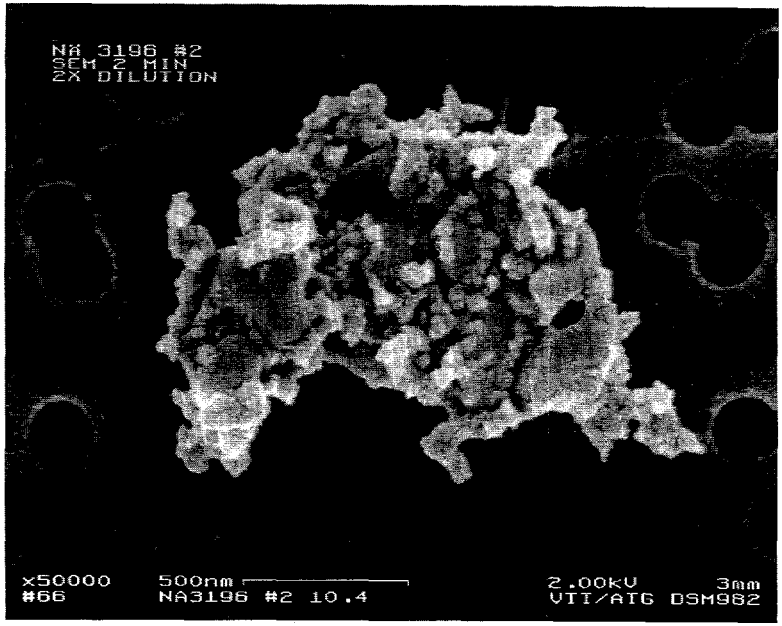
a)



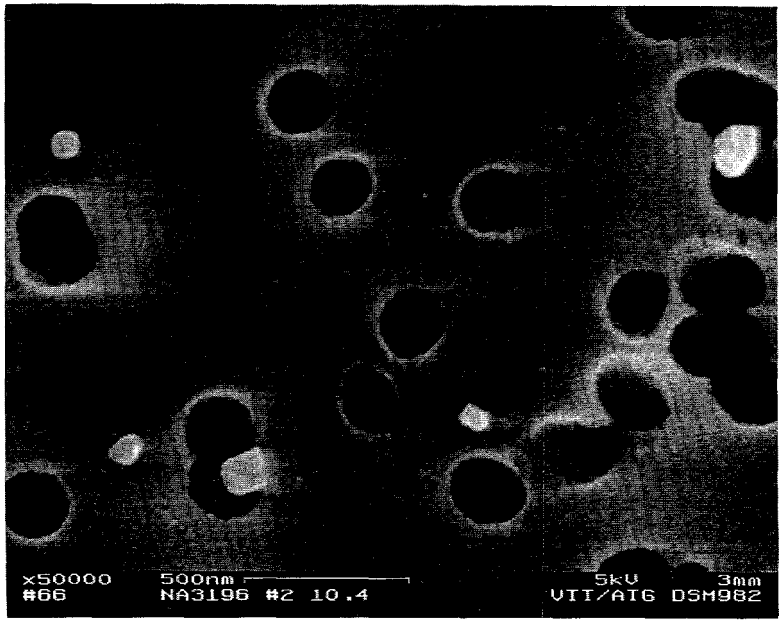
b)



c)


NA 3196 #2
SEM 2 MIN
2X DILUTION
x50000 500nm 2.00kV 3mm
#66 NA3196 #2 10.4 VTT/AIG DSM982

d)


x50000 500nm 5kV 3mm
#66 NA3196 #2 10.4 VTT/AIG DSM982

karkeissa tuhkahiukkasissa. Alkalikloridien ja -sulfaattien havaittu voimakas rikastuminen tulistindepositioihin biomassan poltossa (Miles et al., 1996) viittaa siihen, että ne eivät irtoa tulistimilta nuohouksen aikana kovinkaan tehokkaasti verrattuna muihin tuhkayhdisteisiin.

Lähdeviitteet

Baxter, Larry L. (1993) Ash deposition during biomass and coal combustion: A mechanistic approach. *Biomass and Bioenergy*, **4**, 85-102.

Jokiniemi, J.K., Pyykönen, J., Lyyränen, J., Mikkanen, P. ja Kauppinen, E.I. (1996). Modelling Ash Deposition During the Combustion of Low Grade Fuels. *Applications of Advanced Technology to Ash-Related Problems in Boilers.* Proceedings of the Engineering Foundation Conference, Waterville Valley, New Hampshire, 16 - 21 July 1995. Ed. L. Baxter ja R. DeSollar, Plenum Press, New York, s. 591-615.

Miles, T.R., Miles, T.R. Jr., Baxter, L.L., Bryers, R.W., Jenkins, B.M. and Oden, L.L. (1996). Boiler deposits from firing biomass fuels. *Biomass and Bioenergy* 10, 125-138.

Raask, E. (1985). *Mineral Impurities in Coal Combustion.* Hemisphere Publishing Corporation.

Rosner, D.E. (1986). *Transport Processes in Chemically Reacting Flow Systems.* Butterworth-Heinemann.

3. RAPORTTILUETTELO

Projektin puitteissa on kirjoitettu seuraavat julkaisut:

Lind, T., Kauppinen, E., Kurkela, J., Maenhaut, W., Shah, A., ja Huggins, F. (1995). *Mineral, sorbent and sulphur interactions in real-scale CFBF.* Proceedings of the 13th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Orlando, Florida, May 7-10, 1995. The American Society of Mechanical Engineers, s. 1129-1136.

Lind, T., Kauppinen, E., Maenhaut, W., Shah, A., ja Huggins, F. (1996). Ash vaporization in circulating fluidized bed coal combustion. *Aerosol Science and Technology* 24:135-150.

Valmari, T., Kauppinen, E.I., Lind, T.M., Kurkela, M. ja Zilliacus R. (1996). Studies on Ash Species Release During the Pyrolysis of Solid Fuels With a Heated Grid Reactor. *Applications of Advanced Technology to Ash-Related Problems in Boilers.* Proceedings of the Engineering Foundation Conference, Waterville Valley, New Hampshire, 16 - 21 July 1995. Ed. L. Baxter ja R. DeSollar, Plenum Press, New York, s. 265-280.

317 HIUKKASPITOISUUDEN REAALIAIKAINEN MITTAAMINEN KORKEASSA LÄMPÖTILASSA

Tampereen teknillinen korkeakoulu
Fysiikan laitos
PL 692
33101 Tampere

Puhelin: 03-365 2111
Telefax: 03-365 2600

Vastaava johtaja: Jorma Keskinen Puh. (03) 365 2676
E-mail: keskinen@ee.tut.fi
Yhdyshenkilö: Jukka Hautanen Puh. (03) 365 2599
E-mail: hautanen@ee.tut.fi

Tutkijat: Jukka Hautanen
Ari Laitinen

Hankkeen henkilötyökuukaudet: v. 1995 12 htkk ja v. 1996 12 htkk
Hankkeen kokonaiskesto: 1.1.1995 - 31.12.1996

LIEKKI 2 rahoitus vuonna 1995: 330 000
Oma rahoitus vuonna 1995: 100 000

LIEKKI 2 rahoitus vuonna 1996: 250 000
Oma rahoitus vuonna 1996: 80 000

ABSTRACT

The aim of this project is to develope a new method for continuous aerosol particle concentration measurement at elevated temperatures (up to 800-1000 °C). The measured property of the aerosol particles is the so called Fuchs surface area. This quantity is relevant for diffusion limited mass transfer to particles.

The principle of the method is as follows. First, aerosol particles are charged electrically by diffusion charging process. The charging takes place at high temperature. After the charging, aerosol is diluted and cooled. Finally, aerosol particles are collected and the total charge carried by the aerosol particles is measured. Particle collection and charge measurement take place at low temperature.

Benefits of this measurement method are: particles are charged in-situ, charge of the particles is not affected by the temperature and pressure changes after sampling, particle collection and charge measurement are carried out outside the process conditions, and the measured quantity is well defined.

The results of this study can be used when the formation of the fly ash particles is studied. Another field of applications is the study and the developement of gasification processes. Possibly, the method can also be used for the monitoring the operation of the high temperature particle collection devices.

1. JOHDANTO JA KUVAUS PROJEKTIN TAUSTASTA

Poltto- ja kaasutusprosesseissa syntyvät pienhiukkaset ovat merkittäviä prosessien eri vaiheissa tapahtuvien reaktioiden (kondensoituminen, heterogeeniset reaktiot) kannalta. Useissa tapauksissa reaktion kinetiikan määrää aineensiirto hiukkasten pinnan ja kaasufaasin välillä. Perinteisesti tämä voidaan määrittää, kun tunnetaan hiukkasten pitoisuus ja kokojakauma. Hiukkasten kokojakauman mittaaminen vaikeissa olosuhteissa (esim. korkea lämpötila) on usein ylivoimaisen vaikeaa tai ainakin suuritöistä.

Prosesseissa, joissa kuuma kaasu johdetaan kaasuturbiinille, hiukkaspitoisuuden mittaaminen 600-1000 °C lämpötilassa on tärkeää jo suodattimien toiminnan valvomiseksi.

Yhteistä edellisille esimerkeille on tarve saada relevanttia ja hyvin määriteltyä mittaustietoa hiukkaspitoisuudesta korkeassa lämpötilassa. Seuraavassa esitetään menetelmä Fuchsin pinta-alan mittaamiseksi aina 800-1000 °C lämpötiloihin asti.

1.1 Aineensiirron kannalta relevantti hiukkaspitoisuus

Siirtyvän kokonaismassan ratkaisevat siirtyvän aineen pitoisuus ja materiaali, hiukkasten pitoisuus, hiukkaskoko ja -materiaali, sekä kaasun ja hiukkasten väliset reaktiot. Tietyllä hetkellä tietyn kokoisiin (D_p) hiukkasiin siirtyvä kokonaismassavirta tilavuusyksikössä saadaan kertomalla yhteen hiukkaseen siirtyvä ainevirta $J(D_p)$ hiukkasten lukumääräpitoisuudella $N(D_p)$ [cm-3].

$$N_F = J(D_p)N(D_p) \qquad (1)$$

Hiukkasiin kokonaisuudessaan siirtyvä ainemäärä (tilavuusyksikössä) saadaan integroimalla (1) yli koko hiukkaskokoalueen. Integroimalla N_F yli koko hiukkaskokoalueen saadaan suure, jota joskus kutsutaan hiukkasten Fuchsin pinta-alaksi (tässä edelleen kaasun tilavuusyksikköä kohti). Tämä on hyvin relevantti hiukkaspitoisuuden mitta, sillä se kuvaa hiukkasten potentiaalia ottaa vastaan diffuusiolla tapahtuvaa aineen siirtoa kaasufaasista (esim. kondensaatio tai katalyysireaktio). Tämä ei ole sama kuin hiukkasten kokonaispinta-ala, koska $J(D_p)$ ei ole verrannollinen hiukkasen alaan kuin aivan pienillä hiukkasilla.

1.2 Mittausmenetelmistä

Savukaasujen hiukkaspitoisuutta tutkitaan yleensä keräävillä menetelmillä, joilla mitataan massapitoisuutta. Kokojakauman mittaamiseen käytetään (alipaine)kaskadi-impaktoria, jolla saadaan gravimetrisen analyysin avulla massakokojakauman keskiarvo mittausajalta (esim. Kauppinen and Pakkanen, 1990). Ongelmana suurissa lämpötiloissa on hankala mittaustapahtuma, hiukkasten pomppaaminen keräysalustoilta sekä mahdolliset (tiivistymis-) reaktiot, kun kerätty näyte jäähdytetään.

Hiukkasten Fuchsin pinta-ala voidaan laskea, jos mitataan kokojakauma. Suure voidaan kuitenkin mitata suorempaankin: periaatteena on lisätä kaasuun sellaista ainetta A, joka siirtyy hiukkasfaasiin diffuusiomekanismilla ja joka voidaan detektoida. Gäggeler et al. (1989) ovat esittäneet menetelmän joka perustuu radioaktiivisten molekyylien käyttöön. Kyseinen menetelmä on herkkä pienillekin hiukkaspitoisuuksille, mutta samalla suhteellisen monimutkainen. Eräs ongelma on radioaktiivisen lähteen käyttö.

TTKK:n fysiikan laitoksen tutkimusryhmä on aiemmin käyttänyt hiukkasten diffuusiovarautumiseen perustuvaa laitetta vastaavan suureen mittaamiseen huoneenlämpötilassa (Keskinen et al. 1991). Menetelmä perustuu siihen, että käytetään unipolaarisia ioneja siirtyvän aineen A tilalla. Laitteessa tapahtuva diffuusiovarautuminen on juuri edellä kuvattu diffuusiorajoitettu ilmiö.

1.3 Uusi mittauskonsepti

Laitteisto jakautuu kahtia: kuumassa savukaasussa tapahtuva varaaminen ja kanavan ulko-puolella tapahtuva varauksen (sähkövirran) mittaaminen. Ajatuksena on, että varaaminen tapahtuu vallitsevissa olosuhteissa (lämpötila, paine) olevassa unipolaarisessa diffuusiovarausvyöhykkeessa. Tässä vaiheessa hiukkaset saavat sen varaustilan, jonka ko. olosuhteet edellyttävät. Tämän jälkeen näytekaasua voidaan käsitellä (laimentaa, jäähdyttää, laskea painetta, johtaa prosessin ulkopuolelle) siten, että varaus voidaan helpommin mitata. Kun huolehditaan siitä, etteivät hiukkasten seinämähäviöt ole merkittävän suuret, ei kaasun käsittely enää muuta kokonaisvarausta, vaikka hiukkasten pitoisuus ja kokojakauma muuttuvaisivatkin oleellisesti nukleaation ja kondensaation takia.

Esitettävän menetelmän etuna on ettei kokojakaumaa sinänsä tarvitse mitata lainkaan, ja että varauksen mittaus voidaan tehdä halutuissa olosuhteissa. Näytteenottosondi puolestaan on periaatteeltaan yksinkertainen. Periaatteena on, että hiukkasten detektointia ei tarvitse tehdä kuumassa, eikä toisaalta kaasun jäähdyttäminen aiheuta muutoksia tutkittavaan suureeseen.

2.TULOKSET VUONNA 1996

Projektia aloitettaessa v. 1995 arvioitiin, että riittää, kun mitataan hiukkasten tuomaa unipolaarista (yhdenmerkkistä) sähkövirtaa. Vuoden 1996 aikana kuitenkin havaittiin, että korkeassa lämpötilassa hiukkasiin syntyy voimakas bipolaarinen varaus, jota korona ei kuumassa kykene muuttamaan unipolaariseksi. Tämän vuoksi v. 1996 kokeissa on keskitytty mittaamaan hiukkasten tuomaa bipolaarista virtaa.

Vuoden 1996 aikana on mitattu seuraavia asioita: kuumassa tapahtuvan koronapurkauksen vaikutus hiukkasten sähköiseen liikkuvuuteen ja hiukkasten varauslukuun, hiukkasmateriaalin vaikutus termisen varauksen syntymiseen ja termisen varauksen irtoaminen materiaalista.

2.1 Koelaitteet ja mittausjärjestelyt

Varaaja

Varaajassa on käytetty lanka-sylinterigeometriaa. Suurjännite-elektrodi on ohut lanka, joka on tuettuna molemmista päistään. Lanka sijaitsee sylinterinmuotoisen elektrodin sisällä. Koronapurkaus syntyy langan ja sylinterin välille. Tällainen rakenne mahdollistaa koronapurkauksen hallinnan ilman elektrodien jäähdytystä. Haittana on, että elektrodi pitää olla tuettuna molemmista päistä. Toinen haitta on, että sondia ei voi työntää suoraan savukaasukanavaan, vaan näyte pitää tuoda savukaasusta sondiin erillistä lämmitettyä näytelinjaa pitkin.

Hiukkasten detektointi

Unipolaarista varausta voidaan helposti mitata Faradayn-kennolla. Bipolaarisen varauksen mittaamiseen tämä ei kuitenkaan riitä, sillä Faradayn kennolla voidaan mitata vain hiukkasten tuomaa nettovarausta. Bipolaarinen varaus on mahdollista mitata sähköisellä liikkuvuusanalysaattorilla, jossa positiiviset ja negatiiviset hiukkaset erotetaan toisistaan sähkökentän avulla.

Tässä tutkimuksessa käytettiin TTKK:n fysiikan laitoksella rakennettua ns. nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysaattoria ja kaupallista differentiaalista liikkuvuusanalysaattoria (DMA), jolla hiukkasten liikkuvuus saadaan suoraan mitattua hyvällä resoluutiolla. Kun käytetään kahta DMA-laitteistoa sarjassa, voidaan mitata hiukkasen varausluku hiukkaskoon funktiona.

Varautuminen kuumassa, koejärjestely

Sondin toimintaa tutkittiin putkiuunissa, joka voidaan lämmittää aina 1000 °C lämpötilaan asti. Testihiukkasten materiaalina käytettiin soodakattilan sähkösuodattimelta kerättyä lentotuhkaa, joka koostuu enimmäkseen natriumin suoloista. Testihiukkaset generoidaan siten, että soodakattilan lentotuhkaa liuotetaan veteen ja tätä vesiliuosta sumutetaan aerosolipirskottimella. Vesi haihtuu sumutetusta pisarasta ja jäljelle jää kiinteä hiukkanen. Generoitu aerosoli johdetaan uunissa olevaan varaajaan. Hiukkasgeneraattorin ja uunin väliin on myös mahdollista laittaa koronavaraaja, sähkösuodatin tai radioaktiivinen neutraloija, joilla voidaan vaikuttaa uuniin menevien hiukkasten varaustilaan. Soodakattilan lentotuhkan lisäksi tehtiin vertailumittauksia noki- ja alumiinihiukkasilla.

Materiaalista irtoava varaus, koejärjestely

Rakennettiin koelaitteisto, jotta voitaisiin selvitää, onko edes periaatteessa mahdolllista, että hiukkasiin kuumassa syntyvä bipolaarinen varaus on peräisin sondin rakenteista irtoavista ioneista. Laitteisto koostuu sylinterimäisestä metalliputkesta, jonka sisällä on sähköllä kuumennettava vastuslanka. Vastuslanlangan ja sylinterin välille kytketään tasajännite, ja piiriin on myös kytketty herkkä virtamittari. Jos lankaa kuumennettaessa kulkee sähkövirta langan ja sylinterin välillä, voidaan päätellä, että kuumasta langasta irtoaa termistä varausta.

2.2 Mittaustuloksia

Liikkuvuusmittaukset

Hiukkasdetektoreina käytettiin nollannen kertaluvun liikkuvuusanalysaattoria ja DMA-laitteistoa. Hiukkasia generoitiin ja syötettiin uunissa olevaan koronavaraajaan. Uunista ulostulevien hiukkasten sähköistä liikkuvuutta mitattiin uunin eri lämpötiloilla sekä koronavaraajan ollessa ON ja OFF.

Tuloksena oli, että korona vaikuttaa hiukkasten sähköiseen liikkuvuuteen aina lämpötilaan 700 °C asti. Tämä tarkoittaa, että vielä tässä lämpötilassa koronalla voidaan vaikuttaa hiukkasten varaukseen. Kun lämpötila nousee 700 °C yläpuolelle, koronan vaikutus hiukkasten sähköiseen liikkuvuuteen pienenee ratkaisevasti.

Vastaavia mittauksia tehtiin myös noki- ja alumiinihiukkasille. Tuloksena oli, että 700 °C lämpötilassa voidaan vaikuttaa myös noki- ja alumiinihiukkasten sähköiseen liikkuvuuteen. Kun lämpötila kohoaa tästä,

koronan vaikutus heikkenee selvästi. Hiukkasmateriaalien välillä ei siis ole merkittäviä eroja

Varauksen irtoaminen materiaalista

Rakennetulla laitteistolla tutkittiin termisen varauksen irtoamistamaeriaalin pinnasta. Tuloksia on syytä pitää suuntaa-antavina. Vastuslanka kostutettiin NaCl:n vesiliuoksella ja veden annettiin haihtua, jonka jälkeen langan pinnassa oli ohut NaCl-kerros. Sen jälkeen vastuslanka kuumennettiin hehkuvaksi (700-900 °C). Sylinteriputkeen kytkettiin erisuuruisia positiivisia ja negatiivisia jännitteitä ja samalla mitattiin putken ja langan välillä kulkevaa sähkövirtaa. Tuloksena on, että että langan ja levyn välillä kulkee virta molemmilla jännitteen polariteeteilla. Tämä tarkoittaa, että hehkuvasta langasta irtoaa positiivista ja negatiivista varausta.

Kun tunnetaan laitteiston geometria, virta ja jännite on mahdollista arvioida irtoavan varauksen aiheuttamaa varaustiheyttä kaasussa. Näiden mittauksien perusteella varaustiheys on luokkaa 10^7 - 10^8 ionia/cm^3.

3. POHDINTAA

Laboratoriokokeet osoittavat, että uusi kuumamittausmenetelmä on periaatteessa mahdollinen 700 °C lämpötilaan asti. Positiivinen koronapurkaus toimii myös kuumassa ja hiukkaset varautuvat. Lisäksi kuumassa varattujen hiukkasten tuomaa sähkövirtaa pystytään mittaamaan.

Kun lämpötila nousee 700 °C yläpuolelle, terminen varautuminen aiheutta merkittäviä ongelmia. Tässä lämpötilan yläpuolella aerosolilla on aina bipolaarinen varaus, vaikka hiukkasia olisi varattu unipolaarisella koronalla uunissa tai ennen uunia kylmässä.

Hiukkasten varautumismekanismia kuumassa ei tunneta. Periaatteessa mahdollisia mekanismeja ovat: kaasun terminen ionisaatio, terminen ionisaatio hiukkasista ja terminen ionisaatio sondin pinnasta. Kaasun terminen ionisaatio ei näissä kokeissa käytetyissä lämpötiloissa voi olla merkittävä tekijä, joten ainoat mahdolliset varauksen syntymekanismit ovat terminen ionisaatio hiukkasista ja/tai sondin pinnasta.

Aerosolihiukkasten termistä varautumista on tutkittu varsin vähän. Yeh ja Cheng (1980) tutkivat lämpökäsittelyn vaikutusta alumiinisilikaatti-hiukkasten varautumiseen. He tekivät tutkimuksensa mittaamalla hiukkasten tuomaa nettovirtaa. Heidän tuloksensa olivat yhdenmukaisia tämän projektin v. 1995 mittausten kanssa, joissa myös mitattiin vain nettovirtaa. Bipolaarista varausta he eivät siis kuitenkaan mitanneet. Durek et al. (1990) ovat tutkineet varauksen irtoamista aerosolihiukkasista termisellä emissiolla. He kuumensivat varattuja hiukkasia infrapuna-laserilla, jol-

loin hiukkaset menettivät varauksensa ja neutraloituivat. Oleellista heidän tuloksissaan on, että alkalimetallia sisältävä varattu hiukkanen saattaa menettää varauksensa jo lämpötilassa 500 °C. Varauksen irtoamisen he totesivat noudattavan termistä emissiota kuvaavaa Richardson-Dushman yhtälöä. Bipolaarisen varauksen syntyä heidänkään mittauksensa eivät kuitenkaan auta selittämään. Palamisessa syntyvien hiukkasten bipolaarista varausta on sen sijaan mitattu (mm. Burtscher et al. 1986 ja Burtscher 1992.). Palamisen synnyttämä bipolaarinen varaus hiukkasissa on kuitenkin helppo ymmärtää, sillä hiilivetyjen palaessa syntyy positiivisia ja negatiivisa ioneja, jotka varaavat aerosolihiukkaset kyseistä lämpötilaa vastaavaan Boltzmannin varaukseen.

Pintatieteilijät ovat tutkineet kiinteän aineen pinnasta irtoavaa varausta (Smith 1930, Blewett ja Jones 1936, Feeney at al. 1974, Kawano and Kenpo 1983, Hogan et al. 1990, Kawano et al. 1993, Takahashi et al.1993, Butman et al. 1994). Näiden tutkimusten tärkein havainto on, että kun kuuman metallin päällä on kerros alkalihalidia (esim. NaCl), tästä kerroksesta irtoaa positiivisia ja negatiivia ioneja. On siis mahdollista, että aerosolihiukkasiin kuumassa syntyvä bipolaarinen varaus on peräisin näistä ioneista.

Yksi mahdollinen varautumiseen liittyvä tapahtumasarja, joka vaikuttaa hiukkasiin kuumavaraajassa on:

1. Hiukkaset varautuvat positiivisen koronan ionipilvessä positiivisiksi.
2. Koronapilven jälkeen hiukkanen menettää varauksen termisellä ioni-emissiolla.
3. Sondin rakenteista irtoavien positiivisten ja negatiivisten ionien muodostama ionipilvi varaa hiukkaset bipolaarisesti Boltzmannin varausjakauman mukaisesti.

4. JOHTOPÄÄTÖKSET

- Menetelmä toimii 700 °C asti
- 700 °C yläpuolella termiset ilmiöt vaikuttavat varautumiseen merkittävästi
- Varaukseen voivat vaikuttaa: terminen ionisaatio hiukkasista ja sondin rakenteista.

5. KIRJALLISUUSVIITTEET

Backman, R. and Hupa, M. (1990) Gasification of Black Liquor at Elevated Pressures - Termodynamic Analysis. Report 90-10, Åbo Akademi Combustion Chemistry Research Group, Turku.

Bar-Ziv, E., Jones, D.B., Spjut, R.E., Dudek, D.R., Sarofim, A.F. and Longwell, J.P. (1989) Measurement of Combustion Kinetics of a Single Char Particle in an Electro-dynamic Thermogravimetric Analyzer, Comb. Flame 75, 81-106.

Blewett J.P. and Jones E.J. (1936) Filament Sources of Positive Ions. Physical Review, 50, 464-468.

Burtsher H., Reist A. and Schmidt-Ott (1986) Particle Charge in Combustion Aerosols. J. Aerosol Sci. 17, 47-51.

Burtscher H. (1992) Measurement and Characteristics of Combustion Aerosols with Special Consideration of Photoelectric Charging and Charging by Flame Ions. J. Aerosol Sci. 23, 549-595.

Butman M.F., Nakamura J., Kawano H. (1994) Thermal Ion Emission from Potassium Fluoride Deposited on Metal Surface. Applied Surface Science 78, 421-435.

Durek D.R., Wright D.A, Longwell J.P, Sarofim A.F. and Yeheskel J. (1990) Charge Loss from Heated Particles Levitated in an Elecrtrodynamic Balance. Combustion Sci. and Technology, 73, pp.447-461.

Feeney R.K, Sayle W.E. and Hooper J.W (1975) Aluminosilicate sources of positive ions for use in collision experiments. Rev.Sci.Instrum, 47, 8.

Feldman, P.L, Bush, J.H. and Robinson, M (1977) High Temperature, High Pressure Electrostatic Precipitator, EPA/DOE Symposium on High Temperature
Pressure Particle Control, EPA -600/9-78-004, Conf.-770970, 282-308 (September 20-21, 1977 in Washington, D.C., U.S.A.)

Gäggeler, H.W, Baltensperger, U., Emmenegger, M., Jost, D.T., Schmidt-Ott, A., Haller, P. and Hofmann, M. The Epiphaniometer, a New Device for Continuous Aerosol Monitoring, J. Aerosol Sci. 20, 557-564.

Hogan M.J., Ong P.P.,Ang J.L. and Cheang K.K (1992) Characteristics of aluminosilicates as thermionic sources of Na and K ions. International Journal of Mass Spectrometry Ion Processes, 116, 249-256.

Kauppinen, E.I. and Pakkanen, T.P. (1990) Coal combustion aerosols: a field study. Environ. Sci. Technol. 24, 1811-1818.

Kawano H. and Kenpo T. (1983) General expressions of positive- and negative-ionic emission currents in dissociative self-surface ionization of binary salt. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 54, 127-134.

Kawano H., Kenpo T., Kitani H. and Takahashi S. (1993) Sample Temperature and Introduced Gas Pressure Dependences of the Thermal Positive and Negative Ion Emissions from Thick Layers of Potassium Fluoride. Applied Surface Science 70/71, 153-157.

Keskinen,J., Graeffe, G. and Lehtimäki, M. (1991) Radon Decay Product Attach-ment Rate in Dwel-lings, J. Aerosol Sci. 22, 765-771.

Keskinen, J., Pietarinen, K. and Lehtimäki, M. (1992) Electrical Low Pressure Impactor. J. Aerosol Sci. 23, 353-360.

Masuda, S. (1990) Boxer-Charger - A Bidirectional Monopolar Charger Device. proc. 2nd World Congress Particle Technology, Sept. 19-22, Kyoto, Japan.

Oglesby, S. and Nichols, G.B. (1978) Electrostatic Precipitation. Marcel Dekker INC, New York.

Shale, C.C., Bowie, W.S., Holden, J.H and Strimbeck G.R. (1964) Charasteristics of Positive Corona for Electrical Precipitators at High Temperature and Pressure, U.S. Bureau of Mines Report of Investigations RI6397.

Smith L.P. (1930) The emission of positive ions from tungsten and molybdenum. Physical Review 35, 381-395.

Takahashi E., Mitsui H. and Sone M. (1993) Study of electron and ion emission from heated ceramics. Proc. of the 1993 IEEE conf. on electrical insulation. Pocono Manor PA, USA.

Yeh H.C. and Cheng Y.S. (1980) An Experimental Study of the Effect of Temperature upon Aerosol Charge State. Environ. Sci. Technol. 14, 726-729.

318 CLEANING OF BIOMASS DERIVED PRODUCT GAS FOR ENGINE APPLICATIONS AND FOR CO-FIRING IN PC-BOILERS

VTT ENERGY
Energy Production Technologies
Gasification and Advanced Combustion
P.O.Box 1601, FIN - 02044 VTT

Telephone: +358 9 4561
Telefax: +358 9 460 493
Internet: http://www.vtt.fi

Project leader:	Esa Kurkela	Tel:	+358 9 4565596
		E-mail:	Esa.Kurkela@vtt.fi
Project manager:	Pekka Ståhlberg	Tel:	+358 9 4566596
		E-mail:	Pekka. Stahlberg@vtt.fi

Contact persons: Esa Kurkela, Pekka Ståhlberg

Other reseachers: Jaana Laatikainen-Luntama
Pekka Simell
Kalle Kangasmaa
Carl Wilén
Tuula Mäkinen
Yrjö Solantausta
Matti Nieminen
Nils-Olof Nylund

Total personnel resources: 1996: 33 man months

Total duration of the project: 1.2.1996 - 31.12.1996

Liekki 2 funding in 1996: 400 000 mk
Own funding in 1996: 335 000 mk
Other funding in 1996: 700 000 mk

ABSTRACT

The conventional fluidized-bed combustion has become commercially available also to relatively small scale (5 MW_e), but this technology has rather low power-to-heat ratio and consequently it's potential is limited to applications where district or process heat is the main product. Thus, there seems to be a real need to develop more efficient methods for small-scale power production from biomass.

Gasification diesel power plant is one alternative for the small-scale power production, which has clearly higher power-to-heat ratio than can be reached in conventional steam cycles. The main technical problem in this process is the gas cleaning from condensable tars. In addition to the diesel-power plants, there are several other interesting applications for atmospheric-pressure clean gas technology. One alternative for cost-effective biomass utilization is co-firing of biomass derived product gas in existing pulverized coal fired boilers (or other types of boilers and furnaces).

The aim of the project is to develop dry gas cleaning methods for gasification-diesel power plants and for other atmospheric-pressure applications of biomass and waste gasification. The technical objectives of the project are as follows:

- To develop and test catalytic gas cleaning methods for engine.
- To study the removal of problematic ash species of CFB gasification with regard to co-combustion of the product gas in PC boilers.
- To evaluate the technical and economical feasibility of different small-scale power plant concepts based on fixed-bed updraft and circulating fluidized-bed gasification of biomass and waste.

1. INTRODUCTION

The conventional fluidized-bed combustion has become commercially available also to relatively small scale (5 MW_e), but this technology has rather low power-to-heat ratio and consequently it's potential is limited to applications where district or process heat is the main product. Thus, there seems to be a real need to develop more efficient methods for small-scale power production from biomass. Gasification diesel power plant is one of the two alternatives in the small-scale power production (the other one is pyrolysis oil based diesel), which have clearly higher power-to-heat ratios than can be reached in conventional steam cycles.

In 1980s, the gasification diesel power plant technology was developed in Finland by Wärtsilä and Ahlstrom Corporation and in Sweden by Studsvik Ab (presently TPS Ab). The main technical problem of the Finnish R&D was gas cleaning from condensable tars. In the later Swedish experiments the gas was catalytically cleaned in a secondary circulating-bed operated with dolomite. In these trials tar condensation problems could be avoided but the hydrocarbon emissions of the engine were too high (evidently due to incomplete combustion of residual tars in the engine). In 1990's as part of the hot gas cleaning R&D for IGCC applications, VTT has studied catalytic gas cleaning methods, and promising results have been achieved both with nickel-based monolith catalyst and calcium-based granular bed reactors /1/.

The present is a direct continuation for the one-year-long project "Feasibility of diesel power plants based on circulating fluidized-bed gasification of biomass and peat" (in 1995: Liekki 312 and Bioenergy 309). In the previous project, the worldwide potential of biomass-based small-scale power production (< 10 MW_e) was estimated to be very large even with present energy and environment policies and will be dramatically enlarged if renewables will be more favored in global energy policies. The gasification-diesel plant seemed to have good chances to be competitive with the conventional fluidized-bed combustion in applications where the need for heat is low and/or the price of electricity is higher than in Finland.

The gasification tests carried out in the previous 1995 project showed that major part of tars from wood gasification can be decomposed in the CFB gasifier by using a calcium-based bed material. However, if the gas has to be cooled to about 50 °C, secondary gas cleaning is required to avoid condensation problems in downstream equipment.

In addition to the diesel-power plants, there are several other interesting applications for atmospheric-pressure clean gas technology. One of the most interesting alternatives for cost-effective biomass utilization is co-firing of biomass derived product gas in existing pulverized coal fired boilers (or other types of boilers and furnaces) /2/. Straw and several energy crops as well as biomass wastes often contain high amounts of chlorine and alkali-metals, which have a tendency to cause severe corrosion problems in direct co-combustion in PC boilers. This problem evidently is more severe in the modern plants where supercritical steam values are utilized. Perhaps the most critical factor controlling the possibilities for direct cofiring of these problematic biofuels in large PC boilers is the usability of coal ash for cement industry and other construction purposes.

The co-utilization concept based on separate biomass gasification has several advantages over the other co-utilization methods:

- The gasification reactor (bubbling or circulating fluid-bed or updraft fixed-bed) is simpler and cheaper than complete fluidized-bed boilers with steam cycles,
- The product gas can be cleaned from trace-metals, chlorine and other harmful contaminants prior to leading into the coal-fired boiler. Depending on the feedstock quality and on the requirements for contaminant control, different gas cleaning methods from simple hot cyclones to effective low-temperature filtration can be used.
- The separation of the gasification and gas combustion makes it possible to maintain stable high-temperature combustion in order to minimize risks for the formation of dioxins and other chlorinated organic compounds.

When this co-firing concept based on separate low-pressure gasification and gas combustion in existing boilers is compared to other gasification-based power plant systems, the following conclusions can be made:

- Co-firing concept can be utilized also in lower size-classes than simplified IGCC plants based on pressurized gasification,
- The heating value of the gas can be lower than in IGCC applications or diesel power plants, since gas combustion is easier to arrange. This gives more freedom in selecting the operation conditions of the gasifier for the problematic biofuels.
- The requirements for gas cleaning are not as stringent as in diesel engines (complete removal of condensable tars) or in gas turbines ("total" filtration and alkali removal).

2 *OBJECTIVES AND TASKS*

The overall aim of this project was to develop dry gas cleaning methods for gasification-diesel power plants and for other atmospheric-pressure applications of biomass and waste gasification.

The technical objectives of the project are as follows:

- To develop and test catalytic gas cleaning methods for engine applications
- To demonstrate the effectiveness of the developed gasification and gas cleaning concept by carrying out engine tests in PDU-scale
- To study the removal of problematic ash species of CFB gasification with regard to co-combustion of the product gas in PC boilers
- To evaluate the technical and economical feasibility of different small-scale power plant concepts based on fixed-bed updraft and circulating fluidized-bed gasification of biomass and waste.

In the original project plan the project was divided into the following tasks:

1. Catalytic gas cleaning for engine applications (1996-97)
2. Demonstration of selected gas cleaning method by carrying out engine tests (1997)
3. Removal of gas contaminants prior to gas combustion in a PC boiler (1996)
4. Techno-economic studies (1996-97)

The 1996 work was focused mainly on Tasks 1 and 3 with minor activities in Task 4. Task 2 was planned to be carried out in 1997. In 1997, the gas filtration research related to the PC boiler applications (Task 3) will be continued in a separate project.

while this project will be focused fully on catalytic tar removal and engine tests. In 1997 both projects will be part of the PROGAS gasification R&D programme of VTT.

3. CFB - TEST RIG

The central test equipment of this project is the PDU-scale Circulating Fluidized-Bed test rig illustrated in Figure 1. The gasifier and hot cyclones were constructed and taken into use already in 1995, while all the gas cleaning devices are taken into operation within this research project. The gas coolers, the 3rd cyclone and the filter unit were finalized already in spring 1996 and were in operation in the tests of Task 3. The catalyst reactors for testing of the monolith nickel catalysts were designed and constructed in 1996 and preliminary hot tests were carried out in early December. The other alternative catalyst system, limestone/dolomite cracker, will be designed in early 1997 after finishing ongoing cold model tests.

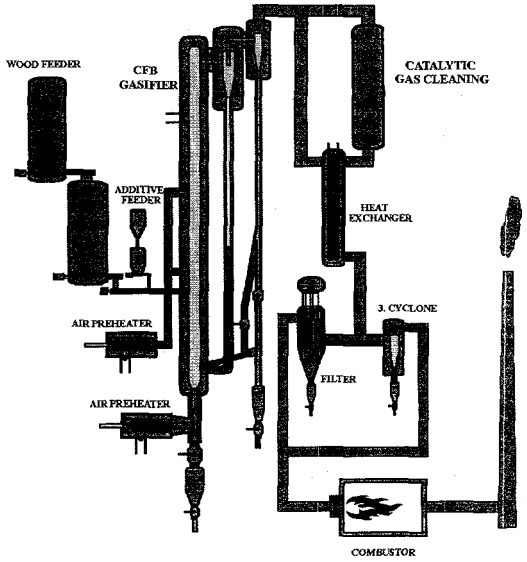


Figure 1. Circulating Fluidized-Bed test rig of VTT Energy

4 CATALYTIC GAS CLEANING FOR ENGINE USE

In principle, efficient tar removal can be realized by three environmentally acceptable alternative methods:

- The formation of tars is minimized already in the gasifier by using calcium-based bed additives. If the gasification can be carried out at around 900 °C and a good contact can be maintained with the gas and bed additive, it is possible to decompose almost all water soluble tars from the gas /3/. Then, the residual naphthalene and heavier PAC could be water scrubbed without creating too complicated waste water problem.
- The tars are decomposed by nickel catalyst in a monolith-type of reactor.
- The tars are decomposed in a secondary granular-bed catalyst reactor operated with calcium-based bed materials.

All biomass feedstocks cannot be gasified at above 850-900 °C required for in-bed catalytic tar decomposition. In addition, most feedstocks contain a lot of fines, which are easily elutriated from the bed and pyrolysed in the upper parts of the gasifier, where there are less catalyzing particles available than in the bottom part of the reactor. Consequently, in several cases a secondary catalytic gas cleaning reactor is required to produce a clean gas, which could be cooled down to below 50 °C without tar condensation problems.

The previous laboratory studies of VTT /4,5/ have shown that complete tar decomposition can in principle be achieved both by nickel and calcium-based catalysts. The main remaining technical challenges are related to practical questions such as:

- which type of reactor can meet the requirements of good gas-catalyst contact and at the same time is suitable for raw gas containing particulates
- what is the durability of the catalyst: poisoning of nickel catalyst (by chlorine, trace metals and small amount of sulfur) and consumption of calcium-based material (due to attrition and elutriation as well as poisoning by chlorine or sulfur)

At present, the use of monolith type of nickel catalyst seems to be most promising for IGCC applications. This concept has been studied in an earlier three-year-long TEKES project "Development of alternative hot gas cleaning methods for biomass IGCC systems" in co-operation with the catalyst manufacturer (BASF). Complete

tar decomposition and simultaneous 80 % decomposition of ammonia has been achieved at 5 bar and 900 °C with a residence time of 1 second /6/.

Limestones and dolomites are effective tar decomposition catalysts only in calcined form /7/, which in IGCC applications (high CO_2 partial pressure) requires extremely high operation temperatures (at 20 bar, over 970-1000 °C), which is not practical with most biomass feedstocks. However, at operating pressures of 1-5 bar, which are used in engine applications, calcination of $CaCO_3$ takes place already at realistic operating temperatures (>750-850 °C). The previous laboratory and bench-scale studies of VTT have been carried out with a small fixed-bed reactor, in which the gas-catalyst contact is ideal, but which is not useful for particulate containing product gases and for highly endothermic reaction.

The aim of the present project is to develop and demonstrate a reactor type, which can meet the following three requirements: a) gas-catalyst contact and residence time are efficient enough for complete tar decomposition, b) the reactor is not sensitive for plugging problems caused by the particles elutriated from the gasifier and c) the investment costs of the system are low.

The status of the different activities of this task of the project are shortly reviewed in the following.

4.1 MONOLITH NICKEL CATALYST FOR CFB GASIFICATION

The main activity of this task in 1996 was the design and construction of the new catalyst reactor for the full product gas flow of the PDU-scale CFB gasifier. The system design was mainly based on the earlier experiences obtained with the monolith catalyst in the slip stream tests carried out in 1994-1995 using the product gas of the pressurized fluidized-bed gasification test rig of VTT (carried out in the previous project aiming to IGCC applications).

In spring 1996, additional bench-scale tests were carried out using an atmospheric-pressure test rig of VTT (max. fuel feeding ~ 1.0 kg/h). In these tests the effects of residence time and temperature on tar decomposition were studied under atmospheric-pressure conditions. This test phase was considered necessary because the earlier tests were carried out at higher pressure.

The main conclusion of the tests was that shorter residence times can be used as the basis of reactor design in the present project than are required in the pressurized IGCC. Consequently, the PDU-reactor was designed with a maximum residence time of 0.5 seconds (achievable with the full gas flow rate of the gasifier).

The PDU test rig for testing the monolith nickel catalysts was designed on the basis of two catalyst reactors connected in series. The operation temperature of the reactors is controlled by partial combustion of the gas before the first reactor and in between the two catalyst reactors. The operation of this system was preliminary tested in December 1996 with empty reactors (without catalyst elements). The preliminary tests indicated that minor modifications are needed to the air inlet system and to the thermal insulation of equipment. Next testing phase will be carried out in the beginning of 1997 after the modifications to the test equipment.

4.2 MONOLITH NICKEL CATALYST FOR CLEANING THE PRODUCT GAS OF AN UPDRAFT FIXED-BED GASIFIER

Fixed-bed updraft gasification technology was also developed and commercialized in 1980's in Finland. At present there are nine commercial gasifiers in operation in Finland and Sweden. All these gasifiers are close-coupled to either boilers producing district heat for small communes or to drying kilns of wood industry. The updraft gas contains an abundance of condensable oils and tars, which must be removed if the gas will be used in an internal combustion engine. In mid-1980's thermal cracking test with updraft gas were carried out in PDU and pilot-scale /8/. The-

se tests showed that a product gas similar to fluidized-bed gasification can be produced by thermal cracking of the updraft gas. However, further cleaning is necessary before using this gas in an engine.

The usability of monolith catalyst for cleaning of the product gas of an updraft gasifier was preliminary studied by bench-scale tests, in which one of the existing bench-scale fluidized-bed gasifiers was modified and operated as an updraft fixed bed reactor and the product gas was first thermally cracked and then led through the catalyst reactor. The test arrangement is illustrated in Figure 2.

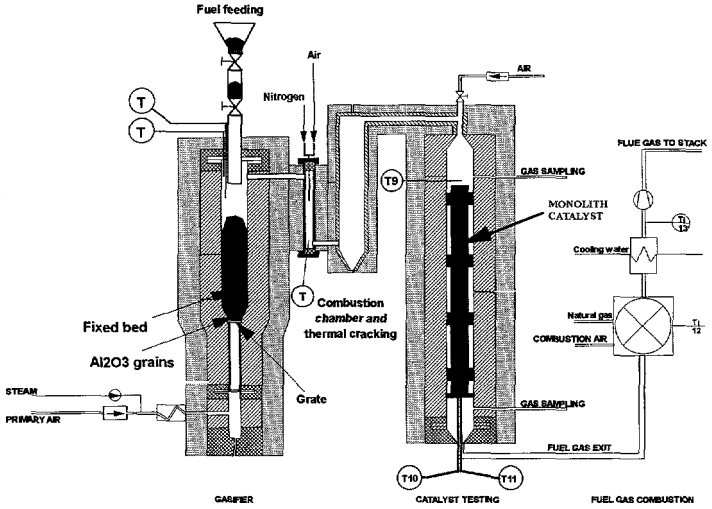


Figure 2. Gasification test rig for testing the monolith catalyst with the product gas of an atmospheric-pressure fixed bed updraft gasifier

In this process, the product gas leaves the gasifier at about 200 °C and is firstly partially combusted to raise the gas temperature to 700-900 °C. Then the thermally cracked product gas is led into the catalysts unit. The results of the tests (see Table 1) indicate that complete tar decomposition was achieved also with updraft product gas when the catalyst was operated at 800 - 900°C with residence time of the order of 0.5 - 0.7 seconds.

gas when the catalyst was operated at 800 - 900°C with residence time of the order of 0.5 - 0.7 seconds.

Table 1. Testing of the monolith catalyst with the product gas of an atmospheric-pressure fixed bed updraft gasifier.

TEST		A	B	C	D
Fuel		Wood chips	Wood chips	Wood chips	Wood chips
* moisture	wt-%	3.8	25.1	25.4	24.0
Gasifier					
* Air flow rate	mg/s	155	155	155	155
* Gas outlet temperature	°C	165 - 180	95 -120	130 - 165	70 - 95
Thermal cracker					
* Temperature	°C	945	870	870	825
Catalyst reactor					
* Average temperature	°C	905 - 910	845 - 860	835 - 845	795 - 810
* Recidence time	s	0.5 -0.6	0.5	0.6 -0.7	0.6 -0.7
After thermal cracking					
* Tars	g/m^3_n	1.6 -3.9	1.1 -1.9	2.8 - 3.0	2.1 - 3.8
* Benzene	g/m^3_n	5.5 -9.8	2.6 - 3.7	6.1 - 6.7	3.8 -5.8
After catalytic cracking					
* Tars	g/m^3_n	0	0	0	0 - 0.005
* Benzene	g/m^3_n	0	0	0	0 - 0.010

4.3 CALCIUM-BASED CATALYST REACTOR

Different (fluidized/spouted bed) reactor configurations and gas flow patterns are tested in a cold model, which was constructed in the fall 1996. The first testing phase was finalized in November and due to unsatisfactory gas/solid contact, modifications to the reactor were designed and constructed in December 1996. Next testing phase will be realized in February 1997. The aims of the cold model testing are the following: a) to find a suitable design criteria for the gas and air inlet systems which allows stable operation (no pressure fluctuation) and is also realistic in a large-scale hot reactor, b) to have minimal loss of catalyst material, and c) to achieve as good gas/solid contact as possible.

5 GAS CLEANING FOR PC-BOILERS

In 1996 CFB gasification tests were carried out using demolition wood from the Netherlands and Danish wheat straw as the feedstocks. The planned test program was finalized in January 1997.

5.1 TESTS WITH DEMOLITION WOOD WASTE

Demolition wood was supplied to VTT by NV PNEM from the Netherlands. This feedstock contain trace metals and the first aim of the test was to find out process conditions where the product gas could be filtered at a low temperature level from particulates and condensed trace metals without filter blocking problems.

The operation conditions and test data of the test series are presented in Table 2. Set point A was carried out using sand bed and all others set points were carried out using limestone as a bed additive. At set point B only cyclones was used as the gas cleaning devices. The secondary cyclone was located directly after the primary recycling cyclone and was uncooled, while the third cyclone was operated after the heat exchanger, in which the gas was cooled down to about 300 °C. The ceramic filter unit, which was composed of 12 one-meter-long Dia Schumalith filter elements, was used at set points C-F. The filter was operated at a temperature range of 215-335 °C and the fines separated by the secondary cyclone were recycled at these three set points.

Based on measurements, the elemental material balances were determined for the set points and the carbon conversion efficiency was calculated. Selected samples from set points B-F were also sent for the analysis of heavy metal species.

Table 2. CFB-Gasification tests with demolition wood waste

SET POINT		A	B	C	D	F
Bed additive		-	LS, P3	LS, P3	LS, P3	LS, P3
Gas cleaning		CY 2	CY 2 & 3	F	F	F
Gas cooling	°C	285	285	335	215	230
T, riser-bottom	°C	940	915	910	910	925
T, riser-top	°C	925	885	890	895	915
Carbon conversion						
* incl. input of LS C	%		100.7	102.6	101.5	100.0
* without LS C	%	99.1	97.8	99.0	98.3	97.1
Tar concentration	g/m^3_n	9.6	4.1	3.1	3.2	2.3
Particulates						
* After CY 2	g/m^3_n	1.1-2.0		5.9-8.0	4.6-11.2	4.2-6.4
*After CY 3 or F	g/m^3_n	-	0.3 - 1.4	< 0.2	< 0.02	< 0.02

LS= Limestone, P3= Parfill P3 (0 - 1.0 mm), CY= Cyclone, F= Ceramic Filter

The tests have already clearly demonstrated the effectiveness of the calcium-based bed additive on tar decomposition (see Table 2, Tar concentration). The gas could also be filtered at 210-335 °C without any signs of tar-related problems. Neither there were any signs of tar condensation in the gas cooler. However, so far the test periods have been too short (5 - 14 h) for final evaluation of the development of filter pressure drop or to be sure that tars are not condensing on the cooled surfaces of the heat exchanger. Thus, extended time test runs will be carried out in 1997 in a separate project.

5.2 TESTS WITH DANISH STRAW AS THE FEEDSTOCK

Straw is a typical biomass feedstock, which is problematic to be directly co-combusted in existing PC-boilers due to the high concentrations of alkali-metals and chlorine. The problematic ash behavior also makes straw a rather difficult fuel to be combusted in separate stand-alone fluidized-bed boilers (due to bed sintering, deposition and fouling). The co-combustion concept of this project based on a separate

gasifier followed by hot gas cleaning and combustion of the partially cleaned gas in a PC-boiler has also several potential advantages over other straw utilization methods. However, the critical questions to be solved before entering into demonstration projects are the following: a) how to avoid sintering and deposit formation in the gasifier and b) how to remove the bulk of corrosive alkalis and chlorine prior to combusting the gas in a boiler.

The first question, the behavior of straw ash in gasification, has been studied in a VTT project "Prevention of ash-related problems in gasification of agrobiofuels and wastes" using laboratory and bench-scale test facilities. Promising results were obtained in 1996 concerning the effects of different operating parameters of a fluid-bed gasifier on the behavior of straw ash.

Table 4. CFB -Gasification test with Danish wheat straw (crushed pellets)

SET POINT		**A**	**B**	**C**	**D**
Bed additive		LS, P3/P6	LS, P3/P6	LS, P3/P6	LS, P3
Gas cleaning		CY 2	CY 2	CY 2	F
Gas cleaning temperature	°C	460	515	565	320
Air/Steam feeding	g/s	12.1 / 3.3	10.9 / 2.8	15.7 / -	11.8 / -
T, riser-bottom	°C	760	805	810	830
T, riser-top	°C	745	780	775	800
Carbon conversion					
* incl. LS C	%	89.2	96.0	88.0	na
* without LS C	%	88.2	90.7	84.7	na
Tar concentration	g/m^3_n	11.3	6.4	8.1	3.8

LS= Limestone, P3= Parfill P3 (0 - 1.0 mm), P6= Parfill P6 (0 - 0.5 mm)
CY= Cyclone, F= Ceramic Filter
na = data not available yet

Based on the laboratory findings test conditions of the first CFB gasification tests carried out with straw within the present project were designed (see table 4). Limestone was selected as the bed additive and the gasifier was operated in such a manner that limestone consumption was rather high (of the order of 10 % of fuel feed rate). The first experiment A was carried out at a low temperature of 745-760 °C and a

mixture of steam and air was used as the gasification agents. Then, the gasification temperature was slightly increased at set points B - D. Only air was used as the gasification agent at set point C and D. No signs of ash problems were met in these straw gasification tests, the solid samples of which were characterized within the other VTT project focusing on ash behavior.

The development and testing of suitable gasification and gas cleaning methods for straw and other problematic agrobiofuels will also be continued in 1997 within the PROGAS Programme of VTT.

6 FEASIBILITY STUDIES

The report on the technical performance and economic competitiveness of diesel power plants based on CFB gasification was finalized and published in 1996 /9/. A few man months of the present project were used for finalizing this report, which was primarily made already in the 1995 within the project "Feasibility of diesel power plants based on circulating fluidized-bed gasification of biomass and peat". The report also includes an estimate of the global potential of gasification-based electricity production systems in medium and long term.

In the previous project, several process concepts were already modeled and evaluated from the performance and economy point of view. Consequently, existing process models and cost data are available for most of the process components. This techno-economic evaluation will be continued in 1997 by carrying out further studies on the smallest size classes based on fixed-bed updraft gasifiers. In 1996 background cost, performance and availability data were already collected for these studies.

7 *REFERENCES*

1. Kurkela E., Ståhlberg P., Laatikainen J. and Simell P., Development of simplified IGCC Processes for biomass and peat - supporting research at VTT. Bioresource Technology 1993, 46, Special Issues - Power Production from Biomass.
2. Kurkela, E., Recent results and plans concerning co-gasification of biomass and coal - an overview. Paper presented at the 9th Eur. Bioenergy Conference, Copenhagen, Denmark, 24-27 June 1996.
3. Kurkela, E. Formation and removal of biomass-derived contaminants in fluidized-bed gasification processes. Technical Research Centre of Finland, Espoo, 1996, 47 p. + app. 87 p. (VTT Publication 287).
4. Simell, P.A. & Bredenberg, J.B., Catalytic purification of tarry fuel gas. Fuel, 1990, Vol. 69, pp. 1219 - 1225.
5. Simell, P.A., Leppälahti, J.K. & Bredenberg, J.B., Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials. Fuel, 1992, Vol. 71, pp. 211 - 218.
6. Simell, P., Ståhlberg., P., Solantausta, J., Hepola, J. & Kurkela, E., Gasification gas cleaning with nickel monolith catalyst. Conf. Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Banf, Canada, 20-24 May, 1996.
7. Simell, P.A., Leppälahti, J.K. & Kurkela, E.A., Tar-decomposing activity of carbonate rocks under high CO_2 partial pressure. Fuel, 1995, Vol. 74, pp. 938 - 945
8. Kurkela, E., Ståhlberg, P., Simell, P. & Leppälahti. J., Updraft gasification of peat and biomass. Biomass, 18 (1989), p.34-76.
9. Kurkela, E., Ståhlberg, P., Solantausta, Y. & Wilén, C. Diesel power plants based on biomass gasification. Final report. Bioenergy Research Programme 1995 - Project 309. Jyväskylä, 1996, 57 p. + app. 1 p.

319 BIOMASSAPOLTTOAINEIDEN TUHKAN KUONAANTUMIS-KÄYTTÄYTYMISEN ESTÄMINEN PROSESSIOLOSUHTEIDEN AVULLA

VTT Energia
Energian tuotantoteknologiat/Kaasutus- ja paineistettu poltto
PL 1601 (Biologinkuja 5)
02044 VTT
Espoo

Puhelin: (09) 4561
Telefax: (09)460 493
Internet: http://www.vtt.fi/ene/enetute

Vastaava johtaja: Antero Moilanen Puh. (09) 456 6599
E-mail: Antero.Moilanen@vtt.fi

Yhdyshenkilö: Antero Moilanen Puh. (09) 456 6599
E-mail: Antero.Moilanen@vtt.fi

Tutkimushenkilöstö: Antero Moilanen
Jaana Laatikainen-Luntama
Matti Nieminen
Esa Kurkela
Jaana Korhonen

Koko hankkeen henkilötyökuukaudet: v. 1996: 12 htkk

Hankkeen kokonaiskesto: 01.01.1996 - 31.12.1996

LIEKKI 2 -rahoitus vuonna 1996: 300 000 mk
Oma rahoitus vuonna 1996: 110 000 mk
Muu rahoitus vuonna 1996: 90 000 mk

Abstract and the title in English

Prevention of the ash deposits by means of process conditions in biomass gasification

In fluidised-bed gasification, various types of deposits and agglomerates may be formed by biomass ash in the bed, in upper zones of the reactor, for instance in cyclones. These may decisively hamper the operation of the process. The aim of the project was to obtain data on the detrimental fouling behaviour of the ash of different types of biomass in fluidised-bed

gasification, and on the basis of these data to determine the process conditions and ways of preventing this kind of behaviour. Different types of biomass fuel relevant to energy production, such as straw, wood residue were be used as samples. The project consisted of laboratory studies and fluidised-bed reactor tests including ash behaviour studied both in the bed and freeboard. In laboratory tests, the sample material was characterised as a function of different process parameters. In fluid-bed reactors, the most harmful biomasses were tested using process variables such as temperature, bed material and the gasification agents. In bubbling fluidised-bed gasification tests with wheat straw showed that agglomerates with different sizes and structures formed in the bed depending on the temperature, the feed gas composition and bed material. Agglomerates consisted of molten ash which sintered with bed material and other solids. In all BFB tests, freeboard walls were sticked by ash agglomerates (different amounts) which, however, were easily removable. The results of this project and the earlier pilot-scale gasification experience obtained with the same feedstocks showed that useful characteristic data about ash behaviour can be obtained using laboratory tests and small scale reactors.

1. Johdanto ja kuvaus projektin taustasta

Leijukerroskaasutuksessa biomassan tuhka voi aiheuttaa prosessin toimintaa ratkaisevasti haittaavia kuonakerrostumia ja agglomeraatteja petiin ja reaktorin yläosiin, esimerkiksi sykloneihin. Kaasutuksessa esiintyvää tuhkan käyttäytymistä on tutkittu aiemmin VTT:llä turpeen HTW (High Temperature Winkler) - leijukerroskaasutuksessa /1/. Sitävastoin biomassan tuhkan käyttäytymisestä kokemukset ovat vähäisempiä, mutta VTT:llä tehdyissä oljen ja metsätähteen leijukerroskaasutuskokeissa havaittiin agglomeroitumista pedissä ja kerrostumamuodostusta sykloneissa /2/. Näissä kokeissa tuhkan aiheuttamat haitalliset ilmiöt voitiin välttää prosessiolosuhteita muuttamalla. Esimerkiksi oljen kaasutuksessa jo alle 800°C:ssa tapahtuva petiagglomeroituminen välttyi käyttämällä seoskaasutusta, jossa sekoitettiin kivihiiltä ja olkea 50/50 -suhteessa. Tällöin kaasutuslämpötila voitiin nostaa 980°C:een.

Yksi merkittävä muuttuja, jolla tuhkan haitalliseen käyttäytymiseen on voitu vaikuttaa estävästi, on saavutettava hiilikonversio, ja tämän saavuttamiseen vaikuttavat toimenpiteet /2, 3/. Polttoaineen hiilikonversion täydellisyys riippuu jäännöshiilen reaktiivisuudesta, johon vaikuttavat

polttoaine, kaasutusolosuhteet kuten lämpötila, viipymäaika, vesihöyryn ja hiilidioksidin sekä tuotekaasukomponenttien, vedyn ja hiilimonoksidin osapaineet. Reaktiivisuuden ollessa korkea tuhkaa muodostuu nopeasti, mikä altistaa myös nopeammin kerrostumamuodostumiselle. - Biomassat poikkeavat kaasutusreaktiivisuuksien suhteen hyvinkin paljon toisistaan /4/. Merkittävä muuttuja eri biomassoissa on tässä mielessä tuhka ja sen koostumus. Tuhkaa muodostava aines vaikuttaa katalysoivasti kaasuuntumisnopeuteen, joka hiilikonversion kasvaessa voi kasvaa tai hidastua tämän aineksen muuntumisen funktiona. Tuntematonta on, millä tavalla tuhkaa muodostava aines reagoi keskenään tai kaasufaasin kanssa jäännöshiilen kaasuuntumisen aikana.

Polton tutkimuksessa saatuja tuhkan käyttäytymistutkimustuloksia voidaan käyttää hyödyksi soveltuvin osin myös tutkittaessa tuhkan käyttäytymistä kaasutuksessa. Raportoituja tuhkan käyttäytymistutkimuksia on tehty sekä kattilamittauksin että laboratoriossa /5, 6, 7, 8, 9/.

Tärkeimpinä tekijöinä biopolttoaineiden tuhkan käyttäytymisessä voidaan pitää alkalimetallien (kalium, natrium), kalsiumin, kloorin, rikin ja piin esiintymistä. Kaasutuksessa myös fosforilla voi olla merkitystä. Biopolttoaineissa mainittuja komponenttejä voi esiintyä suuriakin määriä johtuen esimerkiksi käytetystä lannoituksesta. Piidioksidi sekä alkali- että maa-alkalimetallit muodostavat silikaattislageja (laseja) melko alhaisissa lämpötiloissa kuten 700°- 800°C. Nämä slagit voivat aiheuttaa leijukerroksessa leijutusvaikeuksia sekä kattilan yläosiin kerrostumia. Lisäksi kloridit, sulfaatit, karbonaatit ja fosforiyhdisteet voivat olla haitallisia sintraantuen ja sulaen alhaisissa lämpötiloissa. Tuhkan käyttäytymisessä vaikuttaa lisäksi tuhkaa muodostavan aineksen esiintymismuoto. Turpeessa ja kivihiilessä tuhkaa muodostava aines on pääasiassa mineraalisessa muodossa esiintyen polttoaineessa usein erillisinä partikkeleina. Biomassassa tuhkaa muodostava aines esiintyy paljolti suoloina ja orgaaniseen ainekseen sitoutuneena. Aines on erilailla jakautuneena eri kasvinosissa. Kasvin kasvavissa osissa esiintyy erityisesti suurelta osin kasvin tarvitsemista liukoisista ravinnesuoloja. Esimerkiksi puun runko-osa sisältää vähän tuhkaa (alle 1%) ja suhteellisen vähän kaliumia verrattuna kasvukerroksiin ja lehtiin tai neulasiin. Oljessa pii osallistuu korren tukirakenteeseen. Myös klooria voi olla runsaasti, esimerkiksi oljissa 0,2% - 3% polttoaineen kuivapainosta. Osa tuhka-aineksesta voi sen liukoisuuden vuoksi poistua esimerkiksi varastoinnin aikana.

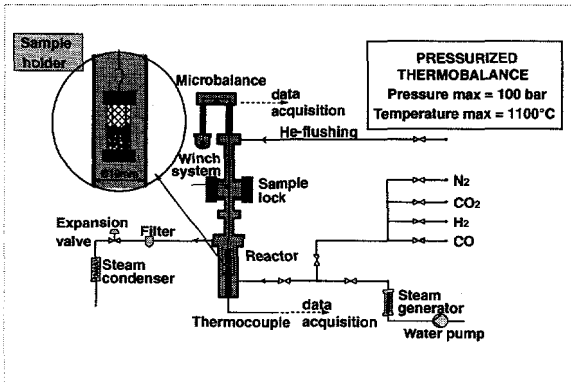
Kattilatutkimusten mukaan /5-9/ biomassapolttoaineiden poltossa todettiin ongelmia sekä pedissä että erityisesti kattilan kylmemmissä osissa. Kerrostumia muodostui nopeasti kun savukaasujen lämpötila oli yli 750°C. Samassa yhteydessä tehdyt laboratoriotutkimukset tukivat näitä tuloksia. Näissä kattilatutkimuksissa on voitu todeta, että käyttämällä lisäaineita tai sekoittamalla erilaisia polttoaineita keskenään agglomeraatio-ongelmat pedissä voidaan paljolti välttää. Mutta nämä toimenpiteet eivät kuitenkaan välttämättä vähennä tulipesän yläosien likaantumista, joka joissain tapauksissa voi jopa pahentua. Tämä johtuu likaantumista aiheuttavien komponenttien rikastumisesta yläosien kuonakerrostumiin. Esimerkiksi seospolttoainesyötössä seoksen jonkin komponentin mukana tuleva rikki voi aiheuttaa tulistimien pinnalle sulfaattikerrostumia. Rikkiä voi olla runsaasti tietyissä maatalousjätteissä. Samoin voivat käyttäytyä kloridit, jotka aiheuttavat lisäksi korroosiota. Lisäaineiden käytöstä mainittakoon kalkin käyttö, jota rikinpoiston lisäksi vähensi leijukerroskattilan pedin agglomeroitumistaipumusta, mutta toisaalta se lisäsi tulistinpintojen likaantumista. Lisäksi VTT:llä aikaisemmin tehdyissä tutkimuksissa on havaittu, että pelletoidun oljen sekaan lisätyllä kaoliinilla tai kivihiilen tuhkalla vältettiin tuhkan haitallinen käyttäytyminen arinapolttokattilassa /10/. Äskettäin VTT:llä on karakterisoitu erilaisten biomassojen tuhkan sintraantumiskäyttäytymistä pienoisleijukerrosraktorissa polton olosuhteissa, jolloin on verrattu leijupedissä tapahtuvaa sintraantumiskäyttäytymistä laboratoriossa havaittuun tuhkan käyttäytymiseen /11/.

Tutkimuksen toteutus

Tutkimus jaettiin 3 osaan:

Laboratoriotutkimukset

Näissä tutkimuksissa näyteaineisto karakterisoitiin termovaa'alla haarukoimalla eri kaasutusolosuhteita polttoaineen ja sen tuhkan ominaiskäyttäytymisen selvittämiseksi. Näissä otettiin huomioon myös eri kasvinosien (esim. neulaset, runko, kuori) vaikutus. Taulukossa 1 esitetyillä näytteillä ja olosuhteissa mitattiin paineistetulla termovaa'alla (kuva 1) hiilikonversion ja tuhkan muodostumisen välistä yhteyttä. Muuttujina olivat kaasutuksessa vaikuttavat relevantit olosuhteet.



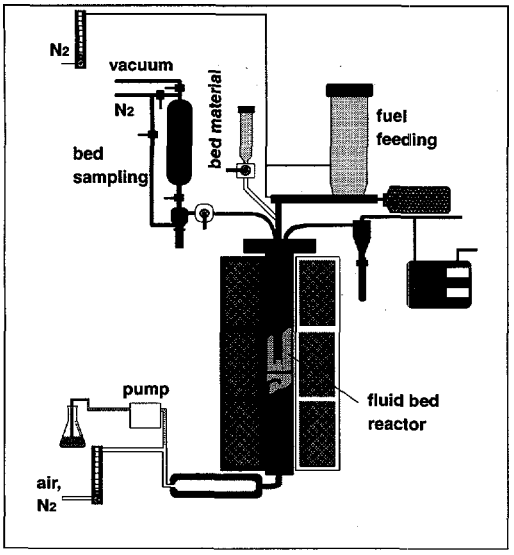
Kuva 1. Termovaakalaitteisto (TG)

Leijukerrosreaktoritutkimukset - pedin käyttäytyminen

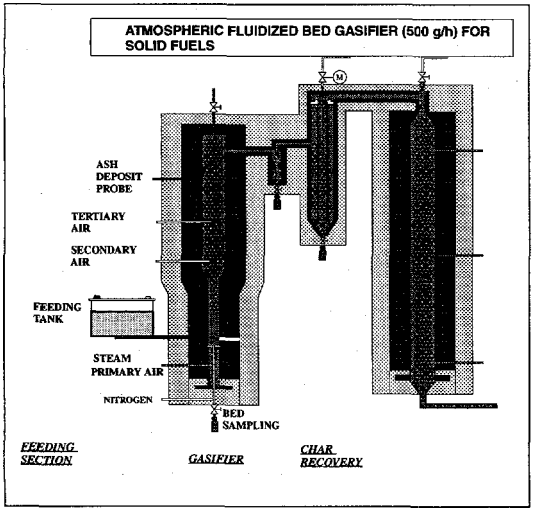
Tuhkan ja petimateriaalin välisen sintraantumisen selvittämiseksi tehtiin koesarja VTT:n tähän tarkoitukseen kehitetyllä leijureaktorilla (ASFB, petihalkaisija 34 mm, kuva 2). Reaktorissa petikäyttäytymistä voidaan seurata paine-eromittauksin ja osanäytteiden avulla jatkuvatoimisen polttoainesyötön aikana. Muuttujina näissä kokeissa olivat: petimateriaali (mm. hiekka, alumiinioksidi, kalkki, dolomiitti), kaasutuksen vaiheistaminen ja eri biomassat.

Leijukerrosreaktoritutkimukset -pedin käyttäytyminen ja elutroituva tuhka

VTT:n ilmanpaineisella leijukerrosreaktorilla (AFB) tutkittiin suuremmassa mittakaavassa (polttoaineen syöttönopeus 0.5 kg/h ja petihalkaisija 5 cm, freeboard -osa laajennettu halkaisija 10 cm, kuva 3) tuhkan käyttäytymistä, jolloin saatiin informaatiota sekä pedissä että freeboardissa tapahtuvista ilmiöistä. Erityisesti kiinnitettiin huomiota elutroituvan tuhkan ominaiseen tarttuvuuskäyttäytymiseen leijureaktorin yläosan pinnoille. Näihin mittauksiin valittiin sopiva petimateriaali edellä mainittujen osatehtävien perusteella. Kokeissa etsittiin olosuhteita, joilla tuhkan haitalliseen käyttäytymiseen yläosissa voitiin vaikuttaa estävästi. Muuttujia olivat: vaiheistus, jäähdytyksen käyttö, lisäaineistus (peti, freeboard), polttoaineen seostus, hiilikonversion säätö.



Kuva 2. Leijukerrosreaktori tuhkan käyttäytymisen tutkimiseen pedissä (ASFB).

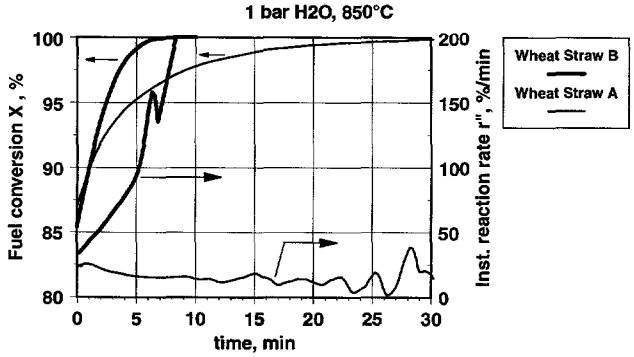


Kuva 3. Leijukerrosreaktori tuhkan käyttäytymisen tutkimiseen myös freeboardissa (AFB).

2. Tulokset vuonna 1996

Termovaakamittaukset

Termovaakamittaukset on tehty taulukossa 1 esitetyissä olosuhteissa ja siinä luetelluille näytteille. Mittaukset tehtiin vesihöyryssä ja hiilidioksidissa sekä näiden seoksessa. Testit tehtiin myös korotetussa paineessa, koska paineen korottamisen on todettu vaikuttavan tuhkan sintraantumiseen voimistavasti alemmissa lämpötiloissa kuin korotetussa paineessa /12/. Termovaakamäärityksissä jäljelle jääneitä tuhkajäännöksiä tarkasteltiin mikroskoopilla tuhkan sintraantumisen havaitsemiseksi. Tarkastelujen perusteella jäännökset jaettiin kolmeen pääryhmään. 1) ei sintraantunut tuhkajäännös: tuhkassa on nähtävissä alkuperäisiä polttoainehiukkasia muistuttava rakenne joka murenee helposti kosketettaessa; 2) osittain sintraantunut tuhka (tässä ryhmässä myös eri asteita): em. hiukkasten sisäinen rakenne sisältää selvästi sulanutta tuhkaa; 3) täysin sintraantunut tuhka: jäännös on sulanut kokonaan niin, että yksittäiset partikkelit ovat hävinneet.



Kuva 4. Olki A:n ja olki B:n kaasutusnopeuden ($r'' = dm/dt/m_{jäljellä}$) ja konversion kehittyminen ajan funktiona mitattuna 1 bar H_2O ja lämpötilassa 850°C.

Lisäksi kaasutusnopeuden muuttumisen konversion kasvaessa on todettu vaikuttavan jäljelle jäävän tuhkan sintraantumiseen siten että hidastuva kaasuuntumisnopeus pidentää huomattavasti konversion 100%:sta saavuttamista ja mikä vaikuttaa siihen, että myös tuhkaa muodostuu hitaammin ja tuhkan seassa oleva hiiliaines estää tuhkapartikkeleita agglomeroitumasta. Tämä ilmiö selittää sen että tuhkan sintraantuminen voi olla mahdollista hiilikonversiota säätämällä /2, 3/. Kuvassa 4 on esitetty esimerkki kahden oljen kaasutusnopeuden ja konversion kehittymisestä ajan funktiona. Olki A:lla 100% konversio saavutettiin 3 kertaa pidemmässä ajassa kuin olki B:llä. Pestäessä olki B tislatulla vedellä saatiin aikaan olki A:ta muistuttava tilanne. Tähän selityksenä voi olla se, että vesiliukoiset tuhkaa muodostavan aineksen kuten kaliumsuolojen määrä alenee, jolloin niiden aiheuttaman katalyyttisen aktiivisuuden väheneminen voimistuu. Huomattava on, myös kaasutettaessa olki A täysin loppuun jäännöstuhka oli täysin sintraantunut.

Näiden testien perusteella erityisesti olkipolttoaineiden tuhka osoitti voimakasta sintraantumistaipumusta. Myös puupohjaisten (mäntypuru) polttoaineiden tuhkat sintraantuivat, mutta näiden tuhkapitoisuudet ovat niin pienet etteivät ne todennäköisesti aiheuta ongelmia prosessissa (esimerkiksi puun kaasutuksessa ei kokemuksen mukaan ole esiintynyt ongelmia). Kuoripolttoaineilla oli merkkejä tuhkan sintraantumisesta erityisesti paineistetuissa olosuhteissa, mikä vastaa myös kokemuksia käytännössä.

Taulukko 1. Taulukossa ajonumero ja tuhkajäännöksen sintraantumisaste mikroskooppitarkastelun perusteella määritettynä.

Sample	Temperature and gasification agent					
	850°C				750°C	
	H_2O		CO_2	CO_2+H_2O	H_2O	
	1 bar	**30 bar**	**1 bar**	**0.5+0.5**	**1 bar**	**30 bar**
Pine bark	o	o	*na.*	*na.*	*na.*	*na.*
Pine saw dust (ash amount small)	***	***	o	*na.*	o	o
Spruce bark	o	***	*	*na.*	*na.*	***
Forest residue A May 94	*na.*	o	*na.*	*na.*	*na.*	*na.*
Forest residue B, blend 9-11.95	o	o	*na.*	*na.*	o	*na.*
Forest residue B: - bark	*na.*	***	*na.*	**	*na.*	***
-needles	o	*	*na.*	*na.*	*na.*	o
-stem	o	o	*na.*	*na.*	*na.*	*na.*
Forest residue C CFB3: - bark	o	*na.*	*	*na.*	*na.*	*na.*
- stem; *Obs.: T 900°C*	*o*	*na.*	*	*na.*	*na.*	*na.*
Finnish wheat straw	***	***	**	**	@	***
Danish wheat straw A (-93)	***	***	*na.*	*	*na.*	**
Danish wheat straw B (-93)	***	***	*	***	*	*
Finnish willow	o	***	***	**	o	***
Swedish willow	o	***	**	*(*)	o	**
Danish wheat straw -95	***	*na.*	*	*na.*	*na.*	*na.*
o no sintering; * slightly sintered; ** moderately sintered; *** completely sintered; @ not totally gasified; *na.* not measured						

Leijukerrosreaktorikokeet

Leijukerrosreaktorikokeet tehtiin suurimmaksi osaksi tuhkan käyttäytymiseltään hankalimmalla polttoaineella tanskalaisella vehnän oljella -95 (Taulukko 1). Lisäksi testattiin myös kuusen kuorta koska sillä oli havaittu tuhkan käyttäytymisessä ongelmia VTT:n muissa leijukerroskokeissa.

ASFB

Pienemmässä tuhkan petikäyttäytymisen tutkimiseen soveltuvassa laboratoriomitan leijukerrosreaktorissa tehtiin sarja kokeita em. oljella. Kokeissa testattiin eri tekijöiden kuten petimateriaalien ja lämpötilojen ja ilmansyötön vaikutusta tuhkan sintraantumiseen. Kokeissa peti saatiin agglomeroitumaan osaksi, mutta ilmiö jäi selvästi heikommaksi kuin suuremman mitan leijureaktorissa (AFB). Tuloksena saatiin säännöllisen kokoisia, millimetrin luokkaa olevia agglomeraatteja, jotka koostuivat tuhkasta ja petimateriaalipartikkeleista. Näyttää siltä, että tämän tyyppinen koelaite soveltuu alkavan petiagglomeroitumisen havaitsemiseen sekä erilaisten petimateriaalien ja polttoaineiden vertailuihin.

AFB

Tällä bench-scale -mitan laitteistolla kokeet tehtiin pääasiassa em. olkipolttoaineella. Taulukossa 2 on esitetty käytetyt olosuhteet. Kokeissa testattiin eri petimateriaaleja kuten alumiinioksidia, kalkkikiveä, dolomiittia ja kivihiilikoksia. Lisäksi tutkittiin ilman syötön ja lämpötilojen vaikutusta. Taulukossa esitettyjen taseiden ja tuotekaasun koostumusten mukaan kokeita voidaan pitää kaasutuksen kannalta relevantteina. Kukin koe tehtiin yhden työpäivän ajona, varsinaiseen kaasutusvaiheeseen kulunut kokonaisaika on esitetty taulukossa 2. Myös se aika, jolloin havaittiin ensimmäiset, agglomeroitumista kuvaavat prosessiparametrimuutokset, on merkitty taulukkoon. Tällaisia parametrejä olivat pedin lämpötilan äkilliset vaihtelut ja/tai reaktorin paineen kohoaminen.

Näissä kokeissa kiinnitettiin huomiota kuonaantumisilmiöihin freeboardissa ja pedissä. Jokaisessa testissä muodostui vaihteleva määrä agglomeraatteja joko petiin tai freeboardiin. Osa kokeissa jouduttiin keskeyttämään, koska petiin kerääntyi niin suuria agglomeraatteja, että leijuttaminen ei enää ollut mahdollista. Kuvassa 5 on esitetty esimerkki pedissä esiintyneistä agglomeraateista, jotka olivat kooltaan joko hyvin suuria tai säännöllisen kokoisia ja halkaisijaltaan kasvaneita agglomeraatteja.

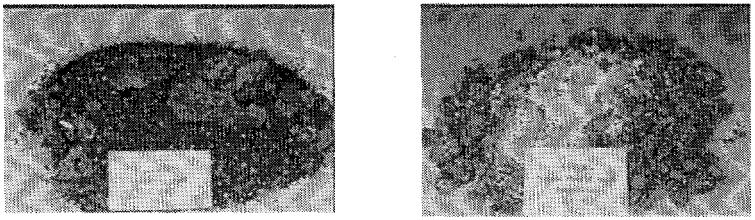
Kuvassa 6 on esitetty esimerkki freeboardkerrostumista, joita myös esiintyi jokaisessa kokeessa eri määriä. Freeboardiin kerrostunut aines punnittiin ja tulokset on esitetty taulukossa 2. Kerrostumien mikroskooppitarkastelut osoittivat, että kaikissa tapauksissa kerrostumat koostuivat

Taulukko 2 AFB -kokeiden ajo-olosuhteet sekä freeboardissa että pedissä esiintyvien tuhka-agglomeraattien karakterisointi.

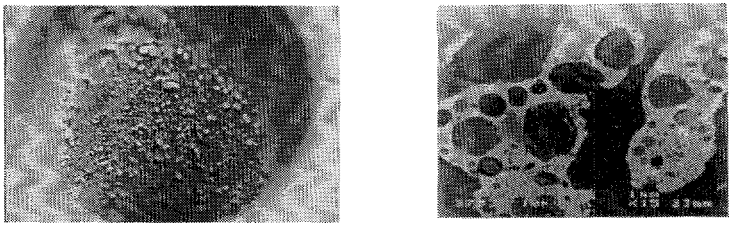
Set point	**AFB/B1**	**AFB/B2**	**AFB/B3**	**AFB/B4**	**AFB/B5**	**AFB/B6**	**AFB/B7**	**AFB/B8**	**AFB/B9**
Feedstock Feedstock dp, mm	Straw 0.55-0.92	Straw 0.55-0.92	Straw 0.55-0.92	Straw 0.55-0.92	Straw 0.55-0.92	Straw 0.55-0.92	Straw 0.55-0.92	Straw 0.55-0.92	Spruce bark 0.55-0.92
Bed material Bed dp, mm	Al_2O_3 0.59-0.71	Al_2O_3 0.59-0.71	Limestone 0.71-1.00	Limestone 0.71-1.00	Limestone 0.71-1.00	Precalcined limestone 0.71-1.00	Dolomite 0.71-1.00	Coke 1.19-1.52	Dolomite 0.71-1.00
T(bed, average), °C T(freeboard), °C U_o, m/s	840 840 0.77	830 845 0.78	840 835 0.79	795 795 0.79	750 750 0.80	835 830 0.80	830 830 0.80	795 830 0.77	830 830 0.80
Air ratio	0.31	-	0.33	0.31	0.32	0.31	0.31	0.31	0.31
Gasification agents, mg/s * primary air * primary nitrogen * purge N_2 * steam	 283 - 42 165	 - 292 42 165	 301 - 42 165	 326 - 42 165	 354 - 77 165	 309 - 42 165	 309 - 42 165	 309 - 42 165	 311 - 42 165
Steam in fluidizing gas, vol-%	48	47	47	45	43	46	46	46	46
Fuel feed rate, mg/s	173	57	170	196	210	186	186	189	180
Dry gas analysis, vol-% CO CO_2 H_2 CH_4	 13.3 14.8 14.3 2.64	 3.90 5.10 10.6 1.53	 6.95 19.6 15.2 2.41	 6.72 19.9 14.1 2.78	 6.70 18.8 9.00 2.73	 9.16 18.2 15.2 2.62	 6.87 20.1 15.5 2.50	 11.6 14.3 13.5 3.09	 7.74 19.6 16.7 2.39
C-conversion to dry gas, wt-%	89.1	78.8	88.2	82.5	79.6	88.0	86.4	79.2	81.1
C-balance (out/in) O-balance (out/in)	1.00 0.99	1.00 1.01	0.96 1.02	0.96 1.02	0.96 1.04	0.98 1.02	0.96 1.03	1.00 0.95	0.96 1.02
eeboard deposits mg/ g fed feedstock Oulook of agglom.	3.5 clearly visible molten ash	43 clearly visible molten ash	1.3 clearly visible molten ash	0.8 molten ash visible	0.6 molten ash + char	4.2 molten ash visible	3.8 molten ash visible	< 0.5 large agglom.	< 0.5 molten ash visible
Total amount of fed feedstock, g used bed material, g	 2494 556	 1410 555	 2972 411	 2967 411	 4769 411	 1512 411	 2648 425	 1410 160	 3880 425
Total test time, min Initiation sign of bed sintering, min **Bed sinters** after the test Outlook of bed agglomerates	240 57 XXX large, solid	420 - XXX large, porous	285 117 XX large	240 185 XXX large	360 - 0	120 70 XX(X) spherical, quite equal in size, $d_p$max 5 mm	225 225 X	130 53 XXX large	360 - 0

X:n määrä kuvaa sintraantumisen voimakkuutta

partikkeleista, joissa oli sulanutta tuhkaa ja siihen tarttuneita hienojakoisia petimateriaalipartikkeleita. Kerrostumat olivat kuitenkin joka kokeessa helposti harjattavissa pois, sillä partikkelit olivat tarttuneet kiinni seinämään pienellä kontaktipinnalla.



Kuva 5. Esimerkkejä kahden tyyppisistä petiagglomeraateista: suuria agglomeraatteja (vasen kuva), jotka näkyvät vaaleina kasaumina tummuneen petimateriaalin pinnalla; säännöllisen kokoisia agglomeraatteja ajosta AFB/B6 (oikea). Kuvien skaala: kuvan pitkä sivu n. 15 cm.

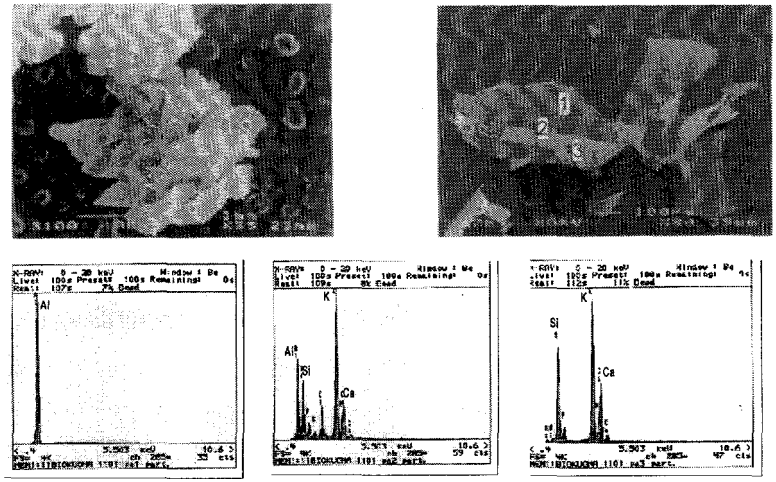


Kuva 6. Esimerkki AFB reaktorin freeboard -kerrostumasta reaktorin yläosassa (vasen kuva, kuvan pitkä reuna n. 10 cm) ja poikkileikkauskuva kerrostuman sisältämien partikkelien rakenteista (oikea kuva, kuvan pitkä reuna n. 5 mm).

Ajoissa (set point AFB/B1-B2, ks. taulukko 2) testattiin oljen kaasutusta alumiinioksidipedissä käyttäen ilman ja vesihöyryn seosta tai pelkkää vesihöyryä syöttökaasuna. Kokeet tehtiin noin 830°C :n lämpötilassa, jossa aiempien PDU-kaasutuskokeiden perusteella oli jo odotettavissa tuhkaongelmia /2/. Molemmissa kokeissa lopputuloksena olikin voimakas agglomeroituminen pedissä. Ensimmäisessä kokeessa, jossa käytettiin ilman ja vesihöyryn seosta, kaasutuslämpötilaa ei pystytty pitämään tasaisesti 830°C:ssa vaan kokeen aikana havaittiin petilämpötilan

heilahtelua. Tämä oli merkki agglomeroitumisen aiheuttamista alkavista leijutushäiriöistä. Täydellinen leijunnan menetys tapahtui kuitenkin vasta neljän tunnin kuluttua. Tällöin oli jo petiin muodostunut suuria agglomeraatteja, jotka olivat rakenteeltaan lujia. Seuraavassa kokeessa (AFB/B2) varmistuttiin siitä, että lämpötilahuippuja ei päässyt esiintymään. Näin ollen jätettiin ilman syöttö kokonaan pois (lämmitys sähkövastuksilla) ja käytettiin vain vesihöyryä kaasutuskaasuna. Nyt kaasutusta voitiin jatkaa pidempi aika, mutta myös tästä kokeessa tuloksena oli suurikokoisia petiagglomeraatteja. Nämä olivat kuitenkin rakenteeltaan huokoisia läpäisten kaasuja hyvin.

Kuvassa 7 on esitetty esimerkki petiagglomeraatista, joka syntyi kun olkea kaasutettiin alumiinioksidipedissä. Agglomeraatissa petimateriaalipartikkelit olivat takertuneet toisiinsa kiinni tuhkasulan vaikutuksesta. SEM analyysit, jotka on otettu petimateriaalista siirtyen liimaavaan tuhka-ainekseen osoittavat eri kohtien koostumuksen. Kohta 3 joka on analyysi pelkästään liimaavasta vyöhykkeestä osoittaa sen koostuvan pääasiassa kaliumista, piistä ja kalsiumista. Alimmillaan tällaisessa seoksessa sulafaasia syntyy alle 800°C:n lämpötiloissa /13/.



Kuva 7. SEM kuvia petiagglomeraateista (vasen), poikkileikkaus (oikea), alemmat kuvat SEM analyysejä numeroiduista kohdista. (Cl piikki johtuu poikkileikkaushieen valmistuksessa käytetyn valumuovin sis. kloorista).

Ajoissa AFB/B3-B5 testattiin kalkkikivipetimateriaalia eri lämpötiloissa käyttäen ilman ja vesihöyryn seosta leijutuskaasuna. Petiagglomeraatteja syntyi kun lämpötila oli n. 800°C ja korkeampi. Lämpötilassa 750°C pedin agglomeroitumista ei esiintynyt, mutta freeboard-kerrostumassa, jota oli määrällisesti vähän, oli näkyvissä sulaneesta tuhkasta koostuneita partikkeleita. Suurin määrä petiagglomeroitumista tapahtui tässä koesarjassa lämpötilassa 800°C (AFB/B4), mikä voi johtua siitä, että muodostui karbonaattisulaa kalsinoitumattoman kalkkikiven ja oljen tuhkan välille. Kalium-kalsiumkarbonaattiseoksen alin sulamislämpötila on n. 750°C /13/.

Koe AFB/B6 tehtiin esikalsinoidulla kalkkikivellä ja 830°C :n lämpötilassa, jolloin tuloksena oli säännöllisen kokoisia pyöreitä agglomeraatteja, joiden koko kasvoi sen verran että leijuttaminen ei ollut enää mahdollista (kuva 5). Dolomiittia käytettäessä (AFB/B7) peti agglomeroitui lievästi kun lämpötilataso oli sama kuin edellisessä kokeessa. Kivihiilen koksia käytettäessä (AFB/B8) tulokseksi saatiin suuria petiagglomeraatteja. Edellä mainitut ilmiöt viittaavat siihen, että leijuvassa pedissä tapahtuvalla tuhkan ja petimateriaalin vuorovaikutuksella on huomattava merkitys agglomeroitumisessa.

Kuusen kuoren kaasutuskokeessa ei (AFB/B9) havaittu petiagglomeraatteja. Freeboardkerrostumassa, jota oli määrällisesti erittäin vähän, oli kuitenkin nähtävissä sulanutta tuhkaa sisältäviä partikkeleita

Johtopäätöksiä

- Laboratoriossa ja pienillä laitteistoilla saadaan karakteristista tietoa tuhkan käyttäytymisestä, jota voidaan käyttää suunniteltaessa esimerkiksi pilot- tai PDU -koelaitteilla tehtävien kokeiden ajo-olosuhteita.
- Kaikissa tuhkan käyttäytymiseltään ongelmallisella oljella tehdyissä kokeissa esiintyi sekä jonkinasteista petiagglomeroitumista että kerrostumien syntymistä freeboardiin. Kaasutusolosuhteilla ja petimateriaalilla pystyttiin vaikuttamaan agglomeraattien ja kerrostumien syntymisnopeuteen. Optimiolosuhteissa (kalkkikivipeti, kaasutuslämpötila < 800°C) agglomeraattien ja kerrostumien syntyminen oli

niin vähäistä, että todellisessa prosessissa tuskin esiintyisi toimintahäiriöitä. Pienet petiagglomeraatit voitaisiin poistaa normaalin pohjatuhkan poiston yhteydessä. Suuremmissa laitteissa käytettävä korkeampi kaasunvirtausnopeus sekä suurempi hiukkasmäärä freeboardissa todennäköisesti riittäisivät myös estämään freeboard -kerrostumien syntymisen.

3. Luettelo projektin tuottamista raporteista ja julkaisuista

Seuraavien julkaisujen valmistelua on tehty projektin puitteissa aiheeseen sopivin osin:

1) Kurkela, E. & Moilanen, A. Ash deposit problems in willow gasification. Final technical report. VTT Energy, Espoo, 1996, To be published.
2) Kurkela, E., Laatikainen-Luntama, J., Ståhlberg, P., Moilanen, A., Pressurised fluidised-bed gasification experiments with biomass, peat and coal at VTT in 1991-1994. Part 3. Gasification of Danish wheat straw and coal. Espoo VTT, 1996. 41 s. + liitt. 5 s.. VTT Publications 291. ISSN 1235-0621, ISBN 951-38-4949-X.

4. Tutkimuksen jatko

Projektissa aloitettua tutkimusta jatketaan vuonna 1997 VTT:n PROGAS-tutkimusohjelmaan kuuluvassa hankkeessa. Vuoden 1997 koetoiminta painottuu sekä kiertomassa- että leijukerros-periaatteella toimivilla suuremmilla PDU -koelaitteilla tehtäviin kokeisiin, joissa tullaan mm. verifioimaan tässä projektissa tehtyjä johtopäätöksiä.

Kirjallisuusviitteet

1. Moilanen, A., Studies of peat properties for fluidised-bed gasification, Espoo 1993, Technical Research Centre of Finland. VTT Publications 149, 34 p. + app. 35 p.
2. Kurkela, E., Laatikainen-Luntama, J., Ståhlberg, P., Moilanen, A., Pressurised fluidised-bed gasification experiments with biomass, peat and coal at VTT in 1991-1994. Part 3. Gasification of Danish wheat straw and coal. Espoo VTT, 1996. 41 s. + liitt. 5 s.. VTT Publications 291.
3. Skrifvars, B.-J., Hupa, M., Moilanen, A., Lundqvist, R., Characterization of biomass ashes. Proc. Engineering Foundation Conference on the Application of Advanced Technology to Ash Related Problems in Boilers, July 16-21, 1995, Waterville Valley, NH, USA.
4. Moilanen, A., Kurkela, E., Gasification reactivities of solid biomass fuels. Am. Chem. Soc. Div. of Fuel Chem., Volume 40, No. 3, Preprints of Papers Presented at the 210th ACS National Meeting Chicago, August 20-24, 1995 Chicago, pp.688-693.
5. Miles P.E, T.R., Miles JR., T.R., Baxter, L.L., Bryers, R.W., Jenkins, B.M., Oden, L.L., Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants. Summary Report, National Renewable Energy Laboratory, 1995, 82 p.+35 app.
6. Application of advanced technology to ash-related problems in boilers. Engineering Foundation Conferences, Waterville Valley New Hamphshire, July 16-21, 1995.
7. Nordin, A., Öhman, M., Skrifvars, B.-J., Hupa, M., Agglomeration and defluidization in FBC of biomass fuels - mechanisms and measures for prevention. Application of advanced technology to ash-related problems in boilers. Engineering Foundation Conferences, Waterville Valley New Hamphshire, July 16-21, 1995.
8. Bryers, R. W., Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 22, 1996, pp. 29-120.
9. Miles, T. R., Miles, T. R. Jr., Baxter, L. L, Bryers, R. W., Jenkins, B. M. & Oden, L. L. Boiler deposits from firing biomass fuels, Biomass and Bioenergy, 1996. Vol. 10, Nos 2 - 3, p. 125 - 138.
10. Ståhlberg, P., Wilén, C., Horvath, A., Oljen pelletointi ja pellettien käyttö polttoaineena. Vakolan tutkimusselostus nro 40, Vihti 1985, 140 s. + 8 liit.

11. Moilanen, A., Sipilä, K., Nieminen, M. & Kurkela, E. Ash behaviour in thermal fluidised bed conversion processes of woody and herbaceous biomass. Presentation at 9th European Bioenergy Conference, 24-27 June 1996, Copenhagen, Denmark.
12. Kurkela, E. & Moilanen, A. Ash deposit problems in willow gasification. Final technical report. VTT Energy, Espoo, 1996, To be published.
13. Levin, E.M., Robbins, C.R., McMurdie, F. (1985) Phase diagrams for ceramists, Volume I, 5th print, The American Chemical Society, 601 p.

320 DEVELOPMENT AND TESTING OF ON-LINE ANALYTICAL INSTRUMENTATION FOR ALKALI AND HEAVY METAL RELEASE IN PRESSURISED CONVERSION PROCESSES

Tampere University of Technology
Department of Physics, Plasma Technology Laboratory
P.O.Box 692
FIN 33101 Tampere, Finland

Tel: (03) 3652364
Fax: (03) 3652090
E-mail@hernberg.cc.tut.fi

Principal Investigator		Rolf Hernberg
Contact Person		Rolf Hernberg
Researchers		Ville Häyrinen
		Risto Oikari
Work amount	1996	22 man-months
	1997	27 man-months
Total duration of the project		1996 - 1998
Funding 1996	Joule Thermie	481 000
	Liekki 2	20 000
Funding 1997	Joule Thermie	832 000
	Liekki 2	20 000
Project EU code	JOU3-CT95-0010	

ABSTRACT

The purpose of the project is to demonstrate in industrial conditions and further develop the continuous alkali measurement method *plasma excited alkali resonance line spectroscopy* (PEARLS) developed at Tampere University of Technology (TUT). The demonstration takes place in joint measuring campaigns, where two other continuous alkali measurement methods, ELIF and surface ionisation, are being simultaneously demonstrated. A modification of PEARLS will also be developed for the continuous measurement of heavy metal concentrations. A market study of continuous measuring techniques for alkali and heavy metals is further part of the project.

The method will be demonstrated in two pressurised fluidised bed combustion facilities. One of these is the 10 MW PCFB of Foster Wheeler Energia OY in Karhula. The second one is yet to be decided. The first measuring campaign is scheduled for the spring of 1997 in Karhula.

In 1996 the group at TUT participated in the performance of a market study regarding continuous measuring techniques for alkali and heavy metal concentrations. A draft report was submitted to and approved by the EC. Development work on PEARLS in 1996 has centered around the construction of a calibration device for alkali measurements. The device can be used by all three measuring techniques in the project to check readings against a known alkali concentration at controlled and known conditions.

In 1996 PEARLS was applied for alkali measurement at several pressurised combustion installations of laboratory and industrial pilot scale. These acticities were not funded under this project, but the experience gained in them contributes to the project in a useful way.

KEY WORDS: alkali, sodium, potassium, measurement, coal, biomass, pressurised combustion, gasification, PFBC, PCFB, optical, spectroscopy, plasma.

INTRODUCTION

Pressurised combustion and gasification of solid fuels are used in advanced combined energy conversion cycles to produce electrical energy at high efficiency and with low emission levels. The evaporation of alkali compounds present in the fuels causes one of the complex technical problems encountered in pressurised processes based on coal or biomass fuels. Vaporised alkali compounds are liable to cause damage to gas turbine blades and to some of the materials used in hot gas cleaning devices. The condensation of alkali vapours on heat exchanger surfaces may deteriorate heat exchanger operation. The current industrial gas turbine specification limit for alkali compounds in gas entering a turbine is of the order 0.024 ppm by weight. To guarantee that the standard is met, an on-line technique for monitoring the alkali concentration is required. Conventional alkali sensors based on extractive sampling and wet chemical analysis have been applied to combustion and gasification processes. However, the time lag between the measurement and the result is usually unacceptably long. Fast response of a measuring instrument is also an advantage at combustion / gasification research facilities where system parameters are varied many times during a test campaign.

The purpose of the project is to demonstrate in industrial conditions and further develop the continuous alkali measurement method *plasma excited alkali resonance line spectroscopy* (PEARLS) developed at Tampere University of Technology (TUT). The demonstration takes place in joint measuring campaigns, where two other continuous alkali measurement methods, ELIF and surface ionisation, are being simultaneously demonstrated. These techniques are developed at the Universities of Heidelberg and Göteborg, respectively. A modification of PEARLS will also be developed for the continuous measurement of heavy metal concentrations. A market study of continuous measuring techniques for alkali and heavy metals is further part of the project.

The method will be demonstrated in two pressurised fluidised bed combustion facilities. One of these is the 10 MW PCFB of Foster Wheeler Energia OY in Karhula. The second one is yet to be decided. The first measuring campaign is scheduled for the spring of 1997 in Karhula.

During the field and laboratory tests operating performance of the PEARLS method will be studied, special emphasis being on the instrument operating aspects. The physico-chemical processes taking place in the measuring instrument will be studied separately in the laboratory, in order to acquire a deeper understanding of all aspects of the function of the instrument. This is necessary in order to improve measuring accuracy, reliability, service life and

detection limit, in other words, to develop the instrument from prototype to a commercial level.

The PEARLS measuring instrument

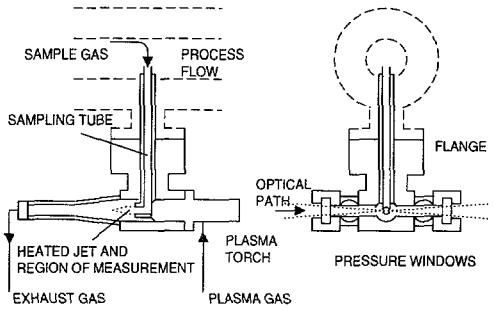


Fig.1. The PEARLS measuring instrument

The setup of the PEARLS instrument is shown in Fig. 1. A sample flow is taken from the process through an electrically heated sampling line. The gas is subsequently heated by a plasma jet to 2400 K in a heating nozzle. By heating the gas, alkali metals bound in compound form are decomposed, and the alkali concentration can be determined using optical spectroscopy through optical ports. The instrument can be connected to the process using a standard DN50 flange interface.

The use of thermal plasma atomisation of the alkali sample is an essential feature in the design philosophy. The plasma gas is inert and non-explosive, and therefore it can be safely used in pressurized systems. This is not the case with a flame, for example, which in case of a burner malfunction may represent an explosion hazard.

The philosophy behind the method incorporates the use of a sampling probe of shortest possible length and simplest possible geometry to minimise alkali capture to the wall. The sampling tube is straight and it does not have a pressure reduction or any orifice. This is important from the point of view of avoiding accumulation of alkali containing matter anywhere in the sampling flow train. The tube is electrically heated to 850 - 900°C in order to avoid condensation of alkali vapours to the walls of the tube. To avoid pressure stress on the hot sampling tube material it is necessary to perform the measurement at the elevated pressure of the process. Therefore, the whole instrument has been incorporated in a pressure shell, which is directly connected to the gas flow duct of the process via a flange connection. The length of the sampling tube is only dictated by the dimensions of the lining and the connecting flange. A typical length is about 0.5 metre.

During 1994-1996 PEARLS was developed from the laboratory level to an industrial ptrototype. The alkali measuring instrument has been tested and used for regular measurements in four different pressurised combustion installations ranging up to industrial pilot scale. The installations are: (1) a pressurised

entrained flow reactor (PEFR) at VTT Energy in Jyväskylä, Finland (2) a pressurised fluidised bed combustion facility, called FRED, at DMT in Essen, Germany. (3) a 10 MW pressurised circulating fluidised bed combustion pilot plant at Foster Wheeler Energia Oy in Karhula, Finland (4) PFBC Research Facility at ABB Carbon in Finspång, Sweden. Part of these measurements have been made while the present project has been under way. Naturally, none of these activities have been charged to the project, but we feel that it is worth mentioning theme here, because they give important experience, which contributes in a very useful way to the fulfillment of the present project as well.

PROGRESS 1996

In 1996 progress was made in the following areas:

- Market study on continuous methods for alkali and heavy metal measurement
- Background information for other Partners of the project
- Development and construction of a calibration device for alkali measurements
- Improvement of the detection limit and data acquisition rate
- Measurement of lithium (Li)

A brief report is also given on work pertinent to the present project, which has been performed at the funding of other projects

- Field measurments of alkali metals using PEARLS
- Studies on the mesasurement of heavy metals

Market study on continuous methods for alkali and heavy metal measurement

The group of TUT undertook to explore market related matters in regard of continuous measurement of alkali and heasvy metal emissions in the United States. A questionnaire was sent out to a number of companies, universities and research establishments in the U.S. One researcher of the Laboratory was sent to attend the 15th International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies of Waste Material in Savannah, GA, USA, on May 6-9, 1996. The purpose of this trip was to collect stet-of-the-art information regarding the need and requirements for continous measurement of heavy metals in the field of waste incineration. Information pertinent to the market study was obtained both by personal conversation with experts and from presentations at the conference. The information indicates that official requirements for continuous measurement of

heavy metals in incineration processes are increasing in the U.S., which strengthens the market for such instruments. The detailed results of the trip have been reported and will be included in the market study report.

Background information for other Partners of the project

The Plasma Technology Laboratory has a long experience in performing measuring campaigns in industry. For the PEARLS method alone well over 20 weeks of alkali measurements have been accumulated at various facilities. During this project the laboratory has transferred substantial background information for the other measuring partners (Göteborg, Heidelberg, DMT,). This information covers the following areas:

- Technical and general requirements of the measurement system
- Safety aspects
- Technical information for sampling line design
- Full set of technical drawings of the sampling line of PEARLS
- Measuring campaign timetables and logistics

As an example, the information content of the technical drawings comprise a work quantity of over one man - year.

Development and construction of a calibration device for alkali measurements

A transportable calibration device has been designed. The purpose of the device is to provide a means of calibration for the measuring instruments near the measurement location and to test and develop the measurement methods. The specific features of the calibration device are:

- Transportability
- Standard flange connection
- Pressurised operation
- Adjustable flow rate and composition of the gas flow

The calibration device will establish a well defined common reference of alkali concentration for the measurement methods. This will have a specific value for Work Package 7 in which the results obtained using the different methods are combined and compared. Errors arising from different calibration procedures can be eliminated whereby eventual differences in the results obtained by the

different methods can be tracked to fundamental differences of the principles and properties of the different methods.

The setup of the system is shown in fig. 3. A vapour of alkali salt is generated in a heated bed of the salt. The concentration of the alkali vapour is known from the relation between vapour pressure and temperature. An example of this relation is shown in Fig. 2. The crucial technical requirements of such a device are accurate temperature control and meticulous preheating of the gas flow. Synthetic flue gas is produced by mixing gas components into the alkali laden carrier gas after the equilibrium has been established.

A standard (DIN) 50 mm flange connection allows sampling lines of different design to be connected to the device. The device also provides a means for quantitative investigation of alkali losses in sampling tubes or other structures of the measuring instruments. The temperature distribution near the connection flange simulates the actual situation in the sampling port of the real plant. This is of practical importance in the testing of the measuring instruments

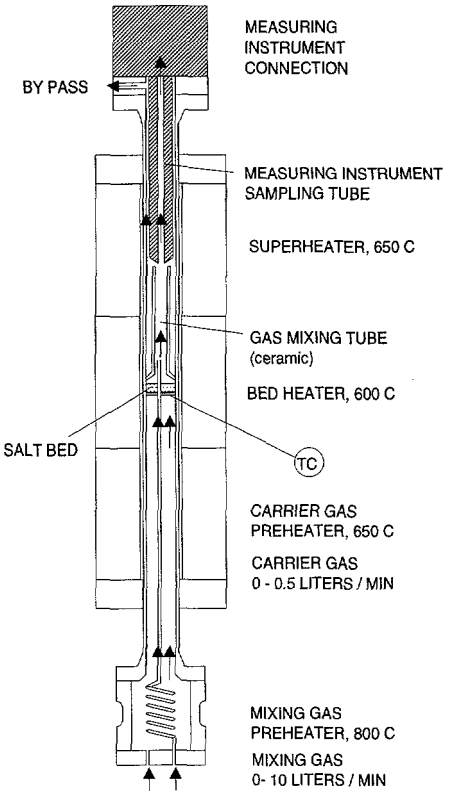


Fig.3. The calibration device

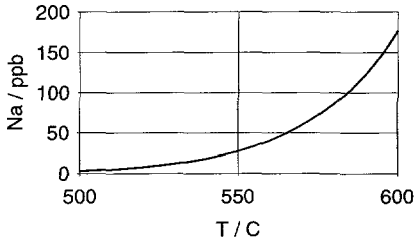


Fig.2. Total vapour pressure of NaCl in 10 bar nitrogen

The construction of the system is based on high temperature alloy pressure tubing placed in a triple-zone electrically heated cylindrical oven. The preheater zone heats the carrier gas and helps to maintain a constant and uniform temperature near the salt bed.

The bed heater zone controls the temperature of the salt bed. The superheater zone heats the gas mixing tube and the inserted sampling line of the measuring instrument. The granular salt bed has a large total surface area. This, in combination with a low flow rate of the carrier gas helps to maintain equilibrium between the solid and the vapour phase. Downstream of the bed the vapour laden gas is mixed with the preheated synthetic flue gas components in a ceramic tube. The tube is heated to a higher temperature than the carrier gas in order to minimize alkali capture to the walls. Gas components other than nitrogen are not in contact with the solid phase of the salt.

The parts for the device are being manufactured, and assembly will commence early in 1997. The device will be available for the measuring partners during the campaign at Foster Wheeler Energia Oy in the spring of 1997.

IMPROVEMENT OF THE DETECTION LIMIT

Preliminary tests were made using a photomultiplier tube as the photodetector of PEARLS. The results indicate that a detection limit below 1 ppb is possible to achieve using the photomultiplier tube. A silicon photodiode has previously been used as the photodetector, which resulted in a detection limit of 5 ppb or higher, depending on the gas composition. The higher detector signal not only improves the detection limit but also reduces the response time at low concentration levels. In practical pilot plant conditions it is often desired to demonstrate a capability of achieving alkali concentrations below or on the order of 20 ppb. Thus the improved detection limit is a substantial improvement of PEARLS, because the earlier detection limit was often in practice fairly close to the detected alkali levels.

DETECTION OF LITHIUM

The capability of the instrument to measure lithium compounds was tested in laboratory conditions. The experiment was successful and lithium could be detected.

RELATED WORK OUTSIDE THE PROJECT

Field measurements of alkali metals using PEARLS

PEARLS was used for alkali measurements from mid-1995 through 1996 in the following facilities:

Pressurised entrained flow reactor (PEFR), VTT Energy, Jyväskylä, Finland
80 kW PFBC, DMT, Essen, Germany
10 MW PCFB, Foster Wheeler Energia Oy, Karhula, Finland
PFBC Research Facility, ABB Carbon, Finspång, Sweden.

Especially important in terms of the present project has been the experience gained in industrial conditions at Foster Wheeler Energia Oy.

Studies on the measurement of heavy metals

Preliminary studies and theoretical work for using the PEARLS instrument for the detection of heavy metals were made. The work was funded under the national LIEKKI II Programme. Laboratory experiments were made using lead, cadmium and mercury. The experiments indicated that with some modifications the method is in principle applicable for detection of heavy metals in incineration plants.

FUTURE WORK

Part I - Measuring campaigns

- Measuring campaign scheduled for spring 1997 at Foster-Wheeler Energia Oy.
- Further measuring campaigns within the Project

Part II - Development of the method

The three measuring techniques have fundamentally different operating principles and their response to particulate matter present in the gas and flue gas composition will probably be different. These aspects are to be taken into consideration in comparison of the results in the context of Work Package 7. Calibration, particle behaviour and chemical effects are therefore an essential part to be included in the work.

The anode nozzle of the plasma torch in the PEARLS instrument is subject to arc erosion. At present the accumulated measuring time is therefore limited to five hours, whereafter the nozzle has to be replaced. The replacement cannot be made without disconnection of the instrument from the process, and therefore, the process must be run down, before replacement of the part can be performed. During the project various solutions will be sought to increase the operating lifetime of the nozzle.

General technical development including improvements to computer programs, component optimization, checklists, tools, spare parts etc. will also be dealt with.

Part III. Modification of the instrument for the measurement of heavy metals

Heavy metal studies include the work mentioned in Work package 8. At this stage the work will be theoretical studies and small scale laboratory experiments in order to improve the detection limit and accuracy of heavy metal measurements. The work will complete the theory and help to find the optimum component selection for the field instrument. It should be emphasized that the work done on heavy metals is not a separate subject but supports directly the development of the PEARLS as the *alkali* measuring instrument. For example, planned experiments using a high resolution monochromator grating, if successful, help also to improve the accuracy and detection limit of the alkali measurements.

Part IV. Finalisation of the market study

The group will participate in the finalisation of the market study during the first half of 1997 in accordance with the division of tasks made at the group meeting in Essen in December, 1996.

Part V. Development of the instrument connection technique

To commercialise the measuring instruments it is crucial to find a technique by which the instruments can be disconnected from the process while this is under pressure. This task has been foreseen in the Project Plan. The solution will be mainly performed by DMT. Our group will interact with DMT and the other groups on this matter.

Table 1. R&D tasks of the project.

PERIOD	1996 4.	1997 1.	2.	3.	4.	1998 1.
Market study - finalisation	++	++	++			
Field measurements			+++++			
Calibration device - design	+++++					
Calibration device - constr.	+++++	+++				
Sampling line losses		+++++				
Particle behaviour				+++++		
Chemical equilibrium					+++++	
Operating time						+++++
Heavy metal work		++		++	++	
General development	+	+	+	+	+	+

CONCLUSIONS

The PEARLS technique for continuous detection of alkali species in pressurised combustion and gasification processes has been further developed. In parallel with the present project it has been tested, demonstrated and used for alkali measurements in regular process conditions. Tests of the instrument in laboratory and pilot plant environments have demonstrated its capability for reliable operation under industrial pilot plant conditions.

Sodium, potassium and lithium can be measured by PEARLS. The technique discriminates between different alkali metals but not between different alkali compounds. Switching from one alkali metal to another is performed by retuning the spectrometer. The detection threshold can be improved to sub ppb levels after implementation of a photomultiplier detector. The instrument detects alkali compounds in the vapour phase and in small aerosols. Further investigations will provide a more exact understanding of the reaction of the instrument to alkalis in particulate form.

PUBLICATIONS

M.Aho, R.Hernberg, J.Hämäläinen, V.Häyrinen, K.Paakkinen, J.Rantanen, T.Joutsenoja, *Fuel reactivity and release of pollutants and alkali vapours in pressurized combustion for combined cycle power generation*, Liekki 2 combustion research program project reports, Åbo, Finland, 1996, pp.351-380.

R.Hernberg, V.Häyrinen, *Plasma assisted measurements of alkali metal concentrations in pressurized combustion processes*. Liekki 2 combustion research program project reports, Åbo, Finland, 1996, pp.477-482.

R.Hernberg, R.Oikari, V.Häyrinen, *Raskasmetallien mittaus plasma-avusteisella menetelmällä (Measurement of heavy metals using the plasma-assisted method*, in finnish). Liekki 2 combustion research program project reports, Åbo, Finland, 1996, pp.533-546.

R.Oikari, *Plasma-avusteisen on-line menetelmän soveltuvuus raskasmetalli-päästöjen mittaamiseen (Applicability of plasma-assisted on-line method to heavy metal emission measurements*, in finnish), M.Sc. thesis, Tampere University of Technology, Tampere, Finland, 1996, 118 p.

V.Häyrinen, R.Hernberg, *Measurement of flue gas alkali concentrations using plasma excited alkali resonance line spectroscopy*, Work-in-progress poster abstracts 26th International Symposium on Combustion, Naples 1996, p.26

V.Häyrinen, R.Hernberg, *Alkali measurements using plasma excited alkali resonance line spectroscopy,* High Temperature Gas Cleaning, Universität Karlsruhe, Germany, 1996, pp. 694-705

321 CCSEM- LUOKITUSMENETELMÄN JATKOKEHITTÄMINEN TUHKAN AIHEUTTAMAN AGGLOMEROITUMISEN TUTKIMISESSA LEIJU- JA KIERTOPETIPOLTOSSA

Oulun yliopisto, kemian laitos
Linnanmaa, PL 333
90570 Oulu

Puhelin: (08) 553 16 11
Telefax: (08) 553 16 03

Vastaava johtaja: Prof. Risto Laitinen, puh. (08) 553 1611
E-mail: Risto.Laitinen@oulu.fi

Yhdyshenkilö: FL Tapio Patrikainen, puh. (040) 513 2014
E-mail: tpatrika@koivu.oulu.fi

Tutkimushenkilöstö: FM Ritva Heikkinen, puh. (08) 553 1672
E-mail: reah@raita.oulu.fi
FL Minna Tiainen, puh. (08) 553 1672
E-mail: Minna.Tiainen@oulu.fi
FM Mika Virtanen, puh. (08) 553 1672
E-mail: Mika.Virtanen@oulu.fi

Hankkeen henkilötyökuukaudet: v. 1996: 13,5 htkk

Hankkeen kokonaiskesto: 1.1.1996 - 31.12.1996

LIEKKI 2 -rahoitus vuonna 1996: 200 000 mk

Abstract

Ash Related Bed Agglomeration During Fluidised Bed Combustion,
Further Development of the Classification Method Based on CCSEM

The scope of this project is to use the information and experience gained from the development of classification method to predict ash related problems like bed agglomeration during fluidised-bed combustion. If boilers have to be shut down due to slagging or agglomeration of the bed material, it may cause significant economic losses for the entire energy production chain. Mineral classification methods based on the scanning electron microscopy are commonly used for coal ash investigations.

In this work different biomass, peat, and peat-wood ash, fluidised-bed materials, and bed agglomerates were analysed with SEM-EDS combined with automatic image analysis software. The properties of ash particles are different depending on the fuel type. If biomass like wood or bark are added to peat the resulting ash has different properties.

Due to the low mineral content in the original peat and to the fact that the majority of inorganic material is bound to the organic matrix, the classification has turned out to be less informative than what was hoped. However, good results are obtained by use of quasiternary diagrams. With these diagrams the distribution of particle composition is easily illustrated and thus meaningful predictions can be made of the slagging and agglomerating properties of ash. The content of ten different elements are determined for each particle by SEM-EDS combined with Link AIA software. The composition of of the diagram corners can be varied freely within these ten elements.

1. Johdanto

Leijupetitekniikan yleistyessä sähkön- ja lämmöntuotannossa, on myös turpeen ja muiden biopolttoaineiden, kuten puu, puujäte, oljet jne. seospoltto yleistynyt. Vaikka leijupetipoltossa tuhkan lämpötila jää pölypolttoa matalammaksi, voi osa polttoaineen sisältämästä epäorgaanisesta aineksesta käydä sulana, jolloin se takertuu petimateriaalin (yl. luonnonhiekka) pintaan, aiheuttaen petipartikkeleiden yhteensulautumista l. agglomeroitumista. Polttoaineesta johtuva petimateriaalin agglomeroituminen ja sitä seuraava toimintahäiriö energiantuotantolaitoksella aiheuttavat huomattavia taloudellisia kustannuksia, jonka välttämiseksi pyritään selvittämään tuhkan petimateriaalin agglomeroitumiseen johtavia ominaisuuksia.

Oulun yliopiston kemian laitoksella on jo useiden vuosien ajan sovellettu pyyhkäisyelektronimikroskopiaa kivihiilen ja turpeen tuhkien kuonaavien ominaisuuksien tutkimuksessa.[1,2,3] Yleisesti pyyhkäisyelektronimikroskopian soveltamista kivihiilten ja niiden tuhkien tutkimuksen apuvälineenä alettiin kehittää jo 1980-luvun alkupuolella.[4,5] Kivihiilen sisältämän mineraaliaineksen luokittelemiseksi on kehitetty menetelmiä mm. Kentucky'n ja North-Dakota'n yliopistoissa.[6,7]

Kivihiilen mineraaliaineksen luokittelumenetelmää vastaavaa menetelmää turpeen ja turve-puuseostuhkien sisältämän mineraaliaineksen analysoimiseksi on Oulun yliopistossa kehitetty vuodesta 1994 lähtien.[8] Turpeen sisältämä epäorgaaninen aines poikkeaa kuitenkin huomattavasti kivihiilen sisältämästä mineraaliaineksesta, ollen valtaosin orgaaniseen matriisiin sitoutunutta. Varsinaisia mineraalipartikkeleita turve sisältää vain vähän ja ne esiintyvät erittäin hienojakoisina matriisiin levittäytyneenä. Palamisen aikana tapahtuu epäorgaanisessa aineksessa muutoksia, jotka johtavat alkuperäisten mineraalien hajoamiseen ja uusien yhdisteiden muodostumiseen, joita vain harvoin voidaan mineraaleiksi tunnistaa. Varsinaista mineraaliaineksen luokittelua käyttökelpoisemmaksi kuonaavien ja agglomeroivien ominaisuuksien ennakointimenetelmäksi onkin osoittautunut partikkelikohtaisen alkuainekoostumuksen esittäminen quasiternääridiagrammien avulla.[9] Diagrammien kulmien kokoonpanoa voidaan vapaasti vaihdella valitsemalla kymmenen mitatun alkuaineen joukosta sopivia yhdistelmiä. Tällä tavoin voidaan havainnollistaa erillisten partikkeleiden koostumuksellista jakautumista ja tehdä johtopäätöksiä eri alkuaineiden pitoisuuksien vaikutuksista agglomerotumiseen johtaviin tapahtumiin.

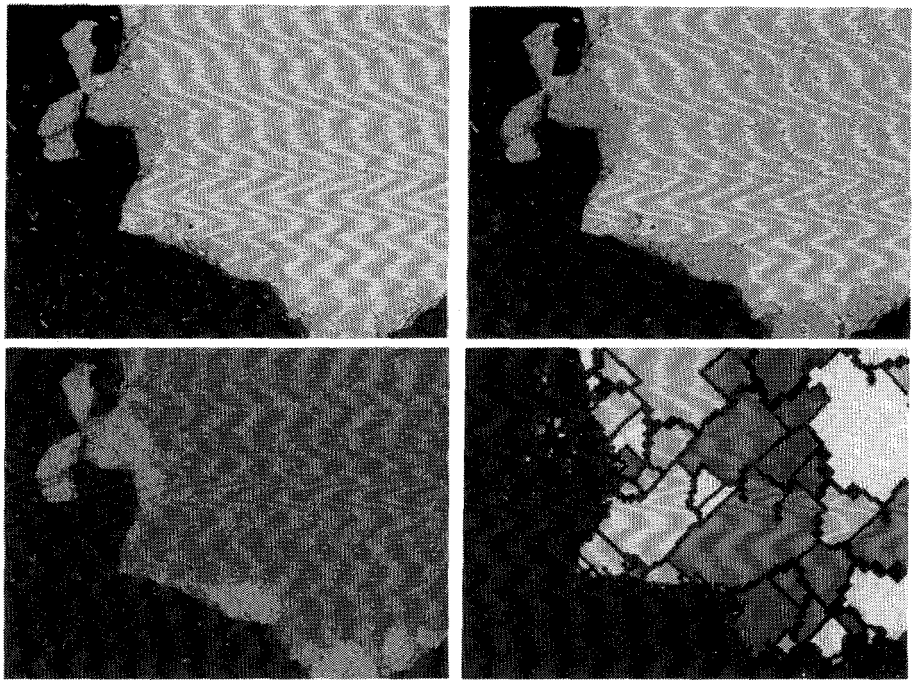
2. Tulokset vuonna 1996

2.1 SEM-analyysi ja näytteiden käsittely

SEM-analyysit suoritettiin Oulun yliopiston elektronioptiikan laitoksen laitteistolla; Jeol JSM-6400 pyyhkäisyelektronimikroskooppi, johon on kytketty Link ISIS (aiemmin Link eXL) -röntgen-mikroanalysaattori ja IMQuant (aiemmin Feature Scan) -kuvankäsittelyohjelmisto. Analyysiä varten näytteet valettiin epoksihartsiin (Struers Epofix), hiottiin, kiillotettiin ja päällystettiin hiilikerroksella sähkönjohtavuuden varmistamiseksi. Koska polttoaineiden epäorgaanista ainesta ei voitu havaita suoraan näytteistä orgaanisen matriisin vuoksi, oli ne ensin tuhkistettava. Tuhkistusmenetelminä käytettiin ASTM- ja SIS-standardimenetelmiä,[10,11] sekä edellisten korkeahkon lämpötilan (750 °C ja 550 °C) vuoksi ns. plasmatuhkausta. Plasmatuhkaus perustuu radiotaajuusgeneraattorilla ionisoidun happiplasman johtamiseen polttoainenäytteeseen. Plasmatuhkauksessa lämpötila on jatkuvasti alle 70 °C, mikä kuitenkin johtaa huomattavan pitkään tuhkistusaikaan.

SEM-EDS-analyysit suoritettiin keräämällä mikroskoopilta kuva työaseman muistiin, jossa kuvaa käsiteltiin suorittamalla erilaisia harmaasävy- ja binäärioperaatioita. Varsinainen alkuainepitoisuuksien määritys suoritettiin kuvankäsittelyllä valituista partikkeleista (agglomeraattien tapauksessa mittauspisteistä) IMQuant/Auto ohjelman avulla siten, että kustakin näytteestä analysoitiin pääsääntöisesti noin 1000 partikkelin/pisteen koostumus.

Kuvankäsittelyllä on erityisen suuri merkitys agglomeraattinäytteiden analysoinnissa. Harmaasävykuvalle suoritettiin ensin operaatioita, joiden tarkoituksena oli vähentää kuvassa olevaa hienorakennetta. Tämän jälkeen oli mahdollista jakaa kuva harmausasteiden perusteella erillisiksi binäärikuviksi, tässä vaiheessa petipartikkelit (kvartsihiekkaa) voitiin suurimmaksi osaksi poistaa analysoinnista. Viimeisenä kuvankäsittelyvaiheena binäärikuvalle suoritettiin operaatioita, joiden avulla yhtenäinen agglomeraattipinta hajoitettiin pienemmiksi yksiköiksi. Näin saatiin yhdestä kentästä noin 100 erillistä aluetta. Alkuaineanalyysi suoritettiin alueitten keskipisteestä ja näin saatiin yhtenäisestä isosta agglomeraattipinnasta huomattava määrä pisteanalyysejä automaattisesti. Kuvassa 1 on esitelty kuvankäsittelyn vaiheita agglomeraattinäytteellä.



Kuva 1. Agglomeraattinäytteen kuvankäsittely vaiheittain; harmaasävyn säätö, kvartsipartikkeleiden poisto ja agglomeraattiaineksen pilkkominen.

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilta saatiin tulokset taulukkomuodossa, joka sisälsi partikkeli/pistekohtaisesti kymmenen mitatun alkuaineen pitoisuudet, jotka oli normalisoitu 100 %:iin. Oksidikoostumusten laskemisesta luovuttiin, koska erityisesti agglomeraattien ja petimateriaalipinnoitteiden koostumusten esittäminen oksideina voi olla jopa kemiallisesti harhaanjohtavaa. Taulukkotiedostot laskettiin SGI-ympäristössä toimivalla erikoisohjelmalla matriiseiksi, joissa yksittäisten partikkeleitten paikka määräytyi tiettyyn kohtaan kolmion muotoista aluetta niiden koostumusten perusteella. Tässä vaiheessa voitiin vapaasti valita kolmion kulmiin tulevat koostumukset, esimerkiksi Si %, Na % + Mg % + K % + Ca % ja Ti % + Fe %. Ohjelma sisälsi ehdon, jonka mukaan partikkeli hyväksyttiin kolmioon vain jos edellä valittujen alkuaineiden yhteenlaskettu pitoisuus ylitti 80 %. Tämän ehdon toteutti keskimäärin lähes 90 % analysoiduista partikkeleista. Näin lasketut matriisit esitettiin lopuksi pintakuvana Matlab-ohjelman avulla.

Liitteessä 1 on esitetty pölypoltossa ongelmalliseksi osoittautuneen, erittäin rautapitoisen turpeen koostumus quasiternääridiagrammeilla. Diagrammissa **1a** on ASTM standardin mukaisesti valmistetun tuhkan koostumus. Kuvasta voidaan havaita rautapitoisten tuhkapartikkelien suuri lukumäärä ja erityisesti rautapitoisten alkalialumiinisilikaattien esiintyminen. Diagrammissa **1b** on samasta polttoaineesta plasmatuhkauksella valmistettua tuhkaa, jonka hiilipitoisuus on kuitenkin vielä 7 vrk:n tuhkistuksen jälkeen noin 65 % alkuperäisestä. Tällä tavoin voidaan tarkastella raudan eri esiintymismuotoja turpeessa, sekä eri lämpötiloissa valmistetuissa tuhkissa ja siten selvittää polttoaineen sisältämissä rautayhdisteissä palamisprosessin eri vaiheissa tapahtuvia muutoksia.

Mineraaliaineksen luokitteluun kehitetty menetelmä on esitelty projektin 315 LIEKKI 2 vuosiraportissa 1995. Vuoden 1996 aikana kehitystyötä jatkettiin testaamalla luokittelua useilla erityyppisillä näytteillä ja tarkentamalla mineraaliluokkien raja-arvoja. Luokittelun toimivuudesta voidaan johtopäätöksenä esittää **liite 2**, jossa on kuvattu leijupetimateriaalina käytetyn luonnonhiekan koostumus. Partikkelikohtainen analyysi tuottaa luokittelujakauman, jossa luokittelemattomien osuudeksi jää vain 22 %. Luokittelujakauma vastaa luonnonhiekalle, joka on alkuperältään graniittia, tyypillistä mineraalikoostumusta. Quasiternääridiagrammeilla on havainnollistettu luokittelematta jäävien partikkelien koostumusta. Petimateriaalia on kuumennettu pilot-kokoluokan reaktorissa (Oulun yliopisto, konetekniikan osasto), jossa polttoaineena käytettiin turvetta. Palamisen aikana on tapahtunut petimateriaalipartikkelien osittaista pinnoittumista. Biopolttoaineista muodostuvan tuhkan ja erityisesti agglomeraattien koostumus on kuitenkin sellainen, ettei varsinaisen mineraaliaineksen luokittelua niiden tutkimuksessa voida soveltaa.

Vuoden 1996 aikana analysoitiin erilaisia turve-, lentotuhka- (turve, turve-puuseokset), petimateriaali- ja agglomeraattinäytteitä. VTT Energia:n, ETC Piteån ja Oulun yliopiston konetekniikan osaston Pilot-kokoluokan reaktoreista, joiden polttoaineina käytettiin mm. turvetta, puuta ja yhdyskuntajätettä, saatiin analysoitavaksi petimateriaali- ja agglomeraattinäytteitä. ETC Piteån näytteet tutkittiin yhteistyössä Åbo Akademi:n polttokemiantutkimusryhmän kanssa ja tuloksista on enemmän tietoa B.-J. Skrifvars'n vuosiraportin yhteydessä. Lentotuhka- ja petimateriaalinäytteitä kerättiin Toppilan voimalaitoksella suoritetun koeajon yhteydessä. Lisäksi Toppilasta saatiin käyttöhäiriön yhteydessä muodostuneita agglomeraattinäytteitä.

Toppilan agglomeraattinäytteen, joka on muodostunut 310 MW:n kiertoleijupetikattilassa käyttöhäiriön aikana, koostumuksesta on kuvasarja **liitteellä 3**. Diagrammeista havaitaan, että vaihtelemalla kulmien kokonpanoa voidaan eri alkuaineiden osallisuutta agglomeroitumistapahtumaan tarkastella partikkeli/mittauspiste -kohtaisesti. Kyseisen agglomeraatin muodostumiseen on mitä ilmeisimmin vaikuttanut matalan sulamislämpötilan omaavien kalsiumrauta-alumiinisilikaattiyhdisteiden muodostuminen.

Liitteellä 4 on ETC:n pilot-reaktorissa tehdyn kokeen, jossa polttoaineena käytettiin yhdyskuntajätettä, aikana otettujen näytteiden koostumukset. SEM-EDS:llä analysoitiin kaksi eri lämpötilassa otettua peti/tuhkanäytettä sekä agglomeraattinäyte. Diagrammeista voidaan havaita petipartikkeleiden pinnoitteiden alkuainejakaumien keskittyvän alueelle, joka vastaa agglomeraatin liima-aineksen koostumusta. Sekä petimateriaali- että agglomeraattinäytteiden analyysissä korostuu kuvankäsittelyvaiheen merkitys. Molemmissa tapauksissa alkuainemääritykset suoritettiin automaattisena pisteanalyysinä materiaalista, joka ei sisältänyt juuri lainkaan petihiekkana käytettyä kvartsia.

Johtopäätökset

Tutkimusprojektissa on keskitytty vuoden 1996 aikana pyyhkäisyelektronimikroskopian (SEM-EDS) ja automaattisen kuvankäsittelyn (AIA) soveltamiseen kotimaisille biopolttoaineille, niiden seoksille ja agglomeraateille. Sopivan kuvankäsittelyn avulla, joka yksilöllisesti suunnitellaan eri näytetyypeille, voidaan toteuttaa tilastollisesti kattava alkuaineanalyysi muuten vaikeasti analysoitavista näytteistä. Quasiternääridiagrammit ovat osoittautuneet oivalliseksi välineeksi näytteiden alkuainekoostumusten havainnollistamisessa. Diagrammien avulla, niiden kulmien kokoonpanoa muuttamalla, voidaan tarkastella eri alkuaineiden jakautumista näytteessä partikkelikohtaisesti. Mineraalien luokittelumenetelmä sen sijaan osoittautui käyttökelpoiseksi vain puhtaan mineraalikoostumuksen omaaville näytteille, kuten petihiekalle. Biopolttoaineiden ja niiden tuhkien, sekä erityisesti petipinnoitteiden ja agglomeraattien koostumus poikkeaa mineraalien koostumuksesta usein huomattavasti, jolloin mineraaliluokittelu ei ole myöskään kemiallisesti mielekästä.

3. Projektin tuottamat raportit ja julkaisut

Vuonna 1996 valmistuneet opinnäytetyöt:

Tiainen M., *Turpeen tuhkan kuonaavat ominaisuudet*, lisensiaattitutkielma, Oulun yliopisto, kemian laitos, 1996

Heikkinen R., *Turpeen ja turve-puuseosten kuonaavat ominaisuudet*, erikoistyö, Oulun yliopisto, kemian laitos, 1996.

Virtanen, M., *Pyyhkäisyelektronimikroskopia polttoainetutkimuksessa*, erikoistyö, Oulun yliopisto, kemian laitos, 1996.

Muut raportit ja julkaisut:

Patrikainen T., Heikkinen R., Tiainen M. ja Laitinen R.S., Y37 Turpeen ja turve-puuseosten kuonaavat ominaisuudet, LIEKKI 2 vuosikirja 1996, ISSN 1235-6859, ss. 567-592.

Patrikainen T., Virtanen M. ja Laitinen R.S., 315 Pyyhkäisyelektronimikroskopiaan perustuvan kuva-analyysitekniikan kehittäminen tuhkan aiheuttaman agglomeroitumisen tutkimisessa biopoltto-aineiden leiju-ja kiertopetipoltossa, LIEKKI 2 vuosikirja 1996, ISSN 1235-6859, ss. 517-531.

Heikkinen R., Laitinen R.S., Patrikainen T., Rantala J., Tiainen M. and Virtanen M., Scanning Electron Microscopy and Energy Production, FINEM-96 Extended Abstracts, ed. Manninen S. and Peura R., ISSN 0355-3191, Acta Universitatis Ouluensis A 268 (1996) ss. 180-182.

Patrikainen T., Laitinen R.S. and Rantala J., The Characterisation of the Mineral Matter in Coal and the Coal Ash with SEM-EDS, FINEM-96 Extended Abstracts, ed. Manninen S. and Peura R., ISSN 0355-3191, Acta Universitatis Ouluensis A 268 (1996) ss. 88-97.

Heikkinen R., Laitinen R.S., Patrikainen T., Tiainen M. and Virtanen M., Slagging Behaviour of Peat Ash, Book of Abstracts, 211th ACS National Meeting, New Orleans March 24-28, 1996.

Heikkinen R., Laitinen R.S., Patrikainen T., Tiainen M. and Virtanen M., Slagging Properties of Peat Ash, *Preprints of Papers Presented at the 211th ACS National Meeting, New Orleans LA, March 24-28, 1996, Volume 41, No.2*, American Chemical Society, 1996.

Heikkinen R., Laitinen R.S., Patrikainen T., Tiainen M. and Virtanen M., Slagging Tendency of Peat Ash, *Fuel Processing Technology*, Submitted.

Kirjallisuusviitteet:

[1] Patrikainen, T., Vaiheistuksen vaikutus hiilipölypolton tuhkan kattilan kuonaaviin ominaisuuksiin, lisensiaattityö, Oulun yliopisto, kemian laitos, 1993.

[2] Tiainen, M., Turpeen tuhkan kuonaavat ominaisuudet, lisensiaattitutkielma, Oulun yliopisto, kemian laitos, 1996.

[3] Heikkinen, R., Turpeen ja turve-puuseosten kuonaavat ominaisuudet, erikoistyö, Oulun yliopisto, kemian laitos, 1996.

[4] Huggins, F. E., Kosmack, D. A., Huffman, G. P. and Lee, R. J., Coal Mineralogies by SEM Automatic Image Analysis, *Scanning Electron Microscopy* 1 (1980) 531-540.

[5] Coach, G., Understanding Slagging and Fouling in bf Combustion, IEACR/72, Aug 1994, London.

[6] Straszheim, W. E. et. al., In Inorganic Transformations and Ash Deposition During Combustion, ed. Benson, S. A., Proceedings of EFC, March 10-15, 1991, Palm Coast, Florida, 1992, 165-177.

[7] Helble, S., Kang, S. G. and Srinivasachar, S. in The Impact of Ash Deposits on Coal Fired Plants, ed. Williamson, J. & Wigley, F., Proceedings of EFC, June 20-25, 1993, Solihull, England,1994, 583-597.

[8] Virtanen, M., Pyyhkäisyelektronimikroskopia polttoainetutkimuksessa, erikoistyö, Oulun yliopisto, kemian laitos, 1996.

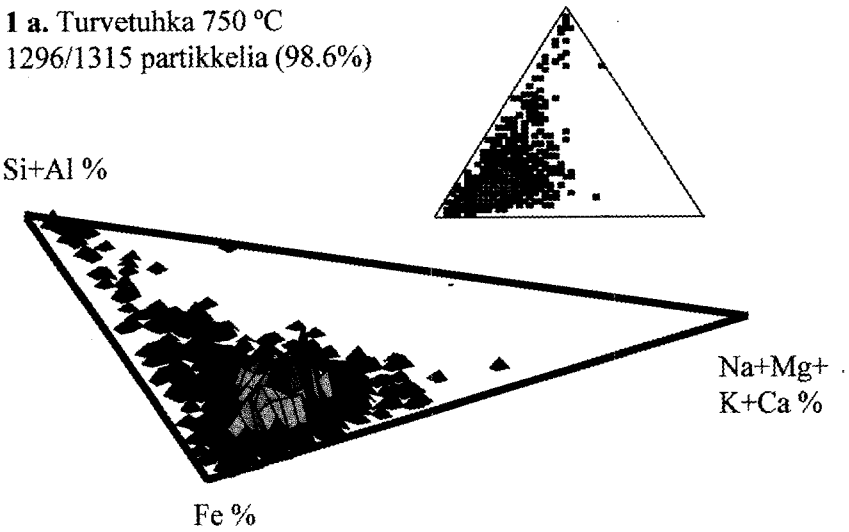
[9] Heikkinen R., Laitinen R.S., Rantala J., Tiainen M. and Virtanen M., Slagging Properties of Peat Ash, *Preprints of Papers Presented at the 211th ACS National Meeting, New Orleans LA, March 24-28, 1996, Volume 41, No.2,* American Chemical Society, 1996.

[10] Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.05 (1989), D 3174-89.

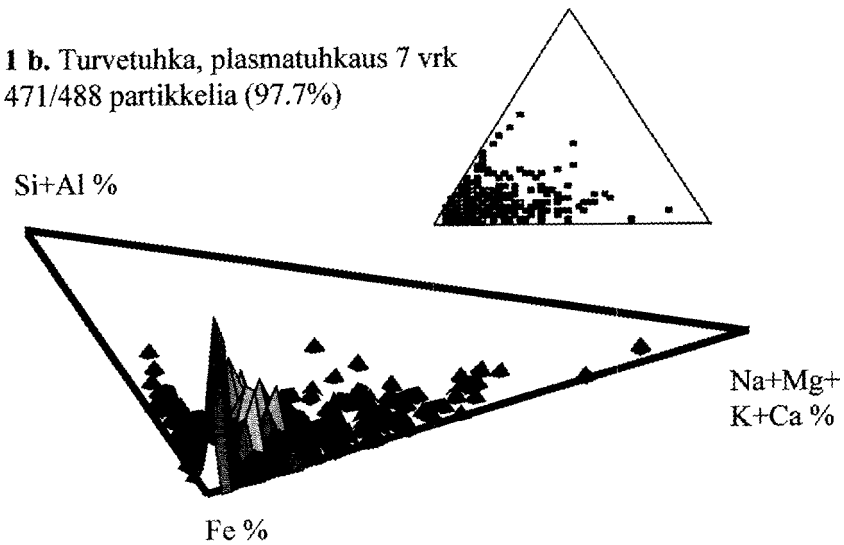
[11] SS 18 71 71, SIS-Standardiseringskomissionen I Sverige, 1984.

Liite 1.

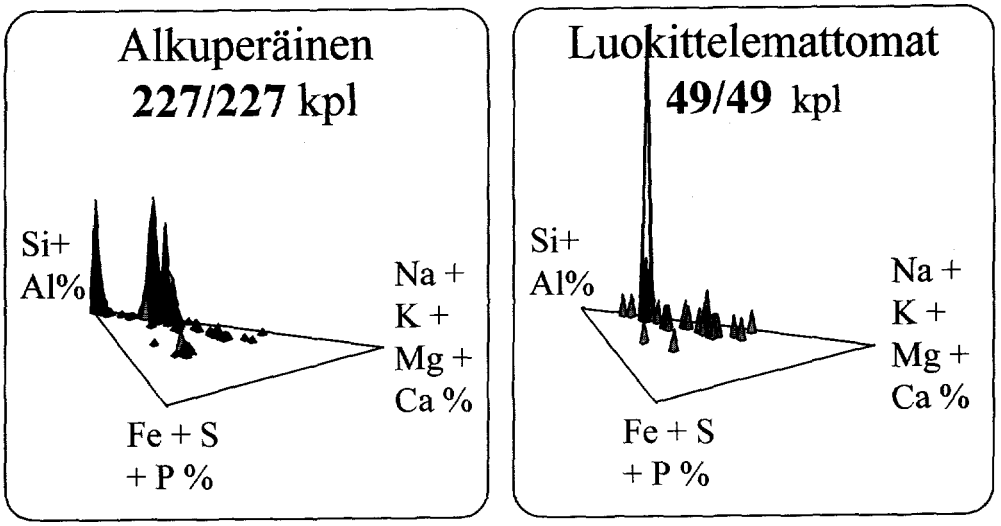
1 a. Turvetuhka 750 °C
1296/1315 partikkelia (98.6%)

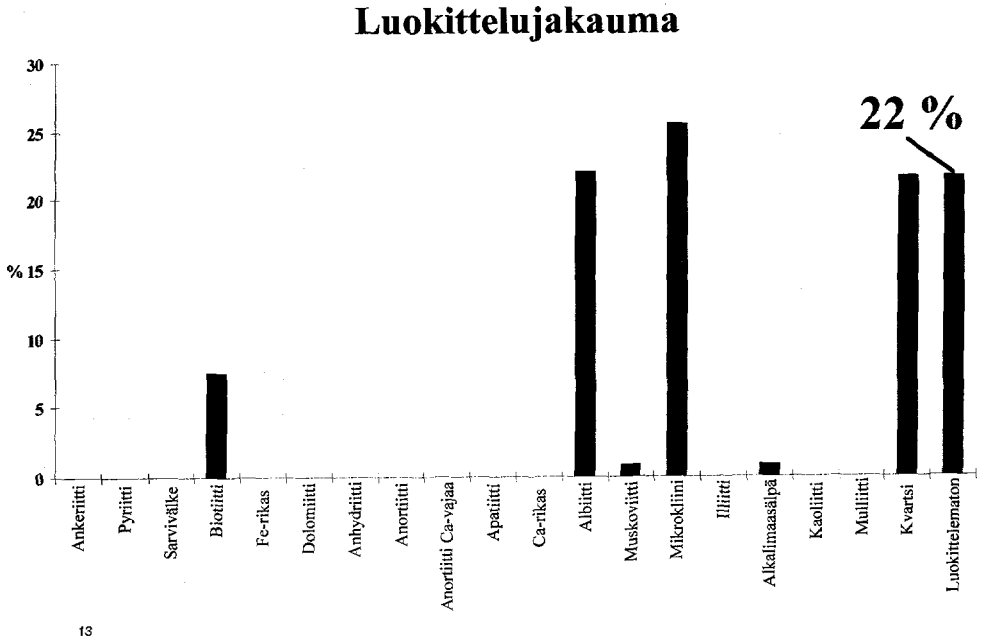


1 b. Turvetuhka, plasmatuhkaus 7 vrk
471/488 partikkelia (97.7%)

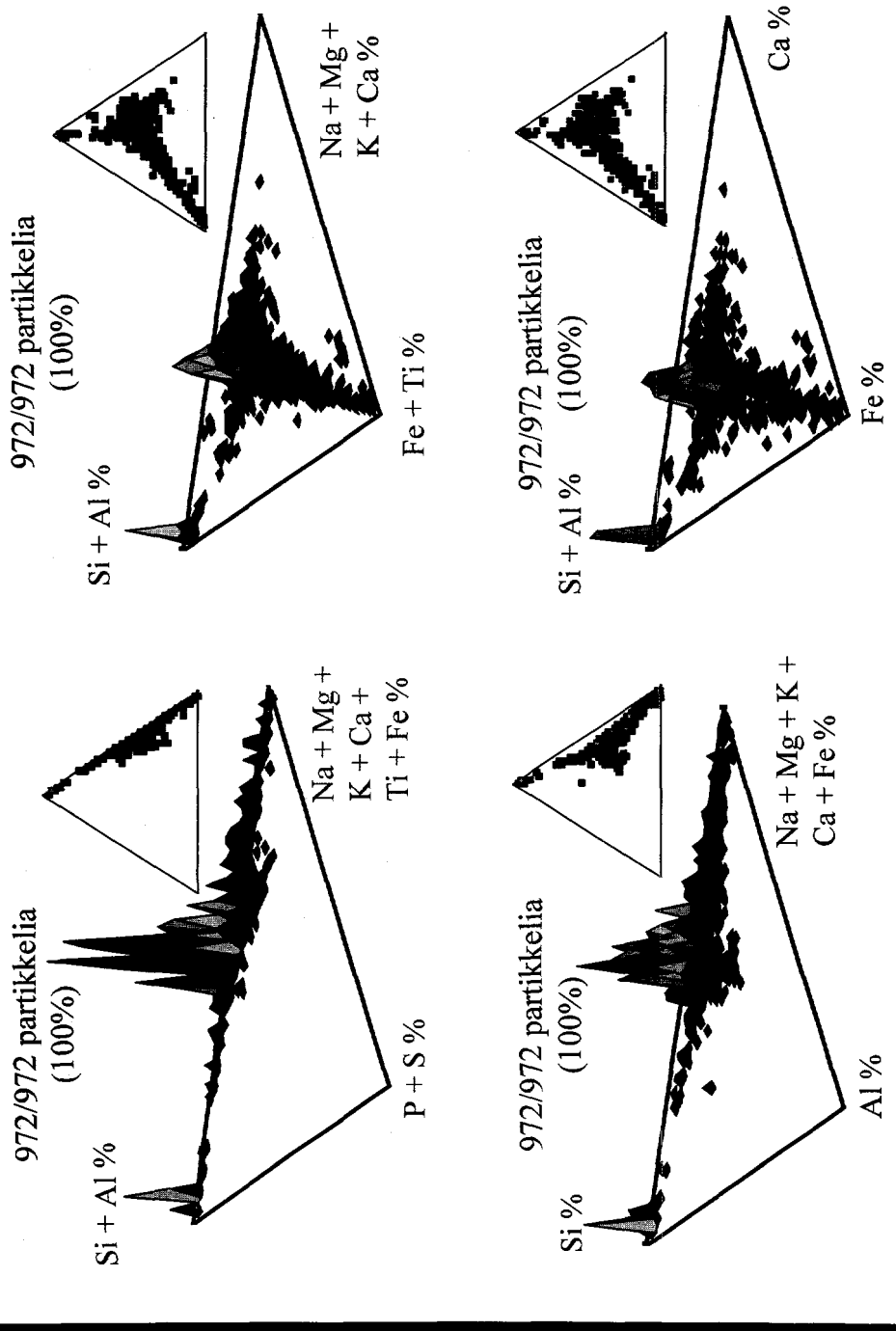


Liite 2. Petimateriaalin (luonnonhiekka) luokittelujakauma

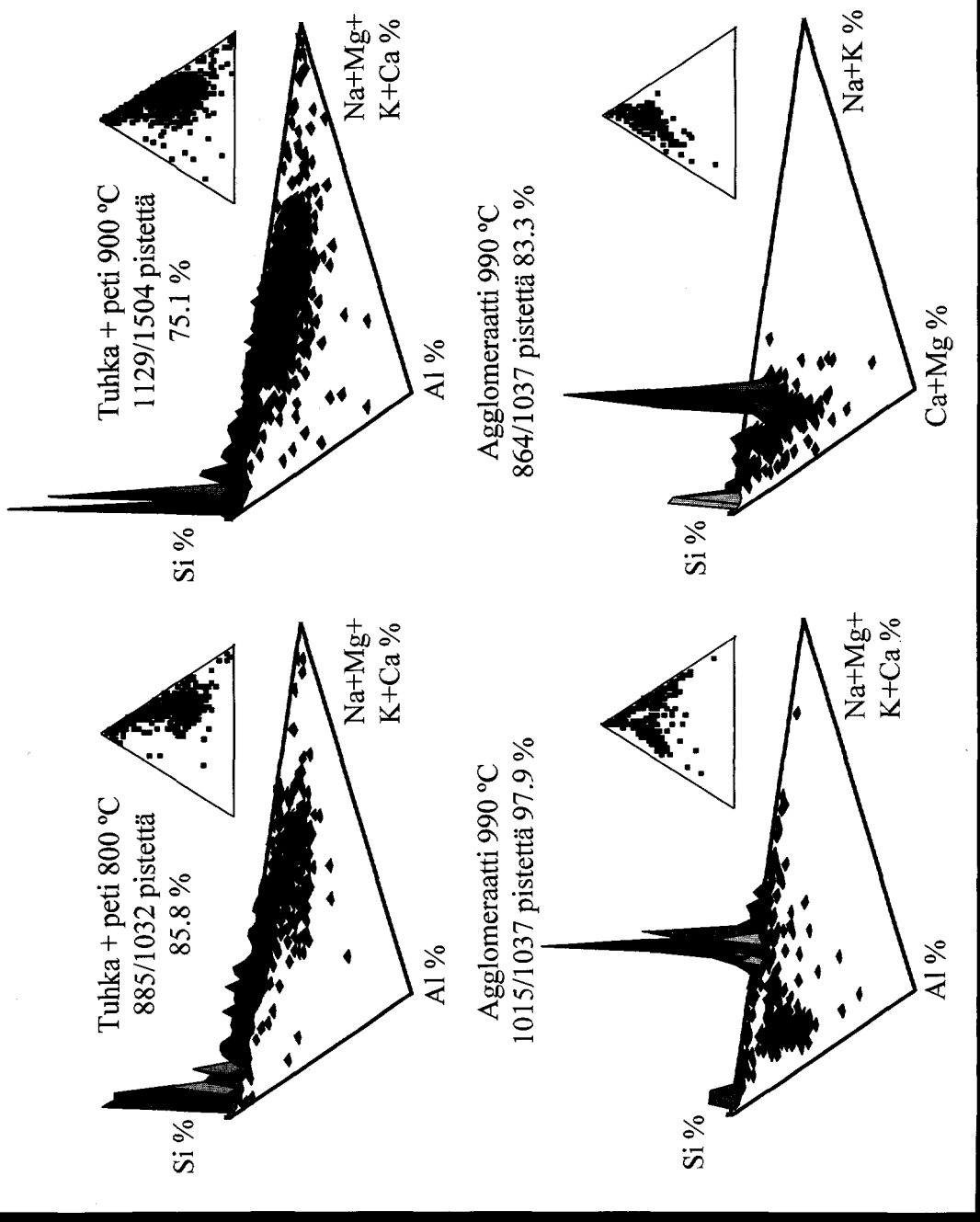




Liite 3. Agglomeraatti CFB 310 MW, turve



Liite 4. ETC pilot, yhdyskuntajäte



322 ASH CHEMISTRY AND BEHAVIOR IN ADVANCED CO-COMBUSTION

JOF3-CT95-0024, "OPTEB" project

Åbo Akademi University
Combustion Chemistry Research Group
Lemminkäisenkatu 14-18 B
FIN 20520 Åbo/Turku

Phone: 02-2654 311
Fax: 02-2654 780

Project leader: Prof. Mikko Hupa
Principal researcher: Dr Bengt-Johan Skrifvars

Project man months 1996: 0.6 pam

LIEKKI 2 financing 1996: 20 000 FIM

Abstract

The purpose of this LIEKKI 2 project is to report results achieved within the EU/JOULE/OPTEB project to the Finnish combustion research community through the LIEKKI program.

The purpose of the EU/JOULE/OPTEB project is to find prediction methods for evaluating ash behavior, such as slagging, fouling and corrosion propensity, in full scale combustion systems through chemical or mineralogical analyses, intelligent laboratory tests and chemistry calculations. The project focuses on coals, coal mixtures and coal/ biomass mixtures fired in advanced combustion systems, such as fluidized bed boilers, pulverized fuel boilers with critical steam values etc.

The project will make use of 1) advanced multi-component combustion equilibrium calculations, 2) ash sintering tendency laboratory tests and 3) chemical evaluations of slagging, fouling and corrosion measurements in full scale units.

1. Introduction, purpose and approach

The purpose of this project is to find prediction methods for evaluating ash behavior, such as slagging, fouling and corrosion propensity, in full scale combustion systems through chemical or mineralogical analyses, intelligent laboratory tests and chemistry calculations. The project focuses on coals, coal mixtures and coal/ biomass mixtures fired in advanced combustion systems, such as fluidized bed boilers, pulverized fuel boilers with critical steam values etc.

The project will make use of 1) advanced multi-component combustion equilibrium calculations, 2) ash sintering tendency laboratory tests and 3) chemical evaluations of slagging, fouling and corrosion measurements in full scale units.

Selected mixtures of coal and biomass ashes as well as the separate ones will go through a test procedure where the sintering tendency of the ashes and mixtures will be measured with a compression strength based sintering test. The same ashes will also be analyzed quantitatively on their elements. Based on the elemental analyses the ashes and mixtures will be evaluated on their melting behavior using a thermodynamic equilibrium model. The goal is to be able to predict the fusion tendency of the ashes and ash mixtures when their elemental composition is known.

The sintering tendency measurements will also give indications of possible bed agglomeration problems that may occur in full scale CFB boilers when firing the corresponding fuel.

Full scale measurements will further be performed in a CFB boiler with a few of the fuels that have been tested with the theoretical and lab tools described above. Deposits, bed and fly ash samples will be collected and evaluated in the same manner as described above.

2. Project progress 1 - 12/1996

During the first 12-month period the following progress has been achieved. Eight ashes have been tested at this time. The fuels from which the ashes have been achieved are presented in Table 1.

Table 1. *The fuels selected for the sintering evaluations. Status 12/96.*

Fuel	Ash	C	H	N	Cl	S	O*
	wt-% db						
Lucerne Energy Grass	8,5	46,7	5,9	3,1	0,4	0,2	35,3
Reed Canary Grass	5,7	46,5	5,7	0,4	0,0	0,1	41,6
Wheat straw	5,9	44,8	5,7	0,8	0,3	0,2	42,3
Olive flesh	9,9	50,2	6,3	1,4	0,2	0,1	31,9
RDF ash	16,4	43,1	5,7	0,7	0,4	0,2	33,6
Peat	5,4	53,6	6,2	3,2	0,0	0,4	31,2
Branches and tops (GROT)	3,2	51,0	6,2	0,4	0,0	0,0	39,2
Bark	3,0	51,6	6,0	<0.1	0,0	0,0	39,3

Seven of these eight ashes as well as corresponding sintering tested ashes have been analyzed quantitatively on their main ash elements i.e. Si, Al, Fe, Ca, Mg, P, Na, K, S, and Cl. In some cases also the CO_3^{2-}-content has also been analyzed quantitatively. These analyses results are presented in Table 2. The analyses will form the input data required for the melting behavior calculations to be performed.

Table 2. *The ash analysis of the fuels selected for the sintering evaluations. Status 12/96.*

Ash	Fe	Si	Mg	Al	Ca	P	K	Na	S	Cl	CO_3
	g/kg										
Lucerne Energy Grass	1,8	15,6	18,9	1,8	198,0	33,2	236,0	5,2	7,6	43,9	304,0
Reed Canary Grass	3,9	226,0	4,8	4,7	25,5	10,2	29,1	6,7	7,7	0,3	15,4
Reed Canary Grass, rep.	5,0	339,0	7,5	6,9	39,7	10,8	28,1	6,9	8,4	0,4	14,8
Wheat straw	2,9	143,0	14,7	2,6	56,7	20,7	21,0	5,1	16,0	36,6	70,0
Olive flesh	29,7	169,2	74,8	19,0	130,0	17,5	151,1	12,6	14,1	15,1	n.a.
RDF	31,0	162,0	9,5	107,0	93,3	9,4	20,9	19,7	5,9	27,6	47,8
Peat	168,0	132,0	4,4	22,7	137,0	10,0	9,0	1,8	36,0	1,8	40,9
GROT	25,4	115,0	17,1	22,7	181,0	13,0	57,1	1,9	6,6	1,4	217,0
GROT, rep.	24,4	111,0	16,6	21,0	178,0	12,5	57,4	2,2	6,4	1,4	236,0
Bark	7,6	57,2	22,2	9,6	238,0	11,9	6,3	3,9	5,8	1,3	356,0

A detailed description of the three sections of the project is given below.

2.1. Ash sintering tendency laboratory test

This phase includes testing of a number of ash mixtures with the compression strength sintering method. So far eight ashes have been tested for their sintering tendency with a compression strength based sintering test. In the compression strength sintering test cylindrical pellets are made from an ash and then heat treated in a tube furnace under different conditions. The heat treated ash pellets

are after cooling tested in a standard compression strength testing device for their compression strength and this compression strength value is taken as the degree of sintering for the tested ash. Each test consists of four identically treated pellets and the final compression strength is calculated as the average value of four separate measurements. The ashes have in this case been studied in a temperature, ranging from 100 - 1000°C, in 1 gas atmosphere. The ashes were received through a laboratory ashing procedure according to the Swedish Standard SS 18 71 71. The results from the sintering tests are summarized in Figure 1 and Table 3.

Table 3. *The sintering temperatures Tsint, as they were detected by the compression strength test. Status 12/96.*

Fuel ash	T_{sint} °C
Lucerne Energy Grass	625
Reed Canary Grass	680
Wheat straw	680
Olive flesh	800
RDF ash	800
Peat	1000
Branches and tops (GROT)	>1000
Bark	>1100

Clear differences could be detected in the sintering tendencies between the ashes. The lowest sintering temperature was found for the ash from the Lucerne energy grass, T_{sint} = 625°C, the highest for the bark ash, T_{sint} > 1100°C. This ash was heat treated to the maximum temperature the sintering furnace could hold, 1100°C, and no increase in strength could be detected. Also for the forest residue ash, Grot (branches and tops from a Scandinavian forest), a similar kind of behavior was seen, i.e. no strength increase in the ash pellets even if the heat treatment temperature was increased, in this case, to 1000°C.

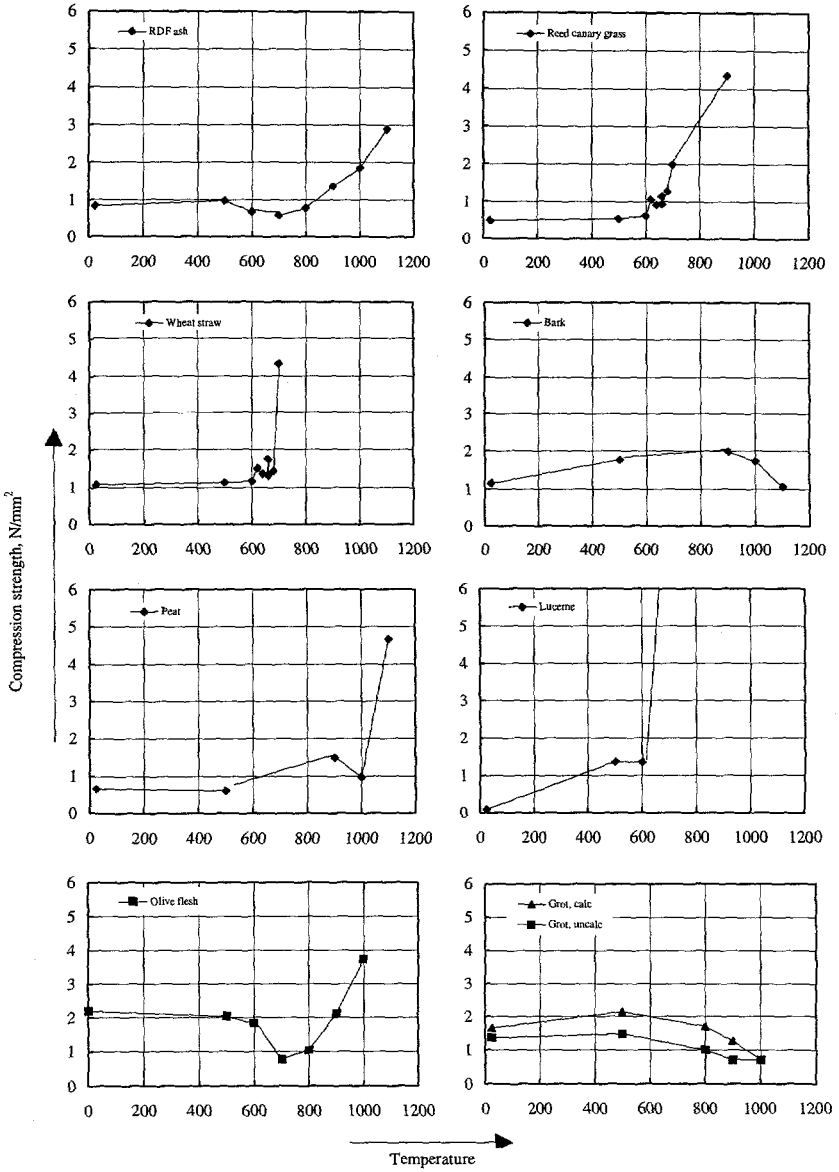


Figure 1. *The sintering tendency of the seven ashes tested with the compression strength test. Heat treatment time, 4 hours. Gas atmosphere, dry air.*

The Grot ash went also through another test, where the ash was heat treated twice. A first heat treatment took place directly after the ashing, i.e. the ash was momentarily heated for 5 minutes at the temperature of 880°C. After this first heat treatment the ash was cooled and formed to pellets. The pellets were then heat treated at the same five temperatures as in the case with all the other ashes using two different gas atmospheres, i) dry air and ii) 20 % CO_2, 80 % N_2. As the last phase the pellets were again tested for their compression strength. These results are shown in Figure 2. The results from the initial tests are plotted in the same figure for comparison. These are shown in the "uncalcined" curve.

The reason to this dual heat treatment was that we wanted to see how the presence of calcium in the ash affected the sintering tendency of the ash. It has earlier been shown that if calcium is found as CaO, an increase in sintering tendency can be found at 600 - 900°C if CO_2 is present in the gas where as if the calcium is found as $CaCO_3$ no increase can be found in the sintering tendency /1-3/. In calcium rich biomass ashes one can assume that calcium is preferably found as $CaCO_3$ if the ash has been received through the ashing according to the Swedish Standard (max. temp.50°C). If the ash, however, is calcined through a short increase of the temperature to 880°C, $CaCO_3$ would decompose and the CaO would be the main calcium component in the ash and as a consequence, the ash should have an increased sintering tendency at 600-900°C in the presence of CO_2.

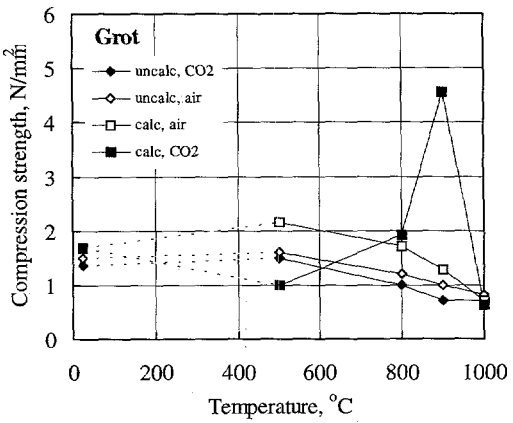


Figure 2. *The sintering tendency of the ash Grot, tested with the compression strength test. The ash was prepared in two different ways, 1) ashing at 550°C (un-calcined). 2) Ashing at 550°C + a short heat treatment at 880°C (calcined). Sintering time, 4 hours. Gas atmospheres 1) dry air, 2) 100% CO_2.*

As can be seen from the results, the $CO_2(g)$ seems to influence the compression strength strongly. A most probable explanation to this behavior is the formation of calcium carbonate in the pellets from the calcined Grot ash. The formation of $CaCO_3$ has been shown before to affect strongly the compression strength of ash pellets rich in CaO /1 - 3/

2.2. Multicomponent, multiphase thermodynamic calculations.

This phase involves the development of the melting behavior calculation routine so that simple ionic salts (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, etc.) and more complex silicate mixtures can be handled jointly.

As a first approach the simple ionic salts and the more complex silicate mixtures will be treated separately. A data base consisting of know necessary thermodynamic data will be used. In the salt system, a non-ideal two-sublattice equivalent fraction formalism will be assumed for the melt and solid solution phases /4/. Activity data will partly be taken from the literature /5/, partly from own unpublished data. In the calculations of the oxide/silicate system data will base on recent evaluations with the quasi-chemical model of the system CaO-MgO-Al_2O_3-K_2O-Na_2O-SiO_2 /6-8/.

The input data for the calculations will be the chemical composition of the tested ash. The quantitative wet chemical analyses of the ashes will be re-calculated to components using stoichiometrical assumptions and thermodynamic considerations. The calculations assume that all phosphor will be present as calcium phosphate, carbonate as both potassium and calcium carbonate, rest calcium as oxide, all chlorine as potassium chloride, sulfur as both sodium and potassium sulfate, rest potassium as oxide and all silicon as quartz. Rest of analyzed elements will be assumed as their oxides and unanalyzed elements (differences to 100% oxides) as unknown.

After this the ash components will be divided into three groups, each with different melting behavior. The first group will be carbonates, sulfates and chlorides of potassium and sodium. These salts are assumed soluble in each other both in solid and liquid state. The second group will consist of oxides of calcium, magnesium, potassium, sodium, aluminum and silicon. These compounds form silicates and oxides and will be assumed to melt together into a liquid which isn't soluble with the salt liquid. The third group consists of compounds which are assumed neither to melt, nor to interact with the other two groups in the temperature range considered. Into this group we classify phosphates, calcium carbonate if present, iron oxides, and the portion of the ash for which the composition is unknown.

With this kind of data treatment we achieve a melting behavior curve for each sintering tested ash, where the amount of molten phase present in the ash will be expressed as a function of the temperature. The calculated melting curves will then be compared to the sintering tested ashes. This kind of comparison has earlier been shown to give useful information of which the dominating sintering mechanisms are for different types of ashes /9/

At the moment one of the sintering tested ashes has gone through this kind of a comparison, the ash from the Lucerne energy grass. The results from this evaluation is shown in Figure 3.

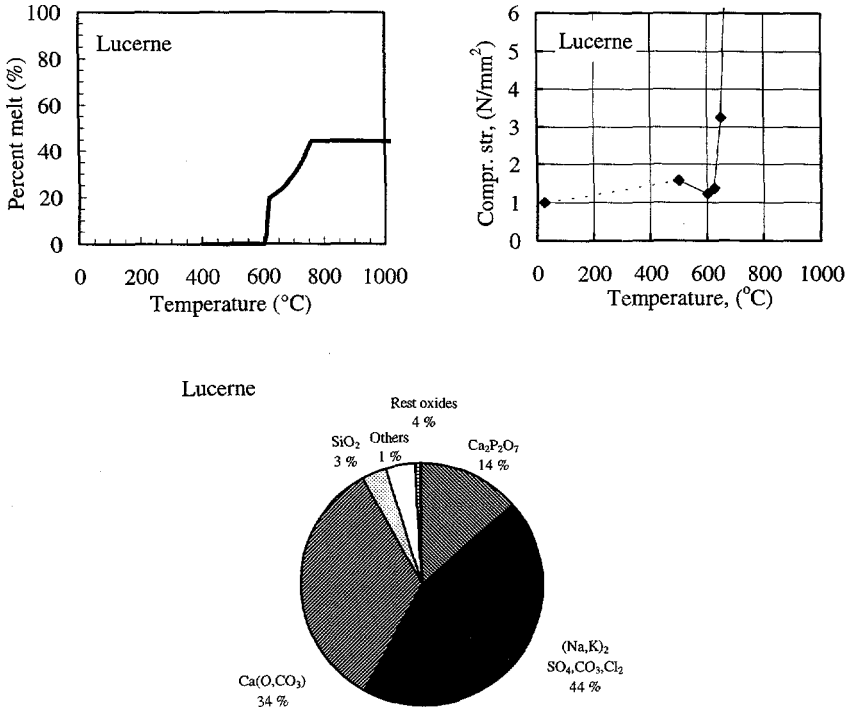


Figure 3. *The sintering tendency of the Lucerne ash , tested with the compression strength test. The melting behavior estimation of the ash based on the component estimation presented at the bottom.*

The deposits collected from the planned full scale measurements, described in chapter 3.3, will go through a similar melting behavior evaluation.

2.3. Slagging, fouling and corrosion evaluations in full scale units

These evaluations will make use of careful chemical characterization of short term deposit samples collected on specially designed surface temperature controlled air cooled probes. The samples will be subject to quantitative elemental analyses and SEM/EDX analyses. The SEM/EDX analyses will give information about the morphology and distribution of the different elements in the sample microstructure. At this stage the measurements have been outlined according to the following plan:

The measurements will be carried out in Mars 1997 in the Vattenfall AB owned 30 MW Nässjö CFBC plant. 4 different cases will be studied. The four cases will consist of combustion test with two different fuels, peat and Scandinavian forest residue (Grot), fired at two different conditions, low load and high load.

Slagging and fouling probes will be inserted in three locations in the boiler; 1) at the cyclone inlet, 2) at the cyclone gas outlet and 3) in the convective part of the fluegas channel at a fluegas temperature of approx. 300-400°C. Deposits will be collected with two different collection times, one short time (5 - 30 min.'s), one long time (4 - 24 hours). Front and back side deposits will be treated and analyzed separately. Ingoing fuels and possible absorbents as well as samples from solid out-going material streams (bed-, cyclone-, baghouse ashes) will be collected during the same time period.

Fluegas temperatures will be measured at the boiler's standard measuring locations. The fluegas components SO_2, O_2, and CO will be measured in the stack. If possible also HCl will be measured.

This data collection will serve as a base for the thermodynamic calculations to be performed in phase 1.

3. Reports and publications

Skrifvars, B-J., Hupa, M.: Ash chemistry and behavior in advanced co-combustion, JOF3-CT95-0024, "OPTEB" project progress report 1, submitted to the coordinator 30.6.1996

Skrifvars, B-J., Hupa, M.: Ash chemistry and behavior in advanced co-combustion, JOF3-CT95-0024, "OPTEB" project progress report 2, submitted to the coordinator 6.1.1997

4. Project plan 1997

The following steps are planned to be taken during 1997.

Multicomponent, multiphase thermodynamic calculations.
This phase will continue with the calculations of the cases which were tested with the sintering test during 1996 as well as of some of the new cases that will be studied in phase 2 during the next period.

Ash sintering tendency laboratory test.
This phase will continue with the sintering tests of 1 reference coal and coal/biomass ash mixtures. These ashes will also be subject to wet chemical analyses. Based on these analyses the melting behavior will be estimated using the thermodynamic calculations performed in phase 1.

The sintering method is also available for other partners in the project. For the next period a time space corresponding to the testing of 4 other ash samples is reserved for this purpose.

Slagging, fouling and corrosion evaluations in full scale units.
The measurements will be made in March 1997. Evaluations of the test results will take place in the period April-June 1997.

References

1. Skrifvars, B-J., Hupa, M., Backman, R., Hiltunen, M.: Fuel, Vol. 73, No 2, pp 171, 1994.
2. Ots, A., Parve, T., Skrifvars, B-J., Hupa, M.:
3. Skrifvars, B-J., Hupa, M.: Ash chemistry and sintering - verification of the mechanisms, *in* LIEKKI Annual book 1995 (Eds.: Hupa, M., Matinlinna, J.), Åbo Akademi University, Åbo, 1996.
4. Pelton, A.: Calphad 12, 127 (1988).
5. Cook, L., McMurdie, H., (eds.): Phase Diagrams for Ceramists, Volume VII, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.
6. Eriksson, G., Pelton, A.: Metals Trans. B 24B, 807 (1993).
7. Wu, P., Eriksson, G., Pelton, A.: J. Am. Ceram. Soc. 76, 2059 (1993).
8. Wu, P., Eriksson, G., Pelton, A.: J. Am. Ceram. Soc. 76, 2065 (1993).
9. Skrifvars, B-J., Backman, R., Hupa, M.: Ash chemistry and sintering, Proc. ACS Annual meeting, New Orleans, LA, USA, 1996.

009 IEA COAL RESEARCH

VTT Energia
PL 1603
40101 Jyväskylä

Puh. 014/672533
Fax. 014/672596

Vastaava johtaja: Keijo Jaanu

Toimintaa ohjaava elin:
Suomen IEA COAL RESEARCH:n johtoryhmä
(Tekes, Teollisuusyritykset ja VTT Energia)

Rahoitus 1996/97: 430000 mk

TEKES	39.5 %
Oma rahoitus	26.0 %
Muu rahoitus	34.5 %

TIIVISTELMÄ

IEA Coal Research -yhteistyö jatkui edelleen vuoden 1996 aikana kahdella johtoryhmäkokouksella. Ensimmäisen kerran Suomen jäsenmaksu jaettiin osanottajien kesken.

Yhteistyö, jota koordinoi VTT Energia (Keijo Jaanu), tähtää kansainväliseen tiedonjakeluun kivihiilestä, turpeesta ja fossiilisista polttoaineista valmiiksi koottuna ja analysoituna. Yhteistyö on 14 maan yhteinen IEA-projekti, joka kerää ja analysoi yllämainittujen polttoaineiden tutkimus- ja käyttötietoa aina kaivostoiminnasta loppukäyttäjään ja ympäristöanalyysiin asti. Toiminnalle leimaa-antavaa on se, että teollisuus on toiminnassa vahvasti edustettuna. Suomi on ollut kuvioissa mukana jo vuodesta 1987.

Projektiin osallistuvat osapuolet saavat mahdollisuuden vaikuttaa kansainväliseen tutkimustoimintaan tekemällä ehdotuksia sekä jo käynnistymässäoleviin tutkimushankkeisiin että tulevien hankkeiden aiheiksi. Mitä aktiivisempi johtoryhmä sitä syvällisempi on vaikuttamisen mahdollisuus. Vuonna 1996 osallistujat saivat 15 erilaista tutkimusraporttia sekä viitetietoa alan uusista julkaisuista. Julkaisujen aiheet liittyivät mm. polttoaineen ominaisuuksiin ja -käsittelyyn, polttoon, kaasutukseen, ympäristäasioihin ja energiantuotantoon ja -käyttöön yleensä. Lista vuoden 1996 aikana julkaistuista raporteista löytyy pyynnöstä Suomen IEA COAL RESEARCH:n johtoryhmän puheenjohtajalta, K. Jaanulta. Suomen kannalta vuosi oli hyvin positiivinen, sillä johtoryhmän tukemista projektialoitteista noin 3/4 tuli hyväksytyksi.

IEA COAL RESEARCH järjestää 24 ja 25 huhtikuuta 1997 kansainvälisen päästöjenvalvontaseminaarin nimeltä "International Workshop Continuous Emissions Monitoring" yhdessä National Physical Laboratory (Teddington, UK) kanssa. Myös Suomen IEA COAL RESEARCH:n johtoryhmällä on siellä esitys. Registeröintiä koskevia lisätietoja aiheesta saa yllämainitulta yhdyshenkilöltä.

Y46 TUHKA JA RASKASMETALLIT PUUPERÄISEN JÄTTEEN KERROSLEIJUPOLTOSSA

IVO Power Engineering,Rajatorpantie 8, Vantaa 01019 IVO

Proj.päällikkö	Tuomo Kässi, IVO Power Engineering
Yhdyshenkilö:	Perttu Aittoniemi, IVO Power Engineering
	(Perttu.Aittoniemi@ivo.fi)
Puhelin:	(09) 8561 4548
Telekopio:	(09) 8561 3410

Tutkimusorganisaatio:

VTT Kemiantekniikka, Aerosolitekniikan ryhmä

Biologinkuja 7, PL 1401 02044 VTT (Espoo)

Vastaava johtaja:	Esko Kauppinen, VTT Kemiantekniikka
Yhdyshenkilö:	Jouko Latva-Somppi, VTT Kemiantekniikka
	(Jouko.Latva-Somppi@vtt.fi)
Puhelin:	(09) 456 6976
Telekopio:	(09) 456 7021
Tutkijat:	Jouko Latva-Somppi, VTT Kemiantekniikka
	Juha Kurkela, VTT Kemiantekniikka
	Jatta Partanen, IVO Technology Centre

Koko hankkeen henkilötyökuukaudet: v.1996, (VTT: 16 htkk + IVO 2)

Hankkeen kokonaiskesto: 16.03 1995-31.12 1996

LIEKKI 2 -rahoitus vuonna 1995:	280 000 mk
IVO Power Engineeringin rahoitus vuonna 1995:	440 000 mk
LIEKKI 2 -rahoitus vuonna 1996:	280 000 mk
IVO Power Engineeringin rahoitus vuonna 1996:	440 000 mk

Abstract

Ash formation and deposition mechanisms during co-combustion of pulp mill sludge and bark in industrial bubbling fluidized bed (BFB) combustor have been studied. Similar fuels were used in a bench-scale BFB for co-combustion of sludge and bark pellets and comparative studies with separate combustion of these fuels. Results indicated that in industrial scale unit significant fraction of ash had vaporization. About 14 mass-% of the total fly ash was found in the particle size below 0.2 μm. The vaporized species consisted of potassium (K), sulfur (S), chlorine (Cl) and also of minor quantities of sodium (Na). In the bench-scale similar vaporization fractions during co-combustion were measured, about 11 mass-%. During the combustion of bark this ratio, about 20 mass-%, was higher than during sludge combustion. The vaporized ash fraction was in the case of dried sludge combustion about 7 mass-%, but with wet sludge the vaporization rate was remarkably lower, about 1-2 mass-%. An increase in the bed temperature increased also ash vaporization. Test run period without combustion at elevated temperatures produced very low quantities of vaporized ash. The vaporized species in bench-scale test during bark pellet combustion were K, S and Cl, for sludge combustion also Na was clearly detected. No condensation of the vaporized species in bed area or furnace walls was observed.

Bed defluidization was studied in the bench-scale unit. During bark pellet combustion the bed agglomeration proceeded via small ash particle, below 2 μm, coating on sand particle surface and consequent bonding between the ash layers. In the case of sludge combustion the accumulation of large ash particles and sintering of these porous agglomerates was observed to cause bed coarsening and defluidization.

1. Background

Bed agglomeration and fireside deposit growth at high temperatures are perhaps the most important limiting factors when regarding the suitability of fluidized bed combustion for several potential fuels, such as waste materials and biomass. In many cases severe agglomeration problems have been detected for these fuels at typical operating temperatures, 800-900 °C. Accumulation of ash in the bed material creates conditions for agglomeration reducing the bed fluidization capacity and in extreme cases resulting to total defluidization. Deposit growth on the furnace walls is a less rapid phenomena, but will reduce the heat transfer capacity in evaporator tubes and result to operational problems if larger pieces from these deposits fall in the bed.

Several references relate these agglomeration problems to vaporization of ash compounds, specially alkali species, and consequent condensation of these species as individual particles or on the surface of bed material or furnace wall. Alkalis will form low-temperature eutectics e.g. with calcium (Ca) and consequently increase the ash deposition rate (Benson et al., 1995, Oakey et al., 1990). Also further reactions with gas phase species, specially S and Cl, will increase the agglomeration tendency. There is evidence that combustion of biomass will vaporize alkali compounds (Dayton et al., 1995) and measurements carried out in a straw burning unit indicated a significant mass peak mode of K and Cl in the submicron particle size (Christensen, 1995). Wood has typically lower concentrations of alkalis, but recent measurements with forest residue combustion in an industrial CFB indicated that also here significant vaporization of K and Cl has been detected (Valmari et al., 1997).

The goal in this research is to study ash behavior during waste sludge and bark combustion in paper mill fluidized bed combustors and correspondingly in a pulp mill combustor. We focus to study the technical problems of ash deposit formation in furnace and particle emissions and trace metal release into the fly ash. This project was initiated in 1995 and the results concerning combustion of paper mill sludge were presented in the LIEKKI2 annual publication of 1996. These results indicated that during the combustion of paper mill sludge, mainly deinking sludge, and bark in a BFB and a CFB combustor did not produce significant amounts of vaporized ash. Trace elements were not remarkably enriched in the submicron ash indicating that heavy metals are captured efficiently in the ash structure inhibiting elevated toxic metal emissions in flue gases. Ash deposit growth rate in fireside was modest, some furnace wall deposit growth was observed in the BFB unit. Interestingly in both units the bed material, quartz sand, was covered by a uniform coating of calcium-rich particles, which were significantly smaller than average ash particles.

The testing in 1996 included field experiments in a BFB boiler burning pulp mill sludge and bark. Pulp mill sludge includes typically higher amount of K, Na, S and Cl than paper mill sludge and is thus suspected to create ash deposition and bed agglomeration problems. Second part of the studies in 1996 included test runs in a bench-scale BFB where the ash behavior of pulp mill sludge and bark could be investigated separately and as a fuel mixture. Also the effect of bed temperature on ash formation and bed defluidization were studied.

2. Results in 1996

2.1 Methods

Test program in field and bench-scale included similar measurement techniques. In the field unit bulk sampling included the fuel mixture, bed material, ash from economizer hopper and fly ash from ESP (separate sampling from field 1 and 2). Ash vaporization was analyzed by aerosol sampling where a Berner-type low pressure impactor (BLPI) was used (Kauppinen and Pakkanen, 1990; Hillamo and Kauppinen, 1991). A cyclone with Stokes cut-diameter of 5 μm was used prior to BLPI to prevent overloading of the upper BLPI stages. Particle size distribution for cyclone collected sample was determined by laser diffraction analyzer (Coulter LS-100). Simultaneous sampling of individual fly ash particles for SEM analyzes was carried out.

Ash formation of sludge and bark when burning separately and in a mixture was studied in a bench-scale BFB carried out in Energy Technology Center (ETC), Piteå/Sweden, in co-operation with Dr. Anders Nordin and his reserch group (responsible researcher: Marcus Öhman). Facility was equipped with external heating to heat up the bed for wet sludge, having very low or negative heat value. Combustion situations included the following test runs: 1) wet sludge combustion, 2) combustion of dried sludge, 3) combustion of bark pellets and 4) co-combustion of dry sludge and bark pellets. During the test periods bulk sampling from bed material and fly ash was carried out including BLPI-sampling and sampling for SEM analyzes. Facility included a cyclone for fly ash sampling. These samples where later sieved by Bahco-method. In the end of each test run the bed temperature was increased or the operation at certain temperature was continued until bed defluidization was observed.

Chemical composition of BLPI samples were analyzed by induced coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS, Perkin Elmers Sciex Elan 5000). For determination of water solluble species ion-chromatograph (IC) was used. For determination of S and Cl the results from IC proved to be the most reliable. Elemental composition of bulk ashes and ashed fuels were analyzed with ICP-MS and X-Ray fluorescence (XRF, Philips PW 1480). For characterization of submicron particles a high resolution SEM was used (LEO 982 Gemini).

2.2 Fuel characterization

Table 1 presents fuel analyzes for bark and sludge used in the industrial BFB. Sludge presented typically 20 mass-% of the wet fuel mixture and about 6 mass-% of the dry material. Due to its high ash content sludge minerals formed about 30 % the incoming ash flow. Heat value of the sludge is almost negative, however for dry and ash free material this value is similar to that of wood. Major compositional differences are in the content of sulfur, chlorine and nitrogen, which are higher in sludge when compared to those of wood.

The ash forming minerals in bark include significant concentrations of calcium and carbonates, about 62 mass-%. In sludge the minerals include mostly silicon, calcium, magnesium and aluminium, about 69 mass-% of the material. Also the concentrations of manganese, iron, sodium, sulfur and phosphate are significant. Sulfur and chlorine are more abundant in sludge than in bark and if the concentration of SO_3 and Cl in sludge ash forming minerals are calculated according to the fuel analyzes the results indicate even higher concentrations, 18.3 mass-% for SO_3 (9.2 mass-% in the ashed sample) and 3.9 mass-% for Cl (1.0 mass-

%). Evidently significant amount of these species were lost during the ashing at 550 °C.

2.3 Fly ash mass size distribution and particle morphology

Fly ash mass size distributions for test runs in the industrial BFB and in bench-scale are presented in the Figure 1. In the industrial unit a clear fine particle mode in 0.1 μm region was detected proposing that ash vaporization occurred during combustion. The mass fraction of this fine particle mode, below 0.2 μm, in flue gas relative to total fly ash concentration was 13.8 %. Similar fuel mixture in bench-scale (sludge and bark pellets) produced a mass mode in the same particle size, however the mode was broader than in the industrial BFB including 10.6 mass-% of the total fly ash. Bench-scale experiments for bark pellets indicated significant ash vaporization, 21.9 mass-% in the fine particle mode, while for dried sludge the vaporization is less pronounced, 6.9 mass-%. The sludge moisture appeared to be highly important parameter for fine particle formation which was remarkably low during combustion of wet sludge, 1.6 %. This indicates that the fuel moisture affects to the combustion conditions inhibiting ash vaporization. A possible reasons for this could be an decrease of the temperatures on char surface due to the cooling effect of the evaporating water (Ogada et al., 1996).

Results in the industrial BFB confirmed that the fine particle mode was composed of K and Cl and to minor extent of Na and S (Figure 2). Also some Si and Ca was detected, however, these elements did not have a clear mass mode and probably particle fragmentation rather than condensation of vaporized species is the reason for detection of these elements in this size range. In bench-scale similar fine particle morphology was observed. The vaporized species during bark pellet

combustion included mainly K, S and Cl. Sodium was present in minor quantities. In the case of sludge combustion K and Na were detected in equal mass concentrations, but S concentration is significantly higher than that of Cl. The mass concentrations were remarkably lower during wet sludge combustion but the ratio between the elements was about the same. The main detected elements during co-combustion of sludge and bark were K and Cl and in minor concentrations also Na and S. Calculated stoichiometric mole ratios confirmed that the concentration of sulfates and chlorides in the fine particle mode was sufficient to bind the detected amounts of alkalis in the fine particle mode.

The fine particle morphology presented in Figure 3 includes spherical primary particles of 0.02-0.1 μm in size and agglomerates formed of these particles. Supermicron particles were large ash skeletons that had remained when the combustible material had burned. Also larger spherical particles could be detected (Figure 4). Particle morphology was similar both in the field and bench-scale unit. The typical size of supermicron particles in mass basis during bark combustion was significantly smaller, around 10 μm, than in sludge combustion, 10-200 μm

The effect of temperature on the submicron particle mass concentration is presented in Figure 5 . Results for dried sludge indicate that a low-intensity mass mode can be detected during combustion at 700 °C but at 900 °C the peak concentration increases significantly. Results from a test run prior to bed defluidization at 950 °C indicate similar tendency for ash vaporization. During co-combustion of sludge and bark the mass concentration is visible already at 720 °C. The concentration did not increase remarkably at higher temperature (850 °C). Interestingly after the combustion had been stopped and the bed is fluidized at 960 °C

the fine particle mode is very low. The same is true for bark combustion and consequent fluidization at 850 °C. Obviously the ash was vaporized during the combustion, most possibly on the char surface, and ash remaining among the bed material does not release ash to vapor phase.

2.4 Bed defluidization tests

Defluidization tests were carried out in three different ways: 1) When the fluidization was continued without combustion and the temperature was increased gradually (3 °C/min) the bed pressure indicated typically fairly fast bed defluidization. 2) If the combustion was continued at temperatures 50-100 °C below the previously measured sintering temperature, the bed defluidized typically within 30-40 min. Also in this case the defluidization was fairly rapid phenomena, however the deterioration of fluidization could be observed beforehand. 3) When the fluidization was continued without combustion keeping constant temperature about 50 °C below the sintering temperature the fluidization stopped gradually within few hours. Bed could be easily refluidized by increasing primary air flow. Evidently the particle bonding had been weak and broke when higher gas velocities were used thus enabling refluidization.

Micrographs from bed material samples revealed that defluidization during sludge combustion was due to sintering of large, > 50 μm, ash particles, which were not entrained from bed due to their large size (Figure 6). The ash structure was porous and no indication of melt was observed. Also some bed material was included in the agglomerates but they were mostly large and friable ash agglomerates. During bark combustion the ash enrichment occurred mainly via particle attachment on sand surface forming a K-Ca-Si layer, and sintering of these layers

formed the bonding between sand particles (Figure 7). In the case of co-combustion the defluidization resulted from the same mechanism as during sludge combustion.

The chemical composition of bed bulk samples indicated that in all test runs the ash main species were equally enriched in the bed material. Chlorine and sulfur were presented in very low quantities indicating that condensation or surface reactions of chlorides or sulfates did not occur in the bed. This confirms the previous finding that condensation of vaporized ash is not the reason of bed agglomeration.

2.5 Wall deposit growth

Significant wall deposit growth took place in the industrial BFB and also in bench-scale. In the Figures 8 and 9 are presented typical deposit morphologies. Sand grains are bound by a homogenous and well-sintered ash structure. No indication of separately melted ash was observed and obviously the whole ash structure was acting as a binding media. Apparently the ash viscosity had been sufficiently low to allow the deformation of individual particles and formation of a uniform and dense structure. About 70 mass-% of the deposit consists of sand grains. Wall deposits growth occurred also in the industrial BFB. Deposits grew very thick, 300-500 mm, and their morphology was similar to the bench-scale samples. Chemical analyzes indicated that both in the industrial unit and bench-scale the ash main elements, Ca, Mg and Al, were presented in the deposit according to their proportions in bulk ash. No S and Cl was detected in the samples.

2.6 Conclusions

Combustion of wet sludge did not produce elevated quantities of vaporized ash, but when dried sludge was used clear indication of ash vaporization was observed. The detected vaporized species were Na, K, S and Cl. During bark pellet combustion higher mass ratio of ash was vaporized than was the case with sludge. The vaporized species were K S and Cl. Co-combustion of bark pellets and sludge indicated mixed behavior related both to test periods with sludge and with bark.. During co-combustion in bench-scale the ash vaporization rate was in the same magnitude as in the industrial unit and observed fly ash morphology was similar.

Bed defluidization tests indicated that during sludge combustion the large ash particles formed bed agglomerates. During bark combustion the agglomeration occurred via sand particle bonding due to a K, Ca and Si-rich ash layer deposited on the sand surface. This layer was formed of ash particles, typically smaller than 2 μm, which were originally attached on the sand most likely by physical surface forces (e.g. Van derWaals forces) and further sintering with the surrounding particles increased the layer strength. No indication of vapor deposition on bed material was observed.

Wall deposit growth was observed both in the field unit and bench-scale. In both cases a uniform and dense ash structure acted as binder between sand particles. Chemical composition of the binding ash was similar to bulk ash. Obviously the sand and ash particles had sedimented on horizontal surfaces from the down-flowing particle stream near the furnace wall. The uniformity of the ash structure and absence of separately molten phases indicated that solid phase sintering is the most

probable reason for deposition strengthening. No condensation of sulfurs or chlorides on the deposit was detected.

3. List of publications

Latva-Somppi, J., Kauppinen, E. I., Valmari, Moisio, M., Johanson, B. (1996). Paper Mill Waste Sludge Incineration; Ash Formation and Trace Metal Distribution in Combustion Ashes. Proceeding in the 15th International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies, Savannah, Georgia, USA, 1996. Pages 431-437.

Latva-Somppi, J., Kauppinen, I. E., Valmari, T., Gurav, A., Kodas, T., Johanson, B., The Ash Formation During Co-combustion of Wood and Sludge in Industrial Fluidized Bed Boilers. Proceedings in the Egineering Foundation Conference on Biomass Usage for Utility and Industrial Power, Snowbird, Utah, USA, 1996. 15 pages.

Future publications:

Latva-Somppi, J., Kauppinen, E. I., Valmari, T., Moisio, M., Ahonen, P., Aerosol Formation During Fluidized Bed Incineration of Paper Mill Waste Sludge. Journal of Aerosol Science, special issue on combustion aerosols to be published during 1997.

Latva-Somppi, J., Kauppinen, E. I., Kurkela, J., Tapper, U., Öhman, M., Nordin, A., Ultrafine Ash Particle Formation During Waste Sludge Incineration in Fluidized Bed Reactors. Conference proceeding to be presented in the 5th International Congress on Toxic Combustion Byproducts, Dayton, Ohio, USA, June 25-27 1997 and to be published in a special issue of major journal.

6. References

Benson, S. A., Sondreal, E. A. and Hurley, J. P. (1995) Status of Coal Ash Behavior Research. *Fuel Processing Tehnology* 44 (1995), 1-12.

Oakey, J. E., Minchener, A. J., and Stringer, J., Ash Deposition in atmopheric-Pressure Fluidised-Bed Combustion Systems (1990). *Journal of the Institute of Energy*, March 1990, 208-219.

Dayton, D. C., French, R. J. and Milne, T. A. (1995). Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification. *Energy & Fuels* 1995, 9, 855-865.

Christensen, K. A. (1995). The formation of Submicron Particles from the Combustion of Straw. *Dissertation work in the Technical University of Denmark, Department of Chemical Engineering*.30-36.

Valmari, T., Lind, T., Kauppinen, E., (1997). Project report in this issue of *LIEKKI2 1997*, project 314 (in finnish).

Hillamo, R.E. and Kauppinen, E.I. (1991) *Aerosol Sci. Technol.* **14**, 33:47.

Kauppinen, E.I. and Pakkanen, T.A. (1990). *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1811-1818.

Ogada, T. and Werher, J.(1996) Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed. *Fuel* **75,** 617-626.

Table 1. Fuel values in the industrial BFB and the composition of ashed fuels (550 °C)		Bark	Pulp mill sludge	Typical fuel mixture *
Carbon	mass-%	57.4	47.6	56.7
Hydrogen	mass-%	6.5	5.3	6.4
Sulfur	mass-%	0.03	1.13	0.07
Chlorine	mass-%	0.02	0.60	0.06
Oxygen	mass-%	33.2	26.7	33.0
Nitrogen	mass-%	0.5	3.1	0.7
Ash	mass-%	2.3	15.5	3.1
Total	mass-%	100	100	100
Volatile matter in dry fuel	mass-%	78.5	62.8	77.4
Moisture	mass-%	43.1	85.7	52.8
Lower heat values:				
LHV, dry fuel	kJ/kg	23,830	20,000	23,566
LHV, water and ash free fuel	kJ/kg	24,398	23,680	24,348
LHV, wet fuel	kJ/kg	12,508	756	11,698
SiO2	weight-%	9.3	38.5	11.3
Al2O3	weight-%	1.6	7.0	1.9
CaO	weight-%	35.1	12.0	33.5
MgO	weight-%	4.1	11.1	4.6
K2O	weight-%	8.7	1.3	8.2
MnO	weight-%	2.3	4.1	2.4
Fe2O3	weight-%	0.8	4.4	1.0
Na2O	weight-%	0.9	3.0	1.0
SO3	weight-%	1.1	9.2	1.6
Cl	weight-%	0.5	1.0	0.6
P2O5	weight-%	3.5	5.5	3.7
TiO2	weight-%	0.1	0.2	0.1
CO2	weight-%	27.3	0.0	25.4
total	weight-%	95.3	97.3	95.4

* Results for mixture are calculated estimates based on average sludge/bark ratio.

Figure 1.
Fly ash particle mass size distributions. Bed temperature during measurements was 800-850 °C. Total fly ash concentrations are marked in each figure.

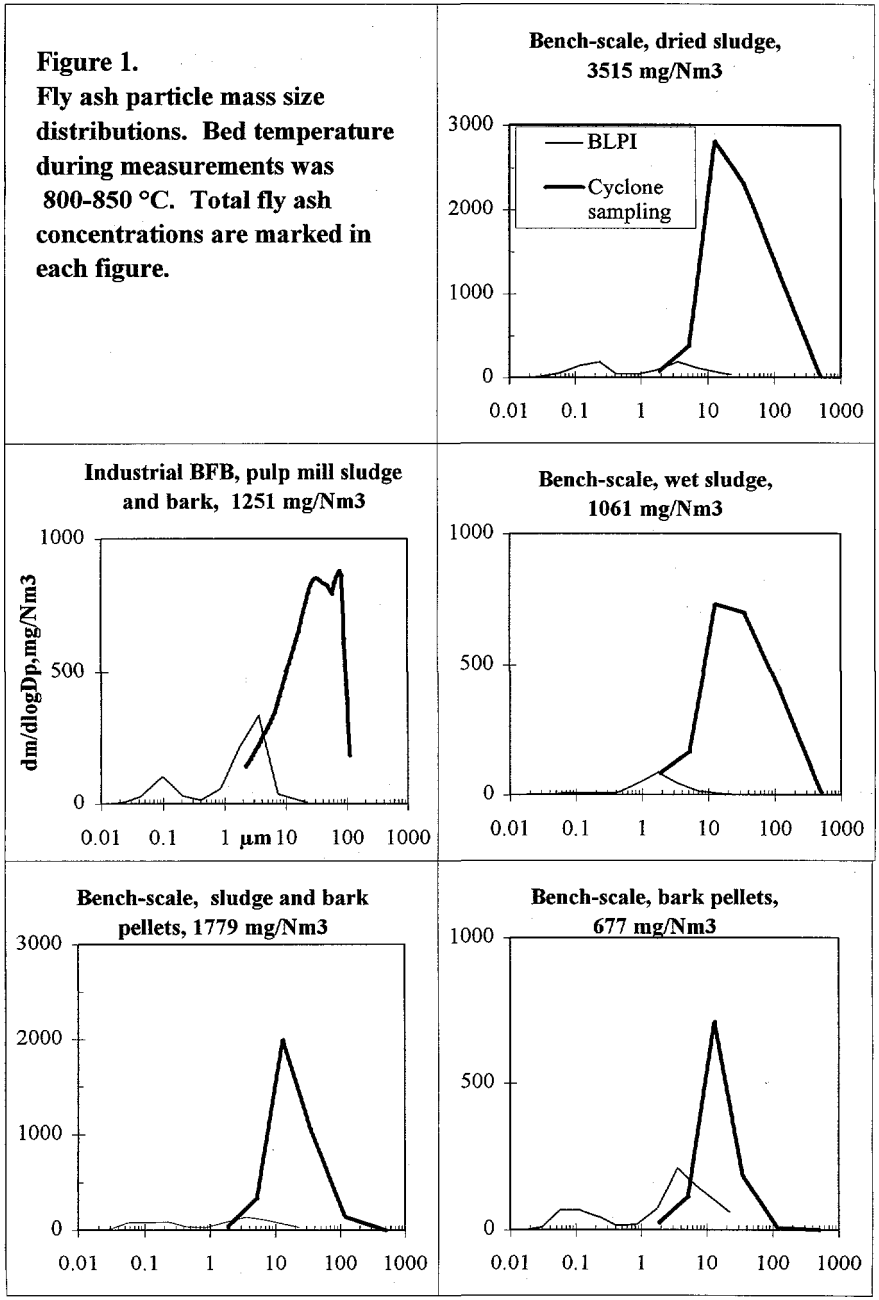
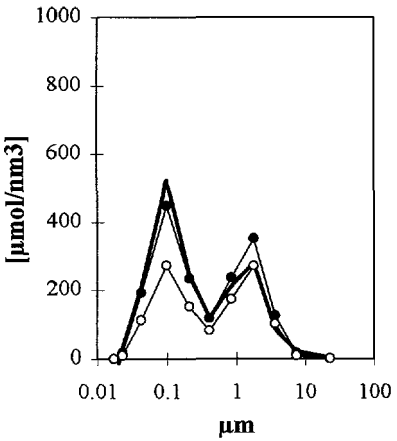
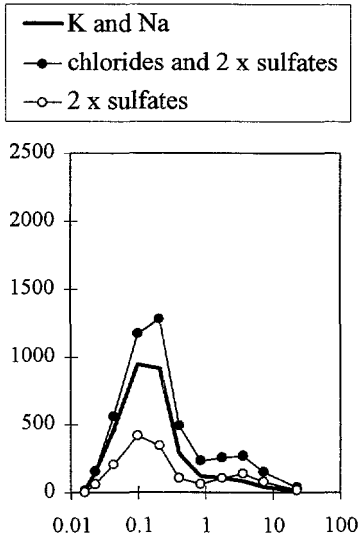


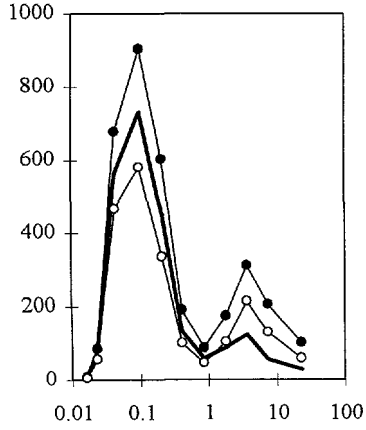
Figure 2. Industrial BFB, bark and pulp mill sludge combustion. Chemical stoichimetry of K, Na, S and Cl in fly ash.



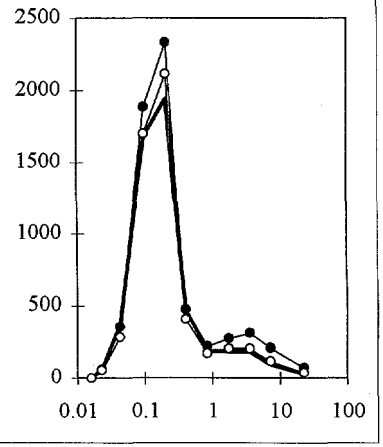
Bench-scale BFB, pulp mill sludge and bark pellet combustion.



Bench-scale BFB, bark pellet combustion.



Bench-scale BFB, dried pulp mill sludge combustion.



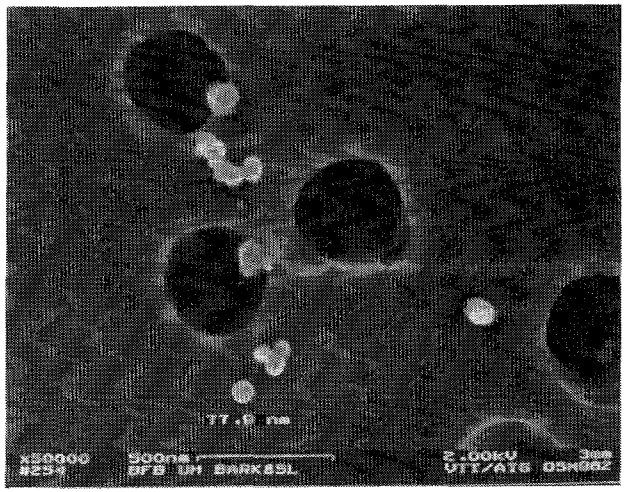


Figure 3. SEM micrograph of fly ash particles sampled prior to ESP from industrial BFB burning pulp mill sludge and bark. Small 0.1 μm size particles are formed by condensation of K, Cl and S from gas phase and present about 10 % of the total fly ash mass.

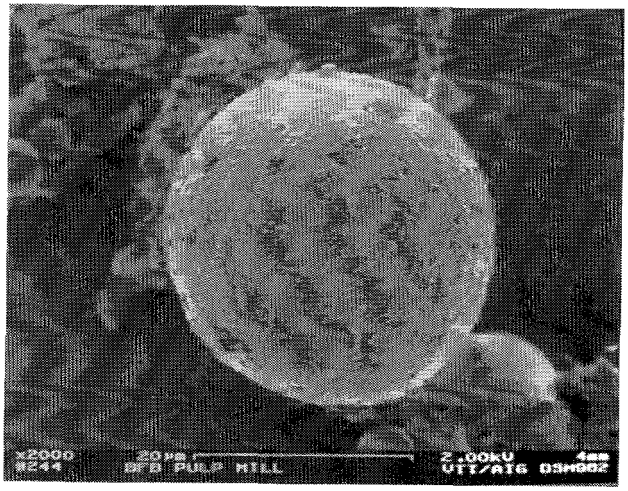
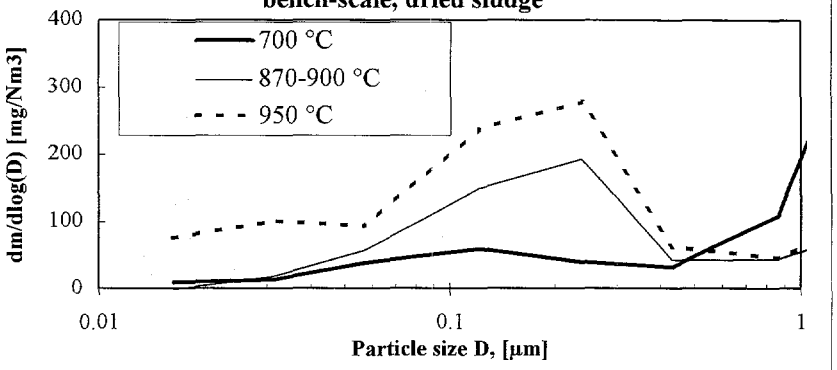
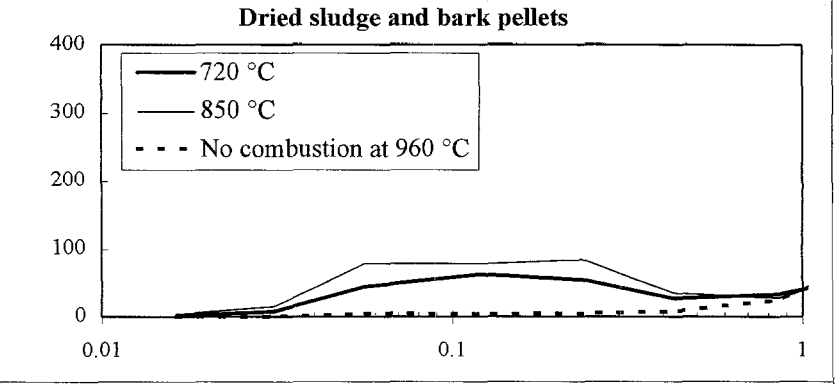
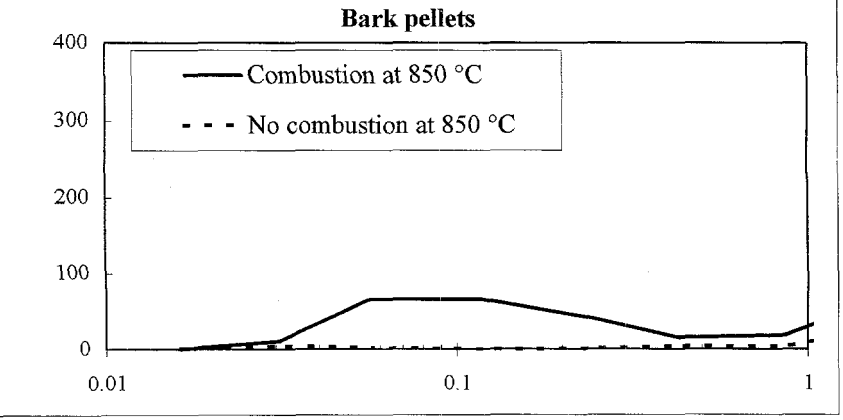


Figure 4. SEM micrograph of bulk fly ash consisting of fused spherical particles and sintered mineral particle agglomerates.

Figure 5. Effect of bed temperature in bench-scale, dried sludge







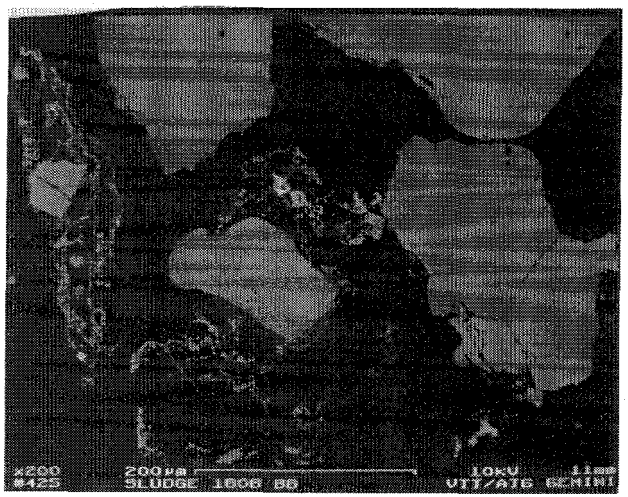


Figure 6. SEM/BEI micrograph of cross-section of typical bed material from bench-scale BFB during pulp mill sludge combustion. When operating at stable temperature the porous ash particles gradually sinter and result to bed defluidization.

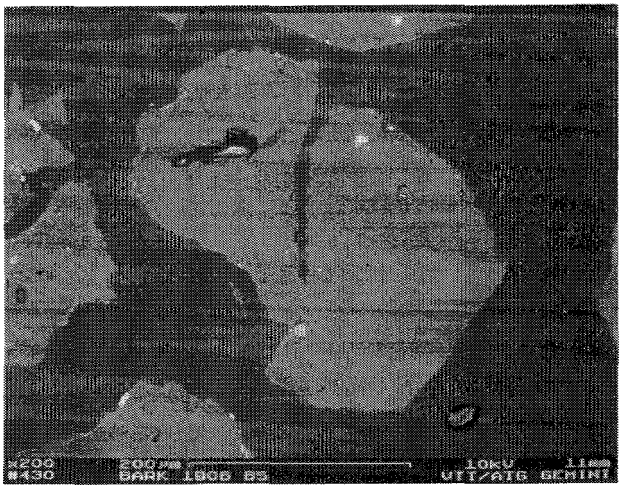


Figure 7. Similar cross-section of typical bed material from bench-scale BFB during bark pellet combustion. Bed sand is covered by small ash particles consisting mainly of K, Ca and Si forming an uniform layer and bed defluidization occurs via bonding between this surface layer.

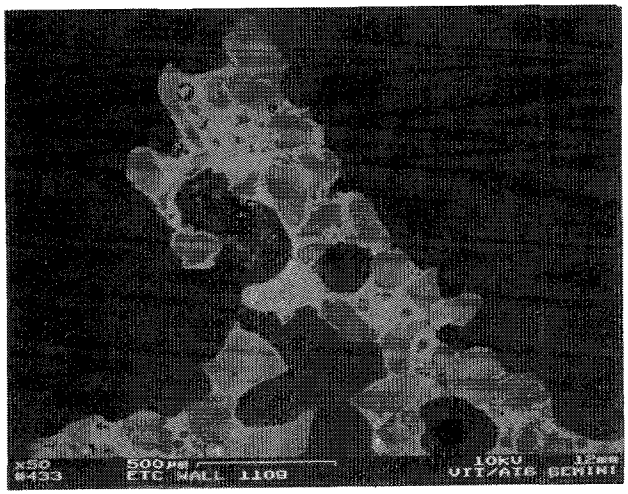


Figure 8. Cross-section of wall deposit from bench-scale BFB during combustion of pulp mill sludge and bark pellet mixture. Particles in the outer layers of the deposit were less sintered and similar to porous fly ash.

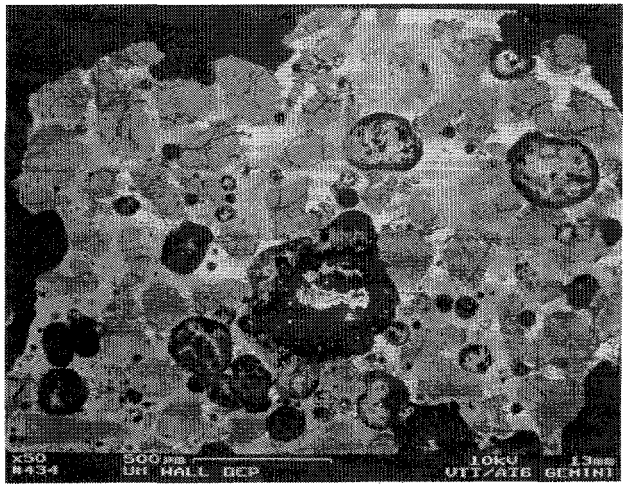


Figure 9. Cross-section of wall deposit from industiral BFB during combustion of pulp mill sludge and bark.

WÄRTSILÄ DIESEL GROUP

Y52: KORKEAN TUHKAPITOISUUDEN OMAAVAN POLTTOAINEEN KÄYTTÖ DIESELVOIMALOISSA II

Wartsila Diesel International Ltd Oy
Pitkäkatu 2-12, FIN-65100 Vaasa
P.O. Box 244, FIN-65101 Vaasa
Puh.: 06-3270
Fax: 06-3120 429
Internet: http://www.wartsila.com

Vastuullinen johtaja: Rolf Vestergren Tel.: 06-327 2522
E-mail: rolf.vestergren@wartsila.vaasa.infonet.com

Yhdyshenkilö: Elisabeth Norrmén Tel.: 06-327 2672
E-mail: elisabeth.norrmen@wartsila.vaasa.infonet.com

Tutkijat:
- Wärtsilä Diesel:
  Göran Hellén
  Patrik Holm
  Auli Mäkelä
  Elisabeth Norrmén
  Kaj Portin
  Peter Svahn
  Stefan Wiik
- Åbo Akademi, Förbränningskemiska Forskargruppen:
  Rainer Backman
  Tor Laurén
- VTT ENERGIA/Aerosolitekniikka:
  Jorma Jokiniemi
  Jussi Lyyränen
- VTT Kemiantekniikka/Aerosolitekniikka:
  Esko Kauppinen
  Jorma Joutsensaari

LIEKKI 2-rahoitus 1995-96: 555 500 FIM
Oma rahoitus 1995-96: 833 300 FIM

LIEKKI 2-rahoitus 1997: 440 500 FIM
Oma rahoitus 1997: 615 700 FIM

WÄRTSILÄ DIESEL GROUP

Abstract

LIEKKI 2 Y52: USE OF HIGH ASH FUEL IN DIESEL POWER PLANTS II - 1996

Heavy fuel oils containing a large amount of ash are used in some geographically restricted areas. The ash components can cause problems with deposit formation and hot corrosion, leading to burned exhaust gas valves in some diesel engines. The Liekki 2 programs Use of high ash fuel in diesel power plants, Part I and II, have been initiated to clarify the mechanisms of deposit formation, and start and propagation of hot corrosion. The aim is to get enough knowledge to enable the development of the Wärtsilä diesel engines to be able to handle heavy fuels with a very high ash content.

The chemistry during combustion has been studied. The chemical and physical properties of the particles in the exhaust gas, of the deposits, and of exhaust valves have been investigated. Exhaust gas particle measurements have been performed when running on high ash fuel, both with and without deposit modifying fuel additive. Theories for the mechanisms mentioned above have been developed.

On the practical side two long time field tests are going on, one with an ash/deposit modifying fuel additive (vanadium chemistry alteration), one with fuel water washing (sodium removal).

Seven different reports have been written.

WÄRTSILÄ DIESEL GROUP

1. Johdanto

1.1 Tausta

Wärtsilä Diesel on tullut tunnetuksi maailmalla mm. siitä, että WD:n moottoreiden polttoainevalikoima on erittäin laaja. On kaasumoottoreita, kaasu-dieseleitä ja perinteisiä dieselmoottoreita, jotka käyvät hyvin raaka-, diesel- tai jopa erittäin huonolaatuisella raskasöljyllä. Mikään näistä moottorityypeistä ei ole syntynyt itsestään, vaan kaikki ovat tuloksia pitkäaikaisesta, jatkuvasta kehitystyöstä. Wärtsilän Diesellaboratoriossa Vaasassa on vuosien varrella tehty erittäin paljon työtä moottoreiden kehittämiseksi sellaisiksi, että myös erittäin huonolaatuiset polttoaineet olisivat hallinnassa. Tarve tällaiseen kehitystyöhön on syntynyt siitä, että uudet markkina-alueet, missä raskasöljyn laatu yleensä on huono, ovat avautuneet. Toinen syy on, että raskasöljyn laadun huonontuminen jatkuu jalostamoiden prosessien muutoksien myötä.

Huonolaatuista raaka- (ja siten myöskin raskas-)öljyä löytyy eri puolilta maailmaa. Ongelma-alueita ovat mm. Keski- ja Etelä-Amerikka, missä öljyn tuhka- ja erikoisesti vanadiinipitoisuudet tavallisesti ovat korkeita, sekä Pakistan, missä korkeat natriumpitoisuudet haittaavat. Pitkälle kehitetyt jalostamoprosessit voivat myös lisätä polttoaineen tuhkakomponenttejä, esimerkkinä katalyyttijäännökset alumiini- ja piioksidit.

Harmia aiheuttavat komponentit ovat jo raakaöljyssä esiintyvät vanadiini ja natrium, varsinkin jos ne yhdistetään rikkiin, nikkeliin, piihin tai voiteluöljystä tulevaan kalsiumiin. Palotapahtuman aikana

tuhkakomponentit oksidoituvat ja muodostavat yhdessä eutektisen seoksen, jonka sulamis- ja/tai tarttumislämpötilat voivat olla lähellä moottorissa olevia lämpötiloja. Kun pakokaasussa olevat tuhkahiukkaset osuvat palotilassa olevaan pintaan, jonka lämpötila on korkeampi kuin hiukkasen tarttumislämpötila, hiukkaset tarttuvat tähän ja kerrostuma syntyy. Kerrostuma on erittäin aggressiivinen sulassa muodossa, aiheuttaen kuumakorroosiota. Männän yläpinta, pakokaasuventtiilit ja turboahtimen turbiinipuoli ovat vaarassa. Sulanneet komponentit, tavallisesti erilaiset vanadyyli-vanadaatit voivat liuottaa metallin suojaavan oksidikerroksen, ja estävät uuden oksidikerroksen syntymästä. Erilaiset sulfaatit sekä natrium ovat myös usein osasyyllisinä korroosio-ongelmiin.

Kerrostumat turboahtimen suutinrenkaalla ja turbiinisiivillä vähentävät myös ennen pitkää turboahtimen tehokkuutta. Moottorin kaasunvaihto häiriintyy, huuhtelu huononee ja lämpökuorma lisääntyy. Lähestytään tuhkasta syntyvien hiukkasten tarttumislämpötilaa ja tilanne pahenee entisestään.

Vanadaattien ja vanadyyli-vanadaattien osuutta kerrostumien syntymisessä on tutkittu aikaisemmin, ja erilaisia teorioita on esitetty. Dieselmoottorissa esiintyvää monimutkaista tapahtumaa käytettäessä korkeatuhkaista polttoainetta ei ole aikaisemmin tutkittu tyydyttävästi.

Tämän projektin ja sen edeltävän projektin puitteissa on tehty työtä vuodesta 1993, mukana ovat olleet Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus

(VTT), Åbo Akademi (ÅA) ja Wärtsilä Diesel (WD). Saatuja tuloksia löytyy LIEKKI 2-vuosikirjoista 1994, 1995 ja 1996.

1.2 Projektin päämäärät

- Kartoittaa korkeatuhkaisten polttoaineiden käytöstä muodostuvat ongelmat
- Kehittää malli kerrostumien syntymiselle
- Tutkia syntyneiden kerrostumien ominaisuuksia
- Kehittää malli kuumakorroosioon johtaville mekanismeille ja korroosion etenemiselle

Ja, ennenkaikkea:

- Kehittää ratkaisut ongelmiin

2. Projekti vuonna 1996

2.1 Wärtsilä Diesel

- Wärtsilä Dieselin laboratoriossa Vaasassa on ajettu 1000 tunnin testiajo korkeatuhkaisella polttoaineella Wärtsilä 6L20-moottorissa. Toinen 500 tuntia ajettiin magnesiumpitoisella polttoaineen lisäaineella, toinen ilman lisäainetta referenssiajona. Mg vaikutti toimivan toivotulla tavalla, eli lievensi vanadiinipitoisten kerrostumien muodostamisen ja niistä aiheutuneen kuumakorroosion, ja moottori ei näyttänyt kärsivän lisäaineesta. Testistä saatujen tulosten perusteella uskallettiin käynnistää Mg-pitoisen lisäaineen kenttätesti.

- 4000 h:n polttoaineen Mg-pitoisen lisäaineen kenttätesti El Salvadorissa. Testistä runsaat 2000 h ajettiin 1996. Sekä testi- että referenssimoottorieden kuntoa seurataan tarkasti ja testin loputtua tehdään moottorin tarkastus. Testin tarkoituksena on saada tieto Mg-pitoisen lisäaineen soveltuvuudesta kerrostumien ja kuumakorroosion estäjänä, sekä sen pitkäaikaisvaikutuksesta moottoriin.

- Polttoaineen vesipesun kenttätestin valmistelut ja testin käynnistäminen Pakistanissa. Vesipesu poistaa natriumin polttoaineesta. Natrium on vanadiinin rinnalla yksi tärkeimmistä moottorin likaajista. Myös tämä on 4000 h:n kestotesti, ja seuraa samoja pääpiirteitä kuin yllä mainittu lisäainetesti.

- WD pyrkii lisäksi selvittämään kuinka suuri osa polttoaineista sisältää vaikeasti poistettavaa Na, eli kuinka tehokas polttoaineen vesipesu voi olla.

2.2 Åbo Akademi

- Åbo Akademi on 1996 jatkanut dieselmoottorissa syntyvien kerroksien kemian ja ominaisuuksien tutkimista, näin syventäen projektin teoreettisia tietoja. Moottorikomponenttien kerrostumia ja erilaisten synteettisten tuhkien sintraantumis-, sulaamis- ja kuumakorroosiota aiheuttavat ominaisuudet on tutkittu, samoin erilaisten lisäaineiden vaikutusta. Tuloksina oli mm. se, että kirjallisuudesta poiketen natriumin ja vanadiinin "vaarallisin" suhde on vaikea ennustaa, matalin sulamispiste moottorissa syntyvillä kerrostumilla on luultua matalampi,

ja että magneesium vaikuttaa olevan paras lisäaine kerrostumien sintraantumislämpötilan nostamisen suhteen.

- Åbo Akademissa on tehty raportti kerrostumien kemiasta. Raporttiin on kerätty korkeatuhkapitoisissa polttoaineissa olevien komponenttien faasidiagrammit ja siinä on käsitelty eri tuhkakomponenttien vaikutusta syntyviin kerrostumiin. Tämä teoreettinen työ tukee aikaisemmin tehtyjä käytännön töitä.

2.3 VTT

- VTT sai vuoden alussa valmiiksi raportin edellisen vuoden aikana tehdyistä hiukkasmittauksista WD:n Diesellaboratorion 4L20-moottorista

- Raportti kirjallisuudessa esiintyvistä tiedoista venttiilien korroosioongelmista raskasöljykäytössä valmistui myös vuoden alussa

- VTT on mitannut moottorin pakokaasujen hiukkaspitoisuuksia yllä mainitun WD:n diesellaboratoriossa tehdyn koeajon aikana, jolloin ajettiin korkean tuhkapitoisuuden omaavalla polttoaineella, ja missä tutkittiin erot lisäaineen kanssa ja ilman. Selvät erot löytyivät hiukkasten kokojakaumista.

- VTT on lisäksi vertaillut pakokaasuventtiilien kuntoa samasta ajosta, ja testistä löytyi eroja jotka viittasivat siihen, että Mg-pitoinen lisäaine edesauttaisi venttiilien pitkää ikää.

WÄRTSILÄ DIESEL GROUP

3. Raportit ja julkaisut 1996

1. Wiik, Stefan: Inspektion efter 500 h höglasttest med KTP bränsle, Wärtsilä 6L20 Nr. 5700, Wärtsilä Diesel intern rapport, 6.2.96
2. Wiik, Stefan: Inspektion efter 1000 h höglasttest med KTP bränsle, Wärtsilä 6L20 Nr. 5700, Wärtsilä Diesel intern rapport, 20.3.96
3. Laurén, Tor: En experimentell undersökning av vilka reaktionsprodukter som bildas samt deras smältegenskaper vid förbränning av bränslen med hög vanadinhalt med och utan tillsatsmedel, Åbo Akademi, Förbränningskemiska forskargruppen, 1996
4. Backman, Rainer: Sammansättning och kemi hos beläggningar och askor vid användning av tunga brännoljor i dieselmaskiner, Åbo Akademi, Förbränningskemiska forskargruppen, oktober 1996
5. Lyyränen, Jussi: Literature review of valve materials and failures affecting valve corrosion in diesel engines using residual fuel oils, VTT Technical Report for project 25MODIESEL, report 1/96, 15.2.96
6. Lyyränen, Jussi; Jokiniemi, Jorma et al.: Ash formation measurements at Wärtsilä 4L20 diesel engine, ENE25/1/96, April 96
7. Lyyränen, Jussi; Jokiniemi, Jorma et al.: Ash formation measurements at Wärtsilä 6L20 diesel engine (using fuel oil with and without additive), ENE25/4/96, November 96

WÄRTSILÄ DIESEL GROUP

4. Tutkimussuunnitelma vuodelle 1997

Käytännön syistä osa projektista on siirtynyt vuodelle 1997:

- Kestotesti korkealla kuormituksella korkeatuhkapolttoaineella, WD diesel laboratorio, 18V32LN. WD: Venttiilimateriaalien testimatriisi. VTT: Hiukkasmittaukset, venttiilien tutkiminen (kerrostumien ja kuumakorroosion syntyminen ja eteneminen).

- ABC-mallin lopullinen verifiointi WD:n diesellaboratorion 18V32LN- ja muiden tehtyjen hiukkasmittausten perusteella. Tehdään VTT:ssä mittausten valmistuttua.

- Polttoaineen Mg-pitoisen lisäaineen kenttäkestotesti. Ajetaan sitä mukaan kun voimalaitoksen sähkömyynti sallii. Suunniteltu lopputarkastus toukokuussa 1997.

- Mg-pitoisen lisäaineen kenttätestin aikana syntyneiden kerrostumien tutkiminen, sekä testi- että referenssimoottoreista. Tehdään ÅA:ssa kenttätestin loputtua.

- Polttoaineen vesipesun kestotesti kentällä. Testi käynistyy Pakistanissa tammikuussa 1997, suunniteltu lopputarkastus syyskuussa 1997.

- Polttoaineesta laskettu "likaantumis-" tai kerrostumaindeksi. Tehdään ÅA:ssa tähän asti saatujen tulosten perusteella, valmistuu vuoden 1997 ensimmäisellä puoliskolla.

WÄRTSILÄ DIESEL GROUP

- Lopullinen kerrostuma- ja kuumakorroosioteorian vahvistaminen yhteenvetona ÅA:n ja VTT:n töistä. Valmistuu vuoden 1997 loppuun mennessä, projektin loppuvaiheessa.

Y54 KUONAAVUUDEN ENNUSTAMINEN KIVIHIILEN PÖLYPOLTOSSA

IMATRAN VOIMA OY
IVO Teknologiakeskus
Rajatorpantie 8
01019 IVO

Puhelin : (09) 8561 1
Telefax : (09) 563 2225

Vastaava johtaja :	Tommy Jacobson	Puh. (09) 8561 4732
Yhdyshenkilö :	Tommy Jacobson	Puh. (09) 8561 4732
Tutkimushenkilöstö:	Kari Jääskeläinen	
	Juha Öini	
	Arto Koskiahde	
	Jorma Jokiniemi	
	Jouni Pyykönen	

Koko hankkeen henkilötyökuukaudet : v. 1996 : 10 htkk ja v. 1997 : 7 htkk
Hankkeen kokonaiskesto : 01.01.1996 - 31.12.1997

LIEKKI 2 - rahoitus vuonna 1996 :	210 000
Oma rahoitus vuonna 1996 :	390 000
Muu rahoitus vuonna 1996 :	000 000
LIEKKI 2 - rahoitus vuonna 1997 :	87 500
Oma rahoitus vuonna 1997 :	162 500
Muu rahoitus vuonna 1997 :	000 000

ABSTRACT

Understanding and estimation of slagging in furnaces is essential in design of new power plants with high steam values or in modifications like low-NO_x retrofits in existing furnaces. Major slagging yields poor efficiency, difficult operation and high maintenance costs of the plant.

The aim of the project is to develop a computational model for slagging in pulverized coal combustion. The model is based on Computer Controlled Scanning Electron Microscopy (CCSEM) analysis of mineral composition of the coal and physical models for behaviour of minerals inside a furnace. The analyzed mineral particles are classified to five composition classes and distributed to calculational coal particles if internal minerals of coal. The calculational coal particles and the external minerals are traced in the furnace to find out the behaviour of minerals inside the furnace. If the particle tracing indicates that the particle hits the heat transfer surface of the furnace the viscosity of the particle is determined to see if particle is sticky.

The model will be implemented to 3D computational fluid dynamics based furnace simulation environment Ardemus which predicts the fluid dynamics, heat transfer and combustion in a furnace.

1. JOHDANTO

Kivihiilen pölypoltossa muodostuvien tuhkahiukkasten kerrostuminen kattiloiden lämpöpinnoille on otettava huomioon sekä uusien kattiloiden perussuunnittelussa (korkeat höyrynarvot) että vanhojen kattiloiden poltinmuutoksissa ja käytössä. Projektissa hankitaan valmiudet yhteistyössä VTT:n kanssa käyttää sekä kokeellisia että mallinnukseen perustuvia menetelmiä kuonaavuuden ennustamiseen. Tässä hyödynnetään sitä tietopohjaa, jota kuonaantumisalueelle on kehittynyt polttotekniikan tutkimusohjelmissa esimerkiksi Liekki-ohjelmissa (Ardemus, tuhkan käyttäytyminen).

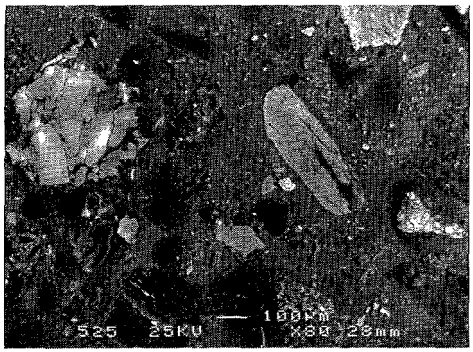
Hankkeessa kehitetään Ardemus tulipesän simulointiohjelmistoon hiilen kuonaavuudelle malli, jota voidaan käyttää mm. polttimien ja tulistinpintojen yksityiskohtaisessa suunnittelussa. Lisäksi kehitetään hiilen kuonaavuuden karakterisoinnissa käytettävää CCSEM-tekniikkaa (Computer Controlled Scanning Electron Microscopy), jonka tuloksia käytetään lähtötietoina kuonamalleille.

Tuloksia hyödynnetään ympäristöystävällisten polttotekniikoiden kehityksessä, korkean höyryn arvon omaavien polttolaitosten esisuunnittelussa, hiilen ostossa, sekä mahdollisten muiden kuonaavuustilanteiden ratkaisussa. IVOssa kilpailuetu ja hyöty hankitusta tiedosta saavutetaan kotimaan voimaloiden hiilen hankinnassa ja käytössä, seuraavan kivihiilivoimalan suunnittelussa ja polttoainelaatujen määrittelyssä sekä IVO Internationalin toiminnassa Suomessa ja ulkomailla. Lisäksi hankkeesta on erityistä hyötyä ympäristöliiketoiminnalle (Low-NO_x-tekniikka).

Kaksivuotisen hankkeen tavoitteena on liittää Ardemus-tulipesälaskentaohjelmistoon kivihiilen pölypolton kuonaavuutta ennustava yksinkertainen mekanistinen malli. Työ koostuu hiilen mineraalirakenteen selvittävän tietokoneavusteisen elektronimikroskopian käyttöönotosta (CCSEM), tarvittavien fysikaalisten mallien kokoamisesta ja muuttamisesta Ardemukseen soveltuviksi, mallien ohjelmoinnista sekä tulosten validoinnista. Työn on suunniteltu olevan valmis vuoden 1997 loppuun mennessä.

TULOKSET VUONNA 1996

CCSEM-analyysit



Kuva 1 SEM-kuva analysoidusta hiilestä NA3/94

IVOssa on tarkastettu IVOn sekä Oulun Yliopiston CCSEM-laitteistojen soveltuvuutta hiilien mineraalirakenteen selvittämiseen. Tehdyn selvityksen perusteella ei ole havaittu periaatteellisia ongelmia laitteistojen käyttöönotossa. Ensimmäiseksi hiilinäytteeksi valittiin Naantalin voimalaitoksella käytetty hiili (NA3/94), koska kyseisestä hiilestä on olemassa tavanomaista laajemmat koostumustiedot sekä havainnot sen käyttäytymisestä tulipesässä. Hiilinäytteelle tehtiin IVOssa CCSEM-analyysi ja menetelmän luotettavuuden selvittämiseksi tilattiin vastaava analyysi myös Oulun Yliopistolta.

Koostumus:		
Alumiinisilikaatit	72.5 %	
Pyriitti	1.3 %	
Sideriitti yms.	1.3 %	
Ankeriitti yms.	0.0 %	
Muut	25.0 %	
Sisäisiä mineraaleja	18.8 %	
Keskimääräinen halkaisia	12.5	µm

Taulukko 1 Hiilen NA3/94 alustava CCSEM-analyysi

Kuvassa 1 on esitetty SEM-kuva analysoidusta hiilinäytteestä ja taulukossa 1 vastaava alustava koostumusluokitus tuhkalle. Alustavassa tarkastelussa analysoitiin ainoastaan 80 näytettä menetelmän testaamiseksi. Varsinaisissa kuonaavuustarkasteluissa on tarkoitus analysoida noin 1000 mineraalia yhtä hiilinäytettä kohden.

Matemaattinen malli kuovaavuudelle

Valtion teknillisessä tutkimuskeskuksessa on koottu tarvittavat fysikaaliset mallit CCSEM-analyysin pohjalta saatavan hiilen mineraalikoostumuksen jakamiseksi hiili-

hiukkasiin, mineraalien käyttäytymiselle tulipesässä sekä tunkeutumiselle lämmönsiirtopinnoille. Lisäksi on kehitetty tuhkahiukkasen viskositeettiin perustuvat indeksit lämmönsiirtopinnan likaantumiselle sekä syntyvän kuonakerroksen sintraantumiselle.

Laaditut mallit perustuvat kirjallisuudessa esitettyihin malleihin. Kirjallisuuden perusteella on valittu tarkastaltevaksi malleissa oleellisiksi havaittuja yksityiskohtia. Koska ilmiöt ovat kokonaisuudessaan varsin monimutkaisia, alkuvaiheessa on ilmiöt kuvattu varsin karkealla tasolla. Myöhemmin mallia voidaan kehittää edelleen.

Kuonaantuvuuden ennustamiseksi mallista voidaan saada arvio kuonakerroksen kasvunopeudesta ja arvio sen sintrautuvuudesta. Kuonakerroksen sintraantuminen tapahtuu hitaan virtauksen sintraantumisella, jonka puolestaan määrä pitkälle kerrostumaan tulevien hiukkasten viskositeettijakauma. Ongelmia kuonaantuvuuden kanssa syntyy, kun tuhkahiukkasten viskositeetti on niin matala, ettei kuonakerros irtoa nuohouksella, mutta on kuitenkin niin korkea, ettei kuonakerros rupea valumaan. Viskositeetin avulla voidaan myös arvioida hiukkasten tarttuminen pinnoille. Tarttuminen on myös kerroksen kasvuun liittyvä dynaaminen ilmiö, jota on tarkoitus alkuvaiheessa arvioida vain hyvin karkeasti. Viskositeetin määrää hiukkasten kemiallinen koostumus, mikä puolestaan riippuu paitsi kivihiilen minearologisesta rakenteesta myös hiukkasten viipymäajoista ja kattilaoloista. Pyriittihiukkaset ovat usein tärkeitä lyhyillä viipymäajoilla esim. poltinten lähialueille muodostuvien kuonakerrosten alkuunpanijoina. Pidemmillä viipymäajoilla esim. tulistinalueilla taas lasimaiset alumiinisilikaattipohjaiset tuhkahiukkaset ovat tärkeitä. Viskositeettikorrelaatioita varten on ennustettava mineraalien jakautuminen eri tuhkahiukkasiin. Koska pölypoltossa muodostuvat tuhkahiukkaset eivät ole kaikki samanlaisia, tulee keskimääräisten viskositeettien sijaan tarkastella hiukkasten viskositeettijakaumaa.

Tuhkahiukkasten muodostumismallin lähtökohtana ovat CCSEMistä saatavat hiukkasten kokojakaumat koostumusluokittain. Kattilaan syötettävässä kivihiilipölyssä on sekä kivihiilihiukkasten sisällä olevia hiilimatriisiin sitoutuneita mineraalihiukkasia että jauhatuksessa irronneita mineraalihiukkasia. Mallin kehityksessä on rajoituttu bitumihiiliin, jolloin orgaanisesti sitoutuneen mineraaliaineksen määrä ei ole merkit-

tävä. Tällöin voidaan höyrystyvien alkalimetallien vaikutus kuonaantumiseen jättää ainakin aluksi huomiotta. Hiilihiukkasiin sitoutuneiden mineraalihiukkasten osalta kivihiilen pölypoltossa hyvä oletus on, että yhden hiukkasen mineraalit sulautuvat yhdeksi tuhkahiukkaseksi (Sarofim & Helble, 1994). Näin saadaan arvio tuhkahiukkasten kokojakaumalle, jota tarvitaan ennustettaessa tuhkahiukkasten tunkeutumista lämmönvaihdinpinnoille. Tuhkahiukkasten tunkeutuminen kattilan seinämille saadaan ennustettua rajakerrosteoriaan perustuvan turbulentin impaktion mallin avulla. Lämmönvaihdinputkiin kohdistuva depositio saadaan puolestaan mallinnettua niille kehitetyillä suoran impaktion korrelaatioilla.

Tie mallin rakentamisesta sen hyötykäyttöön on melko paljon työtä vaativa vaihe. Erityisesti mallin huolelliseen validointiin tulee varata riittävästi aikaa esimerkiksi jonkin kuonaantumisongelmatilanteen analysoinnin yhteydessä. Tällöin mallin parametrejä joudutaan todennäköisesti muokkaamaan koetulosten mukaan. Mallin tarkkuutta rajoittavista tekijöistä yksi tärkeimpiä on CCSEMin tarkkuus ja sillä analysoidun hiilinäytteen edustavuus. Mallia ei tarvitse orjallisesti käyttää kokonaisuutena vaan jo erilaisten osamallien käytöllä voi pyrkiä analysoimaan kuonaantumistilanteita. Samoin voidaan kokeilla erilaisten kirjallisuudessa esitettyjen CCSEM-pohjaisten indeksien toimivuutta.

Ohjelmointityö

Ohjelmointityö on aloitettu aikataulun mukaisesti perehtymällä edellä esitettyyn malliin, ohjelmarakenteeseen ja koodaamalla aliohjelma CCSEM-analysoitujen mineraalihiukkasten jakamiseksi laskennallisiin hiilihiukkasiin. Koko ohjelmointityö valmistunee alkuperäsestä suunnitelmasta poiketen vasta syksyllä 1997.

Hankkeen tekninen toteutus etenee suunnitellusti luonnollisesti yksityiskohdiltaan tarkentuen lukuunottamatta mallia tuhkahiukkasen tunkeutumiselle lämmönsiirtopinnalle turbulenttisen impaktion avulla.

Malli turbulenttiselle impaktiolle

Turbulenttiseen impaktion mallintaminen rajakerrosteoriaan perustuen todettiin vaativan perusteellisempaa tutkimusta ja koska ilmiöllä merkitystä myös muita polttotekniikoita ja polttoaineita käytettäessä, päätettiin tämän osailmiön mallintamiselle hakea erillistä rahoitusta VTT:n tutkimuslaitoshankkeessa 'Poltto- ja puhdistusprosessien aerosolidynamiikan malintaminen virtauslaskentaohjelmistolla'. Tähän hankkeeseen liittyy myös alkalimetallien käyttäytymistyä kuvaavien mallien liittäminen virtauslaskentaan perustuvaan malliin, joka on luonnollinen jatkokehityshanke tässä raportoitavalle hankkeelle. Mikäli VTT:n hanke toteutuu tehdään malli turbulenttiselle impaktiolle edellä mainitun hankkeen yhteydessä ja tässä raportoitava hanke pienenee vastaavasti.

Matkat

Projektin matkabudjetin puitteissa on osallistuttu Finnish-Swedish Flame Days seminaariin Naantalissa 3. - 4. 9., Liekki seurantaryhmän 2 kokoukseen Hyvinkäällä 8. - 9. 10. sekä projektissa käytettävän Fluent-virtauslaskenta ohjelmiston käyttäjäkoulutukseen Sheffield Englanti 4. - 8. 11. Lisäksi on tutustuttu Oulun Yliopiston CCSEM-laitteistoon Oulussa.

TUTKIMUSSUUNNITELMA 1997

Vuoden 1997 aikana liitetään projektissa kehitetyt mallit tuhkahiukkasen käyttäytymiselle tulipesässä ja edelleen tunkeutumiselle lämmönsiirtopinnalle Ardemus-ohjelmistoon. Tuhkahiukkasen käyttäytymistä kuvaava osuus implementoidaan IVO Teknologiakeskuksessa ja tunkeutumista kuvaava osuus VTT Aerosolitekniikan ryhmässä.

CCSEM-analyysia ja mineraalihiukkasten jakamista laskennallisiin hiukkasiin kehitetään edelleen automatisoimalla CCSEM-näytteenottoa, joka verifioidaan yhteistyössä Oulun Yliopiston kanssa.

Ohjelmisto validoidaan käyttäen hyväksi Naantalin voimalaitoksella kerättyä aineistoa eri ajotapojen ja hiililaatujen kuonaavuudesta. Vertailu perustuu hiilinäytteisiin, näköhavaintoihin kuonakertymistä sekä vesihöyrypiirin prosessiarvoihin.

RAPORTIT

Pyykönen, J., Jokiniemi, J., Lehtinen, K. Kuonaavuuden mallintaminen kivihiilen pölypoltossa. Tutkimusselostus ENE25/3/96, 1996.

LÄHDELUETTELO

Bool, L. & Helble, J. (1995a) Iron oxidation state and its effect on ash particle stickiness. Application of Advanced Technology to Ash-Related Problems in Boilers, Engineering Foundation Conference, July 16 - 22, 1995.

Bool, L., Peterson, T. & Wendt, J. (1995b) The partitioning of iron during the combustion of pulverized coal. Combustion and Flame 100: pp. 262 - 270.

Couch, G. (1994) Understanding slagging and fouling during pf combustion, IEA Coal Research.

Gibb, W.H. (1995) The UK collaborative research programme on slagging in pulverised coal-fired boilers: summary of findings. Application of Advanced Technology to Ash-Related Problems in Boilers, Engineering Foundation Conference, July 16 - 22, 1995.

Helble, J., Srinivasachar, S. & Boni, A. (1990) Factors influencing the transformation of minerals during pulverized coal combustion. Prog. Energy Combust. Sci., 16: 267 - 279.

Huggings, F., Kosmack, D., Huffman, A. & Lee, R. (1980) Coal minearologies by sem automatic image analysis. Snanning Electron Microscopy 1. pp. 531 - 539.

Jokiniemi, J., Pyykönen, J., Lyyränen, J., Mikkanen, P. and Kauppinen, E. (1995) Modelling ash deposition during the combustion of low grade fuels. Application of Advanced Technology to Ash-Related Problems in Boilers, Engineering Foundation Conference, July 16 - 22, 1995.

Joutsensaari, J., Kauppinen, E., Jokiniemi, J. & Helble, J. (1994) Studies on ash vaporization in power plant scale pulverized coal combustion. The impact of ash deposition on coal fired plants, Engineering Foundation Conference, June 20 - 25, 1993. pp. 613 - 624.

Lee, F., Riley, G. & Lockwood, F. (1995) Prediction of ash deposition in pulverised coal combustion systems. Application of Advanced Technology to Ash-Related Problems in Boilers, Engineering Foundation Conference, July 16 - 22, 1995.

Sarofim, A. & Helble, J. (1994) Mechanisms of ash and deposit formation. The impact of ash deposition on coal fired plants, Engineering Foundation Conference, June 20 - 25, 1993. pp. 567 - 582.

Senior, C. & Srnivasachar, S. (1995) Viscosity of ash particles in combustion systems for prediction of particle sticking. Energy and Fuels 9 pp. 277 - 283.

Slater, P., Richards, G. & Harb, J. (1995) Pyrite and illite associations in two eastern US bituminous coals. Fuel Processing Technology 44. pp. 55 - 69.

Srinivasachar, S. & Boni, A. (1989) A kinetic model for pyrite transformations in a combustion environment, Fuel 68 pp. 829 - 836.

Srinivasachar, S., Helble, J., Boni, A., Shah, N., Huffman, G. & Huggins, F. (1990) Mineral behavior during coal combustion 2. Illite transformations. Prog. Energy Combust. Sci., 16: 293 - 302.

ten Brink, H., Eekhorn, S., Weeda, M. (1994) Flame transformations of coal-siderite. The impact of ash deposition on coal fired plants, Engineering Foundation Conference, June 20 - 25, 1993. pp. 373 - 383.

Wessel, R. & Righi, J. (1988) Generalized correlations for inertial impaction of particles on a circular cylinder. Aerosol Science and Technology 9. pp. 29 - 60.

Wilemski, G. & Srinivasachar, S. (1994) Prediction of ash formation in pulverized coal combustion with mineral distribution and char fragmentation models. The impact of ash deposition on coal fired plants, Engineering Foundation Conference, June 20 - 25, 1993. pp. 151 - 164.

Y 55 LEIJUPOLTTOPROSESSIN KEHITTÄMINEN VAIKEILLE BIOPOLTTOAINEILLE SOVELTUVAKSI

Foster Wheeler Energia Oy
Karhulan tutkimus- ja kehityskeskus
PL 66
48601 KARHULA

Puhelin: 010 - 393 11
Telefax: 010 - 393 3309

Projektin vast. johtaja: TkL Matti Hiltunen Puh. 010 - 393 3335
E-mail: matti_hiltunen@fwc.com

Projektin tutkija: FM Tuija Vähänen-Koivuluoma Puh. 010 - 393 3398
E-mail: tuija_vahanen@fwc.com

LIEKKI 2 -rahoitus: 267 kmk
Muu rahoitus: 624 kmk

Abstract:

Some commercial BFB boilers burning biofuels, or biofuels and industrial wood wastes have suffered serious problems in bed material sintering. In worst cases the cumulation of reactive alkali compounds has caused total sintering of bed material even during a few days' operation.

This paper reports on the results obtained from three separate cases, where sintering problems occurred. Boiler A burned biofuel with quartz sand and limestone addition. Boiler B burned softwood bark and industrial wood waste with sand addition. Boiler C burned softwood bark and sludge with sand addition. Due to the fuel used, bed sintering occurred in all boilers. Obviously, sintering was also influenced by some technical problems.

Bed material samples have been analyzed with XRF and SEM-EDS techniques. According to these analyses, the main reason for sintering in boiler A is the cumulation of reactive potassium in bed material. In boiler B, the main reason is the fuel change from a mixture of softwood bark and industrial wood waste to pure industrial wood waste. The extra load of reactive sodium exceeded the critical concentration of alkali compounds in bed material. Also in boiler C, the fuel change from a mixture of softwood bark and sludge to pure softwood bark seems to be one of the reasons for bed sintering. After the fuel change the bed saturated with reactive potassium and the bed sintered.

JOHDANTO

Monet uudet biopolttoaineet ovat osoittautuneet vaikeiksi polttoaineiksi hienojakoisen tuhkan alhaisen sulamislämpötilan vuoksi. Tästä aiheutuu kattilan voimakasta likaantumista ja jopa pedin sintraantumista. Myös korroosiota voi esiintyä. Näihin akuutteihin ongelmiin pyritään löytämään ratkaisuja, joilla biopolttoaineiden käyttömahdollisuudet paranevat. Projektin tuloksena tietämys biopolttoaineista ja niiden erityisongelmista lisääntyy.

Projektissa on analysoitu perusteellisemmin kolmea esimerkkitapausta, joissa leijupolttokattilassa on polttoaineesta aiheutuvia petiongelmia. Ongelmien perussyiksi ovat odotetusti osoittautuneet polttoaineen tuhkan sisältämät alkaliyhdisteet. Muillakin alkuaineilla voi tapahtumiin olla osuutta. Pedin alkalipitoisuuden hallinta on avain ongelmien välttämiseen. V. 1997 projekti jatkuu hallintakeinojen etsimisellä nyt tehtyjen selvitysten jälkeen.

PEDIN SINTRAUSMEKANISMEISTA BIOPOLTTOAINEITA POLTTAVISSA KUPLAPETIKATTILOISSA

Kuplapetikattiloissa on käytössä havaittu vakavia petihäiriöitä, kun polttoaineena on käytetty biopolttoainetta tai biopolttoaineen ja puuteollisuuden jätemateriaalin seosta. Poltossa on pahimmillaan muutamien päivien aikana kertynyt reaktiivista alkalia niin paljon, että peti on sintrannut ja pedin leijuminen on loppunut kokonaan.

Esimerkkitapaukset

Ensimmäisessä tapauksessa (laitos A) kuplapetikattilassa on poltettu biojätettä, jonka tuhkapitoisuus on ollut n. 10 % ja tuhkassa on suuria määriä kaliumia (10-30 %). Petihiekkana on käytetty kvartsihiekkaa ja rikinsidontaan on lisätty kalkkia. Peti sintrasi ko. yhdistelmällä hyvin nopeasti, eikä sitä kyetty elvyttämään.

Toisessa tapauksessa (laitos B) kuplapeti on toiminut moitteettomasti, kun polttoaineena on käytetty havupuun kuorijätettä sekä lisänä pieniä määriä puuteollisuuden jätemateriaalia. Havupuun kuorijätteen tuhkapitoisuus oli n. 4 % ja tuhkassa oli muutamia prosentteja kaliumia. Puuteollisuuden jätteen tuhkapitoisuus oli n. 2 % ja tuhkassa oli kaliumia muutamia prosentteja ja natriumia n. 10 %. Petihiekkana on ollut luonnonhiekka. Kalkkilisäystä ei ole käytetty. Polttolaitoksella tapahtui laiterikko, jonka jälkeen reaktoriin kyettiin polttoainesiiloista syöttämään pelkkää puuteollisuuden jätemateriaalia. Hyvin nopeasti polttoainemuutoksen jälkeen peti sintrasi kokonaan.

Kolmannessa tapauksessa (laitos C) kuplapetikattilan sintrautumiseen ja alasajoon olivat johtaneet useat eri syyt, mm. pohjatuhkan ulosoton vähentäminen sekä ajohäiriöt, mutta samanaikaisesti myös polttoaineessa oli tapahtunut muutos. Aikaisemmin kuplapetiin oli syötetty havupuun kuorta sekä huomattava määrä lietettä. Sintrausta edeltäneenä ajanjaksona lietteen sisäänsyöttö oli lopetettu ja polttoaineena käytettiin pelkkää kuorta. Havupuun

kuoren tuhka oli n. 3 % ja tuhkassa kaliumia n. 7 %. Lietteen tuhka oli yli 10 % ja tuhkan kaliumpitoisuus vain n. 1 %. Lietteen syötön loputtua pelkällä kuorenpoltolla sisäänmenevän kaliumin määrä suureni merkittävästi. Petihiekkana on ollut luonnonhiekka. Kalkkilisäystä ei ole käytetty.

Pedin käyttäytyminen

Kaikissa tapauksissa petiin oli muodostunut agglomeraatteja, joissa polttoaineen tuhka oli liimannut hiekkapartikkelit yhteen. Laitoksien A ja B tapauksissa pedissä oli havaittavissa myös pieniä muutaman millimetrin halkaisijaltaan olevia onttoja sinttereitä, jotka ovat sisältä lasimaisia ja ulkopinnaltaan tavallisten agglomeraattien näköisiä. Ontoissa pienissä sintereissä on tyypillisesti yksi reikä. Oletettavasti ontot, sisältä lasimaiset pienet sintterit ovat syntyneet siten, että yhteenliimaantuneiden hiekkapartikkeleiden sisälle on jäänyt polttoainetta, jolloin sen palaessa syntyy "hot spot", ja lämpötila nousee paikallisesti hyvin korkeaksi sulattaen ympärillä olevan petihiekan ja polttoaineen tuhkan.

Riittävällä pohjatuhkan poisotolla pedin käyttäytyminen on hallittavissa. Petiin rikastuvan alkalin määrä on pidettävä tarpeeksi alhaisella tasolla, jotta dramaattista koko pedin sintrausta ei tapahdu. Mikäli pedin alkalipitoisuus on lähellä kriittistä tasoa, voivat ajomuutokset tai -häiriöt laukaista sintrauskäyttäytymisen, joka etenee suhteellisen nopeasti, vaikka petiä yritettäisiin elvyttää.

Kun reaktiivisen alkalin määrä nousee yli pedin sietorajan, syntyy joukkoon suuria, jopa useita senttimetrejä halkaisijaltaan olevia onttoja petisinttereitä ja pienet agglomeraatit liimautuvat yhteen suuriksi sintereiksi. Pahimmillaan koko peti voi muuttua raskaasti liikahtelevaksi lasimaiseksi massaksi.

Petimateriaalin raekoko kasvaa agglomeraattien syntyessä, joten raekoon seuranta antaa viitteitä mahdollisten ongelmien synnystä poltossa.

Sintrautuvan pedin analysointi XRF menetelmällä

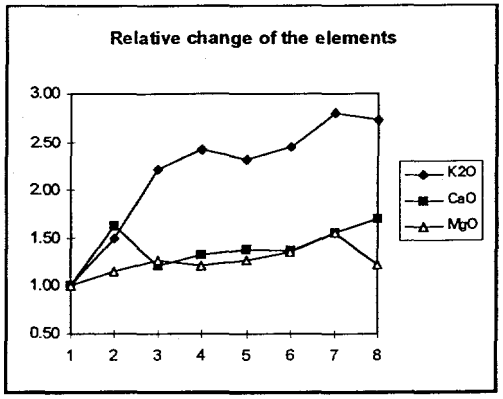
Laitoksesta A on tutkimuksessa ollut käytettävissä petimateriaalinäytteet koko sintraukseen johtaneesta ajojaksosta, koska ko. laitokselta otettiin petinäytteitä säännöllisesti.

Laitokselta C saatiin näytteet eri kohdista sintrautunutta petiä ja näytteet on visuaalisesti määritelty eri asteisiksi sinttereiksi.

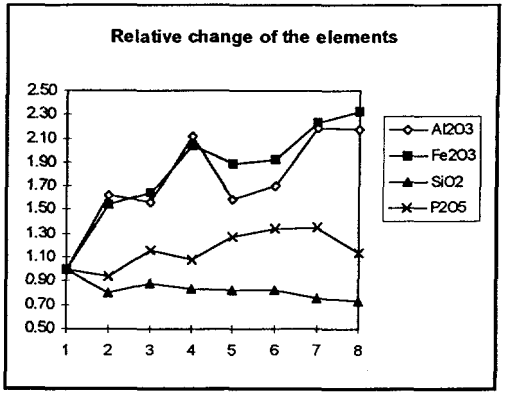
Petimateriaalinäytteet tutkittiin XRF -analyysimenetelmällä. Käytetty laitteisto on Phillips PW 2400 XRF -spektrometri ja tulosten muokkaukseen on käytetty Uniquant 2 laskentaohjelmaa.

Kuvissa 1 ja 2 on esitetty laitoksen A eräiden tuhkan komponenttien suhteellinen kumuloituminen petimateriaalissa. Tulokset on esitetty ajan funktiona ja vertailukohtana on käytetty ajojakson alkuvaiheessa otetun näytteen pitoisuuksia.

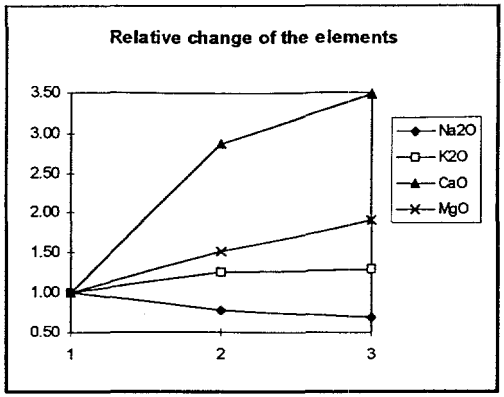
Kuvissa 3 ja 4 on esitetty laitoksen C eräiden tuhkan komponenttien suhteellinen kumuloituminen petimateriaalissa. Tulokset on esitetty sintrautumisasteen funktiona ja vertailukohtana on käytetty irtonaisen petimateriaalin pitoisuuksia.



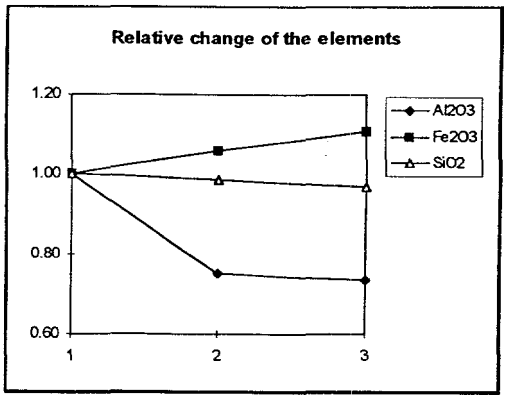
Kuva 1. Kaliumin, kalsiumin ja magnesiumin suhteelliset muutokset pedissä ajan funktiona laitoksessa A.



Kuva 2. Raudan, alumiinin ja piin suhteelliset muutokset pedissä ajan funktiona laitoksessa A.



Kuva 3. Kalsiumin, magnesiumin, kaliumin ja natriumin suhteelliset muutokset pedissä sintrautumisen etenemisen funktiona laitoksessa C.



Kuva 4. Alumiinin, raudan ja piin suhteelliset muutokset pedissä sintrautumisen etenemisen funktiona laitoksessa C.

Vakavien sinttereiden SEM-EDS -analyysit

SEM-EDS tekniikalla on on tutkittu voimakkaimmin sintraantuneita petinäytteitä sintrausmekanismin arvioimiseksi. Laitoksen A ja B näytteiden tutkimuksissa on käytetty laitteistoa JEOL JSM 25SII sekä EDAX 9100. Analyysit on tehty muutamien kymmenien tai satojen mikrometrien alalta jokaisesta analyysikohdasta. Osa analyyseistä on tehty spot-analyysinä, jolloin mittausala on ollut n. 10 nm. Laitoksen C näytteiden SEM-EDS tutkimuksissa on käytetty laitteistoa JEOL JSM-5800 sekä LINK ISIS.

Laitos A, kaliumkuorma:

Näytteet, jotka ovat runsaasti kaliumia sisältäneen biopolttoaineen poltosta, sisälsivät paljon pieniä sisältä lasimaisia onttoja sinttereitä, jotka olivat halkaisijaltaan muutamia millimetrejä.

Mittauspisteissä löytyy jopa yli 30% kaliumpitoisuuksia. Myös alumiinin, raudan ja fosforin määrät olivat yleisanalyysiin verrattuna korkeita osassa tutkituissa agglomeraateissa. Petimateriaalin agglomeraattien pinnalla oli paljon suhteellisen irtonaisen näköistä valkoista materiaalia. Osa irtonaisesta materiaalista näytti olevan miltei puhdasta kalkkia, joka oli poltossa ollut melko helposti jauhautuvaa. Osa ulkoisesti samannäköisestä materiaalista sisälsi yleisanalyysiin verrattuna paljon kaliumia ja piitä tai fosforia, magnesiumia ja kalsiumia.

Laitos B, kalium- ja natriumkuorma:

Näytteet, jotka ovat sekä kaliumia että natriumia sisältäneiden polttoaineiden poltosta, sisälsivät myös jonkinverran sisältä lasimaisia onttoja sinttereitä, jotka olivat vastaavan näköisiä kuin aikaisemmassa esimerkissä. Petimateriaalin agglomeraatit olivat ulkoisesti hyvin samannäköisiä kuin edellä, mutta niiden pinnalla ei ollut havaittavissa mitään irtonaista materiaalia.
Eri kohdista analysoituna näytteistä löytyi yleisanalyysiin verrattuna suuria määriä mm. natriumia, kaliumia, fosforia ja rautaa. Erityisesti kalsiumin määrä oli

huomattava useissa näytekohdissa. Kalsiumia ei petimatiaalina käytetyssä hiekassa ollut kuin n. 1 %, eikä polttoon lisätty kalkkia, joten kalsium on pääasiassa peräisin polttoaineista.

Laitos C, kaliumkuorma:

Näytteestä löytyi huomattavia määriä kaliumia, alumiinia sekä piitä. Näytteessä oli myös jonkinverran rautaa.

Johtopäätöksiä

Laitoksessa A polttoaineen reaktiivinen kalium on ilmeisesti suurin petimateriaalin sintrautumiseen vaikuttanut tekijä. Vaikka petimateriaalin yleisanalyysien perusteella myös lisäaineena käytetyn kalkin kalsium kumuloituu petimateriaaliin, ei se SEM-EDS analyysien perusteella suoraan osallistu sintrautumiseen.

Laitoksen B kuplapedissä polttoaineen muuttuminen pelkäksi puuteollisuuden jätteeksi, jossa oli paljon reaktiivista natriumia, näyttää olleen ratkaiseva tekijä, jonka vuoksi peti sintrasi. Poltossa oli jatkuva kaliumkuorma, joka oli kuitenkin vielä siedettävä pedin hallinnan kannalta ja natriumin lisäys aiheutti nopean tasapainotilan muutoksen, jonka vuoksi pedin hallinta menetettiin. SEM-EDS analyysien perusteella myös polttoaineesta peräisin oleva kalsium osallistuu sintrautumiseen.

Laitoksessa C kuplapedissä oli jatkuva kaliumkuorma ja ilmeisesti ajohäiriöiden sekä polttoainemuutoksen vuoksi peti sintrautui. Petinäytteiden yleisanalyysien perusteella sintrautumisen edetessä petiin kumuloituu kaliumia, kalsiumia, alumiinia sekä rautaa. SEM-EDS analyysien perusteella kalium on ilmeisesti suurin petimateriaalin sintrautumiseen vaikuttanut kemiallinen komponentti. Polttoaineesta peräisin olevan kalsiumin osallistumisesta sintrautumiseen ei saatu viitteitä. Tehdyt SEM-EDS analyysit eivät kuitenkaan olleet kattavia.

Petinäytteiden analysoinnista

Koska poltossa käytetyt petihiekka ja muut lisäaineet vaihtelevat eri tapauksissa suuresti, ei yksittäisen petimateriaalinäytteen yleisanalyysilla (esim. XRF) ole kovin suurta merkitystä arvioitaessa pedin sintrausongelmien mahdollisia syitä tai mekanismeja. SEM-EDS tekniikan käyttö antaa hyvät mahdollisuudet näiden syiden arviointiin.

Laitoksilla, joissa on petimateriaalin sintrautumisongelmia, tulisi kerätä säännöllisesti petimateriaali-, lisäaine- sekä polttoainenäytteitä. Eo. näytteiden systemaattisella XRF seurannalla on ilmeisesti mahdollista määrittää kyseisen laitoksen kriittisten komponenttien siedettävät pitoisuudet. Menetelmästä voisi tällöin kehittää käytönvalvonnan menetelmän, edellyttäen, että tarvittava laitteisto on helposti ja taloudellisesti käytettävissä.

4.

UUDET POLTTO- JA KAASUTUS-TEKNIIKAT

NYA FÖRBRÄNNINGS- OCH FÖRGASNINGSTEKNIKER

NEW COMBUSTION AND GASIFICATION TECHNOLOGIES

413 THE DEVELOPMENT OF SOLID FUEL GASIFICATION SYSTEMS FOR COST-EFFECTIVE POWER GENERATION WITH LOW ENVIRONMENTAL IMPACTS

VTT Energy
Gasification and Advanced Combustion
P.O.Box 1601, 02044 VTT
Biologinkuja 5
02150Espoo

Telephone: (09) 4561
Telefax: (09) 460 493

Project leader: Matti Nieminen tel. (09) 456 6587
(contact person) e-mail: Matti.Nieminen@vtt.fi

Other researchers: Esa Kurkela, Jussi Ranta, Pekka Ståhlberg, Jouko Hepola, Jaana Laatikainen-Luntama, Kalle Kangasmaa

Planned personnel resources: 1996: 19 man months
1997: 30 man months

Duration of the project: 01.01.1996-31.12.1998

Liekki 2 funding in 1996:	200 000 FIM
Own funding in 1996:	306 000 FIM
Other funding in 1996:	510 000 FIM
Tekes/Liekki 2 funding in 1997:	355 100 FIM
Own funding in 1997:	534 000 FIM
Other funding in 1997:	900 000 FIM

Abstract

Relatively low carbon conversion is a disadvantage related to the air-blown fluidised-bed coal-biomass co-gasification process. Low carbon conversion is due to different reactivities and ash sintering behaviour of coal and biomass which leads to compromises in definition of gasification process conditions. In certain cases co-gasification may also lead to unexpected deposit formations or corrosion problems in downstream components especially when high alkali metal or chlorine containing biomass feedstocks are co-gasified with coal. Co- gasification may also complicate the further utilisation of solid residues of the gasification process.

The main objective of VTT Energy is to further develop the coal and biomass co-gasification process to achieve higher overall carbon conversion and thus to improve the economy and technology of coal-biomass co-gasification process. In addition, the work is focused on the fate of harmful impurities, downstream components, utilisation potential of coal-biomass co-gasification residues and evaluation of the preconditions and limitations for limited co-feeding of biomass and coal (as a blend using single feeding devices).

During the reporting period, the work focused on co-gasification of coal and wood waste. The research was direct continuation to the earlier co-gasification studies carried out within the APAS project (1993-1995). The objectives of the present work were to find out the optimum conditions for improving the carbon conversion and to study the formation of different gas impurities. The results based on co-gasification tests with a pressurised fluidised-bed gasifier showed that in co-gasification even with only 15 % coal addition the heavy tar concentration was decreased significantly and, simultaneously, an almost total carbon conversion was achieved by optimising the gasification conditions.

The study of filter fines recirculation and solid residues utilisation was started by characterising filter dust. The work was carried out with an entrained-flow reactor in oxidising, inert and reducing gas conditions. The aim was to define the conditions required for achieving increased carbon conversion in different reactor conditions. The results will be used as basic data for the design of techniques for improving carbon conversion by recirculating the filter fines, and also for the evaluation of potential utilisation methods for solid residues of power production based on co-gasification. The project is part of the JOULE 3 programme of the European Union.

1. Background

The co-gasification of coal and biomass is an advanced process concept for utilising different biomasses and biomass-based waste materials in energy production. The combined-cycle processes based on coal and biomass co-gasification have relatively low environmental impacts. In particular, the high cycle efficiency and utilisation of biomass have also a positive effect on CO_2 emissions. The technical implementation of a reliable combined-cycle process based on coal-biomass gasification has been studied and developed in the previous APAS contract (CT92-0001). Co-gasification was successfully demonstrated (in PDU, pilot and demonstration scale) and the most critical points of the process were identified. The list of recommendations for further

research and development work included several areas and tasks like preparation and feeding of biomass, fuel characterisation, methods to improve carbon conversion, hot gas cleaning, possible utilisation or disposal of residual products from the fluid-bed gasifier and overall process optimisation. This EU JOULE 3 project will focus mainly on these topics and, consequently, continues the previous work carried out under the APAS programme. The project is part of the wider JOULE 3 project coordinated by CRE Goup Ltd., the total number of partners being 11, two of them from Finland. The linkage between the previous APAS work and this project was arranged by CTDD and VTT, who were partners in the APAS programme and are involved in this project.

This EU JOULE 3 project focuses on the most critical steps of the coal-biomass fuelled co-gasification combined-cycle process: feeding of biomass, co-gasification of coal and biomass, improvement of carbon conversion, gas quality, control of harmful emissions, reliability of gas treatment, impacts of co-gasification on the requirements for the gas turbine, and utilisation or disposal of solid residues of the co-gasification process. The work will be based on the results of the previous APAS project, and the continuation and comparability will be ensured using partly same feedstocks and test facilities as those used in the APAS project. The range of feedstocks as well as the test facilities will be enlarged, while the reference feedstocks and test facilities will build a linkage between the previous and new results.

The objective of VTT Energy is to develop further the cogasification process to achieve higher carbon conversion and thus to improve the overall economy and technology of coal-biomass cogasification process. Specific objectives are:

(1) to improve carbon conversion of coal-biomass co-gasification by recirculating filter fines
(2) to determine the impact of cogasification on the quality of the product gas and down-stream components, and
(3) to evaluate utilisation potential of coal-biomass cogasification residues.

Relatively low carbon conversion is one of the problems related to the air-blown fluidised-bed coal-biomass cogasification process. Coal requires higher gasification temperatures than biomass to achieve an acceptable carbon conversion. In the coal-biomass cogasification process, the increase in bed temperature results in a higher carbon conversion, but, simultaneously, the risk of ash sintering problems of the biomass portion arises. Hence, in many cases, the bed temperature is limited mainly by the ash-sintering properties of the biomass portion.

Poor carbon conversion of the coal portion appears as a relatively high carbon content of cyclone and, in particular, hot gas filter dust. The carbon content of filter fines varies depending on gasification conditions, additive feeding and cyclone efficiency, but typically it is the main reason for the loss of carbon in fluid-bed gasification. However, carbon conversion could be improved if the filter fines could be recirculated to the gasifier. The strategy of ash removal can be based on partial slagging/sintering of ash and on the use of cyclone, or ash can be removed as slag from the bottom of the gasifier. Technically the principle of recirculation is very attractive, but the technical implementation of recirculation in coal-biomass gasification is still open and the behaviour of harmful gas impurities in recirculation is unknown. In particular, alkali and other volatile metals, sulphur and chlorine can cause serious problems in down-stream components. The aim of this part of the project is to develop, build and demonstrate the operation of recirculation in the pressurised PDU-scale fluidised-bed gasifier.

The composition of the product gas from coal-biomass co-gasification depends on the properties of feedstocks and their feeding ratio but also on gasification conditions. Typical biomass feedstocks are fairly clean fuels, but, for example, straw, which is a very potential co-gasification feedstock, may contain exceptionally high alkali metal and chlorine concentrations. These contaminants can appear as bed sintering problems but also as corrosion of down-stream components or as deposits on the surfaces of down-stream components.

Co-gasification of coal, biomass and wastes comprises a new type of waste utilisation problem. The residues differ chemically from those of co-firing or single fuel gasification systems. The ash separation systems also vary leading to different physical properties of the residue. Typical forms of residue are bottom slags, cyclone ashes and filter dusts. They contain mineral matter from the source fuel and additives as well as unreacted carbonaceous matter. It is expected that co-gasification will make the utilisation more difficult than in single fuel systems. The key question in assessing the utilisation potential is the chemical and physical quality, compared to conventional ash types from single fuel gasification and coa-cofiring utilities.

2. Objectives of VTT during the period

During the period the work of VTT focused on recirculation of filter fines, characterisation of solid residues and on impacts of co-gasification on gas quality. The specific objectives were filter dust characterisation and prevention of the formation of biomass-based heavy tar in co-gasification of coal with biomass. The characterisation of filter dust is required for evaluation of different alternatives to improve the total carbon conversion by recirculation but also for evaluation of the utilisation potential of solid residues of the process. The prevention of heavy tar components from forming in co-gasification is needed to improve the reliability of filter operation. The heavy tars may have a serious impact on pressure drop over the filter in particular when the gas is cooled to 250 - 400°C prior to the filter.

3. Progress made during the period

The report period covers 12 first months from the beginning of the project. In practice, the work was started in March according to the planned schedule.

3.1 Improved carbon conversion studies

The aim of this task is to improve the overall carbon conversion of the solid fuel gasification power plant. The most important loss of conversion, in particular, in coal and biomass co-gasification, is due to the high carbon content of filter dust. Carbon conversion can be improved if filter dust can be recirculated to the gasification process with or without a separate oxidising reactor or if the energy content of filter dust is utilised in a separate combustor.

Different alternatives of recirculation were evaluated: the most simple way to recirculate the fines is to directly recycle a certain portion of filter fines back to the gasifier. In principle, the ash removal requirements define the maximum portion recyclable directly to the gasifier. In practice, there are a number of other factors that also limit and in worst case totally prevent the recirculation. Another more advanced alternative is to get a specific oxidising zone or chamber between filter, when the gasifier: char is partially or totally oxidised and the product gases are fed to the gasifier. In principle, this concept can be applied to recirculating the whole mass stream of filter fines if ash removal is arranged from the recirculation loop.

Thermogravimetric characterisation of filter fines

The common feature of all these concepts is that the residual carbon of filter fines is oxidised. The requirements for the oxidation conditions are primarily dependent on the reactivity of the char. The reactivity of filter fines derived from different fuels was preliminary studied thermogravimetrically in previous studies and these measurements were continued in this work [1]. Filter dust samples collected from pressurised fluidised-bed gasification tests of coal, peat and some biomass feedstocks were studied and reactivity measurement results were compared to those measured for chars derived from the original feedstock. Chars of feedstocks were prepared *in situ* in a thermal

balance according to the method developed previously. Fuel char prepared according to this method is not exactly like char formed in the gasifier but it can be used for preliminary evaluations. Reactivity measurements were carried out at atmospheric pressure in both oxidising and reducing gas conditions.

The gasification reactivity of coal gasification filter dusts were of the same order as the reactivity of the corresponding original coal char. Similar results were measured for wood samples: reactivity of wood char was of the same order as the reactivity of filter dust. In the case of some other biomass feedstocks the reactivity of filter dust was significantly reduced compared to that of the char of original feedstock. These preliminary results indicated that in favourable gasification conditions filter dust can be gasified further and thus the overall carbon conversion can be improved.

Characterisation of filter fines using an entrained flow reactor

Thermogravimetric data was used as the background information for the design of tests with an entrained flow reactor (EFR) used to characterise the reactivity in more realistic process recirculation conditions. The particle suspension density was not as high as it could be in a real process, while the temperature profile, gas conditions (composition, velocity) and residence time were more realistic. The entrained flow reactor was operated in oxidising and reducing conditions. Air ratio varied from 0.4 to 1.1 compared to stoichiometric combustion, and a few tests were carried out with steam in nitrogen atmosphere. The reactor temperature was adjusted to 1 000°C and the residence time was 3 s, but when higher air ratios were applied the temperature of the reactor rose and the residence time was accordingly decreased. The entrained flow reactor tests were carried out for one coal-derived (Polish) and one biomass-derived (forest residue) filter dust. The carbon conversion was determined on the basis of the increase of the ash content due to reactions. This is not exactly a correct assumption: due to reducing conditions. In gasification and filtration a significant portion of metals

in filter fines is not in oxidised stage but will be oxidised while the ash content is determined. This leads to much higher values for ash than reality is.

The results showed clearly that a rather high air ratio is required to reach significant carbon conversion in the entrained flow reactor in the reactor conditions described above. The requirements for air ratio were very similar for both type of filter fines: over 90 % carbon conversion can be met using air ratio 1 (stoichiometric combustion) or higher. The air ratio of 0.4 led to poor carbon conversion, 20 - 50 %, and almost no reaction took place when the gas atmosphere contained only steam in nitrogen.

The behaviour of coal and biomass derived filter fines did not deviate significantly. The coal-based particles were slightly more reactive. The trend was same in reducing and oxidising conditions. However, the deviation was so small that similar carbon conversion can be expected for both materials when a mixture of them is used as feed. Until now no experiments have been carried out with a mixture of coal and biomass filter fines or coal-biomass co-gasification filter fines.

Preliminary conclusion was that high enough carbon conversion may be met using entrained flow type of reactor in recirculation system. Behaviour of alkali metals or other harmful contaminants of filter fines was not studied in these preliminary EFR experiments.

3.2 Gas quality in co-gasification

Gas quality studies were a direct continuation to the previous co-gasification studies carried out within the APAS project [2]. The objectives of the work presented in this progress report were to find the optimum conditions for improving carbon conversion in co-gasification and to find the co-gasification conditions for preventing the formation of heavy tar components.

The formation of tars and their behaviour in gas cooling and filtration have been the main questions in earlier wood (and other biomass) gasification tests of VTT [2 - 5]. When gasifying biomass alone the formation of high-molecular-mass tars (molecular mass > 202 g/mol) may have a serious impact on filtration through blinding of ceramic barrier filters. These problems were avoided by optimising both the gasification and filter conditions and by using dolomite or limestone addition to the bed. However, the experiments showed that different wood qualities may behave completely differently in the fluid-bed gasifier.

Co-gasification tests during this reporting period were carried out with the PDU-scale pressurised fluidised-bed gasifier described in more detail in previous reports [6] Co-gasification feedstocks were forest residue (FWW) and Polish coal. The results showed that even with an addition of only 15 % the concentration of heavy tars was decreased significantly (Figure 1). In addition to the earlier experiences, it can be concluded that by choosing suitable operating temperatures in the bed and in the freeboard, by effectively recycling cyclone fines into the gasifier and by maintaining a large char bed inventory, the amount of heavy tars can be reduced considerably. This is due to the fact that the coal char particles present in the bed and in the freeboard have catalytic effects on the secondary reactions of the pyrolysis products of wood.

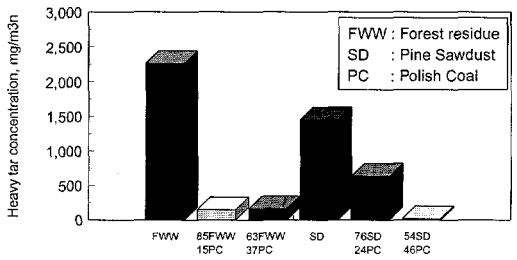


Figure 1. Heavy tar concentration in coal and biomass co-gasification.

In co-gasification mode the more reactive biomass is evidently completely gasified while the less reactive coal char is only partially gasified. Thus, the operating temperatures of co-gasification have to be fixed on the basis of the less reactive feedstock if total carbon conversion is targeted. However, results showed that in co-gasification with only 15 % coal addition an almost total carbon conversion can still be reached by optimisation of the gasification conditions.

3.3 Utilisation potential of solid residues

During the reporting period, the work focused on the characterisation of combustion/ gasification reactivity of filter dust with regard to recirculation of filter fines. Samples were also collected from gasification and co-gasification tests for further testing.

4. Publications

The main results of the whole project as well as the results of VTT's subtasks will be published at the end of the project (after 31 December 1998) according to the practice applied in the EU projects.

The progress of the project was reported to EU in a form of the six-month report (31 July 1996) and twelwe-month report (31 January 1997).

5. Planned activities for the next period

5.1 Improved carbon conversion studies

Filter dust characterisation will be continued and oxidation/gasification tests of filter fines will be carried out using a bench-scale fluid-bed reactor. Supplementary tests with EFR will be carried out depending on results of other oxidation/gasification tests.

The aim of these bench-scale tests is to create data required for the design of a preoptimised recirculation system for carbon-containing filter fines.

5.2 Gas quality in cogasification

Co-gasification tests using a PDU-scale atmospheric circulating fluidized-bed gasifier and a pressurised fluidized-bed gasifier will be carried out. Scheduling of these tests is dependent on other PDU-scale gasification activities of VTT Energy. According to the up-dated schedule the CFB gasification tests will take place in January-February and pressurised gasification tests in March-June 1997. The aim of these tests is to study further the effects of co-gasification on the quality of the product gas, in particular, on impurities of the fuel gas and on their impacts on down-stream components of the plant. The variety of co-gasification feedstocks will be widened using wheat straw and willow as co-feeding fuels with coal. Preliminary co-feeding tests will be carried out according to the revised work programme.

5.3 Utilisation potential of solid residues

Characterisation of solid residues from co-gasification processes will be continued and evaluation of different alternatives of utilising them will be carried out during the next period.

References

1. Ranta, J. & Moilanen, A. Reactivity of filter dusts from pressurised gasification. In: Pajares, J. A. & Tascon, J. M. D. (eds.). Coal Science. 8th International Conference on Coal Science Proceedings. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 575 - 578
2. Kurkela, E., Laatikainen, J. & Ståhlberg, P. Cogasification of biomass and coal. In : Bemtgen, J. M., Hein, K. R. G. & Minchener, A. J. (eds.). Co-gasification of coal/biomass and coal/waste mixtures. Final report. Vol. 3. Stuttgart: University of Stuttgart, 1995. (EC APAS contract coal CT92-0001.)

3. Kurkela, E., Ståhlberg, P. & Laatikainen-Luntama, J. Pressurised fluidised-bed gasification experiments with wood, peat and coal at VTT in 1991-1994. Part 2. Experiences from peat and coal gasification and hot gas filtration. Espoo: VTT Energy, 1995. (VTT Publications 249.)

4. Kurkela, E., Laatikainen-Luntama, J., Ståhlberg, P. & Moilanen, A. Pressurised fluidised-bed gasification experiments with biomass, peat and coal at VTT in 1991 - 1994. Part 3. Gasification of Danish wheat straw and coal. Espoo: VTT Energy, 1996. (VTT Publications 291.)

5. Kurkela, E. Formation and removal of biomass-derived contaminants in fluidized-bed gasification processes. Espoo: VTT Energy, 1996. (VTT Publications 287.)

6. Kurkela, E., Ståhlberg, P. & Laatikainen, J. Pressurized fluidized-bed gasification experiments with wood, peat and coal at VTT in 1991-1992. Part 1. Test facilities and gasification experiments with sawdust. Espoo: VTT Energy, 1993. (VTT Publications 161.)

Y16 PAINEISTETTUUN PUUNPOLTTOON PERUSTUVA PIENIMUOTOINEN SÄHKÖNTUOTANTO KAASUTURBIINIVAIHTOEHDOLLA: PROJEKTIIN OSALLISTUMINEN

FINNTECH OY
Tekniikantie 12
P.O.Box 402
02151 Espoo

Puh. 09/4564283
Fax. 09/4567007

Vastaava johtaja: Osmo Nojonen

Tutkijat: Keijo Jaanu
Markku Orjala

OMA-rahoitus vuonna 1993: 718750 mk
KTM-rahoitus vuonna 1993: 718750 mk (max)
- rahoituksesta käytetty n. 100 %
- projektin kesto: 1993- 6/1997

TIIVISTELMÄ

USA:ssa Power Generating Inc. on kehittänyt investointikustannuksiltaan edullisen, paineistettuun puupölyn polttoon perustuvan pienimuotoisen sähköntuotantomenetelmän kaasuturbiinivaihtoehdolla. Aiheesta on käynnistynyt n. 0.4 MW_e-demonstraatiohanke. Laitos valmistui Western Research Institute:n tiloihin Laramiehen, Wyoming osavaltioon 1995 syksyllä ja käynnistyi vielä saman vuoden lopulla. Laitoksen ylösajo tapahtui maakaasulla. Ensimmäiset puu/kaasuseoskokeet ajettiin ennen joulua ja koeajoja jatkettiin vuonna 1996. Laitosta on ajettu yli 80%:sti puulla ja loppu teho on tutettu maakaasulla. Puulla tuotettu teho on ollut enimmillään n. 1.3 MW_{th}. Järjestelmällä on tuotettu sähköä 100-150 kW. Projektin päätarkoitus on osoittaa -menetelmän tekninen toimivuus sekä lyhyen että pitkän aikavälin kokeissa.

Päärahoittajat ovat US-Department of Energy, Power Generating Inc., EPRI, NIMO ja WRI käsittäen rahoituksesta > 95%. Suomesta ovat mukana FINNTECH Oy, VTT ja KTM < 5 %:n rahoitusosuudella.

Projektin toteutuksesta vastaa pääasiassa Power Generaiting Inc. ja Western Research Institute. Myös VTT on tutkimuksessa mukana. Vuosi 1993 oli pääasiassa sopimus- ja esisuunnitteluvaihe. Vuoden 1994 pääasialliset tehtävät olivat demolaitoksen loppuunsuunnittelu, hankinta ja rakentaminen. Pääasiassa laitetoimitusten myöhästymisistä johtuen laitoksen valmistuminen siirtyi vuodelle 1995 ja lyhytaikaisia (1 - 2 vuoroa) kokeita ajettiin vuonna 1995 ja 1996. Budjettiteknisistä syistä pitkäaikaiskokeet ja siten projektin valmistuminen siirtyi vuodelle 1997. Projekti on aikataulustaan jo noin puolitoista vuotta myöhässä.

1. Johdanto

Laitos on valmistumisensa jälkeen ollut toiminnassa noin 9 kuukautta, mutta ei yhtäjaksoisesti. Käyttöönottovaihe muodostui oletettua selvästi pidemmäksi niin, että eteneminen on ollut hidasta, mutta tuloksellista. Tähänastisissa lyhyemmissä koejaksoissa tekninen toimivuus on voitu osoittaa. Pitkäaikaiskokeisiin ei ole vielä päästy. Seuraavassa lyhyt yhteenveto laitoksen toiminnasta.

2. Käyttöönottovaiheen kokemuksia puu/kaasu-seoksella

2.1 Puun käsittely ja syöttö

Kokeiden alussa puun syötön kanssa oli pieniä ongelmia ja palaminen ei ollut ajoittain tyydyttävää. Syy johtui liian alhaisesta puunpölyn-syöttönopeudesta. Syöttöpään optimoinnin jälkeen palamistulos oli hyvä. Myös vähän holvaantumista esiintyi siilossa, mutta tilanne saatiin muutosten jälkeen korjattua. Muilta osin syöttö ja puun käsittely ovat toimineet moitteettomasti olipa puuta syötetty alle tai yli puolet tuotetun energian määrästä. Enimmillään puuta on syötetty noin 80-85%:a tuotetun energian määrästä eli noin 1.3 MW:sta.

2.2 Puun palaminen

Puupöly, jonka keskikosteus on noin 10%:a, palaa hyvin polttokammiossa, kunhan puupölyn syöttönopeus ja palamisilman jako on justeerattu oikein. Oikea lämpötilan ohjaus tulipesässä on tarkeää mahdollisen slaginmuodostuksen välttämiseksi. Oikealla säädöllä palaminen toimii hyvin ja muodostunut tuhka on "kuivaa" eikä tarttuvaa.

2.3 Kaasujen puhdistus

Kaasujen puhdistusyksikkö on toiminut tähänmennessä hyvin eikä vuorausten kanssa ole ollut ongelmia. Se erottaa karkeamman pölyfraktion, mutta pieni osa pölyn hienoimmasta fraktio-osasta kulkeutuu kaasun mukana kaasuturbiiniin. Suurin osa kaasuturbiiniin sisääntulevasta pölystä siirtyy savukaasujen mukana savupiippuun, kuten suunniteltu, mutta vähän jää myös kaasuturbiiniinkin.

2.4 Kaasuturbiini ja generaattori

Kaasuturbiini on toiminut tyydyttävästi. Alussa vaivanneet ohjausvaikeudet ollaan saatu pikkuhiljaa poistettua lähes kokonaan.

Pölyä, jota tulee vielä puhdistusyksikön lävitse kaasuturbiiniin, jää myös vähän kaasuturbiiniin. Revision yhteydessä havaittiin, että pölyä kertyi kaasuturbiiniin suhteellisen vähän verrattuna esimerkiksi aikaisempaan öljyajoon. Pöly ei ole ollut tarttuvaa vaan se on helposti poistettavissa, eikä ole haitannut tähän mennessä kaasuturbiinin toimintaa.

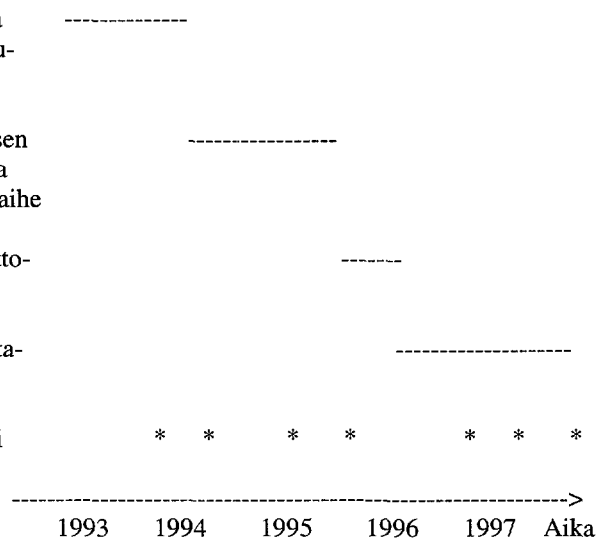
Pitkän aikavälin kokemukset puuttuvat vielä, joten kumulatiivisesta vaikutuksesta saadaan tietoa vasta myöhemmin.

3. Aikataulu ja budjetti

Tähänastiset käyttöönottokokeet indikoivat, että laitoskonsepti on toimiva ainakin lyhyemmissä yhtäjaksoisissa kokeissa.

Pitkäaikaiskokeita ei ole vielä voitu ajaa, koska budjetti on käytetty. Laitosta on huollettu syksykesän aikana ja tämän hetken tiedon mukaan uusi pitemmän aikavälin koejakso pitäisi käynnistyä helmimaaliskuussa 1997, kun lisäbudjetti on saatu kasaan. Projekti on nyt noin puolitoista vuotta aikataulustaan myöhässä. Projekti olisi tarkoitus saada päätökseen kuluvana vuonna.

Projektin karkea aikataulu



Y44 Alkali- ja raskasmetallipäästöt PCFB-prosessista

Foster Wheeler Energia Oy
Karhulan Tutkimus- ja kehityskeskus
PL 66
48601 KARHULA

Puhelin: 010 393 11
Telefax: 010 393 3309

Vastaava johtaja: DI Reijo Kuivalainen
puh: 010 393 3330
e-mail : reijo_kuivalainen@fwc.com

Tutkijat: DI Timo Eriksson
DI Pekka Lehtonen

Hankkeen kokonaiskesto : 1.3.1995 - 31.12.1996

Liekki 2 -rahoitus vuonna 1996 : 306 000 mk
Oma rahoitus vuonna 1996: 459 000 mk

ABSTRACT : Alkali and heavy metal emissions of the PCFB-process

Pressurized Circulating Fluidized Bed (PCFB) combustion technology has been developed in Karhula R&D Center since 1986. As part of the development, 10 MW PCFB test facility was built in 1989. The test facility has been used for performance testing with different coal types through the years 1990-1995 in order to gain data for design and commercialization of the high-efficiency low-emission PCFB combustion technology.

The main object of the project was to measure vapor phase Na and K concentrations in the PCFB flue gas after hot gas filter and investigate the effects of process conditions and sorbents on alkali release.

The measurements were performed using plasma assisted method of TUT Laboratory of Plasma Technology and wet absorption method of VTT Energy.

The measurements were carried out during three test campaigns at PCFB Test Facility in Karhula. In autumn 1995 both VTT and TUT methods were used. The mesurements of the following test period in spring 1996 were performed by VTT, and during the last test segment in autumn 1996 TUT method was in use. During the last test period, the TUT instrument was used as semi-continuous (3 values/minute) alkali analyzer for part of the time.

The measured Na concentrations were below 30 ppb(w) in all measured data points. The results of K were below 10 ppb(w). The accuracies of the both methods are about ±50% at this concentration range. The scatter of the data covers the effects of different process variables on the alkali emission. The measured emissions are at the same order of magnitude as the guideline emission limits estimated by gas turbine manufacturers.

The measurements and development of the alkali analyzing methods are planned to be continued during PCFB test runs in spring 1997 within Joule 3 research program in project "Advanced Combustion and Gasification of Flue Blends and Diagnostics of Alkali and Heavy Metal Release".

1. JOHDANTO

Paineistetun kiertoleijutekniikan (PCFB) koetoiminta aloitettiin Karhulassa kesällä 1989 tavoitteena tuottaa perustietoa USA:han rakennettavan kaupallisen demonstraatiolaitoksen suunnittelua varten. Tähän mennessä tehdyt koeajot eri kivihiililaaduilla ovat osoittaneet PCFB-tekniikan saavuttavan vaaditut erittäin alhaisen rikin ja typen oksidien päästötason sekä erittäin korkean palamishyötysuhteen.

Merkittävä osa PCFB-prosessiin perustuvan yhdistetyn voimalaitoksen tuottamasta energiasta muunnetaan sähköksi kaasuturbiinissa. Kaasuturbiinin käyttöikää rajoittaa mm. turbiinin siivistön mahdollinen korroosio. Korroosion pääasiallisia aiheuttajia ovat polttoaineen sisältämät alkalimetallit, jotka höyrystyvät polttoprosessissa ja kondensoituvat turbiinin siivistölle. Savukaasun sisältämät alkalimetallit ovat tyypillisesti läsnä eri suoloina, lähinnä klorideina ja sulfaatteina. Kaasufaasin

alkaliyhdisteet sekä mahdollisesti aerosolit, jotka savukaasun mukana pääsevät PCFB-prosessiin olennaisesti kuuluvan hiukkassuodattimen läpi , saattavat olla erityisenä ongelmana.

Projektin "Alkali- ja raskasmetallipäästöt PCFB-prosessista" päätavoitteena oli mitata kivihiilen paineistetun leijukerrospolton savukaasun alkalikonsentraatio kuumasuodattimen jälkeen sekä tutkia eri prosessiolosuhteiden ja alkaleja sitovien materiaalien käytön vaikutusta kaasufaasin alkalipäästöön. Savukaasujen alkalipitoisuuksia mitattiin amerikkalaisella kivihiilellä tehtyjen PCFB-koeajojen yhteydessä. Mittauksissa käytettiin sekä VTT Energian märkäabsorptiomenetelmää että TTKK:n plasma-avusteista menetelmää. Raskasmetallipäästöjen osalta keskityttiin lähinnä näytteenotto-menetelmien ja analytiikan selvittämiseen.

Projekti kuului Liekki 2-tutkimusohjelmaan tunnuksella Y44. Projekti alkoi vuonna 1995, ja se saatettiin loppuun vuoden 1996 aikana. Projektiin liittyvät alkalipäästöjen mittaukset tehtiin Foster Wheeler Energia Oy:n Karhulassa sijaitsevalla PCFB-koelaitoksella keraamimateriaalien testausprojektin Y53 koeajojen yhteydessä.

Projekti Y44 oli suora jatko vuoden 1994 projektille Y33 "Alkalipäästöt PCFB-prosessista", jossa alkalipäästöjä mitattiin ensimmäisen kerran PCFB-koelaitoksella ja kehitettiin näytteenottosondia. Lisäksi projektin Y44 tärkeänä osatehtävänä oli toimia testauspaikkana Liekki-projektissa 312 "Plasma assisted measurement of alkali metal concentrations in pressurized combustion processes" kehitetylle alkalimittalaitteelle.

2. TULOKSET

2.1 Koejärjestelyt

Alkalimittausten toteuttamista varten rakennettiin VTT:n ja TTKK:n mittalaitteille yhteet PCFB-koelaitoksen savukanavaan. Lisäksi märkäkemiallista menetelmää varten valmistettiin lämmitetty näytteenottosondi. Yksityiskohtaisempi laitoskuvaus on esitetty mm. vuoden 1994 Liekki-projektin Y33 "Alkalipäästöt PCFB-prosessista" rahoitushakemuksessa. PCFB-koelaitoksen prosessikaavio tärkeimpine apulaitteineen on esitetty kuvassa 1.

Projektin koeajot suoritettiin kolmessa jaksossa. Koejaksot ajettiin marras-joulukuussa 1995 (1. jakso), helmi-maaliskuussa 1996 (2. jakso) sekä elo-lokakuussa 1996 (3. jakso). Kokeessa käytettyjen polttoaineen ja kalkkikivien analyysit ilmenevät kuvan 2 taulukosta. Mittauspaikassa savukaasun paine on ollut tyypillisesti 11 bar ja lämpötila 850°C.

2.2 Koeajojen tulokset

Ensimmäisen koejakson aikana TTKK:n Plasmatekniikan Laboratorion ja VTT Energian henkilökunta teki kenttämittauksia kolmena päivänä. Koelaitteiston tekniset ongelmat haittasivat ajoittain koeajon kulkua, ja tästä syystä ensimmäisen koejakson mittausohjelmaa ei pystytty toteuttamaan täysin suunnitellussa laajuudessa. Suoritetut mittaukset kuitenkin onnistuivat, ja eri mittausmenetelmien tuloksia päästiin vertailemaan kuvan 3 tapaan. Mitatut pitoisuudet olivat alle 0,02 ppm(w).

Toisen koejakson aikana maaliskuussa 1996 tehtiin kaksi mittaussarjaa VTT:n märkäabsorptio-menetelmää käyttäen. Mitatut natriumpitoisuudet olivat luokkaa 0,01-0,02 ppm(w) ja kaliumpitoisuudet alle 0,01 ppm(w). Molemmat tulokset jäivät menetelmän luotettavan havaintorajan alle (0,05 ppm(w)).

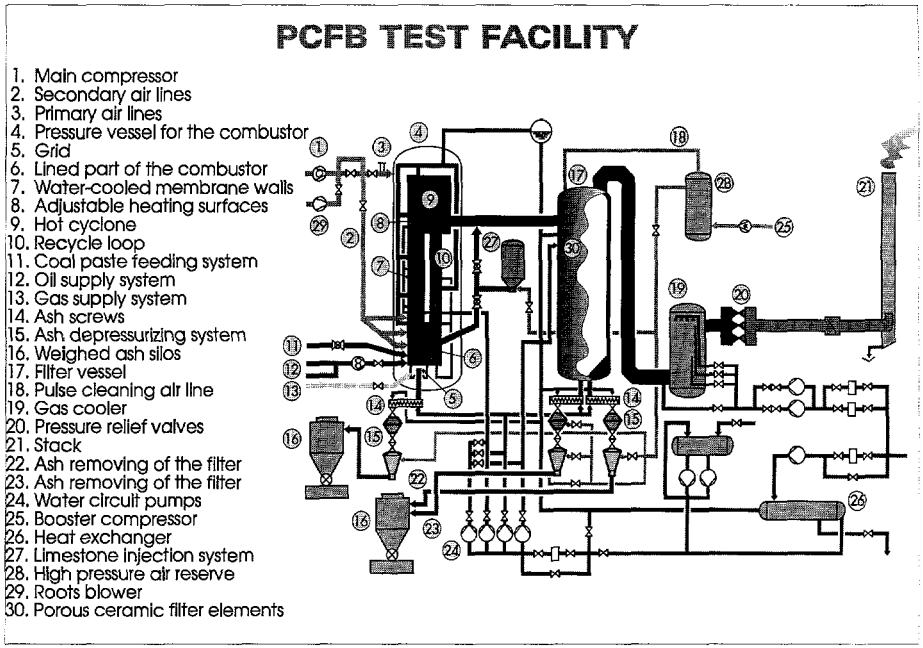
Kolmannen koejakson mittaukset tehtiin neljän päivän aikana TTKK:n plasma-avusteisella menetelmällä. Osan aikaa mittalaitteistoa käytetiin lähes jatkuvatoimisena analysaattorina (3 arvoa/minuutti). Mitatut pitoisuudet olivat alle 0,03 ppm(w).

Alkalimittauksia suoritettiin eri ajo-olosuhteissa, muun muassa tulipesän lämpötiloja ja petimäärää vaihdeltiin mittausten välillä. Mitatut pitoisuudet olivat kuitenkin niin pieniä, että kummallakin menetelmällä saatujen tulosten hajonta peittää polton olosuhteiden vaikutuksen tutkitulla alueella.

3. JATKOSUUNNITELMAT

Savukaasujen alkalipitoisuuksia mitataan Karhulan PCFB-koelaitoksella vuoden 1997 aikana Joule 3 -tutkimusohjelmaan kuuluvassa projektissa "Advanced Combustion and Gasification of Flue Blends and Diagnostics of Alkali and Heavy Metal Release" (No. JOF3-CT95-0010). Projektissa testataan kolmen eri tutkimusryhmän kehittämiä mittausmenetelmiä sekä PCFB-koelaitoksella että jossakin toisessa eurooppalaisessa mittauskohteessa. Toista kohdetta ei projektin tässä vaiheessa ole vielä määritelty tarkemmin.

Kuva 1. PCFB-Koelaitoksen kaavio

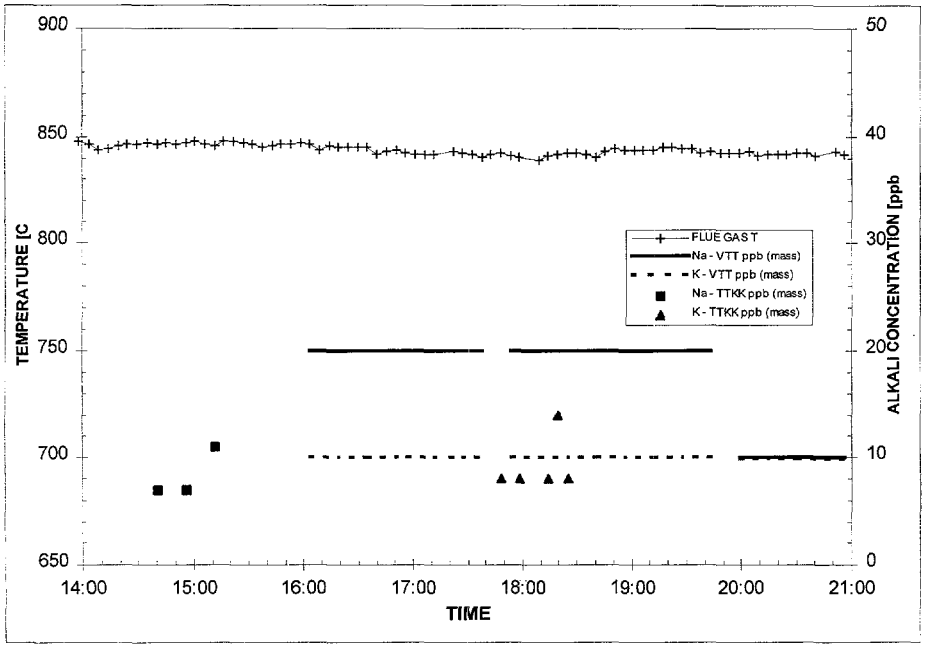


Kuva 2. Koeajojen polttoaine ja kalkkikivet

ILLINOIS #6 (SPARTA MINE)		
C	% in d.s.	69.0
O	% in d.s.	9.8
H	% in d.s.	5.07
N	% in d.s.	1.38
S	% in d.s.	3.58
ash	% in d.s.	11.2
Na, total	% in d.s.	0.090
K, total	% in d.s.	0.190
Cl, total	% in d.s.	0.060
HHV	MJ/kg	27.4
LHV	MJ/kg	26.4
fixed carbon	% in d.s.	53.6
volatiles	% in d.s.	35.1
moisture	% as received	12.1

LIMESTONE		LINWOOD	IOWA
Ca	% in d.s.	38.0	38.8
Mg	% in d.s.	0.13	0.28
C	% in d.s.	11.81	11.82
S	% in d.s.	0.12	0.09
Na	% in d.s.	0.006	0.018
K	% in d.s.	0.011	0.030
L.O.I	% in d.s.	43.2	43.2
moisture	% as received	0.1	0.1

Kuva 3. Alkalimittaukset 12.12.95



Y49 Kaasumaisten alkaliyhdisteiden käyttäytyminen kivihiilen kaasutuksessa

Imatran Voima Oy
Teknologiakeskus
Rajatorpantie 8
01019 IVO, Vantaa
Finland

Puhelin: (09) 85611
Telefax: (09) 563 2225
Internet: http://www.ivo.fi

Vastaava johtaja: Jussi Nykänen Puh. (09) 8561 5354
E-mail: Jussi.nykanen@ivo.fi

Tutkija: Jussi Nykänen

Koko hankkeen henkilötyökuukaudet: v. -95 6 htkk, v. -96 2 htkk ja v. -97 2 htkk

Hankkeen kokonaiskesto: 01.01.1995-30.6.1997

LIEKKI 2-rahoitus 1995:	LIEKKI 2	94 200,- FIM
	IVO	141 300,- FIM
LIEKKI 2-rahoitus 1996:	LIEKKI 2	49 900,- FIM
	IVO	74 800,- FIM
LIEKKI 2-rahoitus 1997:	LIEKKI 2	55 000,- FIM
	IVO	84 000,- FIM

Abstract in English:

Behaviour of Gaseous Alkali Compounds in Coal Gasification

In this project the behaviour of alkali compounds emitting from CO_2/O_2- and air-blown gasification are studied. This research project is closely connected to an EU-project coordinated by the Delft University of Technology (DUT). In that project alkali emissions from a 1.6 MW pilot plant will be measured. The results from those measurements will be compared with the calculations performed in this Liekki 2 - project.

The equilibrium calculations show that the major gaseous alkali compounds emitting from combustion and gasification are chlorides and hydroxides. This applies both to air- and CO_2/O_2-blown processes. In all the cases studied the concentration of gaseous alkali compounds are determined mainly by the amount of chlorides.

The key parameters, with respect to alkali behaviour, are the temperature of the process and chlorine content of the coal. By cooling the gases down to 600 °C prior to a ceramic filter the alkali concentration can be kept about at 100 ppbv.

In combustion, the addition of calcium carbonate increases the amount of gaseous alkali compounds by decreasing the amount of alkali sulphates. In the case of gasification the importance of limestone is negligible.

The difference between air- and CO_2/O_2-blown processes, in terms of gaseous alkali emissions, is small. This is because CO_2 concentration of the gas does not have a strong impact on alkali chlorides. Furthermore, the effect of CO_2/O_2-ratio of the recirculation process is negligible.

1. Johdanto ja kuvaus projektin taustasta sekä yhteenveto vuoden 1995 tuloksista

Alkalimetallit (lähinnä kalium ja natrium) heikentävät uusien konversiotekniikoiden toimintaa usealla tavalla. Ne voivat huonontaa leijukerrospolton ja -kaasutuksen pedin leijutusominaisuuksia lisäämällä agglomeraatiota, lisätä tulipesän kuonaantumista, lyhentää keraamisen suodattimen elinikää sekä vaikeuttaa konversioprosessista syntyvän sivutuotteen loppukäyttöä. Suurimman riskitekijän aiheuttaa kuitenkin alkaliyhdisteiden turpiinin siivistön korroosiota nopeuttava vaikutus.

Alkalimetallien käyttäytymisen selvittämiseksi Imatran Voima Oy (IVO) on ollut yhteistyössä Tampereen Teknillisen Korkeakoulun (TTKK), Delft University of Technology:n (DUT) ja Technical University of Denmark:n (DTU) kanssa EU-tutkimusohjelmassa Joule II Extension.

EU-projektissa tarkasteltavassa DUT:n CO_2/O_2 -kaasuttimessa kivihiili kaasutetaan kierrätetyn savukaasun avulla, mikä pienentää typpipäästöjä ja parantaa mahdollisen hiilidioksidinpoiston taloudellisuutta savukaasun CO_2-pitoisuutta nostamalla. Vaikka alkalimetalleja on tutkittu jo aikaisemmissa projekteissa, ei niiden pitoisuuksia ja käyttäytymistä CO_2/O_2 -kaasutuksen tuotekaasussa ole vielä selvitetty. Tässä Liekki 2 -projektissa tehtävä mallinnustyö pyrkii selvittämään alkalimetallien teoreettista käyttäytymistä CO_2-rikkaissa olosuhteissa ja näin luomaan pohjaa EU-projektissa mitattujen tulosten tarkempaan analysoimiseen. Projektissa on tarkoitus myös verrata em. kaasutusprosessista aiheutuvia alkalipäästöjä ilmakaasutuksen ja leijukerrospolton päästöihin.

Vuoden 1995 aikana projektissa tarkasteltiin neljää tapausta:

- Poltto ilman avulla
- Ilmakaasutus
- Poltto kierrätetyn savukaasun avulla (CO_2/O_2-poltto)
- Kaasutus kierrätetyn savukaasun avulla (CO_2/O_2-kaasutus)

Muuttujina tarkastelussa olivat prosessin lämpötila ja paine sekä kivihiilen natrium-, kalium-, rikki- ja klooripitoisuus. Prosessissa syötetään kalkkikiveä rikinpidätystä varten. Tämä on otettu laskelmissa huomioon lisäämällä kalsiumkarbonaattia ($CaCO_3$) Ca/S-suhteella 3.

Tärkeimmät vuonna 1995 saavutetut mallinnustulokset olivat:

- Kaasumaiset alkaliyhdisteet ovat lähinnä klorideina (sekä monomeereinä (KCl, NaCl) että dimeereinä (K_2Cl_2, Na_2Cl_2)).
- Paineistetun polttoprosessin maksimilämpötilassa (noin 850 °C) kaasumaisten alkaliyhdisteiden pitoisuus on tasolla 10 ppmv.
- Tärkein prosessiparametri on lämpötila. Laskemalla savukaasun lämpötila 600 °C:een voidaan kaasumaisten alkalimetallien pitoisuus pitää alhaisena.
- Kaasumaisten alkalimetallien pitoisuus on verrannollinen paineen käänteislukuun.
- Kivihiilen klooripitoisuudella on voimakas vaikutus alkalimetallien käyttäytymiseen.
- Rikki vaikuttaa alkalimetallien käyttäytymiseen vain poltto-olosuhteissa. Sama pätee kalkkikiven lisäykseen.
- Ilmakerroin vaikuttaa lähinnä kaasumaisten yhdisteiden laatuun, ei niiden kokonaismäärään. Pitoisuus nousee hieman siirryttäessä poltosta kaasutukseen.

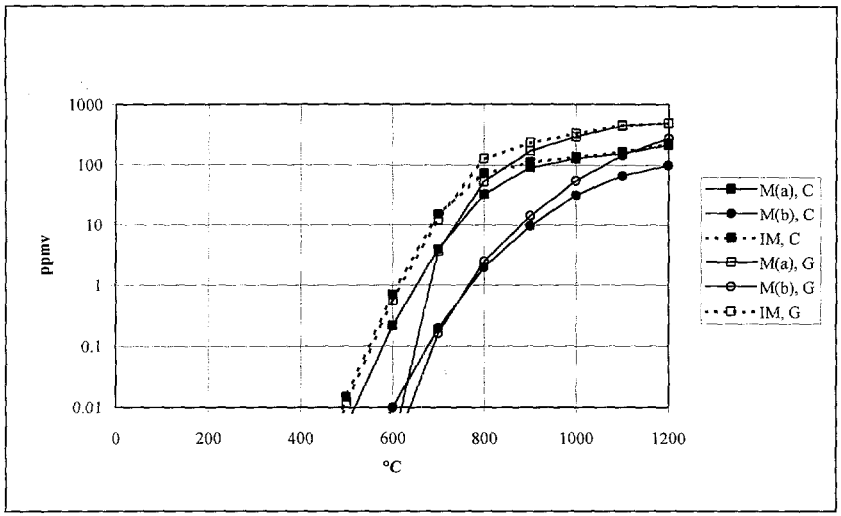
- Alkaliyhdisteet käyttäytyvät suunnilleen samalla tavalla ilma- ja CO_2/O_2-prosesseissa.
- Kierrätysprosessin korkea CO_2-pitoisuus näyttää huonontavan kivihiilen konversiota alhaisilla ilmakertoimilla.
- Korkea CO_2-pitoisuus huonontaa rikinpidätystä, mikä nostaa alkalisulfaattien määrää. Tämä vähentää alkalikloridien syntymistä ja siten pienentää kaasumaisten alkaliyhdisteiden määrää.

2. Tulokset vuonna 1996

Vuoden 1996 Liekki 2 vuosikirjassa esitetyt tulokset perustuvat seuraaviin alkuoletuksiin:

- Kondensoituneet yhdisteet sekoittuvat toisiinsa.
- Kondensoituneet yhdisteet muodostavat kaksi erillista faasia. Toisen muodostavat kalsiumia sisältävät yhdisteet, toisen muiden komponenttien muodostamat yhdisteet.
- Kalsiumin määrä pysyy vakiona lämpötilan laskiessa. Tämä vastaa tapausta, jossa kalsium-yhdisteet eivät jää petiin vaan lähtevät savukaasujen mukaan.
- Natriumin ja kaliumin vapautuminen polttoaineesta eivät laske samanaikaisesti.

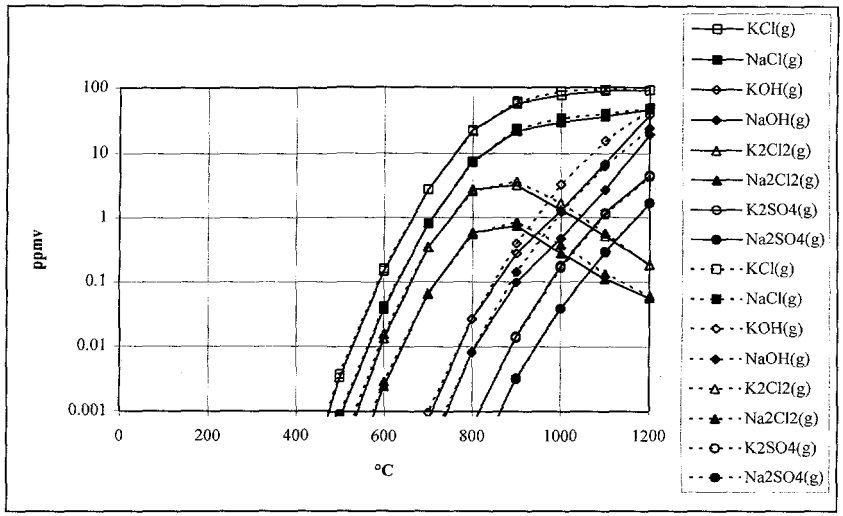
Kuvassa 1 on verrattu kolmea erilaista tiivistymisolettamusta. M viittaa tapaukseen, jossa tiivistyneet sekoittuvat keskenään. IM viittää sekoittumattomiin kondensseihin. Tapauksessa M(a) kalsiumia sisältävät yhdisteet eivät sekoitu kalsiumia sisältämättömien yhdisteiden kanssa kun taas tapauksessa M(b) kaikki tiivistyneet yhdisteet sekoittuvat keskenään. C viittaa palamisprosessiin, G kaasutukseen.



Kuva 1: Kaasumaisten alkaliyhdisteiden pitoisuus CO_2/O_2-kaasutuksessa kolmella erilaisella tiivistymisoletuksella (8 bar, $\lambda_C = 1.2$, $\lambda_G = 0.6$, $CO_2/O_2 = 3.56$)

Kuten kuvasta 1 voidaan nähdä, on kaasumaisten alkaliyhdisteiden pitoisuus korkeampi sekä kaasutuksessa että poltossa, kun tiivistyneet yhdisteet eivät sekoitu keskenään. Kun sekoittumista tapahtuu, laskee kalsiumpitoinen kondenssi alkalimetallien osuutta tiivistyneessä aineessa. Tämä johtaa alhaisempaan kaasumaisten alkaliyhdisteiden pitoisuuteen.

Alkuperäisissä laskelmissa oletettiin että kaikki kalsium on käytettävissä reaktioihin myös alhaisemmissa lämpötiloissa. Todellisessa prosessissa suuri osa kalsiumista jää kuitenkin petiin. Kuvassa 2 laskelmia on verrattu tapaukseen, jossa prosessiin ei lisätä kalkkia. Tässä tapauksessa rikin määrä on laskettu samalle tasolle millä SO_2:n, H_2S:n ja muiden kaasumaisten rikkiyhdisteiden pitoisuus oli alkuperäisessä tarkastelussa lämpötilassa 800 °C (Ca/S=3, CO_2/O_2=3.56). Laskelmassa on siis otettu huomioon vain se osa rikistä, joka lähtee pedistä kaasumaisena sitoutumatta sulfaattiin.

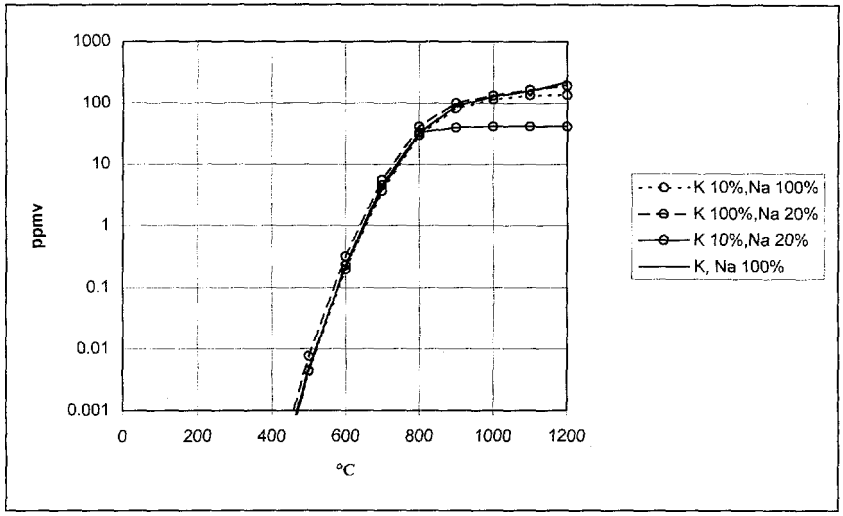


Kuva 2: Kaasumaisten alkaliyhdisteiden pitoisuus CO_2/O_2-kaasutuksessa sekä kalsiumyhdisteiden pysyessä pedissä (kiinteä viiva) että niiden lähtiessä kaasun mukana (katkoviiva) (8 bar, CO_2/O_2 = 3.56)

Kuten kuvasta 2 voidaan todeta, on ero näiden kahden tapauksen välillä pieni. Tästä voidaan päätellä että rikki reagoi $CaCO_3$:n kanssa lähes kokonaan jo korkeassa lämpötilassa. Kalsiumkarbonaatti ei siis ota merkittävästi osaa reaktioihin kaasujen poistuttua tulipesästä.

Alkuperäisissä laskelmissa muutettiin vain yhtä parametria kerrallaan. Tästä johtuen natriumin vapautumisasteen lasku johti kaliumin vapautumisen kasvuun ja päinvastoin. Todellisuudessa osa molemmista komponenteista jää tuhkamatriisiin eikä ota osaa reaktioihin. Seuraavassa tarkastelussa on oletettu, että kivihiilen kaliumista 10 % ja natriumista 20 % on käytettävissä reaktioihin. Tämän laskelman tuloksia on verrattu vuoden 1995 aikana tehtyihin laskelmiin, joissa kaliumista oli käytettävissä 10 % ja natriumista 100 %, ja toisessa tapauksessa vastaavasti

kaliumista 100 % ja natriumista 20 %. Lisäksi kuvassa 3 on esitetty perustapaus, jossa molemmista alkalimetalleista on käytettävissä 100%.



Kuva 3: Kaasumaisten alkaliyhdisteiden pitoisuus erilaisilla alkaliyhdisteiden vapautumisasteilla (8 bar, CO_2/O_2 = 3.56)

Kuvasta 3 nähdään, että kaasumaisten alkaliyhdisteiden pitoisuudet eivät vaihtele kovinkaan merkittävästi eivätkä ole suoraan verrannollisia natriumin ja kaliumin kokonaispitoisuuteen.

3. Luettelo projektin tuottamista raporteista ja julkaisuista

Nykänen, J. (1995) 'Determination of Alkali Compounds from CO_2/O_2-conversion Processes', Joule II Extension Progress Meeting, Florence, 29.11.-1.12.1995, Italia.

Nykänen, J., Backman, R., Andries, J. and Hein, K. R. G. (1996) 'The Behaviour of Alkali Compounds in CO_2/O_2-blown Gasification', Proceedings of the Finnish-

Swedish Flame Days 1996 Conference, Naantali, September 3-4, The Finnish and Swedish National Committees of IFRF, Finland.

Nykänen, J., Backman, R., Andries, J. and Hein, K. R. G. (1996) 'The Behaviour of Alkali Compounds in Air- and CO_2/O_2-blown Coal Conversion Processes' in 'High Temperature Gas Cleaning', Schmidt, E. et al. (eds.), Proc. of the 3rd Int. Symp. and Exhibition on Gas Cleaning at High Temperatures, Karlsruhe, September 18-20, 1996, Inst. für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Germany, pp. 706-717.

Nykänen, J. (1996) 'Determination of Alkali Compounds in CO_2/O_2-conversion Processes', Poster in Joule II Extension Meeting, Brussels, 11.-12.11.1996, Belgia.

4. Tutkimussuunnitelma vuodelle 1997

Kaasumaisten alkaliyhdisteiden pitoisuudet savukaasun kierrätyksellä varustetun kaasuttimen tuotekaasusta on tarkoitus mitata kevään 1997 aikana. Mittaukset on tarkoitus suorittaa DUT:n 1.6 MW_{th} koelaitteistosta.

Y50 AIR TOXICS EMISSIONS FROM AN IGCC PROCESS

Carbona Inc
Kaupintie 11
00440 Helsinki.
Puhelin: (09) 54071544
Telefax: (09) 54071540

Vastaava johtaja: Wahab Mojtahedi

Tutkijat: Anna Hinderson (Vattenfall Utveckling)
Jussi Nykänen (IVO)
Heikki Hoffren (IVO)
Matti Nieminen (VTT)
Esa Kurkela (VTT)
Andras Horvath (Carbona)
Wahab Mojtahedi (Carbona)

Projektin kesto: **1.5.1995 - 31.12.1997**

Projektin budjetti. **3120000 FIM**

Liekki 2-rahoitus: **1248000 FIM**
Enviropower + Carbona **1572000 FIM**
Imatran Voima **200000 FIM**
Vattenfall Utveckling **100000 FIM**

ABSTRACT

Flue gas emission limits for new power plants or waste incinerators in Europe include the following stringent standards for 13 toxic trace elements: 0.05 mg/m3 for Hg, 0.05 mg/m3 for Cd and 1 mg/m3 for Sb + Pb + Cr + Cu + Mn + V + Sn + Co + As + Ni + Se. The future guidelines proposed in Europe are even more stringent in that the latter will be 0.5 mg/m^3 instead of 1.0. Similar limits will be imposed in the United States when the Clean Air Act Amendments (Title III) is enforced. There are no trace element emission limits yet regulated in Finland but most probably similar emission standards will have to be met also in Finland by the end of the century.

The emissions of 12 toxic trace element from a coal-fired IGCC plant were calculated based on thermodynamic equilibrium in the gas phase and some of the results published [1]. The results indicate that the emissions of the most volatile trace elements (Hg, Se, As, Sb, Cd and Pb) from the IGCC plant, gasifying Illinois No.6 bituminous coal, may exceed the above-mentioned limits. The

theoretical calculations were extended to include some other fuels as well as mixture of some of these fuels. The combustion of the product gas in the gas turbine is also considered. These simulations correspond to gasification of the fuel at 850-1050 °C (depending on the fuel) and 18-23 bar pressure. The gas composition was taken from the measured data as far as possible. In the absence of experimental data, a computer code developed for the U-Gas gasifier was used to determine the fuel gas composition. The gas was then cooled to 550 °C in the gas cooler and filtered at this same temperature and burned in the gas turbine with an air ratio of 3.2. The results of these simulations are compared with the measured data of an experimental program designed to measure the emissions of a few selected trace elements from a 15 MW_{th} pressurized fluidized bed gasification pilot plant. The pilot plant was equipped with an advanced hot gas cleanup train which includes a two fluidized-bed reactor system for high-temperature, high-pressure external sulfur removal and a filtration unit housing porous, rigid ceramic candle filters. The trace element concentrations in the fuel, bottom ash, and filter ash are determined and the results compared with EPA regulatory levels.

INTRODUCTION

Increasingly more stringent environmental regulations have focused attention on the emissions of the so-called air toxics trace elements (As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se). Trace element emissions pose a potential problem to emerging coal-based power generating systems such as IGCC systems. The potential problems associated with trace elements are their volatilization in the gasifier and release in the product gas as vapours and/or aerosols. As a result of recent amendments to the United States Clean Air Act, the control of some 198 air toxics will be required, some of the most toxic trace elements among them. The emission standards for the toxic trace elements proposed for new power plants in Europe include a limit of 0.05 mg/Nm^3 for mercury and cadmium and 0.5 mg/Nm^3 for the other Class I trace elements.

Scant information exist on trace element emissions /control in a simplified IGCC system. The latter would require an understanding of whether these toxic trace elements are in the vapor phase, associated with the particulate matter or are emitted as submicron aerosols. Helble, et al., [1,2] reported the results of bench-scale experiments to measure the partitioning of selected trace elements during atmospheric pressure gasification of Illinois #6 coal. The gasification temperatures correspond to entrained flow gasification (1400°C). The results show that a significant fraction of each of the elements As, Se, Sb, Pb, and Hg vaporizes during gasification of this coal, whereas the elements Cd, Cr, Co, Mn, Ni, U and Th are relatively non-volatile.

Aerosol mass particle size distributions were measured from a pressurized fluidized bed gasifier with an impactor operated close to the process temperature and at the process pressure [3]. Experiments were conducted with three different coals and with limestone used as the bed material with two of the coals. Results show that mass size distributions of aerosol particles consist of at least two modes, one at about 5 μm and the other in the sub-micron size range.

Benson et al., [4] studying trace element transformations in coal gasification, reported that Hg, As, Cd, and Se were most likely to a be in the vapor phase in the product gas in appreciable quantities. In contrast, Ni, Cr, and to a certain degree Pb, were classified as less volatile or non-volatile. Williams and Behrens [5] attempted to measure several trace elements partitioning and emissions from a coal-fired gasification plant. The trace elements of interest may enter the system either as complex mineral species or in organically bound form. In the former case, they may be in the form of stable aluminosilicates or other refractory minerals that may remain harmlessly bound in the resulting ash.

THEORETICAL

The emissions of 12 toxic trace element from a coal-fired IGCC plant were calculated based on thermodynamic equilibrium in the gas phase (in the gasifier) and the results were published [1]. The results indicate that the emissions of the most volatile trace elements (Hg, Se, As, Sb, Cd and Pb) from the IGCC plant, gasifying Illinois No.6 bituminous coal, may exceed the above-mentioned limits. These theoretical calculations were extended to include some other fuels as well as mixture of some of these fuels. The combustion of the product gas in the gas turbine was also considered. These simulations correspond to gasification of the fuel at 850-1050 °C (depending on the fuel) and 18-23 bar pressure. The gas composition was taken from the measured data as far as possible. In the absence of experimental data, a computer code developed for the U-Gas gasifier was used to determine the fuel gas composition. The gas was then cooled to 550 °C in the gas cooler and filtered at this same temperature and burned in the gas turbine with an air ratio of 3.2.

A variety of fuels were considered: biomass, coal, RDF, waste sludge, demolition wood, waste paper, and mixtures of coal or biomass with some of these fuels. Of all the 15 trace metals considered Hg, As, Se, Sb, Cd and Pb are volatile enough to be in the vapour phase in significant (ppm) levels and which may be a cause for concern.

Percent volatilization of each trace metal in the gasifier depends to some extent on the form (compounds) of these metals that are present in the fuel. In coal gasification for almost all these elements, this figure is below 30% except for Hg and Se. However, in the absence of experimental data, 50% and 100% vaporization was assumed for all the 15 trace metals considered to give a conservative range of minimum and maximum possible (although the latter would be highly improbable).

An assumption was made that 50-90% of the volatilized trace elements is removed when the product gas is cooled to 550 °C and filtered, except Hg and Cd for which 10% removal were assumed. In the absence of experimental data, this will give a possible range of trace element emissions from the IGCC plant. The 90% assumption is based on the experimental findings of Grindley et al., who reported removal efficiencies of up to 90% for Cr, Ni, Zn, Cu, Na, K, Mg when the product gas was filtered with an efficiency of 99.9+%. [6]. Again, in the absence of experimental data, 10% removal was assumed for Hg and Cd by this combined mechanism, since these metals are regulated individually as mentioned above. The gaseous emissions of potential health hazard will be most likely associated with these trace elements.

The fuels considered were: Polish coal, peat, wood waste (biomass), fresh wood (biomass), demolition wood, waste paper, sewage sludge, and the mixtures: 33% wood waste and 67% coal, 42% fresh wood and 58% sewage sludge, 65% peat and 35% wood waste, and 95% fresh wood and 5% sewage sludge. The calculations were carried out with 100% of each of the fuels and for the above mixtures. An example of the calculations is shown in Table 1A for Polish coal.

The percent volatilization (in the gasifier) of 50% (minimum) and 100% (maximum) of the trace elements were assumed except for coal for which the minimum values (percentages) were taken from the literature. The percent removal due the combined mechanisms of cooling the product gas to and filtering it at 550 °C, of 50% (minimum) and 90% (maximum) of the volatilized fraction of the trace elements were assumed except for cadmium and mercury for which 10% capture were assumed in all the ten cases. Hence, fuel minimum combined with filter minimum corresponds to 50% volatilization in the gasifier and 50% removal, while fuel minimum combined with filter maximum refers to 50% volatilization and 90% capture.

The measured concentrations can be compared to the figures in the four columns in Table 1/A under "after filter". Table 1/B shows the same calculations and emissions for another coal containing much smaller trace elements concentrations. The trace element content of the second coal was taken from the literature. The measured values fall in between the two indicating a strong dependence on the trace element content of the feedstock.

This type of simulation can be used to determine the range of emissions of the 15 trace elements with any given fuel or mixtures of fuels and to decide on which trace metals should be measured. With the second coal used in these calculations (Table 1/B) no measurement of mercury or cadmium would be required since its emissions would not exceed 0.05 mg/nm^3 even if 100% of the coal-bound mercury were to be emitted to the atmosphere, thus saving cost and effort.

EXPERIMENTAL

The emissions of nine trace elements were studied in conjunction with pressurized gasification tests at the 15 MW_{th} pilot plant. Figure 1 shows a schematic diagram of the pilot plant with the sampling/ measurement points indicated. The pilot plant has been described in detail in the previous Liekki Vuosikirjat. The emissions of nine selected trace elements were measured during one of the setpoints of the pressurized gasification pilot tests. Polish coal was gasified at around 1000°C and the product gas was cooled to about 560°C in a fire-tube type gas cooler. The product gas was filtered at 560°C using two-layered, rigid, porous ceramic candle filters, 1.5 m long and 6 cm in diameter. Some of the operating parameters for the setpoint are given in Table 2 below.

Table 2. Operating conditions during one of the setpoints of PFBG tests

Feedstock	**Polish coal**
Setpoint duration (hr)	**24**
Pressure (bar)	**14**
Bed temp (C)	**997**
Freeboard temp (C)	**1024**
Filter temp (C)	**561**
Coal feed rate (g/s)	**385**
Product gas flow rate (g/s)	**1503**
Gasifier discharge (g/s)	**81.8**
Filter (Fines) discharge (g/s)	**51.5**

Samples were collected from the in-going streams (fuel, sorbent) and from the out-going streams (bottom ash, filter ash) as well as the volatilized fraction in the vapor phase after the HTHP filter unit. The sampling system is shown in Figure 2 and is described in detail elsewhere [7].

The measured concentrations of 9 trace elements in the vapor- phase are given in Table 3. The concentrations of the trace metals Cd, Pb, As, Co, Se, V and Sb are quite low, while those of mercury and copper are rather high. It must remembered though that the emissions from an IGCC plant will be significantly lower than these figures since the product gas is diluted with 300-400% air during combustion in the gas turbine. The measurements included Ni, V, and Mn but the concentrations of these were unrealistically high due to the abrasion of stainless steel components coming into contact with the product gas at high (> 900 °C) temperatures. As a result these are not included in Table 3.

Table 3. Concentrations of nine trace elements in the vapor phase in the product gas (ppb-wt) after HTHP filter unit

T °C	Hg ppb	Cd ppb	Pb ppb	As ppb	Co ppb	Se ppb	Cu ppb	V ppb	Sb ppb
552	133	5	<3	<5	87	23	425	44	<10
551	100	<1	<2	8	123	12	285	104	<6

The sampling system has since been modified in co-operation with Imatran Voima Oy / Radian Corporation and the Technical Research Centre of Finland (VTT). A modified version of EPA 29 method will be used in the next gasification tests with provisions made to capture aerosols of tarry material which may contain any one of the volatilized trace elements. Moreover, a set of active-carbon filter-tubes will be added to enable a more accurate measurement of the volatilized mercury in the product gas. It must be remembered that the trace element species emitted from the stack are not necessarily those that exit from the gasifier. They may undergo chemical change and may be bound in different forms after the combustion stage.

The solid samples collected from the same set point, were analysed and the results are given in Table 4. There is clear evidence of volatile trace element enrichment on smaller (filter fines) particles. The average particle size of the latter was typically 20-30 μm compared with the bottom ash particles which were in the 0.5-5.0 mm size range.

Table 4. Trace element concentrations of solid samples

Trace metal	Feed (Ash)* ppm-wt	Bottom ash ppm-wt	CF fines ppm-wt	Sulfider bed ppm-wt
As	40	40	80	<5
Cd	13	4	2	43
Cr	240	360	220	<200
Pb	100	40	480	8
V	530	330	1080	<7
Co	140	100	250	<3
Ni	210	140	450	<100
Cu	270	280	420	20
Sb	7	10	21	6
Mn	590	510	610	<200

* Ashing temperature 550 C, microwave digestion, AAS-analysis

The leachability of six trace elements (Cr, As, Se, Hg, Cd, and Hg) from the gasifier bottom ash and filter ash were investigated by EPA Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) analyses. The samples used in these analyses were combined samples during the same set point. The results shown in Table 5 indicate that all the concentrations are well below the toxicity regulatory levels.

Table 5. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) Analyses results

Trace metal	Bottom ash mg/l	CF fines mg/l	EPA regulatory limit mg/l
Cr	0.0009	0.0007	5.0
As	0.011	<0.008	5.0
Se	<0.006	<0.006	1.0
Cd	<0.0006	0.06	1.0
Hg	<0.04	<0.04	0.2
Pb	<0.005	0.05	6.0

To control toxic trace element emissions in a simplified IGCC system, the effluent streams of the IGCC system should be characterized. A reliable sampling/measurement system has been built to enable accurate mass balance closures for the trace elements which are considered a source of health hazard and the emissions of which are being regulated world-wide. The effectiveness of the hot gas cleanup devices employed in the IGCC system (such as HTHP ceramic filters to control the particulate emissions) to remove also some of the volatilized trace elements is under investigation.

REFERENCES

1- Helble, J. J., Mojtahedi, W., Lyyränen, J., Jokiniemi, J. and Kauppinen, E. 1996. Trace Element Partitioning During Coal Gasification. Fuel, Vol. 75, No. 8, pp. 931-939.

2- Helble, J. J., Mojtahedi, W., Lyyränen, J., Jokiniemi, J. and Kauppinen, E. 1995. Trace element partitioning during coal gasification. Journal of Aerosol Science, Vol. 26, Supplement 1, p. 215.

3- Lind, T., Kauppinen, E. and Jokiniemi, J.K. 1993. Aerosol particle characteristics from pressurized fluidized bed coal gasification. Proc. The Fifth Finnish National Aerosol Symp. June 1-3, 1993, p. 87.

4- Benson, S.A., et al. 1995. Trace Metal Transformations in Gasification. Proc. Advanced Coal-Fired Power Systems '95 Review meeting, Vol. II, (DOE/METC-95/1018), p. 559-572.

5- Williams, W.A. and Behrens, G.P. 1995. A study of trace substance emissions from a coal-fired gasification plant. Proceedings EPRI/DOE International Conf. on Managing Hazardous and Particle Air Pollutants. Toronto, Canada. August 15-17, 1995. Volume 2.

6. Grindley, T. and Logan, R.G. 1988. The removal of impurities from hot coal-derived gas by filtration. Presented at ACS Third Chemical Congress of North American Continent, Toronto, Ontario, Canada, June 5-11, 1988.

7. Mojtahedi, W. and Salo, K. 1996. Fate of a few trace elements in pressurized fluidized-bed gasification and hot gas cleanup. Proc. 13 th Annual International Pittsburgh Coal Conf., Pittsburgh, PA, USA, pp. 61-67.

Table 1/A

TRACE ELEMENT EMISSION CALCULATION

Fuels:	coal Polish		trace elements in product gas vapour phase								emitted trace elements in flue gas after HRSG			
moist (AF), %	5		after gasifier / before filter		at 550 C removed in HTHP filter		after filter							
ash, %db	12.77						(fuel min - filter max)	(fuel min - filter min)	(fuel max - filter min)	(fuel max - filter max)	(fuel min - filter max)	(fuel min - filter min)	(fuel max - filter min)	(fuel max - filter max)
Trace elemts	mg/kg fuel db	vaporized min,%	ppmw min	ppmw max	% min	% max	ppmw	ppmw	ppmw	ppmw	mg/m3n; ppb	mg/m3n; ppb	mg/m3n; ppb	mg/m3n; ppb
As	0.434	60	0.059	0.098	50	90	0.030	0.006	0.049	0.010	0.007; 7	0.001; 1.400	0.012; 12	0.002; 2
Cd	0.089	40	0.008	0.020	10	10	0.007	0.007	0.018	0.018	0.002; 1.729	0.002; 1.729	0.004; 4	0.004; 4
Co	0.677	10	0.015	0.153	50	90	0.008	0.002	0.077	0.015	0.002; 2	0.000; 0.364	0.018; 18	0.004; 4
Cu	2.171	10	0.049	0.492	50	90	0.025	0.005	0.246	0.049	0.006; 5.832	0.001; 1.166	0.058; 58	0.012; 12
Cr	2.082	10	0.047	0.472	50	90	0.024	0.005	0.236	0.047	0.006; 5.592	0.001; 1.118	0.056; 56	0.011; 11
Hg	0.013	90	0.003	0.003	10	10	0.002	0.002	0.003	0.003	0.001; 0.556	0.001; 0.556	0.001; 0.618	0.001; 0.618
Mn	25.540	2	0.116	5.790	50	90	0.058	0.012	2.895	0.579	0.014; 14	0.003; 3	0.686; 686	0.137; 137
Mo	0.140	5	0.002	0.032	50	90	0.001	0.000	0.016	0.003	0.000; 0.189	0.000; 0.038	0.004; 3.774	0.001; 0.755
Ni	3.065	10	0.069	0.685	50	90	0.035	0.007	0.347	0.069	0.008; 8	0.002; 1.647	0.082; 82	0.016; 16
Pb	4.086	20	0.185	0.926	50	90	0.093	0.019	0.463	0.093	0.022; 22	0.004; 4	0.110; 110	0.022; 22
Sb	0.204	30	0.014	0.046	50	90	0.007	0.001	0.023	0.005	0.002; 1.647	0.000; 0.329	0.005; 5	0.001; 1.098
Se	0.166	80	0.030	0.038	50	90	0.015	0.003	0.019	0.004	0.004; 3.568	0.001; 0.714	0.004; 4	0.001; 0.892
Sn	25.923	50	2.938	5.877	50	90	1.469	0.294	2.938	0.588	0.348; 348	0.070; 70	0.696; 696	0.139; 139
Zn	3.448	10	0.078	0.782	50	90	0.039	0.008	0.391	0.078	0.009; 9	0.002; 2	0.093; 93	0.019; 19
V	4.853	10	0.110	1.100	50	90	0.055	0.011	0.550	0.110	0.013; 13	0.003; 3	0.130; 130	0.026; 26
tot.other met.	68.524		3.618	15.534			1.809	0.362	7.767	1.553	0.429; 429	0.086; 86	1.841; 1.841	0.368; 368

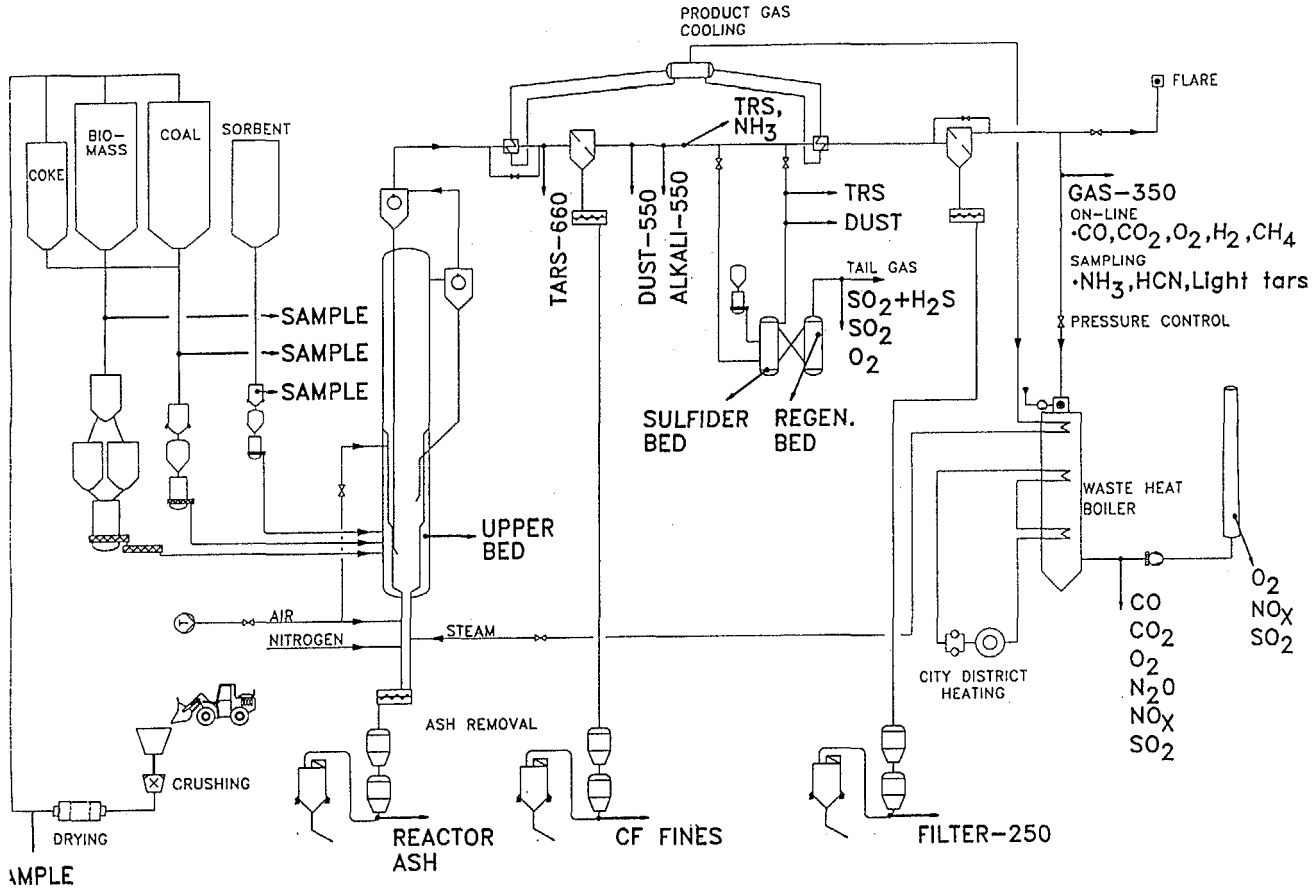
Note: total other metals: Sb+Pb+Cr+Cu+Mn+V+Sn+As+Ni+Se,
max vaporized amount is 100%

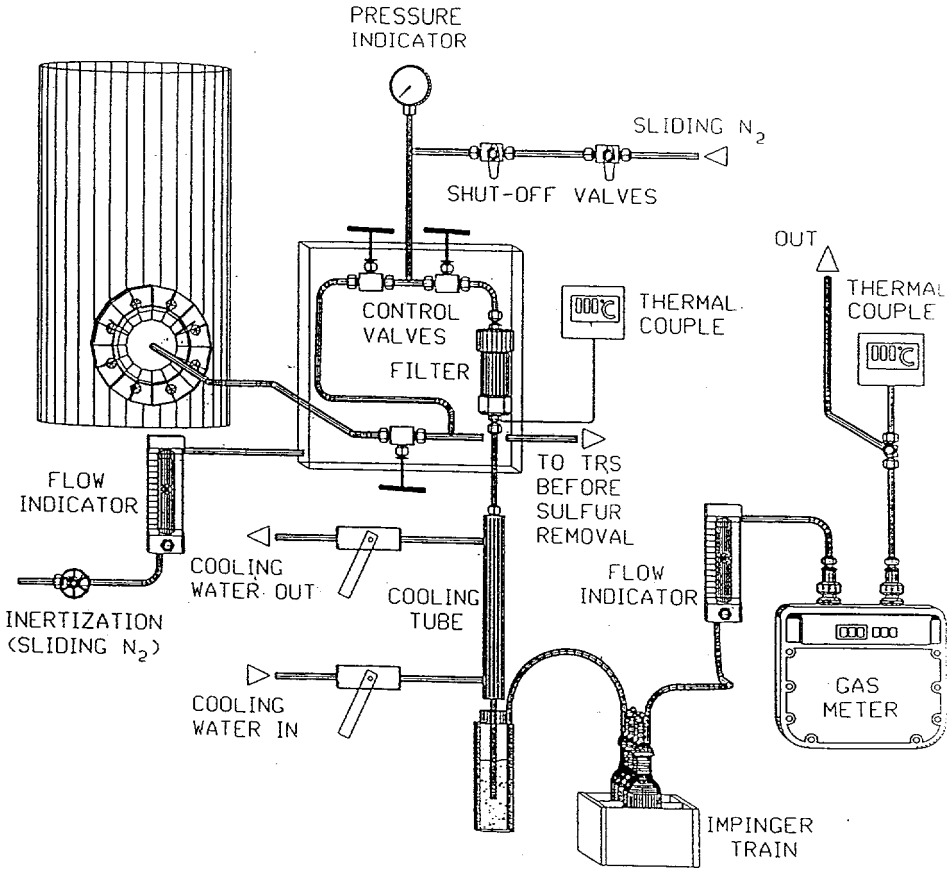
Table 1/B

TRACE ELEMENT EMISSION CALCULATION

Fuels:	coal Polish		trace elements in product gas vapour phase								emitted trace elements in flue gas after HRSG			
moist (AF), %	5		after gasifier / before filter		at 550 C removed in HTHP filter		after filter							
ash, %db	12.77						(fuel min -	(fuel min -	(fuel max -	(fuel max -	(fuel min -	(fuel min -	(fuel max -	(fuel max -
Trace elemts	mg/kg fuel	vaporized	ppmw	ppmw	%	%	filter max)	filter min)	filter min)	filter max)	filter max)	filter min)	filter min)	filter max)
	db	min,%	min	max	min	max	ppmw	ppmw	ppmw	ppmw	mg/m3n; ppb	mg/m3n; ppb	mg/m3n; ppb	mg/m3n; ppb
As	5.108	60	0.695	1.158	50	90	0.347	0.069	0.579	0.116	0.082; 82	0.016; 16.467	0.137; 137	0.027; 27
Cd	1.660	40	0.151	0.376	10	10	0.135	0.135	0.338	0.339	0.032; 32.111	0.032; 32.111	0.080; 80	0.080; 80
Co	17.878	10	0.405	4.053	50	90	0.203	0.041	2.026	0.405	0.048; 48	0.010; 9.606	0.480; 480	0.096; 96
Cu	34.479	10	0.782	7.816	50	90	0.391	0.078	3.908	0.782	0.093; 92.628	0.019; 18.526	0.926; 926	0.185; 185
Cr	30.648	10	0.695	6.948	50	90	0.347	0.069	3.474	0.695	0.082; 82.336	0.016; 16.467	0.823; 823	0.165; 165
Hg	1.300	90	0.265	0.295	10	10	0.239	0.239	0.265	0.265	0.057; 56.577	0.057; 56.577	0.063; 62.863	0.063; 62.863
Mn	75.343	2	0.342	17.080	50	90	0.171	0.034	8.540	1.708	0.040; 40	0.008; 8	2.024; 2 024	0.405; 405
Mo	0.000	5	0.000	0.000	50	90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000; 0.000	0.000; 0.000	0.000; 0.000	0.000; 0.000
Ni	26.817	10	0.608	6.079	50	90	0.304	0.061	3.040	0.608	0.072; 72	0.014; 14.409	0.720; 720	0.144; 144
Pb	12.770	20	0.579	2.895	50	90	0.289	0.058	1.447	0.289	0.069; 69	0.014; 14	0.343; 343	0.069; 69
Sb	0.894	30	0.061	0.203	50	90	0.030	0.006	0.101	0.020	0.007; 7.204	0.001; 1.441	0.024; 24	0.005; 4.803
Se	0.000	80	0.000	0.000	50	90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000; 0.000	0.000; 0.000	0.000; 0	0.000; 0.000
Sn	0.000	50	0.000	0.000	50	90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000; 0	0.000; 0	0.000; 0	0.000; 0
Zn	0.000	10	0.000	0.000	50	90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000; 0	0.000; 0	0.000; 0	0.000; 0
V	67.681	10	1.534	15.343	50	90	0.767	0.153	7.671	1.534	0.182; 182	0.036; 36	1.818; 1 818	0.364; 364
tot.other met.	253.740		5.295	57.522			2.647	0.529	28.761	5.752	0.627; 627	0.125; 125	6.817; 6 817	1.363; 1 363

Note: total other metals: Sb+Pb+Cr+Cu+Mn+V+Sn+As+Ni+Se,
max vaporized amount is 100%


PRODUCT GAS COOLING
FLARE
TRS, NH_3
TRS
DUST
GAS-350
ON-LINE
$\cdot CO, CO_2, O_2, H_2, CH_4$
SAMPLING
$\cdot NH_3$, HCN, Light tars
PRESSURE CONTROL
TAIL GAS
SO_2+H_2S
SO_2
O_2
TARS-660
DUST-550
ALKALI-550
SULFIDER BED
REGEN. BED
COKE
BIO-MASS
COAL
SORBENT
SAMPLE
SAMPLE
SAMPLE
UPPER BED
WASTE HEAT BOILER
AIR
NITROGEN
STEAM
CITY DISTRICT HEATING
CO
CO_2
O_2
N_2O
NO_X
SO_2
O_2
NO_X
SO_2
ASH REMOVAL
CRUSHING
DRYING
AMPLE
REACTOR ASH
CF FINES
FILTER-250



Vapor-phase trace elements sampling unit

Y53 Keraamisten suodinmateriaalien testaus PCFB-koelaitoksessa

Foster Wheeler Energia Oy
Karhulan Tutkimus- ja kehityskeskus
PL 66
48601 KARHULA

Puhelin: 010 393 11
Telefax: 010 393 3309

Vastaava johtaja: DI Reijo Kuivalainen
puh: 010 393 3330
e-mail : reijo_kuivalainen@fwc.com

Tutkijat: DI Timo Eriksson
DI Pekka Lehtonen
DI Juha Tiensuu

Hankkeen kokonaiskesto : 1.11.1995-31.12.1996

Liekki 2 -rahoitus vuonna 1996 : 2 328 000 mk
Oma rahoitus vuonna : 6 672 000 mk

ABSTRACT : Testing of ceramic filter materials at the PCFB Test Facility

Pressurized Circulating Fluidized Bed (PCFB) combustion technology has been developed in Karhula, Finland since 1986. In 1989, a 10 MW PCFB test facility was constructed. The test facility has been used for performance testing with different coal types through the years 1990-1994 for obtaining data for design and commercialization of the high-efficiency low-emission PCFB combustion technology.

The main objective of the project Y53 was to evaluate advanced candle filter materials for the Hot Gas Clean-up Unit (HGCU) to be used in a commercial PCFB Demonstration Project. To achieve this goal,

the selected candle materials were exposed to actual high temperature, high pressure coal combustion flue gases for a period of 1000-1500 h during the PCFB test runs. The test runs were carried out in three test segments in Foster Wheeler's PCFB test facility at the Karhula R&D Center.

An extensive inspection and sampling program was carried out after the second test segment. Selected sample candles were analyzed by the filter supplier and the preliminary results were encouraging. The material strength had decreased only within expected range. Slight elongation of the silicon carbide candles was observed, but at this phase the elongation can not be addressed to creep, unlike in the candles tested in 1993-94.

The third and last test segment was completed succesfully in October 1996. The filter system was inspected and several sample candles were selected for material characterization. The results will be available in February - March 1997.

1. JOHDANTO

Projektissa tutkitaan kivihiilen paineistetun kiertoleijupolton (PCFB) savukaasujen kuumapuhdistukseen soveltuvia keraamisia suodinmateriaaleja ja tavoitteena on valita PCFB-demostraatiolaitoksessa mahdollisesti käytettävä suodintyyppi.

Projektiin päävaiheet ovat testattavien suodinmateriaalien valinta ja esitarkastus, kolmeen jaksoon jakautuvat koeajot ja niihin liittyvät jälkitarkastukset, sekä altistettujen suodinelementtien materiaalianalyysit ja laboratoriokokeet. Projekti alkoi vuonna 1995, ja sen koajot saatettiin loppuun vuoden 1996 aikana. Suodinmateriaalien analyysit ja laboratoriotutkimukset jatkuvat vielä vuonna 1997 suotimen valmistajan toimesta.

2. TULOKSET

2.1 Suodinmateriaalit

Suodinmateriaalikokeen valmisteluvaiheessa kevään ja kesän 1995 aikana käytiin yhteistyössä projektikumppanien kanssa läpi joukko tarjolla olevista mahdollisista suodinmateriaaleista.

Esianalyysien perusteella valittiin neljä suodinkynttilätyyppiä Karhulan PCFB-koelaitoksella tehtäviä pitkäaikaiskokeita varten. Koeohjelmaan valitut materiaalit olivat :

- Schumacher Dia Schumalith FT-20 (piikarbidi)
- Pall 326 (piikarbidi)
- 3M CVI-SiC (kuituvahvisteinen komposiitti, piikarbidi)
- Coors P-100A-1 (alumiinioksidi/mulliitti)

2.2 Koejärjestelyt

Ennen kynttilöiden asentamista niille tehtiin tarkastus, jossa tutkittiin niiden mittatarkkuus sekä mahdolliset pintaviat. Ultraäänimittauksella selvitettiin mahdolliset sisäiset vauriot. Suotimeen asennettaviksi valittiin ainoastaan mittatoleranssit täyttäviä kynttilöitä.

Testattavat suodinmateriaalityypit asennettiin PCFB-koelaitoksen suotimen kolmelle tasolle siten, että piikarbidisuodattimet sijaitsivat ylimmällä ja keskimmäisellä tasolla. Alimmalle tasolle sijoitettiin alumiinioksidi/mulliitti (Coors) ja komposiittikynttilät (3M). PCFB-koelaitoksen prosessikaavio tärkeimpine apulaitteineen on esitetty kuvassa 1.

Toisen koejakson jälkeen kesällä 1996 suodinkynttilät irroitettiin tarkistusmittauksia ja materiaali-analyysejä varten. Kolmatta koejaksoa varten suodinyksikköön asennettiin sekä ensimmäisissä koejaksoissa käytettyjä että täysin käyttämättömiä kynttilöitä.

2.3 Koeajojen tulokset

Projektin koeajot suoritettiin kolmessa jaksossa. Koejaksot ajettiin marras-joulukuussa 1995 (1. jakso), helmi-maaliskuussa 1996 (2. jakso) sekä elo-lokakuussa 1996 (3. jakso). Kokeessa käytettyjen polttoaineen ja kalkkikivien analyysit ilmenevät kuvan 2 taulukosta. Suotimen paine koeajojen aikana on ollut keskimäärin 11 bar ja lämpötila 850°C. Tärkeimmät suotimen ajoparametrit on koottu taulukkoon kuvassa 3.

Kuvassa 4 on esitetty tyypillinen suotimen paine-erokäyttäytyminen kivihiilen polton aikana. Säännöllinen pulssipuhdistus palauttaa suotimen paine-eron vakaana pysyvälle pohjatasolle. Paine-eron

pohjataso määräytyy savukaasun virtausnopeuden funktiona, ja paine-ero ennen puhdistuspulssia riippuu kaasun pölypitoisuudesta ja puhdistuspulssien väliajan pituudesta. Koeajon aikana suodatetun savukaasun pölypitoisuus jäi alle mittaustarkkuuden.

Toisen koejakson jälkeen suodinyksikölle tehtiin ennakkosuunnitelmien mukaisesti laaja välitarkastus, jonka yhteydessä otettiin jatkoanalyysejä varten kattava valikoima näytteitä sekä eri suodinkynttilöistä että suotimien pinnalla olleesta tuhkakakusta.

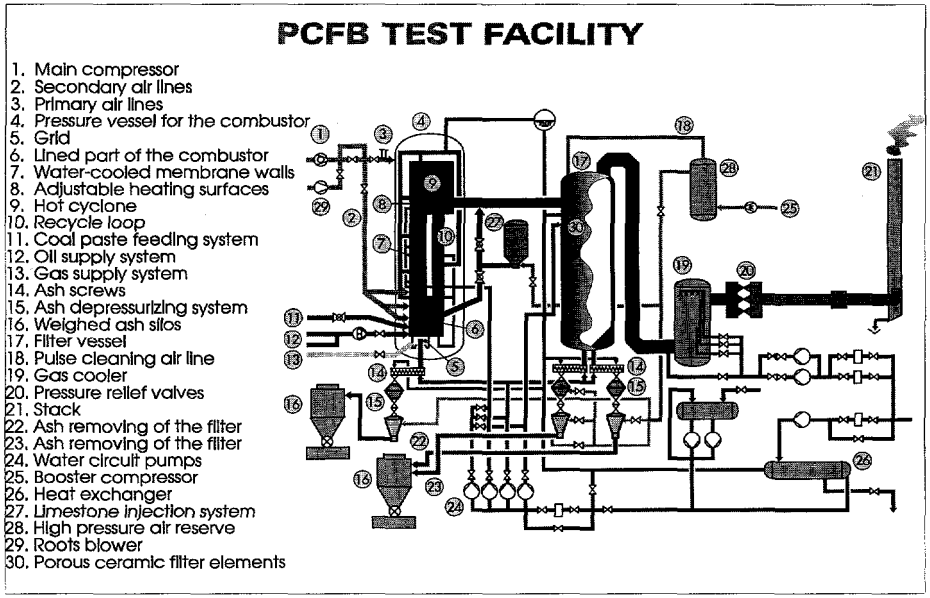
Välitarkastuksen yhteydessä otettujen näytekynttilöiden mitat tarkastettiin virumisilmiöiden havaitsemiseksi ennen näytekappaleiden valmistusta lujuustestejä varten. Mittausten perusteella suodinelementtien virumista ei kertyneellä altistusjaksolla ollut tapahtunut. Lujuustestien tuloksen osoittivat materiaalien lujuuden hieman laskeneen koeajon aikana. Välianalyysien tulokset olivat kuitenkin rohkaisevia, ja merkittävää edistystä materiaalien kestävyydessä on saatu aikaan verrattuna edellisessä tutkimusprojektissa mukana olleisiin materiaaleihin.

Kolmannen koejakson jälkeen suotimelle tehtiin niinikään kattava lopputarkastus. Kaikkien suodinkynttilöiden mitat tarkastettiin ja valittujen seurantakynttilöiden painehäviöt mitattiin. Mittauksissa piikarbidikynttilöiden havaittiin hieman pidentyneen. Havaitut venymät olivat kuitenkin niin pieniä, että ennen varsinaisia materiaalianalyysejä ei voida vetää johtopäätöksiä, onko kyseessä viruminen vai esimerkiksi jokin kertaluonteinen ilmiö. Muissa kynttilälaaduissa ei havaittu vastaavia muutoksia. Materiaalianalyysit saadaan tehtyä helmi-maaliskuussa 1997.

3. JATKOSUUNNITELMAT

Vuoden 1997 koeajojen aikana varmennetaan tämän projektin tulokstet Floridaan rakennettavalla PCFB-demonstraatiovoimalaitoksella käytettävillä syötemateriaaleilla. Lopullinen valinta demonstraatiolaitoksen suodinmateriaaleista tehdään vuoden 1997 kokeiden tulosten perusteella.

Kuva 1. PCFB-Koelaitoksen kaavio



Kuva 2. Koeajojen polttoaine ja kalkkikivet

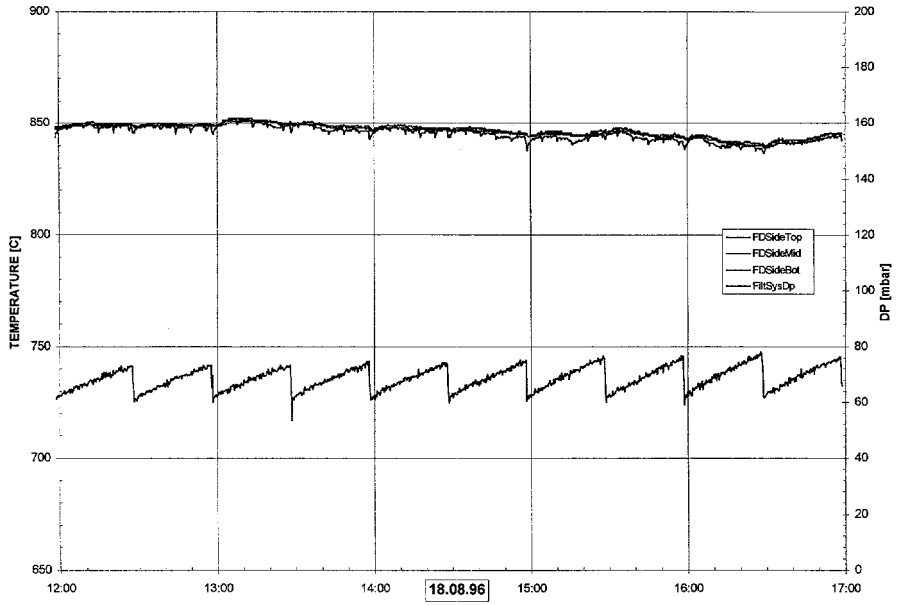
ILLINOIS #6 (SPARTA MINE)		
C	% in d.s.	69.0
O	% in d.s.	9.8
H	% in d.s.	5.07
N	% in d.s.	1.38
S	% in d.s.	3.58
ash	% in d.s.	11.2
Na, total	% in d.s.	0.090
K, total	% in d.s.	0.190
Cl, total	% in d.s.	0.060
HHV	MJ/kg	27.4
LHV	MJ/kg	26.4
fixed carbon	% in d.s.	53.6
volatiles	% in d.s.	35.1
moisture	% as received	12.1

LIMESTONE		LINWOOD	IOWA
Ca	% in d.s.	38.0	38.8
Mg	% in d.s.	0.13	0.28
C	% in d.s.	11.81	11.82
S	% in d.s.	0.12	0.09
Na	% in d.s.	0.006	0.018
K	% in d.s.	0.011	0.030
L.O.I	% in d.s.	43.2	43.2
moisture	% as received	0.1	0.1

Kuva 3. Suotimen toimintaparametrin koejaksojen aikana

Parameter	Unit	SEGMENT 1	SEGMENT 2	SEGMENT 3
Plant load	%	65 - 80	65 - 86	75 - 90
Filter temperature	C	826 - 853	818 - 860	838 - 860
Filter pressure	bar,a	10.7 - 11.1	10.6 - 11.3	10.5 - 10.7
Gas velocity	cm/s	3.5 - 4.1	3.1 - 4.2	3.0 - 3.4
Inlet dust load	ppm - w	12000 - 13500	12000 - 15500	11000 - 12500
Pulse air pressure	bar,a	20.5 - 25.4	25.6 - 31.4	34.3 - 34.9
Pulse interval	min	30	15 - 30	30
DP before cleaning	mbar	117 - 163	108 - 193	74 - 115
DP after cleaning	mbar	90 - 123	79 - 157	61 - 87

Kuva 4. Suotimen paine-ero kivihiilenpolton aikana



5.

MUSTALIPEÄ

SVARTLUT

BLACK LIQUOR

505 Mustalipeän pisaroituminen

Teknillinen korkeakoulu
Energiatekniikan ja ympäristönsuojelun laboratorio
Sähkömiehentie 4
02150 Espoo

Puhelin: (09) 4511
Telefax: (09) 4513418
Internet:
www.hut.fi/English/HUT/Units/EnergyEngineering/Mustalipea/dropfobl.html

Vastaava johtaja: Prof. Carl-Johan Fogelholm
E-mail: carl-johan.fogelholm@hila.hut.fi

Yhdyshenkilö: Ari Kankkunen
E-mail: ari.kankkunen@hut.fi

Tutkijat: Ari Kankkunen
Karel Nieminen
Jerri Laine
Pasi Miikkulainen

Hankkeen henkilötyökuukaudet: v. 1996: 18 htkk ja 1997: 16 htkk

Hankkeen kokonaiskesto: 01.03.1996-31.12.1997

LIEKKI 2 rahoitus vuonna 1996: 400000 mk
Oma rahoitus vuonna 1996: 100000 mk
Muu rahoitus vuonna 1996: 161000 mk

LIEKKI 2 rahoitus vuonna 1997: 400000 mk
Oma rahoitus vuonna 1997: 50000 mk
Muu rahoitus vuonna 1997: 100000 mk

Abstract: Drop formation of black liquor spraying

Black liquor is a spent liquor of the pulp and paper industry. It is burned in kraft recovery boilers for chemical and energy recovery. The high dry solids content and viscosity of black liquor require a high spraying temperature. This affects the performance of the boiler. Kraft recovery boiler deposit formation, emissions and chemical recovery are strongly affected by the drop size and the velocity of the black liquor spray formed by a splashplate nozzle.

The sheet breakup mechanism is studied with a system based on a video and image-analysis. The drop size of mill-scale nozzles was measured also with an image-analysis-system. Measurements were carried out in a spray test chamber.

The sheet breakup mechanism and drop size tests were carried out both below and over the boiling point of black liquor. Special attention was paid to the effect of flashing on drop formation. Temperature increase normally decreases drop size. In the temperature where the wavy-sheet disintegration changes to perforated-sheet disintegration the drop size increases. Spray velocity rises when the temperature is increased above the boiling point

1. Johdanto

Mustalipeä on soodakattilassa poltettava selluprosessin jäteliemi. Mustalipeää poltetaan soodakattilassa siinä olevien kemikaalien ja energian talteenottamiseksi. Hallitun palamisen edellytyksenä on, että pisarakoko on sopiva ja lisäksi pisarakokojakautuman leveyden tulee ilmeisesti olla mahdollisimman pieni. Mustalipeä syötetään tulipesään tapahtuu useimmiten lusikkasuuttimen avulla. Pisaroiden palamiskäyttäytyminen määräytyy niiden suunnan, lähtönopeuden ja koon perusteella. Palamiskäyttäytymiseen vaikuttavat myös mustalipeän koostumus, ilmansyöttötapa ja kattilan virtauskenttä. Kattilan likaantumiseen, suolasulan koostumukseen ja kattilan energiahyötysuhteeseen voidaan vaikuttaa palamisen ohjailulla. Lisäksi kattilan kapasiteettia voidaan kohottaa palamisen hyvällä hallinnalla.

Mustalipeän pisaroitumista on tutkittu Yhdysvalloissa etenkin Institute of Paper Science and Technologyssa, jossa tehdystä työstä on hyvn koosteen laatinut Empie (1995). Suomessa aiheesta on aiemmin tehty diplomitöitä, mm. Mäntyniemi (1987) ja aihepiiriä on tutkittu TKK:lla LIEKKI-tutkimusohjelman puitteissa useiden vuosien ajan 90-luvulla mm. Kankkunen (1996), Helpiö (1996) sekä Helpiö ja Kankkunen (1996).

Pisarakokoa ei soodakattilassa tiedetä mitatun luotettavasti ja soodakattilan ulkopuolella koeruiskutuskammioissa tehtyjä mittauksiakin on vähän. Soodakattilassa pisaroitumistapahtuma ja sen lopputulos voi olla erilainen kuin koeruiskutuskammiossa soodakattilan ulkopuolella.

Mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta on korotettu useilla suomalaisilla tehtailla viime vuosina. Monissa sellutehtaissa kapasiteetin kohottamisen esteenä on

ollut soodakattila. Soodakattilan kapasiteettia on voitu kuitenkin kohottaa korottamalla poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta. Muina syinä kuiva-ainepitoisuuden korottamiseen ovat rikkipäästöjen alentuminen ja parempi energiatalous.

Mustalipeän pisaroitumismekanismit, pisarakoko ja lähtönopeus voivat kuitenkin muuttua kun kuiva-ainepitoisuutta korotetaan. Näin tapahtuu etenkin jos korkeakuiva-aineisen mustalipeän pumppaaminen ja ruiskuttaminen vaatii lämpötilan kohottamista merkittävästi kiehumispisteen yläpuolelle. Aiemmat kokemukset oikeasta ruiskutustavasta eivät tällöin enää päde.

Pisarakoko määrää kuivumis-, pyrolysoitumis- ja palamisnopeuden ja samalla sijainnin, jossa eri kaasut vapautuvat. Myös pisaroiden lentoradat ja suolojen joutuminen tulistinpinnoille sekä kekoon joutuvien pisaroiden kosteus riippuu pisarakoosta. Muita lentoratoihin vaikuttavia tekijöitä ovat pisaroiden lähtönopeus ja suunta sekä luonnollisesti kattilan virtaus- ja lämpötilakenttä.

Ruiskuttamisparametrien hyvällä valinnalla ja hallinnalla voidaan siis vaikuttaa palamisen etenemiseen, kattilan likaantumiseen ja talteensaatavien kemikaalien koostumukseen. Pienet pisarat kulkeutuvat ylöspäin kohoavien kaasuvirtausten mukana tulistin pinnoille, jotka likaantuvat. Pienet pisarat myös palavat nopeasti, jolloin lämpötila suutinten lähellä voi kohota mikäli palamisilma riittää. Korkeissa lämpötiloissa voi syntyä termistä NO_x:ia ja aerosolien syntyminen lisääntyy.

Mikäli ruiskutusparametrit ovat riittävän tarkasti saatavilla voidaan tuloksia hyödyntää tulipesässä pisaroiden palamista laskevien ohjelmien, esim.

Manninen ja Vakkilainen (1996) tai Janka et all (1996) alkuarvoina. Näin voidaan asteittain parantaa tietokonemallien tarkkuutta.

2 Tulokset

2.1 Kiehuminen suutinputkessa

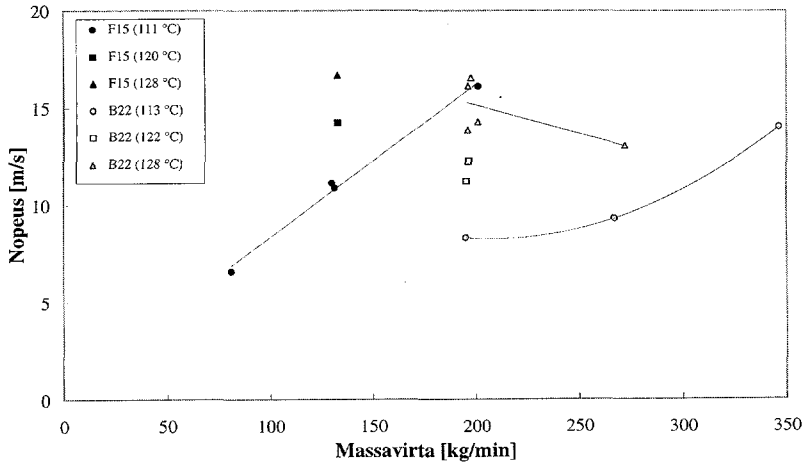
Korkean kuiva-ainepitoisuuden seurauksena mustalipeän lämpötila on ruiskutettaessa usein korkeampi kuin sen kiehumispiste ilmanpaineessa. Kiehuminen alkaa, kun mustalipeänpaine on matalampi kuin mustalipeän höyrynpaine ko. lämpötilassa. Kiehuminen saattaa alkaa mustalipeän ominaisuuksista, lämpötilasta ja virtausolosuhteista riippuen jo lipeärenkaalla, joustavassa letkussa ennen suutinta tai suutinputkessa. Todennäköisimmin paine alenee höyrynpaineen alapuolella suutinputkessa juuri ennen lusikkaa tai suuttimen suuaukossa, jos lämpötila on vain muutamia asteita kiehumislämpötilan yläpuolella. Kiehumisen alkamiskohta putkistossa tai suuttimessa riippuu monista tekijöistä, joihin soodakattilan käyttöhenkilökunta voi vaikuttaa.

Kiehuminen vaikuttaa ruiskutuksen laatuun. Vaikutuksen voimakkuus riippuu mustalipeän ruiskutuksen parametreista; lämpötilasta, massavirrasta ja lipeän ominaisuuksista sekä suuttimen koosta ja geometriasta. Suutin, jonka suuaukko on kuristettu, siirtää kiehumisen alkamiskohtaa lähemmäksi suutinaukkoa verrattuna kuristamattomaan suutinmalliin. Tästä seuraa se, että virtauksen nopeus kiihtyy kuristetulla suuttimella vähemmän, jos olosuhteet muutoin ovat samat kuin kuristamattomalla suuttimella. Koska suuaukon kuristaminen toisaalta kiihdyttää virtausnopeutta, suuttimen geometrian muuttaminen vaikuttaa suihkun lähtönopeuteen tapauskohtaisesti. Luotettava tieto nopeudesta saadaan ainoastaan mittaamalla suihkun lähtönopeus.

Kiehuminen vaikuttaa myös vakioruiskutuspaineella saavutettavaan massavirtaan. Kiehuminen lisää virtausnopeutta ja siten painehäviötä, jolloin massavirta alenee.

2.2 Suihkun nopeus

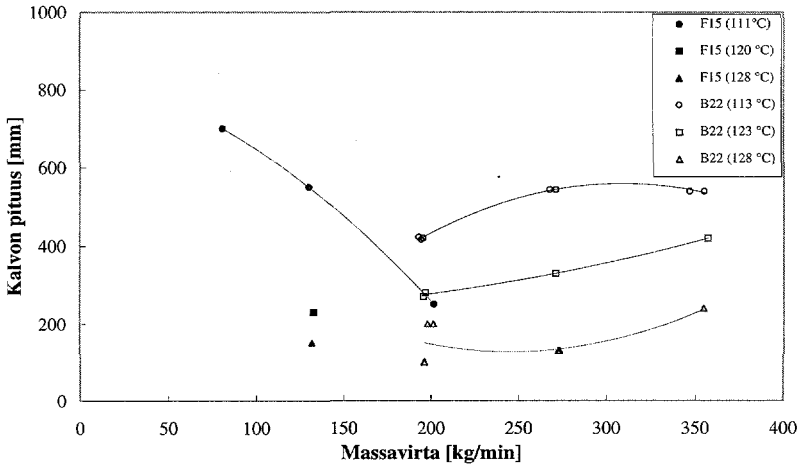
Suihkun nopeus videokameran kaksoisvalotuksen avulla mitattuna ruiskutuskammiossa on esitetty kuvassa 1 lusikalla kuristetulle suuttimelle B22 ja avonaiselle suuttimelle F15. Massavirran kasvattaminen kiihdyttää suihkun nopeutta, kun mustalipeän lämpötila on alle kiehumislämpötilan. Kiehumislämpötilan yläpuolella kiehuminen voi estyä suuremman paineen johdosta ja massavirran lisääminen voi jopa alentaa suihkun nopeutta. Kuvat esittävät suihkun keskilinjaa ja lipeän aineominaisuudet on esitetty liitteessä 1.



Kuva 1 *Suihkun nopeus ruiskutuskammiokokeissa tehdasmittakaavan suuttimille.*

2.3 Kalvon pituus

Kuvassa 2 on esitetty ruiskutuskammiossa mitattu kalvon pituus suuttimille F15 ja B22. Molemmilla suuttimilla kalvo lyhenee, kun lämpötilaa kohotetaan. Suuttimen F15 kalvon pituus lyhenee, kun massavirtaa kohotetaan, mutta suuttimen B22 kalvon pituus kasvaa, kun massavirtaa kohotetaan. Kalvon pituuden kasvaminen aiheutuu suuttimen B22 pienestä lusikkakulmasta ja pienestä lusikasta. Kalvon pituus vaikuttaa kalvon rikkoutumismekanismiin, lämmönsiirtoon kalvon ja ympäristön välillä sekä näiden seurauksena pisarakokoon.



Kuva 2 *Mustalipeäkalvon pituus suihkun keskilinjalla.*

2.4 Kalvon rikkoutumismekanismi

Koeruiskutuskammiossa suoritetuista tehdasmittakaavan suuttimilla mustalipeällä toteutetuista ruiskutuskokeista on analysoitu kalvon hajoamista suuttimille F15 ja B22. Liitteessä 1 on esitetty videokuvia kalvon hajoamisesta

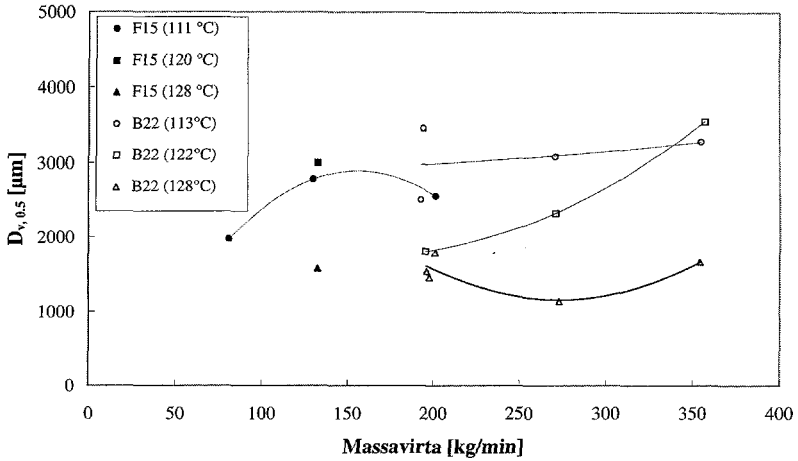
Kunkin kuvan korkeus on 1 m. Liitteen taulukossa 1 on esitetty kummallekin suuttimelle hajoamismekanismi eri lämpötiloissa ja eri massavirroilla. Lämpötilan ja massavirran ollessa alhaisia on vallitsevin kalvon rikkoutumismekanismi aallonmuodostus. Lämpötilan tai massavirran kasvaessa lisääntyy kalvon reikiintyminen. Lämpötilan ollessa noin 120 °C tapahtuu kalvonhajoamismekanismissa muutos ja kiehuminen vaikuttaa oleellisesti kalvon hajoamiseen.

2.5 Kalvon paksuus

Kalvon paksuus molemmille suuttimille lusikan laidalla mitattiin tilavuusvirran ja nopeuden avulla. Kalvon paksuudeksi lusikan laidalla saatiin suuttimella F15 0,7-1,8 mm ja suuttimella B22 1,3-8,1 mm. Kalvon rikkoutumiskohdassa kalvon paksuus vaihteli vastaavasti 0,2-0,5 mm ja 0,2-1,1 mm eli on melko sama molemmilla suuttimilla. Lämpötilan kohottaminen alentaa kalvon paksuutta.

2.6 Pisarakoko

Pisarakoko eri massavirroilla on kuva-analyysilaitteistolla mitattuna esitetty kuvassa 3. Pääsääntöisesti lämpötilan kohottaminen pienentää pisarakokoa, mutta lämpötilassa 120 °C:een läheisyydessä pisarakoko on tietyillä massavirroilla suurempi kuin muiden mitattujen lämpötilojen tapauksissa. Poikkeama liittyy kalvon rikkoutumismekanismiin ja rihmoittumiseen.



Kuva 3 *Pisarakoko massavirran muuttuessa suihkun keskilinjalla.*

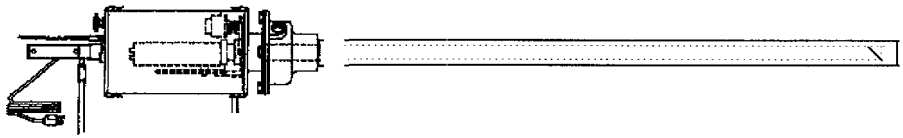
2.7 Rihmoittuminen

Rihmoittumista koeruiskutuskammiossa on analysoitu tietokoneohjelmalla Pisara 2. Epäpyöreiden kappaleiden ja rihmojen määräksi on esimerkkiajossa saatu lukumääräprosentteina 9-35 % partikkelien kokonaislukumäärästä. Rihmojen lukumäärä kasvaa kun lämpötilaa kohotetaan 111 °C:sta 120 °C:een. Rihmoittumisen määrää pisaroiden joukossa ei vielä kuitenkaan ole systemaattisesti tutkittu.

3 Tulipesäendoskooppi

Suomen Akatemian avustuksella on rakennutettu tulipesän sisällä tapahtuvaan videointiin soveltuva endoskooppi (Kuva 4). Endoskoopin optiikkaa jäähdytetään ja pidetään puhtaana paineilman avulla. Myös endoskoopin ympärillä oleva suojakuori on ilmajäähdytteinen. Kuva-ala on noin 20 cm x 30

cm puolen metrin etäisyydellä endoskoopista. Laite soveltuu parhaiten mustalipeäkalvon ominaisuuksien tutkimiseen. Mahdollisesti laitteella pystytään määrittämään partikkelikokoja ja muotoja tulipesässä tai sopivissa olosuhteissa jopa seuraamaan kuivumisen, pyrolysoitumisen ja palamisen vaiheita.



Kuva 4 *Tulipesäendoskooppi, jonka kotelossa kamera ja aukonsäädin sijaitsevat. Tulipesän sisälle työnnettävä putkiosa on paineilmajäähdytteinen. Putken pituus on 3 m ja ulkohalkaisija 73 mm.*

4 Tutkimussuunnitelma vuodelle 1997

Tutkimus jatkuu projektina LIEKKI 2-518 ja sen nimi on "Mustalipeän pisaroituminen tulipesässä". Tarkoituksena on valita yksi soodakattila, jonka ruiskutustapojen, palamisen ja likaantumisen välistä yhteyttä tutkitaan tarkemmin. Yhteistyökumppaneina toimivat Åbo Akademi, Ahlstrom Machinery ja Kvaerner Pulping. Lisäksi tulipesäendoskoopin avulla aiotaan kuvata useilla kattiloilla mustalipeäkalvon hajoamista. Näin saadaan tietoa pisaroitumistapahtumasta todellisissa olosuhteissa eri suuttimilla ja lipeillä. Tuloksia verrataan aiempiin tutkimustuloksiin ja selvitetään mm. mustalipeän lämpötilan vaikutusta pisaroiden lähtönopeuteen. Lisäksi tutkitaan mustalipeän rihmoittumista ja siihen johtavia syitä.

5 Lähdeviitteet

Empie, J. (1995), Kraft Black Liquor Delivery Systems, Final Report, February 1995, DOE/CE/40839--T3, The Insitute of Paper Science and Technology, Atlanta, Georgia.

Janka, K. et all (1996), Soodakattilan kehitystyö, LIEKKI vuosiseminaari, järj. TEKES, Naantali 25.-26.3.1996. LIEKKI-vuosikirja 1996. (Åbo Akademi Report L96-1). toim. J. Matinlinna ja M. Hupa. s. 133-141.

Manninen, J., Vakkilainen, E. (1996), Reduction of Sulphur Emissions from Kraft Recovery Furnace with Black Liquor Heat Treatment. Finnish-Swedish Flame Days 3.-9.1996, Naantali.

Mäntyniemi, J. (1987), Lipeän pisaroituminen pyörre- ja lusikkasuuttimessa. Diplomityö, Tamereen teknillinen korkeakoulu, konetekniikan osasto.

6. Luettelo raporteista ja julkaisuista

Kankkunen, A. (1996), Mustalipeän pisaroituminen lusikkasuuttimessa, Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikanosasto, Energiatekniikan laitos, raportti no 70, Tammikuu 1996. 57 s.

Nieminen, K. (1996), Experiments on black liquor splashplate nozzle performance Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikanosasto, Energiatekniikan laitos, raportti no 71, Helmikuu 1996. 118 s.

Nieminen, K. (1996), Kokeellinen tutkimus mustalipeälusikkasuuttimen toiminnasta, Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikanosasto, Energiatekniikan laitos, raportti no 72, Maaliskuu 1996. 57 s.

Helpiö, T. (1996), Mustalipeän sumutus paineistetussa sumutuskammiossa., Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikanosasto, Energiatekniikan laitos, raportti no 73, Maaliskuu 1996. 37 s.

Kankkunen, A., Helpiö, T., Nieminen, K. (1996), Mustalipeän pisaroituminen, LIEKKI vuosiseminaari, järj. TEKES, Naantali 25.-26.3.1996. LIEKKI-vuosikirja 1996. (Åbo Akademi Report L96-1). toim. J. Matinlinna ja M. Hupa. s. 817-837.

Nieminen, K. (1996), Experiments on Black Liquor Splashplate Nozzle Performance, ILASS 96, 19.-21.6.96, Lund.

Kankkunen, A., Nieminen, K., Helpiö, T. (1996), Black Liquor Droplet Formation on Splashplate nozzles, Finnish-Swedish Flame Days 3.-9.1996, Naantali.

Laine, J. (1996), Mustalipeäpisaran muotojakauma, Teknillinen korkeakoulu, Energiatekniikan ja ympäristönsuojelun laboratorio, elokuu 1996, 40 s.

Helpiö, T., Kankkunen, A. (1996), The effect of black liquor firing temperature on atomization performance, Tappi Journal Vol. 79, No 9, September 1996. s. 158-163.

Kankkunen, A. (1996), Mustalipeän pisaroituminen, Soodakattilapäivät 1996, 10.10.1996, Helsinki.

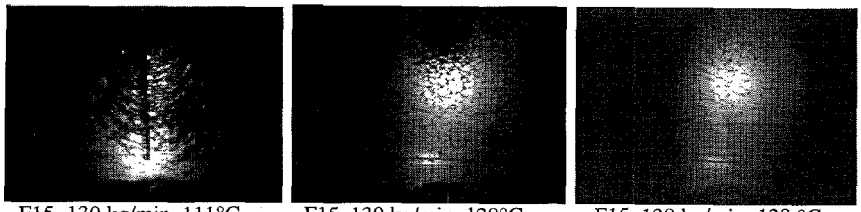
Tulevat raportit

Nieminen, K., Kankkunen, A., Havaintoja mustalipeäkalvon hajoamismekanismeista, Teknillinen korkeakoulu, Energiatekniikan ja ympäristönsuojelun laboratorio.

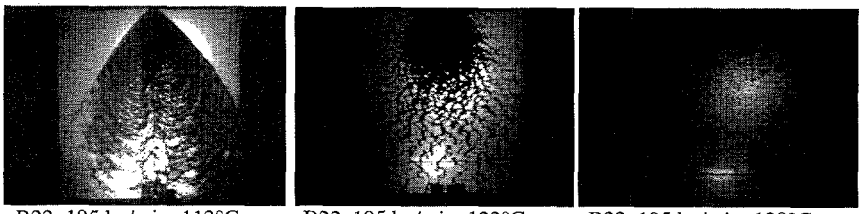
Kankkunen, A., Kiehuminen suutinputkessa, Teknillinen korkeakoulu, Energiatekniikan ja ympäristönsuojelun laboratorio.

Kankkunen, A., Nieminen, K., Black Liquor Sheet Breakup Mechanisms and the Effect on the Droplet Size, ICLASS '97, 18.-22. Aug 97, Korea.

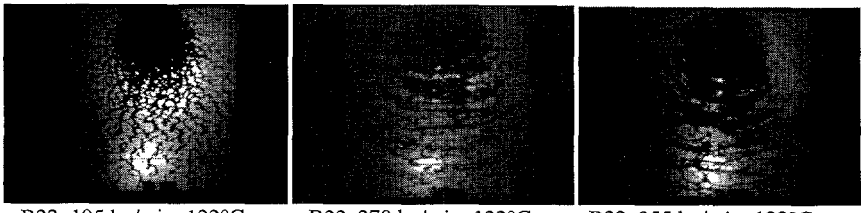
Liite 1 Mustalipeäkalvon hajoamismekanismit



F15, 130 kg/min, 111°C F15, 130 kg/min, 120°C F15, 130 kg/min, 128 °C



B22, 195 kg/min, 113°C B22, 195 kg/min, 122°C B22, 195 kg/min, 128°C



B22, 195 kg/min, 122°C B22, 270 kg/min, 122°C B22, 355 kg/min, 122°C

Taulukko 1 Kalvon hajoamismekanismit (A=aallonmuodostus, R=reikiintyminen, NK=nopeus tai kiehuminen)

	F15 90 kg/min	F15 130 kg/min	F15 190 kg/min	B22 195 kg/min	B22 270 kg/min	B22 355 kg/min
111 °C, 113 °C	A	A+R	A+R	A+R	A+R	A+R
120 °C, 122 °C	A+R	R	R	R	R(+A)	R(+A)
128 °C, 128 °C	NK	R		R	R	R(+A)

Taulukko 2 Mustalipeän ominaisuudet

Lämpötila [°C]	Kuiva-ainepitoisuus [%]	Tiheys [kg/m^3]	Kiehumapiste [°C]	Viskositeetti [mPa·s]	Pintajännitys [mN/m]
113	67	1390	114	56	20-60
122	67	1390	114	~24	-
128	67	1390	114	~17	-

512 MUSTALIPEÄN KOOSTUMUKSEN VAIKUTUS LIPEÄN POLTTO-OMINAISUUKSIIN

Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Soveltavan kemian osasto
Survontie 9
PL 35
40351 Jyväskylä

Puhelin:(014) 602 500
Telefax:(014) 602 501

Vastaava johtaja
ja yhdyshenkilö: Raimo Alén Puhelin:(014) 602 562
E-mail: ralen@tukki.jyu.fi

Tutkijat: Heikki Siistonen
Petteri Malkavaara

Hankkeen henkilötyökaudet: vuonna 1996 8 htkk ja
vuonna 1997 14 htkk

Hankkeen kokonaiskesto: 1.1. - 31.12.1997

LIEKKI 2 -rahoitus yhteensä: 180 000 mk
LIEKKI 2 -rahoitus vuonna 1997: 82 500 mk
Suomen Akatemian rahoitus vuonna1997: 100 000 mk

512 *Influence of the chemical composition on the combustion properties of kraft black liquor*

The aim of this work is to study the combustion properties of kraft black liquors from modified cooking. Both the industrial and laboratory-made black liquors are included. In addition, changes in the combustion properties of the spent liquors obtained by mixing prior to combustion different chlorine-free bleach liquors with black liquor are studied.

1. Johdanto ja kuvaus projektin taustasta:

Nykyaikaisessa selluloosatehtaassa keitto, valkaisu ja keittokemikaalien regenerointi muodostavat kiinteän kokonaisuuden selluloosamassan koko valmistusprosessissa /1-5/. Tämä näkyy mm. yleispyrkimyksenä päästä varsinaisessa keittovaiheessa alhaisiin massan ligniinipitoisuuksiin ilman kyseisen jäännösligniinin "deaktivoitumista" ja kuitutuotteen lujuusominaisuuksien merkittävää menettämistä. Menettelyn avulla voidaan vähentää olennaisesti sekä keittokemikaaleihin nähden suhteellisen kalliiden valkaisukemikaalien käyttöä että tehtaan vähitellen sulkeutuvien nestekiertojen kautta ympäristöön johdettavaa jätevesikuormitusta. Alhainen keittokappa on mahdollista saavuttaa sekä modifioidulla erä- että jatkuvatoimisella keitolla.

Keittomodifikaatiot aiheuttavat konventionaaliseen keittoon nähden tiettyjä muutoksia mustalipeän kemialliseen koostumukseen. Tämän lisäksi soodakattilapolttoon johdettavan jäteliemen koostumus tulee muuttumaan nestekiertojen sulkeutuessa, koska tällöin valkaisun yhteydessä muodostuvat jätevedet poltetaan suuremmaksi osaksi haihdutuksen jälkeen yhdessä mustalipeän kanssa. Muutokset vaikuttavat mitä todennäköisemmin merkittävästi lipeän polttokäyttäytymiseen /vrt. 6-9/. Asiaa ei ole kuitenkaan vielä käsitelty merkittävästi kirjallisuudessa.

Tämän tutkimuksen tavoitteena on selvittää modifioiduissa sulfaattimassakeitoissa muodostuvien mustalipeiden polttokäyttäytymistä. Työhön on valittu lähtömateriaaleiksi sekä viime vuosina käynnistettyjen sulfaattitehtaiden jäteliemiä että laboratoriossa valmistettuja mallilipeitä. Jälkimmäisessä tapauksessa on myös voitu tutkia hallitusti "suljetun kierron tapauksessa" valkaisujäteveden lisäyksen aiheuttamia vaikutuksia. Koetyöskentelyssä on painotettu mustalipeän orgaanisen aineen (ligniini ja alifaattiset karboksyylihapot) koostumuksen ja Åbo Akademin

yksittäispisaramenetelmässä /10/ saatavien lipeän poltto-ominaisuuksien (pyrolyysikaasujen palaminen ja ominaispaisuminen sekä koksinpalaminen) välisiä yhteyksiä. Koetyöskentely on selvästi aikaisempia Jyväskylän yliopistossa tehtyjä LIEKKI-projekteja täydentävä, minkä takia erityisesti mustalipeän orgaaniseen ainekseen liittyvät analyysimenetelmät ovat pitkälle kehitettyjä.

2. Tulokset vuonna 1996:

2.1 Keittotutkimuksista saatavat lipeät:

Tutkimuskokonaisuudessa valmistettiin pilot- ja laboratoriomitassa mustalipeitä sekä analysoitiin niiden kuiva-aineiden koostumukset. Pilot-mitan mäntymustalipeänäytteiden valmistaminen toteutettiin yhteistyössä Lännen Laboratoriot Oy:n ja Sunds Defibrator Pori Oy:n kanssa. Keittoprosessina käytettiin SuperBatch-menetelmää /11,12/, joka sisälsi ennen varsinaista valkolipeällä tapahtuvaa keittoa (taulukko 1, liite I) kaksi peräkkäistä käsittelyvaihetta: Lämpimällä mustalipeällä (80 °C) tehty *impregnointi* (vaiheen jälkeinen saanto 93,3 %) ja kuumalla mustalipeällä (155 °C) tehty esikäsittely (vaiheen jälkeinen saanto 77,5 %). Varsinaisesta keittovaiheesta otettiin kaikkiaan kuusi, eri H-tekijää (830-1820, kappaluvut 11,1-22,6) vastaavaa näytettä. Kyseisten näytteiden lisäksi analysoitiin yksi jatkettua modifioitua keittoa (EMCC) edustava mustalipeänäyte. Mustalipeistä analysoitiin (taulukko 2, liite II) niiden kuiva-ainepitoisuudet ja tiheys sekä kuiva-aineen sisältämän natriumin, kaliumin, rikin, uuteaineiden, alifaattisten karboksyylihappojen ja ligniinin määrät. Lisäksi analysoitiin ligniinin molekyylimassajakauma. Polttokokeet tehtiin Mikael Forssénin ohjaamana Åbo Akademissa.

Tutkitut keitot olivat varsinaisen keittotutkimuksen kannalta merkityksellisiä, mutta niihin pohjautuen voitiin myös todeta tiettyjä lipeän polttokäyttäytymiseen liittyviä yleishavaintoja.

SuperBatch-lipeät paisuivat välillä 30-55 cm^3/g ka, mikä oli hieman korkeampi kuin tutkituista jatkuvatoimisista keittoprosesseista (25-30 cm^3/g ka) ja konventionaalisesta eräkeitosta (30 cm^3/g ka) saadut teolliset lipeät ilman polttoa edeltävää ja paisumista lisäävää lämpökäsittelyä. Yleisesti voidaan myös todeta, että myös tässä tapauksessa /vrt. 13/ keiton (samalla alkaliannostuksella) jatkaminen johtaa suurempaan paisumiseen. Tämä todennäköisesti johtui liuenneen hiilihydraattiaineksen rakenteesta ja toisaalta jäännösalkalitason laskusta. Paisuminen näyttikin korreloivan suhteellisen hyvin hiilihydraattien purkutuotteiden muodostumisen (tutkitaan tarkemmin vuonna 1997) kanssa, mutta myös liuenneella ligniiniaineksella (mm. keskimääräinen molekyylipaino) oli tässä suhteessa merkitystä. Tutkituista ligniinijakeista (<1000, 1000-1500, 1500-3500, 3500-5000, 5000-10000 ja >10000) erityisesti jakeen 1500-3500 (sisälsi eniten eli 21-24 % liuenneesta ligniinistä) osuuden kasvu lisäsi lipeän paisumista. Tulokset olivat tältä osin yhteneviä aikaisemmin tulosten kanssa, jolloin tutkittiin laboratoriokeitoissa valmistettujen ligniinipreparaattien yleistä polttokäyttäytymistä.

Hiilihydraattien purkutuotteilla todettiin olevan suuri vaikutus myös muihin poltto-ominaisuuksiin (tutkitaan tarkemmin vuonna 1997). Samoin tutkituissa tapauksissa kuiva-aineen ligniinipitoisuuden (ja keskimääräisen molekyylipainon) kasvu lisäsi erityisesti pyrolyysi- ja samalla polttoaikaa. Ligniinijakeiden <1000 ja >10000 kasvu vähensi puolestaan pyrolyysiaikaa, joskin tulokset olivat tältä osin ilmeisesti tehtyjen esikäsittelyjen (tapahtui jo merkittävästi keittoreaktioita ym.) takia vaikeasti tulkittavissa.

Edellisten pilot-keittojen lisäksi tehtiin vuonna 1996 laboratoriomitassa lukuisia keittosarjoja, joissa pyrittiin optimoimaan keiton kuluessa annosteltavan alkalin määrää ja laatua (mm. HS^-/HO^--annostuksien suhde) ja jotka johtavat hieman erilaisiin lipeän orgaanisen aineen koostumuksiin. Kyseisistä keitoista saatuja massoja valkaistiin "happikemikaaleilla" (happi, otsoni ja peroksidi) TCF-valkaisujätevesien valmistamiseksi. Vastaavien mustalipeiden ja lipeänäytteiden, joihin on lisätty valkaisujätevesiä ("suljetun valkaisimon simulointi") analysointi ja poltto tehdään vuoden 1997 aikana. Lisäksi laboratoriomitassa valmistettiin tiettyjen eipuupohjaisten kuitumateriaalien delignifiointiin pohjautuvia mustalipeitä.

2.2 Tehdaslipeiden analysointi:

Vuonna 1996 analysoitiin prof. Mikko Hupan kokoamasta "lipeäpankista" valittujen lipeänäytteiden (viisi erilailla valmistettua teollista mäntymustalipeää) sisältämät hiilihydraattien purkutuotteet (alifaattiset karboksyylihapot). Kyseisten lipeiden lisäksi analysoitiin neljä teollista mänty- ja koivusulfaattimustalipeää, jotka saatiin UPM-Kymmene Oy/Wisaforest Oy:ltä (SuperBatch) ja Metsä-Sellu Oy:ltä (Kamyr). Näissä tapauksissa tarkoituksena on myös tutkia valkaisujätevesien (TCF-valkaisusta) vaikutusta lipeiden polttokäyttäytymiseen. Polttokokeet ovat vielä osittain kesken, mutta toistaiseksi käytössä olevat tulokset osoittavat esim. happidelignifioinnista johdettavan jäteliemen lisäyksen kasvattavan lipeän paisumista (Kamyr) 100-150 %. Tulosta voidaan pitää odotettuna happidelignifioinnissa poistuvan oligomeerisen ja lipeän paisumista lisäävän hiilihydraattiaineksen takia. Kyseiset lipeät on myös toimitettu projektisuunnitelman mukaan VTT Energia Espooseen jatkotutkimuksia varten.

Vuoden 1997 aikana pyritään löytämään erityisesti lipeän hiilihydraattiaineksen (pääasiassa alifaattisten karboksyylihappojen) ja lipeän poltto-ominaisuuksien

välisiä yhteyksiä. Samoin mielenkiinto kohdistetaan erityisesti valkaisujätevesien aiheuttamiin vaikutuksiin lipeän poltto-ominaisuuksissa.

3. Luettelo projektin tuottamista raporteista ja julkaisuista:

Raporttiin liittyen on vuonna 1996 pidetty seuraava esitelmä:

Tikka, P.O., Alén, R., Siistonen, H & Svedman, M., "Behaviour of lignocellulosic material during the course of displacement kraft batch cooking of *Pinus sylvestris*", Proc. 4th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Congress Centre, Stresa, Italy, September 8-11, 1996, pp. 87-96.

Tämän ja Jyväskylän yliopiston aikaisempien LIEKKI-projektien tuloksia tarkastellaan myöhemmin kokonaisuutena. Tällöin pyritään valmistelemaan kaksi sekä lipeän komponenttien että sen lipeän kuiva-aineen kemiallisen rakenteen ja poltto-ominaisuuksien välisiä korrelaatiota käsittelevää artikkelia.

4. Tutkimussuunnitelma vuodelle 1997:

i) Pilot- ja laboratoriokeitot:

- Laboratoriokeittoja jatketaan (mukaan myös ei-puupohjaisia raaka-aineita),
- laboratoriomustalipeiden yksityiskohtainen analysointi,
- polttokokeiden teettäminen sekä
- korrelaatiotarkastelut.

ii) Tehdaskeitot:

- Lipeiden analysoinnin tarkentaminen (erityisesti alifaattiset karboksyylihapot),
- polttokokeiden loppuunsaattaminen (lipeät + valkaisujätevedet) sekä
- korrelaatiotarkastelut.

Kirjallisuus:

1. Casey, J.P. (Ed.). 1980. Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology. Third Edition. Volume I. John Wiley & Sons, New York.
2. Grace, T.M., Leopold, B., Malcom, E.W. & Kocurek, M.J. (Eds.). 1989. Pulp and Paper Manufacture. Third Edition. Volume 5. Alkaline Pulping. The Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI & CPPA).
3. "Sellunvalkaisun viimeisin kehitys". 1992. INSKOn kurssi 11.-12.11.1992. Insinöörien Koulutuskeskus - INSKO Oy.
4. Biermann, C.J. 1993. Essentials of Pulping and Papermaking. Academic Press. San Diego.
5. Gullichsen, J. 1993. Voidaanko uusia reunaehtoja noudattaen vielä tehdä kunnon sellua? Kemia-Kemi, 20: 104-107.
6. Frederick, W.J., Noopila, T. & Hupa, M. 1991. Swelling of spent pulping liquor droplets during combustion. J. Pulp Paper Sci., 17: J164-J170.
7. Noopila, T., Alén, R. & Hupa, M. 1991. Combustion properties of laboratory-made black liquors. J. Pulp Paper Sci., 17: J105-J109.
8. Alén, R., Hupa, M. & Noopila, T. 1992. Combustion properties of organic constituents of kraft black liquors. Holzforschung, 46: 337-342.
9. Frederick, W.J. & Hupa, M. 1994. The effects of temperature and gas composition on swelling of black liquor droplets during devolatilization. J. Pulp Paper Sci., 20: J274-J280.
10. Whitty, K., Backman, R., Forssén, M., Hupa, M., Rainio, J. & Sorvari, V., "Liquor-to-liquor differences in combustion and gasification processes: Pyrolysis behavior and char reactivity", 1995 International Chemical Recovery Conference, Toronto, Canada, April 24-25, 1995, pp. 245-253.
11. Tikka, P.O. & Kovasin, K.K., "Laboratory simulation of modified kraft cooking systems - A new cooking system enables independent temperature and liquor transfer programs", Proc. 1994 TAPPI Pulping Conference, Book 3, San Diego, USA, November 6-10, 1994, pp. 905-911.
12. Weckroth, R. & Hiljanen, S., "SuperBatch cooking from innovation to experience", Proc. 5th International Conference on New Available Technique, SPCI, Stockholm, Sweden, June 4-7, 1996, pp. 449-463.
13. Alén, R., "Analysis of degradation products: A new approach to characterizing the combustion properties of kraft black liquors", 1995 International Chemical Recovery Conference, Toronto, Canada, April 24-25, 1995, pp. 205-208.

Taulukko 1. Tutkittujen syrjäytyskeittojen olosuhteet[1)] ja syntyvien massojen sekä mustalipeiden analyysitulokset

Näyte	Aktiivi alkali [Na_2O], % puusta	H-tekijä	Kappaluku	Kokonais-saanto, %	Pyrolyysi-aika, s/mg ka	Koksinpalamis-aika, s/mg ka	Palamis-aika[2)], s/mg ka	Ominais-paisunta, cm^3/g ka
1	14,5	1750	22,6	43,7	0,23	0,48	0,71	36,7
2	17,0	1100	19,3	43,4	0,07	0,51	0,58	54,1
3	18,0	830	20,6	44,9	0,08	0,45	0,53	32,1
4	18,0	1820	11,8	41,6	0,13	0,47	0,60	48,6
5	22,0	730	20,5	44,6	0,08	0,55	0,63	35,7
6	22,0	1600	11,1	40,7	0,10	0,48	0,58	41,1
7[3)]	22,6	1714	20,1	43,6	0,10	0,54	0,64	15,9

[1)]Keittolämpötila 170 °C.
[2)]Palamisaika = pyrolyysiaika + koksinpalamisaika.
[3)]EMCC-keitto.

Taulukko 1. Tutkituissa syrjäytyskeitoissa muodostuvien mustalipeiden analyysitulokset (vrt. taulukko 1, liite I)

Näyte	Natrium	Kalium	Rikki	Ligniini	Uuteaineet	Kuiva-aine, %	Ligniinin M_w
	% kuiva-aineesta						
1	19,9	2,1	6,1	37,7	0,5	18,2	4433
2	21,9	2,8	6,8	32,2	0,4	18,4	4131
3	20,6	1,8	6,6	31,6	0,2	25,2	4038
4	20,9	1,9	7,3	32,4	0,3	25,4	3855
5	20,5	1,9	7,2	29,2	0,2	24,6	4056
6	20,9	2,1	7,3	29,5	0,2	25,1	3980
7[1)]	24,6	2,4	7,6	28,4	1,7	9,0	4375

[1)]EMCC-keitto.

513a Soodakattilan likaantuminen ja siihen vaikuttavien tekijöiden hallinta - hiukkasten muodostuminen ja depositio

VTT Aerosolitekniikan ryhmä
PL 1401
02044 VTT
puh: (09)-456 1
fax: (09)-456 7021
Internet: http://www.vtt.fi/ket/aerosol

Vastaava johtaja:	Johtava tutkija Esko I. Kauppinen VTT Kemiantekniikka E-mail: esko.kauppinen@vtt.fi	Puh. (09) 456 6165
Yhdyshenkilö:	Tutkija Pirita Mikkanen VTT Kemiantekniikka E-mail: pirita.mikkanen@vtt.fi	Puh. (09) 456 4772
Tutkimushenkilöstö:	Erikoistutkija Jorma K. Jokiniemi, VTT Energia Erikoistutkija Unto Tapper, VTT Kemiantekniikka Tutkija Pirita Mikkanen, VTT Kemiantekniikka Tutkija Jouni Pyykönen, VTT Energia Tutkija Sampo Ylätalo, VTT Kemiantekniikka Tekn.yo Arkke Eskola, VTT Energia Teknikko Raoul Järvinen, VTT Kemiantekniikka	

Hankkeen henkilötyökuukaudet: v. 1995 16 htkk ja v. 1996 12 htkk

Hankkeen kokonaiskesto: 01.01.1995-31.12.1996

Rahoitus 1996:	LIEKKI 2	350 kmk
	yritykset ja VTT	233 kmk
	yhteensä	583 kmk

1. Abstract

In this project we aim to find critical factors controlling the deposit formation in the recovery boilers. We focused on particle formation, growth and deposition. During year 1995 the aerosol particle formation was studied by an experimental study within the recovery boiler furnace and by a sensitivity study with the ABC (Aerosol Behaviour in Combustion) computer code. During year 1996 the experimental studies on the aerosol particle formation continued within the furnace and the deposition mechanisms for carry over particles were included in the ABC code and sensitivity studies of the deposition were carried out.

The experimental study confirmed the fact that the particles are already formed in the recovery boiler furnace. The particle formation is initiated in the boundary layer of the

burning droplet or char bed, where metals are vaporised and oxidised to form tiny seed particles. Trace amounts of metals were measured in all particle sizes and the sensitivity study with the ABC model gave further evidence that the seed formation was necessary primary step in the particle formation. At the furnace outlet the extent of sintration and the sulfation ratio of the particles were dependent on the furnace temperature and the residence time in the furnace.

At ESP inlet three types of particles were observed, i.e. i) single spheres about 400 nm in size, ii) small agglomerates with the major mass mode at about 1-2 μm, iii) large agglomerates in sizes larger than 8 μm, and iv) spherical particles about 2-4 μm in size. The fine particles were formed from vapours and the large agglomerates were formed from fine particles agglomerated on heat exchanger surfaces and re-entrained back to flue gas flow. The large agglomerates also contain vapours that have directly condensed to surfaces. The large spherical particles contain silica and pass the process almost unchanged.

With the electron microscopes (SEM, TEM) the primary particles were measured to be about 350-400 nm in size and the sintering rate of the fine particles was found to be dependent on the furnace conditions. The large agglomerates consist of fine particles with various compositions. Even the composition in one primary particle varies.

According to the results of ABC modelling thermophoresis is the dominant mechanism for fume particle deposition while inertial impaction and turbulent eddy impaction dominate carry-over particle deposition. In some process conditions with a certain type of black liquor, vapour deposition on heat transfer surfaces can significantly contribute to the formation of tenacios deposits that are hard to remove by soot-blowing.

2. Johdanto

Hiukkasten ja höyryjen depositiosta aiheutuvien tukkeutumis- ja korroosiohaittojen ymmärtämiseksi ja minimoimiseksi on välttämätöntä tuntea aerosolien dynamiikka soodakattilassa. Palamisessa vapautuvien höyryjen koostumuksien ja määrien arviointi, kaasufaasin kemia sekä aerosolihiukkasten ja virtauksen mukana kulkeutuvien carry-over-hiukkasten muodostumisen kuvaus on keskeinen osa deposition ymmärtämistä ja mallinnusta. Depositio riippuu voimakkaasti kaasufaasin koostumuksesta ja hiukkasten koosta. Myös kattilan geometria, virtauskentät, lämpötilajakaumat ja lämmönsiirtoilmiöt vaikuttavat merkittävästi depositioon.

Aerosolidynamiikan mallinnukseen polttoprosesseissa on VTT:lla kehitetty numeerisiin malleihin pohjautuva ABC-ohjelma (Aerosol Behaviour in Combustion, (Jokiniemi et al., 1994)), jossa aerosolihiukkasten syntyminen, kasvaminen, alkalimetallien kemia ja hiukkasten/höyryjen depositio on mallinnettu ottaen huomioon eri mekanismien keskinäiset riippuvuudet. Ohjelma sisältää mallit kaasufaasin kemialliselle tasapainolle, homogeeniselle ja heterogeeniselle tiivistymiselle, koagulaatiolle sekä mallit hiukkasten ja höyryjen depositiolle. Päävirtausta kuvataan yksidimensioisena tulppavirtauksena. Hiukkasten depositiota kuvataan rajakerrosmalleilla. Höyryn tiivistyminen pinnoille lasketaan hyödyntämällä numeerisia sovitteita höyrynpaineelle ja käyttämällä aineensiirtoyhtälöitä. Syöttötietoina ohjelmassa annetaan mustalipeän ja palamisilman

syöttömäärät ja eri aineiden vapautumisosuudet, tiivistymisydinten ja jäännöstuhkahiukkasten (carry-over-hiukkasten) kokojakaumat, lämpötilakenttä sekä kattilan geometria. Syöttötiedot määritetään soodakattiloilla tehtyjen kokeiden perusteella.

Carry-over-hiukkasten kokojakaumat ja kemiallinen koostumus mitataan vuoden 1997 LIEKKI-projektissa '522 Deposit formation in kraft recovery boilers'. Carry-over-hiukkasten mittausta varten on kehitetty laitteisto, jossa yli 500 µm:n hiukkaset törmäävät keräyslevyyn ja 50-500 µm:n hiukkaset kerätään keräysalustoille hitaasta kaasuvirtauksesta. Alle 50 µm:n hiukkaset kerätään sykloniin ja suodattimelle.

3. Tulokset vuonna 1996

Vuonna 1996 ABC-ohjelman kehittämisessä keskityttiin deposition laskentaan kattilan tulistinalueella. Muutoksia tehtiin geometrian määrittelyyn, virtauksen ja lämmönsiirron kuvaamiseen, tulostukseen sekä lisättiin malli suoralle impaktiolle. Mallitarkasteluissa keskityttiin virtausta vastaan kohtisuorassa olevaan tulistinputkeen kohdistuvaan depositioon.

3.1 Laskennan syöttötiedot soodakattilakokeista

Mustalipeästä vapautuneiden aineiden vapautumisosuudet on määritetty hiukkasille, joiden pitoisuus on mitattu ennen sähkösuodatinta. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

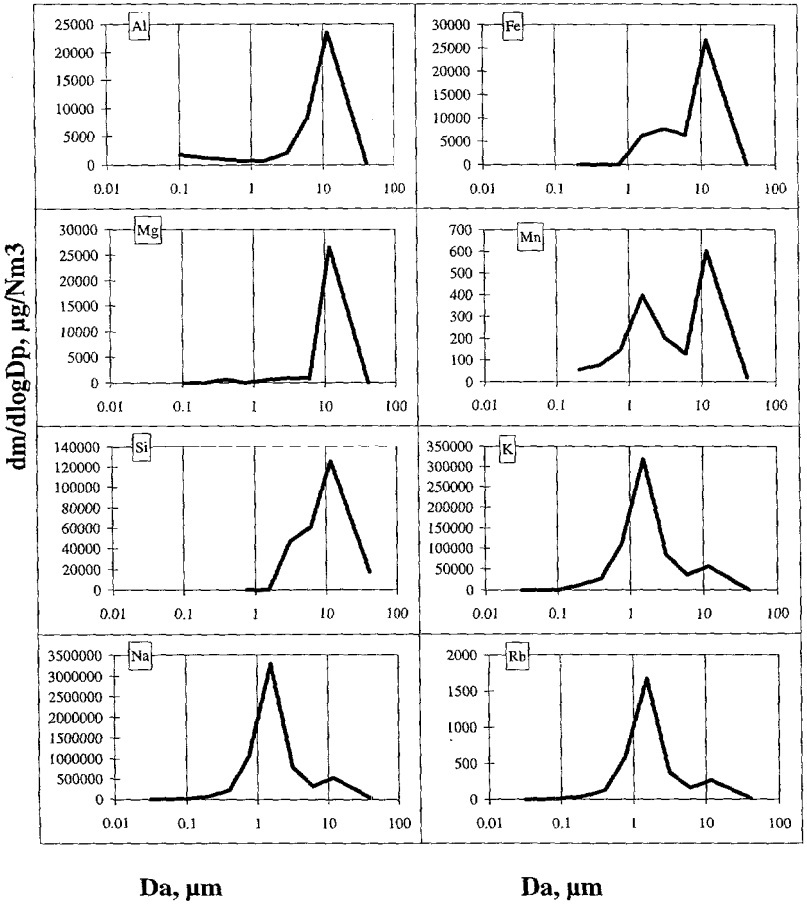
Aiemmin soodakattiloilla tehdyissä tutkimuksissa natriumin vapautumisosuudeksi on mitattu 3-13 % ja rikin 30-38 % (Borg et al., 1974; Warnqvist et al., 1973). Lipeän kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa ja ajomallien kehittyessä tulipesän lämpötilat ovat nousseet ja siten natriumin vapautumisosuudet ovat kasvaneet 70-luvulta. Laboratoriotutkimuksissa (Dayton ja Frederick, 1996) on myös todettu, että rikki vapautuu mustalipeästä samaan aikaan vesihöyryn kanssa eli aiemmin kuin natrium. Siten rikin vapautumiseen ei vaikuta tulipesän lämpötilan kohoaminen yhtä paljon kuin natriumin vapautumiseen. Kaliumin vapautumisesta ei ole aiempia mittaustuloksia käytettävissä.

		havulipeä, 73 % k.a.	havulipeä, 83 % k.a.	sekalipeä, 71 % k.a.
Na	%	15	11	15
K	%	19	15	17
S	%	30	26	34

Taulukko 1. Esimerkki mustalipeästä kaasumaisina yhdisteinä vapautuneiden aineiden kokonaisvapautumisosuuksista perustuen aerosolien hiukkaskokojakaumamittauksiin ennen sähkösuodinta.

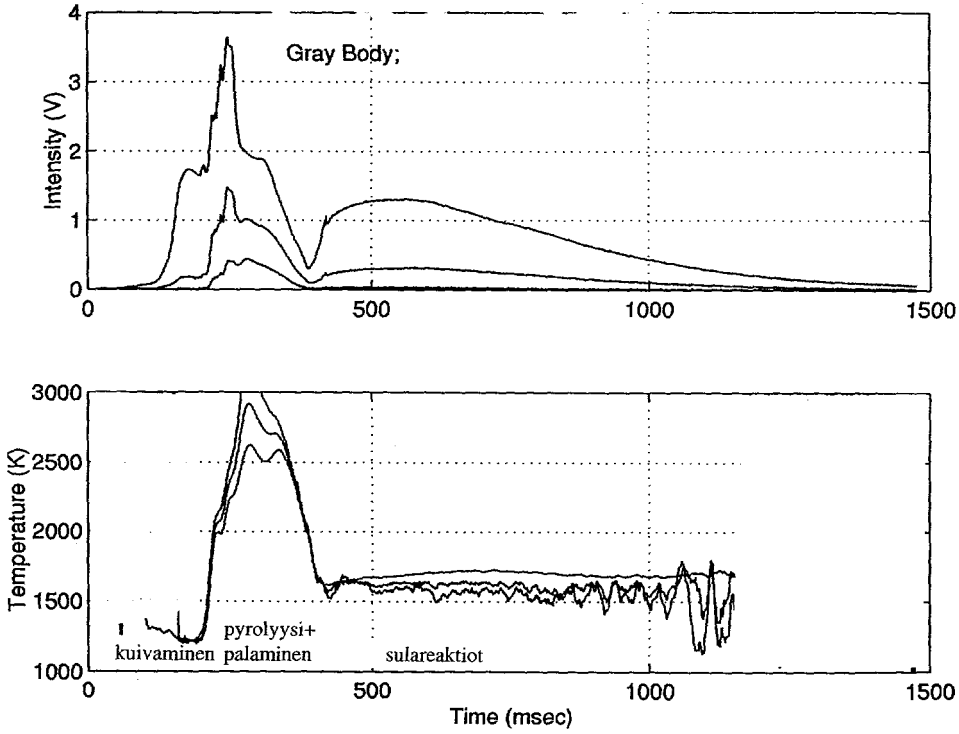
Tiivistymisytimiä muodostavien hivenmetallien pitoisuus savukaasuissa mitattiin hiukkasnäytteistä analysoimalla kokoluokitellut näytteet induktiivisesti kytketyllä plasma - massa spektrometrillä (ICP-MS). Tulokset on esitetty kuvassa 1.

Rb:n kokojakauma on samanmuotoinen kuin Na:n ja K:n, joiden yhdisteet ovat vapautuneet kaasufaasiin ja muodostaneet hiukkasia höyrystä heterogeenisesti kondensoitumalla. Al, Fe ja Si ovat rikastuneet karkeisiin hiukkasiin. Fe ja Mn kokojakaumat ovat selvästi kaksihuippuisia, mikä osoittaa, että aineet ovat myös osittain vapautuneet palavasta mustalipeäpisarasta molekyyleinä kaasufaasiin ja mahdollisesti muodostaneet tiivistymisytimiä (Flagan ja Seinfield, 1988).



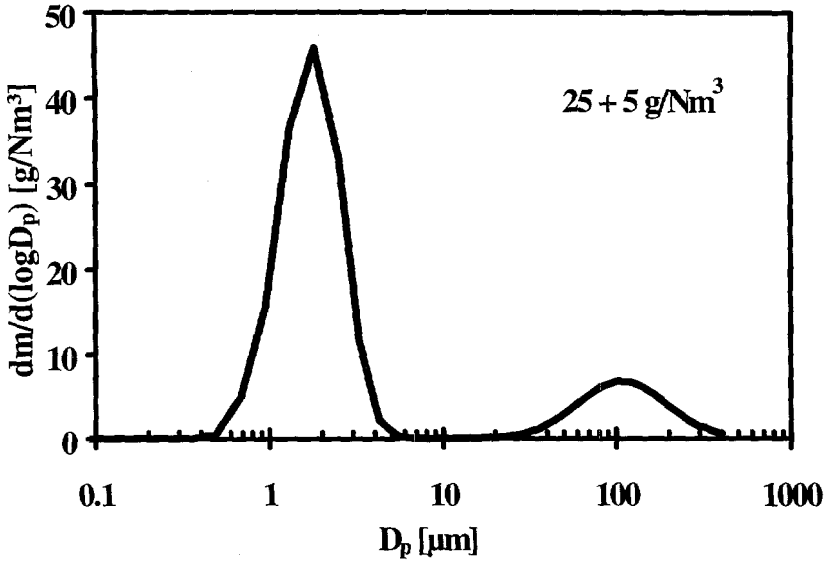
Kuva 1. Esimerkki ICP-MS:llä analysoiduista hiukkasten pitoisuuksista ennen sähkösuodinta.

Projektissa mitattiin myös palavan mustalipeäpisaran pintalämpötilaa pudotusputkiuunissa. Kokeet tehttin yhteistyössä professori Yiannis Levendiksen kanssa Northeastern yliopistossa, Boston, MA, USA (Atal ja Levendis, 1994). Maksimilämpötilat olivat yli 2000°C kun uunin lämpötila oli 1100°C ja kaasuna ilma. Tämä osaltaan vahvistaa teoriaa metallien vapautumisesta ja ydintymisestä palavan mustalipeäpisaran rajakerroksessa. Esimerkki 1.5 mm mustalipeäpisaran palamislämpötilasta mitattuna kolmiaallonpituuspyrometrillä on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Esimerkki pudotusputkiuunissa mitatuista palavan 1.5 mm mustalipeäpisaran pintalämpötiloista.

Ennen tulistimia laskettu massakokojakauma on esitetty kuvassa 3. Hiukkasista 25 g/Nm^3 on tiivistymällä muodostuneita hiukkasia ja 5 g/Nm^3 carry-over-hiukkasia.



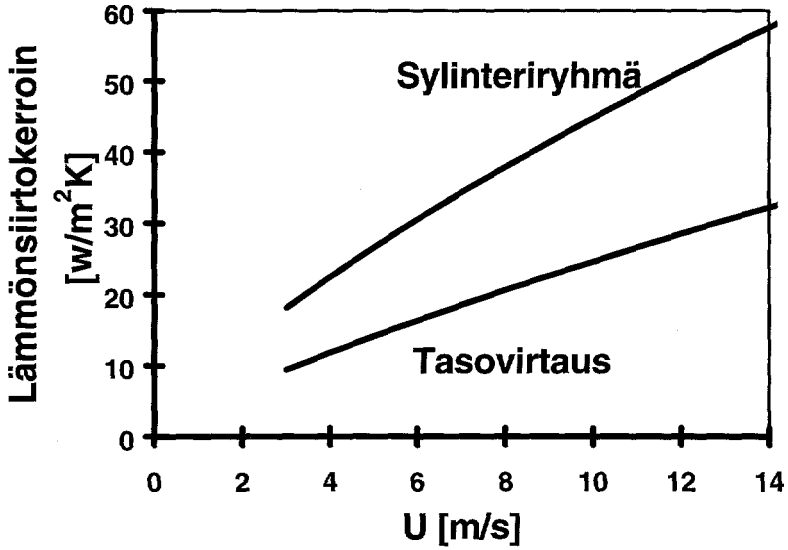
Kuva 3. Laskuissa käytetty massakokojakauma sisältää 25 g/Nm^3 tiivistymällä muodostuneita hiukkasia sekä 5 g/Nm^3 carry-over-hiukkasia. Halkaisija D_p on hiukkasen aerodynaaminen halkaisija.

3.2 Deposition mallinnus

ABC-ohjelman depositiomalli perustuu rajakerrostarkasteluun. Rajakerros voi olla joko laminaari tai turbulentti. Tulistinpinnoilla rajakerroksen katsotaan yleisesti kuitenkin olevan pääasiassa turbulentti, koska päävirtaus on voimakkaasti turbulenttinen. Vain tulistinpinnan etuosassa virtaus on laminaarista. Turbulentti rajakerrosvirtaus koostuu ohuesta laminaarista alakerroksesta sekä puskurikerroksesta, joka erottaa laminaarin alakerroksen täysin sekoittuneesta turbulentista rajakerroksesta. Ohjelmassa on mallit turbulenssin vaikutuksesta hiukkasten kulkuun puskurikerroksessa ja laminaarisessa alakerroksessa sekä malli termoforeesille ja Brownin diffuusiolle laminaarisessa alakerroksessa. Tuntemalla konvektiivinen lämmönsiirto sekä olettamalla tietyin ehdoin lämmön- ja aineensiirron sekä lämmön- ja liikemääränsiirron välille analogiat saadaan muut mallissa tarvittavat rajakerrosta kuvaavat suureet (Eskola, 1997). Konvektiivinen lämmönsiirto voidaan ABC-ohjelmassa arvioida joko dimensiottomiin lämmönsiirtokertoimiin eli Nusseltin lukuihin pohjautuvien korrelaatioiden avulla tai käyttämällä höyrypiirin arvoja ja arviota säteilylämmönsiirron osuudesta kokonaislämmönsiirrosta.

3.2.1 Lämmönsiirron mallinnus ABC-ohjelmaan

Lämmönsiirron tunteminen depositiota mallinnettaessa on tärkeätä. Tämän johdosta ohjelmaan lisättiin mallit konvektiiviselle lämmönsiirrolle puhtaan lämmönvaihdinpinnan tapauksessa (poikittaisvirtaus tiheästi peräkkäin asetettujen putkien yli) sekä likaisen lämmönvaihdinpinnan tapauksessa (virtaus turbulenttia tasovirtausta, koska putkien välit ovat täyttyneet deposoituneista hiukkasista ja höyryistä). Kuvassa 4. on esitetty näiden kahden tapauksen mukaan laskettu konvektiivinen lämmönsiirtokerroin tavallisissa tulistinolosuhteissa kaasun virtausnopeuden funktiona.



Kuva 4. Puhtaan(sylinteriryhmä) ja likaisen(tasovirtaus) lämmönvaihdinpinnan lämmönsiirtokertoimen vertailu tulistinolosuhteissa.

3.2.2 Termoforeesin mallinnus

Termoforeesion osuus depositiosta lasketaan yhtälöstä (Talbot, 1980)

$$U_T = -KvNu_L\left(T_g - T_w\right)/T_w\, L, \quad \text{jossa } K \text{ on termoforeettinen kerroin (1)}$$

joka on suoraan verrannollinen lämpötilagradienttiin. Yhtälössä v on kinemaattinen viskositeetti, T_g kaasun lämpötila, T_w pinnanlämpötila ja L kohteen karakterstinen

mitta. Termoforeesi on pienille, alle $10\mu m$ hiukkasille tärkein depositiomekanismi. Yli $1\mu m$ hiukkasille myös puskurikerroksen turbulenssi vaikuttaa depositionopeuteen ja depositionopeus lasketaan turbulenssin ja termoforeesin yhteisvaikutuksesta.

3.2.3 Höyryn deposition mallinnus

Höyryt voivat deposoitua joko suoraan tiivistymällä tai kemiallisen reaktion, kuten pintareaktion, avulla rakenteiden pinnoille. Tiivistyville höyryille saadaan seuraavanlainen esitys

$$I_v = \frac{h_m M_v}{R}\left(\frac{p_v(T_g)}{T_g} - \frac{p_{v,w}(T_w)}{T_w}\right) \tag{2}$$

ja korvaamalla aineensiirtokerroin Sherwoodin luvulla saadaan

$$I_v = Sh(T_g)\frac{M_v\left[D_v(T_g)D_v(T_w)\right]^{1/2}}{d_c R_g}\left(\frac{p_v(T_g)}{T_g} - \frac{p_{v,w}(T_w)}{T_w}\right) \tag{3}$$

jossa karakterisena dimensiona on putken säde d_c.

3.3 Suoran impaktion mallinnus

Toinen tärkeä vuonna 1996 ABC-ohjelmaan tehty lisäys oli uuden depositiomekanismin eli suoran impaktion mallin asentaminen ohjelmaan (Eskola, 1997). Inertiaali-impaktiolla tarkoitetaan kaasun mukanaan kuljettamien suurten hiukkasten erottumista virtaavan kaasun virtaviivoista sekä siitä aiheutuvaa hiukkasten iskeytymistä tulistinputkirivin ensimmäisen putken pinnalle. Mallintaminen perustuu hiukkasen virtauskäyttäytymistä kuvaavan Stokesin lukuun pohjautuviin korrelaatioihin. Stokesin luku on hiukkasen pysähtymisetäisyyden l_p suhde putken karakteristiseen dimensioon eli putken säteeseen R_c. Se määritellään yhtälöllä

$$Stk = \frac{\rho_p d_p{}^2 U}{18\mu R_c} = \frac{l_p}{R_c}. \tag{4}$$

jossa ρ_p on hiukkasen tiheys ja d_p sen halkaisia, U päävirtauksen nopeus ja μ kaasun viskositeetti. Kriittisellä Stokesin luvulla $(Stk_{crit} = 0.125)$ tarkoitetaan pienintä Stokesin lukua, jolla hiukkanen voi impaktoitua putken pinnalle. Tulistinolosuhteissa kriittistä Stokesin lukua vastaava hiukkaskoko on luokkaa $20\mu m$.

Tutkittaessa hiukkasia, joiden Reynoldsin luku $\mathrm{Re}_p \left(=Ud_p/v\right)$ on yli yhden täytyy hiukkaseen vaikuttavan vastusvoiman lisääntyminen verrattuna Stokesin (lineaarisen) vastusvoiman lakiin ottaa huomioon määriteltäessä pysähtymisetäisyyttä l_p. Yhtälön (4) käyttöalue on mahdollista laajentaa myös näihin hiukkasiin määrittelemällä uusi, efektiivinen Stokesin luku

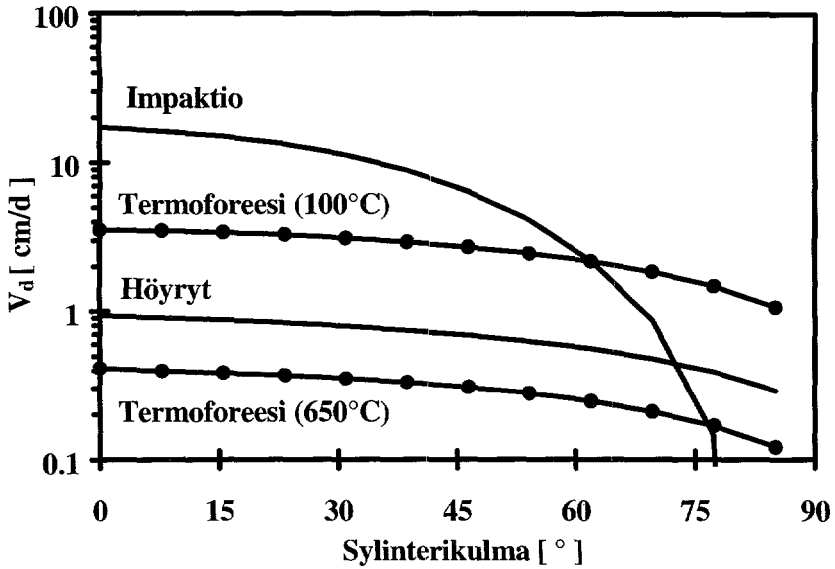
$$Stk_{eff} = \psi\left(\mathrm{Re}_p\right) Stk \qquad (5)$$

jossa ψ on monotonisesti laskeva funktio. Tuntemalla virtauskenttä putken ympärillä voidaan muodostaa yhtälö hiukkasen ja kaasun väliselle voimatasapainolle. Ratkaisemalla yhtälö numeerisesti voidaan putken kokonaiskeräystehokkuus esittää efektiivisen Stokesin luvun funktiona. Kokonaiskeräystehokkuus määritellään putken virtauksen puoleiselle pinnalle tietyssä ajassa impaktoituneiden hiukkasten massan suhteena putken otsapinnan läpäisseiden hiukkasten massaan. Vastaavasti paikallinen keräystehokkuus määritellään putken virtauksen puoleiselle pinnalle sylinterikulmalla Θ impaktoituneiden hiukkasten paikallisen massavuontiheyden suhteena putken otsapinnan läpäisseiden hiukkasten massavuontiheyteen. Kuten edellä, myös paikallinen keräystehokkuus voidaan esittää efektiivisen Stokesin luvun funktiona. Näille on kirjallisuudessa olemassa valmiit, numeerisista laskuista tehdyt korrelaatiot (Wessel, 1988), joita tässä työssä on hyödynnetty. Turbulenssilla ei tässä tapauksessa ole suurta merkitystä (Baxter, 1990). On syytä huomioida, että esitetyt mallit antavat putken pinnalle impaktoituvien hiukkasten vuon. Tämä ei tarkoita, että kaikki impaktoituvat hiukkaset myös tarttuvat, vaan ne voivat myös sinkoutua pois pinnalta takaisin virtaavaan kaasuun (pomppaaminen) ja jopa irroittaa pinnalle aiemmin tarttuneita hiukkasia.

Edellä esitetyn lisäksi ABC-ohjelmaan asennettiin mahdollisuus laskea myös termoforeesi ja mahdollinen höyryjen depositio putken etupinnalle kulman funktiona. Tähän päästiin lisäämällä malli putken paikalliselle lämmönsiirrolle (Nusseltin luvulle) sylinterikulman funktiona, joka korreloi hyvin kirjallisuudesta haettuihin koetuloksiin (van Meel, 1962). Esitetty korrelaatio pätee ainakin alueella $10^3 < \mathrm{Re}_d < 10^4$, jolle suurin osa virtaustapahtumista soodakattilan tulistinalueella sijoittuu. Putken etupinnalla rajakerros on laminaari ja muuttuu pian sen jälkeen turbulentiksi.

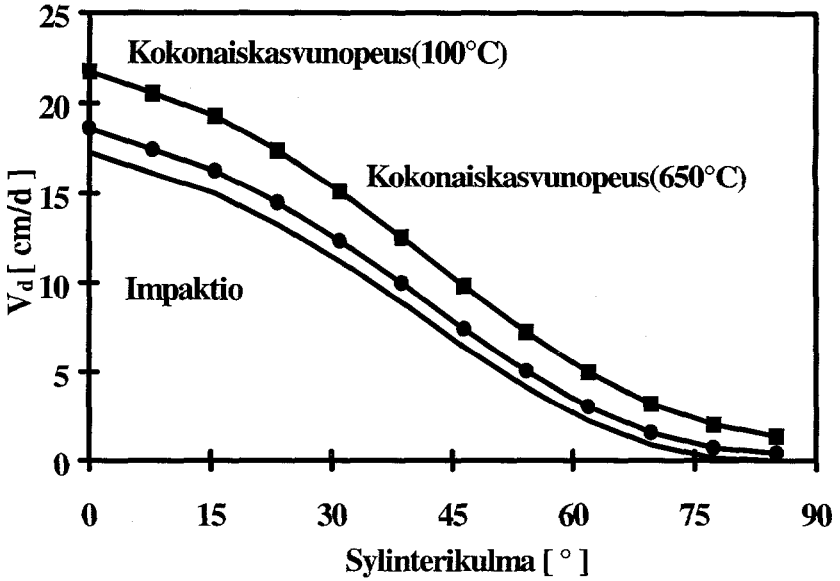
3.4 Likaantuminen soodakattilassa

Esimerkkilasku on laskettu tulistinalueelle sijoitetulle putkelle, jollaisena voidaan pitää esimerkiksi depositiosondia. Pintalämpötila putken pinnalla tarkoittaa puhtaan (T_s=100°C) tai likaisen (T_s=650°C) sondin ulommaista pintalämpötilaa eli mahdollisen likakerroksen pintalämpötilaa.



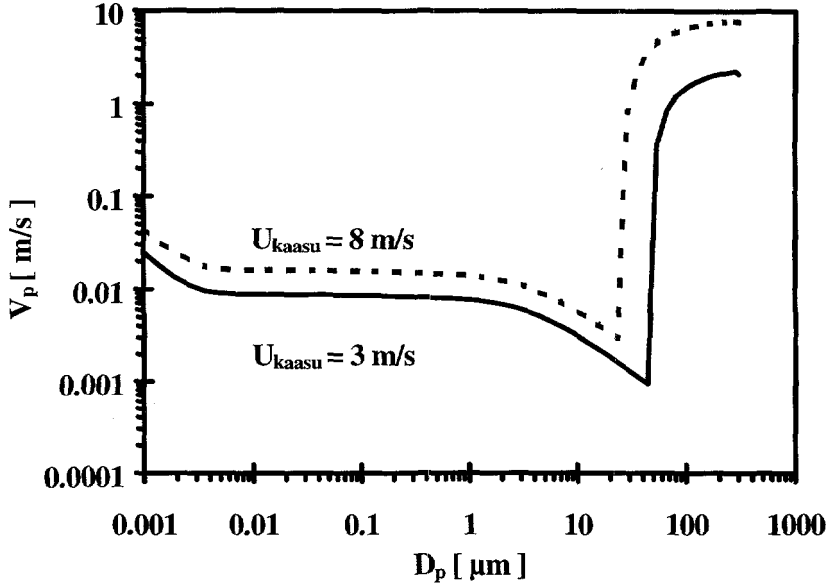
Kuva 5. Suoran impaktion, höyryjen ja termoforeesin aiheuttama kerrostuman kasvunopeus sylinterikulman funktiona kahdella eri putken pinnan lämpötilalla. Kaasun lämpötila 800 °C ja virtausnopeus 3 m/s sekä höyryjen massaosuus 1g/Nm^3.

Olettamalla, että kaikki pinnalle eri mekanismeilla tuleva materiaali tarttuu eikä irtoa myöhemminkään, saadaan kuvan 5 mukaiset kerrostuman kasvunopeudet. Kuvassa on esitettynä kaksi eri tapausta, joissa pintalämpötilat ovat 650 °C ja 100 °C. Pintalämpötilan muutoksella ei ole vaikutusta impaktionopeuteen eikä myöskään höyryjen depositionopeuteen, koska kummassakin tapauksessa höyryjen osapaine putken pinnalla putken pintalämpötilassa on mitättömän pieni verrattuna höyryjen osapaineeseen kaasussa. Sen sijaan pintalämpötilalla on huomattava vaikutus termoforeesin aiheuttamaan kerrostuman kasvunopeuteen. Termoforeesin aiheuttama kerrostuman kasvunopeus lähes kymmenkertaistuu pintalämpötilan laskiessa 650 °C:sta 100 °C:een. Kuvassa 6 on esitetty deposition kokonaiskasvunopeus summaamalla kuvan 5 depositionopeudet yhteen kummassakin tapauksessa. Kuten kuvasta 6 nähdään, suoran impaktion osuus kokonaisdepositionopeudesta on täysin määräävä patopisteen ympärillä nopeasti vähentyen sylinterikulman kasvaessa siten, että impaktiota ei enää tapahdu yli 80 ° sylinterikulmalla. Tällöin depositio koostuu pienistä hiukkasista ja tiivistyvistä höyryistä.



Kuva 6. Kuvan 5. depositionopeuksien summa

Kuvassa 7 on edellä esitetyn tapauksen (T_S = 650°C) hiukkasten deposoitumisnopeus hiukkaskoon funktiona putken pinnalle sylinterikulmalla 30° (ehjä viiva). Termoforeesin aiheuttama depositionopeus on likimain vakio pienille hiukkasille ($0.01\mu m < d_p < 1\mu m$), kunnes alkaa hiukkasen sisälle muodostuvan lämpötilajakauman vuoksi pienentyä hiukkaskoon kasvaessa. Hiukkaskoon ylitettyä kriittistä Stokesin lukua vastaavan hiukkaskoon deposoitumismekanismiksi tulee suora impaktio ja depositionopeus kasvaa hyvin nopeasti hiukkaskoon funktiona saavuttaen lopulta hyvin suurilla hiukkasilla virtaavan kaasun nopeuden. Kuvassa 7 on myös esitetty depositionopeus samoissa olosuhteissa, mutta kasvaneella kaasun virtausnopeudella. Koska laminaarisessa rajakerroksessa turbulenssin vaikutusta ei tarvitse ottaa huomioon, termoforeesi on suoraan verrannollinen lämmönsiirtoon ja Nusseltin lukuun. Vastaavasti Nu on verrannollinen $U^{0.8}$, joten termoforeettinen depositionopeus kasvaa noin kaksinkertaiseksi virtausnopeuden lisääntyessä $3m/s$:stä $8m/s$:iin. Kriittistä Stokesin lukua vastaava hiukkaskoko pienenee yhtälön (4) mukaan $40\mu m$:stä $20\mu m$:iin vastaavassa tilanteessa.



Kuva 7. Hiukkasten depositionopeus putken pinnalle sylinterikulmalla 30° (patopisteestä laskien) hiukkaskoon funktiona kahdella kaasun virtausnopeudella. Vastaa kuvien 5. ja. 6. tapausta T_S= 650°C. Halkaisija D_p on hiukkasen aerodynaaminen halkaisija.

Suoraa impaktiota tapahtuu vain tulistinpinnan ensimmäisen putkirivin etupinnalle, joten se ei ole pääasiallinen depositiomekanismi isoille hiukkasille. Pääasiallinen depositiomekanismi isoille hiukkasille on turbulenttisten pyörteiden aiheuttama hiukkasten impaktoituminen lämmönvaihdinpinnalle. Mallitarkasteluissa olemme toistaiseksi olettaneet, että kaikki pinnalle kulkeutuvat hiukkaset myös tarttuvat. Tämä on hyvä oletus, kun lämmönvaihdinten pinnalla on sula tai tarttuva depositiokerros tai kun deposoituvat hiukkaset ovat tarttuvia. Muutoin tarttuvuuden ja kerrostumien nuohottavuuden määrittämiseksi on tunnettava deposoituvan aineen koostumus, hiukkaskoko ja depositiomekanismi (hiukkas- vai höyrydepositio) sekä etenkin tarttuneiden hiukkasten väliset sidosvoimat (pintavoimat ja kaulojen muodostuminen sintraantumisen myöstä). Tässä suoritettu mallinnustyö luo pohjaa jatkotarkasteluille hankalasti nuohottavien kerrostumien muodostumisesta.

4. Viitteet

Atal, A. and Levendis, Y. A. (1994) Combustion of black liquor agglomerates from pulverized or micronized bituminous coal, carbon black and diesel soot. Combustion and flame, Vol 98, No. 4, p. 326.

Baxter, L.L., "Task 3: Fate of mineral matter during pulverized coal combustion" in "Coal combustion science: quarterly progress report" Hardesty, D.R., ed., Sandia report SAND90-8247, November 1990

Borg, Anders, Teder, Ants, and Warnqvist, Björn (1974) Inside a kraft recovery furnace - studies on the origin of sulfur and sodium emission. *TAPPI*, Vol. 57, No. 1, p. 126:129.

Dayton, David C. and Frederick, W. James, Jr. (1996) Direct observation of Alkali Vapour Release during Biomass Combustion and Gasification. 2. Black Liquor Combustion at 1100°C. *Energy and Fuels*, Vol. 10, No. 2. p. 284:292.

Eskola, A. (1997), "Aerosolihiukkasten ja alkalihöyryjen depositio lämmönvaihdinpinnoille". Diplomityo. Teknillinen korkeakoulu, Koneinsinööriosasto.

Flagan, Richard C. and Seinfield, John H. (1988) *Fundamentals of air Pollution Engineering*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA, ISBN 0-13-332537-7. p. 370:371.

Jokiniemi, J.K., Lazaridis, M., Lehtinen, K.E.J and Kauppinen, E.I., (1994)" Numerical simulation of vapour-aerosol dynamics in combustion processes ", *J.Aerosol Sci.* 25, 429

van Meel, D. A. (1962)" A method for the determination of local convective heat transfer from a cylinder placed normal to an air stream" *Int. J. Heat Mass Transfer*, 5, 715-722

Talbot, L., Cheng, R.K., Schefer,R.W., Willis, D.R. (1980)" Thermophoresis of particles in a heated boundary layer ", *J. Fluid Mech. 101, 737-758*

Warnqvist, Björn (1973) Kemiska Jämvikter I sodahusaggregat. *Svensk papperstidning*, No. 12, 1973. p. 463:466.

Wessel, R.A., Righi, J. (1988)" Generalized correlations for inertial impaction of particles on a circular cylinder ", *Aerosol Sci. Technol. 9, 29*

5. Raportit ja julkaisut

5.1 Tieteelliset artikkelit

Jokiniemi, J., Pyykönen, J., Mikkanen, P., and Kauppinen, E. (1996) Modelling fume formation and deposition in kraft recovery boilers. TAPPI Journal, Vol. 79, No 7. pp.171:181.

Jokiniemi, J., Pyykönen, J., Lyyränen, J., Mikkanen, P. and Kauppinen, E. (1996) Modelling ash deposition during combustion of low grade fuels. In: Application of Advanced Technology to Ash-Related Problems in Boilers. ISBN 0-306-45376-2. Engineering Foundation Conference Proceedings, Waterville Valley, USA 16 - 21 July 1995. Plenum Press, New York. 22 p.

Mikkanen, P., Kauppinen, E., Pyykönen, J., Jokiniemi, J. and Mäkinen, M. (1996) Alkali salt ash formation during black liquor combustion at kraft recovery boilers. In: Application of Advanced Technology to Ash-Related Problems in Boilers. ISBN 0-306-45376-2. Engineering Foundation Conference Proceedings, Waterville Valley, USA 16 - 21 July 1995. Plenum Press, New York. 15 p.

Mikkanen, P. Kauppinen, E., Pyykönen, J., Jokiniemi, J., Gurav, A., Kodas, T., and Mäkinen, M. (1997) Alkali salt ash formation in the industrial recovery boiler. Submitted for publication in: Journal of Aerosol Science.

5.2 Muut

Eskola, A. (1997), "Aerosolihiukkasten ja alkalihöyryjen depositio lämmönvaihdinpinnoille". Diplomityo. Teknillinen korkeakoulu, Koneinsinööriosasto.

Mikkanen, P., Kauppinen, E., Ylätalo, S., Jokiniemi, J., Pyykönen, J., Gurav, A. and Kodas, T. (1996) Studies of boiler aerosol dynamics by in-furnace sampling. Submitted for publication in: J. Aerosol Sci. 27. Proceedings of the 1996 European Aerosol Conference, Delft, The Netherlands 9 - 12 September 1996.

513b FACTORS CONTROLLING ALKALI SALT DEPOSITION IN RECOVERY BOILERS - RELEASE MECHANISMS

VTT Energy
Process Technology Group
P.O. Box 1601
FIN-02044 VTT

Telephone: 09 4561
Telefax: 09 460493

Project Leader and Contact Person:	Paterson McKeough Telephone: 09 4565595 E-mail: paterson.mckeough@vtt.fi
Research Staff:	Minna Kurkela Hilkka Kyllönen Eija Tapola
Project Man-Months during 1996:	7 months
Duration of Project:	01.01.1995 - 31.12.1996

LIEKKI 2 funding in 1995:	400 000 mk
Own funding in 1995:	220 000 mk
Industrial funding in 1995:	50 000 mk

LIEKKI 2 funding in 1996:	300 000 mk
Own funding in 1996:	150 000 mk
Industrial funding in 1996:	50 000 mk

Abstract:

The research was part of an ongoing cooperative research effort aimed at developing a model to describe the behaviour of inorganic compounds in kraft recovery boilers. During 1996 experimental investigations of sulphur release were continued. Experiments at elevated pressures and employing larger particle sizes were performed in order to gain information about mass transfer effects. The first experiments yielding data on the rates of the sulphur-release reactions were performed. These data will be used as the basis of a drop model for sulphur release being developed in cooperation with another research group. The other part of our work during 1996 explored the possibility of using chemical equilibrium calculations to predict the release of sodium, potassium and chlorine in the recovery furnace. Our approach is essentially different from that employed in earlier studies in that the effects of fume formation are taken into account. So far, the predictions of our chemical equilibrium release model have, in no way, conflicted with field measurements.

1. INTRODUCTION

This project is part of a cooperative research effort aimed at modelling the behaviour of inorganic compounds in kraft recovery boilers. Such a model would be of considerable use in helping to control slagging and fouling in these boilers. Several research groups of the Technical Research Centre of Finland (VTT) - the Aerosol Technology Group and VTT Energy's Process Technology and Combustion Groups - are participating in the research effort. This project, dealing with the release of inorganic compounds into the gas phase during pyrolysis and combustion of black liquor, was carried out by the Process Technology Group.

In earlier studies /1,2,3/ we employed a grid heater to elucidate the mechanisms of sodium release during black liquor pyrolysis. Those investigations were the first of their type conducted at high heating rates. We were able to confirm that the main mechanism of release of the sodium found in fume is the same as that previously determined at low heating rates, namely:

- reduction of Na_2CO_3 by char carbon followed by vapourisation and diffusion of the elemental sodium so formed.

Potassium is released by an analogous mechanism. In our experiments, there was no evidence of significant volatilisation of sodium during black liquor pyrolysis at relatively low temperatures (around 700°C), as had been reported by other researchers at that time.

The release of sulphur has been the prime subject of our more recent experimental studies. The elements which play a major role in the inorganic chemistry of the kraft recovery boiler are sodium, sulphur, potassium and chlorine. At the time we initiated our sulphur-release studies, the mechanisms of sulphur release and the reasons for the observed effects of process conditions on sulphur release were very poorly understood. More was known about the release of sodium, potassium and chlorine. For example, there was considerable indirect evidence that vapourisation of NaCl and vapourisation of KCl were the main mechanisms of chlorine release, as well as being additional mechanisms of sodium and potassium release. The grid heater has proved to be a very useful reactor for studying sulphur release. Because of the short residence time of pyrolysis vapours in the hot zone, analysis of gas-phase products has provided information on the primary reactions leading to sulphur release. On the basis of the results of our experiments conducted during 1994 and 1995, we were able to establish reactions and mechanisms of sulphur release which are consistent with virtually all of the available laboratory and field data /4,5/.

During 1996 experimental investigations of sulphur release were continued. The objective was to generate the data on reaction kinetics required for the drop-release model being developed by the Combustion Group of VTT Energy. It was essential that these experiments be conducted under conditions, in which the overall rate of sulphur release is limited by chemical reaction rates. Experiments at elevated pressures and employing larger particle sizes were performed in order to gain information about the extent to which mass transfer limits sulphur release in the typical grid-heater experiment. The first experiments yielding data on the rates of the sulphur-release reactions were performed towards the end of 1996.

The other part of our work during 1996 explored the possibility of using chemical equilibrium calculations to predict the release of sodium, potassium and chlorine in the recovery furnace. Our approach is essentially different from that employed in earlier studies in that the (significant) effects of fume formation are taken into account. So far, the predictions of our chemical equilibrium release model have, in no way, conflicted with field measurements.

The results obtained during 1996 are presented in more detail below.

2. RESULTS DURING 1996

2.1 Experimental studies of sulphur release

Studies of the effects of pressure on sulphur release were continued during 1996. Experiments, in which the particle size of the black liquor powder was varied, were also undertaken. The main objective in both cases was to determine whether mass transfer could limit sulphur release in the typical grid-heater experiment. A large effect of pressure and/or particle size would be indicative of a mass-transfer limitation. As discussed previously /5/, a possible mass-transfer limitation in the grid-heater experiments was suggested by a comparison with results obtained elsewhere using an entrained flow reactor /6/.

The sulphur-release data obtained in experiments at elevated pressure during 1995 displayed significant scatter/5/. The reason for this scatter was uncovered in 1996: during an intervening period the black liquor powder had been exposed to moist air and had become oxidised to some extent. As a consequence, the propensity of the liquor to release sulphur had been reduced. Data both for the original liquor and for the partially oxidised liquor, obtained both at normal pressure and at elevated pressure (15 bar), are presented in Figure 1. The main effect of increasing pressure was to shift the peak in sulphur release from a position at about 500°C to one at about 400°C. The composition of the sulphur gases also changed to some extent, as reported previously /5/. The peak shift is believed to be an artefact of the experimental system. As will be further discussed below, the temperature of the black liquor sample was not entirely uniform during the heat-up period. The part of the sample adjacent to the wire mesh experienced a higher temperature than that of the bulk of the sample. The latter temperature was close to that recorded by the thermocouple. Because a higher electric current was required in the mesh when operating at higher pressure, the effective sample temperature during heat-up at elevated pressure was somewhat higher than at normal pressure (recorded temperature same in both cases).

The effect of liquor oxidation on the release of sulphur (Figure 1) was greater than that expected on the basis of previous studies /6,7,8/. In the main oxidation reaction, sulphide is converted into thiosulphate. However, according to the previous studies, both thiosulphate and sulphide should readily participate in reactions leading to sulphur release. It seems that, in this case, other less reactive sulphur compounds have also been formed as products of the oxidation process. (A small increase in the content of sulphate was, for example, observed.) Alternatively, the results in Figure 1 may indicate that thiosulphate does not release sulphur quite as readily as sulphide. The effects of liquor composition on sulphur release will be investigated in more detail during 1997.

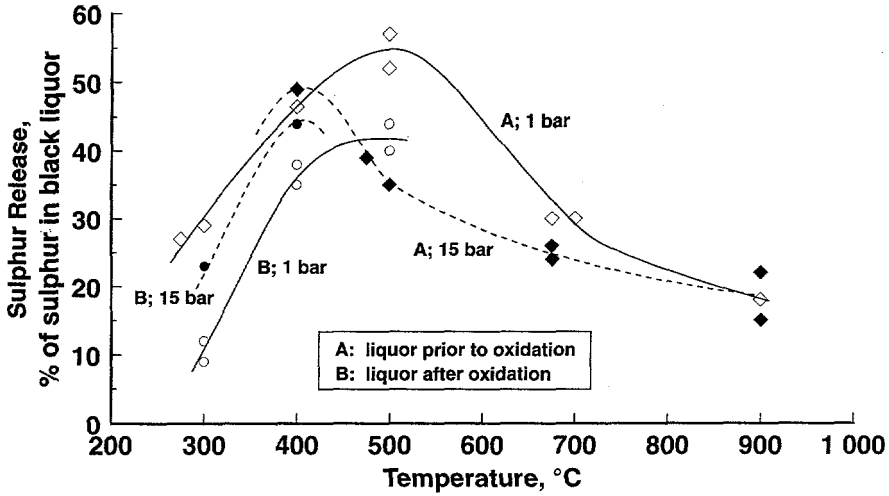


Figure 1. Effects of temperature and pressure on sulphur release. Holding times 10-20 s at 300 °C, 30 s at 400-500 °C, 2-5 s at 700-900 °C.

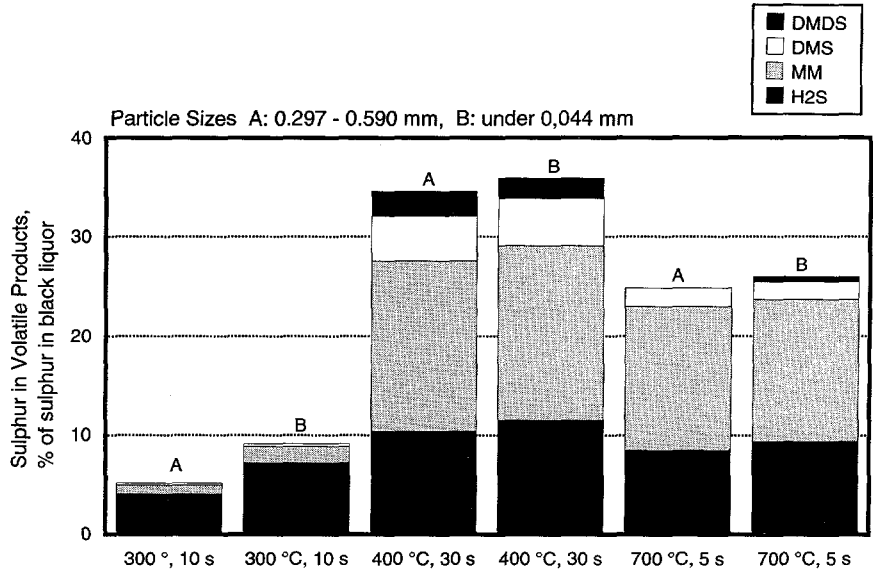


Figure 2. Effect of particle size on sulphur release in the grid-heater. Heating rate 750 °C/s.

During 1996 the effects of particle size on sulphur release in the grid-heater experiment were studied. Results are shown in Figure 2. A ten-fold increase in particle size did not have a major inhibiting effect on sulphur release.

On the basis of results of the experiments at varying pressure and at varying particle size, it is concluded that mass transfer does not significantly limit sulphur release in the typical grid-heater experiment (atmospheric pressure, particle size < 0.105 mm).

In earlier studies we had observed an enrichment of sulphur in the char layer adjacent to the wire mesh and we had postulated that this was the result of reactions between the char and the wire material /4/. However, in more recent studies, the effect has been observed at temperatures as low as 500°C. We now attribute the effect to a non-uniform temperature distribution in the black liquor sample during the heat-up stage. The material adjacent to the wire mesh experiences a higher heat-up rate and, in keeping with our proposed mechanisms of sulphur release /4/, sulphur release is reduced if the critical temperature - about 500°C - is subsequently exceeded. At final (recorded) temperatures below 500°C, sulphur was found to be fairly uniformly distributed through the residual char material. Apparently, in these cases, no part of the sample had been exposed to temperatures exceeding the critical temperature during the heat-up phase.

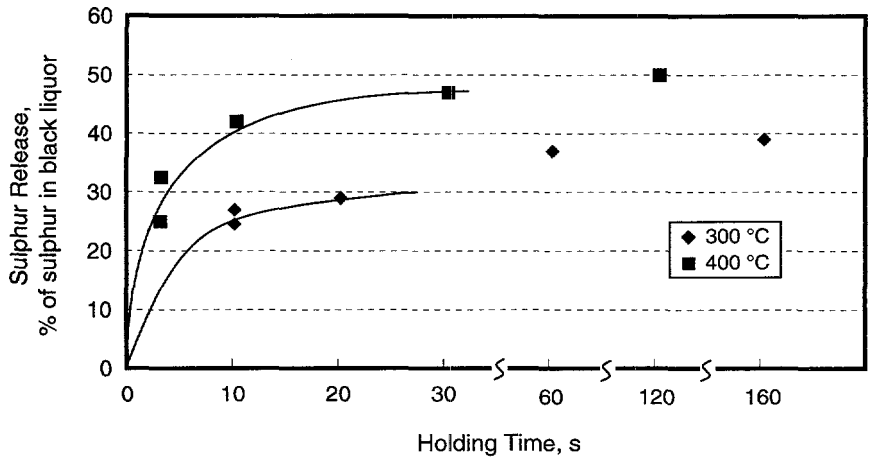


Figure 3. Effect of holding time on sulphur release at temperatures of 300 °C and 400 °C. Heating rate 750 °C/s.

Overall, it was concluded that grid-heater experiments at temperatures in the range 200 - 400°C should provide meaningful data on the rates of the sulphur-release reactions. Results of the first such experiments, carried out with the black liquor widely used in our previous studies /1,2,3,4,5/, are shown in Figure 3. In the near future, these data will be used as a basis of the first version of the drop model for sulphur release being developed by the Combustion Group of VTT Energy.

In ongoing work, we intend to establish the dependency of the rate of sulphur-release on black liquor composition; for example, on the contents of sulphide and thiosulphate. This dependency will be incorporated into the drop model at a later date. If the drop model provides a good prediction of the amount of sulphur released from single droplets in laboratory experiments, it will be used as a basis for predicting sulphur release in the recovery furnace. Because sulphur is released during the primary pyrolysis stage, it should be possible to model sulphur release in the furnace simply on the basis of (1) the black liquor drop-size distribution and (2) an average lower-furnace temperature. Detailed modelling of the fluid dynamics of the furnace should not be necessary.

2.2 Modelling the release of sodium, potassium and chlorine on the basis of chemical equilibrium

Several earlier studies have utilised chemical equilibrium calculations to model the chemistry of the recovery boiler. In some cases, a single reaction zone was employed /9 /, in others, the furnace model had at least two reaction zones /10,11/. In all these studies, fume formation in the reaction zones was not considered when attempting to predict the release of inorganic substances into the gas phase. All condensed compounds were assumed to constitute non-released material. In reality, any condensed fume (that is, material originating from vapour species) is part of the released material. During 1996 we developed and tested two different ways to take into account fume formation effects. In the first (Model A), fume formation, which could occur in the lower-furnace reaction zones where material is released, is allowed to occur. Knowledge of the fume formation mechanisms is used to distinguish between the condensed material in the residual char particles and the condensed material in the fume particles. In the second approach (Model B), fume formation is delayed so that it does not occur in the reaction zones in which material is released. Instead it takes place in a higher furnace zone. As will be seen later, both these approaches yield results on material release which differ considerably from those obtained by the traditional approach applied in the previous studies.

Common features of the first versions of Models A and B include:

- Release of material occurs in two reaction zones: a bed-combustion zone and an inflight-combustion zone.
- The temperature of the bed-combustion zone is lower than that of the inflight-combustion zone. A substoichiometric amount of air is fed to bed zone. The total amount of air fed to both zones is near the stoichiometric amount.
- Sulphur is released during the pyrolysis stage; sodium, potassium and chlorine are not.
- The commercial HSC code is used for the actual chemical equilibrium calculations.

Important inputs to the models include:

- Black liquor elemental composition, particularly the contents of sodium, sulphur, potassium and chlorine.
- Black liquor dry-solids content
- Air amount and distribution
- Extent of sulphur release during pyrolysis
- Distribution of char combustion between the bed zone and the inflight zone
- Temperatures of the bed zone and the inflight combustion zone
- Final amount of carry-over.

When trace substances are not considered, only one type of fume material can be formed to a significant extent in the high-temperature conditions of the lower furnace, namely sodium sulphate. (Chemical equilibrium calculations indicate that Na_2SO_4 formation is highly favoured over K_2SO_4 formation.) Na_2SO_4-fume can be produced through a gas-phase reaction between NaOH-vapour, SO_2 and O_2, followed by condensation of the Na_2SO_4-vapour so formed. The formation of Na_2CO_3-fume-material and K_2CO_3-fume-material requires prior condensation of NaOH-vapour and

KOH-vapour, respectively, while that of NaCl-fume-material and KCl-fume-material condensation of NaCl-vapour and KCl-vapour, respectively. Significant condensation of hydroxides or chlorides cannot take place in the high-temperature gas phase of the lower furnace.

Thus, it is the above-mentioned reaction leading to the formation of Na_2SO_4, which, in Model A, is used to estimate the amount of condensed fume and which, in Model B, is permitted to occur only after all material release has taken place.

Results obtained for one set of input parameters using the first versions of the models are presented in Figures 4 - 6. In addition to results for Models A and B, results of calculations in which condensed fume is allowed to form in the reaction zones but is not included in the released material, are also exhibited in the figures (Model C). In previous chemical-equilibrium studies /9,10,11/, the models have been of the same type as Model C.

Figure 4 presents the extent of sodium release, the potassium enrichment factor (K/(Na+K) for the released material divided by K/(Na+K) for the black liquor) and the chlorine enrichment factor (Cl/(Na+K) for the released material divided by Cl/(Na+K) for the black liquor) as a function of the temperature of the inflight-combuston zone .

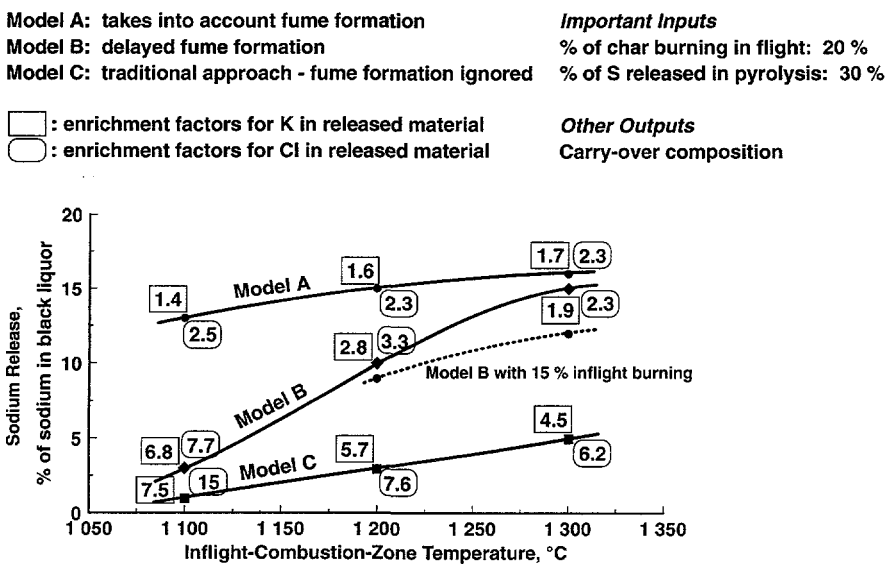


Figure 4. Results obtained with the chemical equilibrium release models. Effect of inflight-zone temperature. Bed-zone temperature 1000 °C.

(Note that, because of a possible flue gas reaction and the possible direct condensation of inorganic vapours on heat-transfer surfaces, the composition of the final boiler fume will, in general, differ somewhat from the composition of the released material.) The results presented in Figure 4 for both Model A and Model B in the temperature range 1200 - 1300°C are in reasonable accordance with recovery boiler experience. The key result is the extent of sodium release. When the predicted extent of sodium release falls into the range typically encountered in recovery boilers, namely from 8 % to 15 %, the predicted potassium and chlorine enrichment factors are also in fair agreement with boiler values. In these models, the calculated extents of sodium release are significantly dependent on the proportion of char burning in flight. In general, if the value of this input parameter is increased, the predicted extents of sodium release will be higher and their dependence on temperature will be greater. Conversely, if the input value is reduced, the extents of sodium release will be smaller and less dependent on temperature. The effect of reducing the proportion of char burning in flight from 20 % to 15 % is shown for Model B in Figure 4. These properties of Models A and B have their origins in the fact that the amount of sodium emitted from the char bed is small in comparison to that released from particles burning in flight at higher temperatures. When the amount of sodium released becomes significant in comparison to the total amount of sodium initially available as Na_2CO_3 in the particles burning in flight, the extent of sodium release can no longer increase significantly with increase in temperature. This is the case for Model A in Figure 4, where, at temperatures greater than 1200°C, only a small amount of Na_2CO_3 remains in the residual (inflight-zone) smelt particles after combustion.

In most of the calculations to date (Figures 4-6), a value of 20 % for the proportion of inflight char-burning has been used. This value is consistent with the predictions of some recovery boiler combustion models, which in turn have been adjusted to be in accordance with recovery boiler performance data. Thus, the fact that the results of Figure 4 are not in conflict with boiler measurements could mean that chemical equilibrium, combined with the availability of inorganic material in the char particles burning in flight, limits the release of sodium, potassium and chlorine in the recovery furnace, at least in many cases. The main reason that the equilibrium approach has been out of favour in recent years is the poor performance of the previous models. As is evident in Figure 4, the earlier approach (Model C) tends to underestimate the extent of sodium release and overestimate the enrichment factors. There are other facts which support the idea that chemical equilibrium might limit the release of sodium, potassium and chlorine in the recovery furnace. For example, in laboratory experiments, the decomposition of Na_2CO_3 by char carbon to yield volatile sodium has been shown to be significantly retarded by the presence of CO and CO_2 in the gas phase /12/.

The predictions of Models A and B would no longer be in accordance with boiler

measurements, if, in the typical recovery furnace, the proportion of inflight char-burning is actually considerably higher than 20 %. In particular, the predicted extents of sodium release would be too high. In this case, one would be compelled to conclude that, in the typical recovery boiler, sodium release is not limited by chemical equilibrium but by other factors, such as chemical reaction kinetics or mass transfer rates. Thus, in order to assess the usefulness of the present chemical-equilibrium approach, further information needs to be gained on the proportion of inflight char-burning in recovery boilers.

At this stage, we believe Model B to be a more appropriate model than Model A for the following reasons:

- The sulphur compounds initially released from black liquor are reduced compounds: H_2S, mercaptans, etc. These are oxidised to SO_2 in a later stage.
- The reaction leading to the formation of Na_2SO_4 requires O_2 in addition to SO_2.
- The availabilty of O_2 may be limited below the tertiary air ports.
- The mixing conditions in the recovery furnace are far from perfect.

In practice, then, one would expect some delay in the formation of Na_2SO_4-fume - as assumed in Model B.

Changing the amount of sulphur released into the gas phase has a different effect for each of the models (Figure 5). When the amount of released sulphur is increased, Model A predicts an increase in the extent of sodium release. Formation of Na_2SO_4-fume effectively acts as a sink for NaOH-vapour and thus sodium volatilisation is enhanced. Model C displays the opposite trend. As the amount of released sulphur is increased, the amount of Na_2SO_4 in the condensed phase increases at the expense of NaOH-vapour. (Na_2SO_4-fume in the released material is ignored.) In the literature, there are no reported measurements indicating a strong dependency of sodium release on sulphur release. Thus the trend for Model B in Figure 5 is a further reason for concluding that Model B is more appropriate than Model A.

Finally, results of calculations in which the black liquor chlorine content is increased are given in Figure 6. The chlorine enrichment factor is predicted to decrease slightly, a result in good agreement with boiler measurements.

Model A: takes into account fume formation
Model B: delayed fume formation
Model C: traditional approach - fume formation ignored

[ ]: enrichment factors for K in released material
( ): enrichment factors for Cl in released material

Important Inputs
% of char burning in flight: 20 %
Inflight-zone temperature: 1200 °C

Other Outputs
Carry-over composition

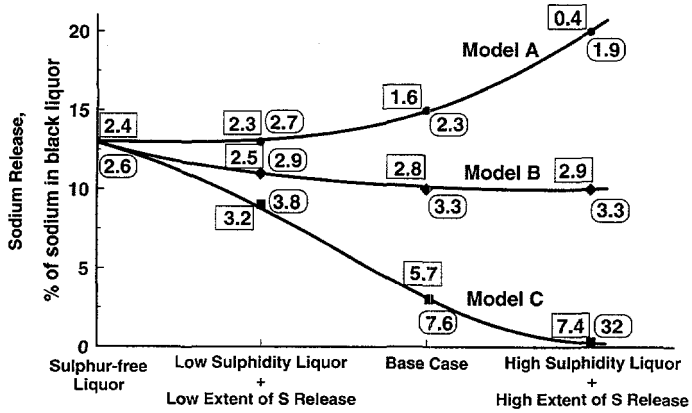


Figure 5. Results obtained with the chemical equilibrium release models. Effect of amount of released sulphur. Bed-zone temperature 1000 °C.

Model A: takes into account fume formation
Model B: delayed fume formation
Model C: traditional approach - fume formation ignored

[ ]: enrichment factors for K in released material
( ): enrichment factors for Cl in released material

Important Inputs
% of char burning in flight: 20 %
% of S released in pyrolysis: 30 %
Inflight-zone temperature: 1200 °C

Other Outputs
Carry-over composition

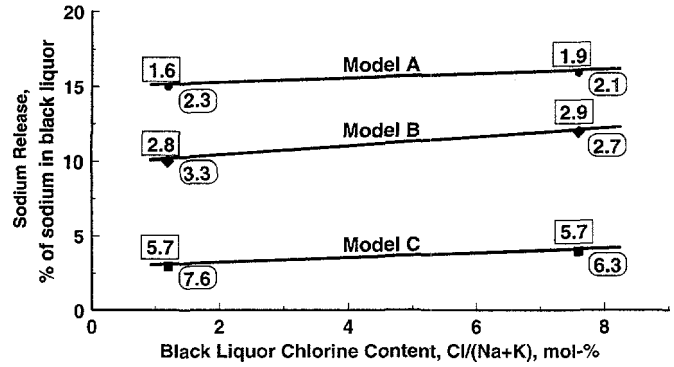


Figure 6. Results obtained with the chemical equilibrium release models. Effect of black liquor chlorine content. Bed-zone temperature 1000 °C.

The results of these first calculations made with the new chemical equilibrium release model are sufficiently interesting to warrant further investigation of the model characteristics. In particular, the ongoing work will involve extensive parameter testing of the model, comparison of the model inputs and predictions with specific boiler data and model improvement.

2.3 Fume chemistry model of the recovery boiler

The specific objective of the ongoing work is to develop a mechanistic fume-chemistry model of the recovery boiler. In addition to the release of inorganics into the gas phase, the model would take into account those flue-gas reactions which affect the final composition of the fume. The fume-chemistry model would predict the amount and composition of fume and the composition of carry-over as functions of black liquor composition and furnace operating conditions. The model would also be an integral part of a wider model which incorporates the ABC aerosol dynamics model developed by the Aerosol Technology Group of VTT. In the development work, both a chemical equilibrium release model and a drop release model will be investigated as to their suitability for modelling the release of sodium, potassium and chlorine.

3. REFERENCES

1. McKeough, P., Arpiainen, V., Venelampi, E. and Alen, R., Paper and Timber, 76(1994)10, pp. 650-656.

2. McKeough, P., Pyykkönen, M., Arpiainen, V., Paper and Timber, 77(1995)1-2, pp. 39-44.

3. Mckeough, P., Pyykkönen, M., Arpiainen, V., Mikkanen, P., Kauppinen, E. and Jokiniemi, J., Proc. Intl. Finnish Recovery Boiler Committee Conf., Baltic Sea, 24-26 May, 1994. pp. 156-157.

4. McKeough, P.J., Kurkela, M., Arpiainen, V., Mikkanen, P., Kauppinen, E. and Jokiniemi, J., Proc. 1995 Intl. Chemical Recovery Conf., TAPPI/CPPA, pp. A217-A225.

5. McKeough, P., Kyllönen, H. and Kurkela, M., 1996 Yearbook of LIEKKI Research Program, Part II, pp. 899-909.

6. Sricharoenchaikul, V., Frederick, W.J., Grace, T.M. and Kymäläinen, M., Proc. 1995 Intl. Chemical Recovery Conf., TAPPI/CPPA, pp. A227-A235.

7. Feuerstein, D.L., Doctorate Thesis, Berkeley: University of California, 1966.

8. Harper, F.D., Doctorate Thesis, Appleton: Lawrence University, 1989.

9. Pejryd, L. and Hupa, M., Proc. TAPPI 1984 Pulping Conf., San Francisco, pp. 579-590.

10. Warnqvist, B., Svensk Pappersatidning, 76(1973) p. 463.

11. Edwards, L.L., Shiang, N., Damon, R. and Strothmann, B., Proc. 1985 Intl. Chemical Recovery Conf., TAPPI, pp. 145- 151.

12. Li, J. and Van Heiningen, A.R.P., Tappi J., 73(1990)12, pp. 213-219.

4. PUBLICATIONS OF THE PROJECT

References 1 to 5 above are the publications to date of this research effort.

514 SINGLE PARTICLE STUDIES OF BLACK LIQUOR GASIFICATION UNDER PRESSURIZED CONDITIONS

Åbo Akademi University
Combustion Chemistry Research Group
Lemminkäisenkatu 14-18 B
20520 Turku

Phone: (02) 265 4311
Fax: (02) 265 4780

Project manager: Kevin Whitty
(kev@ray.abo.fi)

Research supervisors: Rainer Backman
Mikko Hupa

Researchers: Peter Backman
Paul Ek
Stig-Göran Huldén
Mika Kullberg
Vesa Sorvari

LIEKKI 2 funding 1996: 150 000 mk
Total funding 1996: 150 000 mk

ABSTRACT

The purpose of this project is to provide experimental data relevant to pressurized black liquor gasification concepts. Specifically, the following two goals will be achieved:

- Data on swelling, char yields and component release during pressurized pyrolysis of small samples of black liquor will be obtained.
- The reactivity and physical behavior of single black liquor droplets during simultaneous pyrolysis and gasification will be investigated.
- The structure and composition of black liquor char during formation and conversion will be studied.

INTRODUCTION

Background

Gasification of black liquor is one promising alternative for recovery systems in the pulping process. In such a system, carbon in the black liquor is converted by reaction with water vapor or carbon dioxide, yielding carbon monoxide and, in the case of steam gasification, hydrogen. These product gases can then be burned in a gas turbine. A pressurized gasification system would provide many advantages over conventional methods, including higher electrical/thermal energy ratios achieved from black liquor, smaller equipment size and savings in material cost [1,2].

Although much research has been conducted concerning pressurized gasification of carbon and coal, until recently there has been essentially no effort to study gasification of black liquor. In the late 1980's research into this area was begun at Åbo Akademi University as well as elsewhere in the world. Preliminary investigations were theoretical, but as understanding of the process has grown experimental work has become more focused, detailing the specific stages of the gasification process.

History

The fundamental study of pressurized black liquor gasification was initiated at Åbo Akademi University in 1988 as a part of the JALO program. A theoretical analysis of the thermodynamic constraints for black liquor gasification was made with temperature, total pressure and reducing conditions (air/fuel ratio) as parameters. In the experimental work, the rate of gasification of black liquor with CO_2 was measured using pressurized thermogravimetry. The inhibiting effect of CO was also studied.

During 1991 the rate of black liquor gasification with H_2O was studied in the temperature range 600–800°C. The inhibiting effect of both CO and H_2 was investigated.

In 1992, the research activities were focused on three topics. First, the gasification rate of black liquor in mixtures of CO_2, H_2O, CO and H_2 was

studied. Second, the catalytic effect of sodium in black liquor was investigated by synthesizing and gasifying liquors with sodium contents varying between 0 and 20%. Third, adsorption of gaseous species onto the black liquor char surface was studied.

In 1993, investigations concerning black liquor continued. An empirical model for the gasification rate of black liquor char in multicomponent gas mixtures was developed. Black liquor pyrolysis was studied in a pressurized single-droplet reactor and swelling, volatiles yields and reactivities of the resulting chars were determined as a function of pyrolysis pressure, temperature and time. Additionally, a new analytical method for black liquor chars was developed at Åbo Akademi University, and a study was performed to investigate the kinetics of Na_2S oxidation.

Black liquor pyrolysis studies continued in 1994, with experiments taking place in a pressurized grid heater. Pyrolysis and gasification properties of 22 different black liquors were investigated, and correlations among the liquors were identified. Modeling of pressurized black liquor gasification was also performed, including a simple model for a pressurized entrained-flow gasifier.

In 1995, the focus was largely on pressurized pyrolysis of black liquor, and how pyrolysis conditions affect subsequent char reactivity. A neural network model was developed to help predict conversion behavior during char gasification, and the applicability of a rate equation developed for catalyzed gasification of carbon was investigated.

In 1996, pyrolysis and gasification study continued, and emphasis was placed on the processes that take place during gasification of single droplets of black liquor.

Cooperation with other groups and projects

Cooperation with the Institute of Chemical Technology at the Royal Institute of Technology (KTH) in Stockholm continued during 1996. The experimental technique in the pressurized free-fall reactor was improved and experiments were performed to study pyrolysis of black liquor under pressurized conditions.

An exchange was established between Åbo Akademi University and Lehrstuhl für Energieanlagentechnik, Ruhr-Universität Bochum in Bochum, Germany. A researcher from each university was sent on exchange to the other university for several months to share knowledge and ideas. In addition, attempts were made to pyrolyze black liquor in the flash pyrolysis unit at Ruhr-Universität Bochum.

RESULTS FROM 1996

Studies performed within this project during 1996 were aimed towards increasing our understanding of the physical and chemical behavior of single black liquor droplets during pyrolysis and gasification under pressurized conditions.

Influence of pressure on black liquor swelling

We know from experience that the degree of swelling during black liquor pyrolysis greatly affects its burning behavior in a recovery boiler. Liquors which swell a lot tend to burn more quickly because the chars have a high surface area available for reaction, and the overall transfer of oxygen to the particle surface is higher than for liquors which do not swell much. Many of the proposed alternative recovery processes involve gasification under pressurized conditions, and presumably swelling will also play a critical role in the conversion behavior of liquors in such processes. However, we do not have an understanding of how pressure influences black liquor swelling during pyrolysis. Therefore we decided to perform a study to answer this question.

Two black liquors were pyrolyzed under pressurized conditions in two different reactors: a pressurized thermobalance that was retrofitted to act as a pressurized single particle reactor (PSPR) and a pressurized grid heater (PGH). Temperatures investigated ranged between 650 and 1100°C, pressures ranged between 1 and 20 bar, and heating rates ranged between 50 and 1000 K/s. Two types of experiments were performed in the PSPR. In the first, roughly 35 mg of concentrated black liquor was placed into a small bowl-shaped platinum sample holder and pyrolyzed in 10% CO/90% N_2 for 30 seconds. The resulting char was removed and measured in two directions. The specific swollen volume (SSV) was determined from these measurements. In the second type of PSPR experiment, roughly 10 mg of

concentrated liquor was placed onto a platinum wire hook and pyrolyzed for 15 seconds in pure nitrogen, after which the sample was removed and measured.

In the grid heater tests the liquor was painted onto the grid and allowed to dry, after which the grid was heated to pyrolyze the liquor and form a char. The grid was then removed and photographed through a stereomicroscope. By measuring the length, width and thickness of the char layer the specific swollen volume could be calculated.

Figure 1 shows the influence of pressure on the specific swollen volume of chars formed in the pressurized single particle reactor. As one might expect, the volume decreases with increasing pressure. The specific swollen volume at 20 bar is roughly one-quarter that at atmospheric pressure. Both liquors seem to display the same trend with pressure, and results obtained in the pressurized grid heater show roughly the same trend.

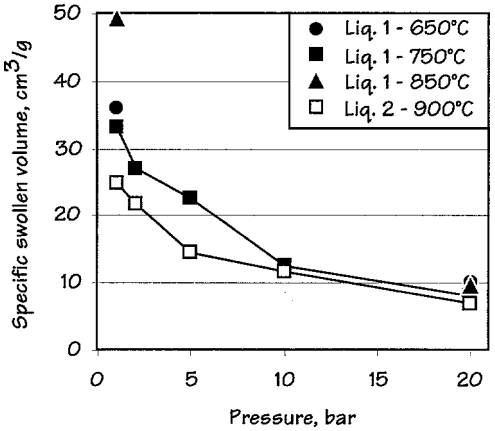


Figure 1. Specific swollen volumes for two liquors measured in the pressurized single-particle reactor.

Ultimately, we'd like to find an expression with which one would be able to predict the degree of liquor swelling as a function of pressure. It is known that the degree of swelling varies widely between liquors [3], so it

is in our best interest to normalize the data. We did this simply by taking the ratio of the specific swollen volume at a particular pressure divided by the specific swollen volume measured at 1 bar, or $SSV_P/SSV_{1\ bar}$. With all the data plotted in this manner a single trend, a logarithmic decrease in swollen volume with pressure, results (Figure 2). Using those temperatures for which more than 2 pressures were investigated, a logarithmic curve was fit to the data, and the curve is shown in Figure 2. The result of this is an expression which can be used to estimate the swollen volume of a char particle at elevated pressures when the specific swollen volume at 1 bar is known:

$$SSV_P = SSV_{1\,bar}(1 - 0.254 \ln P) \tag{1}$$

One must bear in mind that the conditions, namely temperature, liquor and gas composition, must be the same at both pressures in order for the expression to be applicable.

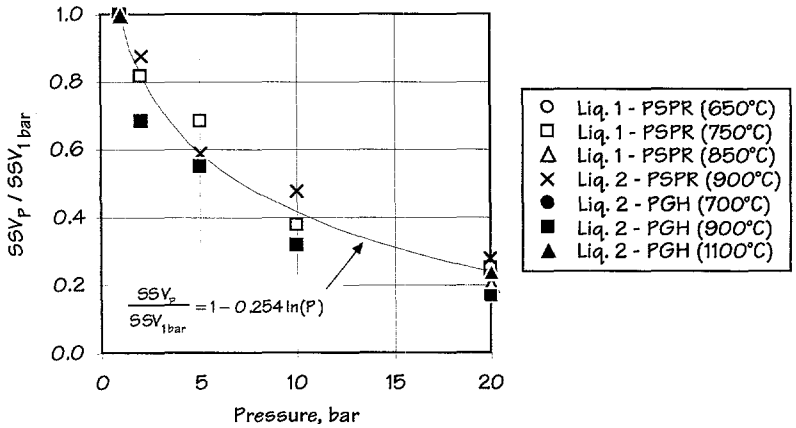


Figure 2. Normalized curve showing the influence of pressure on specific swollen volume. All data.

Influence of char formation conditions on reactivity

It has long been recognized that the conditions in which coal or biomass is pyrolyzed affects the subsequent reactivity of the resulting char. This has also been found to be true for black liquor [4], and it is such a critical step that previous experimental investigations of black liquor gasification reactivity erroneously attributed observed trends solely to differences in gasification conditions while in truth the char's treatment conditions greatly impacted its reactivity. In an effort to clarify and quantify this issue, a study was carried out in which the duration, pressure and gas composition during black liquor char formation were varied and the subsequent reactivity of the char was measured.

Experiments were carried out in two phases. During *Phase I*, the gas composition consisted of either pure nitrogen or a mixture of 10% CO in nitrogen. During this phase a char was formed. During *Phase II* the char was gasified. The duration of *Phase I* was varied between 0 and 1000 seconds. For the case of no *Phase I* the liquor was simultaneously pyrolyzed and gasified in the reactive gasification mixture. The char gasification rate during *Phase II* was measured and plotted as a function of char conversion.

It was found that prolonged exposure to high temperatures prior to gasification resulted in a reduced gasification rate. This was particularly true if carbon monoxide was present in the *Phase I* gas, but the effect was also visible for exposure to pure nitrogen. As was concluded in a previous study [4], the presence of carbon monoxide in the pyrolysis gas results in a buildup of soot on the char surface. This soot contributes to a reduced char reactivity at lower conversions, as can be seen in Figure 3. While this effect would likely be negligible in an industrial reactor where pyrolysis times are short it is an important experimental consideration.

The overall conclusion of this study is that pressure during pyrolysis affects the microstructure of the char, an effect related to the difference in swelling noted in the previous section. Chars formed at higher pressures are more dense and compact, resulting in less surface area available for reaction and hence a slower gasification rate. This effect becomes more pronounced when CO is present in the pyrolysis gas.

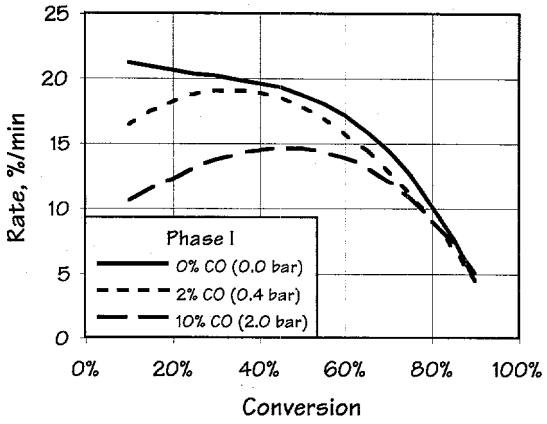


Figure 3. Influence of CO concentration during *Phase I* on the subsequent char gasification rate.

Pyrolysis of black liquor in a pressurized free-fall reactor and in a pressurized grid heater

The objective of this study was to investigate rapid pyrolysis of black liquor at high temperatures and high pressures using a pressurized free-fall reactor (PFFR) and a pressurized grid heater (PGH). Typical conditions for pressurized fluidized bed gasification and combustion were used with respect to pressure, temperature and heating rate. Char yields and compositions as well as sodium release during pressurized pyrolysis were investigated. Also, effects of three different fuel types: liquor, spray-dried powder and powder dissolved back into water were examined in the PGH.

The results from this study show that the char yields from the PFFR and from the PGH were rather similar. Elemental analyses of the original liquors and the chars produced differed between different analytical laboratories. Char yields calculated based on calcium or silica mass balances did not correspond with the char yields measured by weight. Char yields from pyrolysis of spray-dried powder in the PGH were higher than either liquor in the PGH or spray-dried powder in the PFFR. The char yield was found not to vary much between 700 and 850°C, but was much lower at 1100°C due to decomposition of inorganic material in the liquor.

At 700°C, the form of the fuel and the pyrolysis pressure did not affect the char yield. At 1100°C, however, char yield increased with increasing pressure for liquor in the original liquid form. For spray-dried powder the effect was found to be just the reverse: char yield decreased with increasing pressure.

Sodium release increased with increasing temperature (700-100°C) for spray-dried powder in the PGH (Figure 4). Increasing pressure seemed to increase the sodium release at 700°C, but no effect of pressure was observed at the higher temperatures. Sodium release from the other fuel forms (original liquor and powder redissolved into solution) was similar, indicating that the form of the fuel has little effect on sodium release.

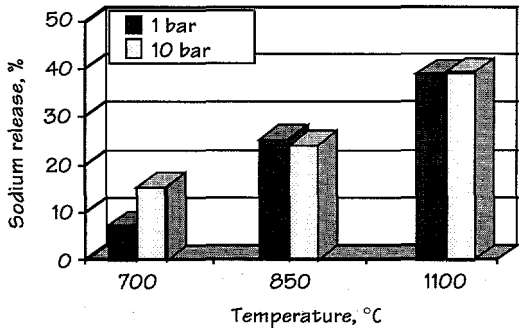


Figure 4. Sodium release versus temperature and pressure for spray-dried powder in the PGH. 1000 K/s, 5 sec holding time.

Changes in black liquor char during conversion

One of the important issues in black liquor char conversion is how the structure and composition of the char change with conversion, an issue which is not very well understood. In light of this we chose to investigate this matter, and did so by gasifying identical char samples to various conversions and then analyzing the char with a scanning electron microscope. Two pressures were investigated: atmospheric and 20 bar.

The char formed at 20 bar pressure was more compact and contained smaller pores than that formed at atmospheric pressure. We found that for both pressures the char became more compact and less porous as it was converted. At intermediate conversions, crystals of sodium carbonate, roughly 1 micron in size, form on the char surface. At very high conversions, when the composition of the char was mostly inorganic, the material fused together.

Estimation of the char composition, in terms of the ratio to sodium, was made by x-ray analysis on the SEM. Carbon and sulfur decreased quite linearly during conversion. At atmospheric pressure chlorine also decreased. At 20 bar, however, chlorine remained in the char and high-magnification analysis of the residue at 20 bar revealed concentrations of potassium chloride in the seams between the "bubbles" of the residue.

REFERENCES

1. VAN HEEK, K.H., "Gasification of Solid Fuel," Lecture to the "Third Flame Research Course," Noordwijkerhout, The Netherlands (Sept. 10-14, 1990).

2. MCKEOUGH, P.J. and FOGELHOLM, C.J., "Development of an integrated gasification-combined-cycle process (IGCC) for black liquor," *Proc. 1991 Intl. Symp. Energy and Environment*, Espoo, Finland (1991).

3. WHITTY, K., BACKMAN, R., FORSSÉN, M., HUPA, M., RAINIO, R., SORVARI, V., "Liquor to liquor differences in combustion and gasification processes: Pyrolysis behavior and char reactivity," *J. Pulp Paper Sci.*, in press (1997).

4. SAVIHARJU, K., MOILANEN, A., VAN HEININGEN, A.R.P., "New high pressure gasification rate data on fast pyrolysis of black liquor char," *Proc. 1995 TAPPI/CPPA Int'l Chem. Recovery Conf.*, 24-25 April 1995, Toronto, Canada (1995).

REPORTS AND PUBLICATIONS 1996

KYMÄLÄINEN, M., JANKA, K., KESKINEN, J., MOISIO, M., BACKMAN, R., HUPA, M., "Measurement of time-dependent fume release rate during black liquor pyrolysis," *Journal of Pulp and Paper Science*, 22(1) (1996).

SORVARI, V., BACKMAN, R., HUPA, M., RAINIO, J., "Liquor-to-liquor differences: Sodium release during pressurized pyrolysis of black liquor in a grid heater," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 11(4):273-278 (1996).

WHITTY, K., BACKMAN, R., FORSSÉN, M., HUPA, M., RAINIO, J., SORVARI, V., "Liquor-to-liquor differences in combustion and gasification processes: pyrolysis behavior and char reactivity," to be published in *Journal of Pulp and Paper Science*, spring 1997.

SORVARI, V., HEGINUZ, E., BACKMAN, R., SJÖSTRÖM, K., "Pyrolysis of black liquor in a pressurized free-fall reactor and in a pressurized grid heater," presented at Finnish-Swedish Flame Days 1996, 3-4 September 1996, Naantali, Finland. Also presented at Nordic Seminar on Thermochemical Conversion of Solid Fuels, 4-5 December 1996, Trondheim, Norway.

WHITTY, K., SORVARI, V., BACKMAN, R., HUPA, M., "Morphological studies of black liquor char during formation and conversion," presented at Finnish-Swedish Flame Days 1996, 3-4 September 1996, Naantali, Finland. Also presented at Nordic Seminar on Thermochemical Conversion of Solid Fuels, 4-5 December 1996, Trondheim, Norway.

VERRILL, C.V., WHITTY, K., BACKMAN, R., HUPA, M., "Pressurized gasification of black liquor — effect of char sodium content," submitted for publication in *Journal of Pulp and Paper Science*.

WHITTY, K., BACKMAN, R., HUPA, M., "Influence of char formation conditions on pressurized black liquor gasification rates," submitted for publication in *Carbon*.

515 THE STRUCTURE AND BEHAVIOR OF SALTS IN KRAFT RECOVERY BOILERS

Åbo Akademi University
Combustion Chemistry Research Group
DataCity
FIN-20500 ÅBO

Phone: (02) 265 4311
Fax: (02) 265 4780
Internet: http://www.rost.abo.fi/ccrg/

Project manager:	Rainer Backman	phone: (02) 265 4455 e-mail: rainer.backman@abo.fi
Research staff:	Radu-Dan Badoi Sonja Enestam	
Total person months:	1996: 17 ; 1997: 22	

Funding:

	1996	**1997**
LIEKKI 2	250 000 mk	300 000 mk
Other funding	170 000 mk	170 000 mk

Abstract

The melting behavior in the salt system (Na,K)(CO_3,SO_4,S,Cl,OH) is investigated by laboratory methods to enhance and further develop a chemical model for salt mixtures with compositions relevant for recovery boilers. The model, based on both literature data and experimental work can be used as (a) submodel in models for the over-all chemistry in recovery boilers and to estimate (b) deposit formation on heat transfer surfaces (fouling), (c) the melting properties of the fly ash, and (d) the smelt bed in recovery boilers. Experimental techniques used are thermal analysis, high temperature microscopy, and scanning electron microscopy.

The model is implemented in a global calculation model which can handle both gas phases and condensed phases in the recovery boiler. The model gives a detailed description of the chemical reactions involved in the fume and dust formation in different locations of the flue gas channel in the boiler.

Background

In a kraft recovery boiler, the inorganic part of the black liquor is converted to various alkali salts. The smelt bed consists mainly of carbonate and sulfide, the fly ash consists of sulfate and carbonate, and deposits on heat transfer surfaces contains sulfate and carbonate in varying proportions depending on location. Depending on incoming amounts of potassium and chlorine, the different ash fractions contain greater or smaller amounts of potassium salts and chlorides. Both potassium and chlorine are usually enriched in the precipitator dust. Other minor components which can occur in the inorganic material in recovery boilers are hydroxides, polysulfides and thiosulfates in the smelt bed, sulfides in superheater deposits, and pyro- viz. bisulfates in boiler bank deposits.

The melting behavior of these complex salt mixtures plays an important role in the recovery boiler fouling mechanisms. The first melting point is strongly dependent of the composition, being around 650 °C for carbonate-sulfate-sulfide mixtures and around 520 °C if chlorides are present. The presence of hydroxide and polysulfides can further decrease the first melting point. If the amount of melt is high enough, the inorganic salt becomes sticky and can form severe deposits on heat transfer surfaces. If, again, the amount of melt increases further, the deposit can flow down along a vertical tube and establish a steady-state-thickness of the depositing layer. These two characteristic temperatures are defined as "sticky temperature" and "flow temperature". For alkali salts, experiments show that the amount of melt present at these temperatures are 15% (T_{15}) and 70% (T_{70}) respectively.

In our group this approach of estimating superheater deposit tendencies has been used for several years. A method based on data from binary phases diagram in the literature has been used to calculate the melting curve of the salt mixtures in the deposits. Probe measurements in several recovery boiler in operation have been used to validate the method (see literature references below). The model, called MELTEST, developed so far consists of a thermodynamic non-ideal model for mixtures of carbonates, sulfates, chlorides and sulfides of sodium and potassium. It will serve as the basis for the work made in the present project.

Objective

The objective of this work is to further develop and experimentally verify a melting model for the system (Na,K)(CO_3,SO_4,S,Cl,OH). The model is based on a thermodynamic non-ideal sub-lattice model which can handle several condensed solid-solution phases. Composition ranges considered in the experimental work are chosen to be relevant for recovery boiler chemistry, i.e. sodium rich mixtures of carbonate, sulfate and sulfide. The model will generate information of which phases (solid and liquid) in which quantities will form at different temperatures and over-all composition. It can be used as submodel in models describing the chemistry in recovery boilers an to estimate melting properties of deposits on heat transfer surfaces, smelt bed and fly ash.

Approach

The experimental determination of the melting behavior of salt samples with different composition is made by Differential Thermal Analysis (DTA) where the temperature difference during heating between the sample and a reference is the indicator for phase transformations. Also, high temperature microscopy (HTM) is used. In this method the sample is visually inspected during heating to detect phase transformations.

Synthetic complex salt mixtures (30 - 50 different compositions) are prepared and the melting properties (first melting point, amount of melt formed, final melting point) are determined by thermal analysis. Both heating and cooling curves are recorded. The melting properties are also determined by high temperature microscopy. This method is more accurate than DTA for determination of the final melting point (liquidus temperature). A method is developed to detect the first melting point by measuring the electrical conductivity of a salt sample during heating. This method is compared to the DTA and HTM results. For further comparison, some salt and dust samples taken from recovery boilers in operation are studied by the same methods.

The experimental data obtained are used in a thermodynamic assessment of solution parameters for the melting salts. This model can be used to construct the phase diagrams for the complex mixtures and predict the melting behavior of the multicomponent salts.

The solution model is completed by a routine for estimation of solubilities of minor components (trace metals and anions) which gives a first approximation of the behavior of these components in the recovery boiler.

Applications of the model

The model is implemented in a global equilibrium calculation model which can handle both gas phases and condensed phases in the recovery boiler. This model will give a detailed description of the chemical reactions involved in the fume and dust formation in recovery boilers.

The melting model can be used to estimate the composition at different depths and the thickness of deposits on heat transfer surfaces in recovery boilers. The model for estimation of the thickness of deposits is based on the concept of sticky and flow temperature of the deposit.

Also, the model is used as a submodel in a smelt bed chemistry model, which can estimate the inorganic composition at different depths in the smelt bed. The model can also predict in which areas and to which extent melt will occur in the bed.

With the model, determination can be done of the chemical composition and melting properties of the recovery boiler fly ash. Based on these data the stickiness and risk for agglomeration of the fly ash can be estimated.

Results 1996

Experimental

Salt mixtures in the system (Na,K)(CO_3,SO_4,Cl) have been studied by thermal analysis. The analyser was a TA Instruments SDT 2960. In the experimental procedure the sample is heated by a constant rate and the weight of the sample (TG) as well as the temperature difference (DT) compared to an inert sample (Al_2O_3) are recorded as a function of time. Thus, information is gained about the temperature where weight losses and thermal reactions occur. The peak area of the DT-curve is proportional to the enthalpy of reaction. In the analysis, the samples were first heated with constant rate to 850°C and was then cooled with the same rate. The samples were prepared of pure (p.a.) chemicals. The mechanical mixture was preheated to 850°C, quenched, and pulverized in order to obtain a homogenous start material. Details of the runs are:

- sample weight: 10 mg
- crucible: Pt
- gas flow: 6 l/min (CO_2)
- thermal program: heating-stabilization-cooling
- heating/cooling rate: 20°C/min.

A curve for a typical run is given in **Figure 1**, showing temperature, weight and temperature difference as a function of time. The weight loss for the samples studied are typically about 1-3 %. For samples with higher Cl-content an accelerated weight loss was observed at temperatures above 800°C. This is due to vaporization of alkali chlorides. The DT-curve shows a rather big background, caused mainly by thermal effects in the equipment. The background can usually be lowered by calibration methods. In the present runs, however, the background did not disturb the interpretation of the curve or the accuracy of the temperature determinations. The background can also be eliminated afterward by software operations. This was done to standardize the appearance of the different curves. The first endothermic (downwards) peak can be seen at 585°C at heating. This is due to the formation of the first melt (solidus temperature). A weak endopeak at 675°C indicates the liquidus temperature, i.e. the temperature where the last solid disappears. On cooling the corresponding peaks appear as exothermic.

30 samples have been studied with the following bulk composition:

$$K/(Na+K) = 2 - 20 \text{ mol-\%}$$
$$Cl/(Na+K) = 2 - 20 \text{ mol-\%}$$
$$SO_4/(SO_4+CO_3) = 5 - 95 \text{ mol-\%}$$
rest carbonate.

This way of giving the bulk composition by "characteristic numbers" is compact, convenient, and unambiguous. These composition ranges were chosen to cover the

composition of the alkali salts in the oxidizing part of recovery boilers. The experimental plan for the 30 compositions were generated to get a set of salt mixtures

randomly distributed in the ranges considered. The composition of the mixtures used are given in **Table 1**, together with the calculated bulk composition. **Figure 2** shows the distribution of anions of the experimental compositions in a triangular diagram.

A summary of the results from the DTA-runs is given in **Figure 3**, where solidus and liquidus temperatures are shown in correlation plots. Fig. 3A is a comparison between the solidus temperature determined on heating and the solidus temperature detected on cooling. Fig. 3B shows the corresponding plot for the liquidus temperatures. It can be seen that the correlation between the two determinations are good. Solidus temperatures detected on heating are systematically higher than those on cooling.

Fig. 3C shows a comparison of the experimentally determined solidus temperature (heating) and the solidus temperature calculated by the MELTEST model. Fig. 3D shows the corresponding plot for the liquidus temperature. The figures show good agreement between calculated and experimental values for about half of the points. For the rest of the points deviations are considerable, in some cases almost 30 degrees. This clearly shows a need for improvement of the model.

Modeling

The modeling work has been concentrated on implementation of sub-solidus carbonate and sulfate phases into the MELTEST model. Data for these phases was taken from the literature. These sub-solidus phases are necessary for the correct estimation of solidus temperatures below some 550°C. The model has also been connected to a gas phase in order to estimate vapor pressures above complex mixtures of alkali salts.

Melting curves for the 30 samples used in the experiments have been calculated using the MELTEST model. Results are shown in **Figure 4**. It can be seen that the melting properties of the mixtures differ extensively in the following ranges:

First melting temperature	530 - 610 °C
Sticky temperature	530 - 720 °C
Flow temperature	620 - 790 °C
Final melting temperature	670 - 810 °C.

MELTEST was used to calculate and plot liquidus and solidus surfaces in ternary systems. One example is given in **Figure 5**, which shows the liquidus surface for the reciprocal system (Na, K)(SO_4, Cl). The two common anion systems (sulfate viz. chloride) show solid solubility in the whole composition range. The two common cation systems are eutectic. The lowest melting temperature in this system is calculated to 513°C, which agrees well with the experimental value.

Plan for 1997

Experimental

- Liquidus temperatures for the 30 salt samples are determined by high temperature microscopy (HTM). The work is done in cooperation with the Energy Technology Center in Piteå, Sweden, where a suitable heating device/optical microscope is located.

- A series of 20-30 samples including also sulfide is prepared and studied by DTA and HTM. A method for preparation of well defined sulfide samples is developed as well as a new procedure for the thermal analysis with corrosive samples.

- The effect of heating rate in the DTA on detected solidus and liquidus temperature is studied systematically and a routine for correction of this effect is developed.

- A method for the determination of amount of melt present in a salt mixture sample is developed. Identification of solid phases is done by X-ray diffraction.

Modeling

- The thermodynamic data in the MELTEST model are enhanced based on the results of the experimental studies. This is done by adjusting the ternary and quaternary solution parameters. Possible new interaction parameters of higher order are introduced and tested.

- All available literature data about the hydroxide systems are implemented in the model. Also, data for the most important minor species are implemented in the model.

- A sub-model for calculation of composition in salt mixtures with a temperature gradient is developed. This sub-model can be used for both smelt bed heat and mass transfer models, and for the calculation of melting behavior of deposits on heat transfer surfaces.

Related literature

Hupa, M., Backman, R., Hyöty, P., in "Investigation of fireside deposition and corrosion in sulfate and sodium based sulphite recovery boilers", "Black Liquor Recovery Boiler Symposium 1982", Ekono Oy, Helsinki 1982.

Backman, R., Hupa, M., Hyöty, P., "Corrosion related to acidic sulfates in kraft and sodium sulfite recovery boilers", Tappi Journal, 67(1984) pp. 60-67.

Backman, R., Hupa, M., Uppstu, E., "Fouling and corrosion mechanisms in the recovery boiler superheater area", Tappi Journal, 70(1987) pp. 123-127.

Hupa, M., Backman, R., Skrifvars, B-J., Hyöty, P., "The influence of chlorides on the fireside behaviour in the recovery boiler", Tappi Journal 73(1990) pp. 153-158.

Backman, R., Salmenoja, K., "Equilibrium behaviour of sodium, sulfur and chlorine in pressurized black liquor gasification with addition of titanium dioxide", Paperi ja Puu - Paper and Timber 76(5)(1994) 320-325.

Hupa, M., Skrifvars, B-J., "Tuhka, kuonaantuminen, likaantuminen ja korroosio", pp. 210-237, in Raiko, R., Kurki-Suonio, I., Saastamoinen, J., Hupa, M. (eds): Poltto ja palaminen, Jyväskylä 1995

Backman, R., Skrifvars, B-J., Hupa, M., Siiskonen, P., Mäntyniemi, J., "Flue Gas and Dust Chemistry in Recovery Boilers with High Levels of Chlorine and Potassium" Journal of Pulp and Paper Science 22(4)(1996)J119-J126.

Backman, R., Eriksson, G., Sundström, K., "The Recovery Boiler Advisor - Combination of Practical Experience and Advanced Thermodynamic Modelling", Proc. 3rd Colloquium on Process Simulation, 12-14.6, 1996, p. 357, Report TKK-V-B117, Espoo 1996.

Table 1. Composition of the 30 salt mixtures used in the study, given as characteristic numbers and equivalent salt composition (wt-%)

	Characteristic #: Mol-%			Equivalent composition: Wt-%					
#	K	Cl	SO4	Na_2CO_3	Na_2SO_4	NaCl	K_2SO_4	KCl	K_2CO_3
1	2	14.3	78.6	5.5	79.7	12.2	2.6	0.0	0.0
2	12	9.8	41.0	41.5	32.8	9.1	16.6	0.0	0.0
3	6	8.2	15.3	70.9	11.6	8.3	9.1	0.0	0.0
4	2	12.4	77.3	8.0	78.7	10.6	2.6	0.0	0.0
5	20	2.8	66.0	24.3	47.8	2.4	25.5	0.0	0.0
6	16	16.7	53.6	23.8	40.3	14.7	21.1	0.0	0.0
7	14	5.8	43.5	42.4	33.0	5.3	19.2	0.0	0.0
8	12	18.6	58.1	18.6	49.3	16.4	15.7	0.0	0.0
9	6	7.4	25.9	59.8	24.0	7.3	8.9	0.0	0.0
10	10	15.1	61.3	18.8	54.8	13.3	13.1	0.0	0.0
11	16	10.3	34.2	47.3	20.7	9.6	22.4	0.0	0.0
12	6	13.5	52.6	27.9	51.6	12.3	8.1	0.0	0.0
13	18	2.8	20.8	67.7	3.4	2.7	26.2	0.0	0.0
14	10	7.1	67.9	19.7	61.1	6.2	13.0	0.0	0.0
15	4	6.8	29.7	56.7	30.7	6.7	5.9	0.0	0.0
16	14	12.4	5.2	76.9	4.4	0.0	2.5	16.2	0.0
17	20	9.4	51.2	31.6	33.6	8.4	26.4	0.0	0.0
18	8	4.4	44.1	43.7	41.1	4.1	11.2	0.0	0.0
19	14	15.7	22.5	54.4	10.0	15.3	20.3	0.0	0.0
20	18	1.5	53.0	36.8	38.0	1.4	23.9	0.0	0.0
21	12	3.0	59.7	30.0	51.4	2.6	15.9	0.0	0.0
22	8	5.7	84.9	7.2	78.1	4.7	10.0	0.0	0.0
23	4	1.7	25.6	66.0	26.3	1.7	6.0	0.0	0.0
24	16	5.3	10.5	62.6	12.9	5.3	0.0	0.0	19.1
25	18	13.8	58.6	21.8	42.9	12.0	23.3	0.0	0.0
26	10	11.8	32.7	48.2	26.3	11.2	14.3	0.0	0.0
27	8	4.1	46.6	47.3	37.1	8.0	7.7	0.0	0.0
28	2	8.4	44.5	40.4	48.8	7.9	2.8	0.0	0.0
29	20	9.6	39.9	41.9	22.1	8.8	27.3	0.0	0.0
30	4	14.3	28.6	50.8	29.3	14.0	5.9	0.0	0.0

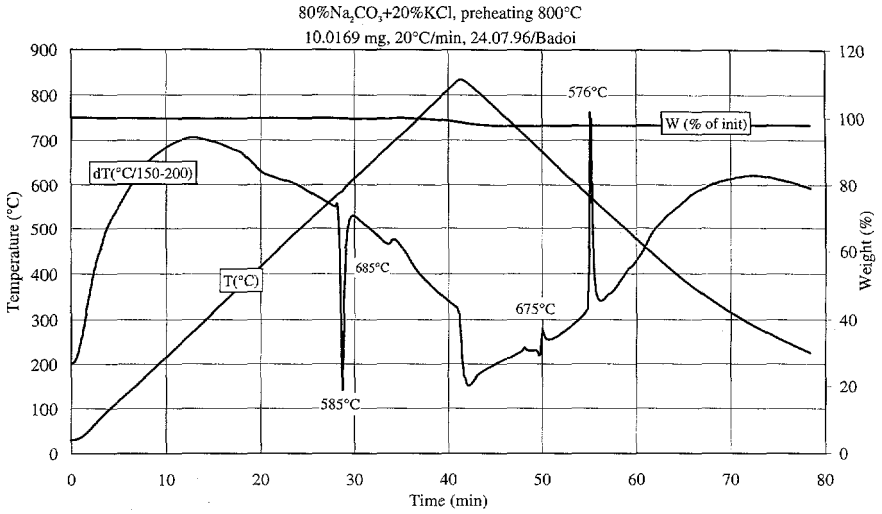


Figure 1. Typical curve from a DT/TG-run. Mixture of Na_2CO_3 and KCl.

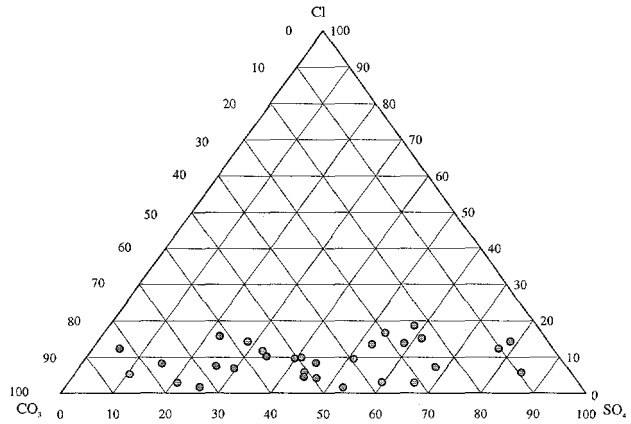


Figure 2. Distribution of anions between the experimental points

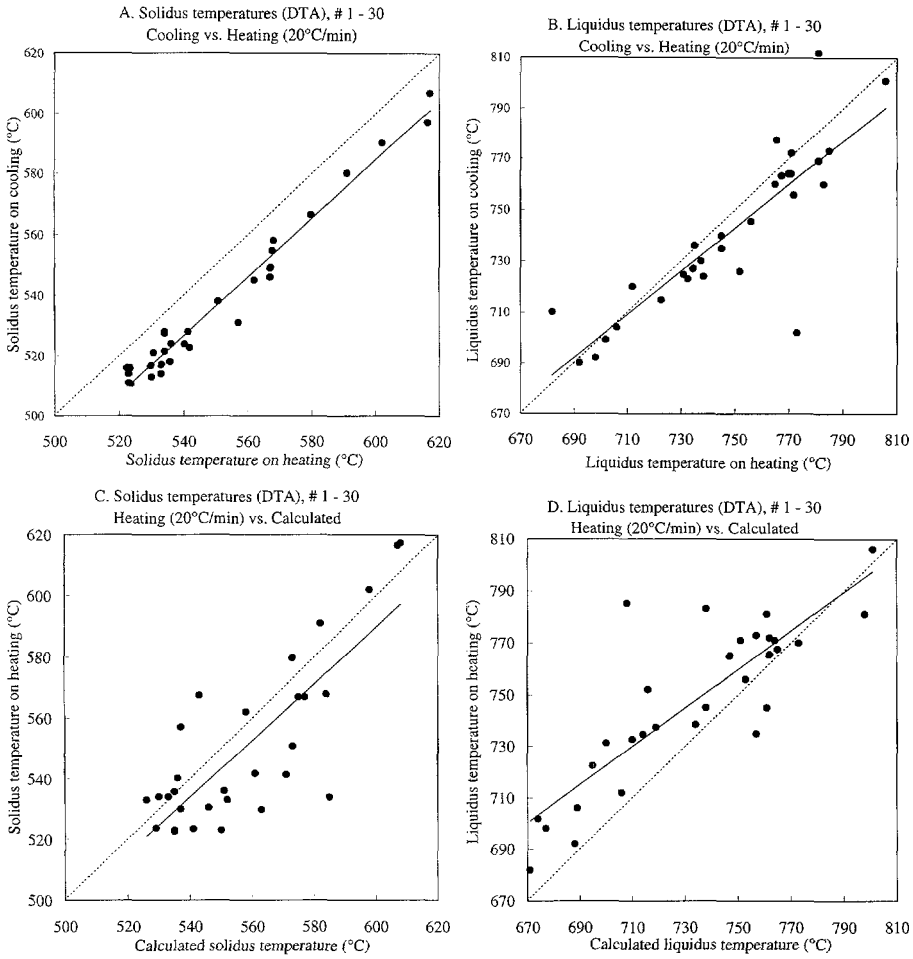


Figure 3. Summary of the results from the DT/TG-experiments.

A. Solidus temperature on cooling vs. solidus temperature on heating

B. Liquidus temperature on cooling vs. liquidus temperature on heating

C. Solidus temperature on heating vs. calculated solidus temperature

D. Liquidus temperature on heating vs. calculated liquidus temperature

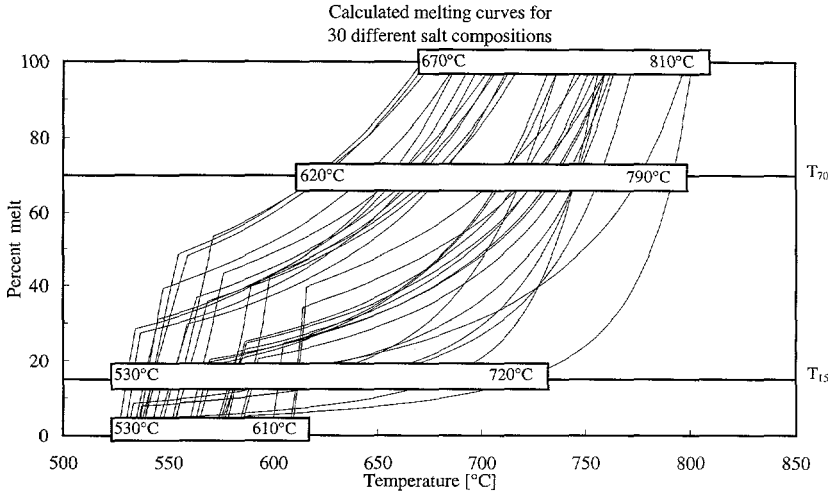


Figure 4. Calculated melting curves for the experimetal compositions

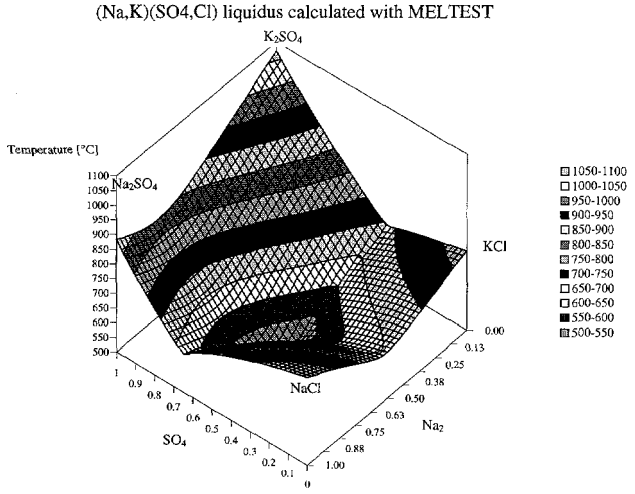


Figure 5. Calculated liquidus surface for the system (Na,K)(SO_4,Cl).

516 MUSTALIPEÄN UUDET POLTTO-OMINAISUUDET III

New Black Liquor Combustion Characteristics III

Åbo Akademi
Förbränningskemiska forskargruppen
Lemminkäinengatan 14-18 B
20 520 Åbo

Puhelin:	02-2654 311	
Telefax:	02-2654 780	
Internet:	http://rost.abo.fi/ccrg	
Vastaava johtaja:	Mikko Hupa	mikko.hupa@mail.abo.fi
Projektipäällikkö:	Mikael Forssén	mikael.forssen@abo.fi
Tutkimushenkilöstö:	Rainer Backman	
	Sonja Enestam	
	Tor Laurén	
	Bengt-Johan Skrifvars	
	Radu-Dan Badoi, teknikko	
	Kirsi Laaksonen, laborantti	

Koko hankkeen henkilötyökuukaudet:	1996	5.5 htkk
	1997	3 htkk
Hankkeen kokonaiskesto	1.3.1996-15.4.1997	
Rahoitus:	1996-1997	
Liekki 2	200 kmk	
Suomen Soodakattilayhdistys ry	40 kmk	
Ahlstrom Machinery Oy	50 kmk	
Kvaerner Pulping Oy	50 kmk	

1. Abstract

This project finalizes the work performed in the two earlier LIEKKI projects "Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet" (Liekki Y17) ja "Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet II" (Liekki 511). The main purposes in this work is to:

1. Compare black liquor combustion characterization results to recovery boiler experiences.
2. Study the mechanisms of sodium release in black liquor combustion

In the first part results from black liquor combustion characterization tests developed by Åbo Akademi University will be compared to experiences at four finnsih kraft recovery boilers. The characterization tests are performed on as fired liquors. Dust samples will be collected from the superheater area by using air cooled deposit probes. When comparing the laboratory data to the compiled field data emphasis will be put on the behavior of the black liquor during burning, the release of sodium and potassium, the melting behavior of the deposits and the NO and SO_2 emissions.

The main purpose in the second part of the work is to study the release mechanisms of sodium from black liquor char during combustion. Sodium is mainly released from the char by the mechanism where the molten sodiumcarbonate reacts with the char carbon (e.g. Li and van Heiningen, Tappi JI, december 1990). Gaseous elemental sodium is formed as a product in the reaction.

$$Na_2CO_3(l) + x\ C(s) \leftrightarrow 2\ Na(g) + y\ CO_2(g) + z\ CO(g)$$

The study is divided into four subtasks and is performed mainly by conducting experiments in laboratory scale devices:

1) Sodium release during char reactions is studied for different liquors by analyzing the amount of sodium remaining in char after different holding times in a hot inert atmosphere.

2) A DTA/TGA apparatus is used to study in isothermal conditions the char reactions on prepyrolyzed char.

3) The effect of the form of sodium on the sodium release during char reactions. Black liquors added with different sodium salts (Na_2CO_3, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, Na_2S sekä NaCl) are used in experiments as in subtask 1.

4) Sodium release during combustion (2-5% O_2) of single black liquor

particles.

The project is reported to the Finnsih Recovery Boiler Committee.

2. Johdanto ja tutkimussuunnitelma

Projektin tarkoituksena on saattaa päätökseen LIEKKI 2 projekteissa "Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet" (Liekki Y17) ja "Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet II" (Liekki 511) saatujen tietojen käsittely ja tutkia näissä projekteissa auki jääneitä kysymyksiä. Tutkimuksen osa-alueet ovat:

1. Lipeitten karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin.
2. Natriumin vapautumisen jatkotutkimukset

2.1 Lipeitten karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin.

Ensimmäisessä osatyössä vertaillaan lipeitten laboratoriokarakaterisointien antamia tuloksia vastaavia lipeitä polttavien kattiloitten käyttökokemuksiin.

Tarkasteltavaksi valitaan neljä suomalalaista soodakattilaa. Pyritään valitsemaan käyttäytymiseltään tai lipeitten ominaisuuksiltaan sopivasti toisistaan poikkeavia kattiloita, joissa kuitenkin kaikissa poltettavan lipeän kuiva-ainepitoisuus olisi korkea (esim. >73%). Kunkin kattilan polttolipeille (siis yhteensä neljä lipeänäytettä) teetetään alkuaineanalyysi, sekä poltto-ominaisuustestit seuraavasti:

- pisarapolttotesti (ilma, 700 ja 800°C): karakteristiset palamisajat ja pyrolyysivaiheen paisuminen

- pisarapyrolyysitesti (typpikehä, 700 ja 900°C): painohäviö (pyrolyysisaanto), lisäksi natriumin, rikin, kaliumin ja hiilen vapautuminen

- typpioksidin muodostustesti

Lisäksi lasketaan lipeille Åbo Akademin laskentamalleilla pölyn koostumus ja sulamiskäyrät.

Saatujen tulosten perusteella annetaan arvio lipeitten käyttäytymisestä soodakattilapoltossa mm. seuraavien tekijöitten osalta:

- lipeitten "poltettavuus": palaako lipeä nopeasti vai hitaasti, onko lipeällä taipumus muodostaa kasvava keko (paisumisluvut, karakteristiset palamisajat)

- lipeitten taipumus muodostaa pölyä (natriumin vapautuminen pyrolyysissä,

paisumisluvut)

- pölyn koostumus ja likaamistaipumus: kuinka syvälle savukaasukanavaan pöly on tarttuvaa (sulamiskäyrä ja T_{15})

- typpioksidin muodostus (typpioksidin muodostustesti)

- rikkidioksidin muodostus (rikin vapautuminen riippuu tietysti ratkaisevasti ajo-olosuhteista)

Saatuja lipeäominaisuuksia vertaillaan kultakin kattilalta saatavaan kokemustietoon. Kullakin kattilalla tehdään seuraavat selvitykset valitulta ajojaksolta:

(i) Kootaan kattiloilta ainakin seuraavat ajoon liittyvät numerotiedot:

- Kattilan kuormataso

- Polttolipeän kuiva-aine

- Lipeän ruiskutuspaine ja -lämpötila

- Päästö- ja savukaasuanalyysit (NO_x, SO_2, CO, O_2)

- Sulan reduktio

- Nuohoushöyryn kulutus

(ii) Lisäksi pyritään käyttöhenkilökunnalta saamaan kuvaus kattilan käyttäytymisestä seuraavien tekijöitten osalta:

- Lipeän poltettavuus ja tulipesän alaosan toiminta.

- Savukaasukanavan likaantumistaipumus:

    - Tulistimet

    - Keittoputket

    - Ekonomaiseri

    - Mahdolliset muut likaantumisongelmat

(iii) Kattiloilta kerätään pölynäytteitä Åbo Akademin laitteilla:

- Sondinäytteet ennen tulistinta

- Sondinäytteet tulistimen jälkeen

- Pölynäyte sähkösuotimelta

Sondinäytteet valokuvataan ja kerrostumien paksuus mitataan. Lisäksi valikoiduista näytteistä tehdään märkäkemialliset alkuaineanalyysit (Na, K, S, Cl).

Sondi- ja pölynäytteitten perusteella saadaan kvantitatiivinen tieto pölyfraktioitten koostumuksesta (carryoverpöly ja tiivistynyt pöly), tarttuvuudesta sekä carry-overpölyn määrästä tulistimiin tultaessa.

2.2 Natriumin vapautumisen jatkotutkimukset

Tämä on projektin keskeisin osatyö ja se liittyy natriumin vapautumiseen lipeistä, eli sitä kautta soodakattilan pölyn syntymekanismien selvittelyyn.

Projektin "Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet II" loppuvaiheessa ilmeni, että lipeän natriumanalyyseihin liittyi systemaattinen virhe. Tämän virheen esilletulo muutti aikaisempaa käsitystä natriumin vapautumisesta lipeän pyrolyysin yhteydessä. Korjattujen analyysitulosten mukaan natriumin vapautuminen varsinaisen pyrolyysin aikana osoittautui useimmille lipeille vähäiseksi. Näin ollen voitiin päätellä, että pääosa natriumista vapautuu vasta koksin palamisvaiheen yhteydessä.

Natrium vapautuu koksista pääasiassa mekanismilla, jossa koksin sula natriumkarbonaatti reagoi koksin kiinteän hiilen kanssa (Li ja van Heiningen, Tappi Jl, joulukuu 1990). Tämän reaktion seurauksena syntyy alkuainenatriumia kaasumuodossa:

$$Na_2CO_3(l) + x\ C(s) \leftrightarrow 2\ Na(g) + y\ CO_2(g) + z\ CO(g)$$

Tutkimuksen tämän osan tavoitteena on selvittää missä määrin lipeät eroavat toisistaan tämän vapautumisprosessin suhteen. Vastausta haetaan kysymyksiin:

(i) Vapautuuko eri lipeistä eri määrä natriumia koksinpalamisvaiheen yhteydessä (muutoin vakio-olosuhteissa)?

(ii) Mitkä tekijät lipeissä selittävät niiden natriumin vapautumistaipumusta (korreloiko koksinpalkamisvaiheen natriumin vapautuminen esim. pisaran paisumisen kanssa tms.)?

- Natriumin vapautuminen koksin ja karbonaatin reaktioiden seurauksena

  Kahden tai kolmen lipeän koksireaktioita tutkitaan inertissä atmosfäärissä ajan ja lämpötilan funktiona. Jäljelle jäävän koksin natriumpitoisuus analysoidaan ja sitä verrataan alkuperäiseen lipeän natriumpitoisuuteen. Sopiville valikoiduille lipeille (n. 6 kpl), joita analysoitiin projektissa "Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet II" suoritetaan vapautumiskokeita yhdessä lämpötilassa, 900°C ja kahdella eri reaktioajalla (15 sek ja 30 sek).

- Koksin- ja karbonaatin reaktion kinetiikan mittaaminen DTA/TGA-laitteella isotermisissä olosuhteissa.

  Esipyrolysoidun näytteen koksin ja karbonaatin reaktioita tutkitaan isotermisissä olosuhteissa DTA/TGA laitteella. Kokeissa seurataan koksin painon vähenemistä ja näytteen lämpötilamuutoksia, joiden perusteella saadaan tietoa reaktion kinetiikasta.

- Natriumpitoisten yhdisteitten lisäyksen vaikutus natriumin vapautumiseen koksista

  Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet II projektissa tutkittiin natriumin vaputumista kun neljää eri natriumsuolaa lisättiin yhteen lipeään. Suolalisäyksillä tuntui olevan vaikutus natriumin vapautumiseen, mutta eri suoloilla vaikutus oli hyvin erilainen.

  Tässä osatyössä kahteen lipeään lisätään natriumia seuraavina suoloina: Na_2CO_3, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, Na_2S sekä NaCl. Lipeille suoritetaan samanlaiset kokeet kuten osassa 2.1.

- Natriumin vapautuminen koksin polton yhteydessä.

  Natriumin vapautumista tutkitaan hapettavissa olosuhteissa eri happipitoisuuksissa ja lämpötiloissa. Sekä lipeäpisaroita että esipyrolysoituja koksijäännöksiä käytetään lähtönäytteinä. Polton jäännöksessä olevan natriumin määrä analysoidaan ja sitä verrataan lipeän alkuperäiseen natriumpitoisuuteen. Kokeet suoritetaan yksittäispisarapolttouunissa matalassa happipitoisuudessa, 2-5% O_2.

2.3 Yleistä

Tutkimuksen johtoryhmänä toimii Suomen Soodakattilayhdistys ry:n (SKY) lipeätyöryhmä. Lipeätyöryhmälle raportoidaan työn edistymisestä. Projektia raportoidaan LIEKKI-ohjelman seurantaryhmäkokouksessa sekä vuosiseminaarissa 1997 keväällä. Projektista tehdään loppuraportti johtoryhmälle.

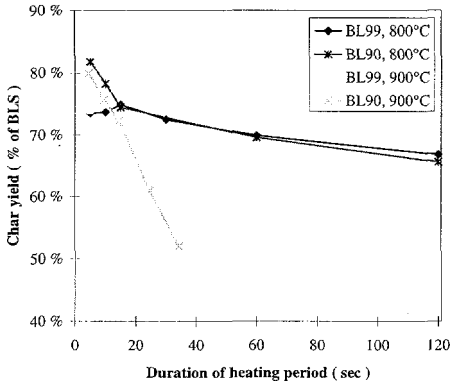
3. Tuloksia 1996

3.1 Lipeitten karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin.

Neljällä suomalaisella tehtaalla on suoritettu mittauskampanjat joissa kerättiin mustalipeänäytteet ja pölynäytteet kattilan tulistinalueelta ilmajäähdytteisin sondein. Lisäksi otettiin pölynäytteet sähkösuodattimilta. Kerätyille mustalipeänäytteille suoritetaan Åbo Akademin poltto-ominaisuustestit. Pölynäytteille on suoritettu alkuaineanalyysit ja näytteille lasketaan tarttumis- ja valumislämpötilat. Tuloksista laaditaan raportti lipeän poltettavuudesta sekä arvio kattilan likaantumisesta. Tuloksia vertaillaan kattila-asiantuntijan tekemiin havantoihin sekä käytössä oleviin emissiomittauksiin. Soodakattilayhdistyksen valitsemana kattila-asiantuntijana on toiminut Erik Uppstu, Oy Polyrec Ab:stä.

3.2 Natriumin vapautumisen jatkotutkimukset

- Natriumin vapautuminen koksin ja karbonaatin reaktioiden seurauksena



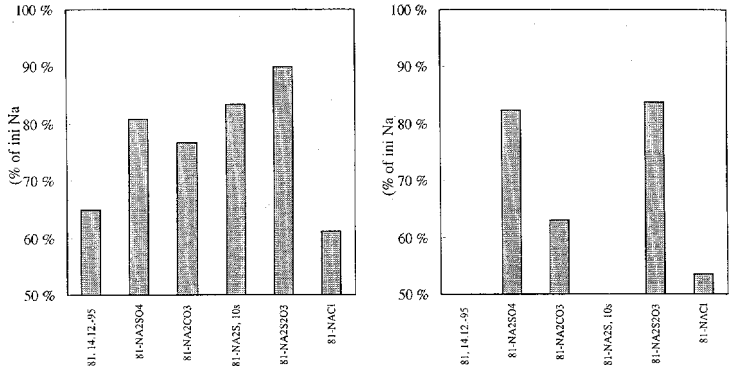
Kuva 1. Koksinsaanto eri pitoajoilla lipeille numerot 90 ja 99. Lämpötila 800 ja 900°C ja N_2 atmosfääri.

Koksin karbonaattireaktioita on tutkittu yksittäispisarauunissa pitämällä pyrolyysin jälkeen jäävä koksi (800-1000°C) inertissä atmosfäärissä eri pituisia aikoja. Analysoimalla koksiin jäävän natriumin määrä lasketaan eri lipeille natriumin vapautumisnopeudet. Kuvassa 1 on annettu koksin saannot kahdelle lipeälle, numerot 90 ja 99.

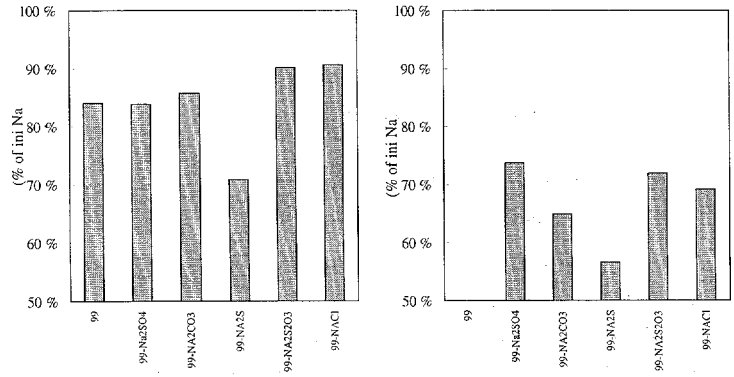
- Natriumpitoisten yhdisteitten lisäyksen vaikutus natriumin vapautumiseen

koksista.

Kahteen lipeään, nro 81 ja 99, on lisätty Na_2SO_4, Na_2CO_3, NaCl, Na_2S tai $Na_2S_2O_3$. ja nostettu lipeän natriumpitoisuus ~19%:ta 21%:iin ka:sta. Kokeissa on mustalipeän koksi pidetty kuumassa uunissa (900°C) inertissä atmosfäärissä eri pituisia aikoja ja analysoitu koksiin jäävän natriumin määrä, Kuvat 2 ja 3. Lipeälle 81 natriumin vapautuminen oli voimakkainta kun siihen oli lisätty natriumkloridia mutta lipeälle 99 natrium vapautuminen oli voimakkain kun oli käytetty natriumsulfidia natriumpitoisuuden nostamiseksi.



Kuva 2. Natriummäärä koksissa 15 (vasen) ja 30 sekunnin (oikea) jälkeen (900°C, N_2). Lipeä nro 81 johon on lisätty Na_2SO_4, Na_2CO_3, NaCl, Na_2S tai $Na_2S_2O_3$. Natriumpitoisuus nostettu ~19%:ta 21%:iin ka:sta.



Kuva 3. Natriummäärä koksissa 15 (vasen) ja 30 sekunnin (oikea) jälkeen (900°C, N_2). Lipeä nro 99 johon on lisätty Na_2SO_4,

Na_2CO_3, NaCl, Na_2S tai $Na_2S_2O_3$. Natriumpitoisuus nostettu ~19%:ta 21%:iin ka:sta.

4. Julkaisuja ja raportteja

HELLSTRÖM, P., "Avgång av bränslekväve vid oxidering av svartlutskoks", *Combustion Chemistry Research Group Report 95-9*, Åbo Akademi, 1995, MSc thesis.

WHITTY, K., BACKMAN, R., HUPA, M., FORSSÉN, M, SORVARI, V., RAINIO. J., " Liquor-to-Liquor Differences in Combustion and Gasification Processes: Pyrolysis Behavior and Char Reactivity", *Proceedings of the 1995 International Chemical Recovery Conference*, Toronto, Canada, 24-27 April, A245-A253 (1995).

FORSSÉN, M., HUPA, M., HELLSTRÖM, P., " Liquor-to-liquor Differences in Combustion and Gasification Processes: Nitrogen Oxide Formation Tendency", *Proceedings of the 1995 Tappi Engineering Conference*, Dallas, TX, USA, 11-14 September, 825-832 (1995).

BACKMAN, R, HUPA, M, SÖDERHJELM, L., "Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet", *Combustion Chemistry Research Group Report 96-9*, Åbo Akademi, 1996.

VESA SORVARI, "Laboratory Studies on Pressurized Pyrolysis of Kraft Pulping Spent Liquors", *Combustion Chemistry Research Group Report 96-12*, Åbo Akademi, 1996, Licentiate thesis.

SORVARI, V., BACKMAN, R., HUPA, M., RAINIO, J., "Liquor-to-Liquor Differences: Sodium release During pressurized Pyrolysis of Black Liaquor in a Grid Heater", Nordic Pulp and Paper Journal, No 4, p. 273-278, 1996.

WHITTY, K., BACKMAN, R., HUPA, M., FORSSÉN, M, SORVARI, V., RAINIO. J., "Liquor-to-Liquor Differences in Pyrolysis, Combustion and Gasification. Behavior. Part 1: Test Data from Laboratory Scale Devices", Journal of Pulp and Paper Science, Vol. 23(3), March 1997.

5. Tutkimussuunnitelma vuodelle 1997

Projekti päättyy 15.4.1997.

Osatyön "Lipeitten karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin" tuloksien käsittely on käynnissä ja niistä tullaan raportoimaan keväällä SKY:n järjestämässä projektikokouksessa.

Osatyössä "Natriumin vapautumisen jatkotutkimukset" on alkuvuodesta 1997 jäljellä natriumin vapautumisen tutkiminen koksin ja karbonaatin reaktioiden seurauksena kolmelle lipeälle sekä DTA/TGA tutkimuksen suorittaminen. Tuloksista raportoidaan SKY:n projektikokouksessa.

Projektista valmistuu loppuraportti SKY:n lipeätyöryhmälle.

517 MUSTALIPEÄPISARAN VAPAUTUMISMALLI

VTT Energia/Tuotantoteknologiat
Koivurannantie 1/PL 1603
40101 Jyväskylä
Puhelin: (014) 672 547
Telefax: (014) 672 596
Internet: http://www.vtt.fi/ene/enetu/CR

Vastaava johtaja: TkT Jaakko Saastamoinen Puh.(014) 672 547
E-mail: Jaakko.Saastamoinen@vtt.fi

Tutkimushenkilöstö: Jaakko Saastamoinen

Koko hankeen henkilötyökuukaudet: v.1996: 1,4 htkk
Hankkeen kokonaiskesto: 1.1-31.12.1996

LIEKKI 2-rahoitus vuonna 1996: 50 000 mk
Oma rahoitus vuonna 1996: 33 000 mk

Abstract

The release of sodium, potassium, chlorine and sulphur from black liquor droplets during pyrolysis, combustion and gasification is studied by modelling work. A model for drying, pyrolysis and swelling of black liquor has been developed earlier [1]. A submodel for the release of sulphur, which takes

place at temperatures below 500°C has been incorporated to this model. A previous model for the combustion and gasification of char particles [2] has been further developed to account for the effect of sodium, potassium and chlorine. A model for the release of these components as function of time has been developed.

1. Johdanto ja kuvaus taustasta

Mustalipeä on tärkeä polttoaine maissa, joissa on paljon paperiteollisuutta. Mustalipeä on poltto-ominaisuuksiltaan hankala polttoaine mm. suuren kosteuspitoisuuden vuoksi. Pisarakoko muuttuu palamisen aikana paisumisen vuoksi, minkä vuoksi pisaran trajektorin ennustaminen tulipesässä on vaikeata. Lisäksi eri aineiden, jotka vaikuttavat kattilan likaantumiseen, määrä eroaa paljon muista tavanomaisemmista polttoaineista. Natriumin, kaliumin, kloorin ja rikin vapautumisen ymmärtäminen ja ennustaminen eri olosuhteissa on tärkeätä poltto- tai kaasutusprosessin toiminnnan optimoimiseksi. Näiden aineiden käyttäytyminen riippuu paljon pisaran lämpötilahistoriasta, johon voidaan vaikuttaa prosessin suunnittelulla. Pisaran lämpötila ei ole kuivumisen ja pyrolyysin aikana tasainen, vaan sisällä voi olla hyvin jyrkkä lämpötilaprofiili. Tässä tutkimuksessa on kehitetty laskentamalli edellä mainittujen aineiden (Na, K, Cl ja S) vapautumiselle pisarasta eri olosuhteissa ajan funktiona.

Tutkimus liittyy läheisesti VTT:n hankkeeseen "Soodakattilan likaantuminen ja siihen vaikuttavien tekijöiden hallinta" (LIEKKI-projektit 513 a&b). Tutkimus toteuttiin teoreettisella tarkastelulla. Olemassa olevaan pisaramalliin [1] lisättiin rikin vapautumismalli. Olemassa olevaa mallia jäännöshiilipartikkelin palamiselle ja kaasutukselle [2] kehitettiin siten, että siihen liitettiin natriumin, kaliumin ja kloorin vapautumista kuvaava osamalli.

2. Tulokset vuonna 1996

Rikin vapautuminen pyrolyysissä

Rikki vapautuu pyrolyysissä lämpötiloissa alle 500°C. Tässä lämpötilassa tapahtuu jokin reaktio, joka estää rikin edelleen vapautumisen, jolloin loput rikistä jää jäännöshiileen. Manninen ja Vakkilainen [3] ovat analysoineet McKeogh´n [4] koetuloksia ja kehittäneet rikin vapautumisen kinetiikalle reaktionopeuskaavan, jossa on kolme yhtäaikaista reaktiota.

Laskentamalli mustalipeäpisaran kuivumiselle, pyrolyysille ja paisumiselle on kehitetty aiemmin [1]. Laskelmien mukaan pisaran sisällä voi olla hyvin jyrkkä lämpötilaprofiili, joka tulisi ottaa huomioon laskettaessa rikin vapautumista.

Rikin vapautumisen kinetiikka kuvataan yhtälöllä

$$\dot{\rho}_S = k_S[\rho_S - \rho_{0S} e_S(T)] \qquad (1)$$

missä $e_S(T)$ on lämpötilasta riippuva asymptoottinen funktio, joka voidaan määrittää kokeellisesti käyttäen hidasta lämmönnostonopeutta termovaa´alla inertissä atmosfäärissä. Reaktionopeuskerroin $k_S = k_S(T)$ voidaan löytää esimerkiksi verkkopyrolysaattorikokeilla käyttäen nopeampaa lämmitysnopeutta. Se riippuu lämpötilasta siten, että $k_S(T > 773K) = 0$.

Tämä projekti oli teoreettinen tarkastelu, joten kokeita rikin vapautumiselle ei siinä ole tehty. Jatkoprojektissa (LIEKKI 2- projekti 519 Mustalipeäpisaran

vapautumismallin soveltaminen) muissa projekteissa saatuja koetuloksia tarkastellaan kehitetyllä laskentamallilla. Kuitenkin on jo nyt pääteltävissä, että rikin vapautuminen tapahtuu eri aikoina ja eri määrissä pisaran sisällä. Pisaran pinta yleensä lämpenenee suhteellisen nopeasti yli 500°C, jolloin rikin vapautuminen pintakerroksesta loppuu. Pisaran keskus pysyy kauemmin lämpötila-alueella, jossa rikin vapautuminen voi tapahtua, jolloin suhteellinen rikin vapautuminen on siellä suurempi, jos syntyvät kaasumaiset rikkiyhdisteet eivät regoi jäännöshiilen kanssa virratessaan ulos pintakerroksen läpi. Samasta syystä atmosfäärin tilan (lämpötila, happipitoisuus) lisäksi pisaran koko ja kosteuspitoisuus vaikuttavat pyrolyysissä vapautuvan rikin määrään, koska pisaran lämpenemisnopeus riippuu niistä suuresti.

Jäännöshiilen palaminen ja kaasutus

Aiemmin kehitettyä laskentamallia [2] on edelleen kehitetty siten, että se soveltuisi paremmin mustalipeän jäännöshiilelle. Laskennassa jäännöshiili voi olla pallon lisäksi kenosfääri (eli ontto pallo). Kenosfäärien muodostuminen on todennäköistä, jos pisaran alkukoko ylittää kriittisen koon [1], koska vesihöyryn (ja pyrolyysituotteiden) poistuminen estyy, kun pisaran pinta muuntuu plastiseksi tietyssä lämpötilassa. Jos pisara on pieni, jolloin sen lämpötila on melko tasainen, vesihöyry ehtii poistua pisarasta ennenkuin pintalämpötila ylittää plastisuusrajan ja jäännöshiilipartikkelista tulee umpinainen. Suuremmalla pisaralla pintalämpötila voi ylittää plastisuusrajan, vaikka sisus on vielä matalassa lämpötilassa sisältäen edelleen höyrystyvää kosteutta, jolloin kenosfäärin muodostuminen on todennäköisempää. Tällaisen kenosfäärin muotoisen partikkelin palamisnopeus on suurempi kuin pallomaisen hiukkasen, jos tarkastellaan saman massan ja tiheyden omaavia partikkeleita, koska onton

pallon massa on keskittynyt kauemmaksi keskipisteestä verrattuna umpinaiseen palloon, jolloin hapen diffuusio pintaan nopeutuu. Taulukossa 1 esitetään laskentaesimerkki jäännöshiilipartikkelien palamiselle [5] kun kaasun ja hiukkasen välinen nopeusero vaihtelee. Siitä nähdään, että kenosfäärin palamisaika on lyhyempi kuin vastaavan pallon. Vertailutapaus 1 kuvaa pisaraa, joka ei paisu ja jonka jäännöshiili (halkaisija 2 mm, hiilen massa/tilavuus 300 kg/m^3) on umpinainen (ei kenosfääri). Tapauksessa 2 jäännöshiilipartikkeli on edelleen umpinainen, mutta pisara on paisunut tilavuudeltaan 20-kertaiseksi. Muissa tapauksissa tilavuuspaisuminen on sama, mutta partikkelin sisälle on muodostunut ontto tila eli partikkeli on kenosfääri. Parametri α on kenosfäärin ontelon halkaisijan suhde partikkelin ulkohalkaisijaan. Laskentamenetelmä on tarkemmin kuvattu viiteessä [5].

nopeusero m/s	tapaus 1 α=0	tapaus 2 paisuminen α=0	tapaus 3 paisuminen α=1/2	tapaus 4 paisuminen α=2/3	tapaus 5 paisuminen α=4/5
0	17.3	5.7	4.6	3.9	3.1
0.5	12.3	3.4	2.6	2.1	1.6
1	11.1	2.9	2.2	1.8	1.3

Taulukko 1. Paisumisen ja kenosfäärin muodostumisen vaikutus jäännöshiilen palamisaikaan (s), kaasun lämpötila 1000°C ja happipitoisuus 18 % [5].

Tämän perusteella on pääteltävissä, että tietyllä pisarakokoalueella tietyissä olosuhteissa pisarakoon pienentäminen (kriittisen koon alapuolelle) ei välttämättä nopeuta palamista ja vähennä kokonaispalamisaikaa, koska jäännöshiilestä ei muodostu kenosfääriä. Siten tietyllä pisarakokoalueella voi olla tietty pisarakoko, jolla kokonaispalamisaika saa minimin. Tätä teoreettista päätelmää ei ole toistaiseksi kokeellisesti vahvistettu, mutta kokeita vaapaasti putoaville mustalipeäpisaroille virtausreaktoreisssa tai pudotusuuneissa on

toistaiseksi eri laboratorioissa tehty vain vähän, koska mustalipeä on vaikesti käsiteltävä polttoaine. Kenosfäärien muodostuminen mustalipeäpisaroista on kuitenkin havaittu kokeellisesti [6].

Na:n, K:n ja Cl:n vapautuminen

Mustalipeän natriumpitoisuus on noin 20% kuiva-aineesta ja pyrolyysin jälkeen pitoisuus on noin 30%. Na, K ja Cl vapautuvat pääasiassa pyrolyysin jälkeen, kun lämpötila on yli 675°C. Laskentamallissa oletuksena on, että Cl on yhdisteissä NaCl ja KCl samoina mooliosuuksina kuin Na ja K on jäännöshiilessä. Loput Na:sta ja K:sta oletetaan olevan karbonaateissa Na_2CO_3 ja K_2CO_3.

Li ja Heiningen [7] tarkastelevat natriumin eri vapautumismekanismeja. Na ja K voivat osin vapautua suolina NaCl ja KCl. Happi atmosfäärissä ei suoraan vaikuta tähän, mutta voi nopeuttaa prosessia palamisessa syntyvän lämmön vuoksi. Laskennassa taulukoiduille höyrynpainearvoille kehitettiin Antoinen yhtälön mukaiset likikaavat.

Massavirta partikkelista kaasuun suoloina NaCl ja KCl partikkelin pinta-alaa kohden kuvataan yhtälöllä

$$\dot{m}_i'' = -\frac{1}{3}\rho_p R \frac{dY_{p,i}}{dt} = h_m (Y_{gs,i} - Y_{s,i}) \qquad (2)$$

missä ρ on tiheys ja Y on komponentin i massaosuus, R on hiukkasen säde ja t on aika. Indeksi p merkitsee partikkelia, g kaasua ja s partikkelin pintaa. Massansiirtokerroin h_m ja lämmönsiirtokerroin h lasketaan ns. Ranz-Marshallin

korrelaatiosta pallolle oletettaen Lewisin luku Le=1. Partikkelin sisäinen massansiirtovastaus voidaan ottaa huomioon käyttämällä tehollista massansiirtokerrointa $h_{em} = h_m / (1 + Bi_m / 3)$, missä Bi_m on Biotin luku aineensiirrolle.

Natriumin oletetaan vapautuvan reaktion [7]

$$Na_2CO_3 + xC \rightarrow 2Na + (2x-3)CO + (3-x)CO_2 \qquad (3)$$

mukaisesti. Kerroin x=1.5...3. Natriumin vapautuminen lasketaan karbonaatin hajoamisreaktion ja NaCl:n höyrystymisen summana. Natriumhöyryn muodostumisnopeus lasketaan kaavalla [8]

$$\frac{\mathrm{d[Na]}}{\mathrm{d}t} = -2\frac{\mathrm{d[Na_2CO_3]}}{\mathrm{d}t} = 2\times10^9[\mathrm{Na_2CO_3}]\exp(-244000/\mathrm{R_g}T) \qquad (4)$$

missä T on lämpötila (K) ja R_g on yleinen kaasuvakio. Kaliumin vapautuminen lasketaan analogisesti suolan höyrystymisenä ja karbonaatin hajoamisena olettaen kineettiset vakiot samoiksi. Reaktiot ovat endotermisiä ja hapen läsnäolo atmosfäärissä nopeuttaa niitä palamisreaktioisssa syntyvän lämmön vuoksi.

Partikkelin lämpötila pyrolyysin jälkeen oletetaan tasaiseksi ja se lasketaan yhtälöstä

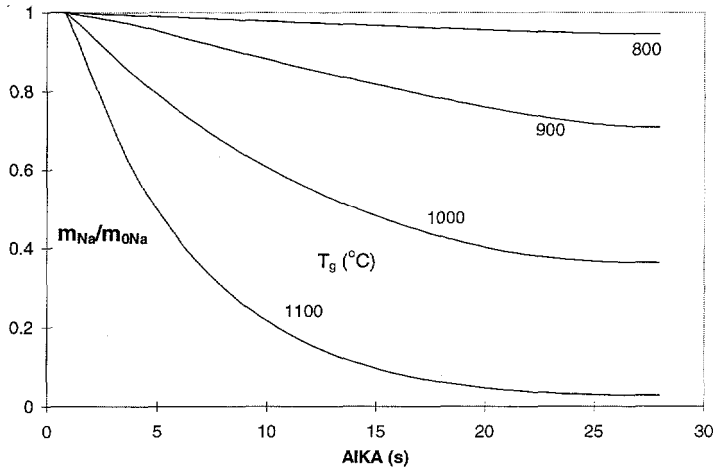
$$\frac{1}{3}\rho_p c_p R\frac{\mathrm{d}T_p}{\mathrm{d}t} = h(T_g - T_p) + \varepsilon\sigma(T_r^4 - T_p^4) + \sum \Delta H_i \dot{m}_i'' + \frac{1}{3}\rho_p R\sum \Delta H_i \frac{\mathrm{d}Y_i}{\mathrm{d}t} \qquad (5)$$

Vasemmalla puolella oleva termi kuvaa partikkelin lämpenemistä (c on ominaislämpö). Ensimmäinen termi oikealla puolella kuvaa partikkelin ja kaasun välistä konvektiivista lämmönsiirtoa (h on lämmönsiirtokerroin) ja toinen termi kuvaa lämmönsiirtoa säteilynä partikkelin ja ympäristön (r) välillä (ε on emissiviteetti ja σ on Stefan-Bolzmann´n vakio). Seuraava termi kuvaa palamiseen, kaasutukseen, höyrystymiseen ja karbonaattien hajoamiseen liittyviä energioita ja viimeinen termi kuvaa eri komponenttien sulamiseen kuluvia energioita. ΔH on reaktion tai faasimuutoksen lämmöntuotto tai tarve massaa kohden. Karbonaattien Na_2CO_3 ja K_2CO_3 oletetaan hajoavan tasaisesti partikkelissa.

Hiili vapautuu siten palamis- ja kaasutusrektioissa partikkelista CO:na ja CO_2:na. Näiden reaktioiden oletetaan tapahtuva partikkelin pinnalla. Lisäksi hiiltä vapautuu partikkelin sisällä sen reagoidessa karbonaattien kanssa ja hiili poistuu partikkelista kaasuissa CO ja CO_2. Tällöin voi sisällä syntyvä CO_2 edelleen reagoida hiilen kanssa kaasutusreaktiossa muodostaen CO:ta, mutta toistaiseksi oletetaan tämän reaktion sisältyvä globaaliin reaktioon (3).

Laskennalle on laadittu tietokoneohjelma. Laskentamallia ei ole toistaiseksi sovellettu koetulosten tulkintaan, mikä tapahtuu v. 1997 LIEKKI 2 -ohjelman jatkoprojektissa "519 Mustalipeäpisaran vapautumismallin soveltaminen". Kuvassa 1 esitetään alustava laskentatulos natriumin vapautumiselle eri lämpötiloissa jäännöshiilen palaessa eri atmosfäärin lämpötiloissa, kun se sisältää 5 % happea. Paisuneen jäännöshiilipartikkelin koko on 5 mm, alkutiheys 30 kg/m^3 ja kaasun ja partikkelin nopeusero on 0,2 m/s. Kuvasta nähdään lämpötilan suuri vaikutus vapautuneen natriumin määrään. On ilmeistä, että natriumia vapautuu korkeissa lämpötiloissa jo pyrolyysin kuluessa, koska pisaran (tai partikkelin) pintalämpötila voi olla paljon korkeampi kuin sisäosan.

Tällöin natriumin vapautuminen hidastaa jonkin verran partikkelin lämpötilannnousua ja pyrolyysiä, koska reaktio on endoterminen. Pieni viive vapautumisessa alussa aiheutuu siitä, että laskelmissa partikkelin alkulämpötila on 20°C, jolloin lämpeneminen ja syttyminen aiheuttaa viiveen.



Kuva 1. Laskettu natriumin vapautuminen jäännöshiilipartikkelista (natriumin massa/alkumassa ajan funktiona).

Kirjallisuusviitteet

1. Saastamoinen, J., Modelling of drying, pyrolysis and swelling of black liquor droplets. Accepted for publication in *AIChE Symposium Series,* 1996.
2. Saastamoinen, J., Aho, M., Hernberg, R., and Joutsenoja, T., Pressurized pulverized fuel combustion in different concentrations of oxygen and carbon dioxide. *Energy & Fuels*, Vol.10, pp.121-133, 1996.
3. Manninen, J., and Vakkilainen, E.K., Reduction of sulphur emissions from kraft recovery furnace with black liquor heat treatment. Finnish-Swedish Flame Days, 3.-4.9.1996, Naantali, Finland, Proceedings, 11 pp.

4. McKeogh, P.J., Kurkela, M., Arpiainen, V., Mikkanen, P., Kauppinen, E., and Jokiniemi, J., The release of carbon, sodium and sulphur during rapid pyrolysis of black liquor. TAPPI International Recovery Conference, Toronto, Canada, Preprints, pp.A217-A226.

5. Saastamoinen, J., Formation and combustion of char cenospheres from black liquor droplets. Nordic Seminar on Thermochemical Conversion of Solid Fuels, 4-5.12.1996, Trondheim, Norway, 6 pp.

6. Mikkanen, P., Kauppinen, E., Atal, A., and Levendis, Y. (1997) Combustion of single droplets of black liquor. To be published.

7.Li, J., and van Heiningen, A.R.P., Sodium emission during pyrolysis and gasification of black liquor char. December 1990, *Tappi Journal*, 213-219.

8.Reis, V.V., Frederick, W.J., Wåg, K.J., Iisa, K., and Sinquefield, S.A., Effects of temperature and oxygen concentration on potasssium and chloride enrichment during black-liquor combustion. *Tappi Journal*, 78 (12), pp.67- 76.

3. Luettelo projektin tuottamista raporteista ja julkaisuista

Julkaisu 2 viimeistellään LIEKKI 2- jatkoprojektissa 519.

1. Saastamoinen, J., Formation and combustion of char cenospheres from black liquor droplets, Nordic Seminar on Thermochemical Conversion of Solid Fuels, 4-5.12.1996, Trondheim, Norway, 6 pp.
2. Saastamoinen, J., and McKeogh, P., Modelling of release of sodium, potassium, chlorine and sulphur in combustion and gasification of black liquor droplets, to be submitted to Fuel.

Y59 SOODAKATTILAN VERTIKAALI-ILMAN SOVELTUVUUSTUTKIMUS

ENSO OY
Heinolan Flutingtehdas
Energiaosasto
PL 5
18101 HEINOLA

Puhelin: (03) 842 91
Telefax: (03) 8429 290

Vastaava johtaja: Erkki Vuori Puh. (03) 8429 355
erkki.vuori@hl.eg.enso.com

Yhdyshenkilö: Erik Uppstu Oy Polyrec Ab
Myllypurontie 26
33450 SIIVIKKALA
Puh./fax (03) 3463 496

Koko hankkeen henkilötyökuukaudet: v. 1996: noin 4 htkk

Hankkeen kokonaiskesto: 01.01 - 30.06.1996

LIEKKI 2 -rahoitus vuonna 1996: 67 170 mk
Oma rahoitus vuonna 1996: 100 755 mk

SOODAKATTILAN VERTIKAALI-ILMAN SOVELTUVUUSTUTKIMUS

Tutkimukseen johtaneet syyt

Heinolan soodakattila poikkeaa muista Suomen soodakattiloista pienuutensa, 250 tka/d, ja vaikean lipeänsä, korkean kemikaalipitoisuuden, takia. Em. syistä kattilalla on seuraavassa esitettyjä tavanomaisia kattiloita voimakkaampia ominaisuuksia.

Soodakattilan kapasiteettia rajoittaa voimakas tukkeentumistaipumus ajettaessa nimellisteholla tai sitä suuremmilla kuormilla sekä myös pienillä noin 70%:n kuormilla. Tukkeentuminen hankaloittaa ajoa ja päästöjen hallintaa.

Tukkeentumisen eräänä syynä on suuri primääri-ilmamäärän osuus kokonaisilmamäärästä (n. 70%:a ja muissa n. 40%:a), joka aiheuttaa nostetta kattilassa. Toinen merkittävä syy on kapea jäännöshappialue (1,2...1,5%:a ja muissa 2,5...3,5%:a), jonka takia kattilan säädettävyyttä pitäisi parantaa.

Tekninen tutkimus

Tutkittiin kattilan soveltuvuutta Erik Uppstun (EU) kehittämän ilmanjaon toteuttamiselle kattilassa. Tutkimuksen edistyessä mukaan tuli Oy Steamservice Ab, joka teki alustavat toteutussuunnitelmat.

Vaihtoehtovertailut

EU:n ehdotusta verrattiin muihin jo osittain toteutettuihin ratkaisuihin. Vertailuissa todettiin, että EU:n ehdottama järjestely voisi toimia kattilassa, vaikka kattilan mitat eivät anna riittävän laajaan ratkaisuun mahdollisuuksia. Mikäli järjestelmä toimii myös käytännön sovellutuksena, kuten demoesityksessä, se vähentäisi lipeäpisaroiden karkaamista tulistimiin. Lisäksi olisi odotettavissa happitasosäädön parantumista.

Lisäksi mikäli muutostyö onnistuu, niin kattilan polttokapasiteettia voidaan nostaa noin 15%:a yli nimellistehon, johon muiden laitteiden mitoitus riittäisi. Tällöin soodakattila ei asettaisi rajoitusta tehtaan koko kapasiteetin jatkuvalle käytölle.

Talousvertailut ja riskit

Tehtäessä muutostyö ehdotetulla tavalla, eli myös vanha järjestelmä jää olemaan, vaikka se erotetaan käytöstä, ei merkittävää teknistä riskiä löydetty. Taloudellisella puolella on tietenkin se, että mikäli järjestelmä ei toimi suunnitellulla tavalla se joudutaan purkamaan.

Kattilan sopivuus referenssinä

Kattila sopii jossain määrin referenssiksi, mutta ei ole siinä mielessä kaikkein sopivin. Toisaalta, jos ratkaisu toimii tässä kattilassa, voidaan odottaa sen toimivan myös muualla. Tällöin kattila voi toimia kokeilukattilana. Lisäksi kattilalla on pienuutensa takia kohtuukustannuksin toteutettavissa tämä kokeilu.

Valittu toteutustapa

Tutkimuksen tuloksena päätettiin kokeilla EU:n kehittämää vertikaali-ilmajärjestelmää kattilassa.

Uusi järjestelmä korvaa kattilan nykyisistä ilmatasoista tertiääritason sekä osan kaksiosaista sekundääritasoa.

Jatkotoimenpiteet

Enso on toteuttanut tutkitun kattilamuutoksen syksyllä 1996 ja jatkaa tutkimustyötä omana projektinaan.

Y60 SOODAKATTILAN SULAN TYPPIYHDISTEITTEN KÄYTTÄYTYMINEN TALTEENOTTOPROSESSISSA

Fate of recovery boiler smelt nitrogen in the recovery cycle

Osoite:	Suomen Soodakattila-yhdistys ry / Sihteeristö PL 93 02151 Espoo	Åbo Akademi / Förbränningskemiska forskargruppen Lemminkäinengatan 14-18 B 20 520 Åbo
Puhelin:	09-4691 1	02-2654 311
Telefax:	09-4691 263	02-2654 780
Internet:		http://rost.abo.fi/ccrg
Johtoryhmä:	SKY:n lipeätyöryhmä	juha.hakala@poyry.fi
Vastaava johtaja:	Mikko Hupa	mikko.hupa@mail.abo.fi
Projektipäällikkö:	Mikael Forssén	mikael.forssen@mail.abo.fi
Tutkimushenkilöstö:	Rainer Backman Paul Ek Stig-Göran Huldén Pia Kilpinen Maritta Kymäläinen Hanna Malm, diplomityöntekijä Kirsi Laaksonen, laborantti	

Koko hankkeen henkilötyökuukaudet:

1996	2.5 htkk
1997	13 htkk
1998	7.5 htkk

Hankkeen kokonaiskesto:

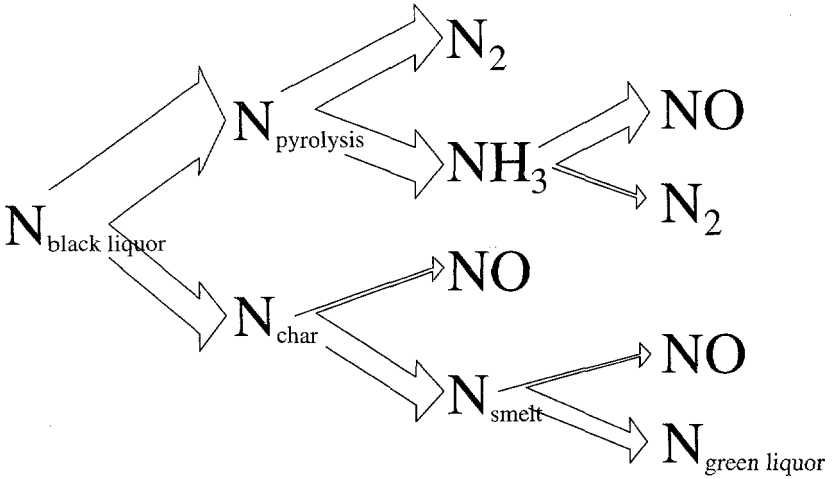
1.10.1996-31.8.1998

Rahoitus:	1996	1997	1998
Liekki 2	46 kmk	149 kmk	88 kmk
Suomen Soodakattilayhdistys ry	45 kmk	147 kmk	87 kmk
Ahlstrom Machinery Oy	10 kmk	32kmk	19 kmk
Kvaerner Pulping Oy	10 kmk	32 kmk	19 kmk

1. Abstract

The purpose of this project is to study the fate of the nitrogen bound in the inorganic smelt after it enters the dissolving tank. Of special interest is to find in what form this nitrogen can be found further down in the recovery process and especially in what form it can be removed from the process. The aim is to clarify if the nitrogen can be a potential problem in the process or if it can become an potential emission.

The work is divided into (i) choosing methods for analysis of different nitrogen species, (ii) collection and analysis of mill samples, first part, (iii) laboratory studies and theoretical studies on nitrogen chemistry in alkaline solutions, (iv) collection and analysis of mill samples, second part and (v) reporting.



Kuva 1 Mustalipeätypen pääreitit soodakattilassa.

2. Johdanto

Mustalipeä sisältää tyypillisesti 0,05-0,2 % typpeä erilaisina pääasiallisesti orgaanisina typpiyhdisteinä. Tämä mustalipeän typpi on osoittautunut tärkeimmäksi soodakattilan NO_x-päästöjen lähteeksi. Aikaisemman LIEKKI 2 projektin päätuloksena (501) saatiinkin ensimmäistä kertaa kokonaiskuvaus mustalipeän typen reaktiopoluista soodakattilapolton yhteydessä (Kuva 1). Tämän kuvauksen mukaisesti pääosa kattilan NO_x-päästöistä on peräisin polton pyrolyysivaiheessa lipeästä vapautuvasta ammoniakista, joka hapettuu typpioksidiksi tulipesän hapettavissa osissa.

Erityisen mielenkiintoinen havainto koski mustalipeän koksijäännökseen jäävää

osaa lipeän typestä. Arviolta 20-30% mustalipeän typestä jää pyrolyysivaiheessa koksijäännökseen. Koksin polton olosuhteista riippuen osa tästä typestä voi jäädä kattilan pohjan natriumkarbonaatti-sulfidisulaan pelkistyneenä typpiyhdisteenä. Alustavien arvioittemme mukaan 10-20 % mustalipeän alkuperäisestä typestä voi soodakattilapolton yhteydessä jäädä kattilan pohjan sulaan. Tämä sulaan sitoutuva typpi voi olla määrältään samaa suuruusluokkaa kuin kattilasta savukaasujen mukana päästönä vapautuva NO_x.

3. Työn tarkoitus

Tämän projektin tarkoituksena on selvittää, mitä sulaan sitoutuneelle typelle käy kun sula joutuu kattilasta liuottimeen ja sidottu typpi sitä kautta talteenottoprosessin liuoksiin. Erityisesti pyritään selvittämään, missä muodossa tai muodoissa tämä typpi lopulta poistuu talteenottoprosessista. Tavoitteena on varmistaa että tämä talteenottoprosessiin kulkeutuva typpi ei aiheuta uusia käyttö- tai päästöongelmia.

Mustalipeän typen käyttäytymisen tutkimuksessa Åbo Akademilla on selvä etumatka muihin tutkimusryhmiin maailmassa. The Institute of Paper Science and Technology, IPST, Atlantassa (Jeff Empie ym.) teki äskettäin kartoituksen sidotun typen määristä soodakattilan kerrostumissa, pölyssä sekä sulassa ja liuottimessa /8/. Työ ei kuitenkaan johtanut uuteen tietoon typen reaktioreiteistä eikä sen tuloksista voida päätellä miten typpi lopulta poistuu kierrosta. IPST:llä ei ole asiaa koskevaa jatkotutkimusta vielä käynnissä.

Toronton yliopistossa (Honghi Tran ym.) on selvitelty erään pohjoisamerikkalaisen tehtaan liuottimen hönkäputken saostumien typpiyhdisteitä /9/. Tätä yksittäistutkimusta laajemmin Torontossa ei kuitenkaan ole paneuduttu mustalipeän typpikysymykseen.

Oregon State Universityssä, Corvallisissa (Kristiina Iisa, Jim Frederick) on mitattu mustalipeän typen vapautumista pölyvirtausuunissa /10/. Pölyvirtausuunissa lipeän hiukkaskoko on kuitenkin soodakattilaolosuhteisiin verrattuna niin pieni, että koko koksiin jäävä typpi on oregonilaisilta vielä havaitsematta.

4. Työn toteutus

Työssä tehdään tehdasmittauksia, laboratoriokokeita sekä teoreettisia tarkasteluja.

Työ jaukautuu seuraaviin osatöihin: (i) analyysimenetelmien valinta ja sisäänajo, (ii) tehdasnäytteitten keräys ja analyysi - ensimmäinen jakso, (iii) laboratoriotutkimukset ja teoreettiset tarkastelut typpiyhdisteitten muuntumisesta

alkalisissa vesiliuoksissa, (iv) tehdasnäytteitten keräys ja analyysi - toinen jakso ja (v) raportointi.

Alla näitä osatöitä tarkastellaan tarkemmin:

(i) Analyysimenetelmien valinta ja sisäänajo

Sopivien analyysimenetelmien valitseminen ja testaaminen relevanteille typpiyhdisteille talteenottoprosessien vesiliuoksia vastaavissa olosuhteissa. Tähän tarkoitukseen ei ole tiedossamme valmiita systeemejä. Tutkittavat liuosolosuhteet ovat monessa mielessä poikkeukselliset: Voimakkaan alkaliset liuokset, korkeat "pääkemikaalien" pitoisuudet (alkalisulfidi, -karbonaatti jne), analysoitavia typpiyhdisteitä on useita, ne ovat osin epästabiileissa muodoissa ja niiden pitoisuus on melko alhainen.

Lisäksi etsitään menetelmiä sekä sulassa olevan että mahdollisesti liuottimen hönkäkaasuissa olevan typen identifiointiin ja analysointiin. Osatyössä käytetään apuna mm. Åbo Akademin analyyttisen kemian laboratorion osaamista ja laitteistoa (Paul Ek, Stig-Göran Huldén).

Tämä osatyö palvelee sekä tehdasnäytteitten analysointia, osatyöt (ii) ja (iv), että laboratoriokokeita, osatyö (iii).

(ii) Tehdasnäytteitten keräys ja analyysi - ensimmäinen jakso

Jo heti projektin alussa tehdään ensimmäinen näytteenottojakso sopivalla sellutehtaalla. Tässä jaksossa pyritään saamaan yleiskuva siitä, miten laajalle sitoutunut typpi on "levinnyt" talteenottoprosessissa. Tässä vaiheessa tehdään pääasiassa kokonaistyppimäärityksiä ja vain valikoiduista näytteistä pyritään myös typpiyhdisteitten tarkempaan identifiointiin.

Mm. seuraavista nestevirroista pyritään ottamaan näytteitä kokonaistyppimääritykseen:

- sula
- liuotin
- kaustistamon liuos
- valkolipeä
- keiton jälkeinen mustalipeä
- pesuliuos
- mustalipeä

sekä ainakin seuraavista kaasuvirroista pyritään saamaan näytteet (kokonaisnäyte, jossa mukana myös mahdolliset hiukkaset):

- liuottimen hönkäputki

- laihat hajukaasut
- vahvat hajukaasut

(iii) Laboratoriotutkimukset ja teoreettiset tarkastelut typpiyhdisteitten **muuntumisesta alkalisissa vesiliuoksissa**

Sulasta liuoksiin joutuvat pelkistyneet typpiyhdisteet (syanidi, isosyanaatti, ammoniakki, nitriitti, jne) ovat termodynaamisesti metastabiileja, ja niiden muuntumisen kinetiikasta on varsin vähän systemaattista tietoa. Tässä työssä tutkitaan muutaman valikoidun yhdisteen muuntumista malliliuoksilla laboratorio-olosuhteissa. Tavoitteena on selvittää, missä muodoissa sulan typpiyhdisteet löytyvät tyypillisissä talteenottoliuosten (liuottimen, kaustistamon, jne) olosuhteissa. Lopputuloksena tästä osatyöstä on kuvaus typen reaktioreiteistä liuoksen pH:n, pääkomponettien konsentraatioitten, lämpötilan ja ajan funktiona.

Muuttujien vaihteluväli pyritään valitsemaan lähelle tehdasolosuhteita, mutta jonkin verran laajempana.

(iv) Tehdasnäytteitten keräys ja analyysi - toinen jakso

Tässä toisessa tehdasnäytteitten keräysjaksossa otetaan lisää näytteitä kiinnostavista prosessivirroista. Tavoitteena on nyt saada tarkempi käsitys typen yhdisteistä eri virroissa, sekä myös käsitys siitä, mitkä prosessitekijät vaikuttavat olennaisimmin typen kulkureitteihin. Tämän osatyön tarkempi suunnitelma tehdään vasta, kun aikaisempien osatöitten tuloksia on riittävästi tiedossa.

(v) Raportointi

Työn tuloksista raportoidaan Soodakattilayhdistykselle sovitulla tavalla 2-3 kertaa vuodessa. Työstä tehdään LIEKKI-ohjelmalle vuosiraportti (1997 vuosikirja) sekä projektin lopussa täydellinen loppuraportti, johon on koottu projektin kaikki tulokset samoihin kansiin. Lisäksi valikoiduista osista työn yleisemmin kiinostavia tuloksia tehdään kansainvälisiä julkaisuja. Työssä saatavia yksittäisiä tehdastietoja ei anneta julkisuuteen.

5. Työn käytännön järjestelyt

Työ toteutetaan diplomitöinä ja tutkijatyönä palamisen kemian tutkimusryhmässä Åbo Akademissa, Turussa. Tyhön liittyvien erikoisanalyysien osalta tehdään lisäksi yhteistyötä Åbo Akademin analyyttisen kemian laboratorion kanssa.

Työn vastuullisena johtajana toimii professori Mikko Hupa, ja projektipäällikkönä Mikael Forssén. Työn eri osiin osallistuvat asiantuntijoina lisäksi TkT Pia Kilpinen (typen yhdisteitten muuntumisen kinetiikka) ja dosentti Rainer Backman

(mustalipeän ominaisuudet ja käyttäytyminen, vesiliuosten analyysi ja termodynamiikka).

Tutkimuksen johtoryhmänä toimii Soodakattilayhdistyksen lipeätyöryhmä. Ahlstrom Machinery Oy:stä toimii yhteyshenkilönä TkT Esa Vakkilainen ja Kvaerner Pulping Oy:stä, TkT Kauko Janka.

6. Viitteet ja julkaisut

/1/ PETTERSSON, R., "Avgång av bränslekväve vid förbränning av svartlutdroppar", *Combustion Chemistry Research Group Report 95-1*, Åbo Akademi, 1995, diplomityö.

/2/ HELLSTRÖM, P., "Avgång av bränslekväve vid oxidering av svartlutskoks", *Combustion Chemistry Research Group Report 95-9*, Åbo Akademi, 1995, diplomityö.

/3/ FORSSÉN, M., HUPA, M., "Typpikemia mustalipeän poltossa: LIEKKI 2 projektin 501 loppuraportti", *Combustion Chemistry Research Group Report 95-13*, Åbo Akademi, 1995.

/4/ FORSSÉN, M., HUPA, M., PETTERSSON, R., MARTIN, D., "NO Release During Black Liquor Char Combustion and Gasification", *Proceedings of the 1995 International Chemical Recovery Conference, Toronto, Canada, 24-27 April.* B231-B239 (1995).

/5/ FORSSÉN, M., HUPA, M., PETTERSSON, R., MARTIN, D., "NO Release During Black Liquor Char Combustion and Gasification", *Esitetty julkaistavaksi; Journal of Pulp and Paper Science.*

/6/ FORSSÉN, M., HUPA, M., HELLSTRÖM, P., " Liquor-to-liquor Differences in Combustion and Gasification Processes: Nitrogen Oxide Formation Tendency", *Proceedings of the 1995 Tappi Engineering Conference*, Dallas, TX, USA, 11-14 September, 825-832 (1995).

/7/ FORSSÉN, M., HUPA, M., HELLSTRÖM, P., " Liquor-to-liquor Differences in Combustion and Gasification Processes: Nitrogen Oxide Formation Tendency", *esitetty julkaistavaksi; TAPPI Journal.*

/8/ THOMPSON, L.M., MARTIN, D.M., EMPIE, H.J., MALCOLM, E.W., WOOD, M. "The Fate of Nitrogen in a Kraft Recovery Furnace", *Proceedings of the 1995 International Chemical Recovery Conference*, Toronto, Canada, 24-27 April, B225-B230 (1995).

/9/ TARPEY, T, TRAN, H, MAO, X. "Emissions of Gaseous Ammonia and Particulate Containing Ammonium Compounds from a Smelt Dissolving

Tank", *Proceedings of the 1995 International Chemical Recovery Conference*, Toronto, Canada, 24-27 April, B217-B224 (1995).

/10/ IISA, K., CARANGAL, A., SCOTT, A., PIANPUCKTR, R., TANGPANYAPINIT, V. "Nitrogen Oxide Formation and Destruction in Recovery Boilers", *Proceedings of the 1995 International Chemical Recovery Conference*, Toronto, Canada, 24-27 April, B241-B250 (1995).

7. Aikataulu

Aikataulu projektille "Soodakattilan sulan typpiyhdisteitten käyttäytyminen talteenottoprosessissa"
Projektin kesto: 1.10.-96 - 31.7.-98 MF 17.9.-96

	96			97													98						
	lok	mar	jou	tam	hel	maa	huh	tou	kes	hei	elo	syy	lok	mar	jou	tam	hel	maa	huh	tou	kes	hei
(i) Analyysimenetelmät																							
Kirjallisuustutkimus	X	X	X																				
Analyysimenetelmien valinta ja sisäänajo		X	X	X	X	X																	
Raportit							R																
(ii) Tehdasnäytteet 1																							
Tehdasnäytteiden keräys				X	X	X																	
Näytteiden analyysit				X	X	X																	
Tulosten analysointi				X	X	X	X																
Raportit							R																
(iii) Typpiyhdisteet alkalisessa vesifaasissa																							
Laboratoriotutkimukset						X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X						
Teoreettiset tarkasteiut						X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X						
Raportit												R					R						
(iv) Tehdasnäytteet 2																							
Tehdasnäytteiden keräys											X	X	X	X	X	X	X	X	X				
Näytteiden analyysit												X	X	X	X	X	X	X	X				
Tulosten analysointi												X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
																	R						
(v) Raportointi																							
Soodakattilayhdistys: 2-3 kertaa vuodessa																							
LIEKKI 2	SR 3				Vuosikokous								SR 3				Vuosikokous						
Loppuraportti																			X	X	X	X	

8. Raportointi

Työ raportoidaan SKY ry:n järjestämissä kokouksissa sekä LIEKKI 2 kokouksissa. Lisäksi valikoiduista osista työn yleisemmin kiinostavia tuloksia tehdään kansallisia ja kansainvälisiä julkaisuja. Työssä saatavia yksittäisiä tehdastietoja ei anneta julkisuuteen.

9. Tutkimussuunnitelma vuodelle 1997

Osatyössä (i) kehitetään Åbo Akademin analyyttisen kemian laitoksella sopivia analyysimenetelmiä, joilla voidaan analysoida eri typpiyhdisteitä (syanidi, syanaatti, isosyanaatti, ammoniakki, nitriitti, jne) kemikaalikierron voimaakkaasti alkalisissa liuoksissa. Analyysimenetelmiä käytetään hyväksi projektin muissa osatöissä.

Osatyössä (ii) suoritetaan yksi tai kaksi näytteenottojaksoa sopivalla sellutehtalla, joissa selvitetään missä muodossa ja kuinka paljon typpeä esiintyy soodakattilan jälkeisessä prosessiosissa.

Tutkimuksen osatyössä (iii) on aloitettu diplomityö nimikkeellä "Reactions of cyanide in alkaline solutions in the kraft pulping recovery process". Työssä Hanna Malm suorittaa tarkasteluja typpiyhdisteiden (CN^-, NH_3 jne.) muuntumisesta synteettisessä viherlipeässä pääkemikaalien pitpoisuuksien (Na_2CO_3, Na_2S, NaOH), lämpötilan ja pH:n funktiona. Kokeellinen työ tehdään laboratoriomittakaavassa ja työn kesto on 1.12.1996-31.5.1997. Työtä jatketaan uudella diplomityöllä syksyllä 1997.

Y61 Soodakattilan kehitystyö III

Kvaerner Pulping Oy
Power Division
Kelloportinkatu 1 D
PL 109, 33101 Tampere
Puh. 03- 241 3111
Fax. 03- 241 3401

Vastaava johtaja	Kauko Janka	puh. 03-241 3370 E-mail: Kauko.Janka@kvaerner-pulping.fi
Yhdyshenkilö	Matti Ylitalo	puh. 03-241 2829 E-mail: Matti.Ylitalo@kvaerner-pulping.fi
Tutkijat	Matti Ylitalo Kaj Sundström Risto Helke Marja Heinola	
Yhteistyö	Reijo Karvinen (TTKK) Jari Sutinen (TTKK) Antti Oksanen (TTKK) Mikko Hupa (ÅA) Rainer Backman (ÅA) B-J Skrifvars (ÅA)	

Liekki 2 -rahoitus vuonna 1996	600 000
Oma rahoitus vuonna 1996	1100 000

Hankkeessa kehitetään soodakattilan tulipesäilmiöitä laskevaa mallia, sovelletaan mallia soodakattilan mitoituksen ja ilmansyötön optimointiin, sekä tutkitaan lämpöpintojen tukkeentumis- ja likaantumisilmiöitä. Hanke on johdonmukaista jatkoa useita vuosia edenneille samanaiheisille LIEKKI-hankkeille.

Vuoden 1996 aikana on soodakattilamallia testattu laskemalla esimerkkitapauksina erilaisia ilmanjakotapoja suurille soodakattiloille. Tulosten voidaan katsoa olevan varsin realistisia verrattuna käytettävissäoleviin mittaustuloksiin. Mallia käytetäänkin työkaluna suunniteltaessa uusia ratkaisuja. Vuoden 1996 aikana on malliin lisätty mm. metaanin ja rikin vapautumista pyrolyysivaiheessa kuvaavat mallit sekä typen oksidien muodostumista kuvaava malli. Mallin jatkokehitys painottuu kattilan alaosan malliin, palamisen kemian malliin ja päästöjen mallinnukseen

Likaantumistutkimuksia on jatkettu käsittelemällä tehtyjen kattilamittausten tuloksia ja jatkamalla prediktointimallin kehitystä.

Abstract

The recovery boiler model was further tested and developed. At this moment the model includes submodels for: droplet drying, pyrolysis, char burning, gas burning and for droplet trajectory. During 1996 the formation of CH4 during pyrolysis and release of sulfur was included to the model. Further the formation of NO from fuel nitrogen and formation of thermal- NO were included to the model using Arrhenius type reaction rate equations.

The calculated results are realistic and the model is used as a tool to find out methods to increase the efficiency and availability and decrease the emissions.

Analysing the results of the earlier field study of 8 boilers showed that the furnace heat load, fuming rate, and the black liquor composition have influence on the enrichment of the potassium to the fly ash.

1. Johdanto

Lipeän ominaisuuksien muuttuminen, kiristyvät päästörajoitukset ym. tekijät vaativat soodakattilan palamisolosuhteiden optimoimista. Tulipesäprosessin simulointi on erinomainen tapa hankkia tietoa palamistapahtumasta suuren kattilan sisällä missä luotettava mittaaminenkin on mahdotonta. Kvaerner Pulping Oy on yhteistyössä Tampereen teknillisen korkeakoulun energia- ja prosessitekniikan laitoksen ja Åbo Akademin kanssa kehittänyt soodakattilan ns. globaalimallia vuodesta 1985 lähtien. Malli rakentuu osamalleista: turbulenssimalli, kaasun palamisen malli, pisaroiden käyttäytymistä kuvaava pisaramalli, keon aktiivisen kerroksen käyttäytymistä kuvaava kekomalli ja säteilymalli. Kaasun palamista, sekä pisaroiden ja keon käyttäytymistä kuvaavat mallit on lisätty kaupalliseen, turbulenssi- ja säteilymallin sisältävään, Phoenics-ohjelmistoon.

2. Soodakattilan globaalimalli

Mallissa ratkaistaan virtaus- ja lämpötilakenttien lisäksi konsentraatiot: O_2, CO, CO_2, H_2O, H_2 ja N_2. Malliin on lisätty vuoden 1996 aikana CH_4:n muodostuminen pyrolyysissä ja sen palaminen. Myös rikin vapautuminen pyrolyysivaiheessa on otettu huomioon. Tässä vaiheessa oletetaan yhtälöiden lukumäärän minimoimiseksi, että rikki vapautuu SO_2:na. Malliin ollaan lisäämässä natriumin ja rikin välisiä reaktioita kuvaavaa ns. fume- mallia. Turbulenssin vaikutus on laskettu käyttäen k- ϵ mallia. Kaasun palamisessa huomioidaan sekä sekoittuminen että kinetiikka. Sekoittumisen kuvaamiseen on käytetty Magnussen-

Hjaertager-mallia, ja CO:n ja CH_4:n palamisen kinetiikka on huomioitu Arrhenius- tyyppisillä yhtälöillä. Globaalimalli sisältää myös mustalipeäpisaroiden ratoja ja pisaroiden vaiheita (kuivuminen, pyrolyysi, jäännöskoksin palaminen) kuvaavat mallit. Mallit perustuvat olennaisilta osin edeltävissä hankkeissa aikaansaatuihin tuloksiin /1/, /2/ ja /3/.

Pisara saa tarvitsemansa lämmön kaasufaasista. Lisäksi pisaroiden ja kaasufaasin välillä tapahtuu kaasukomponenttien vaihtoa. Lähtötietoina annetaan mm. ruiskujen paikat, pisaroiden lähtönopeus ja suunta sekä pisaroiden kokojakauma, kuiva-ainepitoisuus ja lämpötila. Kuivuminen ja pyrolyysi ovat lämmönsiirron kontrolloimia prosesseja. Testausvaiheessa on myös kahden kilpailevan reaktion kinetiikkaan perustuva pyrolyysimalli. Koska mustalipeälle ko. mallin parametreja ei ole saatavissa, on käytetty kivihiilen vastaavia arvoja. Jäännöskoksin palamista hallitsevat kinetiikka, huokosdiffuusio ja massansiirto. Jäännöskoksin palamisessa mahdollisia reaktioita ovat hiilen palaminen CO:ksi, tai CO_2:ksi, hiilen kaasuuntumien H_2O:n tai CO_2:n kanssa CO:ksi tai H_2:ksi, reduktio jossa Na_2SO_4 muodostaa hiilen kanssa reagoidessaan Na_2S:ia ja CO:ta tai CO_2:ta. Pisaran lämpötila ratkaistaan pisaran lämpötaseesta. Konvektiiviselle lämmönsiirtokertoimelle käytetään korrelaatioita /1,2/.

Pisaran rata ratkaistaan Lagrangen menetelmällä tunnettujen kaasun nopeus, lämpötila ja konsentraatiokenttien pohjalta. Tällä hetkellä keko ja kaasutilavuus alasekundääritason alapuolella kuvataan ns. yksinkertaisella alaosan mallilla. Pisarat jotka lentävät kattilan pohjalle tai seinille poltetaan primääri-ilmalla, jolloin saadaan taseista ratkaistua sekundääritasolle virtaavan kaasun koostumus, entalpia ja nopeus.

Säteilymallina käytetään 6- vuomallia. Malli ottaa huomioon H_2O:n ja CO_2:n vaikutuksen absorptiokertoimeen.

NOx-päästöön merkittävästi vaikuttavia tekijöitä soodakattilassa ovat: polttoainetypen vapautuminen NH_3:ksi, NH_3:n hapettuminen NO:ksi sekä NO:n ja NH_3:n välinen reaktio jossa NO pelkistyy N_2:ksi. Polttoainetypen oletetaan käyttäytyvän kuten Liekki hankkeessa 501 'typpikemia mustalipeän poltossa' /6/ on esitetty. Lasketut ulostulevat NO-pitoisuudet ovat olleet alle mitattujen arvojen. Yhtenä syynä voi olla mallista puuttuva Prompt- NO.

2.2 Likaantumistutkimus

Aikaisemmin aloitettua likaantumistutkimusta on jatkettu analysoimalla aikaisempien kenttäkokeiden tuloksia sekä valmistelemalla uusia kenttäkokeita.

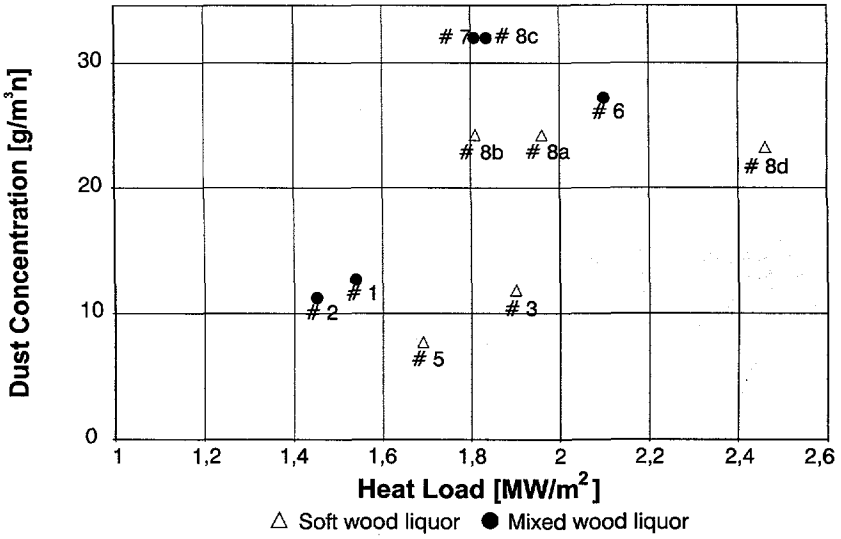
Mitattujen kattiloiden sähkösuodatintuhkien kloorin ja kaliumin rikastumiskertoimet korreloivat kattilan tulipesän olosuhteiden ja poltettavan lipeän koostumuksen kanssa.

Kuva 1. (Janka et al. 1996) esittää muodostuvan sähkösuodatinpölyn määrän riippuvuutta tulipesän lämpökuormasta. Havaitaan että sähkösuodatintuhkan määrä ("fuumaus") lisääntyy lämpökuorman kas-

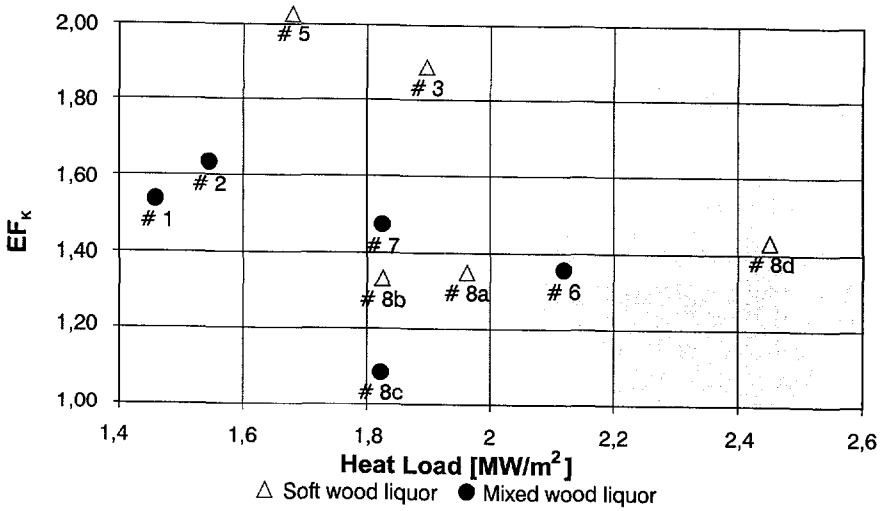
vaessa. Tulos on sopusoinnussa nykyisen - laborotoriokokeisiin perustuvan - natriumin vapautumisteorian kanssa.

Kuvat 2. ja 3. (Janka et al. 1996) esittävät sähkösuodatintuhkan kaliumin rikastumiskertoimen riippuvuutta tulipesän lämpökuormasta ja muodostuvan pölyn määrästä. Korrelaatio pölyn määrään on selvästi parempi kuin lämpökuormaan. Asia voidaan ymmärtää lisääntyvän natriumin vapautumisen (voimistuva fuumaus) kaliumia laimentavana vaikutuksena.

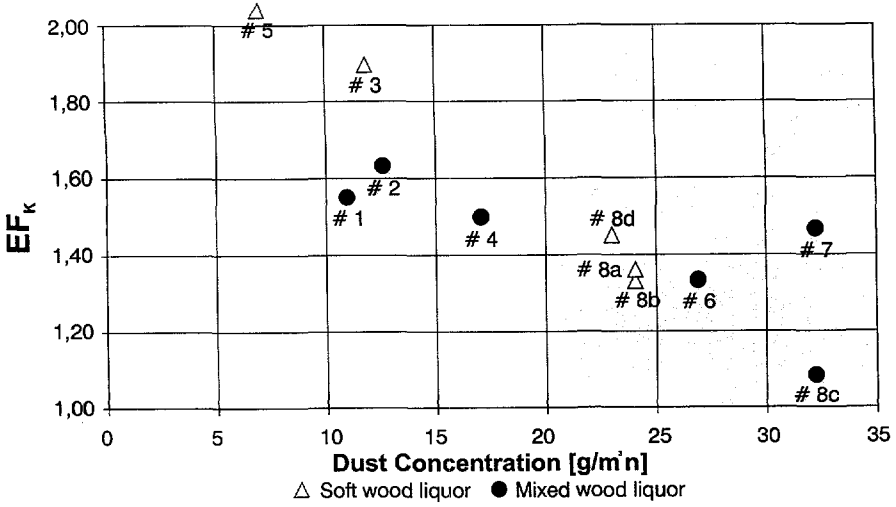
Likaantumisteoriota soveltavan lämmönsiirtopintojen tukkeutumistaipumusta ennustavan tietokonemallin *Fouling Advisor* ™ kehitystä ja testausta on jatkettu yhteistyössä Åbo Akademin kanssa (Backman et al. 1996).



Kuva 1. Mitattujen soodakattiloiden savukaasujen tuhkapitoisuus ennen sähkösuodatinta tulipesän lämpökuorman funktiona Janka et al. 1996).



Kuva 2. Mitattujen soodakattiloiden sähkösuodatintuhkan kaliumin rikastuskerroin tulipesän lämpökuorman funktiona (Janka et al. 1996).



Kuva 3. Mitattujen soodakattiloiden sähkösuodatintuhkan kaliumin rikastuskerroin savukaasujen tuhkapitoisuuden (ennen ESP) funktiona (Janka et al. 1996).

Julkaisut:

Kymäläinen M., Janka K., Keskinen J., Moisio M., Backman R., Hupa M., Measurements of time-dependent fume release rate during black liguor pyrolysis, Journal of Pulp and Paper Science, 22 (1) J17-23 (1996)

Janka K., Espo M., Mäntyniemi J., Helke R., A field study of the factors affecting the fouling tendency of recovery boiler, 1996 TAPPI Engineering conference, September 16-19 1996, Chigago, USA, Book 2, 421-425 (1996)

Backman R., Eriksson G., Sundström K., The recovery boiler advisor-combination of practical experience and advanced thermodynamic modelling, Proc. 3 rd collogium on process simulation, 12-14.6 1996, p357, Report TKK-V-B117, Espoo 1996

Lähteet:

/1/ Frederick W.J, Combustion processes in black liquor recovery: analysis and interpretation of combustion rate data and an engineering design model, U.S.DOE report, DOE/CE/40637-T8 (DE90012712), March,1990

/2/ Frederick W.J, Hupa M, Combustion properties of kraft black liquors, Åbo Akademi, Department of Chemical engineering , Combustion Chemistry research group, report 93-3,1993

/3/ Frederick W.J. et all, Sodium and sulfur release and recapture during black liquor burning, Åbo Akademi, Department of chemical engineering, Combustion chemistry researc group, Report 96-4, 1996

/4/ Walsh A.R., A computer model for in- flight black liquor combustion in a kraft recovery furnace, Ph.D thesis, The Institude of paper Chemsitry, Appleton , Wisconsin, January,1989

/5/ Edwards D.K.; Radiation heat transfer notes, University of California, Los Angeles, Hemisphere Publishing Corp, 1981

/6/ Liekki 2 vuosikirja 1996

6.

KONVENTIONAALISET POLTTO-TEKNIIKAT, JÄTTEENPOLTTO

KONVENTIONELLA FÖRBRÄN-NINGSTEKNIKER, AVFALLS-FÖRBRÄNNING

CONVENTIONAL COMBUSTION TECHNOLOGIES, WASTE INCINERATION

603 PREVENTION OF PCDD/F FORMATION BY CHEMICAL INHIBITOR INJECTION INTO THE FLUE GASES IN THE INCINERATION PROCESSES

University of Kuopio
Department of Environmental Sciences
Laboratory of Environmental Chemistry
Box 1627, FIN-70211 Kuopio

Telephone: (017) 162 211
Telefax: (017) 163 230

Project leader: Juhani Ruuskanen
Contact person / reporter: Ismo Halonen
Other investigators: Päivi Ruokojärvi
Kari Tuppurainen
Juhani Tarhanen

Summary on research based on a Liekki project in 1996 (funding in FIM)

LIEKKI 2: 200 000
University of Kuopio: 97 400

ABSTRACT

Three series of inhibition tests were performed at the laboratory and the pilot scale plants during the years 1995-1996. In the laboratory tests chemical inhibitors were added to fly ash before the thermal treatment. Inhibitors were not found to have any effects on destruction of PCDD/Fs at the treatment temperature of 160 and 300 °C compared to the situation without inhibitors. The thermal treatment at 300 °C alone reduced and dechlorinated PCDD/Fs effectively. In the pilot scale tests both gaseous and liquid inhibitors were injected to the flue gases at 700 °C, and gaseous inhibitors also at 400 °C. The total PCDD/F reductions were between 0-95 % depending on the inhibitor, injection temperature and the amount of inhibitors. In the gaseous inhibitor tests the PCDD/F reductions especially high in the

particle phase, being even 98 % in dimethylamine injection. In the liquid inhibitor tests the PCDD/F reductions were also high in the gas phase being even 96 % in sodium ammonium hydrogen phosphate injection.

Key words: PCDD, PCDF, incineration, precursors, inhibition

1. INTRODUCTION

Municipal waste incinerators are a potential source for PCDD/F formation. Metal and chlorine content of fuel and heterogeneous fuel material create the suitable chemical and physical conditions for PCDD/F formation. In the incineration of waste the mechanisms and the parameters that influence on the PCDD/F formation are very complex, depending also on properties of the fuel and incinerator constructions. The formation of PCDD/Fs and related compounds from fuel material is only a minor pathway in the oxidation processes in flue gases. This is the reason for the difficulty to find detailed mechanisms for PCDD/F formation. The formation of PCDD/Fs in the thermal or incineration processes are divided into two main formation categories. The first is the formation at high temperatures at the range of 600-900 °C where the gas phase formation of PCDD/Fs is dominant and the formation is controlled mainly by gas kinetics. The fuel material, it's metal and chlorine content and the homogenicity of fuel material, combustion efficiency and the turbulence (fuel/air mixing) are the main parameters that influence on the formation. The second category is the formation of PCDD/Fs in the cooled flue gases as post-formation at the temperature range of 200-400 °C. The reactions between gas and flue gas particles, the concentrations of precursors, metals and chlorine, and other stimulating or inhibiting compounds in the flue gases are the parameters that have an importance for PCDD/F emissions in this category.

Three generally known chemical pathways for PCDD/F formation in incineration are suggested to have an influence on the emissions, as also to the survival of PCDD/Fs from the fuel material (Dickson et al. 1992). The first is the formation of PCDD/Fs at high temperatures through radical reactions (Ballschmiter et al. 1988). The second is the formation from precursors such as chlorophenols in cooled flue gases (Karasek et al. 1987, Gullett et al. 1990a). The third is the de novo mechanism from the macromolecular carbon and inorganic or organic chlorine present in the fly ash matrix (Lustenhouwer et al. 1980, Vogg et al. 1986, Jay et al. 1991, Stieglitz et al. 1990, Milligan et al. 1993,

Milligan et al. 1995, Luijk et al. 1994). When the combustion temperature is high enough such as over 900 °C and the residence time is long enough, the survival of PCDD/F present in fuel material is very unlikely (Shaub et al. 1983). In addition the pyrosynthesis at high temperatures has actually a minor importance on PCCD/F formation (Penner et al. 1991). The most important mechanisms are the formation from precursors and the de novo with the catalytic influence of metals.

However what finally affects on the emissions of organohalogen compounds are the flue gas cleaning devices. Typical cleaning devices in the energy production are a fabric filter (FF) and an electrostatic precipitator (ESP). Both of those devices are also successfully used to decrease PCDD/F emissions (Musdalslien et al. 1991), but in some experiments ESP has also been noticed even to increase or decrease PCDD/F emissions (Takeshita et al. 1992, Nielsen and Moller 1989, Takeshita and Akimoto 1989, Brna and Hilgroe 1990, Yamamoto et al. 1989). PCDD/F destruction was also noticed to differ between the different congeners (Funcke et al. 1993), and shifts of congeners between each other are possible when flue gases pass the ESP (Duwel et al. 1990). The combination of dry scrubber/ fabric filter (Hahn et al. 1992), wet scrubber/fabric filter (Marklund et al. 1992, Ruegg and Sigg 1992) or spray absorber/ ESP (Duwel et al. 1991) and wet gas scrubbing (Wevers et al. 1992) are also used successfully for decreasing PCDD/F emissions. PCDD/F reduction at the same time with NO_x reduction by ammonia injection (Taszio and Moilanen 1991) or ammonia radical injection and by using SCR-unit or another DENOX-unit are well-known methods for PCDD/F reduction (Boos et al. 1992, Boos et al. 1991, Zhou et al. 1992, Carlsson 1992). The injection of different sorbents and absorption materials to the flue gases, or the use of some chemical inhibitor are also possible methods for reducing the PCDD/F emissions and those of related compounds (Gullett et al. 1994, Dickson et al. 1989, Naikwadi and Karasek 1989, Lippert et al. 1991, Naikwadi et al. 1993, Halonen et al. 1995a). The role of sulfur, sulfur dioxide or other sulphur additives is also discussed in the matter of reducing PCDD/F formation (Gullett et al. 1992b, Raghunathan and Gullett 1996, Lindbauer et al. 1992, Frankenhaeuser et al. 1993). Water spray injection acts as an absorption material and also the cooling of flue gases over the PCDD/F formation de novo temperature decreased PCDD/F emissions (Akimoto and Nito 1994). Water injection was noticed to reduce the gas phase PCDD/Fs and highly chlorinated species more effectively than solid phase PCDD/Fs or tetra to penta congeners, which were noticed to be even increased in water injection (Vogg and Stieglitz 1986). Overall, the combination of several flue gas cleaning devices is used simultaneously to reduce PCDD/Fs and other flue gas component emissions.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The investigations were performed in the laboratory and pilot scale combustion plants. To simplify the incineration process and to limit the variables of the flue gas parameters small scale incinerators were chosen for the tests. A 50 kW pilot plant based on an oil burner and oil as a fuel was used. The additive chemicals were added to the fuel flow (0.5 wt% chlorine) or directly to the flue gases at 800 °C (0.5 wt% copper). Inhibitors were injected at 700 °C or at 400 °C by specific nozzles. The sampling of PCDD/Fs located at flue gas temperature of 200 °C. The flue gas cleaning devices were not used during the tests because the main idea was to study the formation and inhibition mechanisms of PCDD/Fs. The schema of the laboratory pilot is presented in Figure 1.

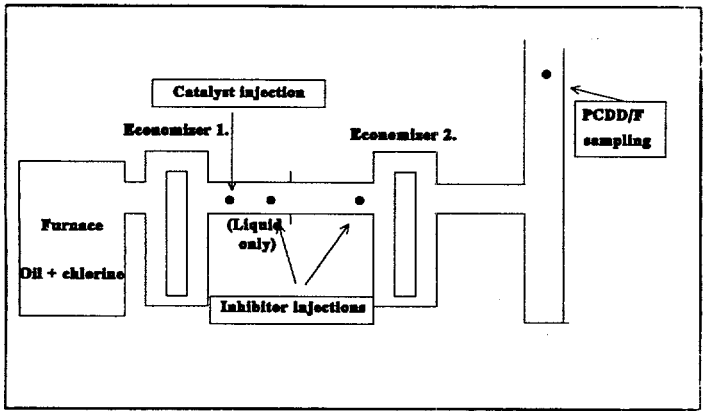


Figure 1. The schematic picture of the pilot plant.

To study the low-temperature effects on PCDD/F concentrations a laboratory system was built. The laboratory heated tube was made by glass and the oven surrounded the glass tube. Fly ash samples collected from municipal solid waste incinerator were heated at 100°C, 125°C, 150°C and 300°C during one hour in the flow which consisted of 5% oxygen, 200 ppm carbon monoxide and the rest of nitrogen. The gas flow during the tests was 1.5 l/min which gave a reaction time of about 7s (Figure 2). Both fly ash samples and vaporized gas phase samples, which were collected to XAD-2 resin, were analysed with GC/MS and GC/HRMS.

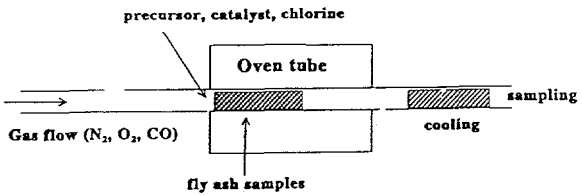


Figure 2. Laboratory test arrangement.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Laboratory fly ash heating inhibition tests

In the laboratory tests fly ash material collected from municipal solid waste incineration was heated afterwards. Pentachlorophenol as a precursor for stimulating PCDD/F formation (50µg/fly ash-g), copper (1%) and chlorine (0.5 %) was added to fly ash before the heating of fly ash material at 160°C and 300°C for one hour. Inhibitors were injected to the surface of fly ash before heating. Injected inhibitors which were nitrilotriacetic acid, iminodiacetic acid, glycine, sodium thiosulfate, dimethylamine and hydrogen peroxide did not have any inhibition effects on destruction of PCDD/Fs after heating. In fly ash heating afterwards the mechanism of PCDD/F destruction may be totally different compared to the inhibition in the flue gases. Heating of fly ash during one hour at 300°C itself is a very effective reducing agent of PCDD/Fs (Table 1).

Table 1. The inhibition effects of some chemicals in the laboratory inhibition tests.

Inhibitor \ Test arrangement	Fly ash heating at 160 °C PCDD/Fs (ng/g)	In fly ash (%)	Reduced (%)	Fly ash heating at 300 °C PCDD/Fs (ng/g)	In fly ash (%)	Reduced (%)
Nitrilotriacetic acid ($C_6H_9NO_6$)	1970	99.9	-14.5	4.20	1.20	99.8
Iminodiacetic acid ($C_4H_7NO_3$)	945	99.9	44.9	18.2	0.40	98.9
Glycine ($C_2H_5NO_2$)	2270	99.9	-32.0	23.9	0.50	98.6
Sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$)	1620	99.9	5.40	15.9	<0.1	99.1
Dimethylamine $(CH_3)_2NH$	NM	NM	NM	12.6	<0.1	99.3
Hydrogen peroxide (H_2O_2)	NM	NM	NM	11.8	<0.1	99.3
Ref. (no inhibitor)	945	100	45.0	10.5	0.10	99.4

NM = not measured

2. Gaseous inhibitor tests

Inhibitor tests were also performed in a pilot scale using a technique presented in Figure 1. Flue gas parameters during the tests are given in Table 2. Gaseous inhibitors were injected to the flue gases to set the flue gas concentrations at 100 and 200 ppm. Injected inhibitors were sulphur dioxide, ammonia, dimethyl amine and methyl mercaptane. Reductions in both chlorophenol and PCDD/F concentrations occurred even at those quite low concentrations. The total PCDD/F concentrations were reduced 42-78 %, the only exception was SO_2, when it was injected before the second economizer at 400°C. At that temperature sulphur dioxide injection increased 30 % the total PCDD/F concentration. In general, the reductions were different in the gas phase and in the particle phase (ng/m^3n), which is shown in Figure 3.

The reduction efficiencies were higher in the particle phase than in the gas phase and the increase of temperature increased also the reductions. The possible changes in homologue patterns of PCDD/Fs were also investigated, but no statistically significant change in PCDD or PCDF isomeric patterns could be observed between the different inhibitor addition or compared with the situation without inhibitors.

Table 2. Flue gas parameters in the gaseous inhibitor tests. The flue gas concentrations of inhibitors were 100 ppm, except when mentioned in the table.

Test	O_2 (%)	CO (ppm)	CH (ppm)	SO_2 (ppm)	NO_x (ppm)	Particles (mg/m^3n)
Reference	4.4	1700	37	37	143	114
SO_2 400°C	4.0	2100	9	77	170	288
SO_2 700°C	4.5	2400	14	120	NM	195
SO_2 700°C, 200 ppm	4.9	2550	32	170	120	115
NH_3 400°C	3.9	1800	21	13	140	238
NH_3 700°C	5.4	1900	50	59	130	161
NH_3 700°C, 200 ppm	5.8	1900	39	17	110	132
DMA, 400°C	4.0	1900	48	20	130	234
DMA, 700°C	4.8	2400	55	37	100	106
MM, 400°C	5.0	1700	13	88	120	80

NM = not measured

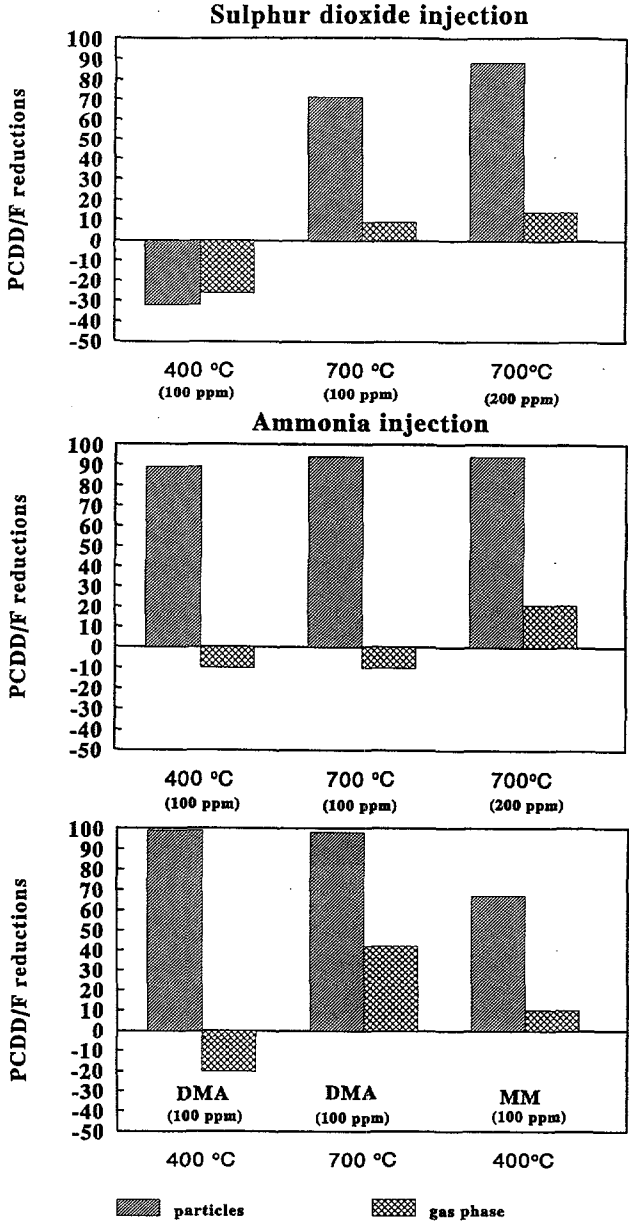


Figure 3. PCDD/F reductions as ng/m^3(n) in sulphur dioxide, ammonia, dimethyl amine (DMA) and methyl mercaptane (MM) injections.

3. Liquid inhibitor tests

In the liquid inhibitor tests the same technique as in the gaseous inhibitor tests was used. Sodium ammonium hydrogen phosphate (NAHF) and urea were dissolved in the water/methanol mixture and the amount of injections were adjusted to 0.1, 0.5 and 1.0 % of the total fuel flow. In activator test only copper as catalyst was injected, and in the case of 0-inhibitor only pure water/methanol mixture was injected to the flue gases. The spraying temperature of inhibitors was 700 °C. The flue gas parameters of the liquid inhibitor tests are shown in Table 3.

Table 3. Flue gas parameters of the liquid inhibitor tests.

Test	O_2 (%)	CO (ppm)	CH (ppm)	SO_2 (ppm)	NO_x (ppm)	Particles (mg/m^3n)
Activator	3.2	2040	0	74	210	265
0-inhibitor	3.1	3080	0	72	190	229
Urea 0.1 %	2.5	1610	0	73	170	236
Urea 0.5 %	2.9	1910	0	64	140	244
Urea 1.0 %	2.5	2740	7	50	170	240
NAHF 0.1 %	3.3	2790	0	89	180	247
NAHF 0.5 %	5.1	2780	708	111	80	150
NAHF 1.0 %[1)]	5.8	3770	463	90	120	150
NAHF 1.0 %[2)]	7.2	3010	343	82	54	143

The concentrations of CO were kept at a quite high level during the tests to ensure the high level formation of PCDD/Fs. The concentrations of hydrocarbons increased in the NAHF tests because of the additional hydrogen injection through NAHF injection. The reductions of PCDD/Fs (ng/m^3n) are presented in Figure 4.

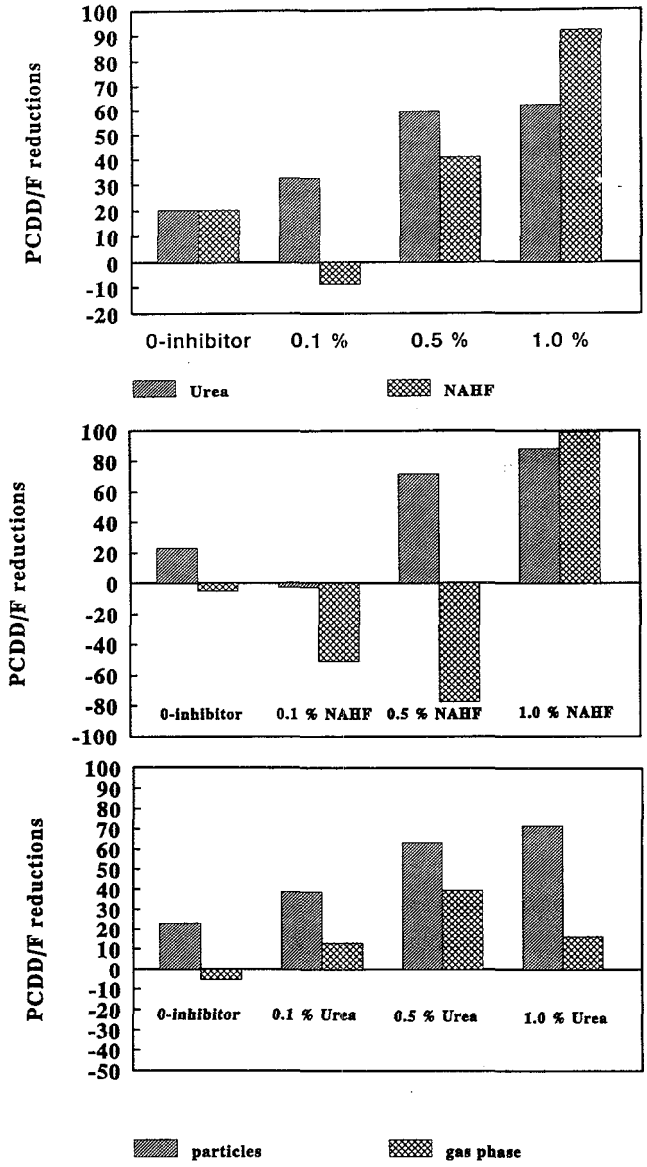


Figure 4. *The reductions of PCDD/Fs in NAHF and urea injection in three different concentration ranges. The reductions are calculated as* ng/m^3(n).

In the tests the largest part of the PCDD/Fs were deposited on the particle phase (70-80 %). The results shows that in the 0.5 % NAHF tests the total PCDD/F (gas + particle phase) was reduced over 40% even if the gas phase PCDD/F concentrations were even increased. The sampling of PCDD/Fs was performed at two locations in the process about at 230 °C and 180°C. At the sampling point 180°C the concentrations of gas phase PCDD/Fs were two times higher as at the sampling point 230 °C . The concentrations of the particle bound PCDD/Fs were at the same range in both of the sampling points. This is a very interesting result, because in the literature only a slight post-formation has been reported at those temperatures. Our results suggest that even at 200 °C the formation of gas phase PCDD/Fs is possible in suitable conditions like in the case of high metal and chlorine concentrations. The test results of the liquid and gaseous inhibitors are compared in Table 4.

Table 4. The concentrations of PCDD/Fs as TEQ Nordic (ng/m^3)

Test	Gas phase	Particle phase	Test	Gas phase	Particle phase
Reference	1.70	4.49	Reference	2.23	3.59
SO_2 400°C	2.87	2.67	0-inhibitor	1.83	2.99
SO_2 700°C	1.85	0.38	Urea 0.1 %	1.37	1.40
SO_2 700°C, 200 ppm	1.58	0.22	Urea 0.5 %	0.94	0.73
NH_3 400°C	1.97	0.45	Urea 1.0 %	1.00	0.60
NH_3 700°C	1.94	0.09	NAHF 0.1 %	2.83	2.98
NH_3 700°C, 200 ppm	1.40	0.06	NAHF 0.5 %	2.44	0.79
DMA, 400°C	2.00	0.04	NAHF 1.0 %[1)]	0.01	0.28
DMA, 700°C	1.94	0.05	NAHF 1.0 %[2)]	0.01	0.19
MM, 400°C	1.62	0.41			

NAHF 1.0 % tests were repeated because of the possible influence of water vapour condensation on the boiler. However, no effects on PCDD/F inhibition were observed.

The reductions of PCDD/Fs were generally higher in the particle phase than in the gas phase. The same results were observed in the gaseous inhibitor injections. Dimethylamine as gaseous and urea as liquid inhibitor injected at 700 °C seem to inhibit gas phase PCDD/F formation quite effectively (40% reductions). This suggests that $-NH_2$ functional group reacts effectively in the inhibition reactions. Inhibitors containing amino groups might be very effective also in the full scale plants. In fact, the reductions could be even higher in the full scale for the reason that particle concentrations in the full scale plants are high compared with the tests in pilot scale.

It is noticeable that in the tests only one nozzle was used for inhibitor injection at one location of the boiler. Several nozzles in one or various location in the process might give more effective reductions. Anyhow, inhibitors evidently react mainly in the particle phase, probably because gas-phase PCDD/F formation is such a rapid process so that PCDD/Fs in the gaseous phase have already been formed at those inhibitor injection temperatures used in this study. Fortunately, a large part of the PCDD/Fs (about 70-80 %) is deposited on the particle phase.

PCDD/F formation and inhibition depend on the characteristics of the incinerator used, e.g. the temperature profile, turbulence and residence time both in the furnace and in the post combustion zone. In these tests also the solvent mixture of the inhibitors may affect the inhibition reactions, as also the flue gas particle distribution. In these tests the particle size is quite small, because oil combustion generally yields small particles.

For those reasons the effect of inhibitor solvent mixture and the particle size distribution on PCDD/F inhibition should be explored in more detail.

REFERENCES

Akimoto Y., Nito S., Removal efficiency of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in flue gas generated from municipal solid waste incinerators by water spray into the gas flow. Chemosphere, 28, 1417-1432, 1994.

Ballschmiter K., Braunmiller I., Niemczyk R., Swerev M., Reaction pathways for formation of polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and --dibenzofurans (PCDF) in combustion processess. II. Chlorobenzenes and chloeophenols as precursors in the formation of polychloro-dibenzodioxins and --dibenzofurans in flame chemistry. Chemosphere, 17, 995-1005, 1988.

Boos R., Scheidl k., Prey T., Wurst F., Kuna R.P. , Reduction of PCDD/PCDF emissions from a waste incineration facility by a full scale DENOX-unit. Chemosphere, 22, 569-575, 1991.

Boos R., Budin R., Hartl H., Stock M., Wurst F., PCDD- and PCDF-destruction by a SCR-unit in a municipal waste incinerator. Chemosphere, 25, 375-382, 1992.

Brna T.G., Hilgroe J.D., Control of PCDD/PCDF emissions from municipal waste combustion systems. Chemosphere, 20, 1875-1882, 1990.

Carlsson Kurt B., Dioxin destruction in catalysts for NOx -reduction (SCR-DENOx). Chemosphere, 25, 135-138, 1992.

Dickson L.C., Lenoir D., Hutzinger O., Inhibition of chlorinated dibenzo-p-dioxin formation on municipal incinerator fly ash by using catalyst inhibitors. Chemosphere, 19, 1435-1445, 1989.

Dickson L.C., Lenoir D., Hutzinger O., Quantitative comparison of de novo and precursor formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins under simulated municipal solid waste incinerator postcombustion conditions. Environ. Sci. Technol., 26, 1822-1828, 1992.

Duwel U., Nottrodt A., Ballschmiter K., Simultaneous sampling of PCDD/PCDF inside the combustion chamber and on four boiler levels of a waste incineration plant. Chemosphere, 20, 1839-1846, 1990.

Duwel U., Nottrodt A., Ballschmiter K., Comparative PCDD/PCDF-investigations in a MSWI plant before and after the design modernization. Chemosphere, 23, 1417-1427, 1991.

Frankenhaeuser M., Manninen H., Kojo I., Ruuskanen J., Vartiainen T., Vesterinen R., Virkki J., Organic emissions from co-combustion of mixed plastics with coal in a bubbling fluidized bed boiler. Chemosphere, 27, 309-316, 1993.

Funcke W., Hovemann A., Luthardt P., Influence of the electrostatic precipitator on concentrations of organic compounds in flue gas. Chemosphere, 26, 863-870, 1993.

Gullet B.K., Bruce K.R., Beach L.O., Formation of chlorinated organics during solid waste combustion. Waste Management & Research, 8, 203-214, 1990a.

Gullett B.K., Bruce K.R., Beach L.O. Effect of sulfur dioxide on the formation mechanism of polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran in municipal waste combustors. Environ. Sci. Technol., 26, 1938-1943, 1992b.

Gullett B., Lemleux P., Dunn J., Role of combustion and sorbent parameters in prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran formation during waste combustion. Environ. Sci. Technol., 28, 107-118, 1994.

Halonen I., Palonen J., Ruuskanen J., Hiltunen M. The effect of different inhibitors on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in the combustion of refuse derived fuel. 10th World Clean Air congress Finland, abstract vol.1, 082, 1995.

Hahn J., Nagge C., Pohlot P., Bahor B., Sussman D., Control by using automatic combustion with dry scrubber/fabric filtration (DS/FF). Chemosphere, 25, 153-156, 1992.

Jay K., Stieglitz L., On the mechanism of formation of polychlorinated aromatic compounds with copper (II) chloride. Chemosphere, 22, 987-995, 1991.

Karasek F.W., Dickson L.C., Model studies of polychlorinated dibenzo-p-dioxin formation during municipal refuse incineration. Science, 237, 754-756, 1987.

Lindbauer R.L., Wurst F., Prey T., Combustion dioxin supression in municipal solid waste incineration with sulphur additives. Chemosphere, 25, 1409-1414, 1992.

Lippert T., Wokaun A., Lenoir D., Surface reactions of brominated arenes as a model for the formation of chlorinated dibenzodioxins and -furans in incineration: inhibition by ethanolamine. Environ. Sci. Technol., 25, 1485-1489, 1991.

Luijk R., Akkerman D.M., Slot P., Olie K., Kapteijn F., Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the catalyzed combustion of carbon. Environ. Sci. Technol. 28, 312-321, 1994.

Lustenhouwer J.W.A., Olie K., Hutzinger O., Chlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds in incinerator effluents. A review of measurements and mechanisms of formation. Chemosphere, 9, 501-522, 1980.

Marklund S., Fängmark I., Rappe C., Formation and degradation of chlorinated aromatic compounds in an air pollution control device for MSW combustor. Chemosphere, 25, 139-142, 1992.

Milligan M.S., Altwicker E.R., Mechanistic aspects of the de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in fly ash from experiments using isotopically labeled reagents. Environ. Sci. Technol. 29, 1353-1358, 1995.

Musdalslien U.I., Standal N.A., Johansen J.G., Oehme M., Pilot plant tests with a wet electrostatic precipitator for reducing PCDD/PCDF in corrosive off-gas from magnesium production. Chemosphere, 23, 1097-1108, 1991.

Naikwadi K.P., Karasek F.W., Prevention of PCDD formation in MSW incinerators by inhibition of catalytic activity of fly ash produced. Chemosphere, 19, 299-304, 1989.

Naikwadi K.P., Albrecht I.D., Karasek F.W., Mechanism of formation of PCDD/PCDF in industrial waste incineration and a method of prevention of their formation. Chemosphere, 27, 335-342, 1993.

Nielsen K., Moller T., Reduction of chlorinated dioxins and furans in the flue gas from incinerators with spray absorbers and electrostatic precipitators. Chemosphere, 19, 367-372, 1989.

Penner S.S., Li C.P., Richard M.B., Wiesenhahn D.F., A model for de novo synthesis and decomposition rates of dioxins and furans in municipal waste incinerators. The Science of the Total Environment, 104, 35-46, 1991.

Raghunathan K., Gullett B.K., Role of sulfur in reducing PCDD and PCDF formation. Environ. Sci. Technol., 30, 1827-1834, 1996.

Ruegg H., Sigg A., Dioxin removal in a wet scrubber and dry particulate remover. Chemosphere, 25, 143-148, 1992.

Shaub W.M., Tsang W., Dioxin formation in incinerators. Environ. Sci. Technol., 17, (12), 721-730, 1983.

Stieglitz L., Zwick G., Beck J., Bautz H., Roth W., The role of particulate carbon in the de-novo synthesis of polychlorinated dibenzodioxins and -furans in fly ash. Chemosphere, 20, 1953-1958, 1990.

Takeshita R., Akimoto Y., Control of PCDD and PCDF formation in fluidized bed incinerators Chemosphere, 19, 345-352, 1989.

Takeshita R., Akimoto Y., Nito S., Relationship between the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and the control of combustion, hydrogen chloride level in flue gas and gas temperature in a municipal waste incinerator. Chemosphere, 24, 589-598, 1992.

Taszio T., Moilanen G.L., Simultaneous control of PCDD/PCDF, HCl and NOx emissions from municipal solid waste incinerators with ammonia injection. JAPCA, 41, 716-722, 1991.

Vogg H., Stieglitz L. Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. Chemosphere, 15, 1373-1378, 1986.

Yamamoto T., Inoue S., Sawachi M., Post furnace formation and progressive chlorination of PCDD and PCDF in municipal waste incinerator. Chemosphere, 19, 271-176, 1989.

Zhou Q., Yao S.C., Russell A., Boyle J., Flue gas NOx reduction using ammonia radical injection. JAPCA, 42, 1193-1197, 1992.

Wevers M., De Fre R., Rymen T., Geuzens P., Reduction of dioxin emission from a municipal waste incinerator by wet gas scrubbing. Chemosphere, 25, 1435-1439, 1992.

RESEARCH SCHEMA FOR 1997

The main goal of the further experiments is a detailed study of an optimum solvent mixture for liquid inhibitors. The second goal is to study the influence of the annealing time on prevention PCDD/F formation and emissions. Based on the experiments in the years 1995 and 1996 the most effective inhibitor will be selected, and all tests will be done with one inhibitor chemical, one injection place and concentration range. The preliminary test programme is presented in Table 5.

Table 5. The preliminary test programme of the inhibition tests with sampling programme.

TESTS	PURPOSE OF TESTS	SAMPLING
IY + H_2O	The effect of solvent mixture on PCDD/F reductions	2 * PCDD/F, HCl
IY + 80 % H_2O + 20 % MeOH		2 * PCDD/F, HCl
IY + 60 % H_2O + 40 % MeOH		2 * PCDD/F, HCl
IY + 40 % H_2O + 60 % MeOH		2 * PCDD/F, HCl
IY, annealing time 2 s	The effect of the annealing time on PCDD/F reductions	2 * PCDD/F, HCl
IY, annealing time 4 s		2 * PCDD/F, HCl
IY, annealing time 6 s		2 * PCDD/F, HCl

REPORTS AND PUBLICATIONS 1996

Halonen I., Ruokojärvi P., Tarhanen J., Ruuskanen J., Catalytic destruction of PCDD/PCDFs using chemical inhibitors in the incineration process. Oral presentation, 7 th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Barcelona, Spain, 22-24 October, 1996.

Halonen I., Tuppurainen K., Ruuskanen J., Formation of aromatic chlorinated compounds catalyzed by copper and iron. Chemosphere, (in press), 1997.

Ruokojärvi P., Halonen I., Tuppurainen K., Tarhanen J., Ruuskanen J., The effect of gaseous inhibitors on PCDD/PCDF formation. Environ. Sci. Technol., (submitted).

Tuppurainen K., Halonen I., Ruuskanen J., Dioxaspiro-type structures as intermediates in the formationof polychlorinated dibenzo-p-dioxins. A semi-empirical AM1 molecular orbital study. Chemosphere, 32, 1349-1356, 1996.

Tuppurainen K., Halonen I., Ruuskanen J., Polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien ja dibentsofuraanien muodostuminen jätteenpoltossa. Kemia-Kemi, 23, 621-626, 1996.

605 KLOORATTUJEN ORGAANISTEN YHDISTEIDEN MUODOSTUMINEN KIERRÄTYSPOLTTOAINEIDEN LEIJUKERROSPOLTOSSA

VTT Energia
PL 1603
40101 Jyväskylä

Puhelin: 014 - 672 611
Telekopio: 014 - 672 597

http://www.vtt.fi/ene/

Vastaava johtaja: Raili Vesterinen Puh. (014) 672 574
Email: Raili.Vesterinen@vtt.fi

Yhdyshenkilö: Raili Vesterinen Puh. (014) 672 574
Email: Raili.Vesterinen@vtt.fi

Tutkimushenkilöstö: Raili Vesterinen
Markku Kallio
Timo Kirjalainen
Aimo Kolsi
Marjatta Merta

Henkilötyökuukaudet: 6,5 htkk

Hankkeen kokonaiskesto: 01.01.1996 - 31.3.1997

Liekki 2 -rahoitus (1996) : 250 000 mk
Muu rahoitus (1996): 320 000 mk

Abstract and the title in English:

Formation of chlorinated organic compounds in fluidized bed combustion of recycled fuels

The aim of the research was to study the data given in the project " Emissions from fluidized bed combustion of waste", performed by three new tests regarding to sulphur/chlorine ratio of fuel, the influence of fuel properties and combustion conditions on formation of chlorophenols, chlorobenzenes and PCDD/PCDF- compounds in co-combustion of waste materials with peat by the multivariate analysis. Possible fouling and slagging layers on the walls of the reactor were examined visually after the tests. The literature review of possible share of polychlorinated dibenzotiophenes on formation of PCDD/ PCDF- compounds was done. The long-term aim was to improve the combustibility of the combustible fraction of municipal wastes and the environmental impacts of waste combustion. Collaboration on the International Energy Agency´s (IEA) Task XIV Energy Recovery from Municipal Solid Waste in the Activity of Thermal Conversion of MSW and Refuse Derived Fuel (TCA) was continued. The collaboration consists of meetings twice a year and reporting. The aim of IEA/TCA collaboration is to get and produce exchangeable research data.

Four tests of co-combustion of recycled fuels (REF) with peat and coal in the 15 kW fluidized bed reactor were performed. The recycled fuel was so-called dry fraction in four vessels sampling at Keltinmäki. In three tests a part of peat energy was replaced with coal. One of the fuel mixtures was the same as in the test 5/96 in the project "Emissions from fluidized bed combustion of waste". The mixtures were prepared so that in all mixtures 25% of energy was recycled fuel and 75% was either peat or the mixture of peat and coal. The concentrations of

polyaromatic hydrocarbons (PAH), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) and chlorophenols decreased with increasing part of coal due to the increasing sulphur/chlorine ratio.

Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Square regression analysis (PLS) showed that the chlorine, copper and sulphur contents of the fuel effected most on the concentrations of chlorophenols, chlorobenzenes, PCBs and PCDDs/PCDFs. Other variables influencing on a model were the lead concentration and the sulphur/chlorine ratio in fuel and the hydrogen chloride concentration of the flue gas. The concentrations of chlorophenols and chlorobenzenes were also significant for PCDD/PCDF concentrations in flue gas.

The sulphur, chlorine, copper and chromium contents in fly ash and the temperature of the reactor influenced on the chlorophenol, chlorobenzene, PCB and PCDD/PCDF concentrations in fly ash. The chlorophenol and chlorobenzene contents in fly ash, the sulphur/chlorine ratio and the lead content in fuel, the sulphur dioxide, hydrogen chloride and carbon monoxide concentrations in flue gas had also influence on PCDD/PCDF concentrations in fly ash.

The data was rather heterogeneous, because fuels in the test differed greatly from each other. It was pure peat, peat and recycled fuel with the minor chlorine content and peat and recycled fuel with more abundant chlorine content. Further a part of peat energy had been replaced with coal including 0.86 or 2.29 % sulphur. For this reason the

objects (tests) formed even four groups, which should be analysed separately, if at least ten tests had been in each groups.

1. Johdanto ja kuvaus projektin taustasta

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää monimuuttuja-analyysillä "Jätteen leijukerrospolton päästöt" tutkimuksessa muodostuneen aineiston sekä vuonna 1996 tehtyjen kokeiden pohjalta polttoaineiden ominaisuuksien ja palamisolosuhteiden vaikutus kloorifenolien ja -bentseenien sekä PCDD/PCDF -yhdisteiden muodostumisessa. Kirjallisuusselvityksen tavoitteena oli tutkia polykloorattujen dibentsotiofeenien (PCDBT), polykloorattujen tiantreenien (PCTA) ja polykloorattujen difenyylisulfidien (PCDPS) ominaisuuksia, esiintymistä ja myrkyllisyyttä sekä niiden mahdollista osuutta PCDD/PCDF -yhdisteiden muodostumisessa. Kyseiset yhdisteet ovat myrkyllisiksi todettujen polykloorattujen dibentsofuraanien (PCDF), polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien (PCDD) ja polykloorattujen difenyylieetterien rikkianalogeja. Kirjallisuusselvityksellä pyrittiin selvittämään ovatko em. yhdisteet merkittäviä ihmisen terveyden ja ympäristön kannalta ja ovatko niiden pitoisuudet niin suuria, että niillä on käytännön merkitystä. Osallistuminen International Energy Agency (IEA) Task XIV Thermal Conversion Activityn (TCA) -yhteis-työhön kuului osana tutkimukseen. Siihen sisältyi kaksi kertaa vuodessa pidettävät kokoukset ja raportointia. Yhteistyön tavoitteena oli saada ja tuottaa vaihtokelpoista tutkimustietoa.

Liekki 1 ja 2 -tutkimusohjelmissa sekä Sihti -tutkimusohjelmassa on tutkittu erilaisten jätemateriaalien polttoa toimivissa lämpö- ja voima-

laitoksissa. Käytetyt materiaalit ovat olleet Stormossenin jätteenkäsittelylaitoksen valmistamaa RDF:ää sekä eri tavoilla syntypistelajiteltuja materiaaleja sekä muoveja. Kokeet on tehty yhteispolttona pääpolttoaineen kanssa. Osassa kokeista pääpolttoainekin on ollut seos. Kierrätyspolttoaineen osuus polttoaine-energiasta on vaihdellut. Tulokset antavat hyvän kuvan tapauskohtaisesta päästöjen tasosta, mutta tulosten soveltaminen muiden laitosten tarpeisiin on ongelmallista.

Polttotekniikan kehittämisen NO_x:n minimoimista varten on arveltu voivan aiheuttaa orgaanisten päästöjen lisääntymistä ellei viipymäajat ja lämpötila runsashappisella vyöhykkeellä ole riittävän pitkät. Tähän mennessä tehdyissä tutkimuksissa on havaittu, että lämpötilan nostaminen vähentää CO- ja kokonaishiilivetypäästöjä. "Jätteen leijukerrospolton päästöt" tutkimuksessa havaittiin, että palamisilman vaiheistaminen eli typen oksidien vähentäminen ei lisännyt PCDD/F -päästöjä. Kirjallisuudessa on esitetty tuloksia, joiden mukaan polttoaineen rikki/kloorisuhteella on merkitystä savukaasun PCDD/PCDF-pitoisuuksiin. Kun rikki/kloorisuhde kasvaa, PCDD/PCDF-yhdisteiden pitoisuudet pienenevät. Edellä mainitussa "Jätteen leijukerrospolton päästöt" projektissa tehtiin vuonna 1995 kaksi koetta, joihin oli lisätty runsasrikkistä kivihiiltä korvaamaan osa turpeen energiasta. Tällä tavalla pyrittiin muuttamaan polttoaineseoksen rikki/kloorisuhdetta. Toinen kokeista antoi yllättävän tuloksen. Tästä syystä tässä tutkimuksessa tehtiin tarkistuksen vuoksi neljä uutta koetta, joista kolmessa osa turpeen energiasta korvattiin kivihiilellä.

Tässä tutkimuksessa on polttoaineseosten valmistustavasta (kierrästys-polttoaineet on jauhettu laboratoriomyllyllä pieneen hiukkaskokoon ja seokset on tehty punnitsemalla) johtuen mahdollista tuntea kokeisiin käytetyn polttoaineen seossuhde. Reaktorin lämpötilat pystytään mittamaan yhdeksältä eri korkeudelta. Pienessä reaktorissa voidaan testata ongelmallisiakin polttoaineita, joiden ominaisuudet voisivat toimivassa voimalaitoksessa johtaa laitoksen alasajoon.

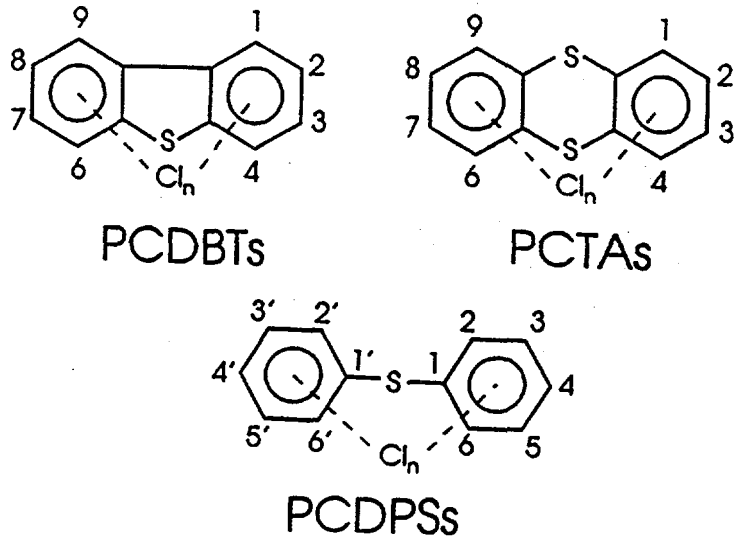
Monimuuttuja-analyysilla, VTT Energialla on käytössä Unscrambler-ohjelma, voidaan selvittää polttoaineiden ominaisuuksien ja palamis-olosuhteiden vaikutusta haitallisten orgaanisten klooriyhdisteiden muodostumiseen. Käytössä on sekä PCA (Principal Component Analysis, pääkomponenttianalyysi), joka antaa kuvamuodossa hahmotelman mitta-aineistosta että PLS:n (Partial Least Square regression analysis), jonka avulla saadaan matemaattinen riippuvuus muuttujien välille.

2 Tulokset vuonna 1996

2.1 Polyklooratut dibentstiofeenit, tiantreenit ja difenyylisulfidit

Kirjallisuusselvityksen tavoitteena oli tutkia polykloorattujen dibentsotiofeenien (PCDBT), polykloorattujen tiantreenien (PCTA) ja polykloorattujen difenyylisulfidien (PCDPS) ominaisuuksia, esiintymistä ja myrkyllisyyttä. Kuvassa 1 esitetään ko. yhdisteiden rakenteet. Kyseiset yhdisteet ovat myrkyllisiksi todettujen polykloorattujen dibentsofuraanien (PCDF), polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien (PCDD) ja poly-

kloorattujen difenyylieetterien rikkianalogeja. Erityisesti PCDD/ PCDFeja on tutkittu erittäin paljon, mutta vieläkin niiden muodostumismekanismeista ollaan jossain määrin epätietoisia. Vastaavien rikkianalogien muodostumismekanismit ovat vieläkin tuntemattomampia. On kuitenkin oletettu mm. niiden valmistusmenetelmistä, että ne voisivat muodostua samanlaisia reittejä pitkin kuin vastaavat happianalogit. Julkaisujen perusteella näiden yhdisteiden tutkimus on keskittynyt muutamalle tutkijalle. Yllättävää on, että 2,3,7,8- tetraklooritiantreeni, joka on myrkyllisimmän PCDD:n 2,3,7,8- tetraklooridibentso-p-dioksiinin rikkianalogi, on patentoitu vuonna 1976 teollista valmistusta varten.



Kuva 1. Polykloorattujen dibentso-tiofeenien (PCDBT), polykloorattujen tiantreenien (PCTA) ja polykloorattujen difenyylisulfidien (PCDPS) kaaviokuvat.

Polykloorattuja dibentsotiofeeneja on valmistettu klooratuista bifenyyleistä ja suoraan klooraamalla dibentsotiofeenista. Patentoidussa kloorattujen tiantreenien valmistusmenetelmässä tiantreeni on kloorattu ylimääräisellä kloorilla monoklooritolueenissa Lewisin hapon kanssa. Polykloorattuja difenyylisulfideja on valmistettu joko klooraamalla difenyylisulfidi sulfuryylikloridilla tai Friedel-Crafts-tyyppisellä reaktiolla 1,2-diklooribentseenistä ja rikistä. Polykloorattuja dibentsotiofeenejä, polykloorattuja tiantreenejä ja polykloorattuja difenyylisulfideja on analysoitu ympäristönäytteistä samanlaisilla menetelmillä kuin vastaavia happianalogeja eli polykloorattuja dibentso-p-dioksiineja, dibentsofuraaneja ja difenyylieettereitä. Polykloorattuja dibentsotiofeenejä on identifioitu sedimenttinäytteistä, maaperästä, valkopyrstökotkasta, Itämeren lohesta, harmaa hylkeestä, sellutehtaan jätevedestä, simpukoista, jätteenpolttolaitoksen tuhkasta, autohajottamon tuhkista ja savukaasusta, alumiinisulaton poistokaasusta ja tuhkista. Yhdisteiden pitoisuudet olivat yleensä pienempiä kuin PCDD/PCDF -pitoisuudet. Poikkeuksen muodosti alumiinisulaton poistokaasu, jossa yksittäisten tetraklooridibentsotiofeenien lukumäärä oli paljon suurempi kuin tetraklooridibentso-p-dioksiinien ja niiden pitoisuus lähestyi TCDDien pitoisuutta. Polykloorattuja tiantreeneja on havaittu mm. likavesiviemärin sedimentissä, sellutehtaan jätevedessä, autohajottamon tuhka- ja kuonanäytteissä. Polykloorattuja difenyylisulfideja löydettiin mm. sellutehtaan jätevesistä ja jätteenpolttolaitoksen savukaasunäytteistä.

Tetraklooritiantreenien on myrkyllisyys testeissä havaittu aiheuttavan suurilla pitoisuuksilla mm. merkittävää laskua ruumiin painon kasvussa ja kateenkorvan ja pernan painoissa. 2,3,7,8-Tetraklooritiantreenin ja 2,3,7,8-tetraklooridibentsotiofeenin on havaittu olevan myös aryylihiili-vetyhydroksylaasi (AHH) ja 7-etoksiresorufin e-de-etylaasi (EROD) indusoijia. Sitävastoin 2,3,7,8- tetraklooridifenyylisulfidi ei osoittanut mitään induktiota. 2,3,7,8-Tetraklooritiantreenin todettiin olevan myös lievästi sytotoksinen, jota mm. 2,3,7,8-tetraklooridibentso-p-dioksiini ei ole. Kopposen työryhmän mukaan myrkyllisyyskerroin (TEF) TCTA:lle on 0,01 (8 pM/700 pM) ja TCDT:lle lähes tai pienempi kuin 0,001 (8 pM/7500 pM), joten niiden myrkyllisyys olisi lähellä heptaklooridioksiinien ja oktaklooridibentsodioksiinien/furaanien myrkyllisyyttä. Olsonin työryhmä arvioi in vivo-tutkimuksilla TEF-arvoksi TCTA:lle 0,0023 - 0,0001. Koska TCDPS ei aiheuttanut mitään AHH/EROD-induktiota, sille ei ole mahdollista arvioida TEF-arvoa.

Polykloorattuja dibentsotiofeenejä, polykloorattuja tiantreenejä ja polykloorattuja difenyylisulfideja on määritetty erilaisista ympäristönäytteistä, mutta polton savukaasuista on tehty varsin rajallisesti mittauksia. Niiden muodostuminen saattaa tapahtua samoja reittejä kuin vastaavien happianalogien, joten ne voivat kilpailla keskenään erilaisissa polttoprosesseissa. Polykloorattujen dibentsotiofeenien ja tiantreenien akuutti myrkyllisyys näyttää olevan pienempi kuin polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien ja dibentsofuraanien, mutta kuitenkin tetraklooriyhdisteiden kohdalla hepta- ja oktakloorattujen dibentso-p-

dioksiinien ja dibentsofuraanien luokkaa. Pitkäaikaisvaikutuksista ei ole mitään tietoja.

2.2 Leijureaktorikokeet

Polttokokeet tehtiin ns. Keltinmäen kuivan jakeen ja turpeen seospelleteillä. Kolmessa kokeessa osa turpeen energiasta oli korvattu kivihiilellä S/Cl_2-suhteen muuttamista varten. Kokeissa 2 ja 3 käytettiin "tavallista" kivihiiltä ja kokeessa 4 runsasrikkistä kivihiiltä. Kokeessa 4 pelletit olivat samoja, joita oli käytetty vuonna 1995 kokeessa 5. Kokeissa 1-3 savukaasun polyaromaattisten hiilivetyjen (PAH), polykloorattujen bifenyylien (PCB) ja polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien ja dibentsofuraanein PCDD/PCDF-pitoisuudet pienenivät kivihiilen osuuden kasvaessa. Myös lentotuhkan PCDD/PCDF-pitoisuus pieneni kivihiilen osuuden lisääntyessä, vaikka viipymäaika tertiääri-ilman lisäyksen jälkeen suurimmalla kivihiilen osuudella oli alle 2 s. Kokeessa 96/4 PCDD/ PCDF-pitoisuus savukaasussa 41,1 pg/m^3_n 11% O_2:ssa oli selvästi pienempi kuin vuoden 1995 kokeessa 5 samoilla pelleteillä (2735 pg/m^3_n 11% O_2:ssa). Kun tätä pitoisuutta verrataan vuoden 1995 kokeiden 3 ja 4 pitoisuuksiin (338 ja 118 pg/m^3_n 11% O_2:ssa), niin havaitaan, että PCDD/PCDF -pitoisuus pienenee runsasrikkisen kivihiilen ja samalla polttoaineen S/Cl_2-suhteen kasvaessa. Orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet savukaasussa esitään taulukkossa 1.

Savukaasun ja lentotuhkan PCDD/PCDF-yhdisteiden kongeneerijakaumat esitetään liitteessä 1. Kokeissa 1 ja 4 savukaasun PCDD/PCDF -yhdisteiden pääkongeneerit olivat 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ja OCDF (30,5% ja

44,6%). Muitakin kaikkia kongeneereja esiintyi, mutta pienempinä osuuksina. Kokeessa 2 olivat samat pääkongeneerit (41% ja 56,4 %)

Taulukko 1. Savukaasun orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet.

Yhdiste	Koe 1	Koe 2	Koe3	Koe 4
PAH µg/m3n , 11% O2 *	37,8	0,98	0,05	1,53
ClPh µg/m3n , 11% O2	0,28	0,073	0,039	0,13
ClBz µg/m3n , 11% O2	0,33	0,06	0,064	0,14
PCB µg/m3n , 11% O2	0,059	0,047	0,06	0,18
PCDD/PCDF I-TEQ pg/m3n, 11% O2	19,5	1,42	0,11	41,1

* Laskettu mukaan ne yhdisteet, jotka Kuopion yliopisto määrittää.

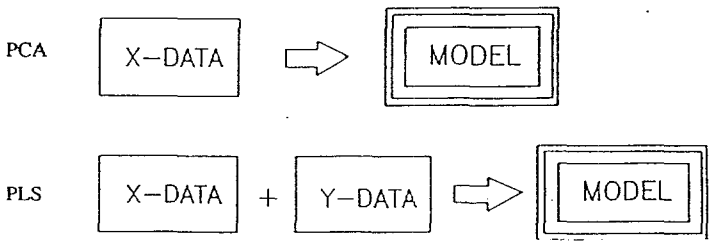
kuin edellä. Muiden kongeneerien osuudet olivat hyvin pieniä tai niitä ei esiintynyt ollenkaan. Kokeessa 3 pääkongeneeri oli OCDD (46,5%), myös TCDFn, 1,2,37,8-PeCDFn, 2,3,4,7,8-PeCDFn ja 1,2,3,6,7,8-HxCDFn osuudet olivat yli 10%. 1,2,3,6,7,8-HxCDDn osuus oli 0,12%. Muita kongeneereja ei esiintynyt. Pääpaino kongeneerijakaumassa oli PCDFissä, paitsi kokeessa 3 OCDD oli pääkongeneeri.

Lentotuhkassa kokeessa 1 esiintyi kaikkia kongeneereja. Suurimmat osuudet olivat 1,2,3,4,6,7,8-HpCDFllä (24,4%), OCDFllä (19,5%) sekä 1,2,3,4,6,7,8-HpCDDllä (10,5%). Kokeessa 2 pääkongeneerit olivat 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (36,7%) ja OCDF (47,5%). Kokeessa 3 pääkongeneeri oli OCDF (25,4%). Kaikkien muiden kongeneerien osuudet olivat alle 10%. Kokeessa 4 pääkongeneeri oli 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (20,36%). 1,2,37,8-PeCDFää (10,18%), 2,3,4,7,8-PeCDFää (11,27%) ja ja 2,3,4,6,7,8-HxCDFää (10,18%) oli yli 10%. Pääpaino

lentotuhkan PCDD/PCDF-yhdisteiden kongeneerijakaumassa oli PCDFissä.

2.3 Monimuuttuja-analyysi

Tässä tutkimuksessa on monimuuttuja-analyysi tehty edellisessä Liekki 2-tutkimus-ohjelman projektissa "Jätteen leijukerrospolton päästöt" ja tämän vuotisessa projektissa "Kloorattujen orgaanisten yhdisteiden muodostuminen kierrätyspolttoaineiden leijukerrospoltossa" koetuloksille. Monimuuttujadata-analyysissä sovellettiin kahta menetelmää. PCA (Principal Component Analysis, pääkomponenttianalyysi) antaa kuvamuodossa hahmotelman mitta-aineistosta ja PLS:n (Partial Least Square regression analysis) avulla saadaan matemaattinen riippuvuus muuttujien välille. PLS-analyysissä käytetään samaa aineistoa kuin PCA:ssa. PCA käsittelee aineistoa yhtenä x-matriisina, kun PLS:ssa aineisto on jaettu x- ja y-matriiseiksi (riippumattomat ja riippuvat muuttujat), kuva 2.

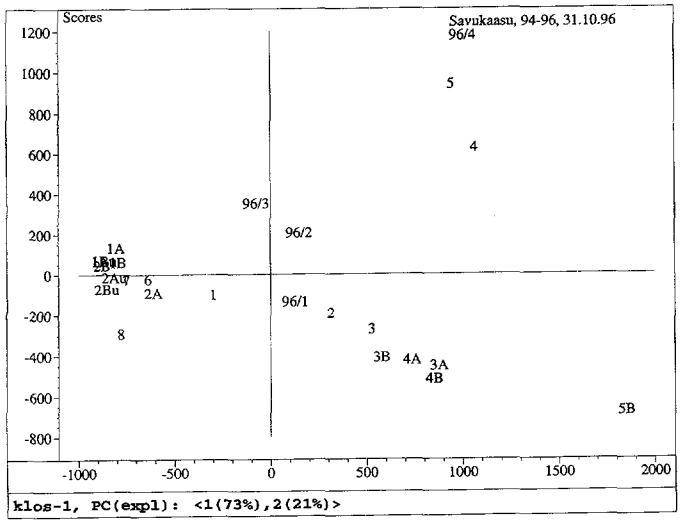


Kuva 2. PCA:ssa käsitellään aineisto yhtenä blokina ja PLS:ssa muodostetaan x- ja y-blokit.

Monimuuttuja-analyysi on tehty erikseen savukaasun ja lentotuhkan kloorifenoli-, klooribentseeni-, PCB sekä polyklooraattujen dibentso-p-dioksiinien ja dibentsofuraanien pitoisuuksille. Analyysi on tehty suoraan koetuloksille sekä niiden logaritmimuunnoksille. Riippumattomiksi muuttujiksi on otettu savukaasun klooriyhdisteitä tarkisteltaessa polttoaineiden ominaisuuksia ja palamisolosuhteita ja lentotuhkan yhdisteitä tarkasteltaessa sekä lentotuhkan ominaisuuksia että polttoaineen ominaisuuksia ja palamisolosuhteita. Riippuviksi muuttujiksi on valittu joko kloorifenolit, klooribentseenit, PCB tai PCDD/PCDF-yhdisteiden kokonaismäärä tai yksittäisiä kongeneereja.

Tehtyjä kokeita (havaintoja) oli 25, eikä muuttujien täydellistä riippumattomuutta voitu saavuttaa. Valitettavasti osalla mitatuista muuttujista keskinäinen riippuvuus (korrelaatio) oli suuri. PLS-regressio ei ole yhtä kriittinen kuin perinteinen monimuuttujaregressio toisiaan korreloivien muuttujien suhteen, mutta kun muuttujien keskinäiset korrelaatiokertoimet ylittävät 0.3, mahdollisuudet selvittää, kuinka ko. muuttujat yksittäisesti vaikuttavat vasteeseen, vähenee. Joissakin tapauksissa mittausaineiston muuttujien määrää on vähennetty vähämerkityksellisten muuttujien osalta, kun PLS-malleja on laskettu. Myös havaintoja on karsittu, jos ne ovat osoittautuneet outliereiksi tai jos ne muuten ovat sopineet huonosti malliin tai jos niistä on puuttunut mittaustuloksia. Liittessä 2 esitetään monimuuttuja-analyysissä käytettyjen kokeiden polttoaineet ja niiden rikki- ja klooripitoisuudet. Liitteissä 3 ja 4. esitetään malleilla laskettuja regressiokertoimia.

Monimuuttuja-analyyseillä PCA ja PLS1 koeaineistoa tutkittaessa havaittiin, että score-kuvissa havainnot (kokeet) ryhmittyivät jopa neljään eri ryhmään esimerkiksi jonkun polttoaineen tai lentotuhkan ominaisuuden mukaan (kuva 3). Runsaammin polttoaineen rikkiä sisältävät kokeet olivat yksi ryhmä, enemmän polttoaineen klooria sisältävien ryhmä oli toinen ja suurimman rikki/kloorisuhteen omaavat kokeet kolmas ryhmä. Joissakin malleissa kokeet ryhmittyivät ns. "puhtaampiin" eli vähäkloorisiin ja runsaampi kloorisiin kokeisiin. Kloorifenolien, klooribentseenien ja PCB:n pitoisuuksiin savukaasussa oli suurin vaikutus polttoaineen kloori- ja rikkipitoisuuksilla. Muita tekijöitä olivat polttoaineen kupari- ja lyijypitoisuus sekä savukaasun HCl-pitoisuus sekä polttoaineen S/Cl_2-suhde.



Kuva 3. Savukaasun kloorifenolien, klooribentseenien ja PCBeiden PCA monimuuttuja-analyysin scorekuva.

Mallilla ennustetun savukaasun klooribentseenipitoisuuden ja mitatun välille saatiin korrelaatiokertoimeksi 0,804, kun havainto 13 eli koe 5B oli poistettu ja riippumattomina muuttujina olivat polttoaineen kloori- ja kuparipitoisuus, savukaasun häkä-, vetykloridi-, happi-, rikkidioksidi- ja typen oksidien pitoisuus sekä lämpötila reaktorin jälkeen, palamistehokkuus ja polttoaineen rikki/kloorisuhde. Vastaavasti mallilla ennustetun savukaasun kloorifenolipitoisuuden ja mitatun välille saatiin korrelaatiokertoimeksi 0,849, kun havainnot 5 (koe 3A) ja 7 (koe 4A) oli poistettu ja riippumattomina muuttujina olivat samat kuin edellä. Savukaasun mallilla ennustetun ja mitatun PCB:n väliseksi korrelaatiokertoimeksi tuli 0,819, kun oli poistettu kokeet 13, 16-18 (kokeet 3-5/95) , 20 (koe 7/95) ja 25 (koe 4/96) ja riippumattomina muuttujina olivat polttoaineen kloori-, kupari-, kromi-, alumiini- ja lyijypitoisuus, lämpötila reaktorin jälkeen sekä savukaasun häkä-, HCl-, rikkidioksidi- ja typen oksidien pitoisuudet.

Suurin vaikutus savukaasun PCDD/PCDF-pitoisuuksiin oli savukaasun klooribentseeni- ja kloorifenolipitoisuudella sekä polttoaineen kloori-, kupari- ja lyijypitoisuudella sekä polttoaineen rikki/kloorisuhteella. Mallilla laskettujen savukaasun PCDD/PCDF-yhdisteiden pitoisuuksien ja mitattujen pitoisuuksien välille saatiin korrelaatiokertoimeksi 0,9167, kun oli poistettu havainnot 2 (koe 1B), 11 (koe 2Au), 18-20 (kokeet 5-7/95) ja 24 (koe 3/96). Tällöin riippumattomina muuttujina olivat polttoaineen kloori-, kupari-, kromi-, alumiini-, lyijy- ja sinkkipitoisuudet, savukaasun CO-, HCl-, SO_2- , NO_x-, happi-, kloorifenoli-, klooribentseeni- ja PCB-pitoisuus sekä lämpötila reaktorin jälkeen ja polttoaineen rikki/ kloorisuhde.

Lentotuhkan kloorifenoli-, klooribentseeni- ja PCB-pitoisuuksiin suurin vaikutus oli lentotuhkan rikkipitoisuudella. Se oli niin hallitseva, että useista havainnoista tuli ulkopuolisia (outliereita). Mallilla lasketun ja mitatun lentotuhkan klooribentseenipitoisuuden välille saatiin korrelaatiokertoimeksi 0,8353, kun riippumattomina muuttujina olivat lentotuhkan kloori-, alumiini-, kupari-, lyijy-, polyaromaattisten hiilivetyjen (PAH), palamiskelpoisten aineiden, kromi-, nikkeli- ja sinkkipitoisuudet, savukaasun CO, HCl- ja happipitoisuudet sekä lämpötila reaktorin jälkeen, lentotuhkan rikki/kloori-suhde, viipymäaika ja keskimääräinen lämpötila tertiääri-ilman lisäyksen jälkeen. Suurin vaikutus malliin oli lentotuhkan kupari- ja kromipitoisuudella sekä lämpötiloilla. Malli oli laskettu 24 kokeella. Havainto 13 (koe 5B) oli poistettu. Lentotuhkan kloorifenolipitoisuutta ennustivat parhaiten (korrelaatiokerroin 0,9154) savukaasun HCl-pitoisuus, polttoaineen kromi-, lyijy-, kupari- ja sinkkipitoisuus sekä polttoaineen rikki/kloorisuhde. Tällöin mukana oli 16 koetta ja poistettu oli havainnot 1-4 (kokeet 1A-2B), 8-9 (kokeet 1Au ja 1Bu; turvekokeet), 14 (koe 1/95) ja 21 (koe 8/95).

Lentotuhkan PCDD/PCDF-pitoisuuteen eniten vaikuttivat lentotuhkan kloori- ja kuparipitoisuus, kun riippumattomina muuttujina edellisten lisäksi olivat lentotuhkan rikki-, kloorifenolien, klooribentseenien ja palamiskelpoisten pitoisuudet sekä savukaasun häkäpitoisuus ja reaktorin lämpötila tasolla 3. Korrelaatiokerroin oli 0,9521. Mallin laskennassa oli mukana 20 havaintoa. Poissa olivat kokeet 1A, 1B, 2B, 1Bu ja 2/95. Kun riippumattomina muutujina olivat polttoaineen kloori-, kupari-, kromi-, alumiini-, lyijy- ja sinkkipitoisuudet, savukaasun hiilimonoksidi-, vetyklo-

ridi-, happi-, rikkidioksidi- ja typen oksidien pitoisuudet sekä lämpötila reaktorin jälkeen, polttoaineen rikki/kloorisuhde, viipymäaika ja keskimääräinen lämpötila tertiääri-ilman lisäyksen jälkeen, korrelaatiokertoimeksi saatiin 0,875. Mukana laskennassa oli 17 havaintoa. Merkittävimmin malliin vaikuttivat polttoaineen rikki/kloorisuhde, savukaasun rikkidioksidipitoisuus, polttoaineen lyijypitoisuus sekä savukaasun hiilimonoksidi- ja vetykloridipitoisuus. Mallille, jonka laskennassa olivat mukana myös lentotuhkan kloorifenoli-, klooribentseeni- ja PCB-pitoisuudet, klooribentseenit ja PCB olivat merkittäviä muuttujia.

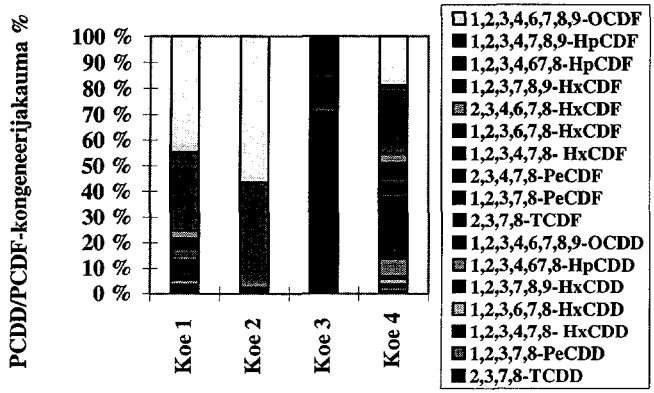
Aineisto oli melko heterogeeninen, koska oli kokeita pelkällä turpeella, turpeen ja "puhtaiden" eli nestepakkauskartonki tai lasikuitua sisältävät materiaalit seospelletteillä sekä klooria sisältävillä syntypistelajitelluilla kierrätyspolttoaineilla ja muutamassa kokeessa oli vielä osa turpeen energiasta korvattu kivihiilellä. Tämä aiheutti monimuuttuja-analyysissä scorekuvissa ryhmittymistä jonkun tietyn ominaisuuden mukaan esim. klooripitoisuus. Ryhmät olisi pitänyt analysoida erikseen, mikäli ne olisivat olleet riittävän suuria, mielummin yli 10 havaintoa ryhmää kohti, jotta olisi päästy parempaan tulokseen. Monimuuttuja-analyysi vahvisti joitakin kirjallisuudessa esitettyjä PCDD/PCDF-yhdisteiden muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä, kuten polttoaineen kuparipitoisuus, S/Cl_2-suhde ja kloorifenolien ja klooribentseenien pitoisuudet.

3. Luettelo projektin tuottamista raporteista

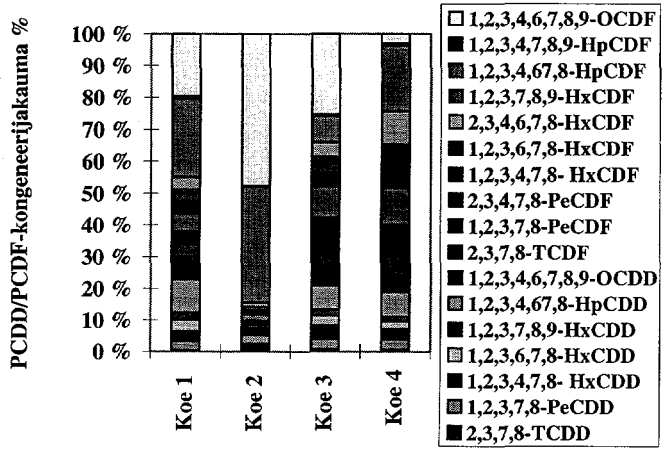
Vesterinen, Raili, Polyklooratut dibentsotiofeenit, tiantreenit ja difenyylitsulfidit. Kirjallisuusselvitys. Tutkimusselostus ENE 38/T0045/96, 22.5.1996. 37 s. + liitt. 2 s.

Vesterinen, Raili, Kierrätyspolttoaineen, turpeen ja kivihiilen seospoltto leijureaktorissa. Tutkimusselostus ENE 38/68/96, 28.1.1997. 35 s. + liitt. 60 s.

LIITE 1



Savukaasun PCDD/PCDF-yhdisteiden kongeneerijakauma %.



Lentotuhkan PCDD/PCDF-yhdisteiden kongeneerijakauma %.

LIITE 2

Monimuuttuja-analyysin kokeiden polttoaineet, niiden kloori- ja rikkipitoisuudet.

Havainto	1	2	3	4	5	6	7	8
Koe	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B
Polttoaine	Turve	Turve	Nestepakkaus kartonki/turve	Nestepakkaus kartonki/turve	YTV:n RDF/turve (*)	YTV:n RDF/turve (*)	Stormossen RDF/turve	Stormossen RDF/turve
Cl-pit. mg/kg	350	384	596	322	2080	1780	1960	2080
S-pit. %	0,18	0,18	0,13	0,14	0,19	0,18	0,17	0,17

Havainto	9	10	11	12	13	14	15	16
Koe	1Au	1Bu	2Au	2Bu	5B	1/95	2/95	3/95
Polttoaine	Turve	Turve	Nestepakkaus kartonki/turve	Nestepakkaus kartonki/turve	YTV:n RDF/turve (**)	Puhdas palava materiaali/turve	Ekoroskin kuiva jae/turve	Keltinmäen kuiva jae/turve
Cl-pit. mg/kg	294	294	375	339	3100	879	1499	1713
S-pit. %	0,18	0,18	0,13	0,13	0,19	0,16	0,19	0,17

Havainto	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Koe	4/95	5/95	6/95	7/95	8/95	1/96	2/96	3/96	4/96
Polttoaine	Keltinmäen kuiva jae/turvekivihiili (30%)	Keltinmäen kuiva jae/turvekivihiili (40%)	Alumiinia sisältävä nestepakkauskartonki/turve	Laminaatti/turve	Kerrosrakenne/turve	Keltinmäen kuiva jae/turve	Keltinmäen kuiva jae/turvekivihiili (25%)	Keltinmäen kuiva jae/turvekivihiili (35%)	Keltinmäen kuiva jae/turvekivihiili (40%)
Cl-pit. mg/kg	2053	1860	547	438	471	1284	1242	979	1855
S-pit. %	0,56	0,67	0,15	0,13	0,12	0,30	0,28	0,32	0,69

Kierrätyspolttoaineen ja turpeen suhde on (25% : 75%), prosenttiluku kivihiilen jälkeen on osuus turpeen energiasta. (*) YTV:n RDF, jota oli käytetty Neste Oy:n kokeissa, (**)YTV:n RDF, jota oli käytetty Maa ja Veden kokeissa

LIITE 3

MALLIN REGRESSIOKERTOIMET, KUN RIIPPUVANA MUUTTUJANA OLIVAT SAVUKAASUN POLYKLOORATUT DIBENTSO-P-DIOKSIINIT JA DIBENTSOFURAANIT, KLOORIBENTSEENIT TAI KLOORIFENOLIT.

Muuttujat	Regressiokertoimet		
	PCDD/PCDF	Klooribentseenit	Kloorifenolit
1 Polttoaineen klooripitoisuus %	0,2198	0,9498E-03	0,7533E-03
2 Savukaasun CO-pitoisuus mg/ m^3_n *	0,0691	- 0,3890E-04	0,2226E-04
3 Savukaasun HCl-pitoisuus mg/m^3_n *	0,1532	0,1677E-03	0,1805E-03
4 Polttoaineen kuparipitoisuus mg/kg	0,2480	0,9737E-04	0,1359E-03
5 Lämpötila reaktorin jälkeen, T10 °C	- 0,0127	- 0,1339E-03	- 0,1330E-03
6 Savukaasun O_2 -pitoisuus mg/m^3_n	- 0,0206	- 0,9960E-06	- 0,1054E-05
7 Polttoaineen S/Cl_2-suhde	- 0,2411	- 0,5872E-05	- 0,4296E-05
8 Savukaasun rikkidioksidip.mg/m^3_n *	- 0,1959	- 0,1029E-02	- 0,1024E-02
9 Savukaasun typen oksid.p.mg/m^3_n *	0,0320	0,7283E-04	- 0,5642E-04
10 Savukaasun kloorifenolit µg/m^3_n *	0,5972		
11 Savukaasun PCB µg/ m^3_n *	- 0,1081		
12 Savukaasun klooribentseenit µg/m^3_n	0,8794		
13 Polttoaineen alumiinipitoisuus g/kg	- 0,0471	- 0,25796E-06	
14 Polttoaineen kromipitoisuus mg/kg	0,5581E-02	0,9271E-06	
15 Polttoaineen lyijypitoisuus mg/kg	0,2681	0,8095E-04	
16 Polttoaineen sinkkipitoisuus mg/kg	0,0878		
17 Viipymäaika tert.il. jälkeen, s		0,8322E-06	
18 $T_{kesk., tert.il. jälk}$ °C		- 0,4379E-04	
19 Palamistehokkuus		0,2299E-07	
20 Vakio	2,3239	0,1289	
Malli	**Sddf-h 1)**	**Klos-4**	**PCPh-1**
Explained variance of Y, %	87,7	79,5	72,9
Pääkomponenttien lukumäärä	2	2	2
RMSEP	0,4230	0,4350	0,2976
Corr.(r)	0,9167	0,804	0,849
Poistetut havainnot	2,11,18-20,24	13	5, 7

* 11% O_2

1) logaritmimuunnos

LIITE 4

MALLIN REGRESSIOKERTOIMET, KUN RIIPPUVANA MUUTTUJANA OLIVAT LENTOTUHKAN POLYKLOORATUT DIBENTSO-P-DIOKSIINIT JA DIBENTSOFURAANIT.

Muuttujat	Regressiokertoimet (PCDD/PCDF)	
1 Polttoaineen klooripitoisuus %	0,2535	0,1662
2 Savukaasun CO-pitoisuus mg/ m^3_n *	0,4699	
3 Savukaasun HCl-pitoisuus mg/m^3_n *	0,4369	0,3491
4 Polttoaineen kuparipitoisuus mg/kg	0,2963	0,2459
5 Lämpötila reaktorin jälkeen, T10 °C	- 0,0546	
6 O_2 -pitoisuus mg/m^3_n	- 0,0292	
7 Palamistehokkuus %	- 0,1324E-03	
8 Polttoaineen S/Cl_2-suhde	- 0,9114	- 0,4101
9 Savukaasun rikkidioks.p. mg/m^3_n *	- 0,6510	- 0,3205
10 Savukaasun NO_x -pit. mg/m^3_n *	- 0,1832	- 0,0123
11 Viipymäaika tert.il. jälkeen, s	0,2386	0,1210
12 $T_{kesk., tert.il. jälk}$ °C	0,6590E-02	
13 Polttoaineen kromipitoisuus mg/kg	- 0,0556	0,0319
14 Polttoaineen alumiinipit. mg/kg	- 0,3752	
15 Polttoaineen lyijypitoisuus mg/kg	0,5025	0,3793
16 Polttoaineen sinkkipitoisuus mg/kg	- 0,0265	- 0,017
17 Lentotuhkan kloorifenolit µg/g		- 0,6679E-02
18 Lentotuhkan klooribentseenit µg/g		0,4254
19 Lentotuhkan PCB µg/g		0,5538
20 Vakio	2,7967	0,5237
Malli	**Tuhk-5 1)**	**Tuhk-o 1)**
Explained variance of Y, %	79,9	80,3
Pääkomponenttien lukumäärä	3	2
RMSEP	0,4387	0,4665
Corr.(r)	0,8753	0,8507
Poistetut havainnot	3,4,9-11,13,16	1,4,9,10

* 11% O_2

1) logaritmimuunnos

010 IEA THERMAL CONVERSION ACTIVITY - JÄSENMAKSU

VTT Energia
PL 1603
40101 Jyväskylä

Puhelin: 014 - 672 611
Telekopio: 014 - 672 597
http://www.vtt.fi/ene/

Vastaava johtaja: Raili Vesterinen Puh. (014) 672 574
Email: Raili.Vesterinen@vtt.fi

Yhdyshenkilö: Raili Vesterinen Puh. (014) 672 574
Email: Raili.Vesterinen@vtt.fi

Tutkimushenkilöstö: Raili Vesterinen

Henkilötyökuukaudet: 0 htkk

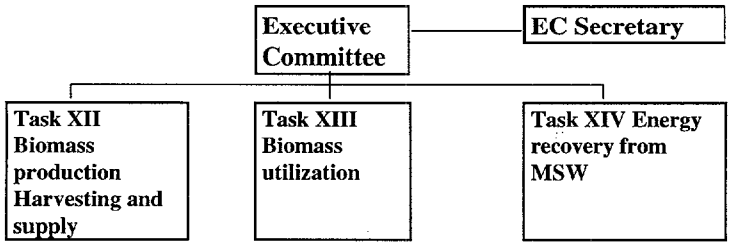
Hankkeen kokonaiskesto: 01.01.1996 - 31.12.1996

Liekki 2 -rahoitus (1996) : 50 000 mk

Abstract and the title in English:

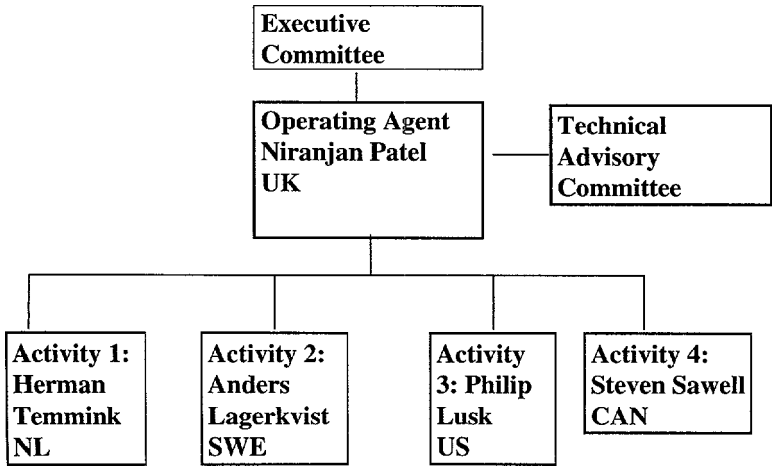
IEA THERMAL CONVERSION ACTIVITY - MEMBERSHIP FEE

Finland is a member of IEA (International Energy Agency) bioenergy agreement: 1995/1997. The diagram of the agreement is following:



Task XIV: Enegy recovery from MSW

Personnel



1. Johdanto ja kuvaus projektin taustasta

Suomi on osallistunut International Energy Agency (IEA) Bioenergy agreementin Task XIV:n (Energy recovery from MSW) Thermal Conversion of MSW and Refuse Derived Fuel to Energy Activityn (TCA) -yhteistyöhön. Tästä projektista maksettiin ko. yhteistyön jäsenmaksu. Varsinainen osallistuminen yhteistyöhön ja kokouksiin on maksettu käynnissä olevista VTT Energian jätteiden polttotuksimuksiin liittyvistä projekteista.

Task XIV eli Energy recovery from MSW jakaantuu neljään activityyn: Thermal conversion of MSW and Refuse Derived Fuel to Energy (TCA), Landfill Gas, Anaerobic Digestion of MSW ja Impact of Intergated MSW Management on Energy Recovery. Suomi on osallistunut vain TCA:han. Tohtori Niranjan Patel/ETSU Isosta Britaniasta toimii Task XIV:n operating agentina. TCA:n activity leader on Herman Temmink TNO:sta Hollannista. Technical Advisory Committeen jäsenä Suomea edustaa Rabbe Thun VTT Kemiantekniikasta. Jäseniä TCA:ssa on Hollannista, Kanadasta, Tanskasta, Japanista, Norjasta, Ruotsista, Ranskasta ja vuonna 1996 mukaan tuli myös EU. USA on ollut jäsenenä, mutta ei ole vuonna 1996 maksanut jäsenmaksua.

TCA:lle on meneillään olevan kauden 1995 - 1997 alussa määritelty tehtävät, jotka kaudella tehdään. Jokainen jäsen avustaa kykynsä mukaan activityn päämäärän saavuttamista. Kaudelle 1995 - 1997 on asetettu seuraavat tehtävät:

Non technical topics

1. Compilation of a list of experts
2. An assessment of hte problem areas and/or research needs of MSW combustion installations
3. Publication of articles based on task XI and/or Task XIV publications in relevant literature
4. Make a list of non-English reports in the member coumtries containing interesting information for the activity and investigate possibilities to translate these in English
5. Establish an E-mail network and bulletin.
6. Inprove links to other IEA groups.

7. Continue or establish contacts with other relevant gropus like ISWA, IWSA, SWANA, EEWC, EU etc.
8. Increase industry involvement; though IWSA this has already taken place with regard to the USA industry.
9. Non technical barries
10. EU-directive
11. MSW brochure

Technical topics

1. Corrosion
2. CHP (Combined Heat and Power)
3. System analyses
4. Emissions, with special attention to NO_x abatement
5. HTGC (High Temperature Gas Cleaning)
6. Modelling of MSW combustion
7. Operator training systems incorporating plant experience.
8. Ash residue handling and disposal
9. Effect of pretreatment and source separation on MSW combustion
10. Efficiency
11. Costs
12. Co-combustion
13. Advanced conversion technologies
14. Fuel quality
15. ER (Energy Recycling) from special waste streams
16. Face model; validation through input from TCA members
17. Monitoring of the Fayetteville FBC project

2. Toiminta vuonna 1996

TCA on järjestänyt kaksi kokousta, joista ensimmäinen oli huhtikuussa Charlottessa North Carolinassa ja toinen lokakuun alussa Göteborgissa Ruotsissa ja Kööpenhaminassa Tanskassa. Charlotten kokouksen yhteydessä käytiin tutustumiskäynneillä Fayettevillen jätteenkäsittely- ja polttolaitoksissa. Ruotsissa vierailtiin Göteborgin ja Malmön jätteiden käsittely- ja kaatopaikka-alueella. Tanskassa vierailtiin Ansaldo-Volundissa. Kokouksissa käsiteltiin yllämainittuja activitylle asetettuja tehtäviä.

Y45 SEMENTTITEOLLISUUDEN VAIHTOEHTOISET POLTTOAINEET

FINNSEMENTTI OY
21600 Pargas
Telefon: (02) 4542 567
Telefax: (02) 4542 6535

Ansvarig chef: Karl-Erik Nyman Tel. (02) 4542 6597

Kontaktperson: Ralf Ek Tel. (02) 4542 6206

Bränsleanskaffning: Finreci OY
Kari Mäkelä Tel. (09) 5842 4837

Personarbetsmånader 1996:	6 mån
Personarbetsmånader 1997:	8 mån
(Projektförverkligande:	x mån)

LIEKKI 2 finansiering år 1996:	90 000 mk
Egen finansiering 1996:	585 000 mk

LIEKKI 2 finansiering år 1997:	000 000 mk
Egen finansiering 1997:	800 000 mk
(Investeringsprojekt 1997:	x xxx xxx mk)

1. INLEDNING OCH BESKRIVNING AV PROJEKTETS BAKGRUND

Tausta

Projektissa selvitetään mahdollisuudet korvata noin puolet nykyisin sementtiteollisuudessa käytettävästä fossiilisesta polttoaineesta muun teollisuuden jätemateriaalista valmistetulla polttoaineella. Selvitys koskee vaihtoehtoisten polttoaineiden valmistusta, käyttöä ja vaikutuksia klinkkeriuunissa. Tutkimuksessa on tarkoitus hyödyntää LIEKKI-projektissa kehitettyä polttoteknologiaa tuotantomittakaavassa.

Sementin valmistus on varsin energiavaativa korkealämpötilaprosessi. Perinteisesti on käytetty fossiilisia polttoaineita. Suomessa ja viime vuosikymmeninä myöskin varsin yleisesti ympäri maailmaa on käytetty kivihiiltä kustannus- ja soveltuvuussyistä pääpolttoaineena. Ajoittain on myöskin käytössä petrokoksia, öljynjalostusteollisuuden jäännöstuotetta, osapolttoaineena. Pohjoismaissa on infrastruktuuri pitkälle rakennettu ja asuntokanta suhteellisesti korkealla tasolla, jonka takia sementinkulutus *per capita* on hyvin alhaisella tasolla maailmanlaajuisesti katsottuna. Sementtiteollisuus onkin integroitumassa yhdeksi kokonaisuudeksi pohjoismaisella tasolla. Suomessa valmistetaan sementtiä enää kahdella paikkakunnalla, Paraisilla ja Lappeenrannassa.

Sementinvalmistusprosessi (*Liitteet 1A ja 1B*) soveltuu varsin hyvin erilaisille vaihtoehtoisille, myöskin jätteistä peräisin oleville, polttoaineille ja raaka-aineille. Viipymäajat ovat pitkät; materiaalipuolella luokkaa 1,5 tuntia ja kaasupuolella 5-10 sekuntia yli 1100°C lämpötiloissa. Lämpötilat ovat varsin korkeat; polttovyöhykkeessä materiaalipetin lämpötila on noin 1450°C ja kaasujen lämpötila yli 2000°C. Polttoprosessi on hyvin stabiili johtuen suurista materiaalimääristä ja -virroista. Paraisten uuniin syötetään noin 130 tonnia kalkkipitoista raakajauhetta tunnissa ja ulos tulee noin 90 tonnia poltettua se-

menttiklinkkeriä tunnissa. Esilämmitysjärjestelmä toimii myöskin savukaasujen puhdistajana johtuen tehokkaasta sekoituksesta reaktiivisen kalkkipitoisen jauheen ja savukaasujen välillä ennen varsinaista savukaasujen pudistusjärjestelmää. Poiketen muista polttojärjestelmistä sementinpolttoprosessissa ei synny mitään tuhkaa, vaan ei-palavat komponentit reagoivat kemiallisesti muun materiaalin kanssa ja sitoutuvat stabiilisesti sementtiklinkkeriin.

Polttoainekustannus on suurimpia suoria kustannuseriä sementinvalmistuksessa ja näin ollen vaihtoehtoisten polttoaineitten käyttö on tärkeä potentiaalinen keino ylläpitää ja parantaa kilpailukykyä. Samanaikaisesti sementtiteollisuudella voi myöskin olla tärkeä rooli yhteiskunnan jätehuoltoa ajatellen. Energiahyötykäyttö tulee aina olemaan tärkeä täydentävä vaihtoehto ensisijaisen materiaalikierrätyksen rinnalla. Esimerkkinä voi mainita, että Sveitsin sementtiteollisuus on sitoutunut korvaamaan 75% fossiilisista polttoaineista vaihtoehtoisilla kotimaisiin jäännösmateriaaleihin perustuvilla polttoaineilla vuoteen 2000 mennessä.

LIEKKI-projekti

Keväällä 1995 käynnistettiin LIEKKI 2 -tutkimusohjelmaan kytketty projekti, jonka tavoitteena on vuoteen 2000 mennessä korvata vähintään 50% Suomen sementtiteollisuuden käyttämistä fossiilisista polttoaineista vaihtoehtoisilla polttoaineilla. Tarkoituksena on käyttää hyväksi ja soveltaa LIEKKI-projektissa aikaisemmin hankittua teoreettista asiantuntemusta tähän käytännölliseen sovellutukseen. Vaihtoehtoisten polttoaineitten mahdolliset vaikutukset prosessiin, energiakäyttöön, tuotteen koostumukseen ja ominaisuuksiin sekä ympäristöön on tarkoitus kartoittaa sekä teoreettisilla mallituksilla, laboratoriokokeilla että täysmittakaavaisilla kokeiluilla. Projekti on kaksivaiheinen. Ensin on tarkoitus tutkia uunin yläpäähän, ns. nousuputkeen, syötettävän polttoaineen, lähinnä silpottujen autonrenkaiden, käyttömahdollisuuksia. Seuraavassa vaiheessa tutkitaan polttovyöhykkeeseen syötettävän muovipitoisen polttoaineen käyttöä.

Suoritettuja tutkimuksia

Syksyllä 1995 on tilattu ja myöskin suoritettu loppuun seuraavat tutkimukset silpottujen autonrenkaiden osalta:

1. Åbo Akademi/VTT Jyväskylä: Kumihiukkasten palaminen laboratoriouunissa.
2. VTT Jyväskylä: Yksittäisen kumihiukkasen palamisen mallitus.
3. VTT Espoo: Nousukuilun aerodynamiikka.
4. Finnsementti: Energiataseet.
5. Åbo Akademi: Kemian malli.

Loppuraportit ovat valmiit ja niiden arviointi menossa. Helmikuun loppupuolella 1996 pidettiin Paraisilla seminaari, jossa näitä tutkimuksia ja myöskin täysimittakaavaisia koepolttokokemuksia esiteltiin. Seminaariin osallistui myös Finnsementti Oy:n ruotsalaisten sisaryhtiöiden edustaja.

2. RESULTAT ÅR 1996

I slutet av februari 1996 anordnades ett seminarium i Pargas, där forskningsresultaten från de aktuella delprojekten och försök 1995 presenterades. En del projekt har preciserats senare. Nedan en mycket kort beskrivning av olika moment inom delprojekten:

DELPROJEKT 1.

Förbränning av gummiflis i laboratorieugn / Åbo Akademi

Förbränningsförloppet för små gummipartiklar av ärtstorlek, vikt runt 150 mg, har studerats. Först sker torkning, sedan pyrolys (där förbränning sker med synlig låga), och till slut sker förbränning utan låga av den uppkomna

koksresten. Elementaranalys har gjorts av gummiprov, man kan konstatera att gummi innehåller mycket mera kolväten än t.ex. polskt stenkol. Värmevärdet är också högre. Försök har gjorts vid olika temperaturer och vid olika syreatmosfär. Massbalans för hur olika komponenter deltar i pyrolys respektive koksutbränning presenteras. N avgår och bildar NO i pyrolys-skedet (vilket förväntas ske i stigröret). Upp till 30% av kvävet i gummit bildar NO. Höga CO-halter kan uppstå vid koksförbränningen (som till stor del torde ske inne i ugnen). Svavlet binds till största delen i den koksandel som bildas, och som i allmänhet utgör ungefär 30% av den totala gummimassan. Pyrolys-förloppet sker snabbt (på ungefär 15 - 20 s. för denna partikelstorlek), men koksen kräver ca. 5 minuter utbränningstid. Syrediffusionen till gummit bestämmer förbränningshastigheten (en ökning av O_2 -halten från 1% till 10 % närmast fördubblar förbränningshastigheten. hastigheten), medan en temperaturökning från 800°C till 1 000°C inte har så stor betydelse för förbränningsförloppet. Ett någorlunda linjärt förhållande mellan gummipartikels storlek och koksens utbränningstid verkar råda. Koksutbytet är relativt konstant, liksom också pyrolystiden. Förbränningsförloppet har också videofilmats.

DELPROJEKT 2.

Förbränning av enskilda partiklar och numerisk modellering av förbränningsförloppet / VTT Energia, Jyväskylä

Motsvarande analyser av förbränningsförloppet som i delprojekt 1 har utförts, men nu med större gummibitar som har en effektiv diameter på 15 - 20 mm. Strålning och gummits inre värmeledningsförmåga har den största betydelsen för pyrolyshastigheten, medan hastighetsgradient mellan gummipartikel - omgivande gas har ganska liten inverkan på densamma. En teoretisk beräkning av pyrolystiden har tagits fram, denna ges även i diagramform. Pyrolystiden som funktion av temperatur och partikelstorlek kan beräknas utgående från denna formel. En motsvarande modell för beräkning av förbränningsförloppet

för koksresten ges också. Termogravimetriska experimentdata presenteras för ett antal försök med större partiklar. En mängd diagram för förbränning vid olika temperaturer, syrehalter och partikelstorlekar visas. I verkligheten bryts troligen större kokspartiklar sönder och brinner sålunda snabbare än teoretiskt beräknat. Några kurvor på CO, CO_2 och SO_2-bildning vid gummiförbränning visas. NO-bildning har inte noterats vid försöken. Kemisk analys av koksresten.

DELPROJEKT 3.

Numerisk analys av stigrörets aerodynamik och beräkning av gummibitarnas flygbanor / VTT Energia, Esbo

Arbetet omfattar krävande datorsimuleringar och beräkningar av gasströmningsprofilen i stigröret samt beräkning av flygbanor för inmatade gummipartiklar. Temperaturfördelningen har också beräknats. Hastighetsfördelningen på gasen koncentreras till sidorna och stigrörets bakvägg. Råmaterialinmatningen (=mjöl från steg 2 till ungefär mitten av stigröret) har beaktats vid beräkningarna, men inte damm från ugnen. Ett område med "backflow" uppstår strax efter mjölmatning från steg 2. Gummibitarnas inmatningshastighet och deras interna kollisioner med varandra och med väggarna i stigrörsschaktet har tagits i beaktande. Gummibitar med en storlek på 40 x 40 mm. faller alltid direkt ner till ugnsinloppet, medan bitar på 20 x 20 mm. och 10 x 10 mm. alltid svävar en stund i stigröret för att sedan ryckas med gasströmmen till cyklon 1. Uppehållstiderna i stigröret för de olika stora gummibitarna är maximalt 15 sekunder för 20 x 20 mm., och högst 5 sekunder för små gummibitar på 10 x 10 mm. Genom kollisioner på vägen ner genom stigröret, från inmatningsplatsen till ugnen, kan uppehållstiden för 40 x 40 mm. bitar beräknas vara maximalt 7 sek.

DELPROJEKT 4.

Energi- och massabalanser (samt tungmetallutsläpp). / Finncement

Avsikten har varit att dokumentera processförhållandena i ugn 6 under gummiförbränningsförsöket i november 1995. Klinkerproduktionen har kontrollvägts genom vägning med lastbil på bilvåg. Kolmatningen har mätts dels genom kolvågarna, dels genom att följa upp kolbunkrarnas loss of weight. Den inmatade gummimängden har bestämts genom volymetrisk uppföljning och stickprovsmässig kontrollvägning av "doserlådorna". Temperaturfördelning i stigröret och i cyklontornet har bestämts, liksom också olika gasflöden med tillhörande gassammansättning. Med beaktande av mätnoggrannheten kan någon större avvikelser från "normal" klinkerproduktion ej påvisas. Däremot kan en tydlig ökning av temperaturen i stigröret konstateras, men detta har sin naturliga förklaring i att mängden inmatat gummi varit betydligt större än den mängd stenkol som normalt blåses till stigröret. Stora gummibitar konstaterades falla rakt ned i stigröret, mot gasströmmen, och samlas på inloppstungan till ugnen, där koksresten sedan brinner slut. En stor del av den fina andelen gummi (partiklar mindre än 20 mm.) lyfts med gasstömmen till cyklonsteg 1 och följer sedan med mjölet från detta steg in till ugnen. Halvbränt gummi noterades vid provtagningar från nedersta cyklonsteget. Något förhöjda CO-halter i rökgasen har konstaterats, vilket även verkar ge upphov till något större stoftutsläpp genom elfiltret, via skorstenen. Optimering av bränslemängd och syrehalt torde kunna lösa detta problem. Tungmetallhalter i pipstoftet har analyserats och jämförts med normalläget. Utsläppen av flera tungmetaller har ökat, vilket delvis beror på ökad mängd stoftutsläpp, delvis på karakteristiska metaller i gummit. Några tungmetallhalter har minskat vid gummiförsöken. Detta kan också bero på naturlig variation i övriga råmaterial och på övriga variationer i klinkerbränningsprocessen som sådan.

DELPROJEKT 5.

Alkali och svavelkretslopp / Åbo Akademi

Syftet med detta arbete var att studera hur svavlets och vissa alkali- samt övriga metallers beteende i ugnen påverkas av gummibränslet. Det interna kretsloppet i ugnsrör och nedersta cyklonsteg har studerats för dessa . Modellering av svavel- och alkalikemi görs med en reaktormodell, i detta fall har kemin för totalt 12 grundämnen beaktats. Stabilitetsberäkningar för alkali och fluorid presenteras. Luftöverskottet i ugnen inverkar på förångning och kemiska reaktioner av vissa komponenter. Diagram på beräknade lokala koncentrationer inne i ugnen ges för många olika föreningar. Som resultat kan man säga att gummits inverkan på de kemiska förhållandena är relativt liten. Reaktormodellen påvisar dock litet mindre kalciumsulfatbildning inne i ugnen med gummi än med (högsvavligt) kol. Järn- och zinkhalter ökar betydligt i samband med gummimatning. Zinkens flyktighet gör att utsläppen via skorstenen ökar, medan järnet bör bindas i klinkermineralerna. Kartläggning av smältförloppet för sulfat/fluorid samt förutsättningar för langbeinitbildning i ugnssystemet diskuteras. Granskning av grundämnesbalans från provkörningen i november 1995. Tillräckligt signifikanta förändringar av svavel-, alkali- och fluoranalyser i de olika materialströmmarna föreligger för att ett förändrat smältförlopp kan förväntas. Tilläggsdata behövs emellertid ännu för att utveckla en empirisk modell för beräkning och bedömning av påbakningsrisken (=smältbeteendet) i ugn, stigrör och cykloner. Grunddata (kemiska analyser) från gummiförsöken (och av motsvarande nollprov) har samlats i en databas för en framtida utveckling av modeller för klinkerkemin i roterugnen.

Provkörningar 1996

Tekniska problem med råkvarnen i Pargas ledde totalt till flera veckors produktionsbortfall av klinker. Detta i samband med en ökande cementförsäljning ledde till att lagersituationen var sådan, att ytterligare risktagning (=gummiprovkörningar) med ugnsdriften inte kunde tas. De försök med alternativa

bränslen (i synnerhet plast men också gummi) som planerats till sommaren kunde därför inte genomföras som avsett. Plastförsöken sköts fram med ca. ett år, och endast ett kortare förförsök med grövre gummi genomfördes under senhösten.

Fullskaleförsök med grovt gummi

Detta material kom också från Sverige, eftersom finsk leveransmöjlighet ännu saknades Materialet hade en nominell storlek på 50 x 50 mm, och hade bra "flytegenskaper". Under tre dygn matades detta material in på samma sätt som tidigare uppe i stigröret och ersatte tilläggskolet. Ungefär dubbelt så stor energimängd per tidsenhet som med finkol kördes in via gummimatningen. Man kunde vid försöken konstatera, att endast en mindre del av detta gummi rycktes med till cyklon 1. Vi bedömde att ca. 80% föll direkt ner i ugns-inloppet, och brann sedan inne i ugnsröret. Utbränningstiden där var ca 10 - 15 minuter, och ingen CO-bildning skedde i ugnen. Från den finare gummi-andelen och pyrolysen i stigröret observerades dock en viss, icke önskvärd förhöjning av CO-halten efter cyklontornet. Som helhet betraktades försöket som mycket intressant, och kommer att upprepas under en två till fyra veckors period under våren 1997, för att bekräfta att inga drifts- eller kvalitetsproblem föreligger. För detta ändamål har cirka 400 ton grovskuret gummi anskaffats.

Övrigt

I början av året vann Säkkiväline offertförfrågan om hur man skall sköta återanvändningen av insamlade däck i Finland. Mobil krossutrustning har införskaffats av dem och provkörs nu vid årsskiftet. Förhandlingar har gåtts mellan Säkkiväline och Finncement om gummikvalitet, logistik och tidtabeller, pris för materialet mm. Något avgörande har dock ej fattats ännu. Detta, samt att det permanenta gummibränningstillståndet ej ännu beviljats av miljömyndigheterna, har skjutit fram vårt beslut om investering i en

permanent utrustning för användning av rivna bildäck som delbränsle i roter-ugnen. Testerna fortsätter dock tills vidare.

3. PLANER FÖR ÅR 1997

Gummi

Motsvarande försök i Sverige (Slite, Gotland) följs noggrant med. Studiebesök där har gjorts. Slites process med förkalcinatorsystem tillåter en betydligt större gummimängd än vad som är möjlig att använda i Pargas Ugn-6, men erfarenheterna och utvecklingen av doser- och hanteringsutrustning kan användas, liksom även erfarenheter och resultat från drift-, kvalitets- och miljömätningar.

Försök med grovrivet gummi planeras utföras i Pargas inom mars 1997 i Pargas, på samma plats som tidigare. Grovt gummi kan eventuellt matas in närmare ugnsinloppet, i princip förbi stigröret, vilket troligen kan ge en billigare teknisk lösning än den hittills testade inmatningsplatsen. Om möjligt kommer också sådana tester att utföras, och inmatningsplatsen kan förberedas under årsreparations-stoppet i april 1997. Då tillståndsfrågan är löst samt det verifierats att ingen negativ effekt på cementkvaliteten kan konstateras, är vi beredda att investera. Priset på rivet gummi bör naturligtvis vara fastställt så att det blir ekonomiskt lönsamt, ävenså bör den långsiktiga leveranssäkerheten vara säkrad med bindande avtal, innan investeringen kan verkställas. I första hand är det enbart Pargas som är aktuellt.

Plast

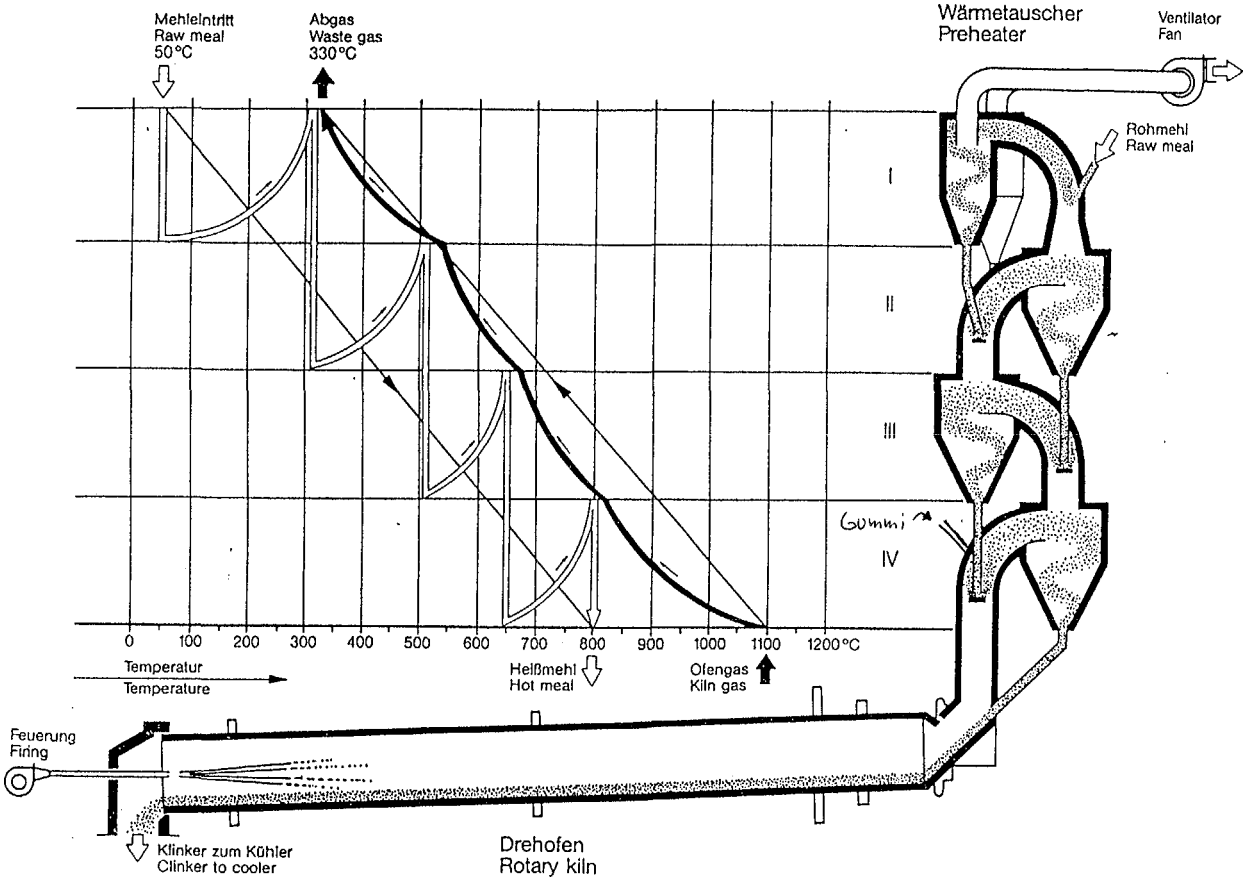
Med avseende på plast som delbränsle ligger vi nu något efter i tidtabellen. Utvecklingen hos Cementa i Sverige, både i Skövde och i Slite, med synnerligen positiva försök har dock noggrant följts med, och motsvarande

plastförsök planeras att göras här under sensommaren 1997 med från Slite inhyrd doserutrustning. Provtillstånd har redan beviljats. En förundersökning av tillgången på lämpligt plastavfall på den finska marknaden har visat positivt resultat, och en noggrannare kartläggning pågår som bäst. Plast kan troligen hanteras både av Pargas och av Villmanstrandfabriken, och försök planeras på båda orterna. Till dessa tester kommer plastbränslet att levereras av Reci i Varberg. Efter testerna utvärderas möjligheterna till kontinuerlig användning och eventuella investeringsbeslut.

Prinzip des Schwebegaswärmetauschers

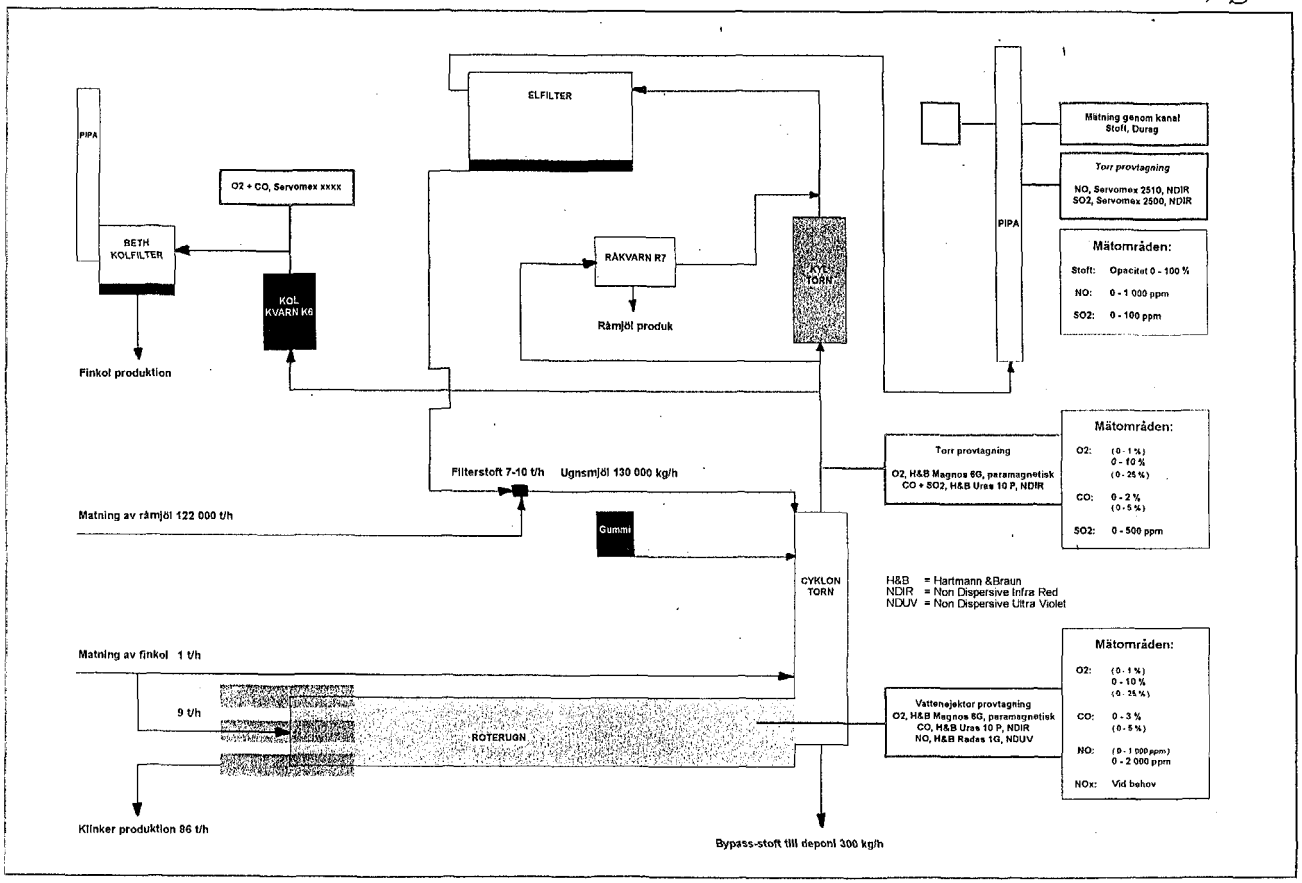
Duda : Cement Data Book

BILAGA 1A



CEMENTUGN U6, PARGAS

BILAGA 1 B



911

Y51 CHARACTERISATION OF ASHES PRODUCED BY CO-COMBUSTION OF RECOVERED FUELS AND PEAT

Borealis Polymers Oy
Producers Responsibility
P.O. Box 330
FIN-06101 Porvoo
Finland

Phone: 019 541 3572
Fax: 019 541 7310

Project leader : **Martin Frankenhaeuser**

Researchers / partners :

Ron Zevenhoven, Bengt-Johan Skrifvars	Åbo Akademi University
Markku Orjala, Raili Vesterinen	VTT Energy, Jyväskylä
Matti Hiltunen	Foster Wheeler Energy
Perttu Aittoniemi,Tuomo Kässi	IVO Int. Ltd.
Heikki Keskinen	UPM Kymmene Wisaforest oy
Raimo Oikarinen	Lämpolaitosyhdistys ry
Stig Lönnqvist	Länsi-uudenmaan jätehuolto oy Rosk 'n roll
Mikko Talola	Säkkiväline oy
Juha Saajoranta	VAM Vapo Wastech oy

LIEKKI 2 funding 1996 : 100 000 mk
Industry funding 1996 : 150 000 mk

LIEKKI 2 funding 1995 : 100 000 mk
Industry funding 1995 : 150 000 mk

1. ABSTRACT

The dry, combustible fraction from household and municipal waste (MSW) can be processed into a specified recovered fuel (RF). This fuel can substitute a primary fuel in thermal power and/or electricity generation, which is a recovery option in line with the principles of *sustainable growth and development*. Since this is integrated with separate collection of wet organic waste for biological treatment, it is a cost-effective means towards maximum diversion from landfill of wastes not sensibly recoverable by other methods.

The technical and environmental feasibility of co-combustion of RF with coal in thermal power/electricity generation has been studied in previous LIEKKI projects. The current project focuses on eventual changes in ash characteristics during co-combustion of RF with coal, peat, wood or bark, which could lead to slagging, fouling and corrosion in the boiler. Ashes were produced at fluidised bed (FB) combustion conditions in the 15 kW reactor at VTT Energy, Jyväskylä, the fly ash captured by the cyclone was further analysed by XRF at Outokumpu Geotechnical Laboratory, Outokumpu. The sintering behaviour of these ashes was investigated using a test procedure developed at the Combustion Chemistry Research Group at Åbo Akademi University. Earlier, a screening programme involved seven ashes from RF (from an MSW separation scheme of EKOROSK at Pietarsaari) co-combustion with peat, wood and bark, in which ash pellets were thermally treated in air. This showed significant sintering below 600°C as well as above 800°C for RF/wood and RF/bark, but not for RF/peat. There was an indication that a low share of RF gives more severe sintering than a high share, which seemed to correlate to alkali chloride and -sulphate concentrations in the ashes.

The current extended programme includes a Danish refuse-derived fuel (RDF), co-combusted with bark/coal (5 tests) and wood/coal (2 tests), a RF from Jyväskylä (2 tests with peat/coal) and de-inking sludges co-combusted at full-scale with wood waste or paper mill sludge (4 ashes provided by IVO Power). Ash pellets were thermally treated in nitrogen in order to avoid residual carbon combustion. The results obtained show no

sintering tendencies below 600°C, significant changes in sintering are seen with pellets treated at 1000°C. Ash from 100% RDF combustion does not sinter, 25% RDF or RF co-combustion with wood and peat, respectively, gives an insignificant effect. The most severe sintering occurs during co-combustion of RDF with bark. Contrary to the earlier hypothesis a 25% coal addition seems to have a negative effect on all fuel blends.

Analysis of the sintering results versus ash chemical composition shows, that (again), in general, an increased level of alkali chlorides and sulphates gives increased sintering. However, increased amounts of silicium and calcium salts in the ash appear to reduce sintering tendency. (Thus, a calcium based sorbent for SO_2 and HCl capture might reduce problems related to ash sintering). In relation to wood and bark, manganese (Mn) might need further attention.

Finally, some results on sintering tendency measurements on ashes from full-scale CFB co-combustion of deinking sludge with wood waste and paper mill sludge are given. This shows that these ashes show very little, if any, sintering tendency, which can be explained from ash chemistry.

2. Introduction

Slagging, fouling and corrosion in a full-scale boiler may occur during combustion of a recovered fuel (RF) if the RF is co-combusted with a wrong type of primary fuel, or at an unsuitable mix composition. To predict possible problematic behaviour of ashes a number of tests were performed on different RF+primary fuel blends. In this report we present results from the sintering tests performed (at Åbo Akademi University) on ashes from various refuse-derived fuel (RDF), recovered fuel (RF) and de-inking sludge-containing fuel mixtures. The sintering test is based on compression strength testing of heat treated cylindrical pellets made of ashes from different fuel blends. The compressions strength sintering test has been used before at several occasions (*e.g.* Skrifvars and Hupa, 1995) and it has proved to predict fairly well problematic ash behaviour

especially in fluidized bed boilers. The goal was to measure the sintering tendency of different RF/primary fuel ash mixtures. Peat, coal, wood chips and bark were used as primary fuels.

The ashes were compressed to cylindrical pellets, 10.04 mm in diameter, 10.50 mm in height. The compression force to make pellets was kept low and constant to avoid effects from the pellet making on the final sintering strength. The pellets were then heat treated in a tube furnace for 4 hours in a nitrogen or an air atmosphere in the temperature range 400-1100°C. Four pellets were used for each heat treatment. After the heat treatment the compression strength of the pellets was measured with a standard compression strength testing device. The sintering tendency was finally expressed as the average strength of four pellets. Compression strenghts below 1 N/mm^2 are considered low, and in general a 'hard' pellet has a compression strength above 4 N/mm^2.

The ashes that were analysed during 1996 were derived from three sources and will be discussed separately:

1. Sintering tendency of ashes from co-combustion of Danish RDF, coal, bark and wood chips in a 15 kW bubbling fluidised bed.
2. Sintering tendency of ashes from co-combustion of Finnish RF, peat and coal in a 15 kW bubbling fluidised bed.
3. Sintering tendency of ashes from de-inking sludge co-combustion with bark and wood in a full-scale fluidised bed.

3. Results 1996

3.1 Sintering tendency of ashes from co-combustion of Danish RDF, coal, bark and wood chips in a 15 kW bubbling fluidised bed

In these tests, a Danish RDF was used, with a fuel pellet size of 5 mm. A total of 8 fuel mixtures were tested on their sintering tendency. The ash mixtures are presented in Table 1.1, together with their elemental analyses. Coal, wood chips and bark served as primary fuels, with the

mixtures composed such that the contribution of RDF to the calorific value of the mixture was 100 %, 75 %, 50% or 25% (LHV) (Orjala, 1996). The RDF-containing mixtures were combusted at approx. 800°C, and 5% outlet oxygen in a lab scale (15 kW) BFB furnace at VTT Energy, Jyväskylä, Finland. Air was fed to the furnaces at three levels.

Fly ashes collected with a cyclone from the flue gases (coded seos1...seos8) were subjected to the sintering tests. More details about the test facility is given in (Orjala and Kolsi, 1995) which relates to the previous year for this LIEKKI 2 project. In order to see the effect of the method by which an ash is generated, 400 g of RDF was ashified at Åbo Akademi University according to DIN standard 51719 for measurement of ash content (DIN, 1978), this ash is coded DIN1.

Table 1.1 Background of ashes and chemical composition for ashes from Danish RDF co-combustion *(Partly taken from Orjala, 1996)*

Sample code →	seos1	seos2	seos3	seos4	seos5	seos6	seos7	seos8	DIN1
%wt RDF	100	81.0	44.5	53.4	24.5	26.4	22.4	24.9	100
fuel %wt coal		19.0		18.7		18.5		17.5	
fuel %wt bark			55.5	27.9	75.5	55.1			
fuel % wt wood							77.6	57.6	
% energy RDF	100	75	50	50	25	25	25	25	100
%wt									
Na	2.13	2.04	2.17	1.83	1.74	1.73	1.70	1.79	2.70
Mg	1.49	1.50	2.01	1.49	2.18	1.47	1.77	1.59	1.98
Al	12.7	12.3	10.5	11.7	8.19	9.54	9.19	11.0	10.7
Si	18.1	20.0	14.3	19.6	11.4	20.1	17.0	18.0	17.3
P	0.64	0.65	1.22	0.72	1.44	0.84	1.05	0.75	0.95
S	0.57	1.32	1.74	1.55	2.21	1.64	0.90	1.47	1.13
Cl	2.47	1.19	2.80	1.05	1.44	0.57	1.28	0.88	0.59
K	1.98	2.18	2.89	2.21	2.52	2.26	2.33	2.62	2.01
Ca	11.1	10.2	16.7	10.2	20.7	10.0	14.1	9.75	15.0
Mn	0.09	0.11	0.36	0.16	0.57	0.23	0.40	0.27	0.08
Ti	0.67	0.71	0.68	0.66	0.58	0.55	0.60	0.65	1.02
Fe	1.60	2.26	2.23	2.78	2.62	3.28	2.43	3.18	1.37
C	5.99	3.54	2.48	4.66	3.56	6.23	5.25	7.87	0.32

The pellets from these ashes were sintered in nitrogen at 400-1000°C. In earlier tests with PDF (packaging-derived fuel) plus peat, wood and bark, the ashes were sintered in air as part of sintering tendency testing (Frankenhaeuser, 1996; Skrifvars *et al.*, 1996). Since this gave a secondary outburn of the ash and thus a serious alteration of the ash composition and structure, it was decided to do the sintering in the work described here in nitrogen.

Table 1.2 Ash composition recalculated into salts, based on Table 1.1

Sample code →	seos1	seos2	seos3	seos4	seos5	seos6	seos7	seos8	DIN1
% energy RDF	100	75	50	50	25	25	25	25	100
%wt									
KCl	3.8	2.5	5.5	2.2	3.0	1.2	2.7	1.8	1.3
K_2SO_4	0	0	0	1.5	2.1	2.4	0	1.2	0
K_2O	0	1.1	0	0.5	0	0.7	1.1	1.3	1.6
$CaSO_4$	0	0	1.0	0	2.6	0	0	0	0
$Ca_3(PO_4)_2$	3.2	3.2	6.1	3.6	7.2	4.2	5.3	3.8	4.8
$CaCO_3$	0	0.5	0	0.5	10.3	0	9.0	0.0	2.7
CaO	13.8	12.5	19.5	12.3	18.2	11.7	11.8	11.6	16.9
$CaCl_2$	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0
NaCl	1.1	0	0	0	0	0	0	0	0
Na_2O	1.2	0.2	0	0	0	0	0.6	0	1.5
Na_2SO_4	2.5	5.9	6.7	5.7	5.4	5.3	4.0	5.5	5.0
Al_2O_3	24.0	23.2	19.8	22.1	15.5	18.0	17.4	20.8	20.2
SiO_2	38.1	41.7	30.1	40.7	24.0	42.4	35.8	38.0	36.5
Fe_2O_3	2.3	3.2	3.2	4.0	3.8	4.7	3.5	4.6	2.0
MgO	2.5	2.5	3.3	2.5	3.6	2.4	2.9	2.6	3.3
MnO	0.1	0.1	0.5	0.2	0.7	0.3	0.5	0.3	0.1
TiO_2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.0	0.9	1.0	1.1	1.7
free C	6.0	3.5	2.5	4.7	3.6	6.2	5.3	7.9	0.0
SUM	99.8	100.9	99.6	100.9	100.9	100.4	100.8	100.5	97.7

As a more useful alternative to Table 1.1, Table 1.2 gives the composition of the ashes recalculated into chlorides, sulphates, carbonates and oxides, based on the following empirical assumptions on how the elements are expected to distribute (neglecting interactions with the other oxides, such as silicates) :

Chlorine:	KCl	the rest to	NaCl	the rest to	$CaCl_2$		
Potassium:	KCl	→	K_2SO_4	→	K_2O		
Sulphur:	K_2SO_4	→	Na_2SO_4	→	$CaSO_4$		
Sodium:	NaCl	→	Na_2SO_4	→	Na_2CO_3	→	Na_2O
Phosphorus:	$Ca_3(PO_4)_2$						
Carbon dioxide:	$CaCO_3$						
Calcium:	$Ca_3(PO_4)_2$	→	$CaSO_4$	→	$CaCO_3$	→	CaO

The salts given in Table 1.2 can be grouped for sintering tendency analysis as in Table 1.3.

Table 1.3 Salts grouped into combinations giving similar sintering tendency

Sample code →	seos1	seos2	seos3	seos4	seos5	seos6	seos7	seos8	DIN1
% energy RDF	100	75	50	50	25	25	25	25	100
pellet strength 1000°C N/mm²	0.4	1.1	3.1	3.2	0.5	2.4	1.2	1.9	0.4
%wt									
$KCl+K_2SO_4+NaCl+Na_2SO_4$	7.4	8.4	12.2	9.4	10.5	8.9	6.7	8.6	6.3
$CaO+CaCO_3+CaSO_4+CaCl_2$	13.8	12.5	20.5	13.8	33.1	14.1	20.8	12.8	19.6
SiO_2	38.1	41.7	30.1	40.7	24.0	42.4	35.8	37.9	36.5
non-carbonate carbon	6.0	3.5	2.5	4.7	3.6	6.2	5.3	7.9	0
Rest	34.4	34.7	33.4	30.9	28.9	28.9	33.3	33.3	35.4

The results of the compression strenght tests on the sintered pellets is shown in Figures 1.1 through 1.3. The ash from 100% RDF combustion is compared with ashes from RDF content 75%, 50% and 25% of the fuel thermal input (LHV) in the fuel. (Noted E-%).

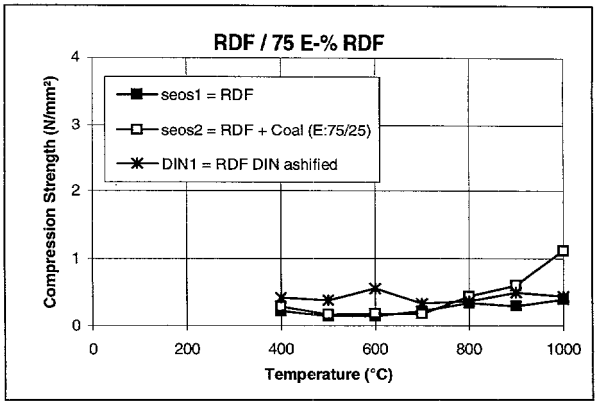


Figure 1.1 Strength of sintered ash pellets from Danish RDF co-combustion RDF content 100 & 75 E-%

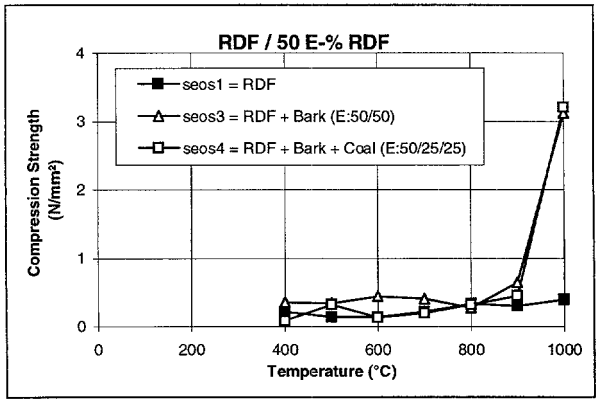


Figure 1.2 Strength of sintered ash pellets from Danish RDF co-combustion RDF content 100 & 50 E-%

Explaining the results in Figures 1.1...1.3 from the lumped chemical composition of the ashes in Table 1.3 leads at first to alkali chlorides and sulphates. For the nine ashes a diagram of the amount of alkali chlorides + sulphates, *i.e.* (Na,K)(Cl,SO_4) is given in Figure 1.4. This shows that in general a higher (Na,K)(Cl,SO4) content leads to a higher sintering tendency. However, this fails for ash seos 5. This ash is characterised by a much lower SiO_2 content and a higher calcium content than the other ashes, indicating that also silicate chemistry and calcium chemistry play an important role which needs further analysis.

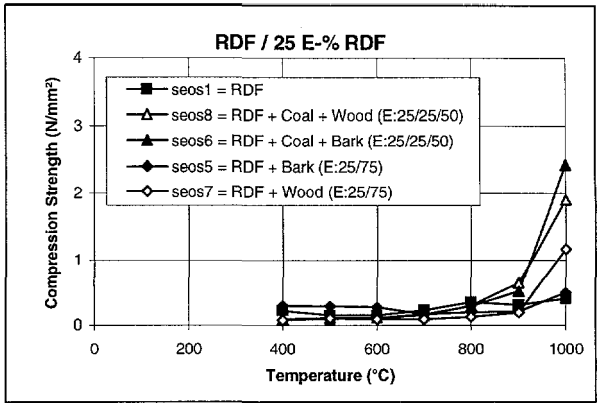


Figure 1.3 Strength of sintered ash pellets from Danish RDF co-combustion RDF content 100 & 25 E-%

The most severe ash sintering is seen when the RDF is co-fired with 50 E-% bark or wood, in fact this gives more sintering than at 75 E-% bark or wood. Sintering is also seen with RDF/coal/wood 50/25/25 E-%, which is more severe than at 25/25/50 E-%. Thus, it seems that this RDF is preferably fired 'pure' or at fractions below 25 E-% with a primary fuel.

Considering the 'laboratory ash' DIN1 (in comparison with ash seos1) it is found that ash DIN1 has a lower chlorine content, and a higher sulphur content. The sintering tendency test results show very little difference between ashes seos1 and DIN1. Since the DIN procedure clearly shows more chlorine volatilisation, it will not produce an ash representative for FBC conditions.

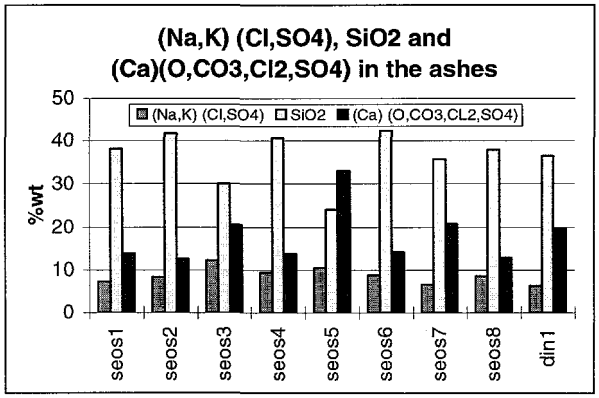


Figure 1.4 Alkali chlorides and sulphates, and silicium oxide in the ashes from Danish RDF co-combustion

3.2 Sintering tendency of ashes from co-combustion of Finnish RF, peat and coal in a 15 kW bubbling fluidised bed

During a set of tests where a Finnish RF from the Jyväskylä-area (Keltinmäki) was co-combusted with peat, and coal plus peat, four ashes where produced. The fuel mixtures where combusted in the same facility as mentioned under section 3.1, at approx. 800°C, 5% outlet oxygen, three-level air staging (see Vesterinen, 1996). Three of the four ashes (coded RV1, RV2 and RV3) where submitted to ash sintering tendency measurement at Åbo Akademi University. The ash mixtures' background and some data on compositions are presented in Table 2.1. The pellets from these ashes were sintered in nitrogen (preventing further conversion of the ash) at 400-1000°C. Unfortunately, the amount of material of ash RV1 did not allow for producing a minimum amount of pellets for further testing.

The result of the sintering tests when applied to ashes RV2 and RV3 gives the result shown in Figure 2.1.

Table 2.1 Background of ashes and chemical composition for ashes from Finnish RF co-combustion. *(Taken from Vesterinen, 1996)*

sample code →	RV1	RV2	RV3
fuel %wt RF*	25	25	25
fuel %wt peat*	75	50	45
fuel %wt coal*		25	30
% energy RDF	25	25	25
pellet strength 1000°C N/mm²	-	0.95	0.49
%wt			
Na, K, Mg, Ca,Fe,Si, P	not reported	not reported	not reported
Al**	11.8	10.4	9.65
As+Hg+Cd+Cr+Cu+Pb +Ni	0.13	0.10	0.08
Zn	0.29	0.33	0.31
S	0.47	0.53	0.53
Cl	0.09	0.08	0.06

* calculated from data given in (Vesterinen, 1996)

** the RF contains 1.96% aluminum (Vesterinen, 1996)

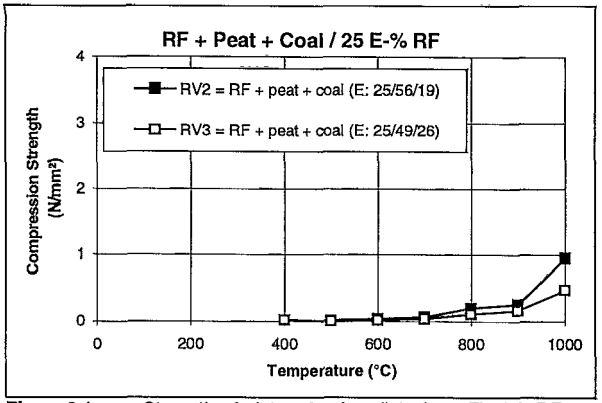


Figure 2.1 Strength of sintered ash pellets from Finnish RF co-combustion / RF content 25 E-%

This result shows that only at 1000°C some sintering occurs, considering the fuel composition it indicates that when co-firing this RF at 25 E-% with coal plus peat, a larger peat/coal ratio slightly increases the sintering tendency of the ash. Due to the incomplete chemical analysis of the ashes no further evaluation can be given, the high sulphur to chlorine ratio of the ashes does not indicate problems. The 2% aluminum in the RF does not appear to lead to problems either.

3.3 Sintering tendency of ashes from de-inking sludge co-combustion with bark and wood chips in a fluidised bed

Conducted by VTT Aerosol Technology Group, Espoo, a de-inking sludge and a mixture of a de-inking sludge and a paper mill sludge were co-combusted with bark and wood waste, respectively, in a full scale FB combustor. Four ashes from these tests were analysed with respect to their sintering tendency at Åbo Akademi University (Latva-Somppi, 1995).

1. Fly ash from deinking sludge/bark co-combustion, 90% of the ash from the sludge (code EPTU-1)
2. Coarse ash from the same process as 1 (code EPTU-5)
3. Fly ash from paper mill sludge, deinking sludge and wood waste (70-90% of the ash from the sludge) (code PR-ESP)
4. Circulating ash and sand from the same process as 3 (code PRTU-2)

The chemical composition of the ashes is given in Table 3.1. It is noted that the ashes EPTU-5 and PRTU-2 are identical (unless a mistake was made). The pellets from these ashes were sintered in air at 600-1000°C.

The results of the compression strength measurements are given in Figures 3.1 and 3.2. The error bars shown in the figures represent 1 standard deviation.

Table 3.1 Chemical composition of the ashes from deinking sludge co-combustion *(Latva-Somppi, 1996)*

sample code →	EPTU-1	EPTU-5	PR-ESP	PRTU-2
% wt				
Al_2O_3	17.8	10.7	15.2	10.7
SiO_2	38.3	50.9	34.2	50.9
CaO	27.4	27.0	25.9	27.0
MgO	4.4	2.5	4.1	2.5
Fe_2O_3	1.6	2.0	3.4	2.0
K_2O	1.7	0.6	1.3	0.6
Na_2O	0.5	0.8	0.8	0.8
TiO_2	0.7	0.7	1.0	0.7
P_2O_5	0.8	0.8	2.2	0.8
MnO	0.3	0.07	0.1	0.07
S	0.6	0.7	0.9	0.7
Cl	0.1	0.04	0.3	0.04
SUM	94.2	96.8	89.4	96.8

The measured compression strengths of the sintered ash pellets are very low (*i.e.* below 1 N/mm²) and in some cases give values as low as the standard deviation of a test. It all indicates that no sintering or slagging problems are to be expected for these ashes. Considering the chemical composition of the ashes, some chemicals that give a similar sintering tendency can be grouped as in Table 3.2.

Table 3.2 ***Salts in ash from deinking sludge co-combustion grouped into alkali salts, calcium salts, sulphur +chlorine, silica and others***

sample code	EPTU 1	EPTU 5	PR-ESP	PRTU 2
pellet strength 1000°C N/mm²	0.59	0.30	1.24	0.18
%wt				
$Na_2O + K_2O$	2.2	1.4	2.1	1.4
CaO	27.4	27.0	25.9	27.0
S + Cl	0.7	0.8	1.2	0.7
P_2O_5	0.8	0.8	2.2	0.8
SiO_2	38.3	50.9	34.2	50.9
Others	30.6	19.1	34.4	19.2

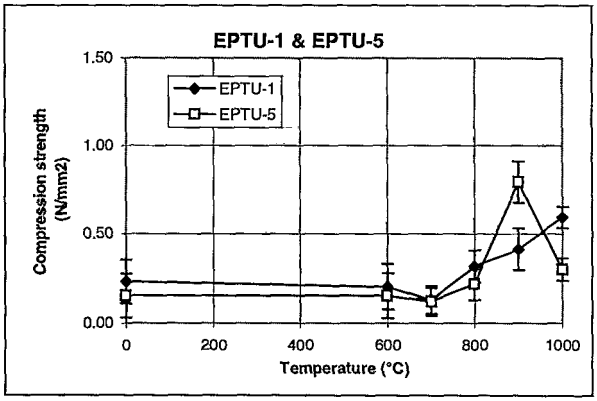


Figure 3.1 Strength of sintered ash pellets from sintered ashes from de-inking sludge/bark co-combustion

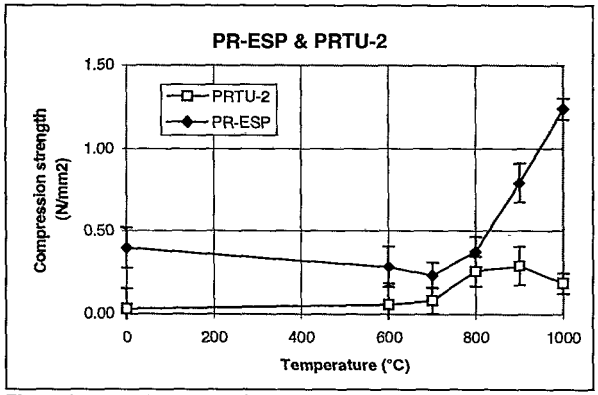


Figure 3.2 Strength of sintered ash pellets from deinking sludge/paper mill sludge/wood waste co-combustion

Again, a first indication of sintering tendency can be obtained from the presence of elements as Na, K, Ca, S, Cl, and P, which can produce chloride, sulphate and phosphate -mixtures which have low melting points. However, none of these 'critical' elements are present as salts at levels more than 1 or 2 %wt. For ashes from PDF (packaging-derived fuel) co-combustion it was earlier postulated elsewhere that values between 5 and 10%wt alkali sulphates and chlorides start to influence ash behaviour (Skrifvars *et al.*, 1996).

4. Overall conclusions 1996

Part 1. Sintering tendency of ashes from co-combustion of Danish RDF, coal, bark and wood chips in a bubbling fluidised bed

The results show that to a large extent ash sintering can be related to the (K,Na) (Cl,SO_4) amounts in the ash. However, low levels of silica and high calcium levels in the ash appear to reduce sintering tendency. As to the co-combustion with bark, manganese (Mn) seems to play a role that would need further study. Considering fuel blending, the results show that RDF is preferably fired 'pure' or at fractions below 25% (energy input) with a primary fuel. Addition of 25% coal seems to slightly increase sintering tendency at co-firing with wood and bark.

Comparing the ashes from 100% RDF fluidised bed combustion and ashification according to a DIN standard show that the content of chlorine is much lower, the sulphur content is higher. This indicates that chlorine is volatilised to a higher extent, more sulphur is bound as sodium sulphate. Sintering tendencies are practically identical.

Part 2. Sintering tendency of ashes from co-combustion of Finnish RF, peat and coal in a bubbling fluidised bed

The two ashes from a Finnish RF plus peat plus coal (%wt 25/50/25 and 25/45/30, respectively) show very little sintering tendency in the temperature range 400-1000°C. At 25 E-% PDF, a higher coal/peat ratio gives a slightly decreased sintering tendency.

Part 3. Sintering tendency of ashes from de-inking sludge co-combustion with bark and wood chips in a fluidised bed.

It is very unlikely that these ashes will cause problems related to sintering when the fuel they derive from is fired at FBC conditions. The SiO_2 content in the ashes is high and probably comes from the bed material, not from the fuel.

5. Continuation after 1996

This work will not continue within LIEKKI 2 during 1997.

6. References / reporting / further reading

DIN (1978) "Determination of the ash content" (*in German)* Deutsches Institut für Normung e.V. Berlin, # 51719, Beuth Verlag, Berlin

Frankenheauser, M. (1996) Y51 "Characterisation of ashes produced by co-combustion of recovered fuels and peat", Liekki 2 annual review 1996, M. Hupa and J. Matinlinna (Eds.), Turku, Finland 1996, pp. 961-968

Latva-Somppi, J. (1995) fax to Åbo Akademi University (RZ) dated October 13, 1995

Latva-Somppi, J. (1996) fax to Åbo Akademi University (RZ) dated June 26, 1996

Orjala, M., (1996) information on fuel and ash composition and experimental conditions for LIEKKI 2 project Y51 experiments 1996, October 1996

Orjala, M., Kolsi, A. (1995) "Preparation and properties of ashes from co-combustion of PDF and peat, PDF and wood, and PDF and bark", VTT Energy Jyväskylä, Report N5SUOO238 ENE33, Dec. 1995.

Skrifvars, B.-J., Hupa, M. (1995) "Fuel-ashes importance in new energy conversion systems (*in Swedish),* Liekki 2 annual review 1995, M. Hupa and J. Matinlinna (Eds.), Turku, Finland 1995, pp. 527 - 550

Skrifvars, B.-J., Zevenhoven, C.A.P., Frankenhaeuser, M., Hupa, M. (1996) "Sintering of ashes from PDF co-combustion with peat, wood and bark", Proceedings of the Finnish-Swedish Flame Days 1996, Naantali, Finland, Sept. 1996. 9 pp.

Vesterinen, R., (1996) "Co-combustion of recycled fuel, peat and coal in a fluidised bed reactor (*in Finnish)*, VTT Energy Jyväskylä Report ENE38/T0068/96, Nov. 1996

Zevenhoven, C.A.P., Skrifvars, B.-J., Hupa, M., N.N. ?, Frankenhaeuser, M. "Sintering tendency of ashes from co-combustion of waste-derived fuels with peat, wood and coal in a fluidised bed" *under preparation for a technical journal* (1997)

(Report by Ron Zevenhoven & Martin Frankenhaeuser)

Utgivare
Åbo Akademi
Förbränningskemiska forskargruppen
Lemminkäinengatan 14-18 B
FIN-20520 ÅBO Finland

Publikationsseriens namn och kod
Rapport L97-1

Publiceringstidpunkt
April 1997

Författare
Mikko Hupa, Jukka Matinlinna,
Maria Ljung (redaktörer)

Undersökningens namn
LIEKKI 2- Förbrännings och förgasningstekniskt forskningsprogram

Uppdragsgivare
Teknologiska utvecklingscentralen (Tekes)

Titel
LIEKKI 2 VUOSIKIRJA - ÅRSBOKEN 1997

Referat
LIEKKI 2-programmet blir sexårigt och skall utföras under åren 1993-1998. LIEKKI 2 utgör en fortsättning på den förbrännings- och förgasningstekniska forskning som tidigare ingick i de nationella forsknings programmen LIEKKI och JALO.
Forskningen inom LIEKKI 2 siktar på att understöda utvecklingen av de energiomvandlingstekniker som grundar sig på förbränning eller förgasning. Forskning som tjänar utvecklingen av helt nya, miljövänligare tekniker med högre verkningsgrad kommer att vara centrala i programmet, men också forskning och utveckling av konventionell förbränningsteknik kommer att ingå. Ett annat viktigt mål för programmet är att bibehålla och bygga ut den mera grundläggande förbränningstekniska forskningsaktiviteten och -kompetensen i landets högskolor och forskningsinstitut.
Programmets forskningsområden:
- modellering av eldstadsprocesser
- gasformiga emissionskomponenters kemi
- beteendet hos partiklar, aska, aerosoler
- nya förbrännings- och förgasningstekniker
- svartlut
- konventionella förbrännings- och förgasningstekniker

Nyckelord
förbränning, förgasning, elproduktion, emissionskontroll

Klassificering och/eller indexering

ISSN
1235-6859

ISBN
951-650-955-X

Sidoantal
928

Språk Finska, svenska, engelska

Pris

Försäljning: se utgivare

Julkaisija
Åbo Akademi
Förbränningskemiska forskargruppen
Lemminkäisenkatu 14-18 B
FIN-20520 TURKU Finland

Julkaisusarjan nimi ja tunnus
Raportti L97-1

Julkaisuajankohta
Huhtikuu 1997

Julkaisun tekijä(t)
Mikko Hupa, Jukka Matinlinna,
Maria Ljung (toimittajat)

Tutkimuksen nimi
LIEKKI 2 - Poltto- ja kaasutustekniikan tutkimusohjelma

Toimeksiantaja
Teknologian Kehittämiskeskus (Tekes)

Julkaisun nimi
LIEKKI 2 VUOSIKIRJA - ÅRSBOKEN 1997

Tiivistelmä

LIEKKI 2 -ohjelma on kuusivuotinen, 1993 - 1998, ja se on jatkoa LIEKKI- ja JALO -tutkimusohjelmille.
LIEKKI 2 -tutkimusohjelman tutkimuksilla pyritään edesauttamaan polttoon ja kaasutukseen perustuvan energian muuntotekniikan kehitystyötä Suomessa. Erityisesti keskitytään uusien, entistä tehokkaampien ja ympäristöystävällisempien tekniikoitten kehitystä palvelevaan tutkimukseen, mutta myös konventionaalista polttotekniikkaa kehittävää tutkimusta tullaan ottamaan mukaan ohjelmaan. Tärkeänä ohjelman tavoitteena on lisäksi ylläpitää ja kehittää tutkijatahojen pitemmän aikavälin tutkimusosaamista tällä alalla.

Ohjelman päätutkimusalueet ovat:
- tulipesäprosessien mallitus
- kaasumaisten päästökomponenettien kemia
- hiukkasten käyttäytyminen, tuhka, aerosolit
- uudet poltto- ja kaasutustekniikat
- mustalipeä
- konventionaaliset poltto- ja kaasutustekniikat

Avainsanat (asiasanat)
sähkön tuotanto, poltto, kaasutus, päästöjen vähentäminen

Luokitus ja/tai indeksointi

ISSN
1235-6859

ISBN
951-650-955-X

Kokonaissivumäärä
928

Kieli Suomi, ruotsi, englanti

Hinta

Myynti: ks. julkaisija

Published by
Åbo Akademi
Combustion Chemistry Research Group
Lemminkäisenkatu 14-18 B
FIN-20520 TURKU Finland

Series title, number and code
Report L97-1

Date of publication
April 1997

Author(s)
Mikko Hupa, Jukka Matinlinna,
Maria Ljung (editors)

Name of project
LIEKKI 2- Combustion and Gasification Research Programme

Comissioned by
Technology Development Centre (Tekes)

Title
LIEKKI 2 VUOSIKIRJA - ÅRSBOKEN 1997

Abstract
The LIEKKI 2 program is planned to cover the research work to be performed in the period beginning in 1993 and ending in 1998. LIEKKI 2 is largely a continuation of the combustion and gasification research earlier included in the national research programmes LIEKKI and JALO.
The research within the scope of the LIEKKI 2 research programme is aimed at supporting the development of energy conversion techniques relating to combustion and gasification in Finland. Research serving the development of new, more efficient and environmentally sound techniques will receive special attention, but research developing conventional combustion techniques is also to be included in the programme. Another important objective of the programme is to maintain and develop the competence of different research groups in this field of technology on a long term basis.
The main research areas are:
- Modelling of the furnace processes
- The chemistry of gaseous emission components
- Ash, aerosols and the behaviour of particles
- New combustion and gasification technologies
- Black liquor
- Conventional combustion technologies and waste incineration

Key words
combustion, gasification, emission control, electricity production

Classification and/or index

ISSN
1235-6859

ISBN
951-650-955-X

Pages 928

Language Finnish, Swedish, English

Price

Sold by: see publisher